

TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE
MATERIALES BASADOS EN SÍLICE SOBRE LAS
PROPIEDADES DE MATRICES DE CEMENTO
PÓRTLAND Y ACTIVADAS ALCALINAMENTE**

ERICH RODRÍGUEZ MARTÍNEZ

Directores:

Pr. Dra. D.a María Victoria Borrachero Rosado

Pr. Dr. D. José María Monzó Balbuena

Dpto. Ing. de la Construcción y Proyectos de Ing. Civil.

2012



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Agradecimientos

A mis directores de tesis. Dra. María Victoria Borrachero Rosado y el Dr. José María Monzó Balbuena, catedráticos del Departamento de la Ingeniería de la Construcción en la Universitat Politècnica de València (España), quienes fueron un apoyo importante para mi formación personal y profesional durante mi estancia en España. Llevo en mi corazón un profundo agradecimiento por la confianza depositada, por su permanente disposición y apoyo durante el desarrollo de mi tesis doctoral.

A mi madre, Gilliam; mi padre, Héctor, mi hermano, Alex y Tías Ruth y Dorita por su amor y por ser mi motor de vida para continuar siempre adelante.

Al Grupo Empresarial Ferroatlántica y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España por el apoyo económico otorgado en el marco del programa de Formación de Personal Investigador (FPI: BES2008-002440), así como la ayuda económica recibida en el programa de Estancias breves 2011 (EEBB- 2011-43847) para la realización de mi pasantía de investigación.

Al Dr. John L. Provis, profesor catedrático del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales en la Universidad Sheffield (Reino Unido) por brindarme su apoyo incondicional para la realización de mi estancia de investigación en su grupo de investigación “Geopolymer and Minerals Processing” en la Universidad de Melbourne (Australia), el cual se encuentra bajo su dirección. Agradezco inmensamente su valioso aporte en el análisis de algunos de los resultados presentados a continuación, así como su continua motivación y consejos en el ámbito profesional y personal.

Al Dr. Jordi Payá Bernabeu, Catedrático de la Universitat Politècnica de València, por su apoyo y dirección en el trabajo de investigación de mi tesina de master.

A mis inseparables amigas, Dra. Susan Bernal y Dra. Lorena López, por su amistad incondicional y por el gran apoyo recibido durante mi estancia en Australia. Su alegría, compañía y consejos han sido siempre una pieza importante en mi vida. Gracias por estar siempre allí, sin importar que nos separen mas de 16 mil kilómetros. También quiero agradecer y resaltar la participación de la Dra. Susan Bernal, quien me apoyo en la realización de mi estancia de investigación en Australia. Su colaboración en la presente tesis fueron fundamentales en el desarrollo y culminación del proyecto.

También quiero agradecer a mis amigos Dra. Vivian Andrea Ulloa, Dr. Yezid Alvarado, Dr. Leonardo Rodríguez Dr. Andrés Caro, Luis Erazo, Gerssy Peñalosa, Beatriz Espinosa, Leonardo García, Elkin Escobar y Dr. Paulo Guetti por ser mi familia en España y por haber compartido todos aquellos momentos durante los últimos cuatro años.

A mis compañeros del grupo de investigación, Dra. Lourdes Soriano, Dr. Mauro Tashima, Dr. Walter Roldan Jesús Muñoz, Esther Fernández, Rossana Méndez y Pablo Mármol por su amistad y compañía durante este camino. Gracias por aquellos momentos inolvidables en el laboratorio, por ser siempre un apoyo cuando lo planeado es casi imposible de alcanzar. Gracias a aquellos que nos visitaron, Fei Zhang, Karel Pérez y Nelsón por haber compartido con nosotros nuevas experiencias.

A todos los miembros del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, profesores, doctorandos, personal administrativo y técnicos de laboratorio. Debo agradecer de manera especial al centro de microscopia de la Universitat Politècnica de València por la colaboración en la realización de innumerables sesiones.

Al Dr. Pedro Garcés del Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana de la Universidad de Alicante y el Dr. David Vie Giner del Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV) quienes nos brindaron su apoyo en la realización de algunos ensayos experimentales para la caracterización de las materias primas y materiales producidos.

Resumen

La presente tesis evalúa la efectividad de diferentes materiales activos basados en SiO_2 para su utilización como materiales suplementarios en sistemas tradicionales de cemento Pórtland o como fuente adicional de sílice en sistemas conglomerantes no convencionales de activación alcalina, con el propósito de obtener materiales con un mejor desempeño, prolongada vida útil y menor afectación ambiental.

El humo de sílice es la adición puzolánica de mayor uso para la producción de hormigones de elevado desempeño. No obstante, su comercialización en estado densificado conlleva a una disminución en el grado de reactividad como consecuencia de la falta de disgregación y dispersión de los aglomerados durante el amasado de los componentes del hormigón. La aplicación de un tratamiento de ultrasonidos de elevada frecuencia mejora el grado de dispersión del humo de sílice, conduciendo a un incremento en la resistencia a compresión y refinamiento de la red de poros en los morteros. Esto es atribuido a una mejora en la reactividad puzolánica lograda mediante la dispersión de las micropartículas de SiO_2 , para promover un mayor consumo de portlandita durante el curado y formación de geles de C-S-H, con un mayor grado de reticulación y de cadenas más largas. Esto sugiere que la utilización de humo de sílice sonicado como adición puzolánica en sistemas tradicionales de cemento Pórtland puede reducir la cantidad de adición mineral requerida para lograr un desempeño específico, con la ventaja adicional de obtener una estructura altamente densificada, una estructura de poro refinada y menor permeabilidad, contribuyendo así a un incremento tanto en el desempeño mecánico del material como a unas mejores propiedades de durabilidad, especialmente cuando es sometido a ambientes agresivos. Adicionalmente, la activación del humo de sílice mediante tratamientos de sonicación conduce a la obtención de volúmenes elevados de partículas con diámetros inferiores a una $1\ \mu\text{m}$, cuya eficacia como adición puzolánica es significativamente mayor frente a otros nano o micromateriales activos basados en SiO_2 .

En este trabajo se ha demostrado que tanto el humo de sílice junto

con otro tipo de materiales basados en SiO_2 de elevada reactividad, tales como ceniza de cascarilla de arroz, microsílíce y dispersiones coloidales de nano-partículas de sílice pueden ser utilizados satisfactoriamente como fuente adicional de SiO_2 junto con una solución de hidróxido en la producción de conglomerantes de activación alcalina. Estos activadores alcalinos alternativos pueden sustituir las soluciones de silicatos comerciales, que están asociadas a una significativa afectación ambiental, como consecuencia de la elevada demanda de energía y emisión de gases invernadero para su producción. Por tanto, la producción de activadores basados en una fuente adicional de SiO_2 , que a su vez son residuos y/o sub-productos industriales u otro tipo de materiales son una alternativa atractiva para el desarrollo de materiales con un mayor criterio de sostenibilidad.

La presente tesis evalúa el efecto del uso de nuevos activadores basados en un fuente alternativa de sílice modificada químicamente con una solución de hidróxido (SiO_2/MOH ; $\text{M}=\text{K}^+$ o Na^+) sobre el desempeño de conglomerantes preparados a partir de una ceniza volante activada alcalinamente. Los conglomerante producidos con el silicato comercial exhiben un mayor grado de reacción, asociado a un incremento en el gel del geopolímero, sin embargo geopolímeros producidos con los activadores alcalinos alternativos presentaron una menor demanda de agua y una reducida permeabilidad, independientemente del tipo de catión alcalino usado. Los geopolímeros basados en Na produjeron una mayor resistencia mecánica y una permeabilidad reducida, comparado con aquellos constituidos con K. Se identificó la formación de fases cristalinas de naturaleza zeolítica como productos de reacción. Se observó la formación de un amplio rango de zeolitas con la utilización de silicatos comerciales, comparado con los activadores alternativos. Estos resultados sugieren que existe variaciones en la disponibilidad del Si en el sistema y consecuentemente en la alcalinidad, dependiendo de la fuente de silicato en el activador lo cual es importante en la determinación de la nanoestructura del gel geopolimérico. Los resultados revelan el gran potencial de los activadores alternativos para su utilización en la producción de cementos de activación alcalina, gracias a la obtención de resistencias mecánicas y propiedades de durabilidad equivalentes o en algunos casos superiores a sus correspondientes sistemas basados en silicatos comerciales.

Resum

La present tesi avalua l'efectivitat de diversos materials actius basats en SiO_2 per a la seua utilització com a materials suplementaris en sistemes tradicionals de ciment Pòrtland o com a font addicional de sílice en sistemes conglomerantes no convencionals d'activació alcalina, amb el propòsit d'obtindre materials amb un millor exercici, prolongada vida útil i de menor afectació ambiental

El fum de sílice és l'addició puzolànica de major ús per a la producció de formigons d'elevat exercici. No obstant això, la seua comercialització en el seu estat densificat comporta una disminució en el grau de reactivitat com a conseqüència de la falta de disgregació i dispersió dels aglomerats durant el pastat dels components del formigó. L'aplicació d'un tractament d'ultrasons d'elevada freqüència millora el grau de dispersió del fum de sílice conduint a un increment en la resistència a compressió i refinament de la xarxa de porus als morters. Açò és atribuït a una millora en la reactivitat puzolànica aconseguida per mitjà de la dispersió de les micropartícules de SiO_2 , per a promoure un major consum de portlandita durant el curat i formació de gels de C-S-H, amb un major grau de reticulació i de cadenes més llargues. Açò suggerix que la utilització de fum de sílice sonicat com a addició puzolànica en sistemes tradicionals de ciment Pòrtland pot reduir la quantitat d'addició mineral requerida per a aconseguir un exercici específic, amb l'avantatge addicional d'obtindre una estructura altament densificada, una estructura de porus refinada i menor permeabilitat, contribuint així a un increment tant en l'exercici mecànic del material com a unes millors propietats de durabilitat, especialment quan és sotmés a ambients agressius. Addicionalment, l'activació del fum de sílice per mitjà de tractaments de sonicació conduïx a l'obtenció de volums elevats de partícules amb diàmetres inferiors a una $1 \mu\text{m}$ i l'eficàcia d'aquesta addició puzolànica és significativament major enfront d'altres nano o micromaterials actius basats en SiO_2 .

En aquest treball s'ha demostrat que tant el fum de sílice junt amb un altre tipus de materials d'elevada reactivitat basats en SiO_2 , com ara cendra de corfa d'arròs, microsílíce i dispersions col·loïdals de nanopartícules de sílice poden ser utilitzats satisfactòriament com a font addicional de SiO_2 junt amb una solució d'hidròxid en la producció de

conglomerantes d'activació alcalina. Estos activadors alcalins alternatius poden substituir les solucions de silicats comercials, que estan associades a una significativa afectació ambiental, com a conseqüència de l'elevada demanda d'energia i emissió de gasos hivernacle per a la seua producció. Per tant, la producció d'activadors basats en una font addicional de SiO_2 , que al mateix temps són residus y/o subproductes industrials o un altre tipus de materials són una alternativa atractiva per al desenrotllament de materials amb un major criteri de sostenibilitat.

La present tesi avalua l'efecte de l'ús d'activadors alternatius basats en un font alternativa de sílice modificada químicament amb una solució d'hidròxid (SiO_2/MOH ; $\text{M}=\text{K}^+$ o Na^+) sobre l'exercici de conglomerants preparats a partir d'una cendra volant activada alcalinament. Els conglomerants produïts amb el silicat comercial exhibixen un major grau de reacció, associat a un increment en el gel del geopolímer, no obstant aquestos geopolímers produïts amb els activadors alcalins alternatius van presentar una menor demanda d'aigua i una reduïda permeabilitat, independentment del tipus de catió alcalí empleat.

Els geopolímers basats a Na van produir una major resistència mecànica i una permeabilitat reduïda, comparat amb aquells constituïts amb K. Es va identificar la formació de fases cristal·lines de naturalea zeolítica com a productes de reacció. Es va observar la formació d'un ampli rang de zeolites amb la utilització de silicats comercials, comparat amb els activadors alternatius. Aquestos resultats suggerixen que hi ha variacions en la disponibilitat del Si en el sistema i conseqüentment en l'alcalinitat, depenent de la font de silicat en l'activador, la qual cosa és important en la determinació de la nanoestructura del gel geopolmèric. Els resultats revelen el gran potencial dels activadors alternatius per a la seua utilització en la producció de ciments d'activació alcalina, gràcies a l'obtenció de resistències mecàniques i propietats de durabilitat equivalents o en alguns casos superiors als seus corresponents sistemes basats en silicats comercials.

Abstract

The current thesis assesses the effectiveness of different active materials predominantly made up of SiO_2 for their use as a supplementary cementitious material (SCM) in traditional Portland cement systems or as an additional silica source in non-conventional systems of alkali activation. The main aim was to obtain materials with an improved mechanical performance, higher durability and a lower environmental impact.

Silica fume is the mineral admixture most commonly used in the manufacture of high performance concrete. However, its commercialization in a densified state leads to a decrease in its reactivity degree as a consequence of the agglomeration and low degree of micro-particle dispersion during the concrete mixing. The application of a high frequency ultrasonic treatment improves the dispersion of the silica fume particles, leading to an increased compressive strength and pore refinement in mortars. This is attributed to the improvement of pozzolanic reactivity through the SiO_2 micro-particles dispersion in order to promote higher portlandite consumption and the formation of C-S-H gel with higher degree of cross-linkage and longer chains. The results suggest that the use of sonicated silica fume as a SCM in traditional Portland systems can reduce the quantity of mineral admixture required to reach a specific performance with the additional advantage of obtaining a highly densified structure with lower permeability and improved mechanical properties. Likewise, the silica fume activation through sonication treatment leads to obtaining a high volume of particles with sizes lower than $1 \mu\text{m}$ and whose effectiveness as pozzolanic materials is quite high compared to other nano or micromaterials made up of SiO_2 . The present thesis shows silica fume along with other materials made up of SiO_2 , such as rice husk ash, microsilica, colloidal dispersion of silicic acid (SiO_2 nano-particles) can successfully be used as an - additional silica source in alkali activation systems. These silica sources along with hydroxide solution can be used as an alternative alkali activator, which can be used as a substitute to the commercial silicate solutions. The manufacture of commercial silicate solutions has a high environmental impact due to high energy consumption and green house gas emission during production. Therefore, the

production of alkali activator based on an alternative silica source, which can be wastes, industrial sub-products or other type of materials are an attractive alternative for the development of construction materials that fulfill a major sustainability criteria.

This thesis assesses the effect of alternative alkali activators based on an alternative silica source modified chemically with a hydroxide solution (SiO_2/MOH ; $\text{M}=\text{K}^+$ or Na^+) and its performance in alkali-activated fly ash binders. Binders based on commercial silicate exhibit a higher reactivity degree associated with an increase of geopolymer gel. However, the binder produced with alternative activators presented a lower water demand and a reduced permeability, regardless of the type of alkaline cation used. The Na-geopolymers had a higher strength and lower permeability compared to K-geopolymers. Zeolitic products were identified as a crystalline reaction product. Wide ranges of zeolitic structures were identified when commercial silicate was used. These results suggest that there exists a variation of Si availability in the system as well as alkalinity degree, depending on which alkali activator is used. The results also show the high potential for the use of alternative alkali activators in geopolymer technology.

Tabla de Contenido

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN5	
1.1.1. Artículos publicados:.....	5
1.1.2. Artículos aceptados:	6
1.1.3. Artículos enviados y en estado de revisión:	6
1.2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA	6
1.3. BIBLIOGRAFÍA	8
CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE	11
2.1. HUMO DE SÍLICE	13
2.1.1. Obtención del humo de sílice	14
2.1.2. Normativas	17
2.1.3. Efecto del Humo de sílice en sistemas basados en cemento Pórtland	19
2.1.4. Humo de sílice densificado (DSF).....	21
2.2. NANO-SÍLICE Y MICRO-SÍLICE COMO ADICIONES ACTIVAS EN SISTEMAS CONGLOMERANTES DE CEMENTO PÓRTLAND	25
2.3. SISTEMAS CONGLOMERANTES BASADOS EN LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE MINERALES NATURALES, DESECHOS O SUB- PRODUCTOS INDUSTRIALES	26
2.3.1. Activador Alcalino	30
2.3.2. Precursores de aluminosilicatos.	32
2.3.3. Factores que afectan el desempeño de sistemas geopoliméricos	36
2.4. CONCLUSIONES	38
2.5. BIBLIOGRAFÍA	39
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS	53
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	53
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	55
4.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EN MORTEROS Y HORMIGÓN	55

4.1.1. Determinación de la Resistencia a Compresión	55
4.1.2. Porosimetría por Intrusión de Mercurio (MIP).....	56
4.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LAS MATERIAS PRIMAS	57
4.2.1. Granulometría Láser	57
4.2.2. Determinación del Potencial Z en suspensiones	58
4.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EN PASTAS.....	59
4.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG)	59
4.3.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	60
4.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis de Electrones Secundarios (SEM/EDS)	61
4.3.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	62
4.3.5. Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	63
4.3.6. Florescencia de Rayos X (XRF).....	63
4.3.7. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	64
4.4. PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
4.5. PROGRAMA EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE SISTEMAS TRADICIONALES DE CEMENTO PORTLAND	77
4.5.1. Activación del Humo de Sílice mediante tratamientos de Sonicación.....	78
4.5.2. Evaluación del humo de sílice sonicado como adición activa en conglomerantes tradicionales basados en cemento Pórtland.	82
4.5.3. Comparación de la eficacia del Humo de Sílice Densificado y Humo de Sílice Sonicado con micro- y nanoadiciones basadas en SiO ₂	83
4.6. PROGRAMA EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE SISTEMAS DE CENIZA VOLANTE ACTIVADA ALCALINAMENTE.....	84
4.7. BIBLIOGRAFIA	86
CAPITULO 5: INCREMENTO DEL GRADO DE REACTIVIDAD DEL HUMO DE SÍLICE MEDIANTE TRATAMIENTOS DE SONICACIÓN. ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES	89
5.1. COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE SONICACIÓN EN DIFERENTES TIPO DE HUMO DE SÍLICE	90
5.1.1. Metodología Experimental	90
5.1.2. Resultados y Discusión	91
5.2. ESTUDIO DE PASTAS DE CEMENTO CON HUMO DE SÍLICE SONICADO	107

5.2.1. Metodología Experimental	108
5.2.2. Resultados y Discusión	110
5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO DE PARTICULAS SUB- MICROMETRICAS EN EL DESEMPEÑO DEL HUMO DE SILICE SONICADO	124
5.3.1. Metodología Experimental	125
5.3.2. Resultados y Discusión: Resistencias Mecánicas	128
5.4. CONCLUSIONES	129
5.5. BIBLIOGRAFIA	130

CAPÍTULO 6: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE HUMO DE SÍLICE SONICADO COMO ADICIÓN PUZOLÁNICA EN MORTEROS DE CEMENTO PÓRTLAND

6.1. EFECTO DE LA RELACIÓN ÁRIDO/BINDER EN MORTEROS ADICIONADOS CON HUMO DE SÍLICE DENSIFICADO Y HUMO DE SÍLICE SONICADO	139
6.1.1. Metodología Experimental	139
6.1.2. Resultados y Discusión	142
6.2. COMPARACIÓN DE LA EFICACIA ENTRE EL HUMO DE SÍLICE DE DIFERENTE DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA CON NANO Y MICROSILICE COMO ADICIONES PUZOLÁNICAS EN SISTEMAS DE CEMENTO PÓRTLAND.....	145
6.2.1. Metodología Experimental	145
6.2.2. Resultados y Discusión	149
6.3. COMPORTAMIENTO DE MORTEROS ADICIONADOS CON MATERIALES BASADOS EN SÍLICE CUANDO SON EXPUESTOS A MEDIOS AGRESIVOS	155
6.3.1. Materiales y preparación de los morteros.....	156
6.3.2. Programa Experimental.....	157
6.3.3. Resistencia a compresión	157
6.3.4. Ciclos de hielo-deshielo	158
6.3.5. Inmersión en una solución de cloruro amónico.....	166
6.4. CONCLUSIONES	181
6.5. BIBLIOGRAFÍA	182

CAPÍTULO 7: INCORPORACIÓN DE HUMO DE SÍLICE SONICADO EN HORMIGONES CONVENCIONALES Y DE ALTAS PRESTACIONES..

7.1. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SONICACIÓN DE HUMO DE	189
--	-----

SÍLICE CON LA UTILIZACIÓN DE UNA SONDA INDUSTRIAL DE ULTRASONIDOS.	190
7.1.1. Prueba 1: Efecto de la Presión en la Cámara de Sonicación.....	194
7.1.2. Prueba 2: Efecto de la Relación Humo de Sílice / Agua .	196
7.1.3. Prueba 3: Efecto del Volumen de Suspensión a Sonicar	200
7.1.4. Prueba 4: Efecto de la Potencia durante el Tratamiento de Sonicación.	202
7.2. APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE SONICACIÓN A LAS ADICIONES PUZOLÁNICAS PARA INCREMENTAR SU GRADO DE DISPERSIÓN.....	205
7.2.1. Metodología Experimental	206
7.2.2. Resultados y Discusión	206
7.3. EFECTO DEL TIPO DE HUMO DE SÍLICE SOBRE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE HORMIGONES	207
7.3.1. Metodología Experimental	207
7.3.2. Resultados y Discusión	212
7.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DEL HUMO DE SÍLICE SONICADO EN LA RESISTENCIA DE HORMIGONES DE ALTO DESEMPEÑO	216
7.4.1. Metodología Experimental	216
7.4.2. Resultados y Discusión	218
7.5. EFECTO DEL INCREMENTO EN EL GRADO DE SUSTITUCIÓN DE CEMENTO POR HUMO DE SÍLICE.	219
7.5.1. Metodología Experimental	220
7.5.2. Resultados y Discusión	222
7.6. ESTUDIO DE LA ZONA DE TRANSICIÓN MATRIZ CEMENTICIA/ÁRIDO EN SISTEMAS CONSTITUIDOS CON HUMO DE SÍLICE.	224
7.6.1. Metodología Experimental	224
7.6.2. Resultados y Discusión	226
7.7. CONCLUSIONES	236
7.8. BIBLIOGRAFIA.	238
CAPÍTULO 8: OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS DE CENIZA VOLANTE A PARTIR DE ALGUNOS CRITERIOS DE DISEÑO.....	243
8.1 EFECTO DEL CONTENIDO DE SIO ₂ EN SISTEMAS GEOPOLIMERICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE.....	245
8.1.1 Síntesis y preparación de especímenes	246

8.1.2 Resultados y Discusión	248
8.2. CONCLUSIONES	260
8.3. BIBLIOGRAFÍA	261

CAPÍTULO 9: EFICACIA DE ACTIVADORES ALCALINOS BASADOS EN DIFERENTES FUENTES DE SÍLICE	267
9.1 EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA FUENTE DE SÍLICE EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE	269
9.1.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.	269
9.1.2 Resultados: Resistencia a Compresión.....	271
9.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DE AMASADO EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS.....	273
9.2.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.	275
9.2.2 Análisis de resultados.	277
9.3 NATURALEZA DEL ION ALCALINO	280
9.3.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.	281
9.3.2 Resultados y Discusión.	283
9.4 EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL	291
9.4.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	292
9.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG).	299
9.4.3 Microscopia electrónica de barrido con análisis de energía dispersivas (SEM/EDS).	303
9.5 EVALUACIÓN DE ALGUNAS PROPIEDADES DE DURABILIDAD.	311
9.5.1 Metodología Experimental y Preparación de especímenes.....	312
9.5.2 Ciclos de Hielo/deshielo	313
9.5.3 Resistencia a la Inmersión en Cloruro amónico	319
9.6. CONCLUSIONES	335
9.7. BIBLIOGRAFÍA	336

CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES GENERALES	347
--	------------

ANEJO 1: Propiedades Mecánicas de Morteros de Ceniza Volante Activada Alcalinamente

ANEJO 2: Increase of the Reactivity of Densified Silica Fume by Sonication Treatment

- ANEJO 3:** Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume
- ANEJO 4:** Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Exigencias fisicoquímicas para la utilización de humo de sílice como adición puzolánica	18
Tabla 2.2. Factores que determinan la geopolimerización.....	29
Tabla 2.3 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la UNE-EN 450-1:2006 para cenizas volantes.	33
Tabla 4.1 Condiciones experimentales empleadas en el análisis termogravimétrico en la Universitat Politècnica de València	60
Tabla 4.2 Especificaciones fisico-químicas de los humos de Sílice.....	67
Tabla 4.3 Especificaciones técnicas de las nano-adiciones (CDS) y la microsilica (MS)	70
Tabla 4.4 Cementos Pórtland empleados en la preparación de los sistemas conglomerantes tradicionales	72
Tabla 4.5 Composición química de la ceniza volante	73
Tabla 4.6 Distribución granulométrica y características físicas de los áridos empleados en la fabricación de hormigones.	77
Tabla 4.7 Especificaciones técnicas del sistema 2 de sonicación	81
Tabla 4.8 Composición química del hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH)	84
Tabla 5.1 Percentiles d(0.10); d(0.50) y d(0.90) de las distribución de tamaño de partícula para el SSF y SNSF.....	94
Tabla 5.2 Potencia zeta y conductividad de las suspensiones sonicadas durante dos y ocho minutos.....	96
Tabla 5.3 Pérdida de masa total de pastas constituidas con humo de sílice sin tratar (DSF y NDSF), el humo de sílice sometido al tratamiento de sonicación (SSF y SNSF) y la pasta referencia sin adición mineral (OPC)	102
Tabla 5.4 Resultados del análisis termogravimétrico en las pastas	

hidratadas con 28 y 60 días de curado.	113
Tabla 5.5 Longitud promedio de las cadenas de aluminosilicatos , tetraedros de SiO ₂ y la relación Al ³⁺ /Si ⁴⁺ para la fase C-S-H en las pastas hidratadas de DSF-ELK y SSF-ELK	118
Tabla 5.6 Contenido de partículas sub-micrométricas y percentiles d(0.10), d(0.50) y d(0.90) de las suspensiones después del tratamiento de sonicación.	127
Tabla 6.1 Características de los morteros producidos.....	141
Tabla 6.2 Dosificación de los morteros producidos con las adiciones basadas en SiO ₂	148
Tabla 6.3 Índice de actividad resistente para las adiciones de sílice.	152
Tabla 6.4 Porosidad Total obtenido mediante porosimetría por intrusión de mercurio de los morteros con un 10% de sustitución de cemento Portland	154
Tabla 6.5 Valores de resistencia a compresión y flexión de morteros adicionados con microsílíce, humo de sílice densificado (DSF), humo de sílice sonicado (SSF) y mortero referencia (OPC).....	157
Tabla 6.6 Valores de resistencia a compresión de morteros expuestos a ciclos de hielo-deshielo y morteros referencia	164
Tabla 6.7 Pérdida de peso de los morteros adicionados después de haber sido sumergidos en una solución de NH ₄ Cl por 60 días.	169
Tabla 6.8 Valores de resistencia a compresión (MPa) de los morteros sumergidos en una solución de NH ₄ Cl 1M.	171
Tabla 6.9 Medidas del frente de revelado (mm) después de la aspersion de fenoftaleina en morteros sumergidos en la solución de NH ₄ Cl.....	172
Tabla 7.1 Condiciones experimentales para la optimización del tratamientos de sonicación en la sonda de ultrasonidos industrial Heilscher Ultrasonic.....	193
Tabla 7.2 Diámetro medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0.10), d(0.50) y d(0.90)) de tratamientos de sonicación con diferentes valores de presión.	196

Tabla 7.3 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0.10), d(0.50) y d(0.90)) de tratamientos de sonicación en dispersiones con diferente relación humo de sílice / agua	199
Tabla 7.4 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0.10); d(0.50) y d(0.90)) de tratamientos de sonicación en dispersiones con diferente volumen.....	204
Tabla 7.5 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0.10), d(0.50) y d(0.90)) de tratamientos de sonicación con diferente potencia.....	206
Tabla 7.6 Condiciones experimentales de la sonicación de las adiciones puzolánicas.	208
Tabla 7.7 Condiciones experimentales empleadas en el tratamiento de sonicación de suspensiones de humo de sílice para la producción de hormigones normales.	210
Tabla 7.8 Contenido de partícula sub-micrométricas y percentiles d(0.10), d(0.50) y d(0.90) de los diferentes tipos de humo de sílice después de un tratamiento de sonificado durante 30 minutos...	210
Tabla 7.9. Especificaciones de los hormigones producidos con los diferentes humos de sílice	211
Tabla 7.10 Volumen de poros permeables en hormigones con 28 días de curado y % de absorción	215
Tabla 7.11 Condiciones experimentales de sonicación del humo de sílice de Elkem para la producción de hormigones de altas prestaciones	216
Tabla 7.12 Resultados de ADL del humo de sílice de Elkem sometido a un tratamiento de sonicación.....	217
Tabla 7.13 Condiciones experimentales del tratamiento de sonicación del humo de sílice para la fabricación de hormigones con un 20% de sustitución de cemento.	220
Tabla 7.14 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con DSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.15	229
Tabla 7.15 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con SSF	

obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.16.....	231
Tabla 7.16 Relación Si/Ca en pastas constituidas con DSF o SSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.17.....	234
Tabla 7.17 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con SSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.18.....	236
Tabla 8.1 Condiciones de activación para la preparación de los morteros de ceniza volante con diferente contenido de sílice. Dosificación de los morteros.....	247
Tabla 8.2 Bandas características de minerales silicoaluminosos y materiales activados alcalinamente detectadas a través de FTIR.....	254
Tabla 9.1 Composición química y características físicas de las fuentes de sílice para la producción de los activadores alternativos.....	269
Tabla 9.2 Condiciones de activación de la ceniza volante con la utilización de diferentes fuentes de sílice	270
Tabla 9.3 Criterios de dosificación de las mezclas de ceniza volante activada con los diferentes fuentes de sílice y contenido de agua de amasado.....	276
Tabla 9.4 Análisis termogravimétrico de pastas geopoliméricas de ceniza volante constituidas con diferentes fuentes de SiO ₂ y relación a/b a diferentes edades de curado	280
Tabla 9.5 Descripción de las mezclas de ceniza volante activadas con diferentes fuentes de SiO ₂ y ion alcalino.	282
Tabla 9.6 Resistencia a Compresión de los morteros de ceniza volante activados con activadores de diferente tipo y naturaleza.	283
Tabla 9.7 Descripción de las mezclas de ceniza volante activadas con diferentes fuentes de SiO ₂ y ion alcalino.	292
Tabla 9.8 Porcentajes de pérdida de peso de los sistemas geopoliméricos	301

Tabla 9.9 Morteros de ceniza volante activadas con diferentes tipos de activador alcalino y evaluados frente a ciclos de hielo/deshielo y ataque ácido.	312
Tabla 9.10 Resistencia a Compresión de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino basados en potasio.....	313
Tabla 9.11 Pérdidas de peso de los morteros de cemento Pórtland sometidos a ciclos de hielo deshielo.....	316
Tabla 9.12 Resistencia a compresión de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente expuestos a ciclos de hielo/deshielo....	318
Tabla 9.13 Pérdida de peso de morteros de ceniza volante activada alcalinamente e inmersos en una solución de cloruro amónico.....	321
Tabla 9.14 Medidas del frente de revelado (mm) después de la aspersion de fenoftaleina en los morteros sumergidos	323
Tabla 9.15 Resistencia a compresión de los morteros geopoliméricos inmersos en una solución de cloruro amónico.....	324
Tabla 9.16 Cambio de resistencia de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente e inmersos en una solución de cloruro amónico en porcentaje.	326
Tabla 9.17 Valores de resistencia a compresión de los morteros de cemento Pórtland sumergidos en una solución de NH ₄ Cl.....	327

Índice de Figuras

Figura 2.1 Emisión de humo de sílice de una industria de ferrosilicio en Estados Unidos antes de las regulaciones medi-ambientales durante los años setenta	14
Figura 2.2 Esquema del horno de arco eléctrico para la producción de silicio metálico.	16
Figura 2.3 Evidencia de la presencia de aglomerados de SF presente en las pastas de cemento hidratado.	22
Figura 2.4 Modelo descriptivo de la activación alcalina de cenizas volantes.....	36
Figura 4.1 Prensas universales para la realización de ensayos mecánicos	56
Figura 4.2 Porosímetro de Mercurio. Autopore IV 9500.....	57
Figura 4.3 Granulometría por difracción láser (ADL).....	58
Figura 4.4 Determinación del Potencial Z	58
Figura 4.5 Análisis termogravimétrico.	59
Figura 4.6 Difractómetro de Rayos X.	61
Figura 4.7 Microscopio electrónico de barrido.....	62
Figura 4.8 Espectrómetro de Infrarrojo Mattson Genesis II.	63
Figura 4.9 Espectrómetro de rayos X Philips MAGIX PRO, modelo PW2400.....	64
Figura 4.10 Resonancia Magnética Nuclear	65
Figura 4.11 Esquema general del programa experimental.....	66
Figura 4.12 Aglomerados de partículas de los humos de sílice.	68
Figura 4.13 Difracción de rayos X de los humos de sílice.....	69
Figura 4.14 Microfotografías de las nanoadiciones A. Microsilica y B. CDS-100	71
Figura 4.15 Efecto del tratamiento de molienda sobre la distribución de tamaño de partícula en la ceniza volante CVO: Ceniza volante	

original sin tratamiento. CVM: Ceniza Volante Molida	74
Figura 4.16 Cambio de la morfología de las partículas de ceniza volante como consecuencia del tratamiento de molienda.	74
Figura 4.17 Difracción de rayos X de la ceniza volante	75
Figura 4.18 Espectro Infrarrojo de la ceniza volante	76
Figura 4.19 Esquema del programa experimental desarrollado en el estudio de sistemas tradicionales de cemento Pórtland.....	78
Figura 4.20 Tratamiento de Sonicación Sistema MISONIX	80
Figura 4.21 Sistema de Sonicación 2. GMBH UIP 4000	80
Figura 4.22 Diagrama del sistema 2 de sonicación.....	82
Figura 4.23 Esquema del programa experimental desarrollado en el estudio de sistemas de Activación Alcalina	86
Figura 5.1 Efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución del tamaño de partícula A. Muestras de SSF B. Muestras SNSF.	92
Figura 5.2 Efecto del tiempo de sonicación sobre el volumen de partículas sub-micrométricas.....	95
Figura 5.3 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del humo de sílice DSF-ELK y después del tratamiento SSF-ELK	98
Figura 5.4 Curvas del análisis termogravimétrico (TG en el eje izquierdo y DTG en el eje derecho) para pastas con 7 y 28 días de curado. A. OPC; B. DSF-ELK y C. SSF-ELK.	100
Figura 5.5 Eficacia del tratamiento de sonicación para el humo de sílice densificado.	104
Figura 5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) en pastas con DSF-ELK sin tratamiento de sonicación. A. Imagen de electrones secundarios de un aglomerado de humo de sílice. B. Imagen de electrones retrodispersados y análisis EDS de un aglomerado de humo de sílice.....	106
Figura 5.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) en pastas con HSS-ELK después del tratamiento de sonicación. A. Imagen de electrones secundarios de micro-partículas de humo de sílice	

dispersas homogéneamente. B. Imagen de electrones retro-dispersados y análisis EDS de la pasta SSF.	107
Figura 5.8 Efecto del tratamiento de sonicación aplicado al humo de sílice densificado en la distribución de tamaño de partícula. (A). Imagen del humo de sílice sonicado (SSF-ELK) obtenido a través de TEM. (B). Imagen del humo de sílice densificado (DSF-ELK) obtenido por SEM; y (C) Distribución de tamaño de partícula de DSF-ELK y SSF-ELK	109
Figura 5.9 Difracción de rayos X de la pasta referencia (OPC) y pastas con humo de sílice densificado (DSF-ELK) y humo de sílice sonicado (SSF-ELK) con (A) 28 y (B) 60 días de curado.	111
Figura 5.10 Análisis termogravimétrico (DTG) de pastas con humo de sílice densificado (DSF-ELK), humo de sílice sonicado (SSF-ELK) y la pasta referencia sin adición (OPC) a (A) 28 y (B) 60 días de curado.	112
Figura 5.11 Representación esquemática de cadenas de silicato basadas en el modelo dreierkette para la estructura del C-S-H [27].	115
Figura 5.12 Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido con núcleos de Si (^{29}Si -MAS NMR) en pastas con un 10% de (A) humo de sílice densificado o (B) humo de sílice sonicado con 28 días de curado.	117
Figura 5.13 Espectros en estado sólido de ^{27}Al -MAS NMR (14.1T, $\nu_R = 10.0\text{kHz}$) de cemento anhidro (CEM), cemento Portland hidratado (OPC) y pastas con un 10% de humo de sílice densificado (DSF-ELK) y humo de sílice sonicado (SSF-ELK) con 28 días de curado.	120
Figura 5.14 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastas con 28 días de curado. (A) SSF-ELK; (B) DSF-ELK y mapeo de Ca y Si a través de análisis de EDX.	123
Figura 5.15 Cambio en la distribución de tamaño de partícula en suspensiones de humo de sílice densificado de ELKEM (DSF-ELK) con una relación s/l de 0,40 por efecto de un tratamiento de sonicación aplicado durante (A) 0; (B) 30; (C) 90 y (D) 120 minutos.	126
Figura 5.16 Resistencia a compresión de pastas adicionadas con	

diferentes adiciones activas de SiO ₂ de diferente distribución granulométrica y contenido de partículas sub-micrométricas después de 28 días de curado.	129
Figura 6.1 Evolución del cambio de distribución del tamaño de partícula por efecto del tratamiento de sonicación a humos de sílice con diferente grado de aglomeración.	140
Figura 6.2 Resistencia a compresión de morteros adicionados con humo de sílice en su estado densificado y humo de sílice sonicado con diferentes relaciones árido/conglomerante.	142
Figura 6.3 Índice de actividad resistente de morteros de cemento Portland adicionados con humo de sílice. Morteros con una relación árido conglomerante de A. 1:2; y B. 1:4	144
Figura 6.4 Índice de actividad resistente para la valoración del tratamiento de sonicación.	145
Figura 6.5 Cambio en la distribución de tamaño de partícula por efecto de tratamiento de sonicación en el humo de sílice de Elkem.	146
Figura 6.6 Resistencia a compresión de morteros con una sustitución de cemento Portland por diferentes adiciones activas basadas en SiO ₂ del A. 5%; B. 10% y C. 20%.	149
Figura 6.7 Volumen acumulado de mercurio intruido en función del tamaño de poro para morteros sin adición (OPC) y morteros con un 10% de sustitución de cemento por nano-sílice (CDS-100), micro-sílice (MS), humo de sílice densificado (DSF), no densificado (NDSF) y sonicado (SSF).....	154
Figura 6.8 Distribución de tamaño de poro obtenidas a partir de los datos de porosimetría por intrusión de mercurio para morteros con 28 días de curado.	155
Figura 6.9 Esquema de las condiciones experimentales usadas en el ensayo de hielo/deshielo	159
Figura 6.10 Pérdida de peso de especímenes expuestos a 100 ciclos de hielo/deshielo.....	161
Figura 6.11 Deterioro de los morteros A. referencia de OPC; morteros adicionados con B. micro-sílice (MS); C. con humo de sílice	

densificado, (DSF) y D. humo de sílice sonicado (SSF) después de haber sido sometidos a 0 y 100 ciclos de hielo/deshielo.	163
Figura 6.12 Cambio en la resistencia a compresión de morteros adicionados con micro-sílice (MS), humo de sílice densificado (DSF), humo de sílice sonicado (SSF) y morteros referencia (OPC) expuestos a 100 ciclos de hielo/deshielo	165
Figura 6.13 Pérdida de peso de morteros adicionados con humo de sílice densificado (DSF), sonicado (SSF) y micro-sílice (MS), así como morteros referencia OPC cuando son inmersos en una solución de NH ₄ Cl con una concentración 1M por 60 días	170
Figura 6.14 Pérdida de resistencia de morteros adicionados con humo de sílice densificado (DSF), sonicado (SSF) y micro-sílice (MS), así como morteros referencia OPC cuando son inmersos en una solución de NH ₄ Cl con una concentración 1M por 60 días	171
Figura 6.15 Revelado del frente de ataque mediante la aspersion de una solución alcohólica de fenoftaleina en morteros inmersos en NH ₄ Cl durante 30 días.	172
Figura 6.16 Reducción en la alcalinidad del poro en los morteros como consecuencia del ataque químico con NH ₄ Cl.	173
Figura 6.17 Imágenes de microscopia electrónica de barrido en pastas inmersas en una solución de NH ₄ Cl 1M durante 30 días.	175
Figura 6.18 Análisis EDX de la pasta DSF inmersa en NH ₄ Cl durante 30 días.	177
Figura 6.19 Mapeo elemental de (A) cloro; (B) silicio; y (C) calcio obtenido a través de análisis EDX en la (D) pasta DSF inmersa en NH ₄ Cl durante 30 días.	178
Figura 6.20 Análisis EDX de las pasta SSF inmersa durante 30 días en una solución 1M de NH ₄ Cl.	179
Figura 6.21 Análisis termogravimétrico de pastas inmersas en una solución de NH ₄ Cl.	180
Figura 7.1 Sonicador industrial de Heilscher Ultrasonics Tech.....	191
Figura 7.2 Efecto de la presión en la cámara de sonicación sobre la eficacia en el proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del Proceso B. Distribución del	

tamaño de partícula	195
Figura 7.3 Efecto de la relación humo de sílice / agua en la eficacia del proceso de sonicación: Condiciones experimentales del proceso de sonicación.....	197
Figura 7.4 Efecto de la relación humo de sílice / agua en la eficacia del proceso de sonicación: Distribución del tamaño de partícula ..	198
Figura 7.5 Efecto del volumen de la suspensión en la eficacia del proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del proceso B. Distribución del tamaño de partícula	201
Figura 7.6 Efecto de la potencia del sonicador en la eficacia del proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del Proceso B. Distribución del tamaño de partícula	203
Figura 7.7 Efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución de tamaño de partícula en una ceniza volante (CV), un metacaolín (MK) y un catalizador de craqueo catalítico molido (FCCm) y sin moler (FCC).....	207
Figura 7.8 Efecto del tratamiento de sonicación con la sonda industrial Heilscher en la distribución de tamaño de partícula de humos de sílice con diferente grado de aglomeración.....	209
Figura 7.9 Resistencia a Compresión de hormigones adicionados con (A) humo de sílice densificado y (B) humo de sílice sonicado...	213
Figura 7.10 Resistencia a compresión de hormigones que contienen humo de sílice con diferente contenido de partículas sub-micrométricas.	219
Figura 7.11 Cambio en la distribución de tamaño de partícula después del tratamiento de sonicación para la fabricación de hormigones con un elevado porcentaje de sustitución.	221
Figura 7.12 Resistencias a compresión de hormigones con un 20% de sustitución de cemento por humo de sílice en su estado densificado DSF) y humo de sílice sonicado (SSF).....	223
Figura 7.13 Tratamiento de sonicación de humo de sílice en una sonda de ultrasonidos de 600W durante 60 minutos para la evaluación de la zona de transición.	225

Figura 7.14 Procedimiento para la preparación de las muestras para evaluar la zona de transición árido/pasta. A. Mezcla de la pasta y los áridos. B. Moldeo de la pasta en estado fresco para obtener especímenes cúbicos de 40mm. C. Especímenes extraídos de las muestras cubicas y posteriormente pulidos para su observación en microscopia electrónica de barrido.	226
Figura 7.15 Microfotografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza dolomítica y una pastas constituida con DSF después de 7 días de curado. A, B, C, D y E corresponden a diferentes zonas de interfase con diferente números de aumentos.	228
Figura 7.16 Microfotografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza dolomítica y una pastas constituida con SSF después de 7 días de curado.....	230
Figura 7.17 Microfotografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza caliza y una pastas constituida con DSF (A, B y C) y pastas con SSF (D, E y F) después de 7 días de curado.	233
Figura 7.18 Microfotografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza silícea y una pastas constituida con SSF (A) y un análisis EDS lineal de los elementos de Ca y Si (B) de pastas con SSF después de 7 días de curado.	235
Figura 8.1 Efecto del contenido de Sílice en la solución activante sobre la resistencia a compresión de morteros de ceniza volante original (CVO) y ceniza volante molida (CVM) con 48h de curado a 65 °C.	249
Figura 8.2 Difracción de rayos X de (A) la ceniza volante sin reaccionar y (B) el sistema geopolimérico activado al 12% de Na ₂ O y 10% de SiO ₂ (12N10S).....	252
Figura 8.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la Ceniza volante (CVM) y sistemas geopoliméricos con diferentes contenidos de sílice.	253
Figura 8.4 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas con 48h de curado a 65°C. A. 12N0S; B. 12N7S-SS; C. 12N10S-SS; D.12N12S-SS.....	257
Figura 8.5 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas	

geopoliméricos de CV activada con NaOH (12N0S).....	259
Figura 8.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH y silicato de sodio (12N10S-SS)	260
Figura 9.1 Valores de resistencia a compresión de morteros de ceniza volante activados con activadores alcalinos alternativos constituidos con diferentes fuentes de sílice.	272
Figura 9.2 Resistencia a compresión de morteros de ceniza volante constituidos con diferentes fuentes de SiO ₂ y relación a/b después de un curado de 65°C durante 48 horas.	278
Figura 9.3 Curvas DTG de pastas geopoliméricas de ceniza volante constituidas con diferentes fuentes de SiO ₂ y relación a/b a diferentes edades de curado.	279
Figura 9.4 Resistencia a compresión de morteros de ceniza volante activados con activadores alcalinos de diferente tipo y naturaleza.....	285
Figura 9.5 Volumen de mercurio intruido acumulado como función del tamaño de poro para los morteros A. S-Na; B. CDS300-Na; C. CDS300-K después de 28 días.	288
Figura 9.6 Distribución de tamaño de poro obtenido de la intrusión de mercurio para los morteros de ceniza volante con 28 días de curado.	289
Figura 9.7 Difracción de rayos X de sistemas geopoliméricos activados con Na y con diferentes fuentes de Si.	294
Figura 9.8 Difracción de rayos X de sistemas geopoliméricos activados con K y con diferentes fuentes de Si.	297
Figura 9.9 Termogravimetría de pastas de ceniza volante activadas con activadores alcalinos con diferente fuente de SiO ₂	300
Figura 9.10 Análisis termogravimétrico (DTG) de pastas activadas de ceniza volante y diferentes tipo de activadores alcalinos.	302
Figura 9.11 Micrografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con silicato de sodio comercial (S-Na).	305

Figura 9.12 Micrografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con un activador alcalino constituido con NaOH/nano-sílice (CDS300-Na).....	307
Figura 9.13 Micrografías SEM/EDS de pastas activadas con un activador alcalino constituido con RHA-Na.	308
Figura 9.14 Micrografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con A. silicato de potasio comercial (S-K) y B. KOH/nano-sílice (CDS300-K).....	310
Figura 9.15 Microfotografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con A. Humo de sílice (DSF-K) y B. Nano-sílice (CDS300-K).....	311
Figura 9.16 Inspección visual de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino y sometidos hasta 90 ciclos de hielo/deshielo.	315
Figura 9.17 Pérdida de peso de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino y sometidos hasta 90 ciclos de hielo/deshielo.	316
Figura 9.18 Cambio en la resistencia a compresión en morteros de ceniza volante activados alcalinamente por efecto de la exposición de ciclos de hielo-deshielo	319
Figura 9.19 Fotografía de las muestras de morteros inmersos durante 30 días después de haber sido rociadas con una solución de fenoftaleína.....	322
Figura 9.20 Pérdida de peso y pérdida de alcalinidad en la solución del poro en morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino e inmersos en cloruro amónico.	324
Figura 9.21 Resistencia a compresión de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino e inmersos en cloruro amónico.	325
Figura 9.22 Difracción de rayos X en pastas geopoliméricas producidas con S-K y DSFK.	328
Figura 9.23 Difracción de rayos X en pastas geopoliméricas producidas con MS-K y CSD300-K.....	329

Figura 9.24 Termogravimetría de pastas geopoliméricas producidas con diferentes tipos de activador alcalino e inmersas en cloruro amónico.	332
Figura 9.25 Micrografías de electrones retrodispersados en pastas de ceniza volante después de ser inmersas en una solución de NH_4Cl por 60 días.....	333
Figura 9.26 SEM/EDS en la pastas CDS300-K después de haber sido inmersas en una solución de NH_4Cl por 60 días.	334

Capítulo 1

Introducción

En la XV Conferencia sobre el cambio climático de la ONU celebrado en Copenhague más de 120 estados acordaron unir esfuerzos con el objeto de controlar el calentamiento global por debajo de los 2°C. Esta limitación en el incremento de temperatura ha sido recomendado por una gran variedad de numerosos estudios científicos, advirtiendo que un calentamiento con temperaturas superiores a los 2 °C podría generar un efecto negativo sobre el sistema climático, incluyendo numerosos problemas ambientales, consecuencias incontrolables en el suministro de agua, reducción en la productividad agrícola, subida en el nivel del mar y una desestabilización a nivel mundial [1]. Por tanto, la reducción en la emisión de gases invernadero, tales como dióxido de carbono (CO₂), dioxinas (NO_x) y gases sulfurados (SO_x), se han convertido en un objetivo a nivel mundial para el alcance de un desarrollo autosostenible. En este sentido, la industria cementera se encuentra actualmente bajo una rigurosa vigilancia ambiental, ya que se estima que este sector es el responsable de aproximadamente, entre el 5 y 8% de emisiones de CO₂ a nivel mundial [2, 3], el cual podría incrementarse a niveles aún más significativos, teniendo en cuenta el crecimiento económico de países emergentes, tales como China, Brasil e India. La emisión de CO₂ es debida fundamentalmente a la descomposición de la caliza y la quema de combustibles fósiles en el proceso de clinkerización, así como los procesos de molienda y transporte del cemento.

Como posibles soluciones para mitigar esta problemática medioambiental, la industria cementera ha realizado importantes avances en la eficiencia energética durante los procesos de clinkerización, así como la utilización de biocombustibles. Por otra parte, la sustitución parcial de cemento Pórtland por rellenos inertes o adiciones activas contribuyen a la reducción en la producción de cemento Pórtland y permiten obtener materiales con propiedades equivalentes o incluso superiores a las exhibidas por sistemas basados solamente en cemento Pórtland. Así mismo, estos cementos adicionados (blended cements) presentan una gran competitividad en el mercado debido a sus ventajas técnicas, económicas y ambientales, y su utilización se ha incrementado significativamente en proyectos civiles y urbanísticos. Diversos desechos industriales que han exhibido un excelente desempeño como material suplementario de cemento Pórtland (SCM, por sus siglas en inglés) se han valorizado hasta convertirse en subproductos industriales y actualmente están disponibles en el mercado debido a una creciente demanda en la última década. Entre estos materiales se destaca el humo de sílice, la ceniza volante y las escorias siderúrgicas de alto horno.

El humo de sílice es un subproducto derivado de la producción de silicio o aleaciones que contienen silicio y consiste en un polvo formado durante la oxidación del vapor de SiO, el cual es recopilado en filtros depuradores de hornos de arco eléctrico. Actualmente, las propiedades físicas y químicas del humo de sílice como adición activa de materiales cementicios está normalizada a nivel mundial bajo especificaciones europeas EN13263-1, americanas ASTM C1240-11 y sus equivalentes en China (GB/T18736-2002), Japón (JIS A 6207-2006), Brasil (NBR 13956-1997), entre otras. No obstante, el humo de sílice es sometido a procesos de densificación a través de procesos electrostáticos con el propósito de incrementar su densidad para facilitar así su almacenamiento y transporte [4]. Las partículas individuales de humo de sílice de tamaños nano y micrométricos son condensadas para formar aglomerados de forma irregular con tamaños superiores a las 100 μm . Este tipo de humo de sílice densificado es uno de los materiales suplementarios de cemento más ampliamente usado, pero su incorporación en amasadas de hormigón, por lo general

induce a una disminución de la trabajabilidad y con ello un mayor consumo de aditivos químicos para lograr el grado de fluidez requerido [5]. Además, estos aglomerados no son fácilmente dispersados mediante métodos tradicionales de mezclado, generando cierta controversia acerca de la eficacia de este material. Por tanto, la dispersión homogénea de las partículas de humo de sílice en los sistemas cementicios basados en cemento Pórtland contribuye significativamente al desarrollo del material, siendo éste uno de los objetivos del presente estudio. En base a lo anterior, en este trabajo se evaluó el efecto en las características micro-estructurales y propiedades mecánicas de sistemas de cemento Portland con distintos tipos de humo de sílice previamente sometidos a tratamientos de ultrasonidos de alta frecuencia, con el objeto de mejorar el grado de dispersión.

En base a reportes del Departamento de Energía de Estados Unidos [6] se ha estimado que aproximadamente $1,29 \times 10^5$ toneladas de humo de sílice es empleado anualmente como material suplementario en la producción de cemento. No obstante, la producción a nivel mundial se encuentra cerca de $9,0 \times 10^5$ tn métricas de humo de sílice y en la actualidad no es posible su total aprovechamiento debido a la baja demanda para su utilización como material suplementario de cemento Pórtland o materia prima en otros procesos industriales.

La elevada reactividad del humo de sílice, así como su fácil disponibilidad le otorgan un gran potencial para ser empleado en conglomerantes no convencionales libres de clinker, tales como los cementos de activación alcalina. Estos nuevos conglomerantes basados en la activación alcalina de desechos y/o subproductos industriales representan una alternativa de gran interés para la sustitución total del cemento Pórtland en la producción de mortero y hormigón con una afectación ambiental significativamente menor [7], así como desempeños y costos de producción comparables a los exhibidos por los sistemas tradicionales [8]. Este tipo de cementantes presentan buenas perspectivas para una futura comercialización a nivel mundial. Actualmente existen desafíos técnicos asociados con la

variabilidad de las materias primas de diferente origen y la baja sostenibilidad de los activadores alternativos [9].

En la activación alcalina de un precursor de aluminosilicato, tal como la ceniza volante, la naturaleza y el tipo de activador juega un papel muy importante en el desarrollo micro-estructural y el desempeño mecánico. Las características más relevantes relacionadas con el activador alcalino son: el tipo de compuesto alcalino (usualmente silicato o hidróxidos) [10, 11], el método de adición (en disolución o en estado sólido) [12, 13] y la dosificación del componente alcalino. Los activadores comúnmente usados son el hidróxido de sodio o el de potasio y/o silicatos de sodio o potasio [14].

La energía involucrada asociada en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente se estima comúnmente en base a las contribuciones del material precursor y el activador alcalino. Algunos estudios han analizado la energía consumida en la producción de sistemas de activación alcalina basados en cenizas volantes [15, 16], identificando que la mayor contribución está asociada con el tipo y concentración de activador y se encuentra entre 0,5 MJ/tn y 3,4 MJ/tn. Esto está relacionado fundamentalmente con el complejo proceso químico requerido para la producción de las sustancias. Por ejemplo, la producción de silicato de sodio involucra la calcinación de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y cuarzo (SiO_2) a temperaturas entre 1400 y 1500 °C, generando grandes volúmenes de CO_2 como producto secundario [17, 18]. Estos hechos justifican la motivación del presente estudio, para la valoración de los activadores empleados actualmente y la evaluación de nuevas alternativas que puedan reducir la energía incorporada en este tipo de sistemas. En base a lo anterior, se ha tenido en cuenta que el humo de sílice, así como otro tipo de materiales basados en SiO_2 , presentan un gran potencial para ser empleados como fuente adicional de SiO_2 en la producción de activadores alcalinos alternativos después de ser modificados químicamente.

Por tanto, la presente tesis doctoral también tiene por objeto evaluar la eficacia de la utilización de humo de sílice con diferente distribución granulométrica, así como otros tipos de materiales basados en SiO_2 de

diferente naturaleza y mayor superficie específica como adiciones activas en sistemas tradicionales de cemento Pórtland, así como fuente adicional de sílice en la preparación de activadores alcalinos alternativos de sistemas de activación alcalina. En este sentido, la mejora de algunos parámetros de diseño y la optimización de las materias primas contribuye a un incremento del desempeño de conglomerantes convencionales y no convencionales para hacerlos más competitivos en el mercado y de esta manera obtener materiales con una mayor resistencia mecánica y durabilidad.

Cabe resaltar que el presente estudio contó con la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación de España en el marco del proyecto de investigación *SILISONIC* (Activación del humo de sílice mediante técnicas de ultrasonidos para el desarrollo de nuevos conglomerantes en el campo de la construcción, código BIA2007-63252) y una ayuda de Formación de Personal Investigador (FPI) otorgada al estudiante de doctorado en el año 2008 (BES-2008-002440).

1.1. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Parte de los resultados obtenidos en la presente investigación han sido presentados en eventos de carácter internacional, así como enviados a revistas científicas de alto impacto.

1.1.1. Artículos publicados:

- Erich D. Rodríguez, Lourdes Soriano, José María Monzó, Jordi Payá y María Victoria Borrachero (2010). "*Propiedades Mecánicas de Morteros de Ceniza Volante Activada Alcalinamente*". II Simposio de Aprovechamiento de Residuos Agro-industriales como fuente sostenible de Materiales de Construcción. Valencia, España. ISBN 978-84-8363-614-5 (Anejo 1)
- Erich D. Rodríguez, Lourdes Soriano, Jordi Payá, María Victoria Borrachero, and José M. Monzó (2012). "*Increase of the Reactivity of*

Erich Rodríguez

Densified Silica Fume by Sonication Treatment” Ultrasonics Sonochemistry. Volumen:19, Edición:5, paginas:1099-1107. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.01.011 ISSN:1350-4177. Factor de Impacto: 3,460. (Anejo 2).

1.1.2. Artículos aceptados:

- Erich D. Rodríguez, Susan A. Bernal, John L. Provis, Jordi Payá, José M. Monzó, and María Victoria Borrachero. “*Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume*”. (2012). Journal of Materials in Civil Engineering. ISSN: 089-1561. Factor de Impacto: 0,677.(Anejo 3).

1.1.3. Artículos enviados y en estado de revisión:

- Erich D. Rodríguez, Susan A. Bernal, John L. Provis, Jordi Payá, José M. Monzó, and María Victoria Borrachero (2012). “*Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder*” Article submitted to: Cement and Concrete Composites. ISSN: 0958-9465. Factor de Impacto: 2,088. (Anejo 4).

1.2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

La presentación de la memoria se ha estructurado en 10 capítulos con el siguiente contenido:

El capítulo 1 incluye una introducción de la investigación realizada. El capítulo 2 presenta de manera general una sinopsis en torno al entendimiento, síntesis, características físicas y propiedades del humo de sílice, así como de algunas otras adiciones basadas en SiO₂. Complementariamente se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica y una breve recopilación acerca de sistemas de activación alcalina y el efecto de la utilización de diferentes activadores alcalinos. En base a esta revisión bibliográfica, fue posible identificar la importancia y desarrollo de este tipo de nuevos materiales, debido al elevado

Erich Rodríguez

volumen disponible que podrían ser aprovechados más eficientemente para la producción de materiales con elevados desempeños, mayor durabilidad y en algunos casos a menor costo.

En el capítulo 3 se enumeran los objetivos planteados para la presente investigación. El capítulo 4 describe las características fisicoquímicas de los materiales empleados y la metodología experimental llevada a cabo para los tratamientos de pre-acondicionamiento de las materias primas, diseño y preparación de los materiales, así como las diversas técnicas instrumentales empleadas para la caracterización mecánica y estructural.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en un estudio que evalúa el incremento en el grado de reactividad de humos de sílice de orígenes diversos mediante tratamientos de sonicación y su efecto sobre la microestructura en pastas de cemento Pórtland, cuando es incorporado como adición puzolánica.

En el capítulo 6 se evaluó la eficacia de los humos de sílice después de ser sometidos a tratamientos de sonicación en morteros de cemento Pórtland. Los resultados fueron comparados con los obtenidos en morteros adicionados con humo de sílice en su estado densificado, así como otras materias basadas en SiO_2 de elevada superficie específica. Complementariamente, se evaluó algunas propiedades relacionadas con la durabilidad de los sistemas en estudio.

El capítulo 7 describe los resultados obtenidos en la optimización de tratamientos de sonicación mediante la utilización de un equipo ultrasonidos a escala semi-industrial, con el propósito de llevar a cabo la dispersión de un mayor volumen de material para la producción de hormigones convencionales y de alta resistencia. Se evaluó el efecto de la incorporación de las dispersiones acuosas de humo de sílice sobre la resistencia a compresión, así como el estudio de la zona de transición en estos sistemas.

En el capítulo 8 se presentan los resultados obtenidos en un estudio preliminar en cual se lleva a cabo un ajuste de las condiciones experimentales óptimas para la producción de sistemas geopoliméricos

basados en una ceniza volante de origen español. Se evaluó el efecto de la concentración de SiO₂ en el sistema sobre las resistencias mecánicas y algunas características microestructurales de los materiales en estudio.

En el capítulo 9 se evaluó la eficiencia de diferentes fuentes de sílice para la producción de activadores alcalinos alternativos. Algunos de los materiales producidos presentaron resistencias mecánicas comparables al mortero referencia activado con silicato de sodio, lo cual evidencia el potencial de estas fuentes de sílice para ser empleadas como materias primas en la producción de sistemas de activación alcalina. Así mismo se llevó a cabo un ajuste en las condiciones de dosificación de las materias primas, especialmente en el contenido de agua y naturaleza del activador alcalino, con el propósito de optimizar el desempeño de los materiales obtenidos. Complementariamente, la utilización de potasio como ión alcalino permitió reducir el contenido de agua hasta en un 48%, sin afectar negativamente la manejabilidad de la mezcla en estado fresco y los valores de resistencia a compresión. De igual manera se evaluó el comportamiento de estos materiales cuando fueron sometidos a algunos ambientes agresivos.

Finalmente, en el capítulo 10 se lista las conclusiones generales del proyecto de la tesis doctoral y se realiza una propuesta sobre futuras investigaciones.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin III, F.S., Lambin, E.F., Lenton, T.M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H.J., Nykvist, B., De Wit, C.A., Hughes, T., Van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R.W., Fabry, V.J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J.A., 2009. A safe operating space for humanity. *Nature* 461:472–475.
2. Scrivener, K.L., Kirkpatrick, R.J., 2008. Innovation in use and

Erich Rodríguez

- research on cementitious material. *Cement and Concrete Research* 38(2):128–136.
3. WWF-Lafarge Conservation Partnership, 2008. A Blueprint for a Climate Friendly. *Cement Industry: How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions*.
 4. Holland, T. C. 2005. *Silica Fume user's manual*, U.S. Department of Transportation. Federal Highway Administration. Silica fume
 5. Sakai, E., Kakinuma, Y., Yamamoto, K., and Daimon, M. 2009. Relation between the Shape of Silica Fume and the Fluidity of Cement Paste at Low Water to Powder Ratio." *Journal of Advance in Concrete Technology*, 7(1):13-20.
 6. EPA (Unated States Enviromental protection Agency) in conjunction with the U.S. Department of Transportation and the U.S. Department Energy. 2008. Study on increasing the usage of recovered mineral components in federally funded projects involving procurement of cement or concrete. Report to Congress (EPA 530-R-08-007)
 7. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., and van Deventer J.S.J. 2007. The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete. *Cement and Concrete Research*, 37(12):1590-1597.
 8. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., and van Deventer, J.S.J. 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9):2917-2933
 9. Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Brice, D.G. 2010. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste Biomass Valorization*, 1(1):145-155.
 10. Phair, J.W., van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 14(3):289 – 304.
 11. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35:1984 – 1992

12. Yang, K.-H., Song, J.-K. 2009. Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide. *Journal of Materials and Civil Engineering*, 21:119-127
13. Hajimohammadi, A., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2009. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23): 9396-9405.
14. Provis, J.L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. 2009. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK.
15. Witherspoon, R., Wang, H., Aravinthan, T., Omar, T. Energy and emissions analysis of fly ash based geopolymers. 2009. *Proceedings of SSEE 2009 International Conference*. Melbourne, Australia.
16. Tempest, B., Sanusi, O., Gergely, J., Ogunro, V., Weggel, D. 2009. Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete. *Proceedings of the 2009 World of Coal Ash (WOCA) conference*. Lexington, KY, USA.
17. Deabriges, J. Process for the manufacture of sodium silicate. United States Patent 4,336,235. 1982.
18. Fawer, M., Concannon, M., Rieber, W. 1999. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. *International Journal of Life Cycle Assess* 1999, 4(4): 207-212

Capítulo 2

Estado del Arte

El hormigón es el material compuesto de mayor consumo a nivel mundial, donde la producción de su principal componente, el cemento Portland durante el 2008 fue de aproximadamente 2,6 billones de toneladas [1], contribuyendo con cerca de un 5 – 8 % de la emisión de CO₂ antropogénico, así como de otro tipo de gases invernadero, tales como óxidos de nitrógeno (NO_x) y gases sulfurados (SO_x) [2]. Se pronostica que para el año 2050 esta industria podría ser la responsable de la emisión de un más del 10% de CO₂ a nivel mundial [3].

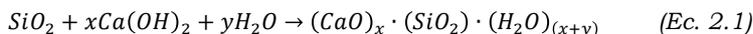
Con el propósito de resolver estos problemas medio-ambientales y a su vez de producir materiales con un mayor grado de sostenibilidad, se ha producido la búsqueda de la sustitución parcial del cemento Portland por minerales activos o materiales cementantes suplementarios (SCM, por sus siglas en inglés) tales como: escorias siderúrgicas de alto horno (GBFS), metacaolín (MK), humo de sílice (SF) y cenizas volantes (FA). Así mismo, se ha evaluado la utilización de otro tipo de desechos o subproductos industriales, tales como cenizas de cascarilla de arroz (RHA), cenizas de bagazo de caña de azúcar (SCBA), cenizas de lodos de depuradora (SSA), residuos de craqueo catalítico de industrias petroleras (FCC), residuo de la industria del vidrio (VCAS), entre otros. Estos materiales han sido utilizados con éxito, cuando presentan las características fisicoquímicas apropiadas para ser incorporados en sistemas cementicios como sustitutos o materiales suplementarios del cemento Portland. No obstante el grado de sustitución del cemento

Erich Rodríguez

Portland puede estar restringido hasta en un 60%, debido a que mayores reducciones en el contenido de cemento puede afectar negativa y significativamente las resistencias mecánicas [5-12].

En términos generales, este tipo de materiales se pueden definir como productos inorgánicos de origen natural o artificial que por sus características especiales pueden ser incorporados en cementos, morteros u hormigones con el objeto de contribuir con la mejora de propiedades tanto físicas como químicas, así como de costo. Estos materiales, generalmente, se clasifican de acuerdo a su comportamiento fisicoquímico en adiciones activas o en inertes químicamente. Internacionalmente, este tipo de adiciones para el cemento Pórtland se clasifican en materiales hidráulicos (como las escorias siderúrgicas de alto horno) y puzolanas.

Las adiciones puzolánicas incluyen todos aquellos materiales que pueden endurecer cuando son mezclados con agua e hidróxido de calcio o con materiales que puedan liberar hidróxido de calcio, tales como el cemento Pórtland durante el proceso de hidratación. Estos materiales se caracterizan por estar constituidos principalmente por fase activas termodinámicamente inestables, de naturaleza vítrea o amorfa y formados fundamentalmente por sílice o sílice/alúmina [12-14]. Los mecanismos de reacción y el efecto de la incorporación de estos materiales en sistemas constituidos con cemento Pórtland ha sido objeto de estudio en las últimas décadas [5, 6, 10-14]. La reacción que se desarrolla entre la adición activa y el cemento Pórtland recibe el nombre de reacción puzolánica y en términos generales se puede describir según la ecuación 2.1.



Según Massazza [14], el término “actividad puzolánica”, abarca las reacciones que ocurren entre los constituyentes activos de las puzolanas, el hidróxido de calcio y el agua, y se evalúa comúnmente en términos del consumo del $Ca(OH)_2$ en el sistema. Este término también incluye dos parámetros: la máxima cantidad de cal o de hidróxido de calcio que se puede combinar con una puzolana y la velocidad a la cual esta combinación se efectúa. Estos dos factores

dependen de la naturaleza de las puzolanas y sobre todo de la cantidad y calidad de las fases activas.

2.1. HUMO DE SÍLICE

El humo de sílice (o SF, por sus siglas en inglés) es un polvo muy fino, catalogado como un sub-producto, obtenido en hornos a altas temperaturas durante la reducción de la sílice a silicio y/o aleaciones de silicio. Es un material constituido principalmente por sílice en estado amorfo, con pequeñas trazas de cuarzo, cristobalita y otras fases cristalinas.

La historia del humo de sílice es relativamente corta, el primer reporte de su utilización en materiales basados en cemento Pórtland fue en 1952 [15] y no fue hasta los principios de los años setenta donde los hormigones constituidos con humo de sílice empezaron a ser utilizados pero con ciertas restricciones. Por tanto, hasta los años sesenta en Europa y hasta a mediados de los setenta en Estados Unidos, el humo de sílice fue considerado como un residuo que era emitido a la atmosfera (Figura 2.1). Solamente con la implementaciones de regulaciones medioambientales durante los años setenta, las industrias de fundición de silicio empezaron a recolectar y capturar el humo de sílice, en lugar de ser emitido a la atmosfera o ser usado como relleno sanitario. En este sentido nació la necesidad de encontrar una posible aplicación o re-utilización de este tipo de residuos. Los primeros reportes de la incorporación del humo de sílice en hormigones de cemento Pórtland y su efecto positivo en los valores de resistencias mecánicas y reducción en la permeabilidad atrajeron la atención a nivel mundial para su posible aplicación [16]. Desde entonces, el humo de sílice ha sido considerado como una de las principales adiciones puzolánicas disponibles en el mercado de la industria de la construcción y su aplicación ha sido diversificada para todo tipo de infraestructuras.



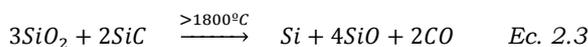
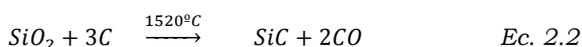
Figura 2.1 Emisión de humo de sílice de una industria de ferro-silicio en Estados Unidos antes de las regulaciones medioambientales durante los años setenta [16].

2.1.1. Obtención del humo de sílice

El silicio es fundido en hornos de arco eléctrico de más de 20MW y diámetros mayores a los 12,0 m y 4,5 m de profundidad. El arco es inducido mediante tres electrodos, con diámetros mayores a los 1,5 m. El horno es cargado con cuarcita de una elevada pureza ($\text{SiO}_2 > 90\%$), generalmente proveniente de áridos lavados previamente de diámetros entre 2,5-10 cm, astillas de madera y carbón. Compuestos constituidos por álcalis o hierro son indeseables para el proceso de fundición y por tanto las materias primas son cuidadosamente seleccionadas para evitar la incorporación de este tipo de contaminantes.

El horno es alimentado continuamente con carbón y astillas de madera por la parte superior, mientras que el cuarzo es introducido

por el fondo. Este tipo de combustibles provocan una atmosfera extremadamente reductora cerca del fondo y especialmente en los extremos de los electrodos. Los gases calientes suben a través del horno, precalentando la carga y la temperatura extrema en la punta de los electrodos volatiliza el cuarzo cuando están en contacto directo. Los vapores de SiO₂ reaccionan con el carbón puro para formar monóxido de carbono, monóxido de silicio, carburo de silicio y eventualmente silicio metálico (Ec. 2.2 y 2.3).



Los gases de monóxido de carbono suben a través de la carga oxidándose para formar dióxido de carbono en la parte superior del horno. Al respecto, se ha estimado la emisión de aproximadamente 3 kg de monóxido de carbono por cada 1 kg de silicio obtenido. Al igual que el monóxido de carbono, el gas de monóxido de silicio viaja a través de la carga (carbón) y es posible que alcance la zona de oxidación. Mientras el carbón en la zona de reducción del horno reacciona con la mayoría de los monóxidos de silicio, algunos de éstos escapan a la parte más alta del horno, promoviendo la transformación de monóxido de silicio a dióxido de silicio y de esta manera produciendo el humo de sílice (Figura 2.2).

El humo de sílice que es liberado en la parte superior del horno es aspirado dentro de una campana que cubre el horno mediante potentes ciclones, debido a las estrictas regulaciones medioambientales. Así mismo, se ha exigido eliminar la incorporación de partículas finas de carbón y cuarcita, las cuales podrían ser arrastradas por el humo. Para las fundiciones de Si esto no conlleva ningún problema, sin embargo para los consumidores de humo de sílice, la presencia de partículas contaminantes, tales como cuarzo y carbón podría dejar al sub-producto fuera de los límites admitidos en las especificaciones, para su posible utilización en diferentes aplicaciones.

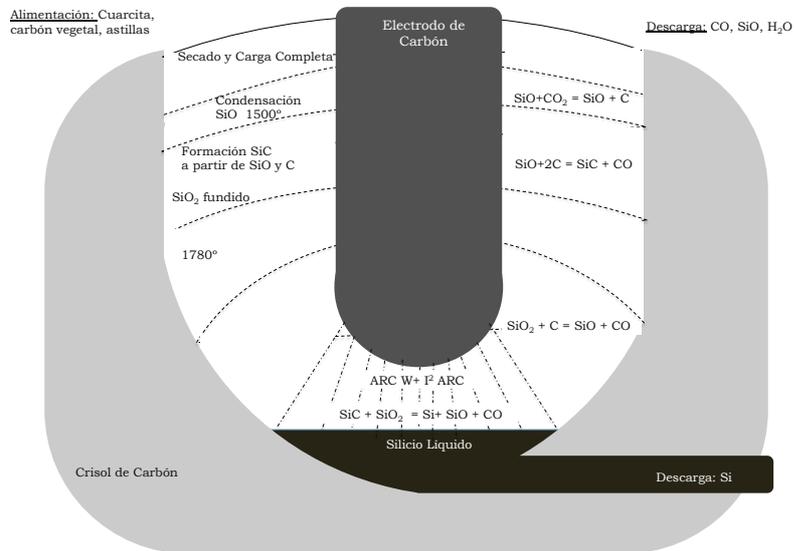


Figura 2.2 Esquema del horno de arco eléctrico para la producción de silicio metálico [16].

Las plantas que producen humo de sílice, por lo general, tienen dos tipos de silos para su almacenamiento. Uno de estos silos es empleado para almacenar, cargar o empacar el humo de sílice densificado. Debido a su reducida densidad, el humo de sílice es sometido a un proceso de densificación, para facilitar así su manipulación, transporte y almacenamiento. Este es un proceso que se realiza en los silos de almacenamiento, donde un flujo de aire arrastra al humo de sílice promoviendo el choque y rozamiento de las partículas unas con otras. Esto promueve la aparición de cargas electrostáticas en la superficie de las partículas, atrayéndolas entre sí. Esta atracción causa la formación de aglomerados de partículas de humo de sílice, cuyo grado de aglomeración depende del flujo de aire utilizado en el silo, así como el tiempo del tratamiento de densificación. El producto obtenido es un humo de sílice densificado, que puede ser transportado más eficientemente, y con un menor costo al destino deseado.

2.1.2. Normativas

Actualmente, el humo de sílice es una de las adiciones puzolánicas más usadas en la producción de hormigones, en la cual se ha estimado que cerca de 10 millones de metros cúbicos de hormigón con humo de sílice es producido cada año [17]. Su elevada demanda y comercialización ha promovido la estandarización de las características físico-químicas del humo de sílice, para su utilización como adición activa en sistemas conglomerantes basados en cemento Pórtland. Entre las normas más importantes se destacan la EN13263-1 en Europa, la ASTM C1240-11 en Estados Unidos y sus equivalentes para China (GB/T18736), Japón (JIS A 6207-2006), Brasil (NBR 13956-1997), Corea (KS F 2567-2003), India (IS15388:2003), Vietnam (TCXDVN) y España (bajo el EHE-8 Cap. VI, artículo 30), y cuyas especificaciones son listadas de manera general en la Tabla 2.1.

En el Capítulo VI, artículo 30 de la Instrucción Española de Hormigón Estructural (EHE-08) se discute las especificaciones técnicas requeridas para la utilización de humo de sílice como adición al hormigón en el momento de su preparación, así como una guía para su correcta incorporación en amasadas de hormigón. Al respecto se resalta la utilización de cemento CEM I con una máxima incorporación de humo de sílice del 10% respecto a la cantidad de cemento.

Tabla 2.1 Exigencias fisicoquímicas para la utilización de humo de sílice como adición puzolánica

Requerimientos químicos y físicos	ASTM C1240-04	EN 13263-2005	CAN/CS A A23.5-98	JIS 6207 2000	A	GB T18736-2002	NBR 13956-1997	KS F 2567 2003	TCXDVN 311-2003	IS 15388 -2003
País	U.S.	UE	Canadá	Japón		China	Brasil	Corea	Vietnam	India
SiO ₂ (%)	>85	>85	>85	>85		>85	>85	>85	>85	>85
SO ₃ (%)		<2	<1	<3				<3		
Cl ⁻ (%)		<0,3		<0,1		<0,2		<0,3		
CaO libre (%)		<1		<1						<5
MgO (%)										
Si libre (%)		<0,4								
Alcalis disponibles (Equivalentes a Na ₂ O %)	Report.						<1,5			<1,5
Perdida al fuego (%)	<6	<4	<6	<5		<6	<6	<5	<6	<4
Humedad (%)	<3			<3		<3	<3		<3	<3
Superficie específica (m ² /g)	>15	15-35		>15		<15		<15		>15
Retenido malla 45µm (%)	<10		<10			<10	<5		<10	<10
Índice de Actividad Puzolánica (%)	> 105 a 7d*	>100 a 28d		>95 a 7d a 105 a 28d		>85 a 28d		>95 a 7d*	>85 a 7d	>85 a 7d

2.1.3. Efecto del Humo de sílice en sistemas basados en cemento

Pórtland

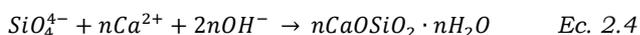
El humo de sílice por lo general es empleado en la producción de hormigones de elevadas prestaciones. Su incorporación tienen un efecto sobre las propiedades del hormigón a partir de dos mecanismos: Mediante un efecto “filler” debido a su reducido tamaño de partícula que produce un llenado de los espacios de dimensiones micrométricas, generados por los granos de cemento y/o los agregados, y en segundo lugar la elevada reactividad del SF con la portlandita (Ca(OH)_2 o CH por sus siglas en la terminología de la química del cemento) conduce a la formación de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), los cuales exhiben una mayor estabilidad química y resistencia, contribuyendo simultáneamente a la reducción de la porosidad capilar del material durante su hidratación [18]. Estos efectos provocan un incremento en el desempeño mecánico del material, incluyendo un aumento del módulo de elasticidad [19], reducción de las retracciones por secado [20], así como un aumento en la resistencia a la corrosión de las armaduras, ataque por sulfatos y carbonatación [21-26]. Esto es atribuido a la obtención de una menor permeabilidad y a un refinamiento de la red de poros, lo cual contribuye a un incremento en la resistencia del ingreso de agua e iones cloruro [27-30]. Sin embargo, la adición de SF trae consigo algunos efectos desfavorables, tales como la pérdida de trabajabilidad y por tanto la mayor demanda de agua y/o el uso de aditivos superplastificantes [31, 32].

La pérdida de trabajabilidad y consistencia en mezclas con SF limita en algunos casos su utilización como materiales suplementarios de cemento (SCM por sus siglas en inglés). Sin embargo, la consistencia de mezclas con SF puede ser mejorada drásticamente mediante la incorporación de aditivos orgánicos basados en silanos, a través de un pre-tratamiento de las partículas de humo de sílice, por la impregnación de soluciones dispersantes antes de su incorporación a la mezcla de cemento. La efectividad del silano en el cemento es debido

a la reactividad de su molécula con los grupos –OH sobre la superficie de las partículas de cemento y del SF. Este incremento en la trabajabilidad se debe a que la presencia de los grupos silano en la mezcla crean una película sobre la superficie de las partículas de humo de sílice, mejorando así el grado de mojabilidad con el agua [33].

La elevada reactividad del SF con la CH conduce a un incremento en el calor de hidratación, especialmente a edades tempranas de curado [34]. Kadri y Duval [36] también demostraron que la incorporación de SF modifica el calor de hidratación del cemento. Al respecto resaltan que para relaciones agua/conglomerante elevadas (donde el conglomerante hace referencia al cemento + SF) el periodo latente (periodo correspondiente al tiempo comprendido después de la máxima liberación de calor durante la hidratación del cemento) fue más corto. Por el contrario, para relaciones agua/conglomerante más bajas el periodo latente fue prolongado y la evolución de calor fue más pequeña. Por tanto, la velocidad de reacción del SF depende fundamentalmente de dos parámetros: la relación agua/conglomerante y el contenido de SF. De esta manera se ha demostrado que la reducción en la velocidad de hidratación para bajas relaciones agua/(cemento + SF), es debido a la falta de agua disponible para la hidratación del cemento.

Durante los primeros minutos de hidratación del cemento existe una rápida liberación de iones Ca^{2+} e iones alcalinos desde los granos de cemento en la solución intersticial. Considerando la disolución de la sílice como iones de SiO_4^{4-} , las partículas con una superficie cargada negativamente puede absorber iones Ca^{2+} y OH^- para formar fases de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), como se describe en la ecuación 2.4. donde n está en función de la relación Ca/Si.



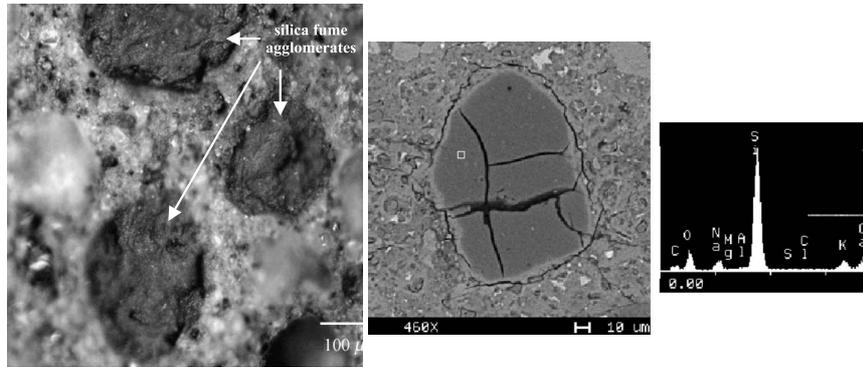
Las partículas de tamaños submicrométricos actúan como puntos de nucleación sobre los cuales los primeros hidratos gel de C-S-H podrían precipitar. Diversos investigadores [37-39] han mostrado que

partículas inertes o activas (tales como el SF) pueden acelerar las primeras reacciones de hidratación y reducir el periodo latente. El incremento en el contenido de SF produce un aumento de estos puntos de nucleación.

2.1.4. Humo de sílice densificado (DSF).

Aunque el SF actualmente es comercializado en su estado densificado, este hecho tiene un efecto sobre las propiedades del material, especialmente en la superficie específica y tamaño de partícula. Desde un principio se ha asumido que este grado de aglomeración de las partículas de humo de sílice desaparece durante el amasado de los componentes del hormigón y por tanto el SF conserva sus características originales. No obstante, se han generado ciertas dudas relacionadas en la conveniencia de la utilización del SF en su estado densificado, particularmente por efecto en una disminución en el grado de reactividad y actividad puzolánica. Sánchez de Rojas [35] demostró este efecto mediante el estudio de los calores de hidratación en pastas constituidas con humo de sílice en su estado densificado (DSF) y un humo de sílice sin densificar (NDSF). Las pastas constituidas con NDSF exhibieron calores de hidratación mayores frente a las pastas con DSF.

Diversos autores han reportado que los aglomerados presentes en el humo de sílice densificado no son fácilmente dispersables durante la preparación de morteros u hormigones [35-48]. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) han demostrado la presencia de aglomerados de partículas de humo de sílice de tamaños que pueden llegar a ser mayores a las 100 μm , embebidas en el interior de la pasta hidratada [42, 46-48] (Figura 2.3).



A. Imágenes obtenidas a través de microscopio óptico de una muestra de mortero con SF a 24 h de curado a 20°C [52]

B. Apariencia y composición de un aglomerado de SF que ha reaccionado para producir un producto tipo álcali-sílice [48]

Figura 2.3 Evidencia de la presencia de aglomerados de SF presente en las pastas de cemento hidratado.

La baja dispersión de las partículas de SF conducen a un menor grado de reactividad con la CH mediante la reacción puzolánica y por tanto una disminución en la formación de productos C-S-H, además de la presencia de aglomerados de humo de sílice sin reaccionar. Así mismo, la presencia de dichos aglomerados de SF puede contribuir a un incremento en el deterioro del material, como consecuencia de una reacción álcali-sílice [44, 48-52]. Las primeras evidencias cuantitativas del SF en ataques álcali-sílice fue reportada por Perry y Galiot [50] donde sustituciones de cemento por SF mayores al 20% conducen a una disminución en los valores de expansión. Sin embargo, los valores de expansión registrados en pruebas de álcali-sílice se incrementaron con porcentajes de sustitución del 5% bajo condiciones de curado acelerado. Estos resultados coinciden con Sahayan *et al* [44] cuyos reportes muestran que la expansión de los materiales cuando se emplea agregados silíceos reactivos puede disminuir con la sustitución de un 20% de SF en su estado densificado. No obstante, al emplear áridos silicios no reactivos, fue posible observar ligeras expansiones

Erich Rodríguez

por efecto de la presencia del SF. Olek y Rangaraju [51] también encontraron un incremento en los valores de expansión en especímenes con un 10% de SF que fueron sometidos a un curado acelerado. Imágenes obtenidas mediante SEM han mostrado la presencia de grietas y gel de sílice, como consecuencia de la reacción álcali-sílice alrededor de los aglomerados de SF presentes en la pasta de cemento [48-49, 52]. Aún así, existen resultados contradictorios donde diferentes reportes resaltan la habilidad del SF de reducir la susceptibilidad de la reacción álcali-sílice al emplear áridos reactivos [53, 54]. Estas discrepancias pueden ser atribuidas a los diferentes métodos empleados para evaluar y valorar la susceptibilidad del ataque álcali-sílice.

La reducción en el grado de reactividad por parte del humo de sílice en su estado densificado fue observada igualmente en diferentes estudios llevados a cabo por parte del grupo de investigación de GIQUIMA en la Universidad Politècnica de València. Dichos resultados motivaron la búsqueda de emplear mecanismos o tratamientos para la optimización e incremento en la reactividad del humo de sílice densificado mediante la aplicación de diferentes tipos de tratamientos [55]. Los resultados revelaron que la aplicación de tratamientos de molienda tradicional en sistemas de molino de bolas no contribuye a la mejora de la dispersión de las partículas de humo de sílice a través de la destrucción de los aglomerados. El tratamiento tiene un efecto importante durante los primeros minutos de molienda, donde los aglomerados de mayor tamaño son destruidos como consecuencia del impacto entre las partículas y los cuerpos molidores, sin embargo a tiempos más prolongados no se observó una mejora en el grado de dispersión, donde el tamaño medio de partícula fue superior a 20 μm y un contenido de partículas sub-micrométricas inferior al 1% [55].

La aplicación de tratamientos de ultrasonidos en humo de sílice es evaluada inicialmente por Chu *et al* [56], el cual estudió el grado de dispersión de la partículas en una suspensión acuosa con diferentes valores de pH. Haïder *et al* [57] evaluó la utilización de ultrasonidos para la disgregación de aglomerados de humo de sílice y su efecto en la

reología de un sistema polimérico, cuando el SF es empleado como filler. No obstante, un estudio detallado de tratamientos de ultrasonidos de frecuencia alta en materiales cementicios, es llevado a cabo por Martínez *et al* [58, 59], donde la desaglomeración contribuye significativamente con un incremento de la reactividad puzolánica. En base a los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico se demuestra que el incremento en el contenido de partículas con tamaños inferiores a 1 μm como consecuencia de la destrucción de los aglomerados contribuye a un incremento en el consumo de portlandita por la reacción puzolánica junto con la obtención de resistencias mecánicas más altas, comparado con aquellos sistemas en los que está presente el humo de sílice en su estado densificado (DSF) [59]. La efectividad del tratamiento de sonicación evaluada mediante la modificación de la distribución de tamaño de partícula (ADL) y contenidos de partículas sub-micrométricas ($<1 \mu\text{m}$) es afectado por la potencia del tratamiento (medida en W), la relación SF/agua de la disolución y el tiempo de tratamiento [58]. La elevada reactividad de las partículas de humo de sílice de menor tamaño también es demostrado por Mitchell *et al* [60] quien evaluó el consumo de cal con diferentes tipos de humo de sílice. Materiales con menores distribuciones de tamaño de partícula exhiben una mayor superficie específica y por tanto un mayor grado de reactividad. Estos resultados son coherentes con Wolsifer [61] quien resalta la mejora en el grado de dispersión y reactividad del humo de sílice después de ser sometido a un tratamiento de ultrasonidos.

Por otra parte la destrucción de los aglomerados tiene un efecto positivo sobre la reología de las pastas, otorgándole una mayor fluidez y la posibilidad de utilizar menores relaciones agua/conglomerante y menores contenidos de aditivo [55]. Este efecto también ha sido encontrado recientemente por otros investigadores [62, 63]. Aunque sus estudios no se centran en la aplicación de tratamientos de ultrasonidos, resaltan que la mejora en el grado de dispersión tiene un efecto en el aumento de la trabajabilidad de las mezclas en estado fresco.

2.2. NANO-SÍLICE Y MICRO-SÍLICE COMO ADICIONES ACTIVAS EN SISTEMAS CONGLOMERANTES DE CEMENTO PÓRTLAND

El desarrollo y evolución de los materiales cementicios ha conducido al surgimiento de nuevas tecnologías y hormigones de elevado desempeño mediante la utilización de minerales activos de tamaños nanométricos, los cuales pueden contribuir a una mejora, tanto de las propiedades mecánicas como de durabilidad, mediante la obtención de productos de hidratación de mayor resistencia y estabilidad química. Estas nuevas tecnologías pueden ser usadas efectivamente con el propósito de controlar las propiedades, desempeño y vida útil del hormigón para obtener un material con nuevas funciones y propiedades.

Las nanopartículas pueden actuar como puntos de nucleación para algunas fases de hidratación del cemento, debido a su reactividad elevada, así como nano-refuerzo o nano-filler para densificar la microestructura y la zona de transición entre la pasta y los áridos. No obstante, el principal problema de la incorporación de nano-partículas es la efectividad en su dispersión, especialmente cuando se emplean volúmenes elevados, lo cual reduce significativamente sus beneficios debido a la creación de aglomerados, que pueden conducir a la generación de concentradores de esfuerzos y con ello una disminución en el desempeño mecánico del material [64].

La reactividad de las adiciones activas con tamaños nanométricos y su capacidad para reaccionar con la CH a través de la reacción puzolánica son considerablemente mayores al ser comparado con el SF [65]. La adición de nanopartículas tiene diferentes efectos sobre las propiedades de las pastas de cemento comparado con la incorporación de SF. Con partículas de tamaño ultrafino, la superficie específica y el número de átomos en la superficie se incrementa considerablemente. Debido a que los átomos de la superficie de las nano-partículas no están completamente coordinados con otros átomos, existe una mayor cantidad de enlaces insaturados o fuerzas residuales que hace que las partículas se encuentren en un estado termodinámicamente inestable.

Erich Rodríguez

Por estas razones las nano-partículas presentan una energía superficial elevada y la superficie exhibe una alta reactividad, lo cual conduce a que reaccionen más fácil y rápidamente [65].

La incorporación de nano-SiO₂ mejora la trabajabilidad y resistencias mecánicas del hormigón [66-68], incrementa la resistencia a la penetración de agua [69] y ayuda al control de la lixiviación de Ca²⁺ [70], asociado a diferentes tipos de mecanismos de degradación. Adicionalmente acelera las reacciones de hidratación tanto del silicato tricálcico (C₃S) como en sistemas constituidos con cemento-ceniza volante, como consecuencia de la reactividad elevada de las nano-partículas [71, 72]. La utilización de nano-sílice en hormigones incrementa más eficientemente las resistencias mecánicas en comparación con el SF [73, 74]. La adición de un 10% de nano-SiO₂ incrementa la resistencia a compresión a 28 días de curado hasta en un 26% [68], mientras que la incorporación de un 15% de SF tan solo mejora las resistencias en un 10% [66]. Se ha demostrado que la nano-sílice no solamente se comporta como un relleno mejorando la microestructura, si no también actúa como un activador para promover la reacción puzolánica [73].

2.3. SISTEMAS CONGLOMERANTES BASADOS EN LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE MINERALES NATURALES, DESECHOS O SUB-PRODUCTOS INDUSTRIALES.

La sustitución total del cemento Pórtland se ha logrado mediante el surgimiento de materiales suplementarios (adiciones) para producir los cementos compuestos, los nuevos cerámicos químicamente enlazados, los cementos activados alcalinamente (CAA) y/o geopolímeros. Esta nueva tecnología ha permitido la utilización y el aprovechamiento de residuos sólidos, provenientes de diversos sectores de la industria para obtener materiales no convencionales, con propiedades equivalentes o incluso superiores, que contribuyen significativamente al desarrollo sostenible en el sector de la construcción.

La activación alcalina fue descubierta inicialmente por Purdon [75], a través del estudio sobre el efecto que tiene la incorporación de hidróxido de sodio (NaOH) a una variedad de minerales que estaban constituidos fundamentalmente por Si y/o Al. Purdon propuso que el mecanismo de endurecimiento de una escoria de alto horno (GBFS) (con un 41% de CaO, 30% de SiO₂ y 20.5% de Al₂O₃) activada alcalinamente con NaOH (del 5,5% al 7,5%) involucra la disolución de Si y Al y la precipitación de silicato cálcico hidratado (C-S-H) o los aluminatos hidratados, obteniendo una resistencia de 27 MPa a un día de curado y 72 MPa a 5 años. No obstante, Glukhovskiy [76] es reconocido como el investigador que sentó las bases teóricas de cementos alcalinos basados en materias primas con altos contenidos de calcio, tales como las escorias de alto horno. En sus reportes propone que el mecanismo general que permite describir la activación alcalina se basaba fundamentalmente en tres etapas: 1) disolución/hidrólisis; 2) reorganización/condensación y 3) policondensación/gelación.

La activación alcalina no es un proceso exclusivo de las escorias de alto horno (GBFS). En los años 70s, Davidovits [77] desarrolló sistemas de activación alcalina de materiales basados en caolín (K) y metacaolín (MK). La mezcla de este aluminosilicato sólido con una solución altamente alcalina constituida por hidróxidos y/o silicatos produce un material sintético, compuesto por una red de silicatos con tetraedros de sílice y alúmina, enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. Iones con carga positiva, tales como el Na⁺, K⁺ o Ca²⁺, son esenciales para el balanceamiento de la carga negativa de la red de silicatos y se alojan en las cavidades de la estructura. La estructura en cadena y unidades repetidas (monómeros) inspiró a Davidovits a nombrar a estos materiales como “Geopolímeros” (polímero inorgánico), término que fue aceptado internacionalmente y que actualmente es empleado por diversos investigadores. Así mismo se han desarrollado sistemas geopoliméricos con diferentes materiales reactivos, los cuales presentan una composición química basada principalmente en sílice y alúmina y constan de elevadas cantidades de fases sólidas altamente energéticas (fases vítreas), como es el caso

de las cenizas volantes (FA) [78-80]. Cabe resaltar que los geopolímeros son materiales que se obtienen a partir de fuentes con un bajo contenido en calcio, siendo ésta la principal diferencia con los cementos producidos por Glukhovsky.

De igual manera, se ha comprobado que a pesar de que tanto los cementos de escoria activada alcalinamente (AAS, por sus siglas en inglés) como los geopolímeros basados en FA y MK, son considerados sistemas cementantes de activación alcalina, se ha identificado que tanto la estructura formada como las rutas de los mecanismos químicos de adquisición de resistencias mecánicas son diferentes entre ellos [78, 81-84]. El endurecimiento de AAS y materiales que contienen altos contenidos de calcio puede estar caracterizado por ambas reacciones, condensación e hidratación, formando geles tipo C-S-H y fases tipo C-A-S-H (sustitución por Al en los C-S-H), dependiendo del contenido de calcio y la alcalinidad [86], mientras que las propiedades enlazantes de los geopolímeros son atribuidas a que las especies disueltas tras la activación alcalina son polimerizadas, de manera que se produce una red tridimensional amorfa de los aluminosilicatos que endurece rápidamente y presenta buenas propiedades mecánicas [78, 80, 87-89]. La síntesis o reacción de geopolimerización se desarrolla en una serie de etapas, las cuales pueden ocurrir de manera simultánea y que se describe a continuación [80, 87, 89-91]:

- Disolución de las de las fases de Si y Al del sólido o fuente primaria por la hidrólisis alcalina, generando especies activas de aluminosilicatos
- Polimerización de las especies activas que fueron liberadas durante su disolución en una fase acuosa, la cual podría también, estar constituida por silicatos solubles procedentes de la solución activante. Por tanto, la presencia de las especies activas de silicatos, aluminatos y silicoaluminatos forman una mezcla compleja, cuyas proporciones y equilibrio estequiométrico determinan la cinética de las reacciones de

- activación y propiedades finales del producto, y que han sido objeto de estudio por diversos investigadores [92-94].
- Gelación de los aluminosilicatos polimerizados. El tiempo necesario para la obtención de la solución supersaturada de aluminosilicato y posterior formación del gel varía considerablemente en función de la reactividad de las materias primas, condiciones de activación, así como el tipo y concentración de la solución activante.
 - Fraguado y endurecimiento a causa de la condensación de los geles, formando redes tridimensionales con estructura similar a las de zeolitas y con un alto grado de amorficidad.
 - Transformación al estado sólido de los geles de aluminosilicatos.

Teniendo en cuenta que tanto las fuentes primarias, como los activadores alcalinos juegan un rol importante ha sido posible identificar los parámetros que intervienen en el proceso de geopolimerización y propiedades del producto final, los cuales son listados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Factores que determinan la geopolimerización

Fuente de aluminosilicatos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Composición Química 2. Mineralogía 3. Microestructura 4. Distribución de tamaño de Partícula
Activador Alcalino	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alcalinidad. 2. Tipo y naturaleza 3. Relación Si/Catión 4. Relación Especies iónicas/Catión

Para la producción de los sistemas geopoliméricos y/o de activación alcalina se dispone de una gran variedad de materias primas que son potencialmente útiles como fuentes primarias y activadores alcalinos.

2.3.1. Activador Alcalino

Los activadores tienen la función de acelerar la solubilización de la fuente de aluminosilicato, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura compacta con estos hidratos. Los activantes pueden ser compuestos alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2S , RF), sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sales silícicas del tipo $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$ donde R es un ión alcalino del tipo Na, K o Li. Al respecto, los activadores comúnmente usados son el hidróxido de sodio o potasio, silicatos y carbonatos.

2.3.1.1. Efecto del tipo de ion alcalino

Los cationes alcalinos juegan un papel importante en la primera etapa de la síntesis, ordenando las moléculas de agua y más tarde las especies de silicato solubles inician el proceso de nucleación que permite la formación de la estructura del geopolímero. En esta etapa, el catión determina la estructura final y sirve como guía o modelo para direccionar y controlar la velocidad de la policondensación y crecimiento estructural. El tamaño del catión afecta a la morfología de la estructura. De esta manera, el K^+ al parecer, es el responsable de un mayor grado de condensación y de resistencia mecánica del producto final, en comparación al Na^+ cuando son incorporados bajo las mismas condiciones. El ión metálico K^+ presenta una mayor basicidad y mayor tamaño, permitiendo una velocidad más alta de disolución y con ello se produce más efectivamente la reacción de policondensación, para obtener estructuras más resistentes y densas [95-98]. No obstante se ha encontrado cierta controversia al respecto, ya que algunos investigadores [99] aseguran que el NaOH permite obtener un mayor grado de disolución de minerales naturales, comparado con la incorporación de KOH. Además la utilización de soluciones alcalinas con silicatos solubles ó silicatos de sodio ó potasio generan cinéticas de reacción más altas frente a soluciones con hidróxidos alcalinos [100], además de generar una estructura más compacta y de mayor estabilidad [101, 102]. Un incremento en la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del

sistema mediante la incorporación de silicatos solubles en el activador alcalino provocan la obtención de estructuras con mayor grado de amorficidad. Por el contrario, sistemas basados únicamente con hidróxidos alcalinos (sin la adición de silicatos solubles) favorece la formación de estructuras zeolíticas de baja o medio grado de cristalinidad. De esta manera, las propiedades y características microestructurales de los sistemas geopoliméricos dependen tanto de la concentración de los silicatos solubles incorporados, así como de la alcalinidad de la solución, la cual determina el grado de polimerización [93].

La concentración del activador alcalino es una de las variables fundamentales en el proceso de geopolimerización, ya que la solubilidad del aluminosilicato se incrementa con el aumento en la concentración del ión hidroxilo y con ello puede contribuir a obtener materiales con una resistencia mecánica más elevada [103]. No obstante Palomo *et al* [80] reporta un comportamiento contrario, donde la utilización de un activador a una concentración de 12 M permite producir materiales con una mayor resistencia mecánica que aquellos obtenidos a una concentración de 18 M.

2.3.1.2. Efecto del contenido de silicatos solubles

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización se ve igualmente afectada en función del contenido de silicatos solubles presentes en el activador alcalino. De esta manera, las propiedades físicas de geopolímeros pueden ser mejoradas significativamente a través del incremento en la concentración de silicatos solubles presentes en el activador alcalino [87, 104]. Este mismo comportamiento ha sido observado en sistemas basados en FA de acuerdo a los reportes publicados por Palomo *et al* [80].

El impacto ambiental de los cementos de activación alcalina, se incrementa significativamente con la utilización de silicatos solubles, particularmente con silicato de sodio, asociado a un mayor consumo de energía y emisión de gases invernadero durante la producción de estos agentes. La producción de silicato de sodio demanda la

Erich Rodríguez

utilización de elevadas cantidades de energía para alcanzar temperaturas comprendidas entre 1400 y 1500 °C, así como la emisión de grandes volúmenes de CO₂ como producto secundario, como consecuencia de la calcinación de carbonato de sodio (Na₂CO₃) y cuarzo (SiO₂) [105, 106].

Esto ha producido el desarrollo de activadores alternativos con un mayor criterio de sostenibilidad. Zivica y Rowseková [107-110] han llevado a cabo varios estudios acerca del humo de sílice modificado químicamente con hidróxido de sodio, identificando su gran potencial como activador alcalino en la producción de conglomerantes de escoria activada alcalinamente. Otros investigadores han encontrado resultados similares con la utilización de otro tipo de fuentes de SiO₂, tales como ceniza de cascarilla de arroz en sistemas geopoliméricos basados en metacaolín y escoria [111]. La combinación de álcalis con un material rico en SiO₂ en estado amorfo puede ser empleado satisfactoriamente como activador alternativo en la producción de conglomerantes geopoliméricos con un amplio rango de precursores de aluminosilicato.

2.3.2. Precursores de aluminosilicatos.

Materiales cuya composición se base en sílice y alúmina en estado amorfo presentan una elevada reactividad, resultando aptos para ser empleados como fuente primaria en la producción de sistemas geopoliméricos [77, 87, 103]. Estas fuentes incluyen desechos industriales (cenizas volantes y diferentes tipos de escorias) y minerales naturales (arcillas) ricos en aluminosilicatos, las cuales pueden presentar diferente grado de reactividad [98, 99]. La incorporación de fuentes ricas en calcio (tales como escorias siderúrgicas) puede contribuir de manera significativa a la mejora del comportamiento mecánico del producto obtenido [112, 113].

2.3.2.1. Ceniza Volante (FA)

La ceniza volante es un polvo de tamaño micrométrico, la cual presenta forma esférica con un tamaño de partícula que puede variar

entre 1 a 150 μm y una superficie específica entre 250 y 600 m^2/kg . Estas cenizas se obtienen de la quema de carbón pulverizado en diferentes tipos de hornos, calderas industriales o centrales termoeléctricas y son recolectadas por medio de filtros electrostáticos y/o cortinas de agua de los gases de combustión. Las cenizas volantes pueden procesarse para un mejoramiento de su calidad, a través de diferentes tratamientos de clasificación, selección, molienda y/o reducción de carbón. La composición química de la ceniza volante se basa en sílice y alúmina, la cual puede variar entre 40% - 60% y 20% - 30%, respectivamente.

La Tabla 2.3 muestra las especificaciones técnicas y clasificación de la ceniza volante para su potencial utilización como adición activa en el cemento u hormigón de la normativa española UNE-EN 450-1:2006+A1. Esta norma permite llevar a cabo una clasificación de la ceniza volante, según su contenido de inquemados (a través de la pérdida por ignición) y de su finura.

Tabla 2.3 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la UNE-EN 450-1:2006 para cenizas volantes.

	Pérdidas por calcinación		
	Categoría A (% máx.)	5	
	Categoría B (% entre)	2 - 7	
	Categoría C (% entre)	4 - 9	
	Cloruro (% máx)	0,10	
Especificaciones Químicas	SO ₃ (% máx)	3,0	
	CaO libre (% máx)	2,5	
	CaO reactivo (% máx)	10,0	
	SiO ₂ reactivo (% mín.)	25	
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% mín.)	70	
	Alcalis. Na ₂ O equiv (% máx)	5	
	MgO (% máx)	4	
	P ₂ O ₅ (mg/kg máx)	100	
		Finura. % retenido tamiz 45 μm	
	Especificaciones Físicas	Categoría N. (% máx)	40
Categoría S. (% máx)		12	
Índice de Actividad			
28 días (% mín)		75	
	90 días (% mín)	85	

Erich Rodríguez

De manera general, el grado de reactividad y composición de la ceniza volante depende fundamentalmente del tipo de carbón empleado, del proceso de transformación durante su combustión, tipo de horno o caldera, velocidad de enfriamiento y sistema de captación (húmedo o seco).

Reportes del año 2005 indican que a nivel europeo la obtención de productos de la combustión de carbón (CCP) está cercano a los 64 millones de toneladas métricas, de las cuales un 67% corresponden a cenizas volantes (FA), 10% a cenizas de fondo (BA) y un 18% de yesos procedentes de desulfuración de efluentes gaseosos (Flue gas desulphurization gypsum, FDG). Así mismo, se reporta el aprovechamiento de 21 millones de toneladas métricas de FA en la industria de la construcción como materia prima en la producción de cemento, cementos compuestos (blended cements), adición activa en hormigones, elementos prefabricados y material de relleno, entre otros [117]. Por su parte, Estados Unidos en el 2007 produjo alrededor de 131 millones de toneladas métricas de CCP, de las cuales 71 millones corresponden a FA y tan solo un 36% ha sido empleado como subproducto o materia prima en la industria de la construcción y un 8% para otras aplicaciones, tales como la agricultura, minería y estabilización de desechos, entre otros [118]. Estas cifras revelan la gran necesidad de fomentar e intensificar los niveles de utilización de dichos residuos, especialmente si permiten obtener materiales con buenos desempeños y de esta manera disminuir el gran impacto ambiental que esto genera.

La obtención de sistemas geopoliméricos basados en FA fue estudiada inicialmente por Wastiels *et al* en 1993 [119], a través de la incorporación de soluciones activantes constituidas con diferentes proporciones de sílice y sodio. Bajo estas condiciones experimentales, fue posible obtener materiales con resistencias a compresión de hasta 63 MPa. De igual manera, se obtuvieron hormigones con un excelente desempeño mecánico y una elevada resistencia frente al ataque por ácidos. Años más tarde, van Jaarsveld *et al* [97] estudió las características químicas de sistemas geopoliméricos de FA a través de

microscopía electrónica de transmisión (TEM) y resonancia magnética nuclear (NMR) con el propósito de emplear este material para la inmovilización de metales pesados, siendo este estudio uno de los primeros que relacionó composición y desempeño, sin evaluar en mayor profundidad la microestructura y mecanismos de síntesis.

De acuerdo con Fernández-Jiménez *et al* [120] cuando la FA es mezclada con una solución alcalina se produce un proceso de disolución del Si y Al; entonces las moléculas se condensan en un gel (polimerización) y el ataque alcalino rompe la cubierta de la partículas de la FA, exponiendo las pequeñas esferas contenidas en su interior, que posteriormente se disuelven para la formación de productos, tanto en el interior como en el exterior de dichas esferas, tal como se ilustra en la Figura 2.4. Así mismo, diversas investigaciones han concluido que la activación alcalina de la FA con activadores alcalinos constituidos con silicatos solubles permite obtener un material cuyos productos formados pueden ser catalogados como precursores zeolíticos, junto con un gel alcalino de aluminosilicato como producto principal. De esta manera, resultados de difracción de rayos X (XRD) han podido detectar la formación de fases cristalinas de hidroxisodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$), herschelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [88] y analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$) [121]. Sin embargo, existen otros estudios [122, 123] donde no han encontrado la cristalización de fases zeolíticas (compuestos hidratados basados en sodio), sino la presencia de geles de C-S-H con iones Na^+ en su interior, lo cual puede ser confirmado por la baja relación C/S, a consecuencia del reemplazo del ión Na^+ por Ca^{2+} . Esta explicación es a su vez confirmada por Gifford y Gillot [124]. Así mismo se ha demostrado que la cantidad de sodio dentro de la fase C-S-H aumenta con la disminución de la relación C/S [125, 126].

De manera general los sistemas geopoliméricos basados en FA presentan una mayor durabilidad frente a medios agresivos, tales como ácidos, sulfatos y agua de mar, en comparación a materiales tradicionales basados en cemento Pórtland [127].

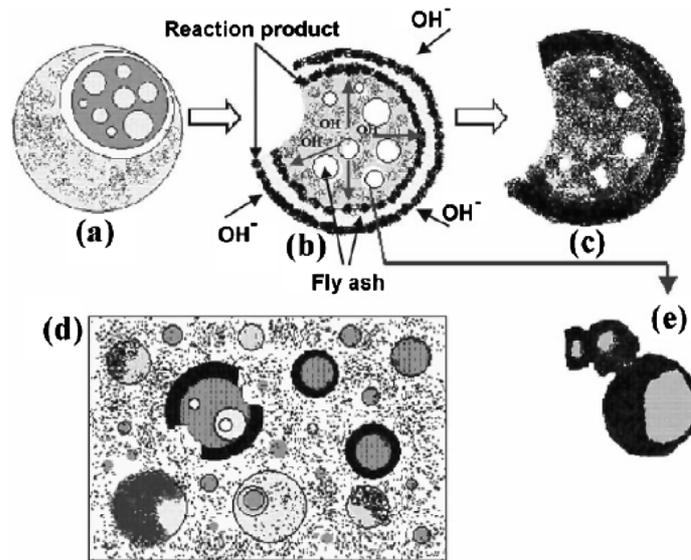


Figura 2.4 Modelo descriptivo de la activación alcalina de cenizas volantes [120]

2.3.3. Factores que afectan el desempeño de sistemas geopoliméricos

La elección del tipo de catión alcalino a emplear en un proceso de geopolimerización dependerá de diversos factores, el más importante es el tipo de fuentes primarias así como el tipo de aplicación que se le va a dar al producto final. La concentración del activador alcalino es una de las variables fundamentales en el proceso de geopolimerización, ya que la solubilidad del aluminosilicato se incrementa con el aumento en la concentración del ión hidróxido. Concentraciones más altas de NaOH permite obtener resistencias a compresión más elevadas [103]. Cheng y Chiu [128] reportó resistencias de hasta 60MPa con una concentración 10 N de KOH, no obstante esta resistencia es reducida con el incremento de la

concentración de KOH de 10 N a 15 N, debido a un exceso de iones K^+ en la red estructural. La relación M_2O/SiO_2 en la solución activante juega un papel importante en el desarrollo resistente del geopolímero. Un incremento en la concentración de M_2O (donde M representa el metal alcalino Na o K del activador) o un decremento en la cantidad de SiO_2 en el sistema puede contribuir de manera positiva en el desempeño mecánico del material [91, 129]. La cantidad de iones OH^- en la producción de polímeros inorgánicos contribuye a la disolución de Si^{4+} y Al^{3+} , mientras que un exceso en la concentración de OH^- en la geosíntesis puede reducir el comportamiento mecánico del producto final [80].

Un incremento en la temperatura de curado acelera la cinética de la reacción de geopolimerización ya que favorece la disolución de las especies activas y con ello se puede obtener mejores resistencias mecánicas del material. Temperaturas de curado entre 30° y 90° °C permiten aumentar los valores de resistencia a compresión de los productos [129, 130]. No obstante, la utilización de elevadas temperaturas de curado ($>150^\circ$ °C) y/o prolongados tiempos de curado térmico puede ocasionar un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas, debido a un exceso en la contracción del material y un crecimiento de microgrietas en la matriz, como resultado de la deshidroxilación y contracción de la estructura amorfa dentro del gel geopolimérico.

Kovalchuk *et al* [131] evaluaron diferentes condiciones de curado de un sistema geopolimérico de FA, concluyendo que las condiciones de curado determina el agua disponible durante las reacciones de geopolimerización, ya que juega un papel esencial en el desarrollo microestructural del material (tales como porosidad y composición de las fases), grado y cinética de la reacción de geopolimerización y sus respectivas propiedades macroscópicas.

Los cementantes geopoliméricos han sido introducidos satisfactoriamente en la Industria de la construcción para casos y/o aplicaciones específicas, ya que presentan propiedades como elevada

dureza superficial, estabilidad térmica y una precisa moldeabilidad. Sistemas geopoliméricos basados en escorias siderúrgicas, endurecen rápidamente a temperatura ambiente y exhiben resistencias a compresión en el rango de los 20 MPa, después de solo 4 horas a 20 °C. Como nuevo material cementante presenta propiedades únicas, tales como altas resistencias a edades tempranas, baja contracción, resistencia al hielo-deshielo, a los sulfatos y a la corrosión [77]. Desde 1983 en Estados Unidos, se ha involucrado en el desarrollo del concepto de nuevos materiales cementicios teniendo en consideración la química de la geopolimerización. En años recientes, nuevos cementantes inorgánicos activados alcalinamente han sido comercialmente introducidos en el mercado de los Estados Unidos por la empresa Lone Star Industries, Inc bajo el nombre de PYRAMENT, con la expectativa original de aprovechar la ventaja de menores costos de manufactura frente a los respectivos de la producción de cemento [77]. A nivel europeo, Slagstar® (<http://www.slagstar.at/en/main1/>) ha desarrollado hormigones basados en la activación alcalina de escorias siderúrgicas para la producción de algunos elementos prefabricados (pavimentos, ladrillos, tuberías, vigas), tanques bajo tierra, tanques de aguas residuales, pisos industriales, cimentaciones y encapsulamiento de residuos tóxicos. Así mismo en Australia, Zeobond E-CRETE™ (<http://www.zeobond.com>), produce elementos prefabricados no estructurales, para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción, a partir del aprovechamiento de cenizas volantes y escorias siderúrgicas.

2.4. CONCLUSIONES

El estudio del estado del arte realizado en este capítulo justifica la motivación del presente estudio para la valoración del humo de sílice en su estado densificado como material suplementario del cemento Pórtland. Aunque ya se ha demostrado que los tratamientos de ultrasonidos de alta frecuencia mejora el grado de dispersión de las partículas de humo de sílice, otorgándole un incremento en la reactividad puzolánica; las características microestructurales de los

productos de reacción obtenidos, así como su efecto en las resistencias mecánicas en hormigón no habían sido estudiadas detalladamente.

Así mismo, hay que tener en cuenta que la elevada reactividad del humo de sílice y su gran disponibilidad le confieren un gran potencial para ser empleados como fuente adicional de SiO₂ en la producción de activadores alcalinos alternativos después de ser modificados químicamente con una solución alcalina. Otro tipo de materiales basados en SiO₂, tales como desechos agroindustriales o nano-SiO₂, pueden ser utilizados satisfactoriamente como fuentes de sílice en la producción de este tipo de nuevos activadores.

El desarrollo y optimización de estos nuevos conglomerantes representan una alternativa de gran interés para la sustitución parcial o total del cemento Pórtland en la producción de materiales de alto desempeño, con elevadas resistencias mecánicas, prolongada vida útil y con menor afectación ambiental.

2.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Freedonia Group, 2009. World Cement to 2012. <<http://www.freedoniagroup.com/World-Cement.html>>.
2. WWF-Lafarge Conservation Partnership, 2008. A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry: How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions. http://assets.panda.org/downloads/cement_blueprint_climate_fullengrep_lr.pdf.
3. Pade, C., Guimaraes, M. 2007. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. Cement and Concrete Research. 37:1348–1356
4. Dinakar, P., Babu, K.G. 2007. Santhanam, M. Corrosion behavior of blended cements in low a medium strength concretes. Cement and Concrete Composites. 29:136–145.
5. Duran-Atiş, C., Bilim, C. 2007. Wet and dry cured compressive strength of concrete containing ground granulated blast-furnace slag. Building & Environmental. 42: 3060 – 3065

Erich Rodríguez

6. Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E. 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*. 20: 73-80.
7. Moranville-Regourd, M. 1999. Portland cement-based binders cements for the next millennium. *Mod Concr Mat*. 87-100.
8. Rai, A., Prabakar, J., Raju, C.B., Morchalle, R.K. 2002. Metallurgical slag as a component in blended cement. *Construction and Building Materials*. 16:489-494.
9. Roy, D.M., Scheetz, B.E, Tikalsky, P.J. 2003. Major changes in cements current status and the effects on a sustainable future. *Proceedings International Symposium: Role of concrete in sustainable development*: 521-536.
10. Sabir, B.B., Wild, S., Bai, J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete; a review. *Cement and Concrete Research*. 23:441-454
11. Metha, P.K., Folliard, K.J. 1995. Rice Husk ash - A unique supplementary cementing material: Durability aspects. *Advances in Concrete Technology and Proceedings Canmet - ACI International Symposium, Las Vegas, ACI*, 531-543.
12. Nagataki, S. 1994. Mineral admixtures in Concrete: State of the Art and trends. *American Concrete Institute*. 447-482
13. Hewlett P.C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourth edition. Butterworth Heinemann. (1998).
14. Massazza, F. 1993. Pozzolanic Cements. *Cement and Concrete Composites*. 15:185-214.
15. Sharp, J.W. 1944. Silica Modified Cement. United States Patent 2,410,954
16. Bühler, R. Two decades of ready-mixed high performance silica fume concrete. A US project Review. Norchem. <http://www.norchem.com/pdf/technical-papers-articles-two-decades.pdf>
17. United States Environmental Protection Agency, in conjunction with the U.S. Department of Transportation and the U.S. Department of Energy. 2008. Study on increasing the usage of recovered mineral components in federally funded projects

- involving procurement of cement or concrete. Report to Congress June 3, 2008. FPA530-R-08-007.
18. Taylor, H. F. W. 1997. Cement Chemistry, Thomas Telford Publishing, London.
 19. Mazloom, M., Ramezaniapour, A.A., Brooks, J.J. 2004. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. Cement and Concrete Composites. 26(4):347-357.
 20. Rao, G.A. 1988. Influence of silica fume replacement of cement expansion and drying shrinkage. Cement and Concrete Research. 28(10):1505-1509.
 21. Bensted J (1987) Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. Adv Cem Res 1(1):35-44.
 22. Zelic, J., Krstulovic R., Tkalcec, E., Krolo, P. 1999. Durability of the hydrated limestone-silica fume Portland cement mortars under sulphate attack. Cement and Concrete Research. 29(6):819-826
 23. Kulakowski, M.P., Pereira, F.M., Dal Molin, D.C.C. 2009. Carbonation-induced reinforcement corrosion I silica fume concrete. Construction and Building Materials. 23(3):1189-1195.
 24. Smith, B.G. 1999. Durability of silica fume concrete exposed to chloride in hot climates. American Society of Civil Engineers. 13(1):41-49.
 25. Marcotte, T.D., Hansson, C.M. 2003. The influence of silica fume on the corrosion resistance of steel in high performance concrete exposed to simulated seawater. Journal of Materials Science 38(23):4765-4776.
 26. Cabrera, J.G., Claisse, P.A., Hunt, D.N. 1995. A statistical analysis of the factors which contribute to the corrosion of steel in Portland cement and silica fume concrete. Construction and Building Materials. 9(2):105-113.
 27. Bentz., D.P., Jensen, O.,M., Coats, A.,M., Glasser, F.P. 2000. Influence of silica fume on the diffusivity in cement-based materials: I. Experimental and computer modeling studies on cement. Cement and Concrete Research. 30(6):953-962.
 28. Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L. 2006. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance

Erich Rodríguez

- metakaolin and silica fume concrete. *Construction and Building Materials*. 20(10):858–65.
29. Cwirzen, A., Penttala, V. 2005. Aggregate–cement paste transition zone properties affecting the salt–frost damage of high-performance concretes. *Cement and Concrete Research*. 35(4):671–9.
 30. Song, H.-W., Pach, S.-W., Nam, S.-H., Jang, J.-C., Saraswathy, V. 2009. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials*. 24(3):315–321.
 31. Mazloom., M. Ramezaniapur, A.,A., Brooks, J.J. 2004. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*. 24(4):347–357.
 32. Wong ,H.S., Razak, H.,A. 2005 Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. *Cement and Concrete Research*. 35(4):696–702.
 33. Chung, D.D.L. 2002. Review: Improved cement-based materials by silica fume. *Journal of Materials Science*. 37:673–682.
 34. Sánchez de Rojas, M.I., Frías, M. 1996. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*. 26(2):203–213.
 35. Sanchez de Rojas, M.I., Rivera, J., Frías, M. 1999. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*. 29:945–949.
 36. Kadri, E.-H., Duval, R. 2009. Hydration heat kinetics of concrete with silica fume. *Construction and Building Materials*. 23:3388–3392.
 37. Gutteridge, W.A., Dalziel, J.A. 1990. Filler cement the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 20:778–82.
 38. Beedle, S.S., Groves, G.W., Rodger, S.A. 1989. The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of C₃S. *Advance in Cement Research*. 2:3–8.
 39. Kadri, E.H., Duval, R. 2002. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. *ACI Materials Journal*. 99:138–42.

40. Lagerblad, B., Utkin, P. 1993. Silica granulates in concrete—dispersion and durability aspects, Report 3:93, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 44
41. Rangaraju, P.R. 1997. Mixture proportioning and microstructural aspects of high-performance concretes, PhD thesis, Purdue University.
42. Lagerblad, B., Utkin, P. 1995. Undispersed granulated silica fume in concrete—Chemical system and durability problems, Mater. Res. Soc. Proc. vol. 370, Materials Research Society, Pittsburgh, PA. 89–97.
43. Baweja, D., Cao, T., Bucea, L. 2003. Investigation of dispersion levels of silica fume in pastes, mortars, and concrete, Proceedings of CAN-MET/ACI Conference on Concrete Durability, Athens, ACI SP 212, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, 2003, pp. 1019–1034.
44. Shayan, A., Quick, G.W., Lancucki, C.J. 1993. Morphological, mineralogical, and chemical features of steam-cured concretes containing densified silica fume and various alkali levels. Advance and Cement Research. 20(5):151–162.
45. D.A. St. John. 1994. The dispersion of silica fume, Ind. Res. Ltd. Rep. 244 (Lower Hutt, NZ, 29 pp.).
46. Hooton, R.D., Bleszynski, R.F., Boddy, A. 1998. Issues related to silica fume dispersion in concrete, in: M.D. Cohen (Ed.), Materials Science of Concrete—The Sidney Diamond Symposium, American Ceramic Society, Westerland, OH, 1998, 435–445.
47. Bonen, D., Diamond, S. 1992. Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste. Cement and Concrete Research. 22(6):1059–1066.
48. Diamond, S., Sahu, S., Thaulow, N. 2004. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. Cement and Concrete Research. 34:1625–1632.
49. Marusin, S.L., Shotwell, L.B. 2000. Alkali–silica reaction in concrete caused by densified silica fume lumps: a case study, Cement, Concrete and Aggregates. 22(2):90–94.

50. Perry, C., Gillott, J.E. 1985. The feasibility of using silica fume to control concrete expansion due to alkali-aggregate reactions, *Durability of Building Materials*. 3:133-146.
51. Olek, J. Rangaraju P.R., 2000. Evaluation of the potential of densified silica fume to cause alkali-silica reaction in cementitious matrices using a modified ASTM C 1260 test procedure. *Cement, Concrete and Aggregate*. 22(2):150-159.
52. Juenger, M.C.G., Ostertag, C.P. 2004. Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles. *Cement and Concrete Research*. 34:1389-1402.
53. Gundmundsson, G., Olafsson, H. 1996. Silica fume in concrete—16 years of experience in Iceland, *Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Proceedings of the 10th International Conference, AARC Australia, Melbourne*, 469-562.
54. Boddy, A.M., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A. 2000. The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 30:1139-1150.
55. Martínez, D. 2006. Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: El humo de sílice y su estado de densificación. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil. Universitat Politecnica de Valencia. Valencia, España.
56. Chu, Q., Bonnamy, S., van Damme, H. 1995. Surface and colloidal properties of silica fumes in aqueous medium. *American Concrete Institute, (ACI)*. 153:719-740.
57. Haïder, L., Tatibouët, J., lafaurie, A., Ferry, L. 2002. In-line ultrasonic characterization of shear dispersion process of polydisperse fillers in polymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14(19):4943-4961
58. Martinez, D., Payá, J. Monzó, J.M., Borrachero, M.V. 2008. Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication. *Advances in Cement Research*. 20(3):129-135.
59. Martinez, D., Payá, J. Monzó, J.M., Borrachero, M.V. 2011. Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars. *Advances in Cement Research*. 23(1):23-31.

60. Mitchell, D.R.G., Hinczak, I., Day, R.A. 1998. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 28(11):1571-1584.
61. Wolsiefer, J. 2007. The measurement and analysis of silica fume particle size distribution and de-agglomeration of different silica fume product forms. American Concrete Institute, (ACI). 242:111-132.
62. Vikan, H., Justnes, H. 2007. Rheology of cementitious paste with silica fume of limestone. *Cement and Concrete Research*. 37(11):1512-1517.
63. Sakai, E., Kakinuma, Y., Yamamoto, K., Daimon, M. 2009. Relation between the shape of silica fume and the fluidity of cement paste at lo water to powder ratio. *Journal of Advance Concrete Technology*. 17(1):13-20.
64. Sanchez, F., Sobolev, K. 2010. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 24:2060-2071
65. Yen, Q., Zhang, Z., Kong, D., Chen, R. 2007. Influence of nano-SiO₂ addition o properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. 21(3):539-545.
66. Sobolev, K., Flores, I., Torres-Martinez, L.M., Valdez, P.L., Zarazua, E., Cuellar, E.L. 2009. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement- based materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague, Czech Republic. 139-148.
67. Sobolev, K., Ferrada-Gutiérrez, M. 2005. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *American Ceramic Society Bulletin*. 84(10):14.
68. Li, H., Xiao, H-g., Yuan, J., Ou, J. 2004. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites B Engineering*. 35(2):185-189.
69. Ji, T. 2005. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 35(10):1943-1947.

70. Gaitero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A. 2008. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*. 38(8- 9):1112-1118.
71. Bjornstrom, J., Martinelli, A., Matic, A., Borjesson, L., Panas, I. 2004. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical and Physics Letter*. 392(1-3):242-248.
72. Lin, K.L., Chang, W.C., Lin, D.F., Luo, H.L., Tsai, M.C. 2008. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar. *J Environ Manage*. 88(4):708-714.
73. Jo, B-W., Kim, C-H., Tae, G-h., Park, J-B. 2007. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*. 21(6):1351-1355.
74. Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., Rongshen, C. 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constructuon and Building Materials*. 21(3):539-45.
75. Purdon, O. 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag, *Journal of the Society Chemistry and Industrial Transitions. Community*. 59:191-202.
76. Gluchovskij, V.D. 1959. "Gruntosilikaty" Gosstrojizdat Kiev, Patent USSR 245 627 (1967), Patent USSR 449894 (Patent appl. 1958, filed 1974).
77. Davidovits, J. 2002. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. market trends and potential breakthroughs. *Proceedings Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia 2002*.
78. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deverter, J.S.J. 2007. The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". *Cement and Concrete Research*. 37:1590-1597.
79. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2003. Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*. 82:2259-2265.

80. Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. 1999. Alkali-Activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*. 29:1323-1329.
81. Kirschner, A., Harmuth, H. 2004. Investigation of geopolymer binders with respect to their applications for building materials. *Ceramics Silikaty*. 48(3):117-120.
82. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gómez, J., Jalali, S. 2008. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*. 22:1305-1314.
83. Roy, D. 1999. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*. 29:249-254.
84. Yip, C.K., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*. 35:1688 – 1697.
85. Fernández-Jiménez, A., Puertas, F. 2003. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advance in Cement Research*. 15(3):129-136.
86. Buchwald, A., Schulz, M. 2005. Alkali.activated binder by use of industrial by-products. *Cement and Concrete Research*. 35:968-973.
87. Davidovits, J. 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*. 37:1633 – 1656.
88. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35:1984-1992.
89. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gómez, J., Jalali, S. 2008. Alkali-activated binders: A review Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*. 22:1305-1314.
90. Provis, J.L., Duxson, P., van Deventer, J.S.J. 2005. Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates. *Chemistry of Materials*. 17(11):2976-2986.
91. Xu, H., van Deventer, J.S.J. 2002. Geopolymerisation of multiple materials. *Mineral Engineer*. 15:1131 – 1139.

92. Duxson, P., Lukey, G., Van Deventer, J.S.J., Mallicoat, S. W., Kriven, W.M. 2005. Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Ceramic Transactions*. 165 (Advances in Ceramic Matrix Composites X):71-85.
93. Criado, M, Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2007. Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*. 106(1-3):180-191.
94. Fernández-Jimenez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sans, J. 2006. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials*. 91:111-119.
95. Phair, J.W., van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Minerals Engineering*. 14:289 – 304.
96. Steveson, M., Sagoe-Crentsil, K. 2005. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of Materials Science* 40:2023 – 2036.
97. van Jaarsveld, J.G.S, van Deventer, J.S.J. 1999. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Journal of Industrial of Engineering Chemistry Research*. 38:3932-3941
98. van Jaarsveld, J.G.S, van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C. 2003. The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters*. 57(7):1272-1280.
99. Xu, H., van Deventer, J.S.J. 2000. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Minerals Processing*. 59(3):247-266.
100. Alonso, S., Palomo, A. 2001. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters*. 47:55 – 62.

101. Lee, W.K.W., van Deventer, J.S.J. 2002. Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41(18):4550-4558.
102. Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jimenez, A., Sobrados, I., Sanz, J. 2004. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products *Journal of the American Ceramic Society*. 87(6):1141-1145.
103. Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J., Rangan, B.V. 2004. Brief review of development of geopolymer concrete. Invited Paper, George Hoff Symposium, ACI, Las Vegas, USA.
104. Palomo, A., Glasser, F. P. 1992. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *British Ceramic Transactions Journal*. 91:107-112.
105. Deabriges, J. Process for the manufacture of sodium silicate. United States Patent 4,336,235. 1982.
106. Fawer, M., Concannon, M., Rieber, W. 1999. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. *International Journal of Life Cycle Assess* 1999, 4(4): 207-212
107. Zivica, V. 2004. High effective silica fume alkali activator. *Bulletin of Materials Science*. 27(2):179-182.
108. Zivica, V. 2006. Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cement and Concrete Composite* 28(1):21-25.
109. Bajza, A., Rouseková, I., Zivica, V. 1998. Silica fume-sodium hydroxide binding systems. *Cement and Concrete Research* 28(1):13-18
110. Rouseková, I., Bajza, A., Zivica, V. 1997. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cement and Concrete Research* 27(12):1825-1828.
111. Bernal, S., Rodríguez, E., Mejía de Gutierrez, R., Provis, J.L., Delvasto, S. 2011. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste Biomass Valorization*. 3(1):99-108.
112. Regourd, M. 1986. Slags and slag cements. In: Swamy RN, editor. *Cement Replacement Materials*. In: *Concrete Technology and Design*. Vol. 3. London: Surrey University Press, pp73-99.

113. Hogan, F.J. 1983. Study of grinding energy required for pelletized and water granulated slag. *Silicates Industriels* 48(3):71-80.
114. Runzhang, Y.; Shi-Zi, O., Qiong-Ying, G. 1983. Structure and Hydraulic Activity of Slags in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Silicates Industriels*. 1:3-6
115. Shi, C., Krivenko, P.V., Roy D. 2006. Alkali-activated cement and concrete. Taylor and Francis, London.
116. Puertas, F. 1995. Cementos de escoria activados alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro. *Materiales de Construcción*. 45(239):53-64.
117. Ecoba. European Coal Combustion Products Association e.V. URL <http://www.ecoba.com/>.
118. ACAA. Advancing the Management & Use of Coal Combustion Products. <http://www.acaausa.org/displaycommon.cfm?an=1&subarticlenbr=3>.
119. Wastiels, J., Wu X., Faignet S., Patfoort G. 1993. Mineral polymer based on fly ash." 9th International Conference on Solid Waste Management, Widener University, Philadelphia, USA Nov. 14-17 1993.
120. Fernández-Jimenez, A., Palomo, A., Criado, M. 2004. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research*. 36(5):1204-1209.
121. Krivenko, P., Kovalchuk, G. 2002. Heat resistant fly ash based geocements. In: Proceedings of 2002 geopolymers conference; 2002.
122. Maristela, S., Vahan, A. 1998. Hydration of blast furnace slag cements. Influence of temperature. Technical magazine BT/PCC/204, University of Sao Paulo; 1998 [portugues].
123. Vanderley, J. 1995. Blast furnace slag cements activated with waterglass. PhD thesis, Universidade of Sao Paulo; 1995 [portugues].
124. Gifford, P.M., Gillot, J.E. 1996. Alkali-silica reactions (ASR) and alkali-carbonate reaction (ACR) in activated blast furnace slag

- cement (ABFSC) concrete. *Cement and Concrete Research* 26:21-26.
125. Hong, S.Y., Glasser, F.P. 1999. Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*. 29:1893-903.
126. Hong, S.Y., Glasser, F.P. 2002. Alkali absorption by C-S-H and C-S-A-H gels. Part II. *Cement and Concrete Research* 32:1101-1111.
127. Fernández-jiménez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. 2007. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*. 42:3055-3065.
128. Cheng, T.W., Chiu, J.P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag." *Minerals Engineering* 16(3):205-210.
129. Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J., Rangan, B.V. 2004. In: *Proceedings of George Hoff symposium on high performance concrete and concrete for marine environment*. Las Vegas, USA, 25 May. 63
130. Swanepoel, J.C., Syrtdom, C.A. 2002. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry* 17(8):1143-1148.
131. Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2007. Alkali-Activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – part II. *Fuel*. 86:315-322.

Capítulo 3

Objetivos

3.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficacia de distintos materiales basados en sílice con diferente distribución granulométrica, como adición puzolánica en sistemas tradicionales de cemento Pórtland, así como utilizar estos mismos materiales como fuente adicional de sílice, en la producción de activadores alternativos para sistemas de activación alcalina basados en ceniza volante.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incrementar la reactividad de distintos tipos de humos de sílice de diferente procedencia, a partir de la mejora en el grado de dispersión mediante la aplicación de tratamientos de ultrasonidos de elevada frecuencia.
- Estudiar el efecto de la utilización de dispersiones acuosas de humo de sílice obtenidas mediante sonicación, sobre las características micro-estructurales, desempeño mecánico y algunas propiedades de durabilidad en conglomerantes basados en cemento Pórtland.

- Desarrollar, optimizar y evaluar sistemas de activación alcalina basados en una ceniza volante de origen español, con la utilización de activadores alcalinos alternativos constituidos con diversas fuentes de sílice.

Capítulo 4

Metodología

Experimental

En el presente capítulo se describe de manera general el programa experimental desarrollado en la realización de la presente tesis doctoral, el cual ha sido financiado por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (BIA2007-63252). La evaluación de propiedades físicas y químicas, tanto de las adiciones activas de SiO₂, así como de los sistemas conglomerantes (convencionales y no convencionales) se llevó a cabo mediante la utilización de diferentes técnicas instrumentales disponibles en la Universitat Politècnica de València y con la colaboración de otros centros de investigación tales como: Universidad de Alicante, Universitat de València y University of Melbourne. De esta manera a continuación se describe las características generales y condiciones experimentales de las técnicas instrumentales de caracterización empleadas en el presente proyecto.

4.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EN MORTEROS Y HORMIGÓN

4.1.1. Determinación de la Resistencia a Compresión

En la determinación de la resistencia a compresión de pastas y morteros se empleó una prensa Universal de ensayos de IBERTEST
Erich Rodríguez

Internacional modelo MPU-60 con una velocidad de aplicación de carga comprendida entre 4,0-5,0 kN/min (Figura 4.1A). Por otra parte, la valoración de la resistencia en muestras de hormigón se llevó a cabo en una prensa IBERTEST modelo MEH-3000-LCMD2W (Figura 4.1B) con una velocidad de aplicación de carga de 8,84 kN/min en base a la normativa UNE-EN 835.



A. Iberstest MPU-60



B. Iberstest MEH-3000LCMD2W

Figura 4.1 Prensas universales para la realización de ensayos mecánicos

4.1.2. Porosimetría por Intrusión de Mercurio (MIP)

Se evaluó la distribución de tamaño de poro en morteros a través de porosimetría por intrusión de mercurio (MIP), en un porosímetro Autopore IV 9500 de Micrometrics Instrument Corporation con un rango de presiones comprendido entre 13782 Pa hasta 227,4 MPa (Figura 4.2, Universidad de Alicante). La distribución de tamaño de poro fue llevada a cabo en base a la presión aplicada y el modelo de Washburn [1], asumiendo un ángulo de contacto de 130°.

Erich Rodríguez



Figura 4.2 Porosímetro de Mercurio. Autopore IV 9500.

4.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LAS MATERIAS PRIMAS

4.2.1. Granulometría Láser

La distribución del tamaño de partícula de los materiales empleados y de los materiales sometidos a tratamientos para lograr un mayor grado de dispersión fue llevada a cabo mediante la utilización de un granulómetro láser Master Sizer 2000 (Figura 4.3) y analizados mediante el software de Malvern Instrument v3.01 con un error residual inferior al 1%, un índice de reflexión y de absorción de 1,52 y 0,10, respectivamente. Las medidas fueron realizadas usando agua como dispersante.

Erich Rodríguez

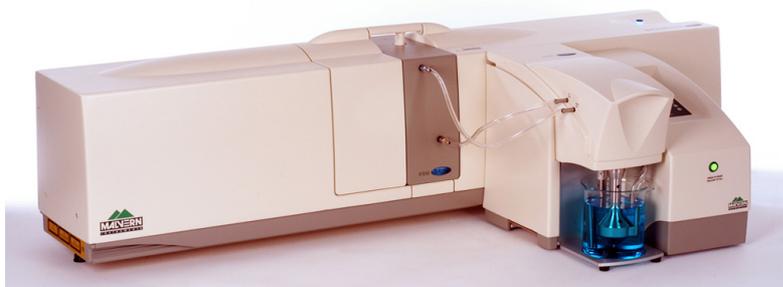


Figura 4.3 Granulometría por difracción láser (ADL)

4.2.2. Determinación del Potencial Z en suspensiones

El potencial zeta de algunas suspensiones fue determinado mediante en equipo electroforético de Zetasizer 2000 de la Universitat de València (Figura 4.4). Las muestras fueron previamente diluidas en agua destilada y posteriormente evaluadas. Los datos obtenidos corresponden a un promedio de tres mediciones mediante el software ZetaSizer software v6.29.



Figura 4.4 Determinación del Potencial Z

4.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EN PASTAS

El efecto de las adiciones activas de SiO₂ sobre algunas características microestructurales, tanto en los sistemas tradicionales de cemento Pórtland (OPC), así como en los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente fue llevado a cabo en pastas para su evaluación. Estas pastas a ciertos tiempos de curado fueron molidas, mezcladas con acetona, filtradas, secadas a 60 °C durante aproximadamente 30 minutos y posteriormente almacenadas en recipientes plásticos sellados para evitar la posible carbonatación de la muestra hasta el momento del ensayo. Dichos análisis fueron los siguientes:

4.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG)

A. *Universitat Politècnica de València*: Se empleó una termo-balanza Mettler Toledo TGA850 (Figura 4.5A), donde los resultados obtenidos fueron evaluados a través del software STARe® v8.10. La cantidad de muestra empleada fue de 30±1 mg. Como condiciones experimentales de los experimentos se emplearon los métodos descritos en la Tabla 4.1. El método I fue empleado para la evaluación de sistemas de activación alcalina, mientras que el método II se utilizó para el análisis de pastas de OPC y parcialmente sustituidas por puzolana. Estas condiciones de evaluación fueron seleccionadas en base a anteriores investigaciones llevada a cabo por el grupo de investigación [2].



A. Mettler Toledo



B. Perkin Elmer

Figura 4.5 Análisis termogravimétrico.

Erich Rodríguez

B. *University of Melbourne*: Se empleo un termogravímetro de Perkin-Elmer Diamond (Figura 4.5B) con un isoterma inicial a 40 °C durante 40 min. para estabilizar la muestra y siguiendo las condiciones experimentales del método I que son listadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones experimentales empleadas en el análisis termogravimétrico

Método	I	II
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10 y 20	10
Intervalo de Temperatura (°C)	35 -1000	35 - 600
Flujo de aire de Nitrógeno (ml/min)	75	75
Tipo de Crisol	Alúmina	Aluminio

4.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

A. *Universitat Politècnica de València*: Se empleó un difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200 equipado con un tubo de rayos catódicos de Cu y un software DIMAX que permite realizar un procesamiento semicuantitativo de los datos. La evaluación fue llevada a cabo en un rango de 2θ de 5° a 55°, a una velocidad de barrido de 0,2 grados/min y un paso de 0,020 grados.

B. *Universitat de València*: Se empleó un Bruker D8, operado con radiación $K\alpha$ -Cu(1,5406 Å) con una tensión de 40 kV y una intensidad de 20 mA. Se registraron difractogramas en el intervalo 2θ entre 5° y 55°, con un ángulo de paso de adquisición de 1 s.

C. *University of Melbourne*: Se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance Instrument (Figura 4.6) con un tubo de rayos catódicos de Cu-K α y un filtro de Ni. El análisis se llevó a cabo con un paso de 0,020° y una velocidad de escaneo de 4 s/paso en un rango 2θ de 3° a 70°.



Figura 4.6 Difractómetro de Rayos X de la Universidad de Melbourne.

4.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis de Electrones Secundarios (SEM/EDS)

A. *Universitat Politècnica de València*: Los materiales fueron observados en un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM6300 (Figura 4.7A) en modo de alto vacío y un voltaje de aceleración de 20kV. El equipo contaba con tres detectores principales: un detector para electrones secundarios; un detector de electrones retrodispersados (SSD) y un detector de Rayos X inducidos. El análisis semi-cuantitativo fue realizado en muestras previamente cubiertas con carbono en una unidad de análisis de EDS de OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis. Los resultados obtenidos fueron procesados con el programa INCA.

B. *University of Melbourne*: Se empleó un microscopio electrónico FEI Quanta (ESEM) operado con un voltaje de aceleración de 15kV y en modo de bajo vacío. El equipo contaba con un espectrómetro de rayos X de Link-Isis, Oxford Instruments (EDS) para la determinación de la composición química (Figura 4.7B).



A. Universitat Politècnica de València B. University of Melbourne

Figura 4.7 Microscopio electrónico de barrido.

Para llevar a cabo un análisis de las características morfológicas de los materiales en estudio, las muestras sólidas fueron recubiertas con una película de Au con el objetivo de asegurar la conductividad de los especímenes. Por otra parte, el análisis por EDX se llevó a cabo en muestras acondicionadas previamente para el ensayo, las cuales fueron embebidas en una resina epóxica, posteriormente pulidas y recubiertas con una delgada película de grafito en la superficie con la finalidad de mejorar la precisión del detector.

4.3.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) en dispersiones acuosas de humo de sílice sometidas al tratamiento de sonicación. Un gramo de la dispersión acuosa de humo de sílice fue diluida en 100 g de agua destilada: Se tomó una gota de esta solución y se colocó en una rejilla de carbono, la cual posteriormente se secó a temperatura ambiente para ser observada en el microscopio. La muestra fue evaluada hasta 45000 aumentos en un microscopio Philips SM10 con una corriente máxima de 100 kV.

4.3.5. Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por Infrarrojo, se realizó en un espectrómetro Mattson Genesis II FTIR™ de la Universitat Politècnica de València (Figura 4.8) en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas a través del método por dilución con KBr, con una relación muestra/KBr de 1:100. Los datos recolectados fueron analizados mediante el software WinFIRST™, Macros and ApPro™.



Figura 4.8 Espectrómetro de Infrarrojo Mattson Genesis II.

4.3.6. Florescencia de Rayos X (XRF)

Se empleó un espectrómetro secuencial de rayos X Philips MAGIX PRO, modelo PW2400 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de la Universidad de Alicante (Figura 4.9). El equipo está constituido por un espectrómetro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del equipo son controlados por microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad.



Figura 4.9 Espectrómetro de rayos X Philips MAGIX PRO, modelo PW2400

4.3.7. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Gracias a la colaboración con la Universidad de Melbourne se realiza el análisis de resonancia magnética nuclear en estado sólido con núcleos de silicio y aluminio (^{29}Si - ^{27}Al - MAS-NMR) en un espectrómetro Varian Direct Drive VNMRS-600 de 14,1 T (Figura 4.10) con la utilización de rotores de zirconio de 4 mm y una velocidad de giro $\nu_R=10,0$ kHz. Los experimentos de ^{29}Si -NMR fueron adquiridos usando un pulso de $2,5 \mu\text{s}$ y un tiempo de relajación de 30 s y 5500 scans. Por su parte, los experimentos de ^{27}Al -NMR fueron adquiridos con un pulso de $0,5 \mu\text{s}$ para asegurar la confiabilidad de las intensidades observadas para los sitios de transición central en el ^{27}Al con diferentes acoplamientos cuadripolares. Los cambios químicos de ^{29}Si y ^{27}Al son referenciados con muestras externas de tetrametil silano (TMS) y una solución acuosa 1,0 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.



Figura 4.10 Resonancia Magnética Nuclear

4.4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

En la Figura 4.11 se aprecia, de manera general, el esquema del programa experimental llevado a cabo en el presente proyecto. La metodología desarrollada está dividida en tres secciones: (1) Selección y caracterización de las adiciones activas de SiO_2 . En esta sección se llevo a cabo la caracterización fisico-química de las materias primas empleadas en el presente estudio. (2) Sistemas tradicionales de cemento Pórtland: A lo largo de esta etapa experimental se evaluó el efecto de la incorporación de las adiciones activas de sílice sobre las características microestructurales, así como el comportamiento mecánico en conglomerantes basados en cemento Pórtland (OPC). Paralelamente, se evaluó la eficacia de la aplicación de un tratamiento de sonicación a diversas fuentes de sílice con el propósito de incrementar su reactividad a través de una mayor dispersión de las micropartículas. (3) Sistemas de Activación alcalina: Se evaluó la eficacia de activadores alcalinos alternativos basados en diferentes

Erich Rodríguez

fuentes de SiO₂ sobre las características microestructurales y propiedades fisico-mecánicas de sistemas geopoliméricos de ceniza volante.

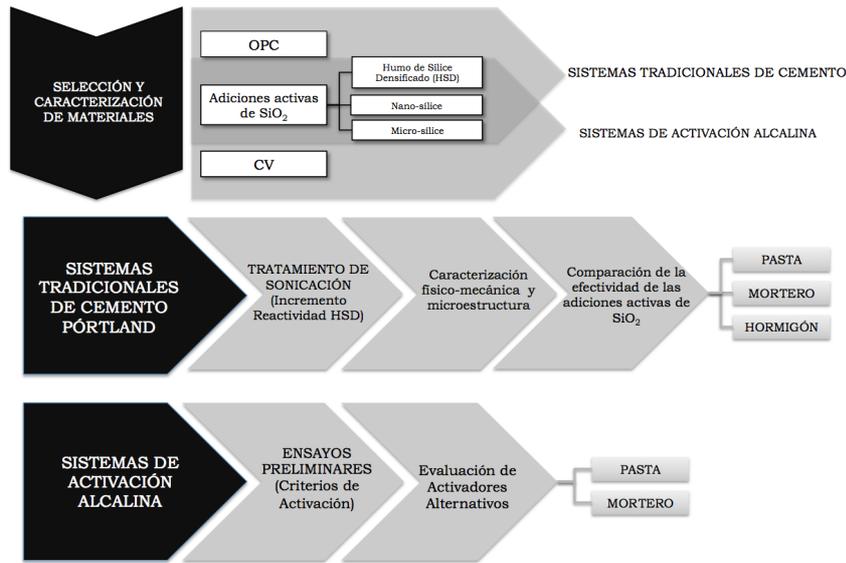


Figura 4.11 Esquema general del programa experimental

4.4.1. Selección y Caracterización de Materiales

En base a la Figura 4.11, se aprecia que los materiales empleados en el presente estudio pueden ser clasificados en dos grupos: Materiales empleados en la producción de sistemas de cemento Pórtland y materias primas para la fabricación de sistemas no convencionales de activación alcalina con cenizas volantes. Cabe resaltar que en ambos sistemas, se evaluó la eficacia de la incorporación de compuestos activos de SiO₂ de diferente naturaleza y diferente distribución de tamaño de partícula.

A. Adiciones Activas de SiO₂

Como fuentes activas de SiO₂ se emplearon cinco muestras de humo de sílice comercialmente disponibles, de diferente origen y grado de densificación. En la Tabla 4.2 se lista las características físico-químicas de las muestras empleadas.

Tabla 4.2 Especificaciones físico-químicas de los humos de Sílice.

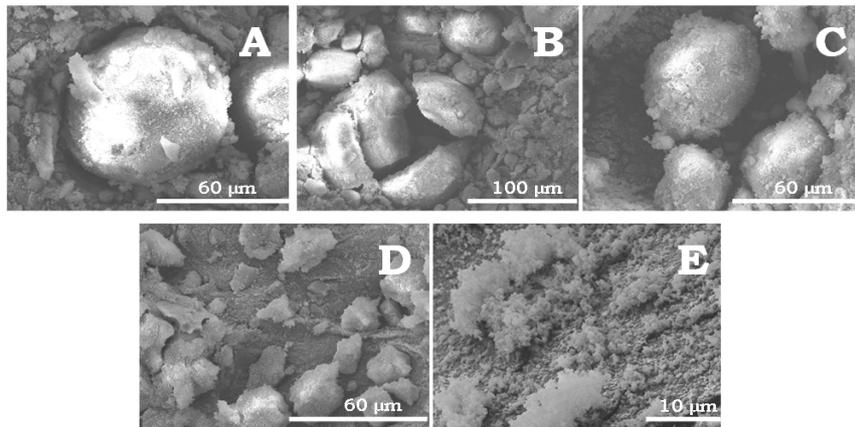
	DSF-F	DSF-SK	DSF-ELK	NDSF-F	NDSF-ELK
SiO ₂	90,77	95,51	95,8	88,75	96,30
Al ₂ O ₃	0,46	0,44	0,31	0,47	1,05
Fe ₂ O ₃	4,56	0,08	0,14	5,90	0,16
CaO	0,78	0,70	0,38	0,81	0,38
MgO	0,23	0,23	0,10	0,24	0,43
SO ₃	0,02	0,01	0,02	0,02	0,18
K ₂ O	0,37	0,41	0,24	0,41	1,09
Na ₂ O	0,21	0,11	0,08	0,23	0,20
LOI (950°C)	3,43	3,15	3,85	4,03	2,10
Tamaño medio de partícula [4,3] (µm)	170,2	174,8	82,5	35,0	56,5
Superficie específica (m ² /kg)*	27,0	41,8	152,0	328,0	281,0
Peso específico (kg/m ³)	2260	2250	2230	2260	2270
Proveedor	Ferro-atlántica	SIKA	ELKEM	Ferro-atlántica	ELKEM
Nombre Comercial	Humo Sílice densificado	Sikacrete 950DP	Microsilica Grade 940D	Humo de Sílice No-densificado	Microsilica Grade 940U

*Determinada a partir de los resultados en ADL.

En la Figura 4.12A, B y C se muestra las imágenes obtenidas a través de microscopia electrónica de barrido de los humos de sílice densificados (DSF-F, DSF-SK y DSF-ELK) en las cuales se puede apreciar que estos materiales están constituidos por un gran volumen de partículas aglomeradas de formas irregulares con tamaños

Erich Rodríguez

superiores a las 100 μm . Los humos de sílice comercialmente disponibles como “no densificados” (NDSF-F y NDSF-ELK) presentan sin embargo cierto grado de aglomeración, tal como se puede observar en Figura 4.12D y E.



A. DSF-F; B. DSF-SK; C. DSF-ELK; D. NDSF-F; E. NDSF-ELK

Figura 4.12 Aglomerados de partículas de los humos de sílice.

En la Figura 4.13 se muestra los difractogramas de rayos X para cada uno de los materiales en estudio, en el cual se aprecia la naturaleza amorfa debido a la desviación de la línea base en el rango 2θ comprendido entre 15° y 30° . No obstante, se identificó la presencia de cuarzo (Q) (powder diffraction file, PDF# 00-046-1045).

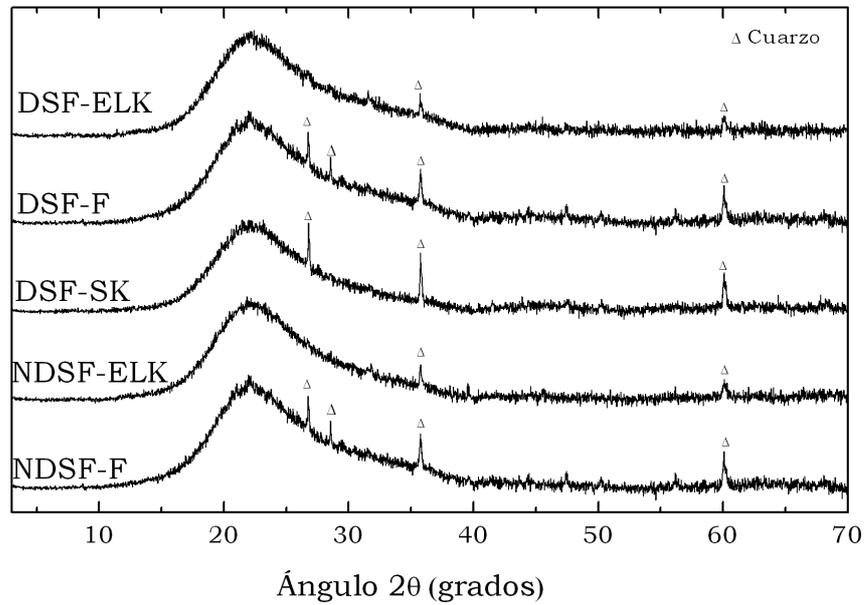


Figura 4.13 Difracción de rayos X de los diferentes tipos de humo de sílice

Fueron utilizados otros compuestos de SiO_2 de mayor superficie específica como adiciones activas. La Tabla 4.3 lista las especificaciones técnicas de estos materiales, donde MS corresponde a una micro-sílice de Nyacol Nano-Technologies Inc y CDS corresponde a una dispersión acuosa de ácido silícico de H.C. Starck High Tech. Materials donde 100 y 300 hace referencia a su superficie específica.

Tabla 4.3 Especificaciones técnicas de las nano-adiciones (CDS) y la microsilica (MS)

	Dispersión Coloidal		Microsilica
	CDS-100	CDS-300	MS
SiO ₂	99,40	99,40	93,56
Al ₂ O ₃	--	0,075	--
Fe ₂ O ₃	--	--	0,39
CaO	--	--	0,22
MgO	--	--	0,13
SO ₃	--	--	0,30
K ₂ O	--	--	0,02
Na ₂ O	--	0,45	0,62
Cr ₂ O ₅	--	--	0,04
MnO	--	--	0,01
P ₂ O ₅	--	--	0,13
TiO ₂	--	--	0,02
LOI (950°C)	nd	nd	4,46
Tamaño medio de partícula [4,3] (µm)	~0,03*	~0,009*	5,44
Superficie específica (m ² /kg)*	~100000*	~300000*	51400
Peso específico (kg/m ³)	1345*	1210*	2080
Viscosidad (cp)	Max. 15*	Max. 7*	--
pH	10	10	--
Solidos en Concentración (%)	49,6	35,7	--
Apariencia	Lechosa	Ligeramente Turbio	Polvo blanco

*Valores tomados de las fichas técnicas suministradas por los proveedores.

La Figura 4.14 muestra las características morfológicas de la microsilica (MS) y las nanoadiciones; en ella cual se puede apreciar que las partículas de MS presentan una forma heterogénea y angular. Por el contrario, CDS-100 y CDS-300 exhiben morfologías esféricas

con tamaños inferiores a 100 nm, según el análisis de imagen obtenido por TEM.

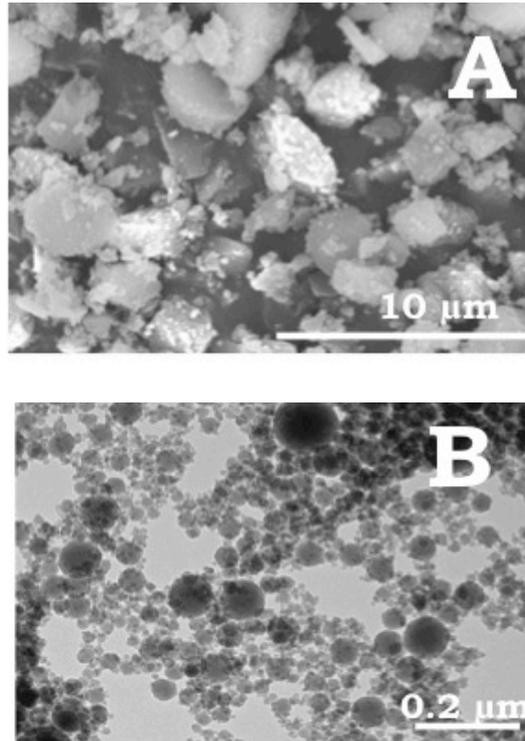


Figura 4.14 Microfotografías de las nanoadiciones A. Microsilica y B. CDS-100

B. Cemento Pórtland

Los sistemas conglomerantes tradicionales fueron preparados con dos tipos de cemento Pórtland; CEM I-52.5R y CEM I-42.5AL, cuya composición química y algunas propiedades físicas son listadas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Cementos Pórtland empleados en la preparación de los sistemas conglomerantes tradicionales

	CEM I-52.5R	CEM I-42.5 AL
SiO ₂	19,97	16,46
Al ₂ O ₃	4,94	4,07
Fe ₂ O ₃	3,13	3,12
CaO	63,0	62,50
MgO	1,61	1,37
SO ₃	3,69	3,14
K ₂ O	0,89	1,14
Na ₂ O	0,35	0,43
P ₂ O ₅	--	0,18
TiO ₂	--	0,31
MnO	--	0,33
PF (950°)	2,42	6,97
Peso específico (kg/m ³)	3140	3080
Tamaño medio de partícula [4,3] (µm)	15,01	16,89

C. Ceniza Volante

Los sistemas de activación alcalina se obtienen a partir de una mezcla en óptimas proporciones de un activador alcalino y una fuente de aluminosilicato para dar lugar una serie de reacciones químicas que permiten obtener un producto rígido y con características cementantes [3]. Por tanto, aquellos minerales con un elevado contenido de sílice y/o alúmina en estado amorfo presentan una elevada reactividad y son potencialmente útiles para ser empleados como materia prima en la producción de sistemas de activación alcalina [4]. Entre estos materiales se incluyen desechos industriales (cenizas volantes y diferentes tipos de escorias) y minerales naturales (arcillas) ricos en aluminosilicatos. Diversas investigaciones han evaluado el efecto de la naturaleza, tipo, propiedades físicas y composición química de diversos minerales o subproductos industriales para ser empleados como fuentes primarias en la producción de sistemas geopoliméricos

Erich Rodríguez

[5-9]. En base a lo anterior, en el presente trabajo se empleó como fuente de aluminosilicato para la producción de sistemas de activación alcalina, una ceniza volante proveniente de la central Termoeléctrica de Andorra en Teruel, con un peso específico de 2520 kg/m³ y cuya composición química es la mostrada en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Composición química de la ceniza volante

Compuesto	
SiO ₂	39,66
Al ₂ O ₃	25,52
Fe ₂ O ₃	15,69
CaO	10,44
MgO	1,52
SO ₃	2,03
K ₂ O	1,40
Na ₂ O	0,72
TiO ₂	0,93
P ₂ O ₅	0,41
Perdida al fuego (950°C)	1,66

El grado de reactividad de la ceniza volante se incrementó a través de un tratamiento de molienda, en base a resultados previos obtenidos por el grupo de investigación [10]. De igual manera, existen otros estudios que discuten que sistemas de activación alcalina producidos con fuentes primarias sometidas previamente a moliendas de alto impacto presentan un mejor desempeño mecánico frente a sistemas constituidos con materiales sin ningún tipo de tratamiento. Por tanto, se llevó a cabo el tratamiento mecánico de 450 g de FA en un molino de bolas Mill2 de Gabbrielli, con la utilización 98 bolas de alúmina durante un periodo de 40 minutos. El tratamiento permitió reducir el tamaño medio de partícula de 44,98 μm a 15,94 μm (ver Figura 4.15), así como la destrucción de la morfología esférica característica de la ceniza volante, especialmente para partículas de gran tamaño, tal como se muestra en la Figura 4.16 A y B.

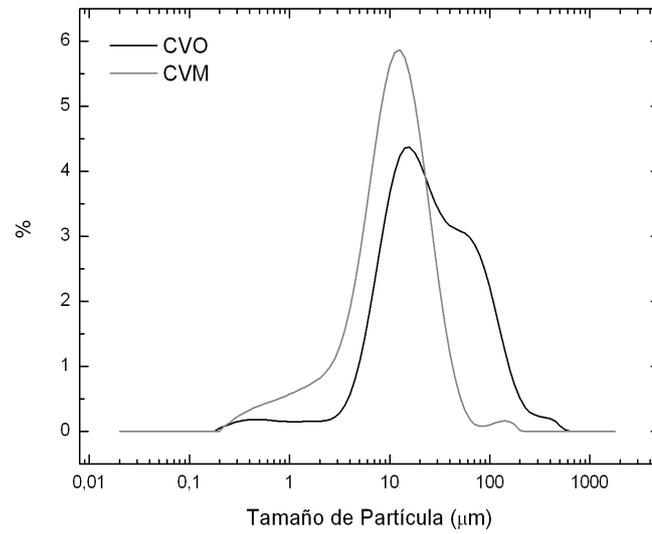


Figura 4.15 Efecto del tratamiento de molienda sobre la distribución de tamaño de partícula en la ceniza volante CVO: Ceniza volante original sin tratamiento. CVM: Ceniza Volante Molida

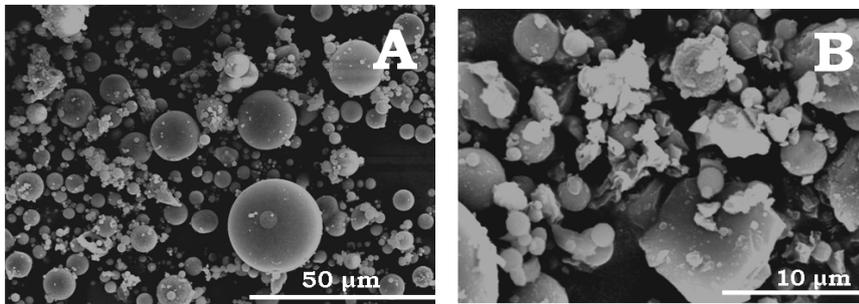


Figura 4.16 Cambio de la morfología de las partículas de ceniza volante como consecuencia del tratamiento de molienda.

El difractograma de rayos X de la ceniza volante (Figura 4.17) revela la presencia de fases cristalinas como el cuarzo (SiO_2 ; PDF) #00-046-

Erich Rodríguez

1045), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; PDF# 00-015-0776) y fases ricas en Fe, tales como hematita (Fe_2O_3 ; PDF# 00-033-0664), silicato de hierro ($\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$; PDF# 00-022-1118) y algunos spinelas de ferrita (magnetita - Fe_3O_4 ; PDF#00-019-0629, con y sin sustitución de elementos, tales como Mg y Al sobre sitios Fe^{2+} y Fe^{3+}). La presencia de estas fases son coherentes con el alto contenido de hierro en la ceniza volante y ha sido observado en otras cenizas [11-13].

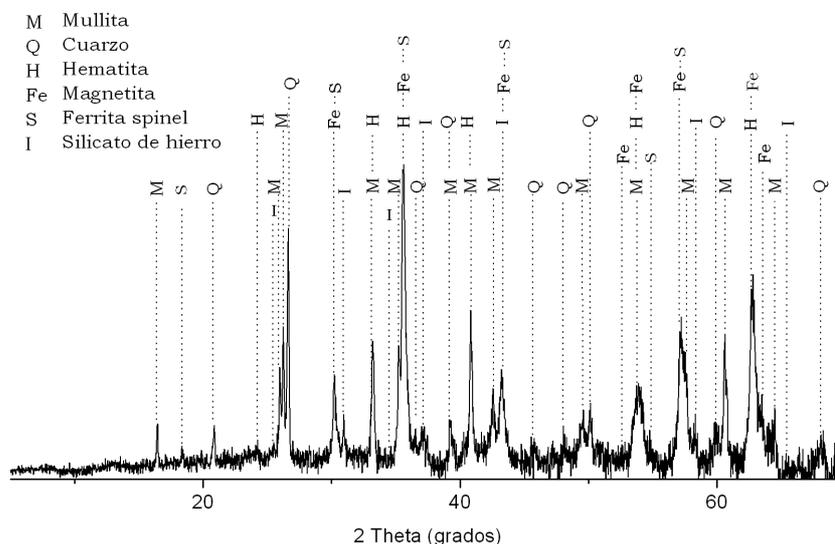


Figura 4.17 Difracción de rayos X de la ceniza volante

En la Figura 4.18 se muestra el espectro infrarrojo (FTIR) de la ceniza volante, en el cual se puede apreciar una banda centrada entre 1300 y 800 cm^{-1} correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T, donde T hace referencia a Si o Al. Esta banda está centrada a 1080 cm^{-1} atribuido a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si, los cuales están relacionados también con las bandas de tensión simétrica y doblado a 810 y 471 cm^{-1} , respectivamente. La señal ubicada a 555

cm^{-1} está asociada a aluminio octaédrico presente en la mullita, que fue previamente identificado mediante XRD.

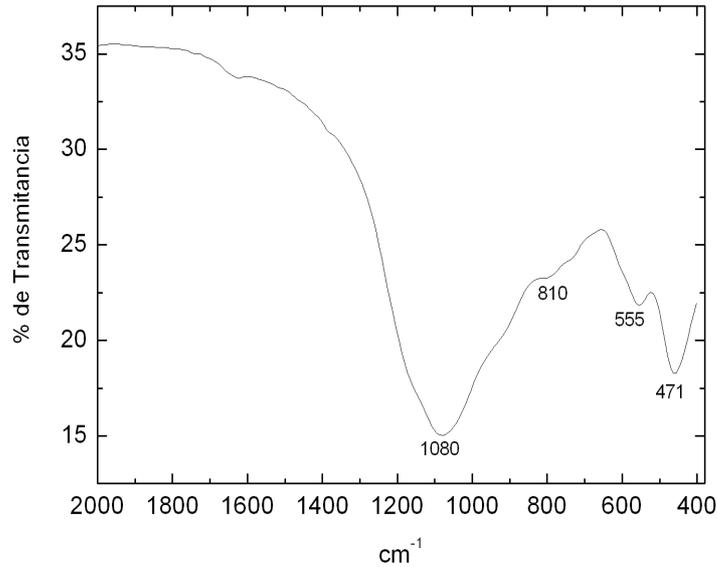


Figura 4.18 Espectro Infrarrojo de la ceniza volante

D. Áridos para la fabricación de Hormigones

Para la fabricación de los hormigones se empleó diferentes áridos gruesos de naturaleza caliza con una distribución granulométrica comprendida entre 20 y 4 mm (Tabla 4.6). Como árido fino se emplearon arenas de naturaleza silicea y una arena machacada de naturaleza caliza.

Tabla 4.6 Distribución granulométrica y características físicas de los áridos empleados en la fabricación de hormigones.

Tamiz	% Pasa			
	Arido Grueso		Arena	
	20 - 12 mm	12 - 7 mm	Silícea	Caliza
20	100	100	100	100
16	82,99	100	100	100
12.5	37,80	100	100	100
10	8,84	78,42	100	100
8	7,81	41,94	100	100
4	10,46	14,52	100	100
2	2,17	1,16	98,2	68,76
1	1,88	1,14	90,3	43,94
0.5	1,72	1,12	66,5	29,20
0.25	1,58	1,11	23,5	20,65
0.125	1,12	1,07	4,70	14,97
0.063	1,06	1,06	0,50	8,38
Densidad (kg/m ³)	2350	2590	2680	2600
% de Absorción	1,07	1,95	0,17	1,33

4.5. PROGRAMA EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE SISTEMAS TRADICIONALES DE CEMENTO PORTLAND

En los sistemas convencionales de cemento Pórtland se evaluó la eficacia del humo de sílice como adición puzolánica, así como el efecto que tiene la aplicación de un tratamiento de sonicación sobre el grado de reactividad. Se emplearon cinco tipos de humo de sílice de diferente origen (Tabla 4.2) que posteriormente fueron sometidos a tratamientos de sonicación. La eficacia de este tratamiento fue evaluada inicialmente mediante análisis de difracción láser (ADL) para determinar su distribución de tamaño de partícula y posteriormente a través de (1) estudios microestructurales en pastas, (2) valoración del desempeño mecánico en morteros y (3) el efecto en la producción de hormigones tradicionales y de elevada resistencia. Complementariamente, se realizó una comparación del grado de

Erich Rodríguez

reactividad del humo de sílice (densificado, no densificado y el obtenido después del tratamiento de sonicación) con otros micro- y nano-adiciones de SiO_2 (Tabla 4.3) a través de estudios microestructurales y evaluación de algunas propiedades de durabilidad. En la Figura 4.19 se muestra de manera general el esquema de la metodología experimental desarrollada.



Figura 4.19 Esquema del programa experimental desarrollado en el estudio de sistemas tradicionales de cemento Pórtland

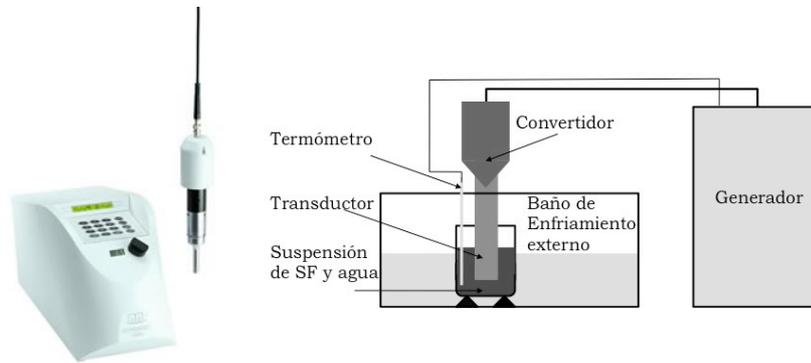
4.5.1. Activación del Humo de Sílice mediante tratamientos de Sonicación

La presencia de aglomerados en el humo de sílice trae consigo una disminución en el área superficial del material y con ello una disminución en el grado de reactividad. No obstante, la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos al humo de sílice densificado,

comercialmente disponible en el mercado, permite romper y disgregar los aglomerados para obtener un material con un elevado contenido de partículas sub-micrométricas y de mayor reactividad [10,14]. En base a lo anterior, se evaluó la efectividad del tratamiento de sonicación del humo de sílice y su efecto cuando es utilizado como adición puzolánica en sistemas de cemento Pórtland.

En el presente proyecto se empleó un dispositivo de ultrasonidos a escala de laboratorio (sistema 1) para el tratamiento de pequeñas muestras de humo de sílice en la producción de pastas o morteros y un dispositivo de escala semi-industrial (sistema 2) para el tratamiento de mayores volúmenes de material (≥ 4 L de dispersión acuosa de HS) y su posterior incorporación a mezclas de hormigón.

Sistema 1: Se empleó un Sonicator 3000 de MISONIX con una potencia máxima de 600 W, una frecuencia de 20 kHz y una amplitud de hasta 120 μm (Figura 4.20A). El tratamiento de sonicación fue llevado a cabo en una suspensión de humo de sílice con agua a una relación HS/agua comprendidas entre 0,20 y 0,40. Se empleó un baño de enfriamiento externo con el propósito de controlar el calentamiento de la suspensión a temperaturas superiores a 40 °C y evitar la posible pérdida de agua por evaporación (Figura 4.20B). La aplicación del tratamiento se realizó en base a diferentes parámetros de estudio, donde el tiempo de sonicación, relación HS/agua, volumen de material a sonicar y tipo de suspensión fueron los factores de interés. Posteriormente se determinó la distribución de tamaño de partícula del material sonicado a través de ADL. Así mismo el material obtenido fue empleado en la elaboración de pastas o morteros.



A. Sonicator 3000

B. Esquema del sistema 1 de sonicación

Figura 4.20 Tratamiento de Sonicación Sistema MISONIX

Sistema 2: Se empleó un sonicador GmbH UIP 4000 de Hielscher Ultrasonics Tech (Figura 4.21), cuyas especificaciones técnicas son listadas en la Tabla 4.7.



Figura 4.21 Sistema de Sonicación 2. GMBH UIP 4000

Erich Rodríguez

El tratamiento de sonicación fue llevado a cabo en un sistema cíclico como se muestra en la Figura 4.22. Las suspensiones de SF/agua con relaciones comprendidas entre 0,20 y 0,50 fueron vertidas en un recipiente troncocónico con agitación, el cual se encontraba acoplado a un sistema neumático para la recirculación de la suspensión a través del equipo. El caudal fue regulado por medio de una válvula que controlaba la potencia de la bomba, así como los valores de presión interna en el interior de la cámara de sonicación. Complementariamente, se acopló un sistema de refrigeración al sistema de recirculación, con el propósito de evitar el sobrecalentamiento de la disolución y a posible pérdida de agua por evaporación.

Tabla 4.7 Especificaciones técnicas del sistema 2 de sonicación

Fuente de Alimentación	3x380-400 VAC, 50/60 Hz
Fusibles	16 A
Potencia Efectiva	4000 W
Eficiencia	>85%
Rango del Control de Frecuencia	19,6 – 20,3 kHz
Rango de temperatura del medio	20 – 90 °C
Seguridad de Operación	Protección Permanente
Temperatura de Operación	5 – 40 °C

Se determinó la eficacia del tratamiento de sonicación en el sistema 2 en una suspensión de humo de sílice a través del cambio en la distribución de tamaño de partícula. Para ello se llevó a cabo estudios preliminares, donde se evaluó el efecto de: 1) La presión en la cámara de sonicación; 2) la amplitud; 3) la relación HS/agua en la suspensión 4) el volumen de suspensión a sonicar, y 5) el tiempo de tratamiento.

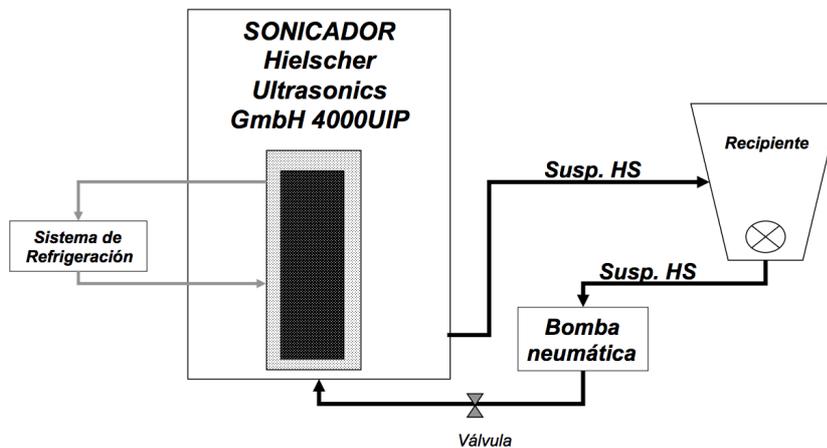


Figura 4.22 Diagrama del sistema 2 de sonicación

Una vez identificados los factores y las condiciones óptimas para el tratamiento de sonicación tanto en el Sistema 1, como en el Sistema 2, se procedió a evaluar el efecto de la incorporación de humo de sílice sonicado (HSS) sobre el desarrollo microestructural y desempeño mecánico en conglomerantes basados en cemento Pórtland.

4.5.2. Evaluación del humo de sílice sonicado como adición activa en conglomerantes tradicionales basados en cemento Pórtland.

La efectividad del tratamiento de sonicación aplicado al humo de sílice fue evaluada a través del efecto en el grado de reactividad del material cuando es incorporado al cemento como adición puzolánica en pastas, morteros y hormigón.

- A. *Estudios microestructurales:* Se prepararon pastas control, así como pastas adicionadas con humo de sílice densificado (DSF) y sonicado (SSF) con el objetivo de llevar a cabo un seguimiento de la reacción puzolánica a través de análisis termogravimétrico y

difracción de rayos X. Adicionalmente, el estudio estructural de pastas adicionadas con el humo de sílice sonicado, así como los materiales de referencia se complementó con resonancia magnética nuclear (^{29}Si ^{27}Al -MAS NMR) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS).

- B. *Eficacia del DSF en morteros*: Se evaluó la eficacia de los humos de sílice sin sonicar (DSF) y sonicado (SSF) sobre la resistencia a compresión en morteros. Simultáneamente se estudio el efecto de la relación árido/conglomerante.
- C. Incorporación del HSS en hormigones: Se diseñaron y elaboraron amasadas de hormigón convencional y de alta resistencia adicionados con humo de sílice densificado y sonicado. Se determinó su eficacia a través de la resistencia a compresión a diferentes edades de curado.

4.5.3. Comparación de la eficacia del Humo de Sílice Densificado y Humo de Sílice Sonicado con micro- y nanoadiciones basadas en SiO_2 .

En base a los resultados obtenidos en la anterior etapa experimental, se eligió el humo de sílice densificado que presentó el mayor grado de reactividad y fue sometido a un tratamiento de sonicación. La efectividad de este humo de sílice posteriormente al tratamiento, así como en su estado original (densificado), fue comparado frente a otros tipos de adiciones basadas en SiO_2 , tales como microsilice (MS) y dos nano-silices (CDS-100 y CDS-300), cuyas especificaciones fueron listadas en la Tabla 4.3. El estudio se basó en una caracterización microestructural en pastas a través de análisis termogravimétrico (TGA/DTG) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS). Adicionalmente, se produjeron morteros adicionados con dichas fuentes activas de SiO_2 y se determinó su resistencia a compresión, así como su distribución de tamaño de poros mediante porosimetría de mercurio. También se evaluaron aspectos directamente relacionados con la durabilidad como el ataque químico por la exposición a cloruro

amónico (NH_4Cl), la resistencia a la carbonatación y el comportamiento de ciclos de hielo-deshielo en algunos de los morteros.

4.6. PROGRAMA EXPERIMENTAL EN EL ESTUDIO DE SISTEMAS DE CENIZA VOLANTE ACTIVADA ALCALINAMENTE.

La evaluación de los sistemas no convencionales de activación alcalina se basó fundamentalmente en la valoración y utilización de las adiciones activas de SiO_2 como activadores alcalinos alternativos en lugar de utilizar Na_2SiO_3 que generalmente es empleado en estos sistemas [3]. Como activadores alcalinos se empleó hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio de grado analítico suministrado por PRS Panreac Química SAU y cuyas composiciones son listadas en la Tabla 4.8. También se utilizó silicato de sodio y de potasio como reactivo de referencia cuya composición se lista también en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Composición química del hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH) y el silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Componente	%			
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	NaOH	KOH
Na_2O	--	8,7	--	--
K_2O	10,5	--	--	--
SiO_2	23,0	28,7	--	--
H_2O	66,5	62,4	--	--
NaOH			$\geq 98,00$	--
KOH			--	$\geq 85,00$
Carbonatos (como Na_2CO_3 o K_2CO_3)	$\leq 0,005$	$\leq 0,005$	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$
Compuestos nitrogenados	--	--	$\leq 0,002$	--
Cl	--	--	$\leq 0,005$	$\leq 0,005$
PO_4	--	--	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$
SO_4	--	--	$\leq 0,005$	$\leq 0,005$
Al	--	--	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$
Fe	--	--	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$

De esta manera el estudio fue desarrollado a través de dos etapas:

(1) Estudios preliminares: Se realizó un ajuste de las condiciones de activación de la ceniza volante a partir del efecto del contenido de sílice en el activador alcalino (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), sobre el desempeño mecánico y características micro-estructurales del producto final obtenido. Cabe resaltar, que la metodología planteada en el desarrollo de este trabajo no buscó determinar las condiciones de curado óptimas de los sistemas de ceniza volante, pero si lograr un acercamiento en el desarrollo y entendimiento en este tipo de materiales y de esta manera llevar a cabo una comparación y valoración de nuevos activadores.

(2) Producción y valoración con activadores alcalinos alternativos: Los activadores alcalinos más empleados generalmente son el NaOH, Na_2SO_4 , waterglass, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, K_2SO_2 . Sin embargo, los activadores alcalinos constituidos con silicatos solubles o una fuente adicional de sílice pueden generar una estructura más compacta y de mayor estabilidad [3].

La búsqueda de nuevas tecnologías ha permitido el desarrollo y caracterización de sistemas geopoliméricos producidos a partir de diferentes activadores alcalinos, los cuales pueden estar constituidos por una gran variedad de fuentes de sílice [8]. Con base en lo anterior y en los resultados obtenidos en la etapa previamente descrita, se produjeron morteros de ceniza volante activada alcalinamente con activadores alcalinos basados en silicatos solubles (silicato de sodio o potasio) y con fuentes alternativas de sílice, tales como: microsílíce (MS), nano-sílíce con diferente superficie específica (CDS-100 y CDS-300) y humo de sílice de Elkem en su estado densificado (DSF) y cuyas características físico-químicas fueron mostradas en la Tabla 4.2 y Tabla 4.3. Complementariamente se evaluó el comportamiento en la utilización de un desecho agro-industrial como la ceniza de cascarilla de arroz, debido a sus excelentes propiedades como material puzolánico y su elevado contenido de sílice en estado amorfo cuando es obtenida bajo procesos de calcinación controlada [15, 16]. Estas fuentes de SiO_2 fueron modificadas químicamente por una solución caústica de sodio o potasio para obtener un activador alcalino con una

relación molar M_2O/SiO_2 de 1,16 (donde M corresponde al catión alcalino, Na o K).

La eficacia de los activadores alternativos fue valorada a partir de la producción y desempeño mecánico de morteros de ceniza volante activada alcalinamente, así como la evaluación de algunas características microestructurales.

Cabe resaltar que la descripción detallada de la dosificación de las materias primas en la producción de especímenes y el programa experimental en la aplicación de las técnicas instrumentales de caracterización, tanto en los sistemas tradicionales de OPC como en los no convencionales de ceniza volante, serán descritos con mayor detalle en los capítulos correspondientes.

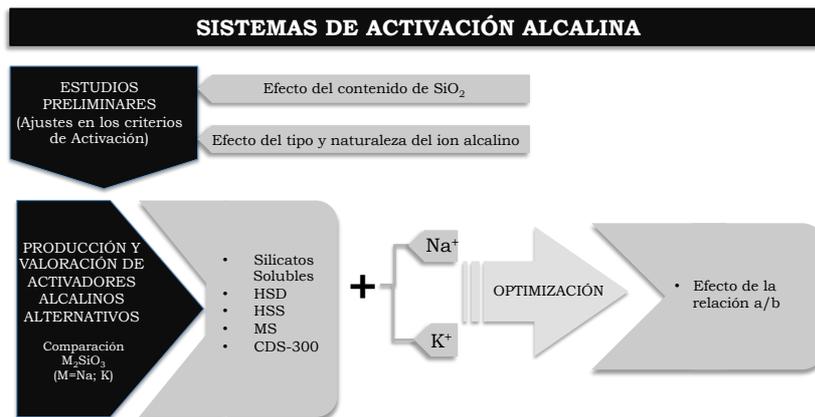


Figura 4.23 Esquema del programa experimental desarrollado en el estudio de sistemas de Activación Alcalina

4.7. BIBLIOGRAFIA

- 1 Washburn, E. 1921. Note on method of determining the distribution of pore sizes in porous materials Proceeding National Academy Science U.S.A. 7:115-116.
- 2 Paya, J., Monzó, Borrachero, M.V., Velázquez, S. 2003 Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. Cement and Concrete Research. 33:603-609.
- 3 Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2009 Geopolymers. Structure, processing properties and industrial applications, Cambridge: Woodhead Publishing.
- 4 Duxson, P., Provis, J.L. 2008. Designing Precursors for Geopolymer Cement. Journal of the American Ceramic Society. 91(12):3864-3869.
- 5 Xu, H. 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. International Journal of Mineral Processing, 59:247-266.
- 6 Fletcher, R., Mackenzie, K., Nicholson, C., Shimada, S. 2005. The composition range of aluminosilicate geopolymers. Journal of the European Ceramic Society. 25:1471-1477.
- 7 Yang, X., Ni, W., Zhang, X., Wang, Y. 2008. Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. 15:796-801.
- 8 Bernal, S.A, Rodríguez, E.D., Mejia de Gutiérrez, R., Provis, J.L., Delvasto, S. 2011. Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. Waste and Biomass Valorization 3(1):99-108.
- 9 Steveson, M., Sagoe-Crentsil, K. 2005. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Journal of Materials Science. 40:2023-2036.
- 10 Paya, J., Monó, J.M. Borrachero, M.V., Peris-Mora, E., González-López, E. 1996. Mechanical treatment of fly ashes part II: particle

- morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 26(2):225-235.
- 11 Winburn, R.S., Lerach, L.S., Mc-Carthy, J.C., Grier, D.G., Cathcart J.D. 2000. Quantification of ferrite spinel and hematite in fly ash magnetically enriched fractions. *Advance X-Ray Analysis*. 43:350-355.
 - 12 Vassileva, S.V., Menendez, R., Alvarez, D., Diaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M.R., 2003. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1 Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*. 83:1563-1583.
 - 13 Williams, R.P., van Riessen A. 2010. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymers production using XRF and XRD. *Fuel*. 89:3683-3692.
 - 14 Martínez-Velandia, D., Payá, J., Monzó, J.M., Borrachero, M.V. 2008. Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication. *Advances in Cement Research*. 20(1):129-135.
 - 15 Nehdi, M., Duquette, J., Damatty, E.I., 2003. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*. 33(8):1203-1210.
 - 16 Yu, Q., Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, S., Isojima, Y. 1999. Reaction between rice husk ash and Ca(OH)_2 solution and the nature of its product. *Cement and Concrete Research*. 29(1):37-43.

Resultados y Discusión

Capítulo 5

Incremento del Grado de Reactividad del Humo de Sílice mediante Tratamientos de Sonicación. Estudios Microestructurales

La utilización de desechos o subproductos industriales como adiciones minerales en sistemas de cemento Pórtland (OPC) ha sido estudiada extensivamente por una gran variedad de investigadores. Cuando estos materiales presentan determinadas características fisicoquímicas y son incorporados en óptimas condiciones a mezclas de OPC pueden tener un efecto positivo sobre algunas de las propiedades, reológicas, físicas, mecánicas y/o de durabilidad. Entre los materiales basados en SiO_2 se destaca la microsílíce, donde el humo de sílice densificado (DSF) es el material más comúnmente usado como adición activa en la producción de hormigones de elevadas prestaciones. Sin embargo, la efectividad y desempeño de la utilización del humo de sílice aún no está del todo clara, debido a que existen controversias relacionadas con la influencia negativa, que el grado de densificación del humo de sílice puede tener en el mejoramiento de las resistencias mecánicas, así como en las propiedades reológicas en estado fresco.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de cinco tipos de humo de sílice provenientes de diferentes proveedores, así como el efecto de la aplicación de un tratamiento de

sonicación sobre la eficacia y grado de reactividad puzolánica de este material. Con los resultados obtenidos, se seleccionó el material de mayor reactividad y se llevó a cabo un ajuste en la aplicación del tratamiento de sonicación, con el objeto de obtener materiales con diferentes contenidos de partículas de tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$. Complementariamente, se llevó a cabo una comparación del humo de sílice densificado con el obtenido después del tratamiento de sonicación, frente a otras adiciones minerales basadas en SiO_2 . El estudio se realizó mediante la caracterización micro-estructural, física y mecánica en pastas y morteros de cemento Pórtland.

5.1. COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE SONICACIÓN EN DIFERENTES TIPO DE HUMO DE SÍLICE

5.1.1. Metodología Experimental

Se evaluó la eficacia de diferentes tipos de humo de sílice provenientes de diversos proveedores cuyas características fisicoquímicas han sido listadas anteriormente en la tabla 4.2. El tratamiento de sonicación fue realizado con un sonicador S-3000 de MISONIX (sección 4.5.1) teniendo en cuenta resultados previos obtenidos en anteriores investigaciones del grupo [1, 2]. De esta manera se preparó una dispersión acuosa constituida por 5,0 g de humo de sílice en su estado densificado y 20,0 g de agua, la cual fue sonicada durante un intervalo de 10 minutos. El incremento de la temperatura de la suspensión fue controlada a través de un baño de enfriamiento externo. La dispersión acuosa de humo de sílice obtenida después del tratamiento de sonicación fue mezclada con 45 g de cemento CEM-I 52,5R (tabla 4.3), de forma que la relación a/b fue de 0,40 y el contenido de humo de sílice en el conglomerante fue de un 10% en peso. Los resultados obtenidos se compararon con patrones en los que el humo de sílice no había sido sonicado, con el objeto de evaluar la eficacia de este tratamiento. Las pastas en estado fresco fueron vertidas en recipientes plásticos, sellados herméticamente, curados en una cámara húmeda a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y a una humedad relativa del 90%. Como material de referencia

se produjo una pasta con solo cemento Pórtland sin la incorporación de ninguna adición como material de referencia.

El efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución de tamaño de partícula fue determinada usando análisis de difracción láser (ver apartado 4.2.1). Las medidas de tamaño de partícula fueron llevadas a cabo sin la utilización de agentes floculantes ni la aplicación de alguna energía adicional de dispersión. Para el análisis de los resultados se empleó un índice de reflexión y de absorción de 1,52 y 0,10, respectivamente, así como valores residuales inferiores al 1%. Complementariamente se determinó el potencial zeta (ver apartado 4.2.2) de las disoluciones antes y después del tratamiento de sonicación. Cada una de las disoluciones fueron previamente diluidas con agua destilada e inyectadas en la celda electroforética. Por otra parte, las disoluciones de humo de sílice densificado (DSF) y humo de sílice sonicado (SSF) fueron observadas a través de microscopía de transmisión (TEM, apartado 4.1.8).

Con las pastas producidas se llevo a cabo un estudio micro-estructural mediante termogravimetría a edades de curado de 1, 3, 7, 14 y 28 días. Las muestras fueron sometidas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. hasta 600 °C en atmosfera de nitrógeno seco (apartado 4.3.1). Muestras de 28 días de curado fueron observadas y analizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS).

5.1.2. Resultados y Discusión

5.1.2.1. Eficacia del Tratamiento de Sonicación en Humos de Sílice

Análisis por Difracción Láser:

El cambio en la distribución de tamaño de partícula como consecuencia del tratamiento de sonicación a los distintos tipos de humo de sílice en estudio es mostrado en la Figura 5.1., donde SSF hace referencia al humo de sílice sonicado (SSF-ELK; SSF-F y SSF-SK) y SNSF corresponde al humo de sílice no densificado (NDSF-ELK y NDSF-F) sometido al tratamiento de sonicación.

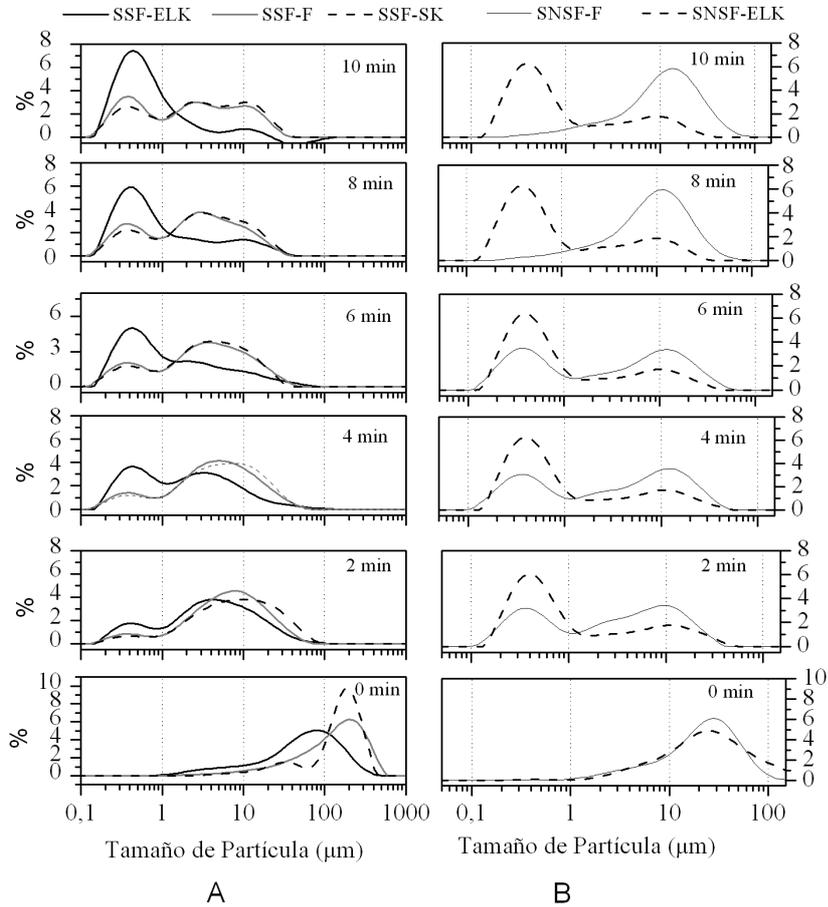


Figura 5.1 Efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución del tamaño de partícula A. Muestras de SSF B. Muestras SNSF.

En la parte inferior de la Figura 5.1 se muestra la distribución granulométrica original de los cinco tipos de humo de sílice (0 min), en la cual se observa que el volumen de partículas de menor tamaño fue incrementado después del tratamiento de sonicación, como consecuencia de la dispersión de los aglomerados. El tamaño medio de partícula del SSF-ELK a dos y diez minutos de tratamiento fue de 7,83

y 2,41 μm , respectivamente. De esta manera el tratamiento aplicado al humo de sílice densificado de Elkem (SSF-ELK) permitió reducir el tamaño medio de partícula por un factor de 34,2, comparado con el material original sin sonicar para un tratamiento de sonicación de diez minutos y por un factor de 10,5 para un tratamiento de dos minutos. El tratamiento de sonicación fue menos efectivo para los humos de sílice de Ferroatlántica y de Sika (DSF-F y DSF-SK, respectivamente), donde el cambio de la distribución de tamaño de partícula durante los primeros cuatro minutos fue considerablemente menor como consecuencia de un mayor grado de aglomeración. El tamaño medio de partícula de SSF-F y SSF-SK fue hasta dos veces mayor que el exhibido por SSF-ELK. Sin embargo, la aplicación de tratamientos mas prolongados no condujo a cambios significativos en la distribución de tamaño de partícula. Por otra parte, para el humo de sílice NDSF-ELK fue posible identificar un cambio pronunciado en los primeros dos minutos y sin embargo a mayores tiempos no se observó cambios significativos (Figura 5.1B). Por su parte el tratamiento de sonicación aplicado a NDSF-F condujo a un proceso consecutivo de desaglomeración y reaglomeración posterior.

En base a la distribución granulométrica de cada material tratado se determinaron los percentiles 10, 50 y 90% ($d(0.10)$; $d(0.50)$; y $d(0.90)$, respectivamente), permitiendo evaluar la efectividad del tratamiento de sonicación (Tabla 5.1).

SSF-ELK presentó el grado de aglomeración más bajo, mostrando que el 50% de las partículas presentaron tamaños menores a 1,2 μm solamente con cinco minutos de tratamiento. Para el SSF-F y SSF-SK se identificó un mayor volumen de aglomerados más resistentes que no fueron fácilmente disgregados durante el tratamiento. Por tanto, la eficiencia en la reducción de tamaño de partícula para SSF-F y SSF-SK después del tratamiento de sonicación fue significativamente menor frente a SSF-ELK (Tabla 5.1). Los valores de $d(0.50)$ para SNSF-ELK sonicado desde dos a diez minutos fue entre 0,60 y 0,65 μm y el valor de $d(0.10)$ fue de 0,26 μm . Por tanto, un máximo grado de desaglomeración puede ser obtenido fácilmente para NDSF-ELK con pocos minutos de sonicación. SNSF-F alcanzó su máximo grado de desaglomeración después de siete minutos de tratamiento, aunque con

tratamientos más prolongados podría producirse un proceso de reaglomeración posterior.

Tabla 5.1 Percentiles d(0.10); d(0.50) y d(0.90) de las distribución de tamaño de partícula para el SSF y SNSF.

Percentiles	Tiempo de Trat. (min)	SSF-ELK	SSF-F	SSF-SK	SNSF-ELK	SNSF-F
d(0.10)	2	0,47	1,09	1,38	0,65	0,29
	4	0,34	0,50	0,61	0,61	0,28
	6	0,30	0,38	0,41	0,60	0,28
	8	0,27	0,33	0,37	0,60	2,2
	10	0,32	0,31	0,34	0,60	2,32
d(0.50)	2	4,19	6,79	8,25	0,65	3,11
	4	1,83	4,68	5,31	0,61	3,88
	6	0,89	3,49	3,66	0,60	3,26
	8	0,68	2,66	3,17	0,60	10,19
	10	0,77	2,32	2,89	0,60	11,96
d(0.90)	2	19,34	23,59	33,22	14,25	16,39
	4	11,11	18,54	20,20	13,43	20,99
	6	10,66	15,50	14,52	11,90	21,19
	8	10,02	12,59	14,52	11,19	26,46
	10	7,53	14,19	16,18	10,35	31,47

La Figura 5.2 muestra el volumen de partículas sub-micrométricas (partículas con tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$) para cada muestra obtenidas durante el tratamiento. SSF-F y SSF-SK exhibieron un incremento lineal en el volumen de partículas sub-micrométricas con el tiempo de sonicación. El volumen de partículas sub-micrométricas más alto obtenido para SSF-F y SSF-SK fue de 36,2% y 29,8%, respectivamente, después de diez minutos de tratamiento. El máximo grado de desaglomeración se observó con un volumen de partículas entre 62% y 65% en SSF-ELK y SNSF-ELK después de ocho y dos minutos de tratamiento, respectivamente. Para NDSF-F se obtuvo un volumen de partículas sub-micrométricas entre 35% - 39% con

tratamientos de sonicación comprendidos entre dos y seis minutos. Sin embargo, el incremento en los tiempos del tratamiento a diez minutos produjo una reducción de un 3,5% en el volumen de partículas sub-micrométricas y se observó un proceso de reaglomeración. Este comportamiento podría ser atribuido a la reducción en las fuerzas electrostáticas, las cuales promueven la aglomeración y reducen la dispersión.

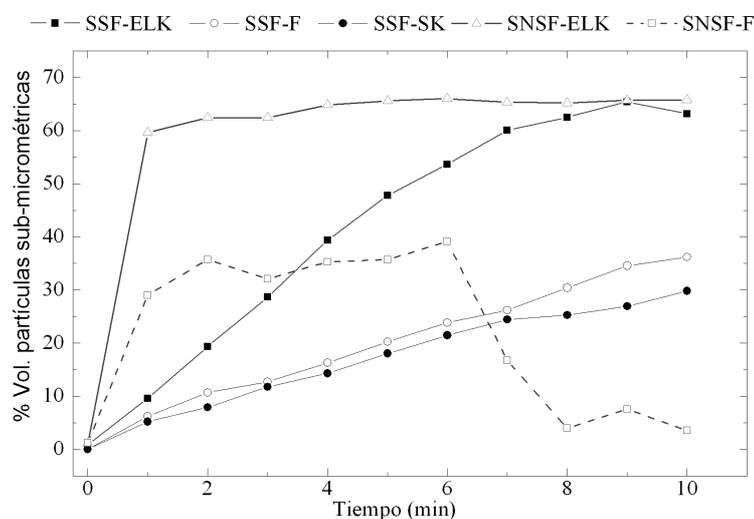


Figura 5.2 Efecto del tiempo de sonicación sobre el volumen de partículas sub-micrométricas

Potencial Zeta:

El potencial zeta es una propiedad relacionada con el potencial eléctrico estático de la “doble capa” en el límite entre la partícula y el electrolito (fluido). Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente gracias a sus características iónicas y de bipolaridad. El desarrollo de una red de carga eléctrica en la superficie de la partícula puede afectar la distribución de iones en una región interfacial vecina, y provocar un aumento de la concentración de iones de carga contraria a las partículas cerca de la superficie [3]. La película de líquido que rodea la partícula está constituida por dos

Erich Rodríguez

secciones: La capa interna donde los iones están fuertemente ligados a la partícula y un “outer layer” o capa difusiva, donde los iones están débilmente unidos a la partícula. El potencial zeta es un indicador de la estabilidad de este sistema coloidal. Si el potencial zeta de la suspensión presenta un valor negativo o positivo grande, las partículas tenderán a repelerse unas de otras y no habrá tendencia a la aglomeración de las partículas. Sin embargo, los valores de potencial zeta reducidos (o cercanos a cero) indican la ausencia de alguna fuerza que evite que las partículas se unan.

La Tabla 5.2 muestra los valores de potencial zeta determinados para las suspensiones de SSF-ELK, SNSF-ELK, SSF-F y SNSF-F después de dos y ocho minutos de sonicación. Los valores listados corresponden al promedio de tres mediciones de una suspensión de humo de sílice sonificado. Los valores de potencial zeta obtenidos son coherentes con el grado de dispersión de las partículas identificado previamente, así como la eficacia del tratamiento (Figura 5.1 y Figura 5.2).

Tabla 5.2 Potencia zeta y conductividad de las suspensiones sonicadas durante dos y ocho minutos

Tiempo de sonicación	Potencial Zeta (mV)	
	2 min	8 min
SSF-ELK	-16,2	-27,8
SNSF-ELK	-31,3	-27,6
SSF-F	-11,6	-15,0
SNSF-F	-25,7	-24,3

El valor de potencial zeta mas alto obtenido fue de -31,3 mV para la suspensión SNSF-ELK después de dos minutos de sonicación, la cual corresponde al más alto grado de desaglomeración con el menor tiempo de tratamiento. Así mismo, se observó una ligera reducción del potencial zeta después de ocho minutos. La efectividad del tratamiento es nuevamente identificada por los valores de potencial zeta, donde SSF-F con ocho minutos tiene un valor dos veces menor que el obtenido por SSF-ELK, mostrando una relación entre el contenido de partículas sub-micrométricas y la distribución de tamaño de partícula, debido al hecho de que la movilidad electroforética depende del tamaño

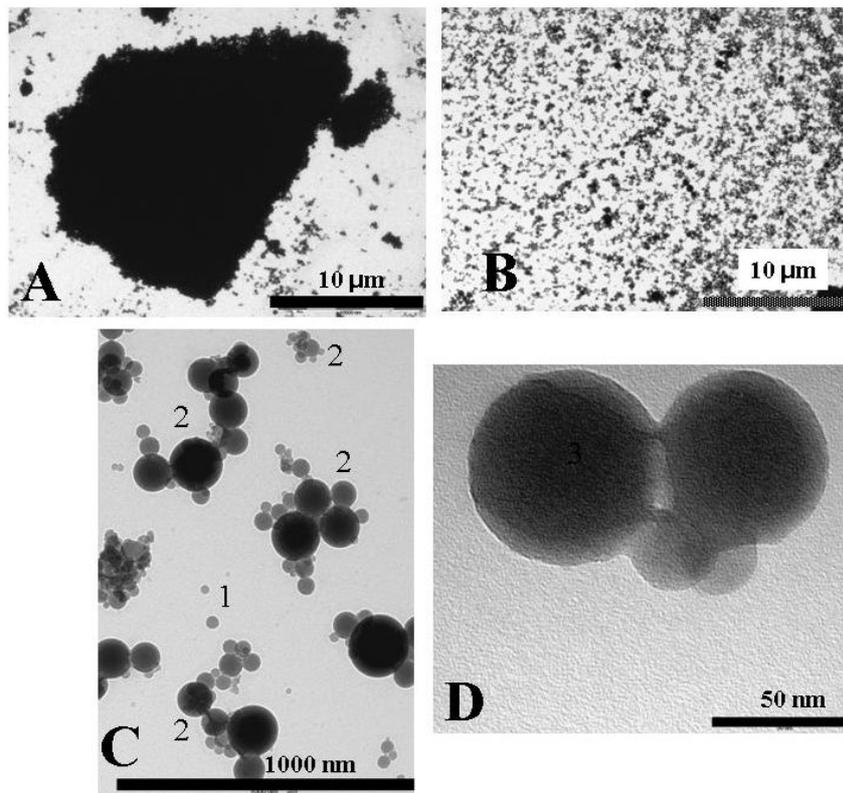
de partícula y la forma, así como de las propiedades del electrolito de la solución en la cual se encuentran dispersas [4, 5]. Por tanto, los valores de potencial zeta más bajos en SSF-F están asociados con el bajo contenido de partículas sub-micrométricas y su baja estabilidad. Así mismo, el incremento en el tiempo de sonicación de dos a ocho minutos para SSF-ELK y SSF-F tiene un efecto positivo sobre el potencial zeta, de tal manera que después de ocho minutos de tratamiento el potencial zeta es hasta un 71% más alto y la suspensión comienza a ser menos estable.

Microscopia Electrónica de Transmisión:

La Figura 5.3 muestra las imágenes obtenidas en microscopia electrónica de transmisión (TEM) de la muestra original de humo de sílice DSF-ELK (Figura 5.3A) y su correspondiente muestra después del tratamiento de sonicación durante 10 minutos, SSF-ELK (Figura 5.3B y C). En la Figura 5.3A es posible identificar aglomerados de forma irregular y con tamaños de 23 μm , constituidos con una gran cantidad de micro-esferas de humo de sílice (Figura 5.3A). La energía aplicada durante el tratamiento de sonicación permitió romper el débil enlace entre las partículas individuales de humo de sílice (Figura 5.3B). El tamaño medio de partícula determinado a través de análisis de imagen de las partículas esféricas de humo de sílice a través del TEM fue de aproximadamente 80 nm.

Después del proceso de densificación el humo de sílice está compuesto por un gran volumen de aglomerados de partículas unidas entre sí a través de enlaces débiles de Van der Waals, los cuales pueden ser separados fácilmente durante su manejo o proceso de mezclado. Sin embargo, durante el proceso de manufactura, la superficie de las partículas de humo de sílice podría fundirse parcialmente y estar en contacto directo con otras partículas; varios cientos de este tipo de partículas pueden solidificarse juntas y crear nuevos agregados. La formación de dichos agregados durante la condensación depende de la concentración de partículas en el gas, así como de la temperatura de los gases. Este fenómeno ocurre frecuentemente y crea enlaces que son más fuertes que los enlaces de Van der Waals, los cuales no pueden ser rotos fácilmente a través de procesos tradicionales de

mezclado [6]. El proceso de densificación aplicado a los humos de sílice para facilitar su transporte y comercialización promueven diferente grado de aglomeración y por tanto en algunos casos se requiere una mayor energía para la dispersión de las micro-partículas de sílice.



- (1) Partículas individuales de Humo de Sílice. (2) Aglomerados/agregados de partículas de SF. A. Aglomerado de humo de sílice; B. Aglomerado de humo de sílice fragmentado por el tratamiento de sonicación; C. Micro-partículas de humo de sílice dispersadas después del tratamiento de sonicación; D. Nanopartículas de humo de sílice parcialmente sinterizadas.

Figura 5.3 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del humo de sílice DSF-ELK y después del tratamiento SSF-ELK

La Figura 5.3D muestra partículas sinterizadas y unidas a través de puentes que no pueden ser fracturados y/o dispersados a través de tratamientos de sonicación. Este tipo de partículas sinterizadas podrían ser responsables de la limitación del máximo contenido de partículas sub-micrométricas obtenidas después del tratamiento de sonicación y son las responsables de que no sea posible alcanzar una completa desaglomeración y dispersión. Un incremento en la energía aplicada al humo de sílice densificado a través de un incremento en los tiempos de tratamiento no conduce a un mayor grado de dispersión. Por tanto es posible identificar una distinción entre los aglomerados y agregados de humo de sílice, donde la resistencia de los enlaces entre las partículas determina las propiedades del producto y donde la energía necesaria para la desaglomeración de dichos aglomerados y/agregados podría ser considerablemente diferente.

5.1.2.2. Caracterización Microestructural de pastas con Humo de Sílice

Análisis Termogravimétrico:

En la Figura 5.4 se aprecia los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de las pastas referencia (OPC), pastas con humo de sílice densificado de Elkem (DSF-ELK), pastas con humo de sílice no densificado de Elkem (NDSF-ELK) y pastas con el correspondiente humo de sílice sonicado (SSF-ELK).

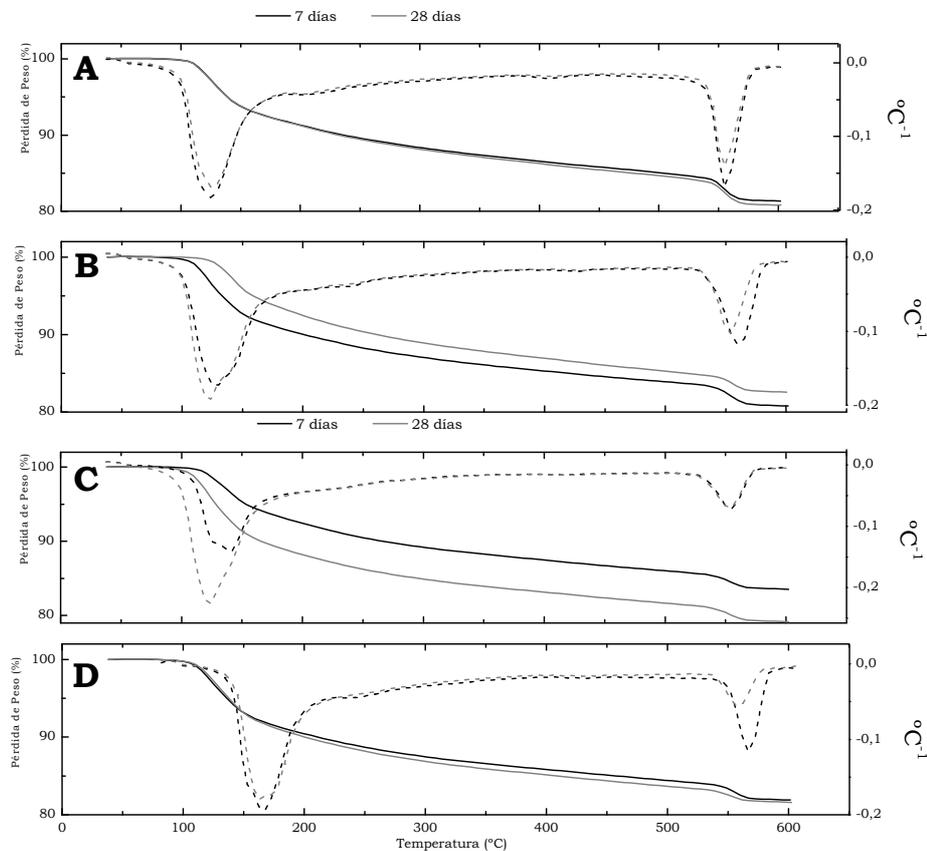


Figura 5.4 Curvas del análisis termogravimétrico (TG en el eje izquierdo y DTG en el eje derecho) para pastas con 7 y 28 días de curado. A. OPC; B. DSF-ELK; C. SSF-ELK y D. NDSF-ELK.

Las curvas termogravimétricas (TG) muestra dos importantes pérdidas de masa a temperaturas entre 35 °C – 200 °C y 500 °C – 600 °C, resaltadas por las curvas DTG. La primera pérdida de masa corresponde a la deshidratación de las fases, tales como etringita ($C_6Al_2(SO_4)_3OH_{12}26H_2O$; Aft), silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) y aluminatos cálcicos hidratados (CASH, C_2ASH_8). Por su parte, el segundo evento es atribuido a la deshidroxilación de la portlandita ($Ca(OH)_2$, CH). La deshidroxilación de la portlandita se calcula teniendo en cuenta anteriores trabajos [7] y en base a los datos de pérdida de peso producida en el intervalo de temperaturas entre 500 °C y 600 °C para cada una de las muestras. Por tanto, la cantidad de

Erich Rodríguez

agua combinada con los productos de reacción (sin tener en cuenta la que se encuentra en la portlandita), el porcentaje de portlandita, así como la portlandita consumida por la reacción puzolánica fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente.

$$\%H_2O \text{ combinada} = LW_{total}^t - LW_{CH}^t \quad \text{Ecuación 5.1}$$

$$\%CH = LW_{CH}^t \cdot \left(\frac{PM_{CH}}{PM_{H_2O}} \right) \quad \text{Ecuación 5.2}$$

$$\% \text{ Portlandita consumida} + \left(\frac{(CH_C \cdot CH_P) - CH_P}{CH_C \cdot C} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Donde:

LW_{Total}^t es la pérdida de masa total obtenida por el calentamiento a temperaturas entre 35 °C y 600 °C después de un tiempo de curado “t”.

LW_{CH}^t es la pérdida de masa relacionada con la deshidratación de la portlandita ocurrida a temperaturas entre 500 °C y 600 °C después de un tiempo de curado “t”.

PM_{CH} y PM_{H_2O} son los pesos moleculares de la portlandita y agua, respectivamente.

CH_c es el contenido de portlandita en el material de referencia (que para este caso corresponde a la pasta de OPC).

CH_P es el contenido de portlandita en la pasta de DSF o SSF.

C es la proporción de cemento en el conglomerante (0,90).

La Tabla 5.3 muestra el agua combinada ($\%H_2O_{combinada}$) y el porcentaje de portlandita consumida, en las pastas con el humo de sílice sin tratar (DSF) y el humo de sílice sonicado (SSF). En general el tratamiento de sonicación aplicado al humo de sílice densificado y no densificado mejora su reactividad debido a un incremento de los valores de portlandita consumida, comparado con los obtenidos en las pastas constituidas con el humo de sílice sin tratar. A tempranas edades de curado (un día), para pastas adicionadas con SSF y DSF en algunos casos se obtuvo valores negativos. Este puede ser atribuido a que la incorporación de humo de sílice puede acelerar la hidratación del cemento debido a que ejercen un efecto “partícula”, aportando una

superficie extra sobre las que las partículas de humo de sílice inician la nucleación de productos de hidratación del cemento Portland.

Tabla 5.3 Pérdida de masa total de pastas constituidas con humo de sílice sin tratar (DSF y NDSF), el humo de sílice sometido al tratamiento de sonicación (SSF y SNSF) y la pasta referencia sin adición mineral (OPC)

	% H ₂ O combinada de las fases hidratadas					% de Portlandita consumida (Ca(OH) ₂)				
	Edad de curado (días)					Edad de curado (días)				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
OPC	12,9	15,5	16,1	15,5	16,5	--	--	--	--	--
DSF-ELK	11,9	15,5	17,2	16,3	16,1	-4,1	4,5	10,3	4,6	39,7
SSF-ELK	12,7	16,2	16,6	16,2	17,5	3,5	25,8	35,9	46,5	61,2
DSF-F	12,9	16,8	14,2	15,2	15,5	4,2	9,5	19,9	9,5	24,9
SSF-F	16,2	17,2	14,8	15,3	15,9	-7,4	22,1	31	39,3	50,5
DSF-SK	13,6	13,8	14,9	12,4	19,8	-9,0	4,7	13,2	10,4	8,5
SSF-SK	11,9	13,7	14,8	18,4	17,8	-3,2	17,8	35,4	31,1	47,5
NDSF-ELK	12,1	13,6	15,1	18,5	19,4	14,2	25,6	38,8	31,2	42,3
SNSF-ELK	11,4	15,0	17,0	15,2	19,9	9,3	16,1	34,8	36,0	48,6
NDSF-F	12,6	17,7	16,3	15,2	15,7	-13,2	4,8	23,3	11,2	25,8
SNSF-F	14,4	13,6	14,8	15,3	20,0	-3,8	25,9	30,3	39,3	49,9

Varios investigadores [8, 9] han mostrado que partículas inertes ultrafinas (como por ejemplo Al₂O₃) o adiciones activas (como es el caso de humo de sílice) pueden acelerar las reacciones de hidratación. Las partículas de aglomerados de humo de sílice absorben el agua libre disponible para la hidratación del cemento y por tanto existe un

menor contenido de agua, la cual podría contribuir a la hidratación del cemento [9]. La reacción puzolánica ocurre con el incremento de la edad de curado y la presencia del humo de sílice promueve la precipitación de C-S-H a través del consumo de portlandita. La muestra DSF-SK exhibió la mas baja reactividad puzolánica en comparación con los otros humos de sílice. La cantidad de portlandita consumida a 7 días de curado fue de 13,2%, valor significativamente inferior al obtenido por parte de las pastas SSF-ELK y SSF-F. Por su parte, el contenido de CH es reducido significativamente al emplear SSF-ELK, el cual presenta la más alta reactividad con un valor de portlandita consumida de hasta un 61,2%, después de 28 días de curado. A partir de las curvas TG y DTG en las muestras con DSF y SSF (Figura 5.4) es posible observar que existe un decremento en el contenido de CH con la utilización de humos de sílice sonicado (SSF y SNSF) comparado con el humo de sílice sin ningún tipo de tratamiento (DSF y NDSF), debido a una menor pérdida de peso a menor intensidad del pico a aproximadamente 550 °C. Este comportamiento es atribuido al incremento en la actividad puzolánica que ocurre cuando el humo de sílice es sonicado donde se puede observar un mayor contenido de C-S-H en las pastas adicionadas con el humo de sílice tratado (SSF y SNSF). Esto es corroborado por el ligero incremento en el agua combinada por las fases hidratadas cuando se compara con las pastas con humo de sílice sin tratar (DSF y NDSF).

La Figura 5.5 muestra la eficacia del tratamiento de sonicación sobre el grado de reactividad del humo de sílice sonicado. La relación entre la CH consumida en las pastas con humo de sílice densificado (DSF) o el humo de sílice sonicado (SSF) fue calculado mediante la ecuación 5.4, donde CH_{SSF} y CH_{DSF} son las pérdidas de masa atribuidas a la CH presente en las pastas con humo de sílice sonicado y pastas con humo de sílice densificado, respectivamente.

$$\% \text{ de Reducción en el contenido de } Ca(OH)_2 = \left(\frac{CH_{SSF} - CH_{DSF}}{CH_{DSF}} \right) \cdot 100 \text{ Ecuación 5.4}$$

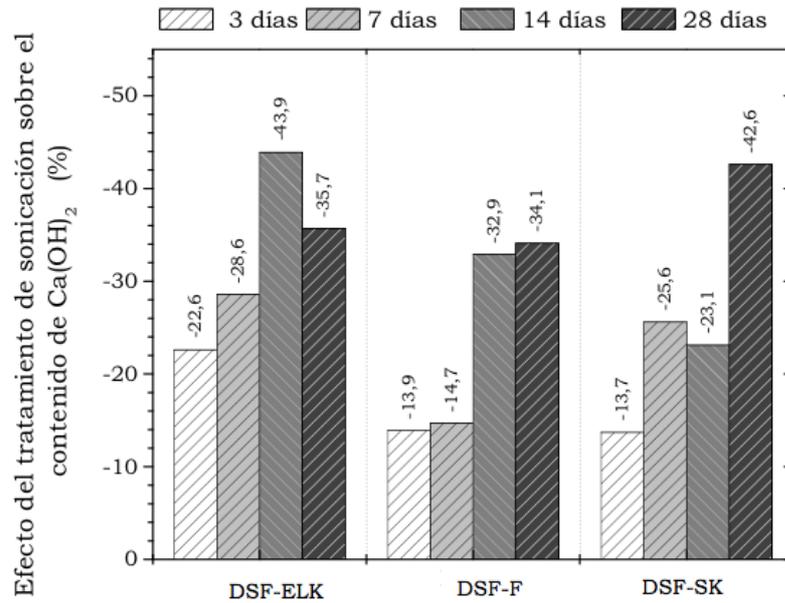


Figura 5.5 Eficacia del tratamiento de sonicación para el humo de sílice densificado.

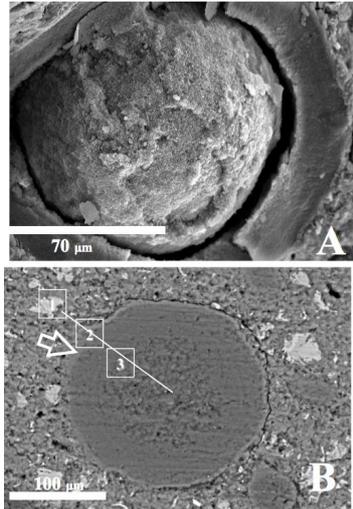
Las pastas producidas con humo de sílice sonicado presentan un contenido de CH hasta un 43% más bajo que sus correspondientes pastas producidas con humo de sílice no sonicado. El tratamiento de sonicación incrementó notablemente la reactividad del humo de sílice independientemente del grado de densificación del material de partida. El humo de sílice sonicado empleado como adición mineral en sistemas de cemento Pórtland tienen una mayor reactividad causada por el incremento de la superficie específica que facilita la reacción con la portlandita liberada durante la hidratación del cemento Pórtland. A edades tempranas de curado, la reactividad del SSF-F y SSF-SK es un 14% mayor que el material original sin tratamiento (DSF-F y DSF-SK, respectivamente). Adicionalmente, la mejora de la reactividad del humo de sílice sonicado con la CH se incrementa con la edad de curado. Las pastas con SSF-ELK, SSF-F y SSF-SK después de 28 días de curado mostraron una reducción en el contenido de CH de un 36%,

34% y 43% comparado con los correspondientes tipos de humo de sílice en estado densificado (DSF-ELK, DSF-F y DSF-SK, respectivamente).

Microscopia Electrónica de Barrido:

La estructura de las pastas producidas con SSF-ELK y DSF-ELK con 28 días de curado fueron analizadas empleando SEM/EDS (apartado 4.3.3). La Figura 5.6 muestra las micrografías de la pasta constituida con DSF-ELK en la cual es posible identificar un aglomerado de humo de sílice sin reaccionar con un tamaño superior a 70 μm . Aglomerados de humo de sílice sin dispersar han sido igualmente identificados y reportados por otros autores [10, 11]. La presencia de este tipo de partículas puede evidenciar cierta potencialidad de presentar reactividad a los álcalis del cemento (alkali-silica reaction, ASR). Sin embargo, este tipo de ASR detectado e identificado por algunos investigadores no causan un deterioro significativo [12].

Las imágenes de electrones retrodispersados de la Figura 5.6B muestra la sección transversal de un aglomerado de humo de sílice sin reaccionar con un diámetro mayor a 80 μm . En la microfotografía, es posible observar un enlace entre el aglomerado de humo de sílice y la pasta de cemento hidratado (indicado con una flecha en la Figura 5.6B). El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) de la interfase entre el aglomerado del DSF-ELK y la pasta de cemento muestra un decremento en el contenido de calcio desde la pasta hidratada hacia el centro de la partícula. Un barrido lineal (línea blanca en la Figura 5.6B) muestra una variedad de compuestos formados alrededor de la superficie durante la hidratación del cemento, los cuales presentan contenidos diferentes de calcio y sílice. La relación atómica de Ca/Si determinada en la zona externa del aglomerado fue de 0,48 (Figura 5.6B) y podría ser atribuido a la presencia de CH, así como solo una pequeña porción de C-S-H. Por su parte, esta relación de Ca/Si en la pasta fue considerablemente mayor (2,80 de acuerdo con los datos del análisis EDX en el cuadro No. 1 de la Figura 5.6B). Por tanto en la pasta con DSF-ELK la formación de C-S-H debido a la reacción puzolánica está concentrada alrededor de los aglomerados y el contenido de C-S-H en la pasta hidratada es menor.



1.

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	1.83	1.67	3.45	Al ₂ O ₃
Si K	11.23	9.86	24.03	SiO ₂
Ca K	44.91	27.63	62.84	CaO
Fe K	1.21	0.53	1.55	FeO
O	37.22	57.36		
Ca/Si Ratio	4.0	2.80	2.62	

2.

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	0.31	0.25	0.58	Al ₂ O ₃
Si K	31.56	24.76	67.51	SiO ₂
Ca K	21.80	11.98	30.50	CaO
O	45.25	62.32		
Ca/Si Ratio	0.69	0.48	0.45	

3.

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Si K	38.40	28.85	82.15	SiO ₂
Ca K	10.42	5.49	14.58	CaO
O	48.60	64.10		
Ca/Si Ratio	0.27	0.19	0.18	

Figura 5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) en pastas con DSF-ELK sin tratamiento de sonicación. A. Imagen de electrones secundarios de un aglomerado de humo de sílice. B. Imagen de electrones retrodispersados y análisis EDS de un aglomerado de humo de sílice.

La Figura 5.7 A y B muestran las imágenes obtenidas a través de SEM/EDS en pastas producidas con SSF-ELK, donde se observaron partículas individuales de humo de sílice con diámetros inferiores a 2 µm (indicadas en la Figura 5.7A). Así mismo fue posible identificar una microestructura más homogénea sin la presencia de grandes aglomerados de humo de sílice. La relación atómica de Ca/Si en la pasta hidratada está en el rango de 1,64 y 1,83, valores considerablemente inferiores a los obtenidos en pastas con DSF-ELK y que puede ser atribuido a un mayor contenido de fases C-S-H. La dispersión homogénea de las partículas de humo de sílice con un mayor contenido de partículas sub-micrométricas en la pasta constituida con SSF-ELK contribuye a la formación de fases más estables y resistentes como el C-S-H.

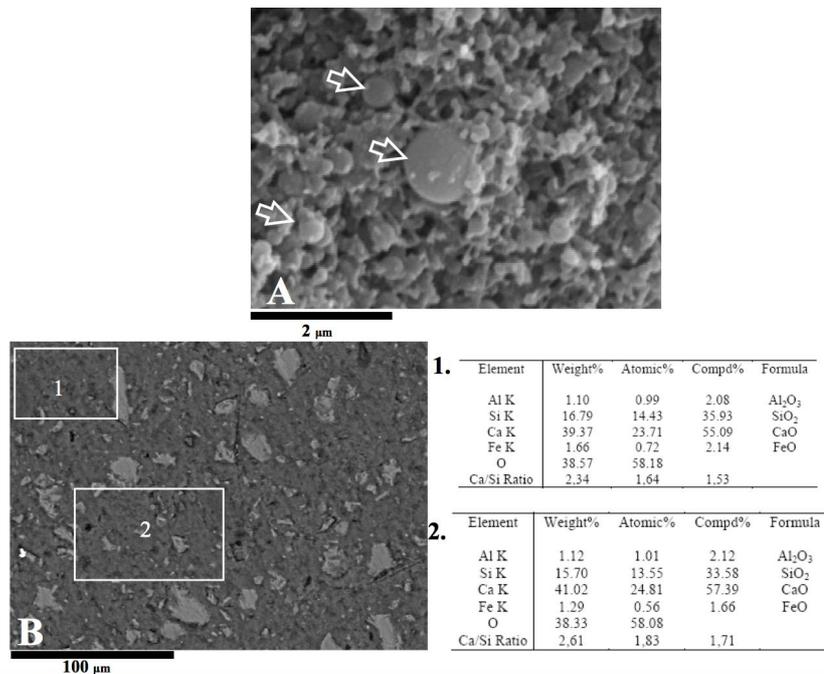


Figura 5.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) en pastas con HSS-ELK después del tratamiento de sonicación. A. Imagen de electrones secundarios de micro-partículas de humo de sílice dispersas homogéneamente. B. Imagen de electrones retro-dispersados y análisis EDS de la pasta SSF.

5.2. ESTUDIO DE PASTAS DE CEMENTO CON HUMO DE SÍLICE SONICADO

Con base en los resultados anteriores se observó que la aplicación de un tratamiento de sonicación a los diferentes tipos de humo de sílice comercialmente disponibles incrementa su grado de reactividad, mejorando así su eficacia como adición puzolánica y por tanto es

Erich Rodríguez

posible observar un mayor grado de consumo de portlandita con el tiempo de curado. La suspensión acuosa de humo de sílice de Elkem (SSF-ELK) sonicada exhibió una mejor grado de dispersión de las partículas con tamaños submicrométricos, donde el volumen de partículas $<1,0 \mu\text{m}$ se incrementó hasta un 60%, comparado con las suspensiones basadas con el humo de sílice original sin ningún tipo de tratamiento. Este hecho muestra que el tratamiento de ultrasonidos aplicado al DSF podría ser una alternativa atractiva para mejorar la eficacia de esta adición mineral.

En la presente sección se describe los resultados obtenidos en un estudio basado en la adición de una fuente de sílice con un elevado contenido de partículas sub-micrométricas (como es el caso de SSF-ELK) sobre los productos de hidratación obtenidos en pastas de OPC. Complementariamente, los resultados fueron comparados con pastas de OPC adicionadas con humo de sílice densificado (DSF-ELK) y una pasta referencia que contenía únicamente OPC.

5.2.1. Metodología Experimental

El tratamiento de ultrasonidos de la suspensión acuosa de DSF fue llevada a cabo usando el sonicador de MISONIX (sistema 1, apartado 4.5.1) por un intervalo de 15 minutos. Tal como fue observado anteriormente, el tratamiento de sonicación cambio drásticamente la distribución de tamaño de partícula hacía tamaños menores (Figura 5.8), donde el SSF-ELK presentó un tamaño medio de partícula de $3,85 \mu\text{m}$, un volumen de partículas sub-micrométricas de 56,9 y un $d(0.50)$ de $0,70 \mu\text{m}$.

Se fabricaron pastas de cemento con una relación a/b de 0,50 y con un 10% de sustitución de DSF-ELK o SSF-ELK por OPC, así como una pasta referencia solamente con cemento Pórtland. Los especímenes fueron producidos a través de la mezcla mecánica de los componentes durante dos minutos, posteriormente vaciados en recipientes plásticos y curados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con una humedad relativa del 90%. Después de 28 días de curado las pastas fueron molidas, tratadas con acetona, filtradas y almacenadas en recipientes sellados para su caracterización

mediante XRD (ver apartado 4.3.2C), TGA/DTG (ver apartado 4.3.1B),
MAS-NMR (ver apartado 4.3.7) y SEM/EDS (ver apartado 4.3.3B).

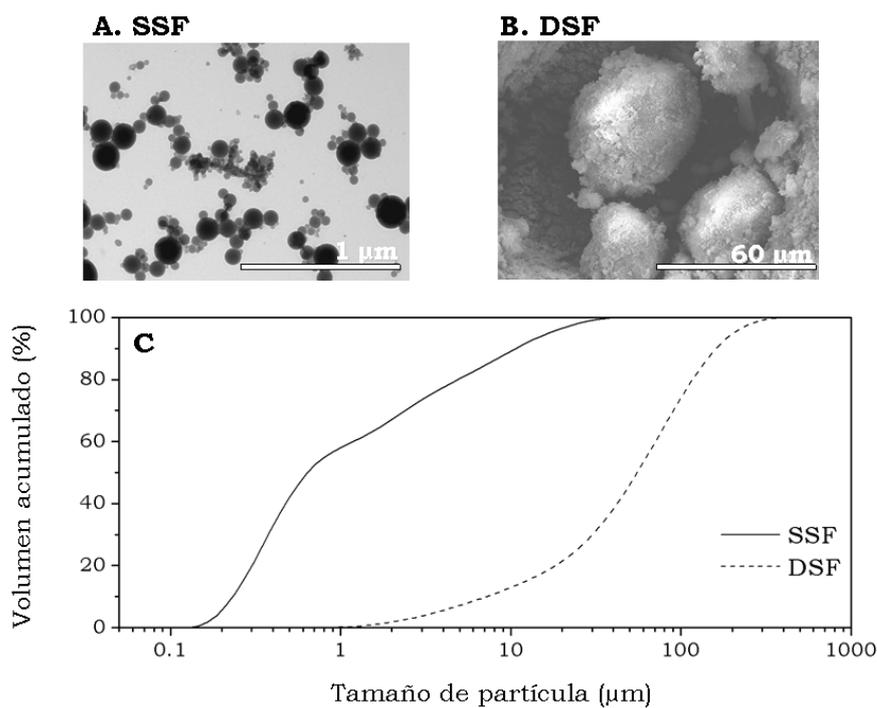


Figura 5.8 Efecto del tratamiento de sonicación aplicado al humo de sílice densificado en la distribución de tamaño de partícula. (A). Imagen del humo de sílice sonicado (SSF-ELK) obtenido a través de TEM. (B). Imagen del humo de sílice densificado (DSF-ELK) obtenido por SEM; y (C) Distribución de tamaño de partícula de DSF-ELK y SSF-ELK

5.2.2. Resultados y Discusión

5.2.2.1. Difracción de Rayos X:

Todas las muestras evaluadas presentan los principales productos de hidratación característicos del cemento Portland (Figura 5.9), portlandita (Ca(OH)_2 , PDF# 00-004-0733), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$, AFt; PDF# 00-41-1451), aluminato cálcico hidratado ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, C-A-H; PDF# 00-002-0083) y monosulfoaluminato de cálcico hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$, AFm; PDF# 00-042-0062). Así mismo se identificó picos de baja intensidad relacionados con el gel tipo C-S-H ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-033-0306). Como productos de reacción secundarios se observó monocarboaluminato tetracálcico ('monocarboaluminato', $\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{O}_{61}11\text{H}_2\text{O}$, PDF# 00-041-0221). Se identificaron fases asociadas al cemento sin reaccionar particularmente belita ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, C_2S ; PDF# 00-033-0302) y alita (Ca_3SiO_5 , C_3S ; PDF# 00-042-0551) sugiriendo que no se alcanzó la completa hidratación del cemento en los tiempos de curado evaluados. Igualmente se identificó calcita (CaCO_3 , PDF# 00-005-0586), la cual podría estar asociada a la carbonatación de las muestras durante su manipulación.

La incorporación de DSF-ELK y SSF-ELK conduce a la reducción de los principales picos asociados a la portlandita ($34,09^\circ 2\theta$) y este efecto es mucho más marcado para las muestras con SSF-ELK después de 60 días de curado, consistente con la evolución de la reacción puzolánica. Los picos asociados con C-S-H ($29^\circ\text{-}30^\circ 2\theta$) para la pasta con SSF-ELK exhibió una mayor intensidad, especialmente en muestras con 60 días de curado debido a que el C-S-H parece mostrar una diferente estructura (posiblemente relacionada con una más baja relación Ca/Si) y probablemente una mas alta cristalinidad en la presencia de la adición puzolánica. Por otra parte, no se identificó a través de XRD cambios significativos de las fases AFt y AFm por la incorporación de SSF-ELK.

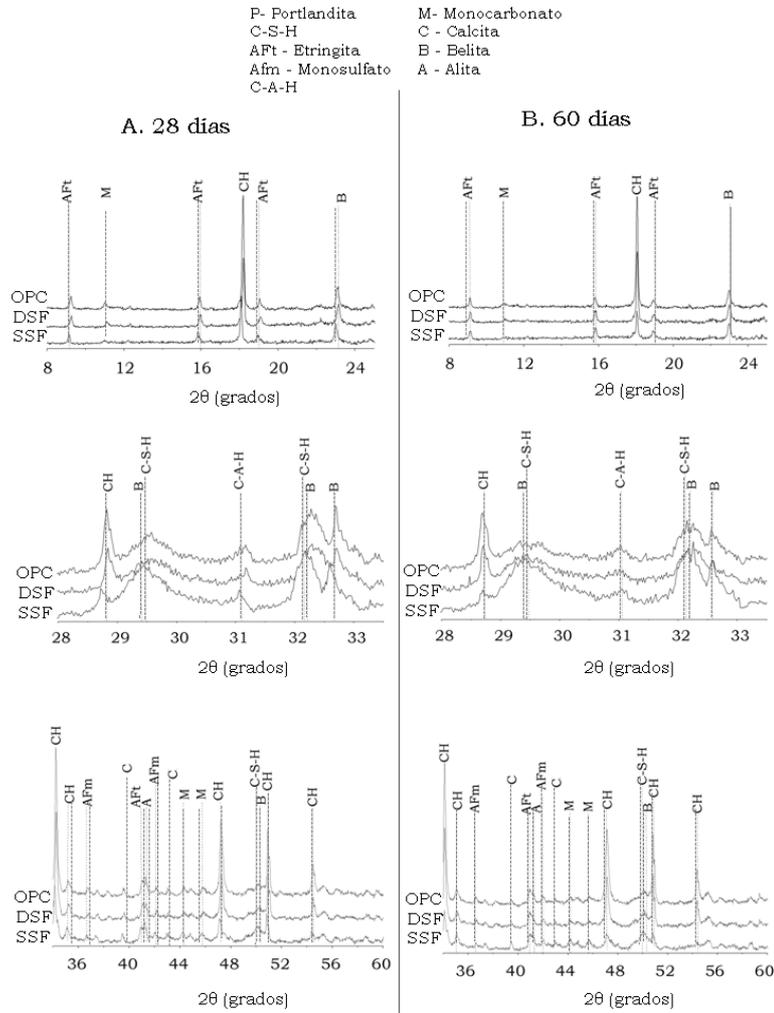


Figura 5.9 Difracción de rayos X de la pasta referencia (OPC) y pastas con humo de sílice densificado (DSF-ELK) y humo de sílice sonificado (SSF-ELK) con (A) 28 y (B) 60 días de curado.

5.2.2.2. Análisis Termogravimétrico:

Los resultados del análisis termogravimétrico para las pastas de OPC y las adicionadas con DSF-ELK y SSF-ELK muestran en las curvas DTG tres picos asociados a pérdida de peso, el primero a temperaturas entre 35-300 °C con una máxima intensidad por encima de 100 °C, el segundo a 400 - 500 °C y finalmente una pérdida de peso pequeña a 800-1000 °C (Figura 5.10).

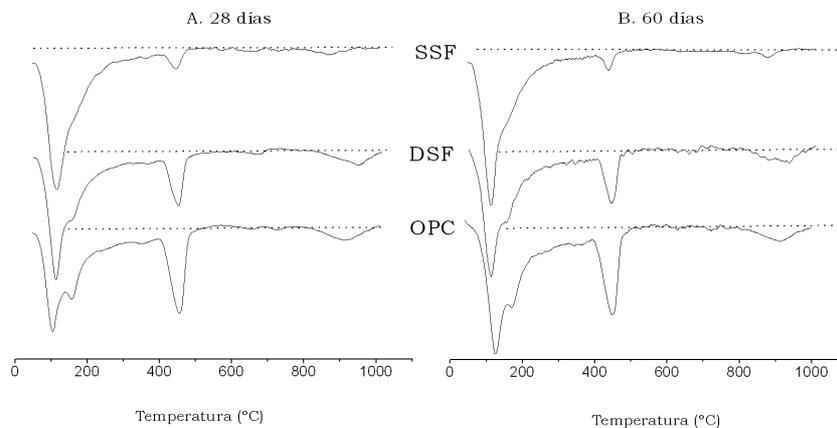


Figura 5.10 Análisis termogravimétrico (DTG) de pastas con humo de sílice densificado (DSF-ELK), humo de sílice sonicado (SSF-ELK) y la pasta de referencia sin adición (OPC) a (A) 28 y (B) 60 días de curado.

La pérdida de masa por debajo de 300 °C corresponde al agua liberada por las fases hidratadas, tales como silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) entre 115-125 °C, etringita (AFt) entre 120-130 °C, aluminatos y silicoaluminatos hidratados (C-A-H y C-A-S-H) entre 160-180 °C, así como monosulfoaluminatos (AFm) entre 185-200 °C [13]. La segunda región de pérdida de peso es atribuida a la deshidroxilación de la portlandita entre 450-600°C, mientras el tercer pico entre 800-900 °C es asignado a la descarbonatación del carbonato de calcio [14]. Para las pastas de OPC, el C-S-H y AFt son identificados a ~110 °C y el pico a ~160 °C puede ser asignado a aluminatos de calcio hidratado con diferente composición. Pastas con humo de sílice presentan una mayor

pérdida de peso a ~110 °C, como consecuencia de la sílice adicional que promueve la formación de C-S-H a través de la reacción puzolánica. En este caso y en particular para SSF-ELK, la intensidad de los picos atribuidos a C-A-H, C-A-S-H y AFm presentan es reducida y pueden estar superpuestos.

La deshidroxilación de la portlandita en pastas de OPC es fácilmente visible a ~450 °C. Este pico decrece con la incorporación de humo de sílice donde las cantidades de portlandita consumida por la reacción puzolánica en las pastas DSF-ELK y SSF-ELK puede ser cuantificada. La Tabla 5.4 muestra la pérdida de peso total desde 35 °C hasta 1000 °C, el contenido de CH de las pastas estudiadas y el porcentaje de portlandita consumida por la reacción puzolánica. Como es mostrado en la Tabla 5.4, se identificó notables diferencias en el grado de reactividad de los dos tipos de humo de sílice (DSF-ELK y SSF-ELK). Las pastas constituidas con SSF-ELK muestran un 68% de portlandita consumida después de 28 días de curado, mientras DSF-ELK tan solo logró un 28%. Estos valores se incrementaron ligeramente después de 60 días de curado.

Tabla 5.4 Resultados del análisis termogravimétrico en las pastas hidratadas con 28 y 60 días de curado.

Tiempo de curado (días)	Muestra	Pérdida de peso total (%)	Contenido de CH (%)	% CH consumida
28	OPC	22,2	16,7	--
	DSF-ELK	20,5	10,8	28,1
	SSF-ELK	21,4	4,8	68,1
60	OPC	23,8	17,0	--
	DSF-ELK	21,3	10,0	35,1
	SSF-ELK	21,0	3,4	77,6

Las diferencias en el grado de reactividad identificada entre las adiciones de humo de sílice puede ser atribuida a la superficie específica y la dispersión de las partículas. Materiales con una mayor superficie específica y mejor dispersión son capaces de reaccionar con la CH más rápidamente en el conglomerante, en lugar de ser localizados en determinadas regiones, como es el caso del humo de

sílice densificado, donde la CH requiere caminos de difusión más largos para reaccionar con las partículas de SiO_2 . Aunque el humo de sílice ha recibido un gran interés para ser utilizado como material suplementario de cemento (SCM) debido a su efecto positivo sobre el desempeño mecánico y su mejora en las propiedades de durabilidad en sistemas basados en cemento Portland, es posible encontrar ciertas controversias relacionadas con su eficacia cuando es utilizado en su estado densificado [10, 12, 15-20]. Mitchell *et al.* [18] reportó una dispersión limitada de aglomerados de humo de sílice en las pastas de cemento y el consumo de CH, como una consecuencia de la reacción puzolánica solamente fue observada después de 120 días de curado. Li *et al* [19] encontró que solamente el 78% del humo de sílice, cuando es incorporado en un 10%, fue consumido por la pasta de cemento después de 90 días de curado. Estos resultados son coherentes con los resultados encontrados en el presente estudio, debido a la baja reactividad identificada para DSF-ELK cuando es comparado con el SSF-ELK.

5.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear:

Nuevas técnicas de caracterización, tales como resonancia magnética nuclear se ha convertido en una herramienta analítica muy valiosa para estudios estructurales en sistemas cementicios, debido a la posibilidad de un análisis estructural exacto de fases que carecen un orden estructural de largo alcance [21].

El estudio de sistemas cementicios a través de NMR se ha centrado fundamentalmente en la utilización de núcleos de silicio y aluminio (^{29}Si y ^{27}Al - MAS NMR) debido a la importancia de estos elementos en las fases del cemento. En algunos casos, resulta interesante el estudio de elementos tales como ^{17}O y ^{43}Ca ; sin embargo la abundancia en la naturaleza de estos isótopos es reducida (0,15%) y por tanto se requiere de su enriquecimiento o la utilización de altos campos magnéticos combinado con prolongados tiempo de adquisición de datos [23]. La resonancia del ^{29}Si refleja fundamentalmente el grado de condensación de tetraedros de SiO_2 (Q^n , $n=0, 1, 2, 3, 4$), permitiendo la identificación de las resonancias de la belita y la fase C-S-H en la

pasta hidratada de cemento [24]. EL C-S-H en pastas hidratadas a cortas edades de curado consisten principalmente de cadenas dimeras de silicato y a medida que la hidratación continua estas cadenas dimeras se unen con algunos monómeros para formar pentámeros [25, 26] y existe la posibilidad de que algunos pentámeros se acoplen con dímeros a través de algunos monómeros para formar octámeros [25]. La Figura 5.11A representa un modelo esquemático de una cadena pentamérica de silicatos basada en el modelo dreierkette para la estructura del C-S-H. Se identifican las unidades Q^1 y Q^2 , donde Q^2 puede ser una unidad tetraédrica de puenteo. La Figura 5.11B muestra la misma estructura pentamérica con la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las unidades tetraédricas de puenteo. Esta sustitución también puede presentarse en aquellas unidades donde no existe un puenteo (Figura 5.11C).

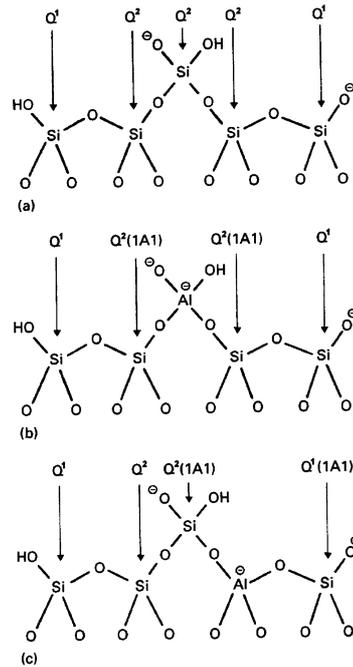


Figura 5.11 Representación esquemática de cadenas de silicato basadas en el modelo dreierkette para la estructura del C-S-H [27].

La Figura 5.12 muestra los espectros en estado sólido de ^{29}Si -MAS NMR del cemento adicionado con un 10% de DSF-ELK y SSF-ELK después de 28 días de curado. El espectro exhibe algún ruido debido a las pequeñas cantidades de iones paramagnéticos (Fe^{3+}) existentes en el cemento. El espectro de cada pasta muestra la fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$ remanente del clinker, como una señal estrecha a -72 ppm, relativo al tretametilo silano (TMS) (sitios Q^0), lo cual es coherente con la presencia de belita identificada previamente en los XRD (Figura 5.9). El principal producto de hidratación, C-S-H, es identificado a través de la señal a -80 ppm y -86 ppm, asignadas a las especies Q^1 y Q^2 , respectivamente [22]. El alto contenido de aluminio en el sistema puede modificar la estructura de C-S-H a través de la sustitución del Al tetraédrico dentro de los sitios puente (bridging sites), para obtener unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$ (unidad Q^2 con la sustitución de Al) [24]. Esta sustitución es observada por la presencia de un hombro a -83 ppm, el cual es observado fundamentalmente en las pastas con SSF-ELK. Así mismo también se identificó humo de sílice sin reaccionar mediante unidades Q^4 centradas a -110 ppm [19, 28]. Las pastas con DSF-ELK presentan un alto contenido de humo de sílice sin reaccionar, tal como se ve en la intensidad de la señal a -110 ppm. Una señal amplia a -95 ppm es a su vez observada en las pastas con DSF-ELK y pueden ser atribuida a especies Q^3 , debido a una hidroxilación superficial de las partículas de SiO_2 remanentes en la pasta de cemento. Estos geles de sílice presentan unidades Q^3 en la superficie de las partículas de SiO_2 , donde el hidrógeno es enlazado con grupos silanol $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$. Esto también es observado durante la hidratación del cemento con el humo de sílice, cuya superficie ha reaccionado con los iones hidroxilo para formar las unidades Q^3 en las partículas de humo de sílice [29]. Sin embargo, pastas con SSF-ELK exhiben un bajo contenido de humo de sílice sin reaccionar, y no se detectó el pico asociado con la hidroxilación de las partículas de SiO_2 sin reaccionar. Las intensidades de los picos de los productos de hidratación y en particular a los sitios Q^2 (0Al) (unidades Q^2 sin la sustitución de Al) y $\text{Q}^2(1\text{Al})$ presentan una mayor intensidad en las muestras de SSF-ELK, indicando la formación adicional de geles C-S-H.

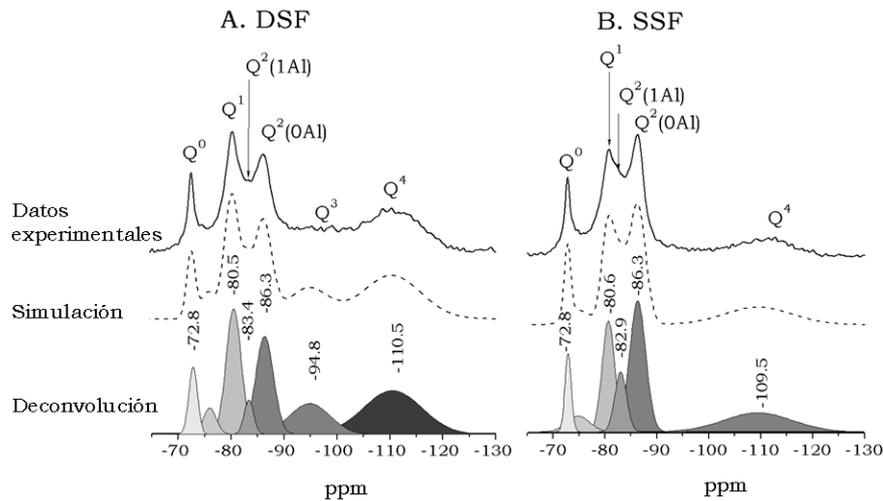


Figura 5.12 Espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido con núcleos de Si (^{29}Si -MAS NMR) en pastas con un 10% de (A) humo de sílice densificado o (B) humo de sílice sonicado con 28 días de curado.

A partir de la deconvolución de los picos mediante funciones Gaussianas en los espectros ^{29}Si -MAS NMR se determinó el área de picos y centros de gravedad (x_c) de las especies Q^n . Se obtuvo de igual manera la simulación del espectro, el cual es mostrado con líneas punteadas en la Figura 5.12. Basados en estos resultados, la estructura química del producto gel C-S-H puede ser estimada, considerando los picos representativos Q^0 , Q^3 y Q^4 de las materias primas sin reaccionar. Con estos parámetros es posible calcular la longitud promedio de las cadenas de silicato (\overline{CL}) y la relación de los tetraedros de (Al/Si) en el gel, mediante las ecuaciones 5.5 y 5.6 respectivamente [30, 31] y cuyos valores son reportados en Tabla 5.5.

$$\overline{CL} = \left(\frac{2 \left(Q^1 + Q^2(0Al) + \frac{3}{2} Q^2(1Al) \right)}{Q^1} \right) \quad \text{Ecuación 5.5}$$

$$Al/Si = \left(\frac{\frac{1}{2} Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(1Al)} \right) \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Tabla 5.5 Longitud promedio de las cadenas de aluminosilicatos (\overline{CL}), tetraedros de SiO₂ y la relación Al³⁺/Si⁴⁺ para la fase C-S-H en las pastas hidratadas de DSF-ELK y SSF-ELK .

	Especies Q ⁿ	Centro de Gravedad del pico	Intensidad Relativa	\overline{CL}	Al/Si
DSF-ELK	Q ⁰	-72,8	10,72	4,4	0,041
	Q ¹	-80,5	21,73		
	Q ² (1Al)	-83,4	3,73		
	Q ² (0Al)	-86,1	20,05		
	Q ³		14,33		
	Q ⁴	-110,5	29,44		
SSF-ELK	Q ⁰	-72,8	8,27	6,6	0,084
	Q ¹	-80,4	21,14		
	Q ² (1Al)	-82,7	13,60		
	Q ² (0Al)	-86,3	35,39		
	Q ⁴	-109,5	21,60		

La reducción significativa (de aproximadamente el 50%) en la intensidad de la resonancia del cemento sin hidratar (Q⁰) es atribuida a la inclusión de adiciones activas con mayor finura, tales como SSF-ELK, los cuales aceleran el proceso de hidratación del C₂S e incrementan las cantidades de especies Q¹, Q²(0Al) y Q²(1Al) en la fase de C-S-H. Los resultados son coherentes con los difractogramas XRD previamente aportados (Figura 5.9), donde se observó una ligera reducción en la intensidad del pico atribuido a la belita para la pasta con SSF-ELK. Las partículas sub-micrométricas homogéneamente dispersas podrían actuar más efectivamente como agentes de nucleación para la formación de productos C-S-H [32]. Por tanto, la velocidad de la reacción puzolánica en pastas con SSF-ELK serán considerablemente más alta que la exhibida por las pastas con DSF-

ELK. Este efecto también contribuye al crecimiento de las cadenas con valores más altos de (\overline{CL}) , mas bajas relaciones Ca/Si y menor porosidad capilar. La longitud de los silicatos juega un papel importante en la determinación del desempeño mecánico y las propiedades de durabilidad en sistemas de OPC y por tanto es deseable la obtención de cadenas de C-S-H más largas. El incremento de (\overline{CL}) con la incorporación de las adiciones de SiO₂ en un sistema de cemento Pórtland está de acuerdo con los resultados de NMR reportados por Porteneuve *et al* [33], quien obtuvo una longitud promedio de C-S-H más alta con la utilización de un humo de sílice de mayor finura (21,5 m²/g). Zanni *et al* [28] obtuvo valores de (\overline{CL}) entre 3 y 4 en pastas de cemento hidratado con un 10% de humo de sílice, a/b de 0,15 y 28 días de curado. Wang *et al* [34] también reportó un (\overline{CL}) de 3,7 en un cemento Portland con un 10% de humo de sílice densificado, a/b de 0,30 y 120 días de curado, mientras que Poulsen *et al* [35] reportó un (\overline{CL}) entre 4,85 y 5,21 en pastas con un 10% de humo de sílice, a/b entre 0,40 y 0,45 y 28 días de curado, respectivamente. Estas diferencias entre los estudios podrían ser atribuidas al uso de diferentes condiciones experimentales, tales como a/b, condiciones de curado y tipos de cemento (composición química y finura).

El aumento en la longitud media de cadena (\overline{CL}) , el incremento en la concentración de unidades Q²(1Al) y la mayor relación Al³⁺/Si⁴⁺ obtenida por parte de las pastas con SSF-ELK confirma el más alto grado de sustitución de Al en las cadenas tetraédricas. Por esta razón se decidió llevar cabo la resonancia magnética nuclear en estado solido con núcleo de Al (²⁷Al-MAS NMR) el cual podría dar información adicional acerca del efecto de la dispersión del humo de sílice y cuyos datos son mostrados en Figura 5.13.

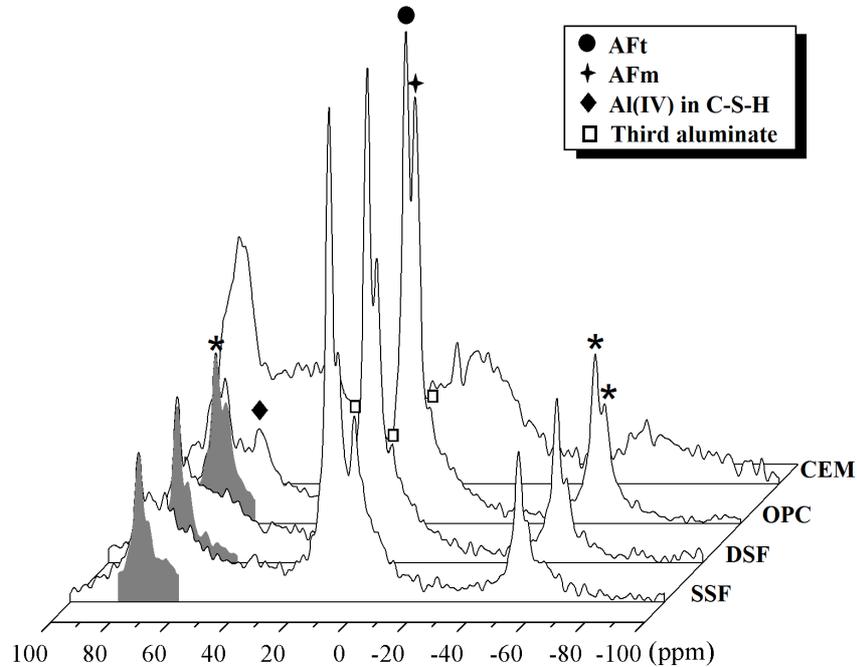


Figura 5.13 Espectros en estado sólido de ^{27}Al -MAS NMR (14,1 T, $\nu_R = 10,0$ kHz) de cemento anhidro (CEM), cemento Portland hidratado (OPC) y pastas con un 10% de humo de sílice densificado (DSF-ELK) y humo de sílice sonicado (SSF-ELK) con 28 días de curado. Spinning side bands son marcados con *; visualmente permiten la separación de la banda lateral (spinning side band) 75 ppm y el pico debido a aluminio tetraédrico (Al^{IV}) en el C-S-H, las regiones sombreadas indican la forma de la banda lateral (spinning side band) a 50 ppm, replicada sobre el lado opuesto del centro de banda.

El espectro ^{27}Al -MAS NMR del cemento anhidro (CEM) exhibe una amplia banda centrada alrededor de 80 ppm correspondiente a la superposición de las resonancias de Al^{3+} tetraédrico (Al^{IV}) incorporado como ion huésped en las fases de alita y belita [36]. El Al^{IV} en el aluminato tricálcico es también identificado en las muestras anhidras por una amplia señal alrededor de 40 a 80 ppm. La intensidad de estas resonancias en las muestras hidratadas (OPC, DSF-ELK y SSF-ELK) disminuye significativamente y alguna de esta intensidades es

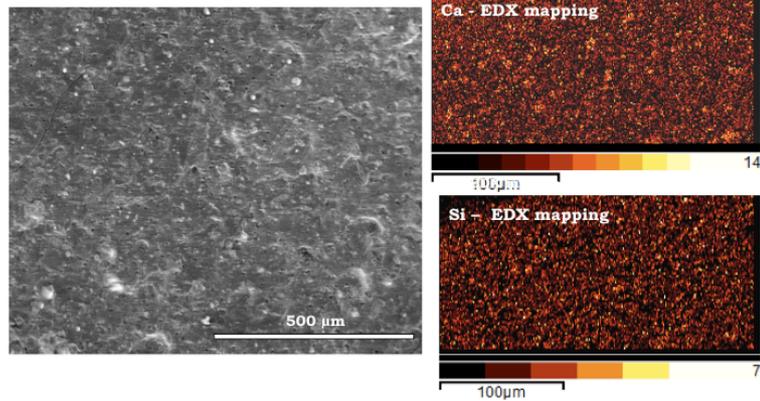
convertida a Al octaédricamente coordinado, visible como tres resonancias asignadas a etringita (~13 ppm), monosulfoaluminato (~11 ppm) [37] y el tercer aluminato hidratado (~4 ppm). Esta fase de tercer aluminato hidratado (TAH) ha sido clasificado como una fase separada o un precipitado nanoestructurado en la superficie del gel de C-S-H [38]. La incorporación de más adición de SSF-ELK dispersada disminuye significativamente la intensidad de la resonancia de AFm e incrementa la intensidad de la resonancia del TAH comparada con la pasta DSF-ELK. La sustitución de un 10% de cemento por una adición mineral con una elevada reactividad, tal como el SSF-ELK, disminuye considerablemente el contenido de aluminato presente en el clinker y también incorpora más Al dentro del C-S-H, a través de la reacción puzolánica, tal como se observó en ^{29}Si -MAS NMR, reduciendo la formación de fases de AFm.

La sustitución de Al en el C-S-H es identificada en ^{27}Al -MAS NMR a través de una banda de resonancia a 68 ppm, la cual es amplia y por tanto no originada a partir de una señal única bien definida, pero es típica de un sitio Al^{IV} en una estructura menos cristalina [24, 39]. De acuerdo con otros estudios, esta resonancia es asignada al Al tetraédricamente coordinado en las fase C-S-H [40]. Del espectro ^{27}Al -MAS NMR se deduce claramente que en el SSF-ELK existe una mayor cantidad de Al incorporado en la estructura del C-S-H de acuerdo con el incremento en la resonancia de $\text{Q}^2(1\text{Al})$ observada en ^{29}Si -MAS NMR en la Figura 5.12 y los valores más altos en las relaciones de Al/Si de la Tabla 5.5. Así mismo se pudo identificar una resonancia de muy baja intensidad a ~38 ppm la cual puede ser posiblemente atribuida a la presencia de Al^{V} en el C-S-H [41]. Andersen *et al* [39] reportó una relación directa entre la sustitución de aluminio y la edad de curado en pastas de cemento Pórtland. El mayor grado de sustitución de Al en la gel podría indicar una más alta efectividad de maduración del binder debido a la reacción puzolánica y esto es aun más marcado con la incorporación de un material de mayor finura, tal como SSF-ELK.

5.2.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido:

En la Figura 5.14 se muestra las microfotografías SEM/EDS de las pastas con DSF-ELK y SSF-ELK. No se identificaron aglomerados de humo de sílice en la pastas con SSF-ELK (Figura 5.14A) y por tanto esta adición presenta una mejor eficacia en la hidratación debido a que la mayor dispersión que mejora el contacto entre la solución del poro rica en calcio (en equilibrio de solubilidad con la portlandita) y las partículas de sílice, lo que se traduce en un mayor contacto entre Ca^{2+} y los iones OH con las especies activas de SiO_2 , para la formación de mayor cantidad de gel de C-S-H. El análisis EDS de la pasta con SSF-ELK mostró una relación de Ca/Si de 1,70, la cual es más baja que la relación de 3,02 obtenida por la pasta con DSF-ELK. Las imágenes de SEM de la pasta con DSF-ELK revela la presencia de aglomerados de humo de sílice sin reaccionar con diámetros mayores a 100 μm embebidos en la pasta hidratada, los cuales no fueron desaglomerados durante el proceso de amasado (Figura 5.14B). La Figura 5.14B muestra que sobre estos aglomerados de humo de sílice se forma una película de productos de reacción que los cubre. Las imágenes del mapeo de EDX de la pasta hidratada con DSF-ELK muestra un alto contenido de Si en la región más interna del conglomerado de humo de sílice, donde el Ca no ha podido penetrar. La microestructura de dichos aglomerados ha sido observada en varios estudios [12, 22, 42] y es probable que tales partículas de sílice puedan comportarse como un agregado, con posibilidades de reaccionar con los álcalis del cemento [43, 44]. Este tipo de tipo de comportamiento no deseado con el uso de DSF podría ser eliminado con la aplicación de sonicación, mostrando otro posible beneficio de este tratamiento.

A. SSF



B. DSF

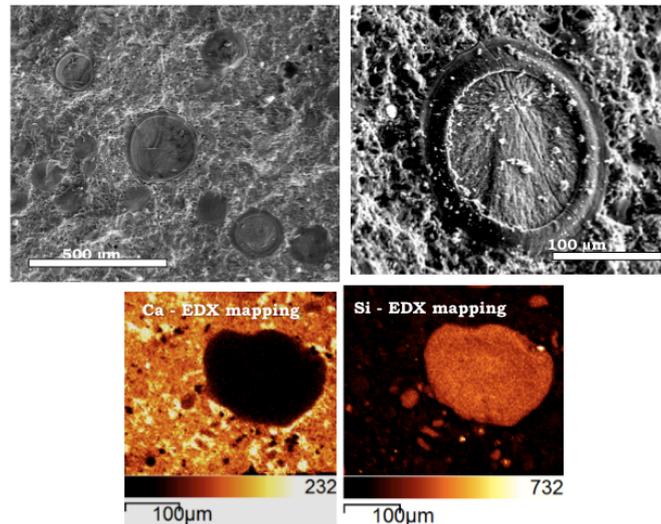


Figura 5.14 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastas con 28 días de curado. (A) SSF-ELK; (B) DSF-ELK y mapeo de Ca y Si a través de análisis de EDX.

5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO DE PARTICULAS SUB-MICROMÉTRICAS EN EL DESEMPEÑO DEL HUMO DE SÍLICE SONICADO

La utilización de humo de sílice como material suplementario de cemento Portland produce en general un incremento en la resistencia a compresión y una reducción de la permeabilidad, en comparación con sistemas conglomerantes basados únicamente en OPC. Sin embargo, con el uso de métodos convencionales de mezclado es posible identificar aglomerados del humo de sílice densificado que no han sufrido un proceso de desaglomeración. Esto conduce a una reducción de la eficiencia de la adición mineral y consecuentemente no es posible lograr un desempeño óptimo del humo de sílice empleado.

La aplicación de un tratamiento de ultrasonidos de alta frecuencia al humo de sílice (SSF) mejora su reactividad puzolánica a través de la dispersión de las partículas sub-micrométricas de sílice. El humo de sílice sonicado presenta una más alta reactividad, asociada con el incremento de la fijación de portlandita con el tiempo de curado, cuando es comparado con pastas que incorporan humo de sílice densificado (DSF). La incorporación de SSF induce la formación de productos tipo C-S-H, con una estructura de cadenas de mayor longitud, un incremento en sustitución de Si por Al y una relación Ca/Si más baja. Estas diferencias estructurales entre los dos materiales (DSF y SSF) puede tener un efecto sobre el desempeño mecánico de los sistemas de OPC. Por lo tanto, el objetivo del presente apartado es evaluar el efecto del contenido de partículas sub-micrométricas en el SSF sobre la resistencia mecánica de pastas de OPC. Complementariamente, los resultados fueron comparados con pastas adicionadas con DSF y otro tipo de adiciones basadas en SiO₂, como microsilica (MS) y dispersiones acuosas de nano-sílice (CDS-100 y CDS-300).

5.3.1. Metodología Experimental

Se empleó un cemento CEM-I 52,5, cuyas especificaciones técnicas fueron descritas en la tabla 4.4. Como adiciones activas de SiO₂ se empleó el humo de sílice densificado de Elkem (DSF-ELK), una microsilica (MS) y dos dispersiones acuosas de nanosilice (CDS-100 y CSD-300) cuyas características fisico-químicas fueron listadas en la tabla 4.2 y 4.3.

Para la obtención del SSF-ELK, el humo de sílice densificado (DSF-ELK) fue sometido a un tratamiento de sonicación con el objeto de mejorar su grado de dispersión a través del incremento en el contenido de partículas sub-micrométricas. Para este tratamiento se empleó un sonicador de MISONIX (sistema 1 del apartado 4.5.1) con la utilización de un baño externo de enfriamiento, tal como se fue empleado en los anteriores estudios. El tratamiento de sonicación fue aplicado a una disolución acuosa de humo de sílice, constituida por 140 gr de DSF-ELK y 350 g de agua, obteniendo una relación sólido-líquido (s/l) de 0,40. Con el objeto de obtener fracciones con diferentes contenidos de partículas sub-micrométricas se emplearon diferentes tiempos de sonicación, comprendidos entre 30 y 120 minutos. Cabe resaltar que la aplicación del tratamiento de sonicación a un mayor volumen de suspensión y con una relación s/l más alta requiere mayor energía para disgregar los aglomerados de humo de sílice y mejorar la dispersión de las partículas sub-micrométricas [2]. Por tanto, las condiciones experimentales empleadas anteriormente para el proceso de sonicación, tales como la potencia y frecuencia máxima suministrada por el equipo permanecieron constantes y de esta manera, el tiempo del tratamiento fue ajustado en función del contenido de partículas sub-micrométricas deseado. En la Figura 5.15 se presenta el cambio de la distribución de tamaño de partícula para suspensiones acuosas con una relación s/l de 0,40 después de un tratamiento de 30, 90 y 120 minutos.

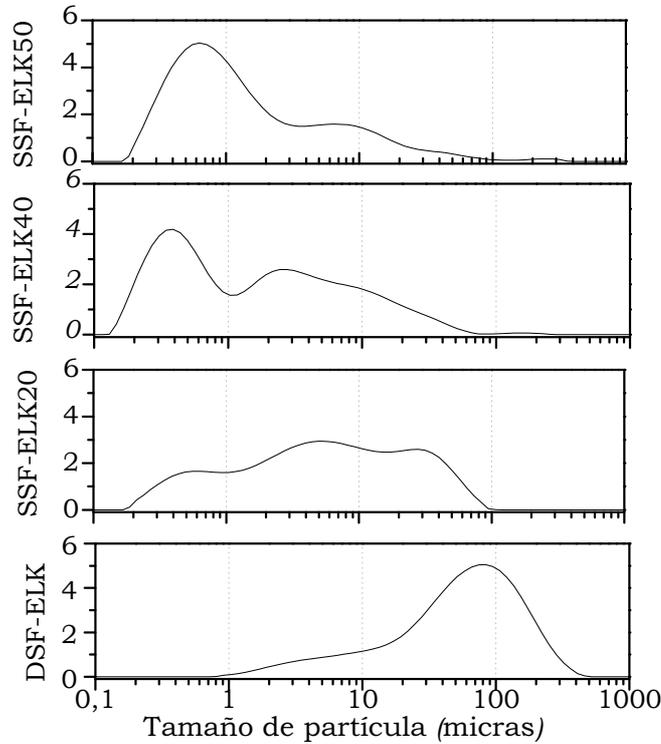


Figura 5.15 Cambio en la distribución de tamaño de partícula en suspensiones de humo de sílice densificado de ELKEM (DSF-ELK) con una relación s/l de 0,40 por efecto de un tratamiento de sonicación aplicado durante (A) 0; (B) 30; (C) 90 y (D) 120 minutos.

De esta manera fue posible obtener suspensiones con un volumen de partículas sub-micrométricas del 17,2% (SSF-ELK20), 44,4% (SSF-ELK40) y 49,2% (SSF-ELK50) con el incremento del tiempo de sonicación (Tabla 5.6).

Tabla 5.6 Contenido de partículas sub-micrométricas y percentiles d(0.10), d(0.50) y d(0.90) de las suspensiones después del tratamiento de sonicación.

Humo de Sílice	D[4,3]	Volumen de partículas		d(0.10)	d(0.50)	d(0.90)
		<1 µm	<10 µm			
DSF	82,1	0,1	12,3	8,1	62,5	181,8
SSF-ELK20	13,3	17,2	63,2	0,6	5,9	38,2
SSF-ELK40	5,8	44,4	85,2	0,3	1,6	14,9
SSF-ELK50	5,4	49,8	86,6	0,3	1,1	13,8

Posteriormente, cada una de las suspensiones con diferente contenido de partículas sub-micrométricas fue mezclada mecánicamente durante tres minutos con 1260 g de cemento, para obtener una pasta con una relación a/b de 0,25 y un porcentaje de sustitución de humo de sílice por cemento del 10% en peso. También se incorporó el aditivo superplastificante GLENIUM AC 31 al 1% en peso respecto a la cantidad de cementante para obtener la trabajabilidad deseada. Paralelamente se fabricaron pastas con humo de sílice densificado sin ningún tipo de tratamiento (DSF-ELK) y una pasta control basada únicamente en cemento Portland (OPC). Para efectos de comparación de la eficacia del humo de sílice y del tratamiento de sonicación se prepararon también pastas con una relación a/b equivalente y con un 10% en peso de sustitución de cemento con micro-sílice (MS) y por suspensiones de nano-sílice con diferente superficie específica (CDS-100 y CDS-300). Cabe resaltar, que para el caso de las suspensiones de nano-sílice, se llevó a cabo un ajuste en las proporciones de dosificación, con el objeto de obtener una cantidad de agua equivalente a las demás mezclas producidas.

Las pastas en estado fresco fueron vertidas en moldes cúbicos de 40 mm de lado y vibradas mecánicamente durante 1 minuto. Las muestras fueron desmoldadas a las 24 horas de su preparación y curadas bajo agua saturada con cal a 20 °C hasta ser ensayadas. Se determinó la resistencia a compresión de los especímenes cúbicos en una prensa universal de ensayos mecánicos (ver apartado 4.1.1) en pastas con 3, 7 y 28 días de curado.

Erich Rodríguez

5.3.2. Resultados y Discusión: Resistencias Mecánicas

La incorporación de DSF-ELK a sistemas de OPC contribuye a un incremento de la resistencia mecánica en un 3% con 3 días de curado como se muestra en la Figura 5.16. Este incremento en la resistencia mecánica es aún mayor (10%) con el aumento en la edad de curado (28 días). No obstante, la incorporación de un humo de sílice que presenta partículas sub-micrométricas homogéneamente distribuidas, como es el caso del humo de sílice sonicado (SSF-ELK), permite obtener materiales con una mayor resistencia a tempranas edades de curado. En la Figura 5.16 se puede apreciar una relación directa entre el contenido de partículas sub-micrométricas y la resistencia a compresión en muestras con tres días de curado, donde el humo de sílice sonicado con un contenido de partículas sub-micrométricas del 49% (SSF-ELK50) presentó una resistencia a compresión de un 8,5% mayor frente a la pasta con humo de sílice sonicado de menor finura (SSF-ELK20). A 28 días de curado, las pastas con SSF-ELK50 presentaron una resistencia a compresión de un 10,6% mayor, frente a sus correspondientes pastas constituidas con SSF-ELK20. Por su parte, la incorporación de adiciones aún más finas, tales como CDS-100 y CDS-300, no tiene un efecto positivo sobre el desempeño mecánico del material. Las pastas con nano-sílice presentaron una disminución de la resistencia de hasta un 44,1% comparado con la pasta referencia basada únicamente en OPC. La incorporación de altos porcentajes de nano-adiciones conduce a una elevada demanda de agua de amasado y por tanto es necesario la adición de altos contenidos de aditivos superplastificantes con el propósito de obtener la trabajabilidad deseada. La presencia de nano-partículas presenta una fuerte tendencia a la adsorción de especies iónicas en el medio acuoso y por tanto una mayor susceptibilidad de crear fricción entre las partículas, reduciendo el tiempo de fraguado y por tanto el desempeño mecánico del material [45].

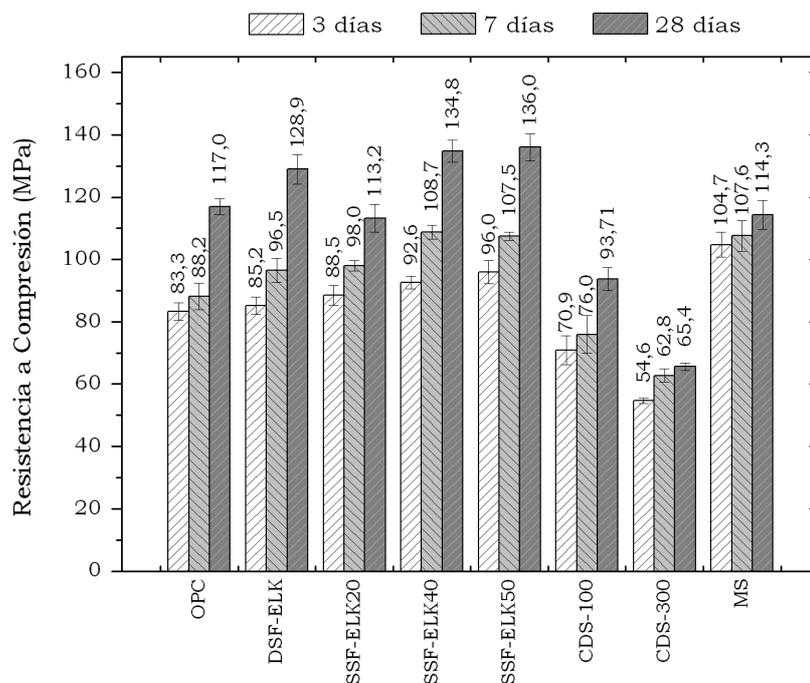


Figura 5.16 Resistencia a compresión de pastas adicionadas con diferentes adiciones activas de SiO₂ de diferente distribución granulométrica y contenido de partículas sub-micrométricas después de 28 días de curado.

5.4. CONCLUSIONES

La aplicación de un tratamiento de ultrasonidos de alta frecuencia para mejorar la dispersión del humo de sílice densificado conduce a un cambio significativo en la distribución de tamaño de partícula, así como un incremento en el volumen de partículas sub-micrométricas. No obstante, la eficacia del tratamiento depende de proceso de densificación utilizado que varía de una muestra a otra.

La utilización de dispersiones acuosas de humo de sílice con un tratamiento de sonicado como material suplementario de cemento Portland presenta una mejor dispersión de las partículas de SiO_2 , lo que favorece el desarrollo de la reacción puzolánica y como consecuencia de ello el aumento de la resistencias mecánicas, especialmente a edades tempranas de curado.

Se constata un incremento en el consumo de portlandita y la formación de geles de C-S-H de cadenas más largas y reticuladas durante la hidratación del cemento comparado con sistemas constituidos con humo de sílice densificado (DSF).

Estos hechos sugieren que la utilización de humo de sílice sonicado podría reducir la cantidad de adición mineral requerida para lograr un desempeño específico, con la ventaja adicional de la formación de una estructura más densa y una potencial mejora en las propiedades de durabilidad de las matrices cementicias que las contengan.

5.5. BIBLIOGRAFIA

1. Martínez-Velandia D., Payá J., Monzó J., Borrachero M.V. 2011. Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars. *Advances in Cement Research*, 23: 23-31.
2. Martínez-Velandia D., Payá J., Monzó J., Borrachero M.V. 2008. Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication” *Advances in Cement Research*. 20:129-135.
3. Srinivasan S., Barbhuiya S., Charan D., Pandey S.P.. 2010. Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements. *Construction and Building Materials*. 24:2517-2521.
4. Richard W. O’Brien and Lee R. White. 1978. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 74:1607-1626.

5. Wiserma P.H., Loeb A.L., G.Overbeek J.T. 1966. Calculation of Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle. *Journal of Colloidal Interface Science*. 22.
6. Seipenbusch M., Rothenbacher S., Kirchhoff M., Schmid H.-J., Kasper G., Weber P. 2009. Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*. 12:2037-2044.
7. Paya J., Monzó J. Borrachero, M-V., Velázquez, S. 2003 Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes,” *Cement and Concrete Research* 33(4):603-609.
8. Gutteridge W.A. Dalziel J.A. 1990. Filler cement the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 20:778-782.
9. Kadri E.-H. and Duval R. Hydration heat kinetics of concrete with silica fume. *Construction and Building Materials*. 23:3388-3392.
10. Bonen D., 1992. Occurrence of large silica fume - derived particles in hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*. 22:1059-1066.
11. Yajun J. 2003. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33:1543-1548.
12. S. Diamond. 2004. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. *Cement and Concrete Research*. 34:1625-1632.
13. Taylor H.F.W. 1997. *Cement Chemistry*, London: Thomas Telford Publishing, 1997.
14. Ramachandran V.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J., Delgado, A.H. 2002. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, U.S. Noyes Publications, 2002.
15. Lagerblad B., and Utkin P., 1995. Undispersed granulated silica fume in concrete: Chemical system and durability problems. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 89-98.

16. Sanchez de Rojas M.I., Rivera J., and Frías M., 1999. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*, 29:945-949.
17. Sakai E., Kakinuma Y., Yamamoto K., Daimon M. 2009. Relation between the Shape of Silica Fume and the Fluidity of Cement Paste at Low Water to Powder Ratio. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 7:13-20.
18. Mitchell D.R.G. 1998. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 28:1571-1584.
19. Li S K.A., Roy DM. 1985. Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with fly ash or silica fume. *Cement and Concrete Research*. 15:1079.
20. Olek J., and Rangaraju P.R., 2000. Evaluation of the potential of densified silica fume to cause alkali-silica reaction in cementitious matrices using a modified ASTM C 1260 Test Procedure. *Cement, Concrete and Aggregates*. 22:150-159.
21. Colombet P. 1994. *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*, Amsterdam: Gordon and Breach.
22. Bar-Nes G., Katz A., Peled Y., and Zeiri Y., The mechanism of cesium immobilization in densified silica-fume blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 38:667-674.
23. Bowers GM and Kirkpatrick RJ (2009) Natural abundance ^{43}Ca NMR spectroscopy of tobermorite and jennite: Model compounds for C- S-H. *Journal of the American Ceramic Society* 92(2): 545-548.
24. Richardson I.G, Brough A.R., Brydson R., Groves G.W., Dobson C.M. 1993. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS," *Journal of American Ceramic Society*. 76:2285-2288.
25. Hirijac J., Wu Z-Q, Young J.F.1983. Silicate polymerization during the hydration of alite. *Cement and Concrete Research*. 13:877-86.
26. Dent-Glasser, L.S., Lachowski, E.E., Qureshi, M.Y., Calhoun, H.P., Embree, D.J., Jamieson, W.D., Masson, C.R. 1981

- Identification of some of the polysilicate components of trimethylsilylated cement paste. *Cement Concrete Research*. 11:775-80.
27. Richardson, I.G. 2000. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 22:97-113.
 28. Zanni H., Cheyrezy M., Maret V., Philippot S., Nieto P.. 1996. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) using ^{29}Si NMR. *Cement and Concrete Research*. 26:93-100.
 29. Sun, G., Brough, A.R., Young, J.F. 1999. Si NMR Study of the Hydration of Ca_3SiO_5 and $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in the Presence of Silica Fume, *Journal of American Ceramic Society*. 82:3225-3230.
 30. Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. 2004. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 34:357-868.
 31. Richardson, I. and Groves G. 1997. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science*. 32:4793-4802.
 32. Li, H. 2004. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*. 35(3):185-189.
 33. Porteneuve, C., Korb, J.-P., Petit, D., Zanni, H. 2002. Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete: A nuclear magnetic resonance study. *Cement and Concrete Research*. 32(1):97-101
 34. Wang, H., Zhen, L.H., Xinhua, C., Xiaorun, C. 2011. Investigation of Hydration and Pozzolanic Reaction in Silica Fume-cement paste. C. Leung and K.T. Wan (eds). *Advances in Construction Materials Through Science and Engineering. Proceedings of the International RILEM conference, 2011*.
 35. Poulsen, S., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. 2009. Methodologies for measuring the degree of reaction in Portland Cement blends with supplementary cementitious materials by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR

- spectroscopy. Proc., 7th IBAUSIL - Internationale Baustofftagung,, 2009. 177-188.
36. Skibsted, J., Jakobsen, H.J., Hall, C. 1994. Direct observation of aluminium guest ions in the silicate phases of cement minerals by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy. *Journal of Chemistry Society* .90:2095-2098.
 37. Skibsted, J., Henderson, E., Jakobsen, H.J. 1993. Characterization of calcium aluminate phases in cements by aluminum ^{27}MAS NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. 32:1013-1027.
 38. Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. 2006. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 36(1):3-17.
 39. Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. 2003. Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. *Inorganic Chemistry*. 42:2280-2287.
 40. Komarneni, S., Roy, R., Roy, D.M., Fyfe, C.A., Kennedy, G.J., Bothner-By, A.A., Dadok, J., Chesnick, A.S. 1985. ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites, *Journal of Materials Science*, 20:4209-4214.
 41. Faucon P., Delagrave, A., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H. 1999. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B*. 103:7796-7802.
 42. Yajun, J. and Cahyadi, J.H. 2003. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 33:1543-1548.
 43. Marusin, S.L. and Bradford, S.L. 2000. Alkali-silica reaction in concrete caused by densified silica fume lumps: A case study. *Cement, Concrete and Aggregates*. 22:90.
 44. Maas. A.J., Ideker. J.H., Juenger. M.C.G. 2007. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume, *Cement and Concrete Research*. 37:166-174.

45. Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D., Chen, R. 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. 21:539-545

Capítulo 6

Efecto de la Incorporación de Humo de Sílice Sonicado como Adición Puzolánica en Morteros de Cemento Pórtland

La distribución de tamaño de partícula, así como el grado de reactividad de las adiciones minerales activas utilizadas como sustitución parcial en sistemas de cemento Pórtland, juegan un papel importante en el desarrollo resistente, así como en las propiedades de durabilidad [1]. La incorporación de materiales activos con una distribución granulométrica más fina que la exhibida por el cemento Pórtland, permite llenar de manera más eficaz los espacios entre las partículas de cemento, para obtener un estructura mas densa y compacta. Así mismo, materiales nano-particulados podrían tener un efecto de nano-filler entre los productos de hidratación del cemento; también la presencia de este tipo de materiales como sustituto parcial del cemento Portland permite tener una mayor reactividad con el hidróxido de calcio (portlandita, CH) para las formación de productos de hidratación más resistentes y estables [2].

En la literatura científica disponible se ha reportado una gran variedad de estudios relacionados con la eficacia de nano-adiciones de SiO₂ en suspensión [3-6] o en estado sólido [7-10]. Así mismo, se ha reportado la utilización de otro tipo de nano-adiciones, tales como nano-alumina [11], nano-hierro [12], nano-titanio [13, 14], entre otros [15, 16].

A pesar de que el humo de sílice densificado está constituido por aglomerados de micro o nano-partículas esféricas de SiO_2 (tal como se observó en el anterior capítulo), su reactividad y eficacia como adición puzolánica puede llegar a ser significativamente menor frente a nanosílice, la cual al ser incorporada en sistemas de OPC acelera la hidratación del silicato tricálcico (C_3S) y por tanto es posible obtener materiales con una mayor resistencia mecánica y reducida permeabilidad [18]. En base al incremento del grado de reactividad del humo de sílice después de ser sometido a tratamientos de sonicación y que fue ampliamente discutido en el anterior capítulo, resulta interesante evaluar su efecto sobre el desarrollo mecánico en morteros de cemento Portland. Por tanto, en el presente capítulo se evaluó la eficacia del humo de sílice sonicado como adición puzolánica en el desempeño de morteros. Los resultados obtenidos fueron comparados con sistemas constituidos con humo de sílice densificado sin ningún tratamiento de dispersión, así como otros materiales basados en SiO_2 de elevada superficie específica.

6.1. EFECTO DE LA RELACIÓN ÁRIDO/BINDER EN MORTEROS ADICIONADOS CON HUMO DE SÍLICE DENSIFICADO Y HUMO DE SÍLICE SONICADO.

Los agregados ocupan un importante proporción (del 70 a 80%) en las amasadas de hormigón de cemento Portland y por tanto tienen un efecto sobre las propiedades mecánicas en estado endurecido, así como su trabajabilidad y fluidez en estado fresco. La utilización de bajas proporciones de estos materiales puede incrementar su desempeño mecánico y mejorar su trabajabilidad como consecuencia de un mayor contenido de pasta de cemento, ocupando los espacios entre los agregados. Sin embargo la utilización de un mayor volumen de material cementante contribuye con el incremento en los costos de producción del material.

Por el contrario, un incremento significativo en el contenido de agregados induce a un incremento en la cantidad de espacios vacíos entre las partículas y con ello una reducción en la fluidez en estado fresco y una disminución en el desempeño mecánico [17]. Con los

Erich Rodríguez

resultados obtenidos se vislumbra el potencial del humo de sílice sonicado de mayor reactividad, para la obtención de matrices cementantes de mayor desempeño, frente a aquellas mezclas constituidas con humo de sílice en su estado densificado. En este sentido, es posible producir materiales con un mayor contenido de agregados gracias a la utilización de matrices cementantes más estables y resistentes. En el presente apartado, se evaluó el comportamiento mecánico de morteros con diferente relación árido/conglomerante y adicionados con humo de sílice sonicado. Los resultados fueron comparados con morteros con humo de sílice en su estado original y morteros referencia sin ningún tipo de adición.

6.1.1. Metodología Experimental

Como material cementante se empleó un cemento Portland CEM-I 52,5R cuyas características físico-químicas fueron descritas en la Tabla 4.4. Como adiciones activas de SiO_2 , se emplearon tres tipos de humo de sílice en su estado densificado Microsilica grado 940D de Elkem Silicon Materials (DSF-ELK), Sikacrete 950DP de Sika® (DSF-SK) y humo de sílice densificado suministrado por Ferroatlántica (DSF-F); así como dos tipos de humo de sílice comercialmente disponibles como microsilica 940U de Elkem (NDSF-ELK) y humo de sílice no densificado de Ferroatlántica (NDSF-F) (Tabla 4.2).

Los humos de sílice en estado densificado fueron sometidos a un tratamiento de sonicación con un equipo de ultrasonidos de alta frecuencia y una potencia máxima de 600 W (sistema 1, apartado 4.5.1) durante 30 minutos en base a las condiciones experimentales descritas anteriormente (figura 4.19). Para cada caso se preparó una suspensión acuosa con una relación líquido/sólido de 0,25. El efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución de tamaño de partícula es mostrado en la Figura 6.1, en la cual se puede observar que los resultados obtenidos están acorde con lo obtenido anteriormente (capítulo 5, apartado 5.1), en el cual los humos de sílice no densificados (NDSF-ELK y NDSF-F) y DSF-ELK exhiben una mayor eficacia frente al tratamiento de sonicación. Así mismo, el humo de sílice DSF-SK presenta el mayor grado de aglomeración y por tanto

requiere de una mayor energía para lograr un mejor dispersión de las partículas. No obstante, cabe resaltar que el volumen de partículas sub-micrométricas obtenidas es significativamente menor frente a las encontradas en el capítulo anterior (apartado 5.1), atribuido esto a que el volumen de las dispersiones acuosas de humo de sílice sometidas al tratamiento de sonicación es mayor.

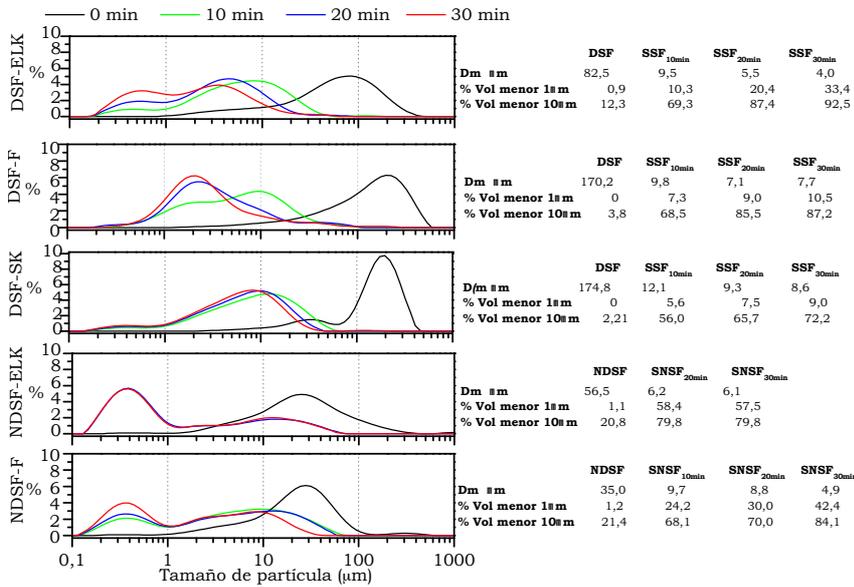


Figura 6.1 Evolución del cambio de distribución del tamaño de partícula por efecto del tratamiento de sonicación a humos de sílice con diferente grado de aglomeración.

Resultados previos han demostrado que mayores cantidades de material a tratar requieren una mayor energía durante el tratamiento de sonicación con el propósito de obtener una mejor dispersión [19]. De esta manera, SSF-SK tiene un volumen de partículas sub-micrométricas de 8,6%; valor significativamente bajo comparado con lo obtenido por el SSF-ELK, siendo éste último humo de sílice el material con un menor grado de densificación y donde el proceso de sonicación presenta una mayor eficacia. El tratamiento de sonicación del NDSF-ELK durante 30 minutos incrementó el contenido de partículas con diámetros inferiores a 1µm hasta un 57,5%.

Con las suspensiones obtenidas después del tratamiento de sonicación se prepararon morteros de cemento Portland con diferente relación árido/conglomerante. Complementariamente, se preparó un mortero referencia de cemento Portland sin adición (OPC) y morteros adicionados con el humo de sílice en su estado densificado. La dosificación de los materiales fue ajustada para obtener morteros con un 10% de humo de sílice (DSF o SSF) en sustitución de cemento.

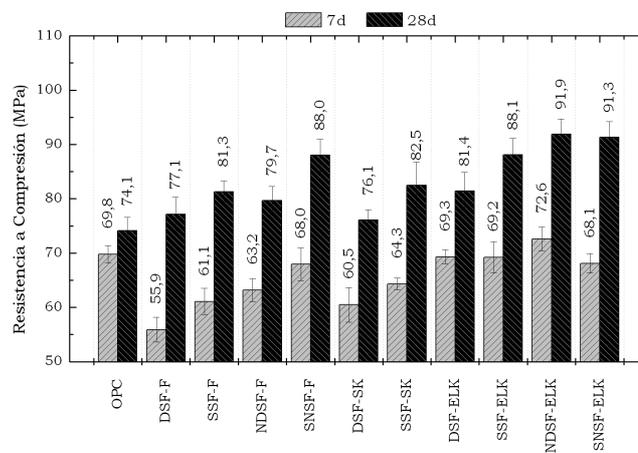
En la Tabla 6.1 se lista las características de los morteros preparados, así como los valores de fluidez medidos mediante mesa de sacudidas. Cabe resaltar que a pesar de que se observaron valores de trabajabilidad altos, las mezclas no exhibieron algún tipo de segregación o sangrado.

Tabla 6.1 Características de los morteros producidos.

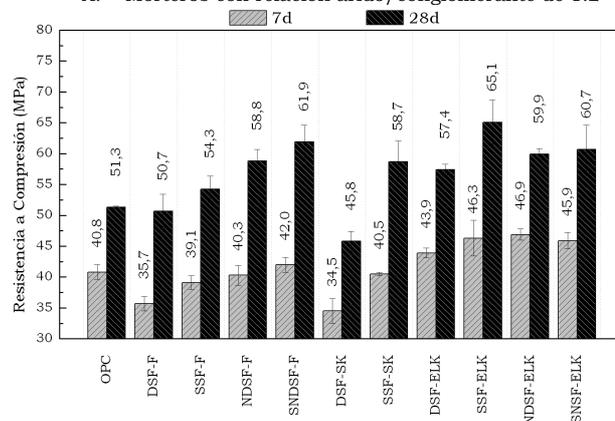
Amasada	Relación a/b	Relación árido/con- glomerante	Aditivo (%wt)	Trabajabilidad (mm)
OPC	0,36	1:2	0,9	198
	0,52	1:4	1,3	127
DSF-ELK	0,36	1:2	1,5	141
	0,52	1:4	2,0	133
DSF-F	0,36	1:2	1,5	177
	0,52	1:4	2,0	145
DSF-SK	0,36	1:2	1,5	174
	0,52	1:4	2,0	124
NDSF-ELK	0,36	1:2	1,5	189
	0,52	1:4	2,0	191
NDSF-F	0,36	1:2	1,5	170
	0,52	1:4	2,0	131
SSF-ELK	0,36	1:2	1,5	183
	0,52	1:4	2,0	142
SSF-F	0,36	1:2	1,5	193
	0,52	1:4	2,0	147
SSF-SK	0,36	1:2	1,5	188
	0,52	1:4	2,0	167
SNSF-ELK	0,36	1:2	1,5	185
	0,52	1:4	2,0	150
SNSF-F	0,36	1:2	1,5	179
	0,52	1:4	2,0	156

6.1.2. Resultados y Discusión

En la Figura 6.2 se muestra la resistencia a compresión para cada uno de los morteros en estudio y en la cual se puede apreciar que un mayor contenido de conglomerante (en morteros con una relación árido/conglomerante menor) presentan lógicamente una mayor resistencia mecánica.



A. Morteros con relación árido/conglomerante de 1:2



B. Morteros con relación árido/conglomerante de 1:4

Figura 6.2 Resistencia a compresión de morteros adicionados con humo de sílice en su estado densificado y humo de sílice sonicado con diferentes relaciones árido/conglomerante.

En términos generales, los morteros referencia OPC a edades tempranas de curado (7 días) presentaron resistencias similares o ligeramente inferiores a las exhibidas por los morteros adicionados con humo de sílice. A edades más prolongadas (28 días) los morteros adicionados con humo de sílice presentaron resistencias a compresión de hasta un 27% mayores frente a la obtenida por el mortero referencia de OPC. Este comportamiento es aún más significativo con la incorporación de humo de sílice sonicado (SSF).

El tratamiento de sonicación para el humo de sílice de Elkem (SSF-ELK) incrementó el contenido de partículas sub-micrométricas en un 33%. La mejora en el grado de dispersión de la partículas de humo de sílice contribuye a que los materiales producidos con este material presentaran una resistencia a compresión de hasta un 13% mayor frente a la exhibida en materiales constituidas con el humo de sílice original (DSF-ELK).

El tratamiento de sonicación para el humo de sílice de Ferroatlántica permitió obtener incrementos en la resistencia a compresión de hasta un 10% a edades tempranas de curado, coherente con el bajo contenido de partículas sub-micrométricas obtenidas después del tratamiento, el cual fue de un 10,5% en volumen.

El humo de sílice densificado de Sika (DSF-SK) presentó la más baja reactividad, tal como se observó anteriormente en el análisis termogravimétrico (tabla 5.1) y por tanto tiene un menor efecto sobre la resistencia mecánica de los morteros, especialmente para relaciones árido/conglomerante de 1:4. No obstante, el tratamiento de sonicación aplicado a este material (es decir SSF-SK) conduce a un incremento en la resistencia a compresión de un 28% frente a lo exhibido por su correspondiente mortero constituido con DSF-SK. Los humos de sílice no densificado de Ferroatlántica (NDSF-F) y de Elkem (NDSF-ELK) sin tratamiento de sonicación exhibieron mayores resistencias a compresión frente a sus correspondientes morteros constituidos con humos de sílice densificado sin sonicar (DSF-F y DSF-ELK, respectivamente).

En la Figura 6.3 se muestra el índice de actividad resistente de los morteros producidos, el cual fue calculado en base a la relación entre la resistencia a compresión del mortero adicionado respecto al del mortero control. Los resultados revelan que a 28 días de curado el índice de actividad resistente para cada uno de los humos de sílice es superior a la unidad. Los valores de índice de actividad resistente más altos obtenidos a edades cortas de curado fueron encontrados en morteros con los humos de sílice de Elkem con y sin tratamiento de sonicación (SNSF-ELK, NDSF-ELK, DSF-ELK y SSF-ELK)

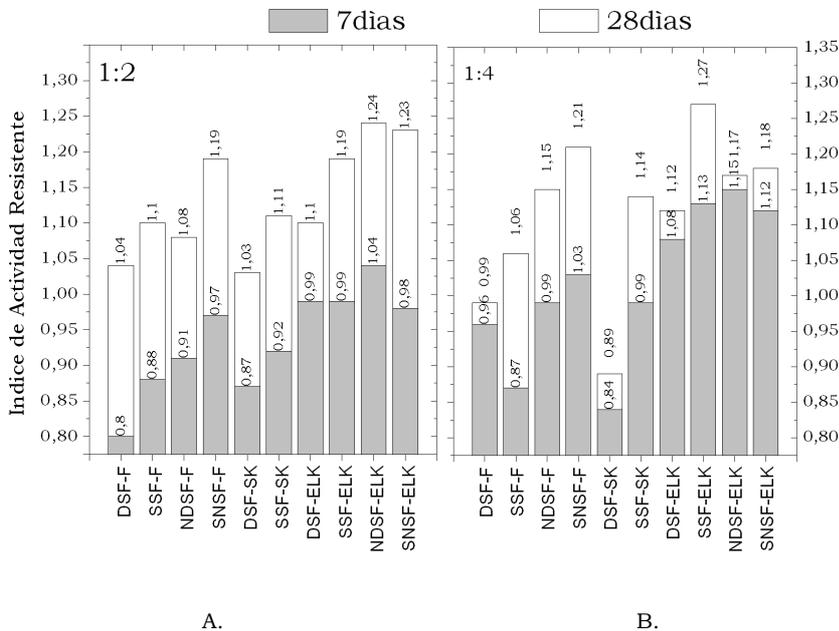


Figura 6.3 Índice de actividad resistente de morteros de cemento Portland adicionados con humo de sílice. Morteros con una relación árido conglomerante de A. 1:2; y B. 1:4

Otra manera de evaluar la eficacia del tratamiento de sonicación es mediante un nuevo índice de actividad resistente, determinado a través de la relación de los valores de la resistencia a compresión de los morteros constituidos con el humo de sílice sonicado y los morteros con humo de sílice densificado (Figura 6.4). De manera general se puede observar que el tratamiento de sonicación tuvo un mejor efecto

en aquellos sistemas constituidos con una relación árido conglomerante de 4, independientemente de la edad de curado.

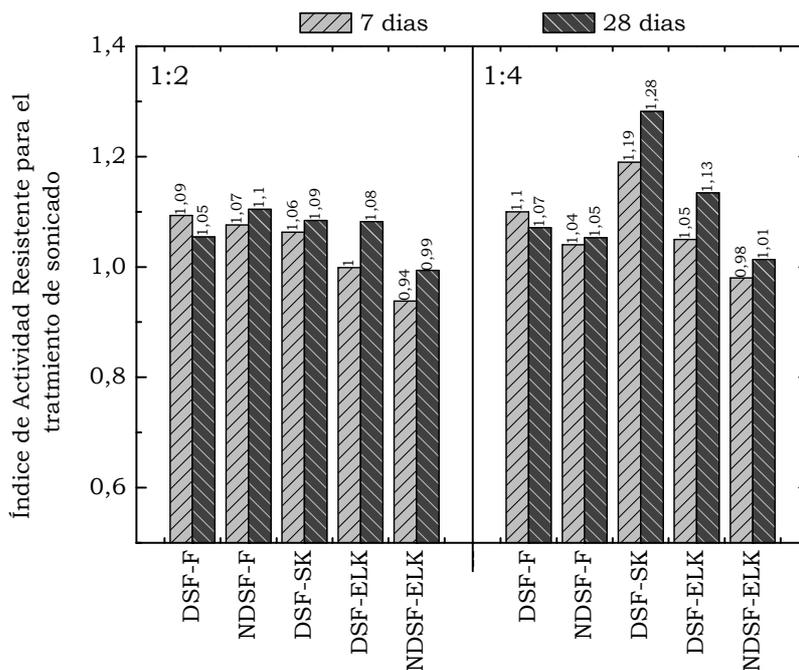


Figura 6.4 Índice de actividad resistente para la valoración del tratamiento de sonicación.

6.2. COMPARACIÓN DE LA EFICACIA ENTRE EL HUMO DE SÍLICE DE DIFERENTE DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA CON NANO Y MICROSÍLICE COMO ADICIONES PUZOLÁNICAS EN SISTEMAS DE CEMENTO PÓRTLAND.

6.2.1. Metodología Experimental

Para completar el estudio anterior se emplearon como adiciones minerales para sistemas de cemento Pórtlant, una micro-sílice de Erich Rodríguez

Nyacol Nanotechnologies Inc. (MS) y dos dispersiones coloidales de nano-sílice con una superficie específica de 100000 y 300000 m²/kg (CDS-100 y CDS-300, respectivamente), y cuyas características fisicoquímicas fueron descritas en la tabla 4.3.

Se utilizó el humo de sílice suministrado por ELKEM, el cual presenta el mayor grado de reactividad teniendo en consideración los resultados obtenidos anteriormente. El humo de sílice fue sometido a un tratamiento de sonicación con una sonda de ultrasonidos con una potencia máxima de 600 W (sistema 1, apartado 4.5.1). El tratamiento de sonicación fue llevado a cabo entre 20 y 40 minutos con el propósito de obtener un volumen de partículas sub-micrométricas del 40±3%. El cambio en la distribución de tamaño de partícula es mostrado en la Figura 6.5.

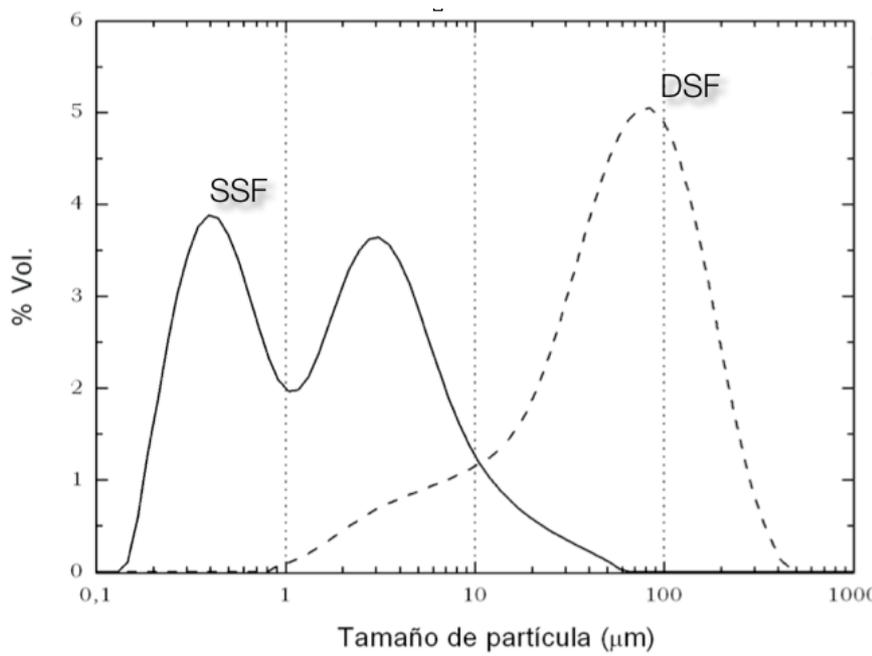


Figura 6.5 Cambio en la distribución de tamaño de partícula por efecto de tratamiento de sonicación en el humo de sílice de Elkem.

Para la producción de los morteros se empleó un cemento CEM I 42,5AL y una arena de carácter silíceo con un peso específico de 2680

kg/m³, un porcentaje de absorción de 0,17%, modulo de finura de 4,1 y una distribución de tamaño de partícula acorde a lo sugerido por DIN-EN-196-1. Se prepararon morteros con una relación a/b de 0,30, una relación árido/conglomerante de 1:2 y con un 5, 10 y 20% de sustitución de cemento por adición mineral. Complementariamente, se preparó un mortero referencia sin ninguna adición mineral bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Se utilizó un aditivo superplastificante reductor de agua con una densidad relativa de 1052 kg/m³ basados en polímeros de carboxilatos de éter (PCE), para lograr una aceptable trabajabilidad de las amasadas en estado fresco (con medidas de fluidez entre 180 y 220 mm en base a UNE-EN 1015-3) y sin la evidencia de ningún tipo de segregación. En cada una de las amasadas se ajustó el contenido de superplastificante en base al tipo de adición incorporada. Cabe resaltar que las mezclas con CDS-300 presentaron la más baja trabajabilidad a pesar de que el contenido de super-plastificante fuera el mayor utilizado. De hecho, no fue posible amasar por falta de fluidez en pastas con el 20% de sustitución de éste nanomaterial.

Las proporciones de cada una de las mezclas producidas son mostradas con mayor detalle en la Tabla 6.2. Para la preparación de las amasadas se llevó a cabo un premezclado en estado seco entre las adiciones de sílice sólidas (tales como, DSF, NDSF y MS) y el cemento, seguido de la adición del agua y los agregados. Por otra parte, para la preparación de los morteros con la dispersión coloidal de nano-sílice (CDS-100 y CDS-300) y la dispersión acuosa de humo de sílice sonificado (SSF) se realizó una mezcla directa con el cemento y posteriormente se incorporó los agregados. Cabe resaltar que para las mezclas constituidas con CDS-100 y CDS-300 se llevó a cabo un ajuste en la cantidad de agua para obtener la relación a/b requerida. El superplastificante fue incorporado con el agua antes del mezclado. El procedimiento de mezclado fue llevado a cabo siguiendo el procedimiento planteado en la normativa EN-190-6. Se produjeron especímenes cúbicos de 40 mm de longitud, los cuales fueron curados bajo inmersión en agua saturada con cal a 25°C.

Tabla 6.2 Dosificación de los morteros producidos con las adiciones basadas en SiO₂.

Mortero	Cemento (g)	Tipo de Adición (g)	Agua (g)	Agregado (g)	Aditivo (%)	Fluidez (mm) [†]
OPC-M	450,0	--	135,0	900	0,80	185
CSD300-5M	427,5	63,0	94,5*	900	2,70	100
CSD300-10M	405,0	126,1	56,2*	900	4,70	130
CSD300-20M	--	--	--	--	--	--
CSD100-5M	427,5	44,6	112,9*	900	1,20	220
CSD100-10M	405,0	89,3	90,7 *	900	1,30	202
CSD100-20M	360,0	178,6	46,4*	900	1,80	160
MS-5M	427,5	22,5	135,0	900	0,90	210
MS-10M	405,0	45,0	135,0	900	1,00	195
MS-20M	360,0	90,0	135,0	900	1,20	210
DSF-5M	427,5	22,5	135,0	900	1,10	195
DSF-10M	405,0	45,0	135,0	900	1,20	185
DSF-20M	360,0	90,0	135,0	900	2,00	210
NDSF-5M	427,5	22,5	135,0	900	1,10	220
NDSF-10M	405,0	45,0	135,0	900	1,30	205
NDSF-20M	360,0	90,0	135,0	900	2,00	190
SSF-5M	427,5	22,5	135,0	900	1,10	220
SSF-10M	405,0	45,0	135,0	900	1,20	193
SSF-20M	360,0	90,0	135,0	900	1,10	200

Aditivo: Super-plastificante en peso respecto al conglomerante

M denota que la muestra corresponde a un mortero

5-10 y 20 corresponde al % de sustitución de cemento por puzolana.

*El contenido de agua presente en CDS fue tenido en cuenta en la cantidad de agua añadida.

[†]Medido mediante mesa de sacudidas (UNE-EN 1015-3).

Se determinó la evolución de la resistencia a compresión hasta 60 días de curado acorde con la normativa UNE EN-1015-11 en una prensa universal de ensayos Ibertest MPU-60 (apartado 4.1.1). Adicionalmente se evaluó la distribución de tamaño de poro mediante porosimetría por intrusión de mercurio (MIP, apartado 4.1.2.)

6.2.2. Resultados y Discusión

Resistencia a Compresión:

En la Figura 6.6 se muestra los resultados de resistencia a compresión para los morteros preparados. Se identificó como era de esperar un incremento de la resistencia a compresión con la edad de curado, así como con el incremento del 5% al 10% de sustitución de cemento por micro-silíce (MS) y humo de sílice (DSF, NDSF y SSF). Este comportamiento fue a su vez claramente observado con una mayor sustitución (20%) en morteros con NDSF y SSF. Los morteros con SSF desarrollaron una mayor resistencia a compresión (de hasta un 26%) comparados con los morteros con DSF, independientemente del porcentaje de adición incorporada.

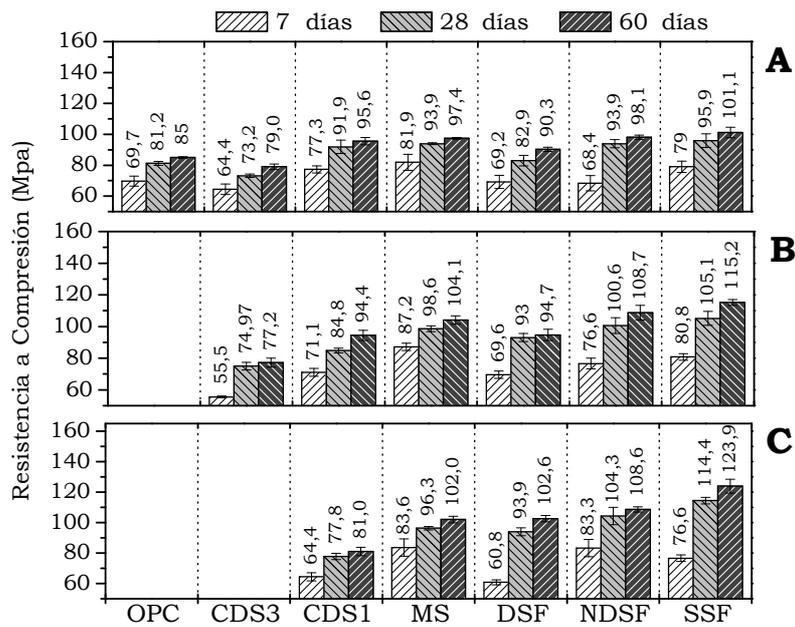


Figura 6.6 Resistencia a compresión de morteros con una sustitución de cemento Portland por diferentes adiciones activas basadas en SiO₂ del A. 5%; B. 10% y C. 20%.

La resistencia mecánica en morteros con un 5% de DSF es comparable a la obtenida por la muestra referencia OPC sin adición con 7 y 28 días, así como la muestra con un 10% de DSF a 7 días de curado. Por otra parte, el mortero con un %5 de SSF presentó a 28 días de curado resistencias a compresión más altas que las encontradas en morteros con un 5% de DSF a 60 días de curado, corroborando el incremento de la reactividad del SSF aún a bajos porcentajes de incorporación. Este efecto es más evidente con la inclusión de un 10% de la adición. Después de 28 días de curado, los morteros con un 10% de DSF exhibieron una resistencia mecánica más alta que el mortero referencia OPC y por supuesto los que contenían un 5% de este material. Sin embargo, los valores de resistencia son inferiores a los encontrados en morteros con un 5% de SSF. La incorporación de un 10% de SSF conduce a un incremento en la resistencia a compresión de hasta un 36% comparado con el mortero referencia y un 22% comparado con su correspondiente morteros con un 10% de DSF.

Con sustituciones del 20%, el mortero con DSF a edades tempranas de curado (7 días) presentó resistencia a compresión mas bajas que el mortero referencia (OPC-M). Así mismo, se obtuvieron resistencias similares a 7 y 28 días de curado para los morteros con el 10% y 20% de DSF. Sin embargo el incremento en DSF conduce a una disminución sustancial en la trabajabilidad de las mezclas con un incremento en la demanda de agua o de superplastificante [20]. Por el contrario, altos porcentajes de SSF conducen a un incremento en el desempeño mecánico hasta 40 MPa más alto que las muestras referencia después de 60 días de curado.

Los morteros con nano-sílice (CDS-100 y CDS-300) presentaron el más bajo desempeño mecánico, especialmente a tempranas edades de curado. La resistencia a compresión exhibió una disminución progresiva con el aumento en el porcentaje de sustitución de cemento por CDS para todas las edades de curado. Altos contenidos de CDS-300 promueve una extrema demanda de agua, e impide producir morteros con una aceptable trabajabilidad y por tanto materiales de buena calidad. Por tanto, no fue posible producir y determinar la resistencia a compresión de morteros con un 20% de CDS-300. La incorporación de un elevado contenido de nano-SiO₂ trae consigo una

aglomeración de las partículas y un efecto negativo sobre la trabajabilidad. La adición de materiales con una elevada superficie específica, tales como CDS-300 conduce a un incremento en el esfuerzo de corte de las amasadas en estado fresco [3] y por tanto se requiere una mayor incorporación de agua o de aditivos superplastificantes. Así mismo, un elevado contenido de nanopartículas tienen una fuerte tendencia para la adsorción de especies iónicas en un medio acuoso, incrementando la susceptibilidad de la formación de un empaquetamiento y fricción interna entre las partículas, reducción del tiempo de fraguado y la disminución de las propiedades mecánicas [18].

Los valores altos de pH (>12) durante el proceso de amasadas con cemento Pórtland y nano-sílice puede ser el responsable de alguna desestabilización en el sistema y por tanto dar lugar a un mecanismo de intercambio iónico o la interacción ácido-base y el enlace entre las especies de silanol (SiO- disociado y no disociado SiOH) en la superficie de las partículas [21]. La cantidad de nano-sílice adicionada a los sistemas de OPC fue considerablemente alta comparado por lo recomendado en la bibliografía, los cuales sugieren adiciones inferiores al 4% [3, 18, 22-25]. De esta manera, estos estudios y los resultados encontrados en la presente investigación indican que la producción de morteros con la sustitución de cemento por nano-sílice (CDS-100 y CDS-300) mayor al 5% pueden tener un efecto negativo sobre el desempeño mecánico del producto final obtenido. No obstante, Tobón reporta incrementos en la resistencia a compresión de hasta 1,6 veces en morteros a 28 días de curado con un 10% de sustitución de nano-sílice por cemento Portland, aunque estos incrementos de resistencia fueron disminuidos con el aumento en el contenido de nano-sílice a un 15%, pero los valores de resistencia a compresión comparado con los morteros control fueron ligeramente superiores (~7%) [26].

La Tabla 6.3 muestra los índices de actividad resistente (IAR) de las adiciones de sílice, el cual fue calculado por la relación entre la resistencia a compresión de los morteros con la adición de SiO₂ (CS_{SiO2}) y el mortero referencia sin adición (CS_{OPC}) (expresado como porcentaje). El valor más alto de IAR fue obtenido por el mortero SSF con un 20% de sustitución de cemento, seguido de los morteros NDSF

y MS. Las partículas de humo de sílice uniformemente dispersas, tales como NDSF y SSF mostraron un IAR de hasta un ~140%. Contenidos altos de SiO₂ reactiva tiene la habilidad de reaccionar más eficientemente con la portlandita (CH) para formar fases más resistentes, tales como el C-S-H y contribuir con el incremento de la resistencia a compresión.

Tabla 6.3 Índice de actividad resistente para las adiciones de sílice.

Mezcla	Edad de curado (días)	% de sustitución de cemento		
		5	10	20
CDS-300	7	92,4	79,6	0,0
	28	90,2	92,4	0,0
	60	93,0	90,8	0,0
CDS-100	7	110,8	102,0	92,3
	28	113,2	104,4	95,8
	60	112,5	111,1	95,4
MS	7	117,4	125,0	119,9
	28	115,7	121,5	118,6
	60	114,7	122,5	120,0
DSF	7	99,3	99,9	87,2
	28	102,2	114,6	115,8
	60	106,3	111,5	120,8
NDSF	7	98,1	109,8	119,5
	28	115,8	124,0	128,6
	60	115,5	128,0	127,9
SSF	7	113,3	115,8	109,8
	28	118,2	129,6	141,0
	60	119,0	135,6	145,9

Porosimetría por Intrusión de Mercurio:

La porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica que presenta ciertas limitaciones para obtener datos precisos en la distribución de tamaño de poro [27]. No obstante es ampliamente usada en la caracterización de materiales cerámicos y sistemas cementicios suministrando información valiosa acerca de la porosidad capilar. Esta técnica es aplicada en el presente trabajo para obtener información semi-cuantitativa relacionada a la estructura del poro de los morteros con las adiciones de sílice. La Figura 6.7 muestra curvas de intrusión

de mercurio obtenidos en morteros con un 10% de sustitución de cemento por adiciones de SiO_2 y 28 días de curado.

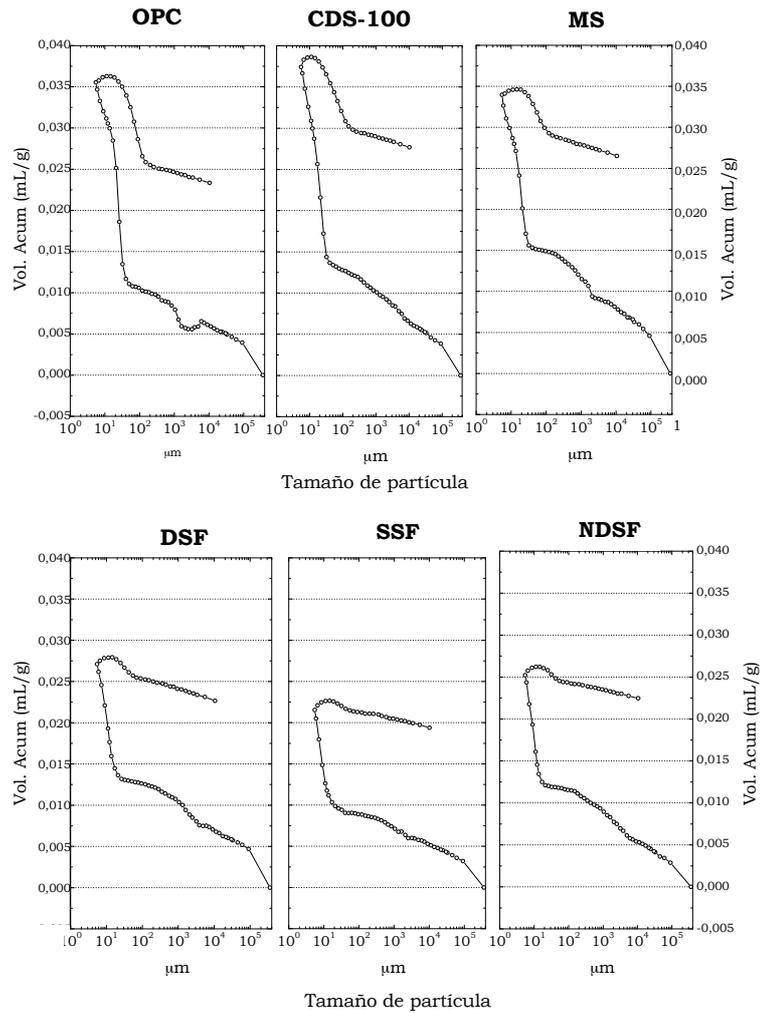


Figura 6.7 Volumen acumulado de mercurio intruido en función del tamaño de poro para morteros sin adición (OPC) y morteros con un

10% de sustitución de cemento por nano-sílice (CDS-100), micro-sílice (MS), humo de sílice

De acuerdo a la literatura [28, 29] el incremento del humo de sílice del 5% al 10% reduce la porosidad permeable hasta en un 25%. Tal como se puede observar en la Tabla 6.4 el mortero de OPC presentó una porosidad total del 8,6%, con la incorporación de DSF los morteros redujeron su porosidad a 6,3% y a un 5,0% con la incorporación de SSF. Así mismo, los morteros constituidos con SSF presentaron un tamaño medio de poro de hasta un 35% y 16% en comparación a OPC y DSF, respectivamente. Por otra parte, en los morteros con CDS-100 se observó un ligero incremento en la permeabilidad como consecuencia de la baja trabajabilidad y el desempeño mecánico mostrado anteriormente.

Tabla 6.4 Porosidad total obtenida mediante porosimetría por intrusión de mercurio de los morteros con un 10% de sustitución de cemento Portland por humo de sílice densificado (DSF), no densificado (NDSF) y sonicado (SSF).

Mortero	Porosidad Total (%)
OPC	8,56
DSF	6,27
NDSF	5,92
SSF	5,02
MS	7,80
CDS-100	8,79

La distribución de tamaño de poro (Figura 6.8) muestra que la inclusión de DSF, NDSF y SSF induce una significativa disminución en el contenido de poros de mayor tamaño (0,1 – 100 μm), así como un refinamiento de la red de poros (<0,01 μm). Este efecto es más marcado con la incorporación de SSF, donde se observó una reducción del más del 20% del volumen de poros con diámetros mayores a 10 μm , comparado con el mortero referencia de OPC. Estos poros grandes están asociados con defectos macroscópicos, incluyendo la zona de transición (ITZ) entre los agregados y la pasta de cemento [30]. La incorporación de adiciones minerales con alta reactividad puzolánica

conduce a una mayor discontinuidad y menor permeabilidad de la red de poros, especialmente en la ITZ, donde la reacción entre la portlandita y las adiciones ricas en SiO₂ activa promueven la formación de productos altamente densificados, incrementando la tortuosidad de la estructura [31].

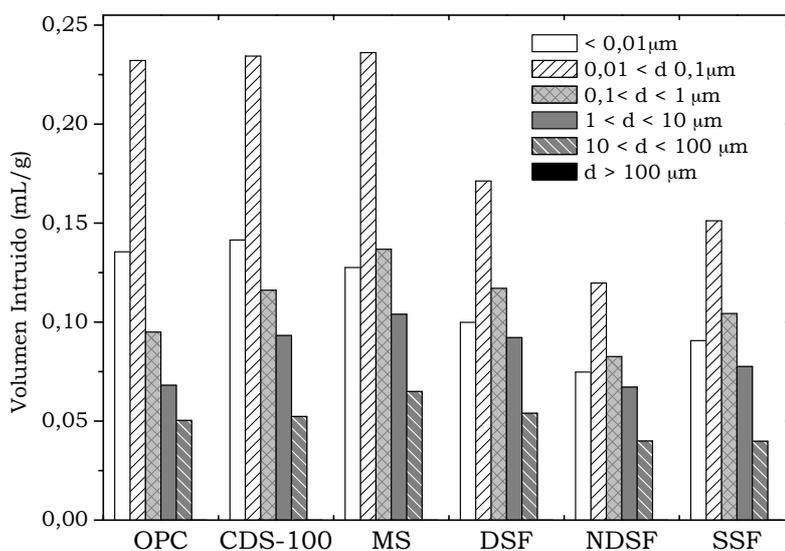


Figura 6.8 Distribución de tamaño de poro obtenidas a partir de los datos de porosimetría por intrusión de mercurio para morteros con 28 días de curado.

6.3. COMPORTAMIENTO DE MORTEROS ADICIONADOS CON MATERIALES BASADOS EN SÍLICE CUANDO SON EXPUESTOS A MEDIOS AGRESIVOS

La reducción en la permeabilidad por la incorporación de humo de sílice de mayor reactividad, tal como el obtenido después del tratamiento de sonicación, le otorga un potencial interés para la obtención de sistemas conglomerantes con mejores propiedades de durabilidad como consecuencia de un refinamiento de la estructura y

la presencia de productos de hidratación de mayor estabilidad. Estos resultados obtenidos fueron la motivación en la realización de un estudio para evaluación de este tipo de sistemas cuando son expuestos a dos tipos ambientes de agresivos.

6.3.1. Materiales y preparación de los morteros

Se evaluó el efecto de la utilización de cuatro tipos diferentes de materiales basados en sílice en la resistencia de morteros de cemento Portland cuando son sometidos a ambientes agresivos. Para este estudio se evaluó la utilización de micro-sílice de Nyacol nanotechnologies (MS) y humo de sílice en su estado densificado 940D de Elkem Silicon Materials (DSF) y el obtenido del tratamiento de sonicación (SSF). Este tratamiento fue llevado a cabo a una dispersión acuosa de humo de sílice con una relación sólido/líquido de 0,25 en una sonda de ultrasonidos de MISONIX (apartado 4.5.1.) durante 50 minutos. El tratamiento permitió obtener un $33\pm 2\%$ de volumen de partículas sub-micrométricas. Como material cementante se empleó un cemento Portland CEM-I 52,5 con un peso específico de 3140 kg/m^3 y un tamaño medio de partícula de $15,01 \mu\text{m}$ (tabla 4.4.). Para la producción de los morteros se empleó una arena de carácter silíceo con un modulo de finura de 4,1 y un porcentaje de absorción de 0,17%

Se produjeron morteros con una relación agua/conglomerante y árido/conglomerante de 0,40 y 3,0, respectivamente. Los materiales basados en SiO_2 fueron incorporados en un 10% en peso (de la fracción sólida para el caso de SSF) en sustitución de cemento Portland. Complementariamente, se preparó un mortero basado solamente en cemento (OPC) como material de referencia. Los morteros fueron producidos bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente (apartado 6.2.1). Las mezcla en estado fresco fueron vertidas en moldes prismáticos de $40\times 40\times 160 \text{ mm}$. Los especímenes fueron desmoldeados 24 h después de su producción y posteriormente curados bajo inmersión en agua saturada con cal durante 28 días.

6.3.2. Programa Experimental

Se determinó la resistencia a compresión de las muestras con 3, 7 y 28 días de curado en una prensa universal de ensayos mecánicos en base al procedimiento descrito en la norma UNE-EN 1015-11:2000. Después de 28 días de curado, los especímenes fueron pre-acondicionados para ser sometidos bajo diferentes ambientes agresivos.

6.3.3. Resistencia a compresión

La Tabla 6.5 muestra los resultados de resistencia a compresión de los morteros en estudio. Los resultados revelan que la resistencia a compresión de los morteros con humo de sílice a edades tempranas de curado es de hasta un 13,2% menor frente a la exhibida por el mortero control OPC. El mortero constituido con SSF-ELK presentó la mayor resistencia mecánica con 28 días de curado valor un 7,3% y 19,8% mayor frente a los morteros DSF-ELK y OPC, respectivamente. Así mismo, los morteros SSF con 28 días de curado exhiben una resistencia a flexión hasta un 24% y 16% mayor frente a DSF y OPC, respectivamente.

Tabla 6.5 Valores de resistencia a compresión y flexión de morteros adicionados con microsíllice, humo de sílice densificado (DSF), humo de sílice sonicado (SSF) y mortero referencia (OPC)

	Edad de curado (días)	OPC	MS	DSF	SSF
Resistencia a Compresión (MPa)	3	57,5 ± 0,6	61,4 ± 2,7	55,6 ± 0,2	50,8 ± 1,8
	7	59,3 ± 1,4	67,7 ± 2,0	58,0 ± 0,9	63,8 ± 2,6
	28	73,8 ± 4,9	83,5 ± 1,1	82,4 ± 3,0	88,4 ± 2,4
Resistencia a Flexión (MPa)	3	10,6 ± 1,2	8,3 ± 0,2	7,7 ± 0,7	7,7 ± 0,7
	7	11,7 ± 0,6	11,8 ± 0,5	10,0 ± 0,6	13,2 ± 0,9
	28	11,9 ± 0,7	13,2 ± 1,0	12,8 ± 0,3	14,8 ± 1,1

6.3.4. Ciclos de hielo-deshielo

Los ciclos de hielo - deshielo es una de las principales causas de degradación de estructuras de hormigón construidas en regiones con muy bajas temperaturas y en especial expuestas a ciclos de humectación y secado. Los cambio dimensionales del agua presente en la estructura porosa del material por efecto de ciclos de hielo/deshielo genera tensiones internas que pueden provocar la aparición de fisuras y por tanto una disminución en las propiedades del material. El comportamiento del hormigón frente al hielo/deshielo depende de factores propios del material, tales como la distribución de tamaño de poro y contenido de agua, así como de factores externos tales como la velocidad de enfriamiento, duración y temperatura en el periodo de congelación. En este sentido, el grado de deterioro ha sido evaluado a través del cambio en el peso de material [32, 35], cambios dimensionales [35, 36], cambios en el desempeño mecánico (particularmente en el modulo de elasticidad) [32-34, 37], cambios micro-estructurales [38] y cambios en la densidad, determinada a través de señales por ultrasonidos [38].

Metodología Experimental

La resistencia al hielo/deshielo fue determinada siguiendo el procedimiento planteado en la norma ASTM-C1262-10 en especímenes prismáticos de 40×40×160 mm que fueron curados durante 28 días. Cada una de las muestras fue almacenada individualmente en un recipiente plástico y sumergida parcialmente en agua a una altura aproximada de 15 mm (tal como se ilustra en la Figura 6.9).

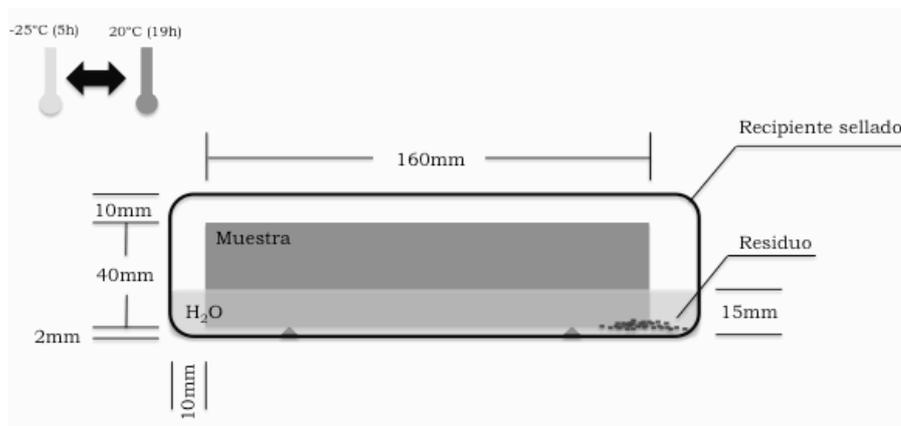


Figura 6.9 Esquema de las condiciones experimentales usadas en el ensayo de hielo/deshielo

Se realizaron 100 ciclos de hielo/deshielo, en el cual las muestras fueron expuestas durante 5 horas a una temperatura de $-25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ y posteriormente descongeladas a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ durante 19 horas. En los ciclos # 40, 60, 80 y 100 se determinó la pérdida de peso de los morteros mediante la recolección del material desprendido de la superficie de la probeta a través de la filtración y secado del agua contenida en cada uno de los recipientes. Así mismo, las muestras se secaron a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas para determinar el peso seco. La pérdida de peso acumulada para cada espécimen fue determinada con base en la ecuación 6.1:

$$W_{\text{inicial}} = W_{\text{final}} + W_{\text{residuo}} \quad \text{Ec. 6.1.}$$

Donde W_{final} corresponde al peso de la muestra después de ser secada a 60°C y W_{residuo} corresponde a la sumatoria de los pesos de residuo recogido durante la filtración en cada uno de los ciclos en estudio. La pérdida de peso por efecto de los ciclos de hielo-deshielo fue entonces determinada mediante la ecuación 6.2. Después de cada evaluación y periódicamente, se llevó a cabo un ajuste del nivel de agua en cada recipiente.

$$\% \text{ Pérdida de Peso} = \left(\frac{W_{inicial} - W_{residuo}}{W_{inicial}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 6.2}$$

Complementariamente se determinó el cambio en la resistencia a compresión de las muestras después de haber sido expuestas a 40, 60, 80 y 100 ciclos. Los resultados fueron comparados con especímenes ensayados a compresión almacenados a temperatura ambiente durante el transcurso de los ciclos.

Resultados y Discusión.

Los morteros en estudio al ser sometidos a ciclos continuos de hielo/deshielo exhibieron una pérdida de peso progresiva con el tiempo, tal como se puede apreciar en la Figura 6.10. El mortero adicionado con MS presentó una pérdida de peso de hasta un 0,62%, valor 1,5 veces mayor frente a lo exhibido por el mortero control de OPC. Por su parte los morteros adicionados con DSF y SSF presentaron pérdidas de hasta un 0,59% y 0,35%, respectivamente. En términos generales, los morteros adicionados (MS, DSF y SSF) exhibieron su mayor pérdida de peso y por consiguiente mayor deterioro entre los ciclos 80 y 100.

Esta pérdida de peso puede atribuirse a que el agua durante su congelamiento puede incrementar su volumen hasta en un 9%. Esta expansión en volumen obliga al agua no congelada presente en los poros a desplazarse a los espacios cercanos disponibles. El movimiento de agua en la red de poros promueve la formación de una presión de carácter hidráulico, la cual podría exceder a la resistencia máxima a tensión del hormigón/mortero, generando así micro-grietas [40, 41]. Por tanto, el deterioro de hormigón como consecuencia del hielo/deshielo puede ser catalogado como un daño debido a la acumulación de ciclos de fatiga causados por la variación de presiones hidrostáticas y osmóticas [42]. Otro mecanismo de deterioro es el crecimiento de pequeñas partículas de hielo en las cavidades capilares o vacíos de aire, a través de la difusión de agua desde los geles de poro de tamaño nano-métrico [43]. Los espacios vacíos de aire limitan la presión hidráulica y acortan el periodo durante el cual el hielo

presente en la cavidad pueda aumentar su volumen. El desarrollo de estos dos tipos de mecanismos de congelamiento es controlado más eficientemente cuando los espacios vacíos de aire se encuentran más cerca e interconectados. Así mismo las velocidades de enfriamiento pueden controlar el tipo de mecanismo que se puede llegar a generar, donde a bajas velocidades, el mecanismo predominante es el de la difusión de agua, causando contracción por secado en la estructura del gel. Por otro lado, a elevadas velocidades de enfriamiento, la difusión de agua no cuenta con el suficiente tiempo para que se desarrolle, induciendo así al deterioro gobernado por la presión hidráulica que promueve las grietas en la matriz.

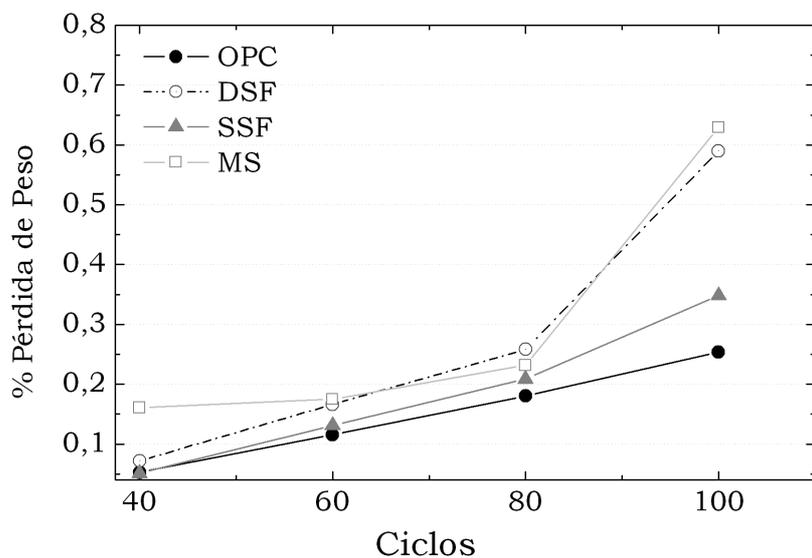


Figura 6.10 Pérdida de peso de especímenes expuestos a 100 ciclos de hielo/deshielo

Por tanto y en términos generales, el daño del hormigón debido a la exposición de continuos ciclos de hielo/deshielo ocurre como consecuencia de los siguientes factores [41, 44, 45]:

- Incremento en la presión hidráulica cuando el agua en los poros saturados se congela e incrementa su volumen y cierta cantidad de agua no congelada es forzada a salir del interior de los poros.
- Incremento en la presión osmótica causada por el movimiento del agua desde los poros más pequeños a los poros más grandes cuando es formado el hielo. Este incremento ocurre como consecuencia de un equilibrio entre las concentraciones de las soluciones en el poro.
- En presencia de altos contenidos de sales se produce una presión en los poros como consecuencia de su cristalización.
- Diferencias en los coeficientes de dilatación térmica de los constituyentes del material.
- Gradiente de temperatura.

El deterioro del material pudo ser observado a través de un descascarillado superficial de la pasta en la zona inmersa en agua (Figura 6.11). Este tipo de deterioro es más evidente en los morteros MS, DSF y SSF en comparación con el mortero referencia OPC. Estos resultados son acordes con algunos artículos [46], donde morteros adicionados con ceniza volantes (en porcentajes de sustitución entre el 28% y el 45%) exhiben una menor resistencia al hielo/deshielo que morteros de referencia basados únicamente en cemento Pórtland. Sin embargo, es posible encontrar cierta controversia en relación al efecto de la incorporación de adiciones puzolánicas sobre la resistencia a ciclos de hielo/deshielo. Vegas *et al* [47] reportó un incremento en la durabilidad de conglomerantes expuestos a ciclos de hielo/deshielo mediante la incorporación de una adición puzolánica basada en residuo proveniente de la industria papelera.

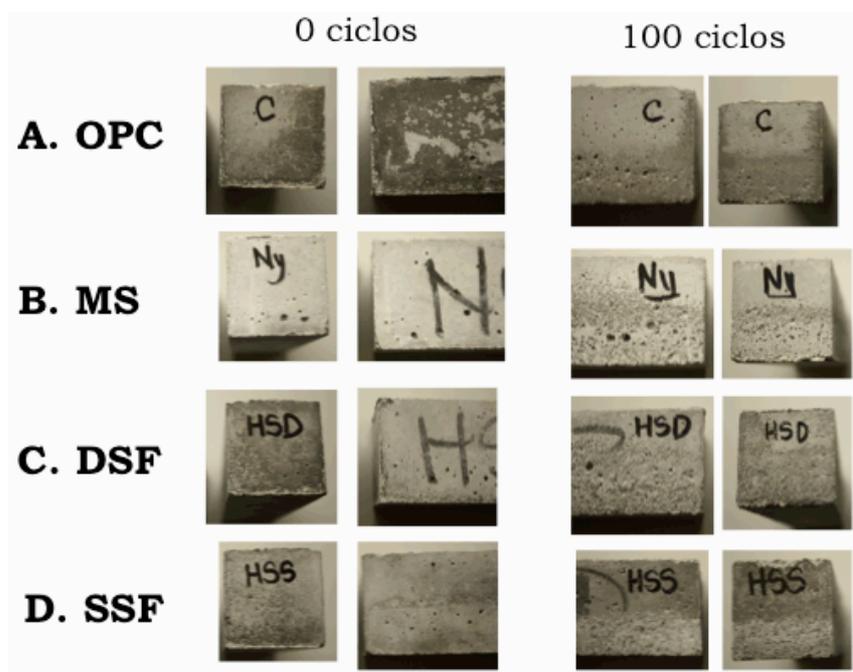


Figura 6.11 Deterioro de los morteros A. referencia de OPC; morteros adicionados con B. micro-sílice (MS); C. con humo de sílice densificado, (DSF) y D. humo de sílice sonificado (SSF) después de haber sido sometidos a 0 y 100 ciclos de hielo/deshielo.

En la Tabla 6.6 se muestra los resultados de resistencia a compresión de los morteros referencia y los morteros expuestos a los ciclos de hielo-deshielo. De manera general se puede apreciar ligeras diferencias entre los morteros que han sido expuestos a los ciclos de hielo-deshielo en comparación con los morteros referencia que fueron almacenados a temperatura ambiente. Así mismo, se aprecia que la incorporación de adiciones más activas (tales como, MS y SSF), además de permitir la obtención de materiales de mayor resistencia mecánica, es posible identificar una menor pérdida de resistencia por efecto de la exposición a ciclos continuos de hielo-deshielo.

Tabla 6.6 Valores de resistencia a compresión de morteros expuestos a ciclos de hielo-deshielo y morteros referencia

Ciclo #	Mortero	OPC	DSF	SSF	MS
40	Referencia	70,4±1,2	81,3±5,8	89±4,3	81,4±3,1
	Hielo-deshielo	69,0±1,1	79,9±5,4	87,2±2,6	80,2±2,7
60	Referencia	74,6±0,8	86,3±1,9	90,7±3,4	80,5±2,0
	Hielo-deshielo	73,3±3,4	84,2±6,3	88,8±1,7	86,2±0,2
80	Referencia	73,7±6,1	87,3±1,1	90,6±5,2	78,8±1,3
	Hielo-deshielo	67,9±5,8	83,1±8,7	92,6±3,2	81,2±0,8
100	Referencia	85,1±1,3	99,2±4,7	93,3±4,1	88,2±3,5
	Hielo-deshielo	76,8±5,4	89,7±5,6	95,1±2,0	86,4±1,5

Los ciclos de hielo/deshielo tuvieron un mayor efecto en la resistencia mecánica para los morteros de referencia de OPC y DSF, a pesar de que éstos exhibieran una menor pérdida de peso, en comparación con los morteros adicionados (Figura 6.12). El cambio de la resistencia a compresión fue determinado mediante la ecuación 6.3, donde R_H^c corresponde a la resistencia a compresión de los morteros expuestos al numero de ciclos c y R_{ref}^c corresponde a la resistencia de los morteros referencia almacenados a temperatura ambiente para ser evaluados durante el ciclo c , y cuyos resultados son mostrados en la Figura 6.12.

$$\% \text{ Cambio en la Resistencia por ciclos hielo - deshielo} = \left(\frac{R_H^c - R_{ref}^c}{R_{ref}^c} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 6.3}$$

Los morteros OPC y DSF exhibieron pérdidas de resistencia de aproximadamente un 10% después de 100 ciclos. Por su parte, los morteros constituidos con los materiales de mayor superficie específica y de mayor reactividad, tales como SSF y MS, no exhibieron disminuciones significativas en la resistencia a compresión. El cambio en la resistencia a compresión para los morteros SSF estuvo alrededor del ±2%, valor que no representa cambios significativos en el comportamiento mecánico del material. Por otra parte, el mortero MS

presentó incrementos de resistencia de hasta un 7%, posiblemente como consecuencia del desarrollo de la reacción puzolánica. No obstante con el incremento en el número de ciclos se identificaron pérdidas de hasta un 2%. En este sentido, la utilización de materiales con mayor reactividad (SSF y MS) como sustitutos parciales de cemento Pórtland contribuye con el incremento en la resistencia de estos sistemas conglomerantes cuando son sometidos a ciclos de hielo/deshielo; a pesar de su mayor deterioro a nivel superficial (Figura 6.11).

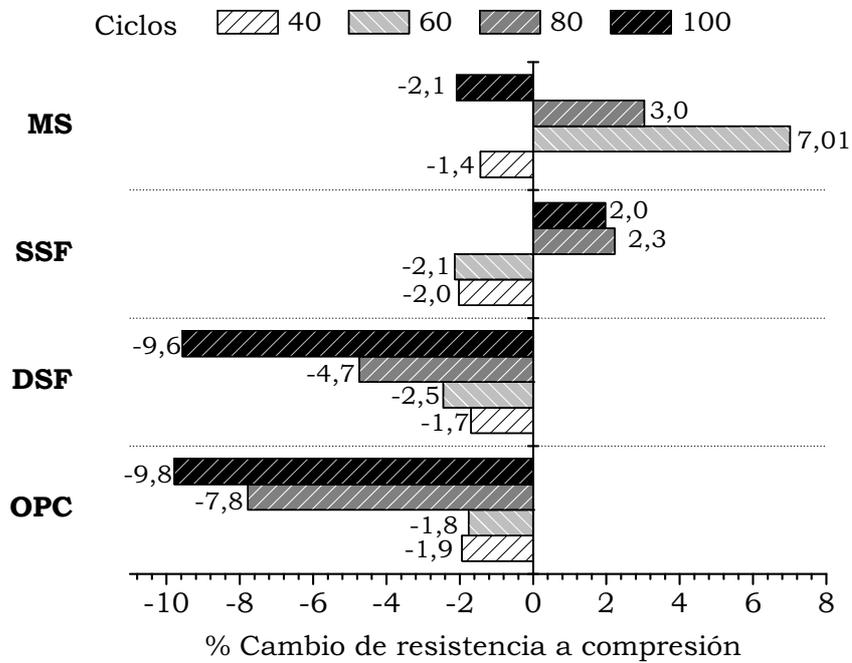


Figura 6.12 Cambio en la resistencia a compresión de morteros adicionados con micro-sílice (MS), humo de sílice densificado (DSF), humo de sílice sonificado (SSF) y morteros referencia (OPC) expuestos a 100 ciclos de hielo/deshielo

La mayor estabilidad exhibida por parte de los morteros MS y SSF puede ser atribuida a que el incremento en la presión hidrostática por efecto de los ciclos de hielo deshielo, es equivalente a la energía liberada para generar un micro-agrietamiento, pero no la suficiente para promover la propagación y crecimiento de dichas micro-grietas. Por el contrario, los morteros OPC y DSF exhiben un mayor grado de degradación (y disminución en el desempeño mecánico) debido a que la energía liberada es mayor y por tanto se genera la propagación e interconexión de las grietas [48].

El menor grado de desprendimiento superficial exhibido por los morteros de OPC, así como su menor pérdida de peso puede ser atribuido a la presencia de una mayor porosidad capilar (tal como se observó en la Figura 6.8), la cual contribuye a que el contenido de agua en el interior del mortero puede llegar a ser significativamente mayor. Los esfuerzos generados por efecto de dicho congelamiento se distribuyen a lo largo de todo el espécimen, produciendo la formación, propagación y crecimiento de grietas. Por su parte, la incorporación de adiciones más activas, tales como MS y SSF provocan la formación de estructuras más densas y resistentes, tales como la fase gel tipo C-S-H (Figura 5.12) y con ello un refinamiento de la red de poros (Figura 6.8). Este refinamiento contribuye a una reducción de la porosidad capilar y con ello a una disminución en la cantidad de agua absorbida. Esto provoca que los esfuerzos generados por el congelamiento del agua se concentren a nivel superficial y conduzcan a un mayor descascarillado. Este tipo de deterioro a nivel superficial y observado especialmente en estas probetas no tienen un efecto significativo en el disminución de las propiedades mecánicas de dichos morteros.

6.3.5. Inmersión en una solución de cloruro amónico

Con base en los resultados obtenidos anteriormente, la incorporación de materiales basados en SiO_2 y de mayor superficie específica a sistemas de cemento Portland, tales como MS y SSF presentan un gran potencial para la producción de materiales que estén expuestos a ambientes agresivos, debido fundamentalmente a su reducida porosidad, mayor densidad y elevadas resistencias mecánicas,

Erich Rodríguez

especialmente bajo aquellas condiciones donde los sistemas basados únicamente en cemento Pórtland pueden ser degradados químicamente. Estructuras tales como tuberías de alcantarillado, plantas de tratamiento de aguas residuales y algunas estructuras agrícolas requieren la utilización de materiales de muy baja permeabilidad y estables químicamente, debido a que estos ambientes pueden ser catalogados como condiciones industriales XA3 (EN-206), donde el contenido de NH_4^+ puede alcanzar valores superiores a 100 mg/L. El deterioro de este tipo de estructuras de hormigón es uno de los mayores problemas si su vida útil es inferior a 30 años y por tanto las operaciones de mantenimiento podrían involucrar procesos costosos para su reparación y en algunos casos, la posible sustitución total del material [49].

Metodología Experimental

Se empleó cloruro amónico (NH_4Cl) grado analítico y agua desionizada para preparar una solución 1M. Cada probeta previamente curada durante 28 días fue inmersa individualmente en un recipiente plástico sellado con aproximadamente 1300 ml de solución. Las muestras fueron sumergidas durante 60 días con un seguimiento de los valores de pH de la solución y una sustitución total de éste cada tres días. Las muestras de mortero fueron periódicamente removidas de la solución, con el propósito de obtener la pérdida de peso como consecuencia de la degradación del material mediante la determinación del peso saturado de superficie seca (W_{ssd}). Este valor fue obtenido pesando la muestra en una balanza digital con una precisión de 0,01 g después de haber sido secada superficialmente con un paño seco, inmediatamente después de haber sido extraída de la solución.

Se determinó la resistencia a compresión de los morteros en base al procedimiento descrito en UNE-EN-1015-11, después de 15, 30, 45 y 60 días de exposición. Se evaluó la pérdida de alcalinidad de la mezcla rociando la probeta con una solución alcohólica de fenoftaleína al 1% en las muestras fracturadas después del ensayo de flexotracción. Para cada muestra evaluada, la solución de fenoftaleína reveló un frente de ataque, el cual fue obtenido a partir del promedio de 8 mediciones

empleando un calibrador digital con una exactitud de 0,01mm. Después de la adición de fenoftaleina en las muestras fracturadas se pudo observar un frente donde la alcalinidad de la solución del poro presentaba valores de pH inferiores a 9,0, lo cual es identificado en aquellas zonas donde el mortero conserva su color característico. Por su parte, aquellas zonas donde la solución de fenoftaleina revela una zona de color rosa-violeta, indica que los valores de pH son superiores a 9,0 y por tanto una zona donde el exposición al NH_4Cl no atacó completamente a la matriz conglomerante.

Paralelamente, se prepararon pastas de cemento adicionado con DSF y SSF, así como una pasta referencia OPC con una relación a/b de 0,40. Se elaboraron discos de 15mm de diámetro con 5 mm de espesor. Después de 28 días de curado, los especímenes fueron sumergidos en 400 ml de solución en el interior de recipientes plásticos sellados. Esta solución fue reemplazada periódicamente cada tres días. Se tomaron muestras después de 30 y 45 días de inmersión que posteriormente fueron molidas, lavadas con acetona, filtradas y secadas a 60°C durante 30 minutos para ser evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA/DTG). Las muestras fueron calentadas hasta 1000°C con una velocidad de 10°C/min (método I, tabla 4.1). El deterioro a nivel micro-estructural fue observado en la sección transversal de una muestra después de 30 días de inmersión en la disolución, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS, apartado 4.3.3A).

Resultados y Discusión

Los morteros exhibieron una pérdida de peso conforme aumenta el tiempo de exposición (Tabla 6.7), donde el mortero referencia de OPC presentó un valor de un 6,6% después de 60 días de inmersión.

Tabla 6.7 Pérdida de peso de los morteros adicionados después de haber sido sumergidos en una solución de NH_4Cl por 60 días.

Tiempo de inmersión (días)	Pérdida de peso (%)			
	OPC	DSF	SSF	MS
1	99,7	99,8	99,8	99,8
2	99,6	99,6	99,6	99,5
3	99,4	99,4	99,4	99,3
4	99,3	99,2	99,5	99,5
5	98,8	98,8	98,8	98,8
6	98,8	98,8	98,8	98,8
7	98,7	98,6	98,6	98,6
8	98,5	98,5	98,5	98,5
9	98,3	98,3	98,4	98,3
10	98,1	98,1	98,3	98,3
11	98,0	98,0	98,0	98,0
12	97,8	97,9	97,9	97,9
13	97,7	97,7	97,8	97,8
14	97,5	97,6	97,6	97,7
15	97,4	97,4	97,5	97,5
16	97,1	97,3	97,8	97,2
17	97,0	97,2	97,8	97,4
18	96,4	96,8	97,4	96,7
20	96,5	96,8	97,3	96,7
21	96,5	96,7	97,3	96,7
23	96,3	96,7	97,2	96,6
25	96,2	96,6	97,1	96,5
28	95,9	96,3	96,9	96,6
30	95,8	96,3	96,8	96,2
32	95,6	96,0	97,0	96,2
35	95,4	95,9	96,6	96,1
36	95,4	95,9	96,5	96,1
39	95,2	95,7	96,4	96,0
41	95,0	95,6	96,3	95,8
45	94,7	95,3	95,4	95,6
50	94,6	95,3	95,9	95,5
57	93,9	94,7	95,4	95,0
60	93,4	94,3	95,0	94,5

La Figura 6.13 muestra la evolución de la pérdida de peso de las mezclas en estudio después de haber sido sumergidas durante 60 días en la solución de NH_4Cl . Los morteros MS, DSF y SSF exhibieron

pérdidas de peso un 16,7%, 13,6% y 24,2%, respectivamente menores frente a la obtenida por parte del mortero de referencia OPC. El mortero SSF reportó la menor pérdida de peso (5,0%).

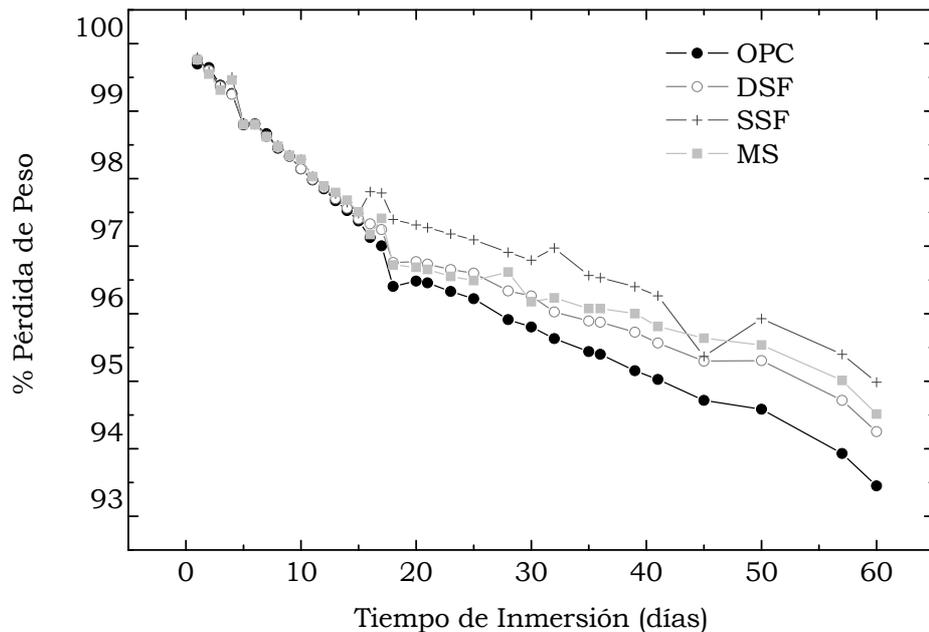


Figura 6.13 Pérdida de peso de morteros adicionados con humo de sílice densificado (DSF), sonicado (SSF) y micro-sílice (MS), así como morteros referencia OPC cuando son inmersos en una solución de NH_4Cl con una concentración 1 M por 60 días

En la Tabla 6.8 se lista los valores de resistencia a compresión de los morteros referencia y los morteros sumergidos en la solución de NH_4Cl . Con estos valores, se determinaron las pérdidas de resistencia de los morteros inmersos en la solución de cloruro amónico a través de su relación con la resistencia a compresión de especímenes inmersos en agua destilada, mediante la ecuación 6.4

$$\% \text{ Pérdida de Resistencia} = \left(\frac{R_{\text{CNH}_4\text{Cl}} - R_{\text{CH}_2\text{O}}}{R_{\text{CNH}_4\text{Cl}}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 6.4}$$

donde $R_{\text{CNH}_4\text{Cl}}$ corresponde a la resistencia a compresión obtenida en morteros inmersos en la solución de NH_4Cl durante un tiempo t y

Erich Rodríguez

R_{CH2O} hace referencia a la resistencia a compresión de morteros inmersos en agua destilada a un tiempo t . Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 6.14.

Tabla 6.8 Valores de resistencia a compresión (MPa) de los morteros sumergidos en una solución de NH_4Cl 1 M.

Tiempo sumergido (días)	Mortero	OPC	DSF	SSF	MS
15	Referencia	73,7±3,0	84,3±2,2	88,1±7,6	83,5±1,1
	Sumergido	54,1±0,8	65,0±1,8	75,7±0,5	68,9±2,1
30	Referencia	70,4±1,2	83,7±5,9	89,0±4,3	81,4±2,7
	Sumergido	46,9±1,8	57,3±3,9	63,7±3,0	60,2±2,0
45	Referencia	69,7±1,1	82,7±2,6	93,1±4,4	80,2±3,0
	Sumergido	40,1±1,8	51,0±4,9	64,0±2,7	53,5±2,2
60	Referencia	74,6±3,7	86,3±1,9	91,8±1,4	86,1±2,8
	Sumergido	41,4±1,3	50,8±4,3	60,2±1,1	56,7±2,1

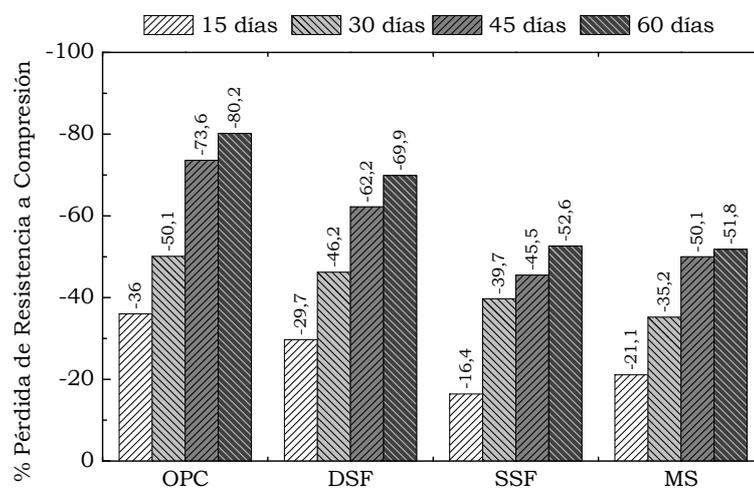


Figura 6.14 Pérdida de resistencia de morteros adicionados con humo de sílice densificado (DSF), sonicado (SSF) y micro-sílice (MS), así como morteros referencia OPC cuando son inmersos en una solución de NH_4Cl con una concentración 1M por 60 días

Con base en la Figura 6.14, es posible identificar que morteros de referencia de OPC presentaron una disminución en la resistencia de hasta un 80%. La incorporación de adiciones activas basadas en SiO₂ contribuye significativamente al incremento en la resistencia del ataque químico, y con ello una reducción en la disminución de las propiedades mecánicas. Los morteros adicionados con MS y SSF exhibieron pérdidas de resistencia de hasta un 50% aproximadamente.

En la Figura 6.15 se aprecia las fotografías de las muestras fracturadas después de haber sido sumergidas en la solución de NH₄Cl durante 30 días y posteriormente reveladas con la solución de fenoftaleína. En la Tabla 6.9 se lista los valores del frente de revelado obtenido para cada una de los morteros sumergidos a los diferentes tiempos.

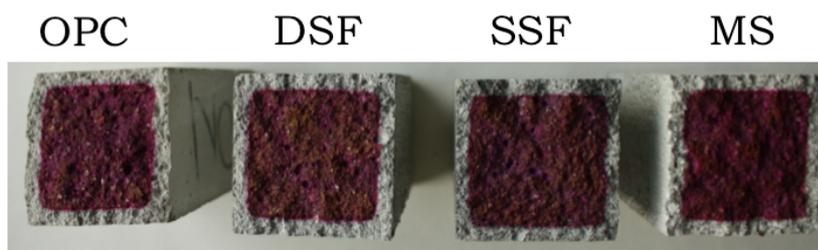


Figura 6.15 Revelado del frente de ataque mediante la aspersion de una solución alcohólica de fenoftaleína en morteros inmersos en NH₄Cl durante 30 días.

Tabla 6.9 Medidas del frente de revelado (mm) después de la aspersion de fenoftaleína en morteros sumergidos en la solución de NH₄Cl

Tiempo de inmersión (días)	Frente de revelado (mm)			
	OPC	DSF	SSF	MS
15	2,28±0,27	2,07±0,11	2,02±0,19	2,14±0,30
30	3,84±0,39	3,53±0,40	2,93±0,29	3,09±0,30
45	5,77±0,43	5,20±0,24	4,80±0,51	5,08±0,13
60	7,50±0,44	6,97±0,19	6,57±0,19	6,35±0,15

En la Figura 6.16 se aprecia el avance de la reducción de la alcalinidad de la solución del poro con el tiempo de inmersión para cada uno de los morteros en estudio. De manera general se puede apreciar el avance del frente de ataque con el tiempo. El mortero de OPC presentó un avance del frente de hasta 7,50 mm después de 60 días de inmersión. Morteros con una menor permeabilidad, tales como el SSF y MS, exhibieron frentes un 15% inferior en comparación al exhibido por el mortero referencia OPC.

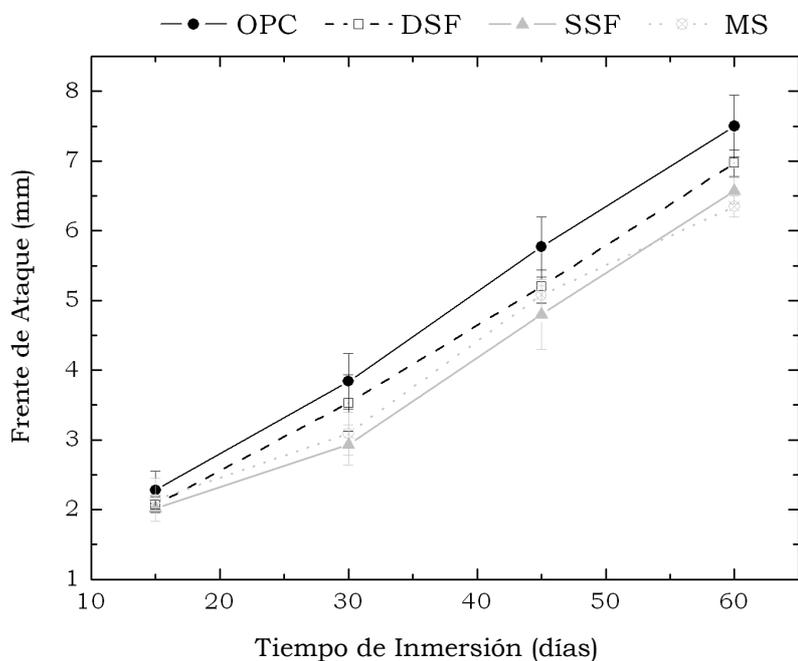


Figura 6.16 Reducción en la alcalinidad del poro en los morteros como consecuencia del ataque químico con NH_4Cl .

La reducción del pH en el interior del poro puede ser atribuida a que el cloruro de amonio reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la pasta hidratada para formar CaCl_2 que es soluble y liberar NH_3 [50, 51]. Una rápida liberación de NH_3 desde el interior podría así mismo contribuir con la

degradación del material a través de una reducción del desempeño mecánico [52]. La descalcificación, pérdida o lixiviación de calcio a través de reacciones químicas es uno de los más amplios e importantes mecanismos de degradación en materiales cementicios expuestos a ambientes ácidos [53, 54]. El hidróxido de calcio (CH o portlandita) y los geles tipo silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) son los productos de hidratación que son más susceptibles a sufrir éste ataque. La disolución del CH se desarrolla generalmente más rápido, mientras que la descomposición del C-S-H ocurre cuando el CH se ha agotado [55]. La disolución de CH de la pasta de cemento tiene un efecto en la reducción del desempeño mecánico e incremento de la permeabilidad [56, 57].

En la Figura 6.17 es posible apreciar visualmente la diferencia en el grado de deterioro en las pastas OPC, DSF y SSF después de 30 días de inmersión en NH_4Cl . La pasta de OPC exhibe una estructura con una mayor porosidad, tal como se puede apreciar, al comparar las imágenes obtenidas mediante SEM de electrones secundarios de la Figura 6.17A en comparación a lo presentado por las pastas DSF y SSF (cuyas correspondientes imágenes son mostradas en la Figura 6.17C y E, respectivamente). Este incremento de la porosidad por parte de OPC y DSF, en comparación con pastas no atacadas (figura 5.7, 5.8 y 5.14) se atribuye a la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dejando vacíos los espacios anteriormente ocupados por estos cristales de portlandita, los cuales tienen un efecto sobre el incremento en el volumen de poros permeables [62]. De igual manera, el deterioro por efecto de la contracción de la pasta como consecuencia de la lixiviación del Ca promueve una mayor propagación y crecimiento de grietas en la matriz cementicia, tal como se puede observar en las imágenes de SEM de electrones retrodispersados de la Figura 6.17B, en comparación con las exhibidas por parte de las pastas DSF y SSF (Figura 6.17D y F, respectivamente).

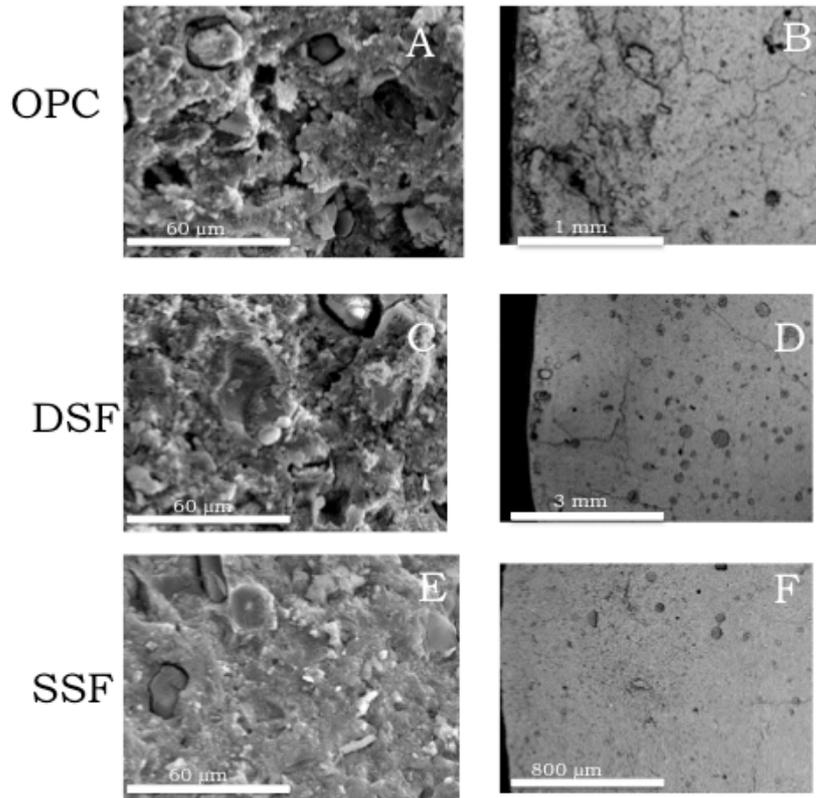


Figura 6.17 Imágenes de microscopía electrónica de barrido en pastas inmersas en una solución de NH₄Cl 1M durante 30 días. Imágenes de electrones secundarios (Fig. A, C y E) e imágenes de electrones retrodispersados (Fig. B, D y F)

Por su parte, los sistemas constituidos con las adiciones activas basadas en SiO₂ presentan un menor contenido de CH (teniendo en consideración los resultados de TGA/DTG, tabla 5.3 y 5.4), como consecuencia del desarrollo de la reacción puzolánica para la formación de productos tipo C-S-H. El menor contenido de CH en estas pastas conduce a que el ataque se lleve a cabo en los productos tipo C-S-H. La descomposición de estos C-S-H conduce a importantes cambios en la nanoestructura, especialmente a elevadas relaciones

Ca/Si, debido a la lixiviación de los de iones de Ca^{2+} ubicados entre las láminas, para el balanceamiento de los aniones silicato (para relaciones Ca/Si de aprox. 1,2). La eliminación de los iones Ca^{2+} interlaminares en la estructura del C-S-H crea un exceso de carga negativa, la cual es fundamentalmente balanceada a través de la protonación (adición de un protón H^+ a un átomo o molécula) y subsecuente formación de grupos Si-OH. Estos grupos podrían condensarse de acuerdo a:



alargando así la longitud media de cadena. Esto sugiere que al menos uno de estos grupos de silano $\left(\text{por ejemplo, } \begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array} \right)$ forman puentes entre las superficies o regiones vecinas acercándolos entre sí y por tanto promoviendo la contracción del material [58]. El proceso de descomposición puede estar gobernado por mecanismos de difusión, el cual conduce a un gradiente en las relaciones Ca/Si, generando una mayor grado de descalcificación y contracción en la superficie expuesta. La contracción inducida por la descalcificación origina una concentración de esfuerzos a tensión en la superficie, el cual puede llegar a superar el esfuerzo máximo de tensión de la matriz cementicia, para inducir la fractura del gel y la aparición de grietas superficiales [58]. De esta manera la nanoestructura del C-S-H por efecto de la disolución de calcio puede sufrir una transición de una morfología basada en partículas de 4-5 nm (para relaciones Ca/Si de 1,7) a una estructura laminar (con relaciones Ca/Si < 1,1) [59]. Estas transformaciones y la reducción en las relaciones Ca/Si por efecto de la lixiviación del Ca promueven a un debilitamiento de la estructura [55, 60, 61].

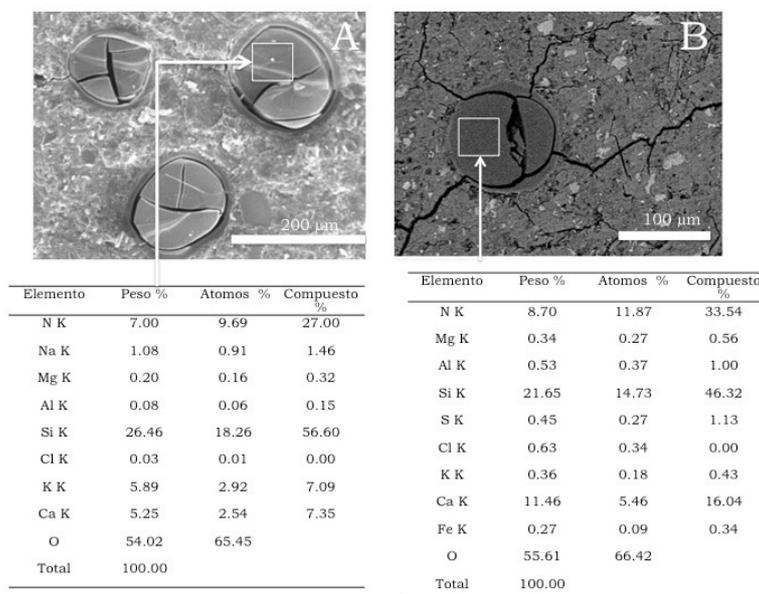


Figura 6.18 Análisis EDX de la pasta DSF inmersa en NH_4Cl durante 30 días.

Los resultados sugieren que los cambios micro-estructurales desarrollados en las pastas DSF y SSF son diferentes, como consecuencia de sus productos de hidratación, especialmente debido a un menor grado de reacción del humo de sílice densificado con la portlandita de la pasta hidratada (tal como se discutió en el capítulo 5) como consecuencia de su baja reactividad, así como la mayor permeabilidad (identificada mediante MIP), la cual gobierna los mecanismos de transporte de agentes agresivos. En la Figura 6.18 es posible apreciar la contracción de la pasta DSF después de su inmersión durante 30 días en NH_4Cl . Se aprecia la formación de fisuras en los conglomerados de humo de sílice embebidos en la pasta, los cuales presentan una menor relación Ca/Si con base en los resultados EDX encontrados en el interior de los aglomerados (cuyos análisis están señalados mediante recuadros en las microfotografías de la Figura 6.18). Estos resultados son coherentes con lo reportado por Thomas *et al* [59] y Chen *et al* [58], quienes aseguran que la presencia

de productos de menor relación Ca/Si conducen a una mayor contracción de la pasta por la lixiviación de calcio. Por tanto estas fisuras promueven la aparición de esfuerzos internos que pueden contribuir con el crecimiento de más grietas a lo largo de la matriz y una disminución en las propiedades mecánicas del material.

A partir del análisis por mapeo de elementos en el análisis EDX de la pasta DSF es posible identificar una mayor concentración de Cl en la pasta hidratada (Figura 6.19A) debido a la reacción del NH_4Cl con la $\text{Ca}(\text{OH})_2$ remanente que no ha reaccionado con el humo de sílice para la posible formación de CaCl_2 . Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante varios análisis EDX realizados en la pasta hidratada de DSF (donde en la Figura 6.19D se presenta tan solo uno de ellos) la concentración de Cl de manera general se encuentra entre un 1,5% y 2,0%. Así mismo, se aprecia una concentración de Si en el aglomerado de humo de sílice (Figura 6.19B) y de Ca a lo largo de toda la pasta hidratada (Figura 6.19C).

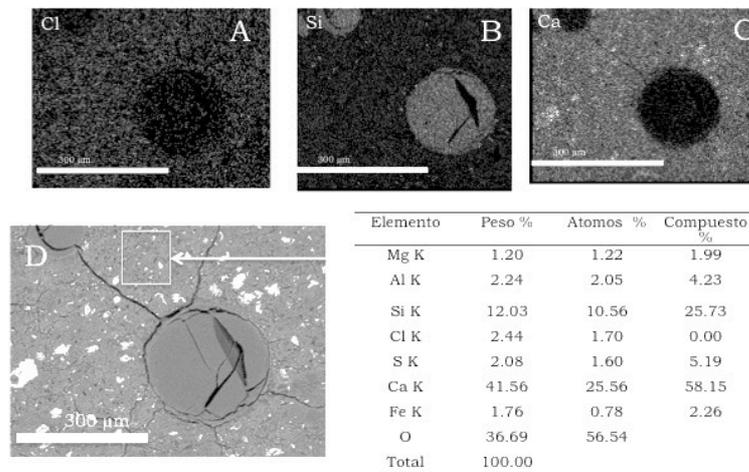


Figura 6.19 Mapeo elemental de (A) cloro; (B) silicio; y (C) calcio obtenido a través de análisis EDX en la (D) pasta DSF inmersa en NH_4Cl durante 30 días.

Por su parte, la pasta SSF presentó un menor contenido de Cl inferior a 1%, tal como se puede observar con los resultados obtenidos

Erich Rodríguez

mediante análisis EDX que son presentados en la Figura 6.20. Este menor contenido de cloruros puede ser atribuido a la menor permeabilidad y mayor tortuosidad (Tabla 6.4) de la pasta con SSF, la cual reduce el ingreso de agentes agresivos, en comparación a las pastas de OPC y DSF.

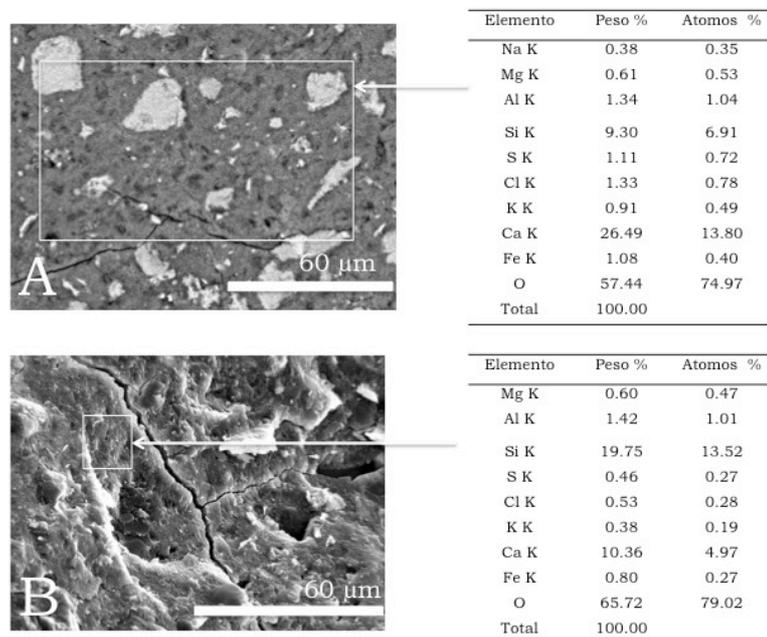


Figura 6.20 Análisis EDX de las pasta SSF inmersa durante 30 días en una solución 1M de NH_4Cl . A. Imagen de electrones retrodispersados en una muestra pulida. B. Imagen de electrones rsecundarios en una muestra fracturada.

La Figura 6.21 muestra los resultados obtenidos mediante termogravimetría en las pastas OPC, DSF y SSF inmersas en NH_4Cl durante 30 y 45 días. Las curvas de DTG para las pastas revelan un pico ubicado a ~ 140 °C, el cual puede ser atribuido al agua liberada por las fases hidratadas, tales como C-S-H (115-125°C), etringita (120-130 °C), aluminatos y silicoaluminatos hidratados (160-180 °C). Este pico exhibe una considerable reducción en su intensidad con el

aumento en el tiempo de inmersión en NH_4Cl , debido fundamentalmente a la degradación de productos tipo C-S-H cuando la disponibilidad de la portlandita (CH) presente en la pasta se ve reducida considerablemente. Esto es corroborado a través del pico de muy baja intensidad a $\sim 400^\circ\text{C}$ en las muestras con 30 días de inmersión y el cual es atribuido a la CH. Después de 45 días de inmersión este pico desaparece como consecuencia de la reacción entre el cloruro de amonio con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar de CaCl_2 . De esta manera el pico localizado a $\sim 710^\circ\text{C}$ puede ser atribuido a la descomposición de algún carbonato. En el caso de las pastas con humo de sílice, especialmente con SSF, se observa que el pico debido a la presencia de C-S-H es más intenso que en las pastas de OPC, lo que pone de manifiesto el menor grado de ataque a las pastas con humo de sílice sonicado.

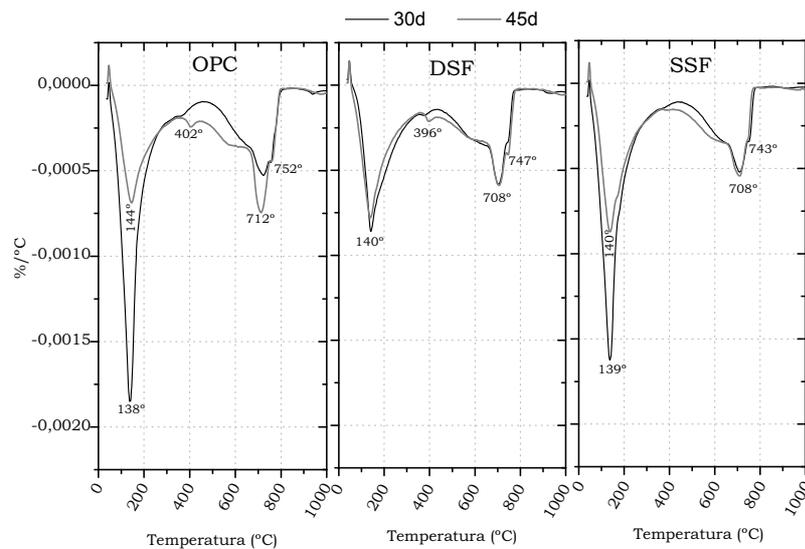


Figura 6.21 Análisis termogravimétrico de pastas inmersas en una solución de NH_4Cl .

6.4. CONCLUSIONES

El incremento de reactividad de humo de sílice mediante tratamientos de sonicación de frecuencia elevada y su posterior incorporación en morteros de cemento Pórtland permite obtener materiales de resistencias mecánicas hasta un 21% mejores frente a morteros tradicionales adicionados con humo de sílice en su estado densificado. De esta manera, al obtener una matriz cementicia de mayor resistencia mecánica es posible reducir el contenido de cemento en estos sistemas a través del incremento de la relación árido/conglomerante.

Así mismo, la incorporación de humos de sílice homogéneamente distribuidos conduce a la obtención de morteros de menor permeabilidad y con ello mejor durabilidad. El refinamiento de la red de poros por la incorporación de humos de sílice de mayor reactividad permite reducir el ingreso de agentes agresivos y con ello un incremento en la resistencia de ataques por degradación química y física. A pesar de que la exposición continua a ciclos de hielo/deshielo condujo a un mayor deterioro superficial como consecuencia de un desprendimiento de la pasta de cemento, la reducción del desempeño mecánico fue significativamente inferior en comparación a morteros tradicionales basados en cemento Portland o morteros adicionados con humo de sílice en su estado densificado.

La inmersión de morteros adicionados con humo de sílice sonificado en una solución ácida de cloruro amónico originó una descalcificación de los geles de C-S-H y con ello una reducción en las resistencias mecánicas de hasta un 53%. Morteros adicionados con humo de sílice densificado y morteros de cemento Portland presentaron un mayor deterioro, con pérdidas de resistencia de hasta un 70 y 80%, respectivamente, como consecuencia de la presencia de fases más solubles y susceptibles al ataque ácido.

La eficacia de las nano-adiciones utilizadas en la presente investigación fue significativamente inferior en comparación al humo de sílice después del tratamiento de sonicación a pesar de que estos materiales presentarían una mayor superficie específica. Su

incorporación como adiciones activas en sistemas de cemento Portland tuvo un efecto negativo sobre la trabajabilidad de la mezcla en estado fresco y su desempeño mecánico, especialmente a elevados porcentajes de adición.

Los resultados vislumbran la reducida eficacia del humo de sílice densificado cuando es incorporado como adición puzolánica en sistemas tradicionales de cemento Portland, debido a que los procesos tradicionales de mezclado no conducen a la desintegración de los conglomerados y no es posible obtener una dispersión homogénea de las micro-partículas de sílice. Estos conglomerados están embebidos en la matriz cementicia poniendo de manifiesto que una adición activa de costos elevados, como el humo de sílice, podría estar siendo utilizado simplemente, como relleno en este tipo de sistemas.

6.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Taylor, H., Cement Chemistry. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
2. Senff, L., Hotza, D., Repette, W.L, Ferreira, V.M., Labrincha, J.A. 2010. Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars. *Advances in Applied Ceramics*. 109(2):104-110(7).
3. Senff, L., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., Hotza, D., Repette, W.L. 2009. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*. 23:2487-2491.
4. Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D., Chen, R. 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials* 21:539-545
5. Jeng-Ywan, S., Ta-Peng, C., Tien-Chin, H. 2006. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering A*. 424:266-274.

6. Gáitero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A. 2008. Reduction of calcium leaching rate of cement paste by addition of nanoparticles. *Cement and Concrete Research* 38:1112-1118.
7. Shebl, S.S., Allie, L., Morsy, 2009. M.S. Mechanical behaviour of activated silicate filled cement binders. *Journals of Materials Science* 44:1600-1606.
8. Gomez-Zamorano, L.Y., Escalante, J.I. 2009. Hydration and microstructure of Portland cement partially substituted with ultrafine silica. *Materiales de Construcción*. 59(296):5-16.
9. Nazari, A. and Riahi, S. 2011. The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A*. 528(4-5):2149-2157.
10. Alireza, N.G., Suraya, A.R., Farah, N.A., Mohamad, A.M.S. 2010. Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended cement. *Composites Part B: Engineering*. 41(8):673-677
11. Campillo, I., Guerrero, A., Dolado, J.S., Porro, A., Ibáñez, J.A., Goñi, S. 2007. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 61(8-9):1889-1892.
12. Li, H, Xiao, H-g, Ou, J-p. 2004. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*. 34(3):673-677.
13. Amal, R., Lee, J.B.Y., Fredrich S.M., Kurtis, K.E. 2010. Influence of Additions of Anatase TiO₂ Nanoparticles on Early-Age Properties of Cement-Based Materials. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. 2141:41-46
14. Chengming, L., Hui, L.; Huigang, X., Jinping, O. A study on ductility of nano-particles reinforced cement-based composites. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, v 7289, 2009, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2009.

15. Bohner, M., Brunner, T. J., Stark, W. J. 2008. Controlling the reactivity of calcium phosphate cements. *Journal of Materials Chemistry*. 18(46):5669-5675.
16. Chang, T-P, Shih, J-Y, Yang ,K-M, Hsiao, T-C. 2007. Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal Material Science*. 42(17):7478-7487.
17. Geiker, M., Brandl, M., Thrane, L.N., Nielsen, L.F. 2002. On the effect of coarse aggregate fraction and shape on the reological properties of sel-compacting concrete. *Cement, Concrete and Aggregate*. 24(1):3-6.
18. Ye, Q., Zhang, Z, Kong, D., Chen, R. 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials* 21:539-54
19. Martínez-Velandia D., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. 2008. Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication. *Advances in Cement Research*. 20:129-135.
20. Song, H.-W., Pack, S.-W., Nam, S.-H., Jang, J.-C., Saraswathy, V. 2010. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials* 24(3):315-321
21. Depasse, J. 1997. Coagulation of colloidal silica by alkaline cations: surface dehydration or interparticle bridging. *Journal of Colloid and Interface Science*. 194:260-262.
22. Shih, J-Y., Chang, T-P., Hsiao, T-Ch. 2006. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering A*. 424(1-2):266-274
23. Li, H., Zhand, M., Ou, J. 2006. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*. 260(11-12):1262-1266.
24. Li, G. 2004. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 34(6):1043-1049.
25. Shebl, S.S., Allie, L., Morsy, M.S., Aglan, H. 2009. Mechanical behavior of activated nano silicate filled cement binders. *Journal of Materials Science*. 44(6):1600-1606.

26. Tobon, J.I. 2011. Evaluación del desempeño del cemento Pórtland adicionado con nano-partículas de sílice. Tesis doctoral de la Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
27. Diamond, S. 2000. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. 30(10):1517-1525.
28. Ivorra, S., Garcés, P., Catalá, G., Andi6n, L. G., Zornoza, E. 2010. Effect of silica fume particle size on mechanical properties of short carbon fiber reinforced concrete. *Materials and Design*. 31(3):1553-1558.
29. Poon, C.S., Azhar, S., Anson, M., Wong, Y.-L. 2001. Comparison of the strength and durability performance of normal and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*. 31(9):1291-1300.
30. Leemann, A., M6nch, B., Gasser, P., and Holzer, L. 2006. Influence of compaction on the interfacial transition zone and the permeability of concrete. *Cement and Concrete Research*. 36(8):1425-1433.
31. Song, H.-W., Pack, S.-W., Nam, S.-H., Jang, J.-C., Saraswathy, V. 2010. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials*. 24(3):315-321.
32. Marzouk, H., Jiang, D. 1994. Effects of freezing and thawing on the tension properties of high-strength concrete, *ACI Materials Journal*. 91(6):577 – 586
33. Rutherford, J.H., Langan, B.W., Ward, M.A. 1994. Use of control specimens in freezing and thawing testing of concretes, *Cement, Concrete and Aggregates*. 16(1):78 – 82.
34. Bordeleau, D., Pigeon, M., Banthia, N. 1992. Comparative study of latex- modified concretes and normal concretes subjected to freezing and thawing in the presence of a deicer salt solution. *ACI Materials Journal*. 89(6):547 – 553.
35. Sabir, B.B., Mechanical properties and frost resistance of silica fume concrete. *Cement and Concrete Composites*. 19(4):285 – 294.

36. Mori, H., Ishikawa, Y., Shibata, T., Okamoto, T. 1999. Deterioration of concrete using artificial lightweight aggregate under freezing and thawing conditions. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 48(8):889 – 894.
37. Biolzi, L., Guerrini, G.L., Rosati, G. 1999. Frost durability of very high performance cement-based materials, *Journal of Matererials in Civil Engineering*. 11(2):167 – 170
38. Bakharev, T., Struble, L.J. 1995. Microstructural features of freeze – thaw deterioration of concrete, *Proceedings of the 1994 MRS Fall Meeting on Microstructure of Cement-Based Systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials*, vol. 370, Materials Research Society, Pittsburgh, PA. 83 – 88.
39. Akhras, N.M. 1998. Detecting freezing and thawing damage in concrete using signal energy. *Cement and Concrete Research*. 28(9):1275 – 1280.
40. Powers, T.C. J. 1945. *American Concrete Society*. 16:245–271.
41. Pigeon, M., Pleau, R. 1995. *Durability of concrete in cold climates*. Taylor and Francis Group. London & New York. ISBN 0419192603. London, UK.
42. Sun, W., Mu, R., Luo, X., and Miao C.W. 2002. Effect of chloride salt, freeze–thaw cycling and externally applied load on the performance of the concrete. *Cement and Concrete Research*. 32(12):1859-1864.
43. Powers, T.C. 1949. *Proc. Highway Res. Board*. 33, 28
44. Fagerlund, G. 1974. Critical moisture contents at freezing of porous materials. In: *Second CIB/RILEM symposium on moisture problems in buildings*, Bouwcentrum, Rotterdam, The Nether- lands; September 1974. 1–17.
45. Powers TC. Freezing effects in concrete. *Durability of concrete American Concrete Institute, ACI*. 47(1):1–12.
46. Menéndez, E., de Frutos J., Andrade, C. 2009. Internal deterioration of mortars in freeze-thawing: non-destructive evaluation by means of electrical impedance. *Advanced Materials Research*. 68:1-11

47. Vegas, I., Urreta, J., Frías, M., García, R. 2009. Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. *Construction and Building Materials*. 23(8):2862–2868
48. Liu, M., Wang, Y. 2012. Damage Constitutive Model of Fly Ash Concrete under Freeze-Thaw Cycles. *Journal of Materials in Civil Engineering* doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000491
49. Tseng, K.K. 2002. Health monitoring of concrete structures subjected to environmental attacks. *Proc. SPI 4696*, vol. 168.
50. Dutruel, F., Guyader, R. 1975. Etude de la corrosion des canalisations en beton, Monographie no: 7 du CERIB, France.
51. Yilmaz, A.B., Dehri, I., Erbil, M. 2002. Effects of ammonium chloride salt added to mixing water on concrete and reinforced concrete subject to atmospheric corrosion. *Cement and Concrete Research* 32:91–95
52. Neville, A.M. 1987. *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technology, England. 779.
53. Revertegat, E., Richet, C., Gégout, P. 1992. Effect of pH on the durability of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 22:259 – 272.
54. Carde, C., Escadeillas, G., Francois, R. 1997. Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water, *Magazine of Concrete Research* 49(181):295 – 301.
55. Taylor, H.F.W., Gollop, R.S. 1997. Some chemical and microstructural aspects of concrete durability, in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, E & FN Spon, London, 1997, pp. 177–184.
56. Carde, C., Francois, R., Modeling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 21:181–188.
57. Heukamp, F.H., Ulm, F.J., Germaine, J.T., 2001. Mechanical properties of calcium-leached cement pastes: triaxial stress states and the influence of the pore pressures. *Cement and Concrete Research*. 31:767–774.

58. Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., Jennings, H.M. 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 34:1499 – 1519.
59. Thomas, J.J., Chen, J.J., Allen, A.J., Jennings, H.M. 2004. Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*. 34:2297–2307.
60. Heukamp, F.H., Ulm, F.J., Germaine, J.T. 2003. Poroplastic properties of calcium-leached cement based materials. *Cement and Concrete Research*. 33:1155 – 1173.
61. Mehta, P.K. 1992. Sulfate attack on concrete—a critical review, in: J. Skalny (Ed.), *Materials Science of Concrete*, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 105 – 130.
62. Perlot, C., Verdier, J., Carcasses, M. 2006. Influence of cement type on transport properties and chemical degradation: Application to nuclear waste storage. *Materials and Structures*. 39:511–523.

Capítulo 7

Incorporación de Humo de Sílice Sonicado en Hormigones Convencionales y de Altas Prestaciones

La producción y comercialización de hormigón a nivel europeo está constituida por un grupo de 27300 empresas, que durante el año 2006, en la eurozona (EU-27), presentó un impacto del 44% en el sector de la manufactura de minerales no metálicos [1] y cuya producción puede estar cercana a los 10 km³/año [2]. El continuo crecimiento de países como China, India y Brasil resaltan el incremento en la demanda de este material tanto para proyectos urbanísticos como de ingeniería civil durante los próximos años. Así mismo, el aumento de proyectos con una mayor exigencia a nivel estructural, así como con una prolongada vida útil promueven el desarrollo de materiales más resistentes, con mejores propiedades de durabilidad y competitivos técnica, ambiental y económicamente. Particularmente, la utilización de humo de sílice como adición activa en la producción de hormigón ha contribuido a la obtención de materiales con mayores resistencias mecánicas y mejores propiedades de durabilidad [3, 4]. No obstante y como se ha mostrado anteriormente, la eficacia del humo de sílice en su estado densificado ha generado cierta controversia como consecuencia de la gran energía requerida para lograr la dispersión homogénea de los micro-partículas de sílice. Por tanto, el incremento en el grado de reactividad del humo de sílice mediante la aplicación de tratamientos de ultrasonidos, así como la obtención de morteros de mejor desempeño mecánico, cuando

es incorporado como adición puzolánica [5], fueron las razones que motivaron a evaluar este tipo materiales para la preparación de hormigones convencionales y de elevada resistencia.

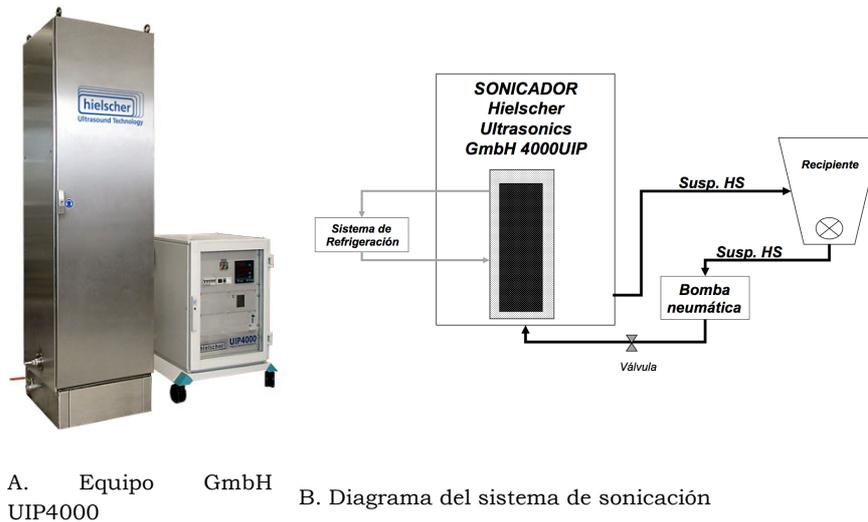
En el presente capítulo se evalúa el efecto de la incorporación del humo de sílice, después de ser sometido a un tratamiento de sonicación en hormigones convencionales y de elevada resistencia. Los resultados son comparados con hormigones constituidos con humo de sílice en su estado densificado. Para esta investigación se llevó a cabo un ajuste y optimización del proceso de sonicación, mediante la utilización de una sonda semi-industrial de ultrasonidos.

7.1. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SONICACIÓN DE HUMO DE SÍLICE CON LA UTILIZACIÓN DE UNA SONDA INDUSTRIAL DE ULTRASONIDOS.

Se empleó un sonicador de Heilscher Ultrasonics Tech. modelo GmbH UIP4000 (Figura 7.1), cuyas especificaciones y condiciones experimentales fueron mostradas anteriormente en la tabla 4.6. Previamente a partir de ensayos preliminares realizados con el equipo fue posible identificar las principales variables del proceso de sonicación de humo de sílice que tienen un efecto sobre la eficacia del tratamiento, que son los siguientes:

1. Presión en la cámara de sonicación:

El tratamiento de sonicación consta de un sistema neumático, el cual permite la recirculación de la suspensión a través del equipo. La presión en el interior de la cámara de sonicación es proporcional al caudal de material recirculando a través del sistema y a la presión de aire en la bomba neumática (Figura 7.1B). Teniendo en consideración las especificaciones técnicas del equipo, se llevó a cabo un ajuste de dichas variables, para obtener una presión en la cámara de sonicación entre 1,0 y 2,0 bares.



A. Equipo GmbH B. Diagrama del sistema de sonicación
UIP4000

Figura 7.1 Sonicador industrial de Heilscher Ultrasonics Tech.

2. Relación de sólido/líquido en la suspensión:

Con base en los resultados previamente obtenidos por el grupo de investigación [5], se conoce que la relación agua/humo de sílice es un factor que tiene un efecto significativo en la eficacia del tratamiento de sonicación. Esta relación agua/humo de sílice se optimizó en función de parámetros de diseño de hormigón, tales como la relación agua/conglomerante y el contenido de humo de sílice por metro cúbico.

3. Volumen de suspensión:

El incremento del volumen de suspensión a sonicar tienen un efecto sobre la eficacia del tratamiento, debido a que un mayor contenido de partículas en suspensión requiere mayor energía para ser disgregadas. El volumen de la suspensión a sonicar es función directa de la cantidad de suspensión (que en este caso corresponde al humo de sílice y agua) requerida para preparar una amasada de hormigón previamente diseñada.

4. Potencia:

El proceso de sonicación se basa en la transformación de una señal eléctrica a fuertes vibraciones. El equipo de sonicación está constituido por un generador eléctrico, el cual crea una señal (generalmente con frecuencias cercanas a 20 kHz) que es entregada al transductor. El transductor convierte esta señal eléctrica usando cristales que responden directamente a la electricidad para generar una vibración mecánica. Esta señal es amplificada para ser transmitida hacia la suspensión por medio de una sonda. La sonda es una pieza cilíndrica metálica que se mueve hacia arriba y abajo a velocidades muy elevadas. La amplitud de dichos movimientos pueden ser ajustados por un controlador, en función de las características de la solución que se desea sonicar. Por tanto, las características físicas de la suspensión, condiciones experimentales del proceso de sonicación, así como la amplitud de la sonda determinan la potencia suministrada por el equipo a la suspensión.

5. Tiempo del Tratamiento:

El tiempo del tratamiento tiene una relación directa sobre el grado de disgregación de las partículas. La realización de tratamientos de sonicación durante tiempos prolongados puede incrementar el volumen de partículas sub-micrométricas. No obstante, tiempos excesivamente largos pueden provocar la desestabilización de las cargas superficiales de las partículas y con ello su posible reaglomeración.

6. Temperatura de la suspensión:

El tratamiento de sonicación genera un incremento en la temperatura de la suspensión como consecuencia de la energía aplicada al sistema. Incrementos significativos en la temperatura puede disminuir el grado de eficacia del tratamiento, promover pérdidas de agua por evaporación y reducir la vida útil del equipo. Por tanto, se acopló un sistema de refrigeración, con el propósito de controlar incrementos de temperatura superiores a los 50 °C (Figura 7.1B).

En la Tabla 7.1 se lista las condiciones experimentales llevadas a cabo en el estudio de cada uno de los parámetros descritos anteriormente y su efecto sobre la eficacia en el tratamiento.

Tabla 7.1 Condiciones experimentales para la optimización del tratamientos de sonicación en la sonda de ultrasonidos industrial Heilscher Ultrasonic

		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
Parámetros		Efecto de la Presión	Efecto de la Relación Sol/Liq	Efecto del Vol.	Efecto de la Potencia
Parámetros del Proceso	Presión bar	1,0			
		1,4	1,6	1,6	1,3 – 1,8
		1,8			
	Amplitud %	80-90	85-100	90-100	80-95
	Caudal g/s	64,4 – 69,1	nd	nd	57,1– 79,1
	Potencia kW	--	3,65	3,65	3,0 3,5 3,8
Tiempo máx. del tratamiento mín	30	30	30	30	
Características de la Suspensión	Contenido de Humo de Silice (g)	1200	400-2000	400-1000	1200
	Contenido de Agua (g)	4000	4000	4000 10000	4000
	Relación DSF/liq.	0,30	0,10		
			0,20	0,10	0,30
		0,30			
			0,40		
			0,50		

Como material de estudio se empleó el humo de sílice densificado suministrado por la empresa Elkem, cuyas especificaciones técnicas fueron mostradas en la tabla 4.2. y el cual ha exhibido el menor grado de densificación (de acuerdo a los resultados obtenidos en el apartado 5.1). En cada prueba experimental se llevó a cabo un seguimiento del proceso de sonicación a través del tiempo, donde se registraron algunos

parámetros, tales como la presión en el interior de la cámara, la temperatura de solución, la potencia aplicada por el equipo, la frecuencia del transductor y la amplitud. El tratamiento se realizó durante 20 o 30 minutos, en función del incremento en la temperatura de la suspensión.

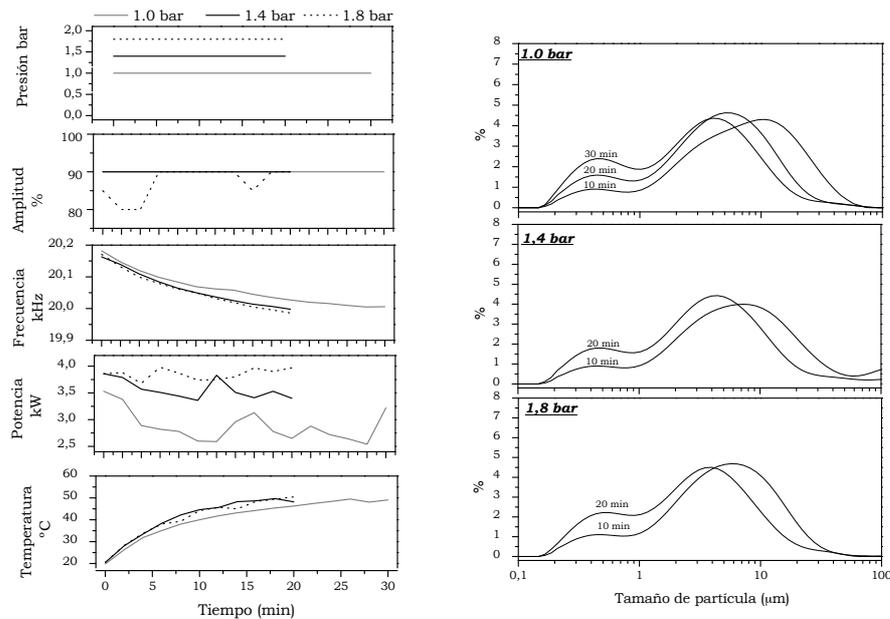
La eficacia del tratamiento de sonicación bajo las diferentes condiciones experimentales descritas anteriormente fue evaluado mediante el cambio en la distribución de tamaño de partícula de las suspensiones acuosas de humo de sílice, siendo el volumen de partículas sub-micrométricas el parámetro de mayor relevancia.

7.1.1. Prueba 1: Efecto de la Presión en la Cámara de Sonicación

Se evaluó el efecto de la presión en el interior de la cámara de sonicación bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 7.1. En la Figura 7.2A se aprecia las condiciones experimentales de los tratamientos bajo las diferentes presiones en estudio (1,0; 1,4 y 1,8 bar), en la cual se identificó una relación directa entre el presión y la potencia aplicada en el tratamiento. De esta manera una presión de 1,0 bar proporciona una potencia de $\approx 3,0$ kW, mientras que una presión de 1,8 bar proporciona una potencia de $\approx 3,8$ kW. Así mismo, con presiones elevadas el incremento en la temperatura es más significativo. La amplitud del tratamiento para la condición de 1,8 bar fue ajustada hasta valores de un 80%, debido a que presiones mayores permiten alcanzar la potencia límite del equipo (4,0 kW).

En la Figura 7.2B se aprecia el efecto del tratamiento de sonicación bajo cada condición experimental. Después de 20 minutos de sonicación se puede obtener un volumen de partículas sub-micrométricas de hasta un 24,0% con una presión de 1,8 bar. Este volumen se redujo a un 17,6% con la disminución de la presión en la cámara de sonicación (Tabla 7.2). La utilización de presiones reducidas (1,0 bar) contribuye a que la velocidad de calentamiento de la suspensión sea más reducida y con ello la posibilidad de llevar a cabo tratamientos más extensos. De esta manera, un tratamiento durante 30 minutos y una presión de 1,0

bar, permite obtener un volumen de partículas sub-micrométricas de un 26,1%.



A

B

Figura 7.2 Efecto de la presión en la cámara de sonicación sobre la eficacia en el proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del Proceso B. Distribución del tamaño de partícula

Por tanto, es posible observar que la energía suministrada al sistema puede ser mejorada con el incremento en la presión de operación y la aplicación de tiempos de tratamiento más prolongados. El incremento en la presión en la cámara de sonicación permite que las ondas ultrasónicas aplicadas por el transductor hacia la solución viajen más efectiva y homogéneamente a lo largo de la suspensión. Esta energía es absorbida por los agregados de humo de sílice, induciendo esfuerzos internos que provocan la rotura de los enlaces más débiles y una posterior desaglomeración/dispersión de las micro-partículas. Así mismo, la reducción del caudal a través de la obstrucción del paso de la suspensión y el aumento en el flujo de aire en el sistema neumático de circulación, permite lograr una mayor presión en la cámara de

Erich Rodríguez

sonicación, contribuyendo al incremento en el tiempo durante el cual un volumen determinado de suspensión se encuentra en contacto directo con la sonda de ultrasonidos. Esto permite que la suspensión reciba una mayor cantidad de energía por unidad de volumen.

Tabla 7.2 Diámetro medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0,10), d(0,50) y d(0,90)) de tratamientos de sonicación con diferentes valores de presión.

Presión en la cámara de sonicación (bar)	Tiem de sonicación (min)	D[4,3]	Vol. Part. < 1µm	Vol. Part < 10µm	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
1,0	10	10,40	10,15	63,77	1,01	7,03	24,30
	20	6,36	17,55	82,43	0,54	4,27	14,05
	30	4,98	26,13	89,15	0,42	3,03	10,97
1,4	10	17,86	9,32	64,32	1,04	6,75	37,04
	20	8,88	19,87	83,66	0,50	3,75	14,75
1,8	10	7,34	12,45	77,81	0,78	4,99	16,09
	20	4,71	24,05	89,98	0,47	2,97	10,52

El intercambio de energía entre el transductor del equipo de ultrasonidos, la absorción por parte de los agregados, posterior desaglomeración de las partículas, así como las vibraciones del sistema y rozamiento de las partículas contribuye a que esta energía sea transformada en calor. De esta manera es necesario tener en consideración, que incrementos excesivos de la presión en la cámara de sonicación pueden inducir de igual manera a incrementos significativos en la temperatura del sistema, y provocar pérdidas de agua por evaporación.

7.1.2. Prueba 2: Efecto de la Relación Humo de Sílice / Agua

Se llevaron a cabo cinco tratamientos de sonicación en suspensiones constituidas con diferentes relaciones humo de sílice / agua. Las condiciones experimentales como amplitud y presión en la cámara de sonicación fueron ajustadas y controladas, con el propósito de obtener una potencia comprendida entre 3,60 y 3,65 kW, tal como se aprecia en la Figura 7.3.

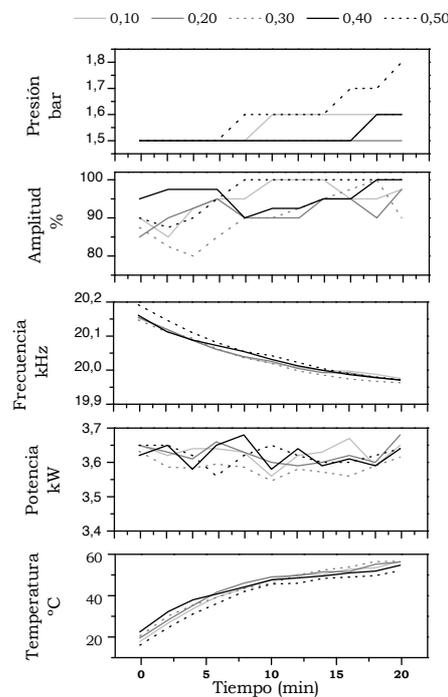


Figura 7.3 Efecto de la relación humo de sílice / agua en la eficacia del proceso de sonicación: Condiciones experimentales del proceso de sonicación

En la Figura 7.4 se muestra el cambio en la distribución de tamaño de partícula en los tratamientos de sonicación con diferentes relaciones humo de sílice / agua. Los resultados revelan que la disminución en el contenido de humo de sílice (es decir una baja relación humo de sílice /

agua) permite obtener un mayor volumen de partículas sub-micrométricas.

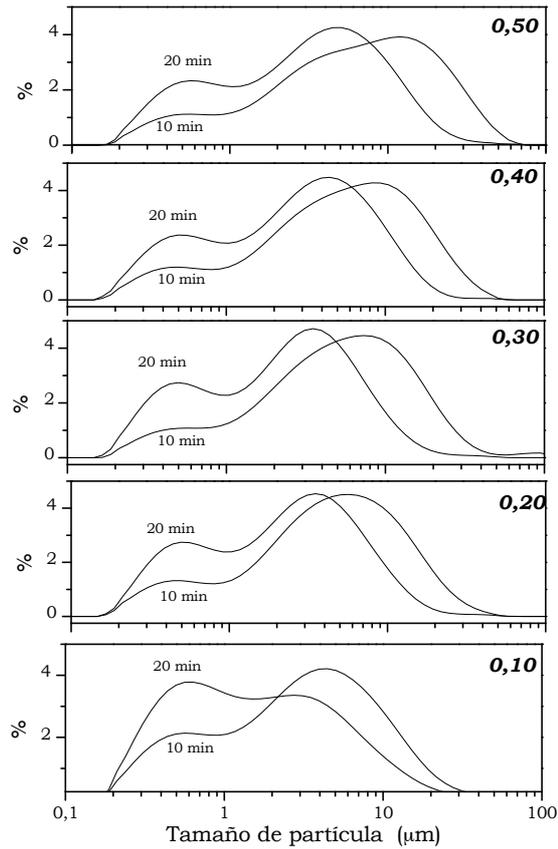


Figura 7.4 Efecto de la relación humo de sílice / agua en la eficacia del proceso de sonicación: Distribución del tamaño de partícula

De esta manera una suspensión con una relación humo de sílice / agua de 0,1 que fue sonicada durante 20 minutos presentó un 39% de partículas inferiores a una micra (Tabla 7.3). El incremento en el contenido de sílice hasta obtener una relación humo de sílice / agua de 0,5 tiene un efecto negativo sobre del eficacia del proceso de sonicación. Sin embargo, el incremento en los tiempos de sonicación puede

Erich Rodríguez

contribuir al aumento del porcentaje volumen de partículas sub-micrométricas.

Tabla 7.3 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0,10), d(0,50) y d(0,90)) de tratamientos de sonicación en dispersiones con diferente relación humo de sílice / agua

Relación humo de sílice / agua	Tiempo de sonicación (min)	D[4,3]	Vol. Part. < 1µm	Vol. Part < 10µm	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
0,10	10	5,24	22,75	86,75	0,49	3,28	12,21
	20	3,15	38,64	94,27	0,39	1,57	7,77
0,20	10	6,73	14,81	79,44	0,64	4,62	15,41
	20	3,70	28,72	94,20	0,43	2,47	8,34
0,30	10	8,42	11,95	73,73	0,84	5,45	18,19
	20	4,85	22,34	89,56	0,52	3,15	10,73
0,40	10	8,31	13,29	71,25	0,72	5,67	19,43
	20	4,43	25,28	90,68	0,45	3,05	10,20
0,50	10	10,54	12,16	63,57	0,81	6,74	25,57
	20	5,10	23,98	87,27	0,49	3,31	11,82

El incremento en la relación humo de sílice / agua conduce a un aumento en la densidad de la suspensión, generando una interferencia destructiva de las ondas dispersivas y con ello una disminución de la potencia suministrada al sistema, como consecuencia del decremento en la absorción de energía por parte de los agregados de humo de sílice [6]. Al tener un elevado contenido de partículas, el factor de empaquetamiento del sistema es considerablemente mayor y por tanto la eficacia del tratamiento depende fundamentalmente de las condiciones del flujo del sistema, así como las características del

material a dispersar, siendo la fracción en volumen y la geometría de las partículas, los parámetros de mayor importancia [6].

7.1.3. Prueba 3: Efecto del Volumen de Suspensión a Sonicar

La utilización de un sistema de recirculación en el sonicador permite llevar a cabo un ajuste del volumen de material a sonicar en base a las exigencias del proceso y/o las condiciones experimentales para el diseño y producción de los hormigones. No obstante, el incremento del volumen de la suspensión requiere la aplicación de tratamientos más prolongados, debido fundamentalmente a que el tiempo de permanencia en el interior de la cámara de sonicación es menor y por tanto se ve reducida la cantidad de energía aplicada para la disgregación de las partículas. En base a lo anterior, se prepararon dos suspensiones de volúmenes diferentes, que fueron sometidas a un tratamiento de sonicación bajo condiciones experimentales equivalentes (Tabla 7.1).

En la Figura 7.5A se aprecia las condiciones experimentales de los procesos, donde la potencia del tratamiento estuvo controlada en valores comprendidos entre 3,55 kW y 3,60 kW. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 7.5B, donde se aprecia claramente el marcado efecto que tiene el volumen de suspensión a sonicar sobre el grado de disgregación de las partículas de humo de sílice.

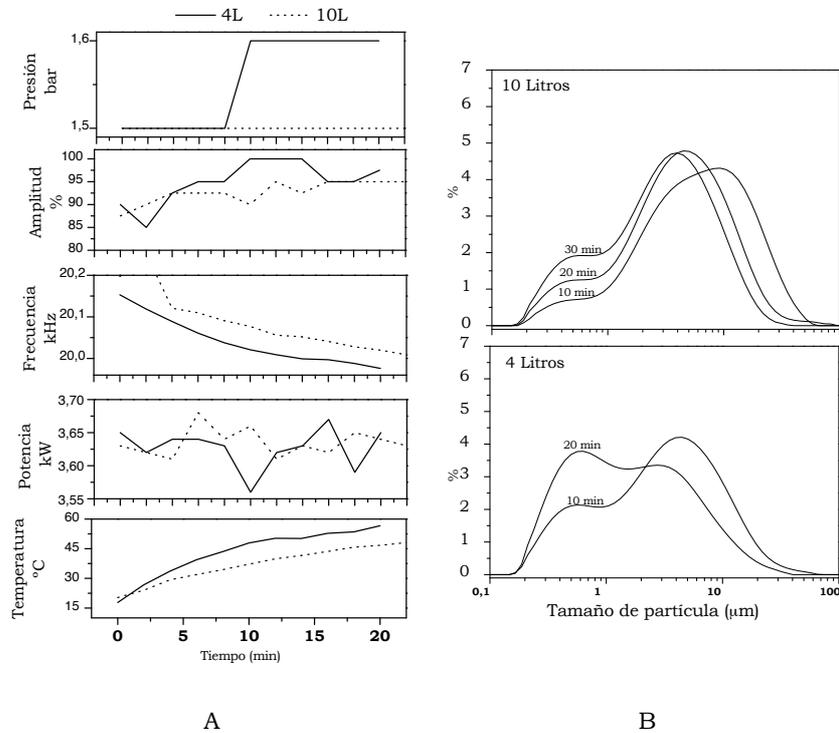


Figura 7.5 Efecto del volumen de la suspensión en la eficacia del proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del proceso B. Distribución del tamaño de partícula

En base a los datos de ADL obtenidos (Tabla 7.4) se puede apreciar que el volumen de partículas sub-micrométricas en una suspensión de 10 L sonicada durante 20 minutos fue de un 14%, mientras que el tratamiento de una suspensión de 4 L permitió obtener un 38% de partículas con diámetros inferiores a 1 μm . Por tanto la eficacia del tratamiento de sonicación se incrementa con la reducción del volumen de suspensión a sonicar. Estos resultados están acordes con el modelo de dispersión de Rayleigh, donde la dispersión es proporcional al volumen de partículas así como a la frecuencia de ultrasonidos [11].

Tabla 7.4 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0,10); d(0,50) y d(0,90)) de tratamientos de sonicación en dispersiones con diferente volumen

Volumen (L)	Tiempo de sonicación (min)	D[4,3]	Vol. Part. < 1 μm	Vol. Part < 10 μm	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
4	10	5,24	22,75	86,75	0,49	3,28	12,21
	20	3,15	38,64	94,27	0,39	1,57	7,77
10	10	9,32	8,18	67,77	1,26	6,32	21,58
	20	6,23	14,00	83,46	0,72	4,19	13,56
	30	4,46	20,90	90,76	0,52	3,15	10,16

7.1.4. Prueba 4: Efecto de la Potencia durante el Tratamiento de Sonicación.

Tal como se presentó anteriormente, el ajuste de la presión en la cámara de sonicación, así como el nivel de la amplitud permiten controlar la cantidad de energía suministrada por el sonicador hacia la suspensión para la disgregación de las partículas (Figura 7.6A). Una mayor presión induce una elevada potencia y un mayor incremento en la temperatura de la suspensión. Así mismo, una mayor potencia permite obtener un mayor volumen de partículas con diámetros inferiores a 1 μm .

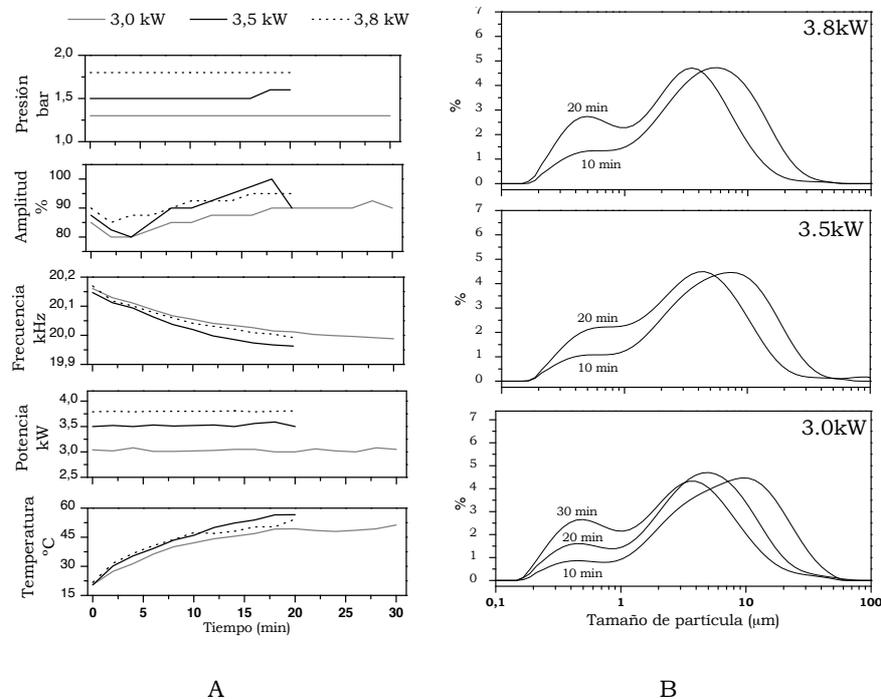


Figura 7.6 Efecto de la potencia del sonicador en la eficacia del proceso de sonicación de humo de sílice. A. Condiciones experimentales del Proceso B. Distribución del tamaño de partícula

La aplicación de un tratamiento durante 10 minutos con una potencia de 3,8 kW permitió obtener un volumen de partículas sub-micrométricas del ~15% (Tabla 7.5), no obstante la reducción de la potencia a valores de 3,0 kW, reduce la eficacia del tratamiento hasta en un 33% aproximadamente. No obstante, esta pérdida de eficacia puede ser compensada mediante incrementos en los tiempos de tratamiento, donde el contenido de partículas sub-micrométricas obtenidas con tiempos prolongados y potencias bajas (como por ejemplo 3,0 kW y 30 min) no exhiben diferencias significativas en comparación con tratamientos de potencia mayor (como es el caso de 3,8 Kw y 20 min).

Tabla 7.5 Tamaño medio de partícula (D[4,3]), volumen de partículas sub-micrométricas y percentiles (d(0,10), d(0,50) y d(0,90)) de tratamientos de sonicación con diferente potencia

Potencia (kW)	Tiem de sonicación (min)	D[4,3]	Vol. Part. < 1 μm	Vol. Part < 10 μm	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
3,0	10	9,43	9,77	66,76	1,07	6,58	21,64
	20	5,98	17,81	84,31	0,54	4,04	13,21
	30	4,30	28,51	91,35	0,41	2,65	9,75
3,4	10	8,42	11,95	73,73	0,84	5,45	18,19
	20	4,85	22,34	89,56	0,52	3,15	10,73
3,8	10	6,26	14,52	81,91	0,69	4,45	14,03
	20	3,66	28,63	94,58	0,42	2,50	8,12

En términos generales se puede apreciar que el grado de dispersión de las partículas de sílice se incrementa directamente con el tiempo de sonicación, independientemente de las condiciones experimentales utilizadas en el tratamiento. No obstante, la aplicación de tratamientos de sonicación durante tiempos muy prolongados genera la desestabilización de la suspensión y la posible formación de nuevos aglomerados como consecuencia de la aparición de grupos de silanol (Si-OH) en la superficie de las partículas.

Cuando las partículas están homogéneamente dispersas durante la sonicación se producen enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos de silano de las partículas de micro-sílice. El incremento de estos enlaces contribuye a la formación de estructuras llamadas flocs [8, 9]. La formación de estos floculos es más probable con el incremento en la concentración de humo de sílice, la cual se puede extender en todas las direcciones, a lo largo del volumen de la suspensión y empezar a exhibir un comportamiento tipo gel. La transformación de sol-gel resulta de la creación de uniones de grupos siloxanos $\left(\begin{array}{c} | & & | \\ -Si & -O- & Si- \\ | & & | \end{array} \right)$ entre las nanopartículas de sílice en el sol para formar una red de

Erich Rodríguez

partículas enlazadas [8, 9]. En efecto, recientes investigaciones con microscopia de fuerza atómica (AFM) [10] han mostrado que la adhesión entre la superficie de óxidos, tales como nano-partículas de sílice es una mezcla de enlaces de hidrógeno $\left(\begin{array}{c} | \\ -Si - OH \cdots HO - Si - \\ | \end{array} \right)$ y enlaces covalentes a través de la formación de siloxanos $\left(\begin{array}{c} | \\ -Si - O - Si - \\ | \end{array} \right)$. La formación de estos enlaces dependen fundamentalmente de la composición de la superficie de las partículas de sílice, la cual puede variar según el pH del medio [10]. Cabe resaltar, que no es posible continuar con el proceso de dispersión de las partículas mediante ultrasonidos una vez que el proceso de floculación se ha iniciado y en especial bajo aquellas condiciones de baja frecuencia, con agregados de tamaños menores a la longitud de onda [11]. Estas interacciones en sistemas coloidales puede ser disminuida a través de la alteración de las características superficiales de las partículas. La modificación de la energía superficial de las partículas inorgánicas con una sustancia de naturaleza orgánica conduce a un disminución de la energía libre y promueve la reducción en el tamaño de los componentes menos cohesivos, tales como los clusters de partículas sólidas [12, 13].

7.2. APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE SONICACIÓN A LAS ADICIONES PUZOLÁNICAS PARA INCREMENTAR SU GRADO DE DISPERSIÓN

En la literatura científica se reporta una gran variedad de estudios relacionados con la aplicación de tratamientos de sonicación para el incremento en el grado de dispersión de nano-materiales [14, 15], para la activación de residuos de lodos [16], modificación superficial de partículas [17], incremento en el grado de polimerización en sistemas de activación alcalina [18], la síntesis de alúmina a partir de caolín [19] o las dispersión de caolín [20]. La elevada frecuencia que puede llegar a suministrar la sonda de ultrasonidos fue el motivo de interés de evaluar el efecto de la aplicación de un tratamiento de sonicación sobre otras

adiciones puzolánicas, con el propósito de evaluar su efecto en la distribución de tamaño de partícula.

7.2.1. Metodología Experimental

Se llevó a cabo un tratamiento de sonicación con las condiciones experimentales descritas en la Tabla 7.6. a cuatro adiciones puzolánicas de diferente naturaleza. Los materiales evaluados corresponden a una ceniza volante tipo F previamente molida y proveniente de la central termoelectrica de Andorra (CV), un metacaolín de origen comercial (MK) y catalizador de craqueo catalítico en su estado original (FCC) y el obtenido después de un tratamiento mecánico (FCCm). EL FCC es un residuo proveniente de la industria petroquímica y cuya actividad puzolánica ha sido evaluada extensivamente [21-24]. El efecto del tratamiento de sonicación fue evaluado mediante la distribución de tamaño de partícula, determinado a través de ADL.

Tabla 7.6 Condiciones experimentales de la sonicación de las adiciones puzolánicas.

Condición experimental	
Presión (bar)	1,5 – 1,6
Potencia (kW)	3,65 – 3,80
Relación Puzolana/agua	0,30
Volumen de agua (L)	10
Tiempo del tratamiento (min)	30

7.2.2. Resultados y Discusión

Los resultados, mostrados en la Figura 7.7, revelan que el tratamiento de sonicación para la CV, MK y FCC no altera de manera significativa la distribución de tamaño de partícula, debido a que la energía suministrada no logra disgregar o romper las partículas. Cabe resaltar que el volumen de partículas inferiores a 10 μm después del sonicado en el catalizador de craqueo catalítico previamente molido (FCCm) se incrementa de 0,8% a 10,4% con 30 minutos de sonicación, no

obstante, el volumen de partículas sub-micrométricas es similar. En este tipo de materiales no parece existir agregados que puedan ser dispersados por ésta técnica.

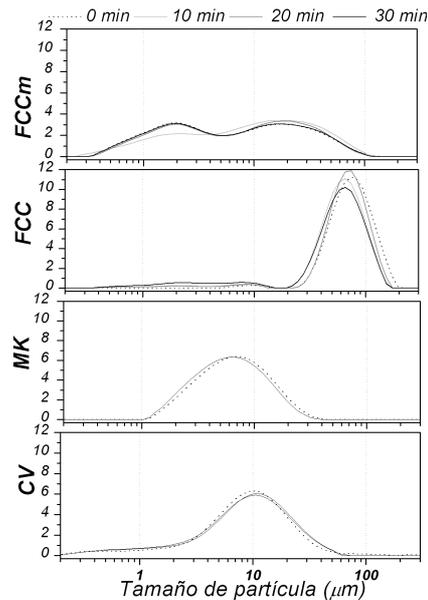


Figura 7.7 Efecto del tratamiento de sonicación sobre la distribución de tamaño de partícula en una ceniza volante (CV), un metacaolín (MK) y un catalizador de craqueo catalítico molido (FCCm) y sin moler (FCC).

7.3. EFECTO DEL TIPO DE HUMO DE SÍLICE SOBRE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE HORMIGONES

7.3.1. Metodología Experimental

Materiales:

Se evaluó la eficacia de cinco tipos de humo de sílice suministrado por diferentes proveedores y cuyas especificaciones fisicoquímicas fueron

listadas en la tabla 4.2. Se empleó un cemento CEM-I 52,5R con un peso específico de 3140 kg/m³ (tabla 4.4). Se emplearon dos áridos gruesos de naturaleza caliza con una distribución granulométrica comprendida entre 7 mm y 20 mm, tal como se puede apreciar en la tabla 4.6. Como árido fino se empleó una arena machacada con una densidad de 2600 kg/m³ y cuya distribución granulométrica fue presentada en la tabla 4.6. El tratamiento de sonicación fue llevado a cabo para cada uno de los humos de sílice en estudio. Se prepararon suspensiones a partir de 10 L de agua con una relación humo de sílice / agua de 0,28, las cuales fueron sonicadas durante 30 minutos bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7 Condiciones experimentales empleadas en el tratamiento de sonicación de suspensiones de humo de sílice para la producción de hormigones normales.

Variable	
Presión de salida de la bomba (bar)	3-4
Caudal máximo (L/h)	18,5 – 12,8
Potencia Inicial (kW)	3,5 – 4,0
Temperatura inicial de la solución (°C)	14 - 18
Temperatura inicial del baño de enfriamiento (°C)	2 - 6
Tiempo del tratamiento (min)	30
Cantidad de humo de sílice (g)	2800
Cantidad de agua (g)	10000
Relación Humo de Sílice/H ₂ O	0,28

En la Figura 7.8 se muestra el cambio en la distribución del tamaño de partícula de cada uno de los materiales en estudio, por efecto del tratamiento de sonicación. El análisis granulométrico se llevó a cabo cada 10 minutos. En el mismo, se aprecia el aumento en el proceso de desaglomeración del humo de sílice con el tiempo, y con ello el incremento del contenido de partículas con tamaños inferiores a 1 µm.

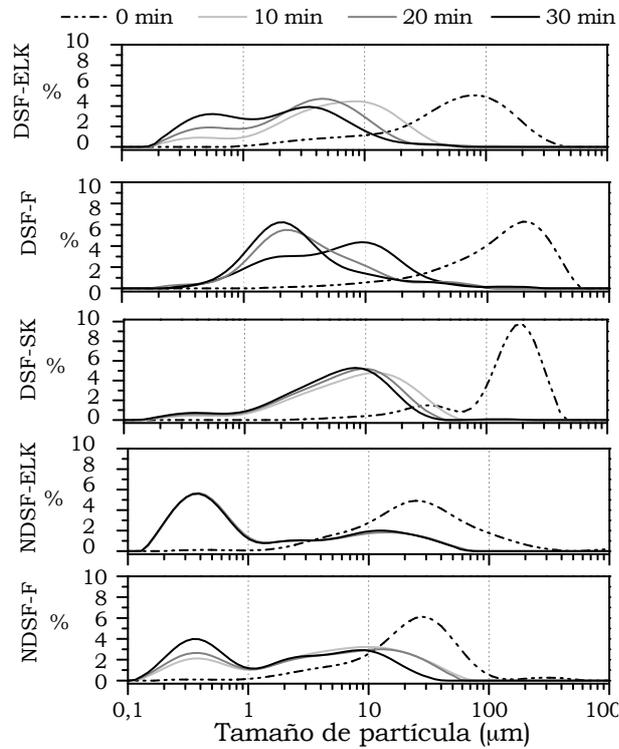


Figura 7.8 Efecto del tratamiento de sonicación con la sonda industrial Heilscher en la distribución de tamaño de partícula de humos de sílice con diferente grado de aglomeración.

En base en los resultados obtenidos (Tabla 7.8) se puede apreciar que el humo de sílice de Sika (DSF-SK) presenta un tamaño medio de partícula de 175 µm, valor dos veces superior frente al humo de sílice densificado de Elkem (DSF-ELK). Así mismo, la eficacia del tratamiento de sonicación sobre el DSF-SK permite obtener un volumen de partículas sub-micrométricas de un 8,6%; valor significativamente bajo, comparado con el resultado obtenido por el DSF-ELK, siendo éste último humo de sílice, el material con un menor grado de densificación y donde el proceso de sonicación presentó una mayor efectividad. Por su parte, los humos de sílice no densificados (NDSF-F y NDSF-ELK) presentan un tamaño medio de partícula menor al exhibido por los

humos de sílice en estado densificado (DSF-ELK, DSF-F y DSF-SK). El tratamiento de sonicación del NDSF-ELK durante 30 minutos incrementó el contenido de partículas con diámetros inferiores a 1 μm hasta un 57,5%.

Tabla 7.8 Contenido de partícula sub-micrométrica y percentiles d(0.10), d(0.50) y d(0.90) de los diferentes tipos de humo de sílice después de un tratamiento de sonicado durante 30 minutos.

Tipo Humo de Sílice	Tiempo Sonicación min	D[4,3] μm	Cont. de part <1 μm	Cont de part <10 μm	d(0.50)	d(0.50)	d(0.90)
DSF-ELK	0	82,5	0,9	12,3	8,12	62,49	181,79
	10	9,5	10,3	69,3	1,00	6,17	20,50
	20	5,5	20,4	87,4	0,52	3,58	11,77
	30	4,0	33,4	92,5	0,41	2,11	8,92
DSF-F	0	170,2	0,0	3,8	26,77	149,35	345,62
	10	9,8	7,3	68,5	1,22	6,10	21,81
	20	7,1	9,0	85,5	1,08	3,11	14,28
	30	7,7	10,5	87,2	1,01	2,59	13,79
DSF-SK	0	174,8	0,0	2,21	32,08	173,99	303,14
	10	12,1	5,6	56,0	1,80	8,96	27,24
	20	9,3	7,5	65,7	1,43	7,20	20,16
	30	8,6	9,0	72,2	1,18	6,24	17,30
NDSF-ELK	0	56,5	1,1	20,8	5,64	25,76	103,40
	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	20	6,2	58,4	79,8	0,26	0,68	20,99
	30	6,1	57,5	79,8	0,25	0,69	20,17
NDSF-F	0	35,0	1,2	21,4	4,82	24,25	61,94
	10	9,7	24,2	68,1	0,36	5,17	26,22
	20	8,8	30,0	70,0	0,31	4,38	25,80
	30	4,9	42,4	84,1	0,27	2,01	13,70

Preparación de los especímenes:

Se fabricaron hormigones con un contenido de cemento de 350 kg/m³ de hormigón y una relación agua/conglomerante efectiva de 0,45 (siendo el contenido de agua la requerida para promover la hidratación del cemento y por tanto se llevó a cabo un ajuste del agua añadida teniendo en cuenta la humedad y absorción de los áridos). Se incorporó un 10% de humo de sílice en adición respecto a la cantidad de cemento. Para obtener la dosificación de los hormigones se realizó un ajuste granulométrico, tomando como referencia la curva de Bolomey, con un valor de a=13 (factor que depende del tipo de árido y de la consistencia de la mezcla, que para el presente estudio se tomó como blanda, plástica) y D = 20 (tamaño máximo del árido) [26]. Las cantidades de material por m³ para las mezclas estudiadas son presentadas en la Tabla 7.9. Para la fabricación de los hormigones, todos los áridos son introducidos a la mezcla en estado natural, teniendo en cuenta en el agua de amasado, la demanda de agua por absorción y la respectiva corrección por humedad de los materiales. Para lograr asentamientos entre 50 y 80 mm con base en el procedimiento planteado en UNE-83-313-90, se empleó un aditivo super-plastificante / reductor de agua de alta reactividad basado en poli-carboxilatos (Glenium ACE 31).

Tabla 7.9. Especificaciones de los hormigones producidos con los diferentes humos de sílice

Mezcla	Contenido de conglomerante (kg/m ³)	% de Aditivo ACE 31	Cono de Abrams (mm)
OPC	350	1,00	450
DSF-ELK	385	1,30	750
DSF-F	385	1,30	400
DSF-SK	385	1,30	550
NDSF-ELK	385	1,30	700
NDSF-F	385	1,30	600
SSF-ELK	385	1,19	800
SSF-F	385	1,30	700
SSF-SK	385	1,16	850
SNSF-ELK	385	1,16	550
SNSF-F	385	1,12	700

Cabe resaltar que la incorporación de humo de sílice después de haber sido sometido a un tratamiento de sonicación tuvo un efecto positivo en la trabajabilidad de la mezcla, contribuyendo de esta manera a la incorporación de una menor cantidad de aditivo y la obtención de asentamientos hasta un 75% más altos. Estos resultados son coherentes con resultados previos obtenidos por el grupo de investigación [27]. Aunque la incorporación de partículas de elevada superficie específica conduce a la demanda de un mayor contenido de agua de amasado o de adiciones orgánicas como consecuencia de la fricción entre las partículas [28], este efecto es significativamente menor en comparación a la presencia de aglomerados de humo de sílice, los cuales presentan una gran tendencia a absorber el agua de amasado y con ello una disminución significativa de la fluidez de la mezcla en estado fresco.

Se produjeron especímenes cúbicos de 100 mm de arista, los cuales fueron curados en una cámara húmeda (HR \approx 85%) a una temperatura de $20\pm 3^{\circ}\text{C}$. Se determinó la resistencia a compresión de los especímenes con edades de curado de 3, 7, 28 y 60 días, en base a la norma UNE-EN-12390-4:2001. Complementariamente, se determinaron los valores de porosidad a través de métodos de absorción de agua, con base en el procedimiento planteado en la norma ASTM-C642.

7.3.2. Resultados y Discusión

7.3.2.1. Resistencia a Compresión

En términos generales, la resistencia a compresión a edades tempranas de curado (3 días) en hormigones adicionados con humo de sílice en su estado densificado (DSF) fue hasta un 25% menor frente a la resistencia obtenida por el hormigón referencia OPC (Figura 7.9). Sin embargo, con el incremento en la edad de curado, la resistencia a compresión en los hormigones con DSF-ELK exhibió una evolución hasta lograr valores de un 12% mayor en comparación con OPC. Los resultados de igual manera corroboran la baja eficacia de DSF-SK, el cual exhibe la menor resistencia mecánica, debido a su mayor grado de aglomeración y por tanto de menor reactividad (tal como ha sido discutido en el apartado 5.1). Por su parte los humos de sílice no densificados (NDSF-ELK y

Erich Rodríguez

NDSF-F) presentaron resistencias mecánicas ligeramente superiores ($\approx 6\%$ con 60 días de curado) frente al hormigón referencia OPC.

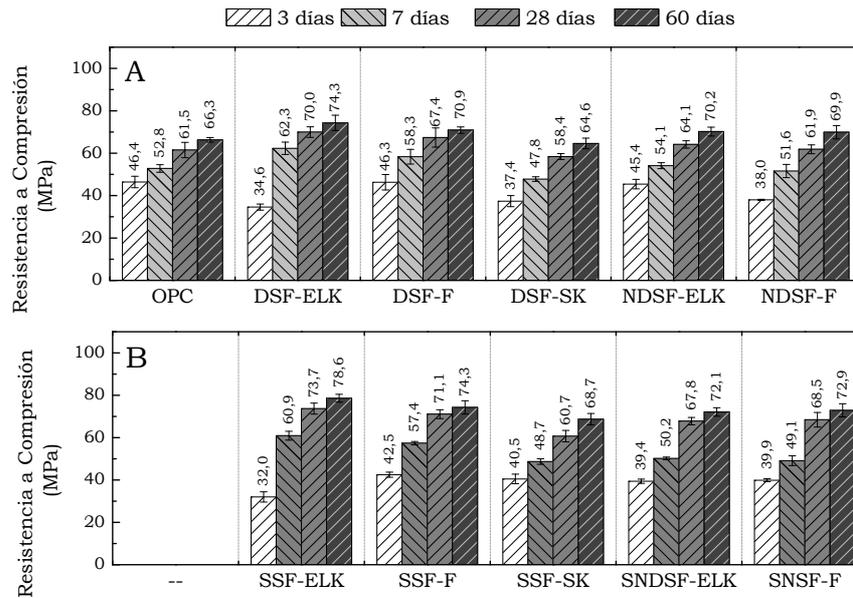


Figura 7.9 Resistencia a Compresión de hormigones adicionados con (A) humo de sílice densificado y (B) humo de sílice sonicado.

La dispersión homogénea de las micro-partículas de sílice después del tratamiento de sonicación y posterior incorporación en amasadas de hormigón como adición puzolánica contribuye al incremento en las resistencias mecánicas hasta en un 19% frente a la resistencias obtenidas por parte del hormigón referencia OPC, sobre todo a edades medias y largas de curado (Figura 7.9B). La eficacia del tratamiento es más significativa con el humo de sílice de Elkem, debido a un mayor grado de desaglomeración de las partículas (Figura 7.8) y con un mayor contenido de partículas sub-micrométricas (Tabla 7.8), así como la obtención de resistencias a compresión más altas cuando es incorporado en hormigón (Figura 7.9B). No obstante, el tratamiento de sonicación aplicado a los humos de sílice de Sika y de Ferroatlántica y su posterior utilización como adición puzolánica en hormigones

permitieron obtener materiales con resistencias mecánicas ligeramente superiores a las exhibidas por los hormigones constituidos con los humos de sílice en su estado densificado. De esta manera, la utilización del humo de sílice de Elkem después de un tratamiento de sonicación permite obtener hormigones hasta un 6% más resistentes en comparación a hormigones producidos con el humo de sílice en estado densificado.

En este sentido se observa nuevamente cierta controversia relacionada con el desempeño del humo de sílice como material suplementario de cemento Pórtland. Su utilización para la producción de hormigones de alto desempeño debe ser cuidadosamente evaluada, debido a que la incorporación de elevados contenidos requiere un ajuste en la cantidad y tipo de super-plasticante empleado, como consecuencia de su elevada demanda de agua. Esto conduce a un incremento significativo en los costes de producción, siendo necesario evaluar eficazmente y detalladamente los beneficios a nivel técnico, ya que en algunos casos no se observa una gran mejora sobre las resistencia a compresión.

Los resultados encontrados son coherentes con algunos reportes de la literatura científica. Giner *et al* [29] obtuvo incrementos de resistencia a compresión inferiores al 8% en hormigones con una sustitución del 10% de cemento por DSF, en comparación a un hormigón referencia basado únicamente en OPC. Saje y Lopatic [30] también observaron un bajo desempeño en hormigones constituidos con humo de sílice, especialmente a tempranas edades de curado y con cementos de elevada superficie específica y altos contenidos de alita. La utilización de cementos de gran reactividad contribuyen a obtener importantes desarrollos en la resistencias mecánicas, donde el efecto de la reacción puzolánica sobre este parámetro se ve disminuido significativamente. No obstante, Szwabowski y Golaszewski [31] reportan que hormigones constituidos con humo de sílice curados bajo condiciones especiales, tales como inmersión en agua, exhiben resistencias más altas frente aquellos curados a humedades relativas bajas [31]. La presencia de una mayor humedad durante el curado del hormigón contribuye al desarrollo de la reacción puzolánica y con ello una mejora en la resistencia del material.

7.3.2.2. Volumen de poros permeables

Los especímenes fueron previamente secados a 60 °C durante un periodo de 48 h e inmersos en agua hasta peso constante. Se determinaron los pesos saturados con superficie seca (P_{sss}) y Peso sumergido (P_{sum}) en una balanza hidrostática. Posteriormente, se determinó el peso seco (P_{seco}) en las muestras, después de haber sido expuestas a 100 °C durante 48h. La densidad aparente (ρ_{aparente}), porcentaje del volumen de poros permeables y el porcentaje de absorción fueron determinados siguiendo el procedimiento planteado en la normativa ASTM C642-04 (Tabla 7.10). En la Tabla 7.10 se lista los valores del volumen de poros permeables y densidad nominal de los hormigones constituidos con humo de sílice en su estado densificado (DSF) y humo de sílice sonicado (SSF).

Tabla 7.10 Volumen de poros permeables en hormigones con 28 días de curado y % de absorción

MEZCLA	Densidad (kg/m ³)	Volumen de Poros permeables (%)
OPC	2420	7,97
DSF-ELK	2470	6,42
DSF-F	2430	6,75
DSF-SK	2490	8,45
SSF-ELK	2490	5,63
SSF-F	2410	6,43
SSF-SK	2420	6,69

En términos generales los hormigones constituidos con humo de sílice en estado densificado exhibieron porosidades menores al hormigón referencia OPC, siendo DSF-ELK el hormigón con la menor permeabilidad. Por su parte la utilización de SSF-ELK como adición puzolánica permitió obtener un hormigón con una porosidad del 5,6%, valor un 12% inferior a lo exhibido por parte del DSF-ELK. Aunque el hormigón con DSF-SK presentó una elevada porosidad, el incremento

en el grado de dispersión del humo de sílice después de un tratamiento de sonicación, como es el caso de SSF-SK permitió obtener un hormigón con una permeabilidad hasta en un 20% menor. Estos resultados resaltan el efecto de la utilización de adiciones de elevada reactividad (como por ejemplo los humos de sílice sometidos a un tratamiento de sonicación) para la producción de sistemas más densos y compactos, que pueden llegar a presentar mejores propiedades de durabilidad, tal como fue discutido en el apartado 6.3.

7.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DEL HUMO DE SÍLICE SONICADO EN LA RESISTENCIA DE HORMIGONES DE ALTO DESEMPEÑO

7.4.1. Metodología Experimental

Se empleó el humo de sílice densificado de Elkem (DSF-ELK tabla 4.2) el cual fue sometido a un tratamiento de sonicación durante 15, 30 y 60 minutos en base a las condiciones experimentales listadas en la Tabla 7.11

Tabla 7.11 Condiciones experimentales de sonicación del humo de sílice de Elkem para la producción de hormigones de altas prestaciones

Variable	
Presión de salida de la bomba (bar)	3-4
Presión cámara de sonicación (bar)	1,5 - 1,8
Potencia promedio (kW)	3,40 - 3,60
Temperatura inicial de la solución (°C)	20 - 25
Temperatura inicial del baño de enfriamiento (°C)	5
Tiempo del tratamiento (min)	15; 30 y 60
Cantidad de humo de sílice (g)	1458
Cantidad de agua (g)	5000
Relación Humo de Sílice/H ₂ O	0,29

Se obtuvieron tres dispersiones acuosas de humo de sílice con un contenido de partículas de tamaños sub-micrométricos de aproximadamente un 17% (SSF-15), 30% (SSF-30) y 40% (SSF-40), de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis granulométrico, llevado a cabo a los tres diferentes tiempos del tratamiento de sonicación (Tabla 7.12).

Tabla 7.12 Resultados de ADL del humo de sílice de Elkem sometido a un tratamiento de sonicación

	Tiempo de Sonicación min	D[4,3] µm	Cont de part <1 µm	Cont de part <10 µm	d(0.10)	d(0.50) µm	d(0.90)
DSF	0	82,5	0,9	12,3	8,12	62,49	181,79
SSF-15	30	5,9	17,3	84,0	0,61	4,11	13,18
SSF-30	45	4,5	32,0	89,9	0,40	2,11	8,92
SSF-40	60	4,1	40,6	89,6	0,30	1,67	10,91

Se empleó un cemento CEM I-52,5 con una densidad de 3140 kg/m³, un tamaño medio de partícula de 15,01 µm y cuya composición química fue listada en la tabla 4.4. Como agregado grueso se utilizó una grava y una gravilla de naturaleza caliza con una distribución granulométrica comprendida entre 7-12 mm y 4-7 mm, respectivamente (tabla 4.6). Como árido fino se empleó una arena de naturaleza silíceica con una absorción del 0,17% (tabla 4.6).

Los hormigones fueron dosificados en base a 550 kg de cemento por m³ de hormigón, una relación a/b de 0,26 y la obtención de una consistencia plástica. Los áridos fueron dosificados para obtener una curva granulométrica ajustada al modelo de Bolomey con a:13 y D:12 [26]. Se realizó una sustitución del 8% en peso de cemento Pórtland por humo de sílice. Cabe resaltar que las cantidades, tanto de humo de sílice y agua empleadas en el tratamiento de sonicación fueron ajustadas para obtener dispersiones acuosas cuyos contenidos de humo de sílice y agua en peso corresponden a los criterios de dosificación

anteriormente descritos. Se empleó un aditivo super-plastificante a base de carboxilatos (GLENIUM ACI31), el cual fue incorporado en un porcentaje de 1,70% respecto a la cantidad de conglomerante, para obtener un cono de Abrams entre 180-200 mm.

Se prepararon especímenes cúbicos de 100 mm de arista que fueron curados en una cámara húmeda (HR \approx 85%) hasta 28 días. Se evaluó la resistencia a compresión en probetas con 1, 3, 7, 14 y 28 días en una prensa Universal IBERTEST modelo MEH-3000-LCMD2W (apartado 4.1.1).

7.4.2. Resultados y Discusión

En la Figura 7.10 se recogen los valores de resistencia a compresión de los hormigones preparados con los diferentes tiempos de curado. A edades cortas de curado, los hormigones constituidos con humo de sílice sonicado (SSF) exhibieron resistencias a compresión hasta un 14% inferior frente a lo presentado por el hormigón con humo de sílice en su estado densificado (DSF), tal como se puede observar en la Figura 7.10. No obstante, la evolución de la resistencia de los hormigones con SSF es significativamente más alta a 3 días de curado, donde fue posible identificar incrementos en la resistencia de la de 3 días de curado de hasta un 48%. A tres días de curado los hormigones con SSF presentaron resistencias hasta un 21% mayores frente al hormigón con DSF. No obstante estas diferencias en los valores de resistencias respecto de hormigón DSF son menos significativas a edades de 7, 14 e incluso 28 días. Así mismo es posible identificar una relación directa entre el contenido de partículas sub-micrométricas en el humo de sílice y la resistencia a compresión. El incremento en el contenido de partículas sub-micrométricas de un 15% (SSF-15) a un 30% (SSF-30) permitió obtener materiales con resistencias mecánicas un \approx 3% y \approx 6%, respectivamente más altas frente al hormigón constituido con DSF.

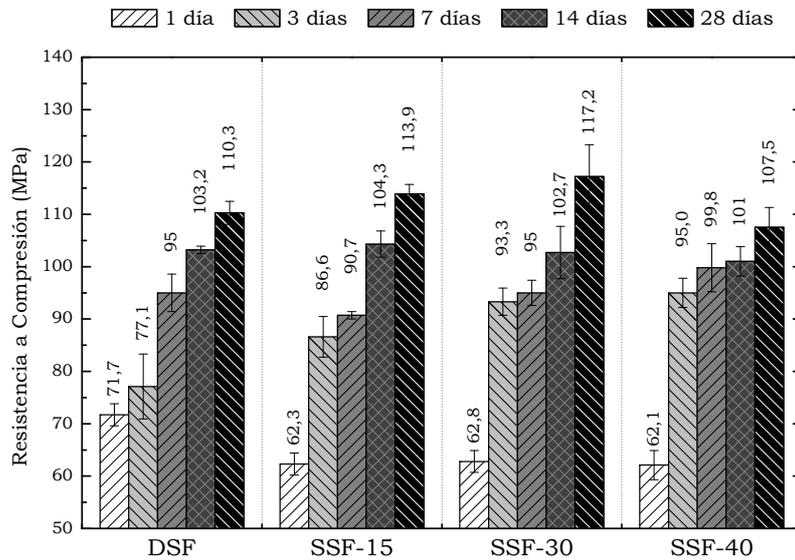


Figura 7.10 Resistencia a compresión de hormigones que contienen humo de sílice con diferente contenido de partículas sub-micrométricas.

7.5. EFECTO DEL INCREMENTO EN EL GRADO DE SUSTITUCIÓN DE CEMENTO POR HUMO DE SÍLICE.

En apartados anteriores se ha evaluado la sustitución de cemento por humo de sílice en proporciones no superiores al 10%. Esto ha permitido identificar, que el efecto de la aplicación de un tratamiento de sonicación para la mejora en el grado de dispersión de humos de sílice sobre el desempeño mecánico de los hormigones no es considerablemente grande al ser comparado con hormigones que contienen humo de sílice en su estado densificado. Los incrementos en resistencias mecánica por efecto del tratamiento de sonicación es de hasta aproximadamente un 6%.

No obstante, en el capítulo anterior se identificó que el efecto de la incorporación de adiciones más activas como consecuencia de una mejor dispersión y un menor grado de aglomeración, sobre el

Erich Rodríguez

desempeño mecánico de sistemas conglomerantes es significativamente mayor, conforme se incrementa el porcentaje de sustitución de cemento por humo de sílice. Este comportamiento fue observado y discutido en el apartado 6.2, en el cual se identificaron incrementos de resistencia de hasta un $\approx 22\%$ con la utilización de humo de sílice sonicado, en comparación a sistemas equivalentes constituidos con humo de sílice en su estado densificado (Figura 6.5). Con base en estos resultados se evaluó el efecto de la incorporación de mayores contenidos de humo de sílice en hormigones de altas prestaciones. Por tanto, en la presente sección se evalúa el desempeño de hormigones con un 20% de sustitución de cemento por humo de sílice.

7.5.1. Metodología Experimental

Se empleó un CEM I-52,5R (Tabla 4.4) y un humo de sílice en su estado densificado suministrado por ELKEM Silicon Materials (Tabla 4.3). Este humo de sílice fue sometido a un tratamiento de sonicación durante 60 minutos según las condiciones experimentales descritas en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13 Condiciones experimentales del tratamiento de sonicación del humo de sílice para la fabricación de hormigones con un 20% de sustitución de cemento.

Variable	
Presión de salida de la bomba (bar)	3-4
Presión cámara de sonicación (bar)	1,6 – 1,8
Potencia promedio (kW)	3,60 – 3,80
Temperatura inicial de la solución (°C)	21
Temperatura inicial del baño de enfriamiento (°C)	8
Tiempo del tratamiento (min)	60
Cantidad de humo de sílice (g)	3000
Cantidad de agua (g)	6000
Relación Humo de Sílice/H ₂ O	0,50

La Figura 7.11 muestra el cambio en la distribución de tamaño de partícula por efecto del tratamiento de sonicación, en la cual fue posible

Erich Rodríguez

obtener un diámetro medio de partícula $D[4,3]$ de $5,56 \mu\text{m}$, un volumen de partículas sub-micrométricas del 40,5% y percentiles $d(0.10)$, $d(0.50)$ y $d(0.90)$ de $0,32 \mu\text{m}$, $1,63 \mu\text{m}$ y $14,00 \mu\text{m}$, respectivamente.

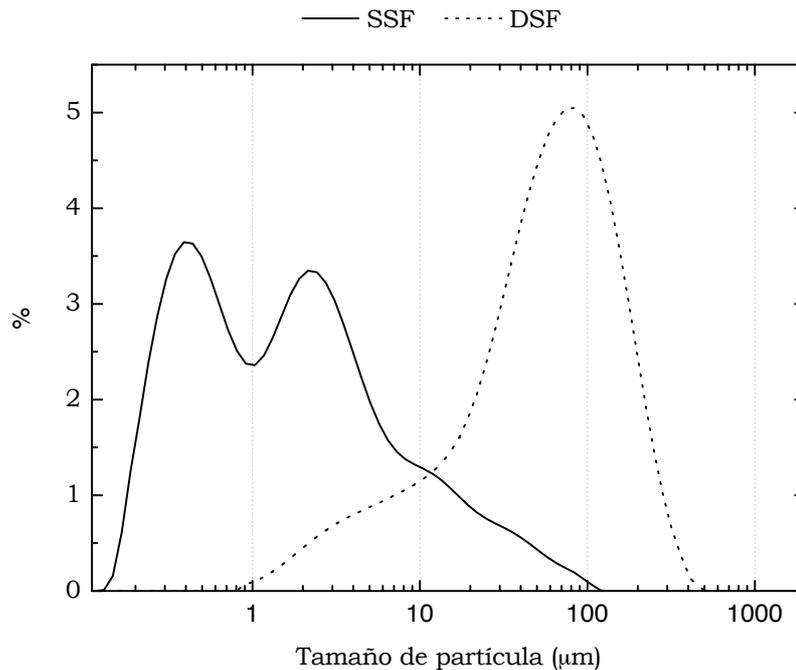


Figura 7.11 Cambio en la distribución de tamaño de partícula después del tratamiento de sonicación para la fabricación de hormigones con un elevado porcentaje de sustitución.

Se fabricaron hormigones con un contenido de cemento de 800 kg/m^3 de hormigón, una relación agua/conglomerante de 0,38 y una sustitución de cemento por humo de sílice (DSF o SSF) del 20%. Para lograr la trabajabilidad requerida (con asentamientos entre 180-200 mm) se empleó un aditivo superplasticante basado en carboxilatos (GLENIUM ACE 31) a un 1,70% en peso respecto al conglomerante.

Cabe resaltar que la relación agua/conglomerante utilizada para la fabricación de estos hormigones es relativamente alta, considerando la

cantidad de cemento por metro cubico del diseño. No obstante, las condiciones experimentales para realizar el tratamiento de sonicación limitan de manera significativa los criterios de diseño de los hormigones, debido a que la utilización de bajas relaciones a/b, contenidos elevados de cementante y sustituciones, conducen a la obtención de dispersiones con relaciones DSF/H₂O altas, así como grandes volúmenes de material a sonicar y esto contribuye a una disminución en la eficacia del tratamiento de sonicación, tal como se discutió en la sección 7.1.2 (pagina 197) y 7.1.3. (pagina 200).

7.5.2. Resultados y Discusión

En la Figura 7.12 se muestran los valores de resistencia a compresión obtenidos para los hormigones en estudio a diferentes edades de curado. A tempranas edades, la resistencia del hormigón constituido con SSF es ligeramente mayor que la del hormigón con DSF, no obstante conforme se incrementa la edad de curado, el hormigón constituido con SSF puede llegar a presentar resistencias hasta un 34%, 27% y 21% mas altas, frente al hormigón DSF a 7, 14 y 28 días de curado, respectivamente. El mayor contenido de agua de amasado en los conglomerantes, contribuye a la presencia de una mayor cantidad de agua en la solución del poro durante la hidratación del cemento y a un mayor grado de la reacción puzolánica. Estos resultados son coherentes con lo reportado por Giner *et al* [29] y Akram *et al* [34] quienes han encontrado una mejora en el desempeño mecánico con el incremento en el grado de sustitución/o adición de humo de sílice en el hormigón.

La utilización de elevadas relaciones a/b en los sistemas evaluados contribuye a un incremento en el contenido de agua en los poros durante la hidratación del cemento. Este mayor contenido de agua disponible contribuye a un incremento en el grado de reacción puzolánica entre la adición activa (en este caso, humo de sílice) y la portlandita del cemento hidratado. La dispersión homogénea de las partículas sub-micrométricas en el sistema con SSF, genera estructuras mas densas y compactas (cadenas de C-S-H con mayor grado de polimerización, tal como se discutió en 5.2.2, tabla 5.5) y esto tiene un

efecto positivo sobre la resistencia del material. Por tanto, los incrementos de resistencia como consecuencia de la reacción puzolánica son más significativos en sistemas con altas relaciones a/b y utilización de adiciones de mayor reactividad (como por ejemplo SSF) en porcentaje mayor del 10%, frente sistemas con baja relación a/b, donde en cuyo caso el efecto “filler” puede llegar a tener una mayor contribución a los aumentos en la resistencia.

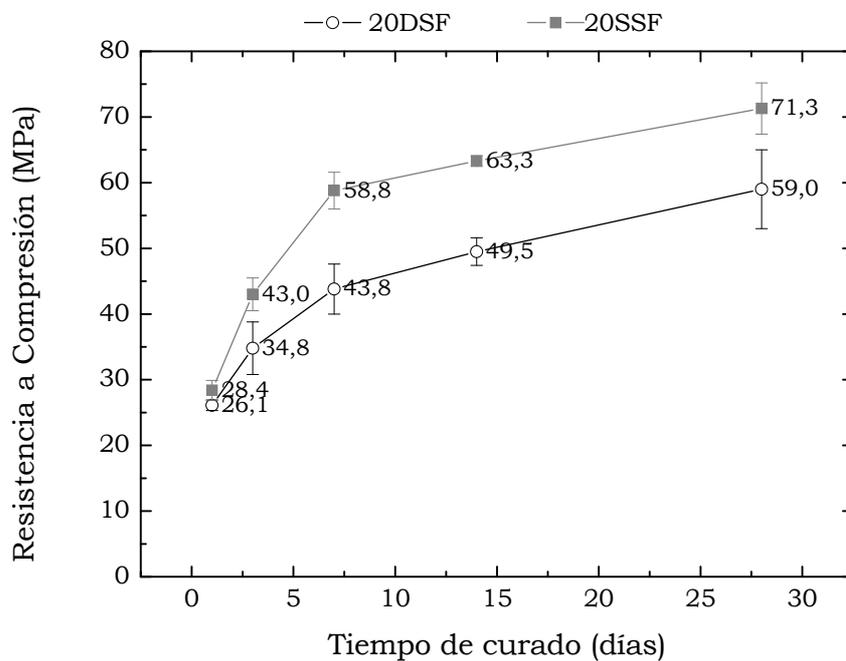


Figura 7.12 Resistencias a compresión de hormigones con un 20% de sustitución de cemento por humo de sílice en su estado densificado (DSF) y humo de sílice sonificado (SSF)

7.6. ESTUDIO DE LA ZONA DE TRANSICIÓN MATRIZ CEMENTICIA/ÁRIDO EN SISTEMAS CONSTITUIDOS CON HUMO DE SÍLICE.

La zonas interfaciales juegan un papel muy importante en las propiedades físicas de los materiales compuestos reforzados con partículas o fibras. La zona de transición (ITZ, por sus siglas en inglés) hace referencia a la región de la pasta que rodea cada partícula de agregado, donde la microestructura de los productos formados durante la hidratación del cemento puede ser afectada por la presencia de los éstos [35]. La ITZ presenta por lo general una estructura con una mayor porosidad, mayor contenido de hidróxido de calcio y la presencia de partículas de cemento hace que la pasta se encuentre en regiones más alejadas [35-43]. Las propiedades de los agregados (principalmente el tipo, forma, condiciones superficiales), tipo de cemento, la incorporación de adiciones y particularmente la relación a/b son los principales factores que determinan las propiedades de la ITZ [38-41]. La fractura del hormigón depende de las propiedades de las fases constituyentes y sus interacciones entre si. Las propiedades de la ITZ tienen una importancia particular sobre el agrietamiento del hormigón. En sistemas con una elevada relación a/b se obtiene una mayor porosidad en la ITZ produciendo la iniciación y propagación de grietas en esta zona [42, 43] y por tanto es catalogada como la zona más débil del hormigón [44]. Así mismo se ha asumido que la ITZ facilita la penetración de agentes agresivos dentro del hormigón debido a su mayor porosidad, cuyo grado de interconectividad y tortuosidad está directamente relacionado con el contenido de agregados. En este sentido, se ha demostrado que la permeabilidad de morteros u hormigones puede llegar a ser 10 o 100 veces más alta frente a la correspondiente pasta hidratada [45].

7.6.1. Metodología Experimental

Una dispersión acuosa constituida con 60 ml de agua, con una relación humo de sílice /agua de 0,38 y constituida con el humo de sílice suministrado por ELKEM silicon materials, fue sometido a un tratamiento de sonicación durante 60 minutos en una sonda de

Erich Rodríguez

ultrasonidos de 600 W y una frecuencia de 20 kHz (MISONIX, Figura 4.20). Después del tratamiento de ultrasonidos, se obtuvo una dispersión con un diámetro medio de partícula de $D[4,3]$ de $4,91 \mu\text{m}$, un contenido de partículas sub-micrométricas del 46,22% y unos percentiles $d(0.10)$, $d(0.50)$ y $d(0.90)$ de $0,27\mu\text{m}$, $1,42\mu\text{m}$ y $14,16\mu\text{m}$, respectivamente (Figura 7.13).

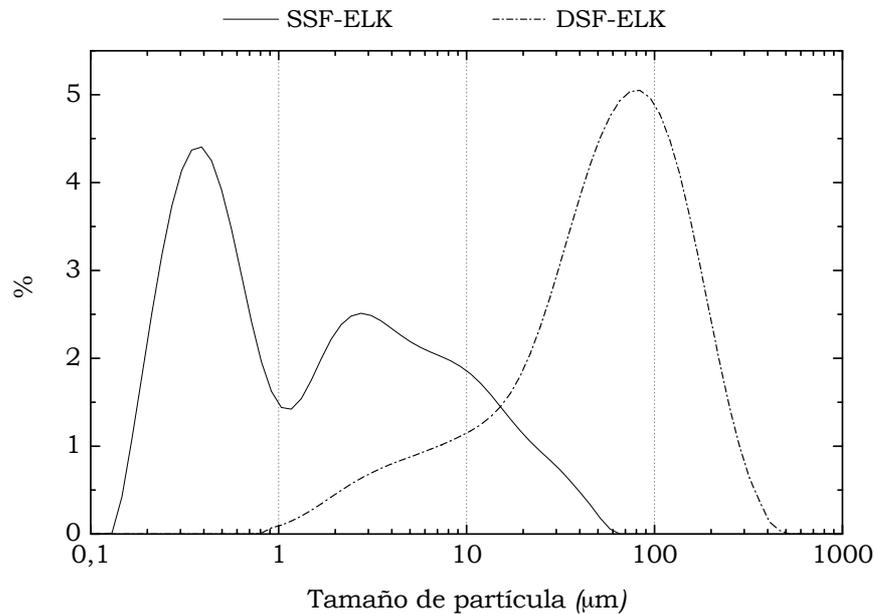


Figura 7.13 Tratamiento de sonicación de humo de sílice en una sonda de ultrasonidos de 600W durante 60 minutos para la evaluación de la zona de transición.

Se eligieron tres tipos de áridos de diferente naturaleza: 1) silícea, 2) caliza y 3) dolomítica, los cuales fueron previamente lavados, secados y tamizados a través de una malla de 4 mm. Se fabricaron pastas de cemento Pórtland CEM I-52,5R (Tabla 4.4), con una relación agua / conglomerante de 0,30 y una sustitución de cemento por humo de sílice sonicado del 20%. Así mismo, se prepararon pastas de referencia constituidas con humo de sílice en su estado densificado (DSF-ELK). Los componentes de las pastas fueron mezclados mecánicamente

Erich Rodríguez

durante 2 minutos y posteriormente se incorporó el árido para lograr una relación árido/conglomerante de 0,50 (Figura 7.14A). Cada una de las mezclas (OPC, DSF y SSF), constituidas con los diferentes tipos de áridos (calizo, síliceo y dolomítico) en estado fresco fueron vertidas independientemente en moldes cúbicos de 40 mm de longitud (Figura 7.14B), desmoldadas 24 horas después de su producción y curadas bajo inmersión en agua saturada con cal a una temperatura de 20 °C. A los 7 días de curado se llevó a cabo un corte transversal en cada uno de los especímenes cúbicos para obtener muestras de 20×20×5 mm (Figura 7.14C), las cuales fueron posteriormente pulidas y cubiertas con una película de grafito para ser observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6300 (Figura 4.7A).



Figura 7.14 Procedimiento para la preparación de las muestras para evaluar la zona de transición árido/pasta. A. Mezcla de la pasta y los áridos. B. Moldeo de la pasta en estado fresco para obtener especímenes cúbicos de 40 mm. C. Especímenes extraídos de las muestras cubicas y posteriormente pulidos para su observación en microscopía electrónica de barrido.

7.6.2. Resultados y Discusión

Árido Dolomítico

La utilización de imágenes obtenidas a partir de electrones retrodispersados permite identificar fácilmente las interfases entre el árido y la pastas (Figura 7.15A), revelando la típica morfología de la zona interfacial. De igual manera, es posible identificar la presencia de los aglomerados de humo de sílice embebidos en la matriz cementante

Erich Rodríguez

(Figura 7.15A). Por otra parte, aquellas partículas de formas irregulares y angulares y de gran brillo presentes en la pasta corresponden a partículas de cemento anhidro. Las imágenes mostradas en las Figuras 7.15B a la D corresponden a la interfase entre el árido dolomítico y la pasta con DSF pero con un mayor número de aumentos. Cabe resaltar que cada una de las imágenes corresponden a diferentes zonas de interfase entre la pasta constituida con DSF y áridos dolomíticos.

En cada una de las microfotografías y especialmente en las imágenes con mayor número de aumentos (Figura 7.15) es posible observar la presencia de micro-grietas en la ITZ rodeando el árido. Aunque puede generarse cierta controversia acerca de la aparición de estas micro-grietas en la ITZ, su aparición y/o propagación podría ser producidas por la contracción del material durante el proceso de secado (retracción), así como por los esfuerzos inducidos durante el corte y preparación de los especímenes. No obstante, el hormigón en su estado de servicio siempre es sometido a un secado y expuesto a esfuerzos de tensión elevados. Por tanto, un hormigón bajo condiciones normales está siempre fisurado y la valoración de muestras libre de micro-grietas no puede ser catalogada como un estudio representativo [46]. Las micro-grietas presentes en la ITZ son las responsables de la mayor porosidad exhibida por el hormigón en comparación con sus correspondientes sistemas de pasta de cemento o mortero [44].

Xuan *et al* [47] mediante ensayos de micro-dureza corrobora la menor resistencia de la ITZ frente a la resistencia obtenida por la pasta de cemento hidratado. La disminución de la resistencia mecánica de la pasta en la ITZ es atribuido a: 1) El gradiente de la relación a/b a lo largo de la ITZ como consecuencia del microangrado durante el proceso de amasado; 2) efecto de la debilidad de la zona superficial mediante la aparición y propagación de micro-fisuras; y 3) el efecto pared (fenómeno físico existente en el hormigón, donde el tamaño, distribución de los agregados y grado de compactación del hormigón está determinada por la pared del molde). No obstante, la incorporación de humo de sílice contribuye a la mejora de la zona de transición ya que se promueve la reacción de la SiO_2 con el Ca(OH)_2 del cemento hidratado para la obtención de una estructura más densa y compacta, mediante la formación de productos tipo C-S-H de mayor estabilidad

[47]. Una alta concentración de sílice en la zona de transición contribuye a la obtención de zonas de transición de menor espesor y mejor adhesión (resistencia) entre la pasta y el árido.

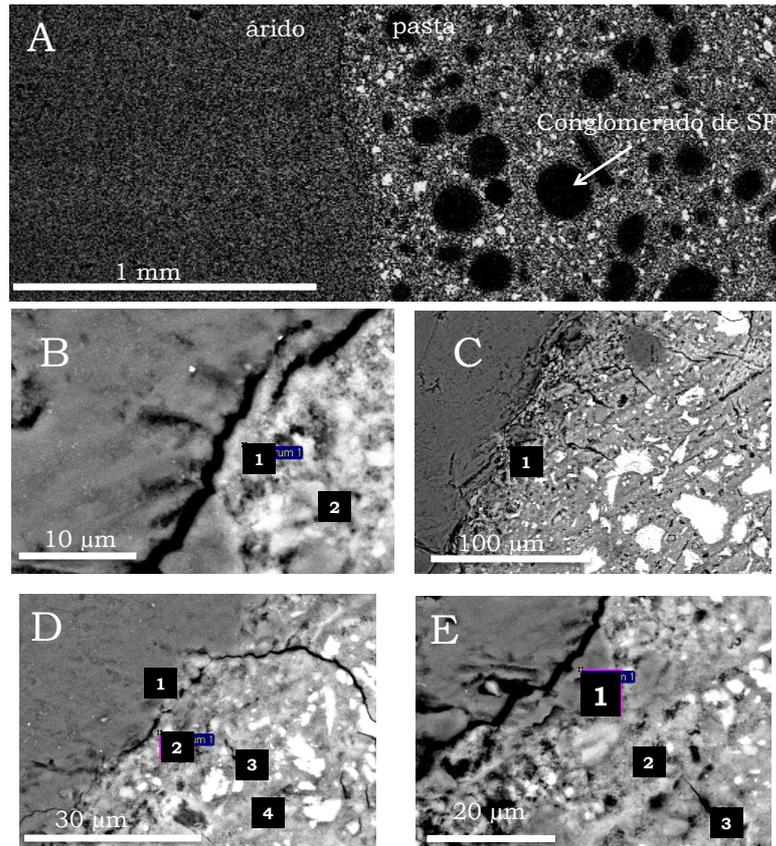


Figura 7.15 Micrografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza dolomítica y una pastas constituida con DSF después de 7 días de curado. A, B, C, D y E corresponden a diferentes zonas de interfase con diferente números de aumentos.

Complementariamente se llevó a cabo un análisis EDS en cada una de las muestras evaluadas, con el objeto de examinar de forma semi-cuantitativa la cantidad de calcio y silicio en la ITZ. Las áreas evaluadas

Erich Rodríguez

son identificadas y numeradas en las Figura 7.15B a la E; y cuyos resultados son listados en la Tabla 7.14.

Tabla 7.14 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con DSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.15

Microfotografía	Análisis	% Atómico Ca	% Atómico Si	Si/Ca
B	1	25,64	3,02	0,12
	2	21,45	11,58	0,54
C	1	31,45	12,24	0,39
D	1	22,80	1,12	0,05
	2	30,84	11,71	0,38
	3	31,58	11,58	0,37
	4	30,46	14,46	0,47
E	1	29,56	5,97	0,20
	2	30,29	11,55	0,38
	3	30,22	17,36	0,57

Los análisis EDS en las zonas más cercanas al agregado (e identificado como (1) en las microfotografías mostradas en las Figura 7.15B y D) revelan que el contenido de Si es considerablemente bajo (<3%) y dicha concentración sufre un incremento con la distancia entre la superficie del árido y la pasta. Esta diferencia en el contenido de Ca y Si en la ITZ puede ser atribuida al gradiente de la relación a/b en la interfase, como consecuencia de la absorción de agua por parte de los áridos durante el amasado [49, 50]. De esta manera, la relación Si/Ca en la ITZ en áreas menores a 100 μm está en un rango comprendido entre 0,20 y 0,50.

La ITZ para sistemas constituidos con humo de sílice sonicado (SSF) se muestra en la Figura 7.16A y se observa que no contiene aglomerados de SiO_2 embebidos en la matriz tal como se ha mostrado anteriormente

Erich Rodríguez

en capítulos anteriores (Figura 5.7 y Figura 5.14). Sin embargo, las presencia de grietas rodeando el aglomerado, así como partículas de cemento sin reaccionar son igualmente identificadas en micrografías con mayor número de aumentos (Figura 7.16B, C y D). Con una simple inspección visual no es posible identificar diferencias significativas relacionadas a la calidad del ITZ en sistemas constituidos con DSF o SSF. Por tanto se llevó a cabo el análisis EDS a lo largo de la ITZ en las diferentes zonas evaluadas, las cuales son numeradas e identificadas en cada una de las Figura 7.16B, C y D.

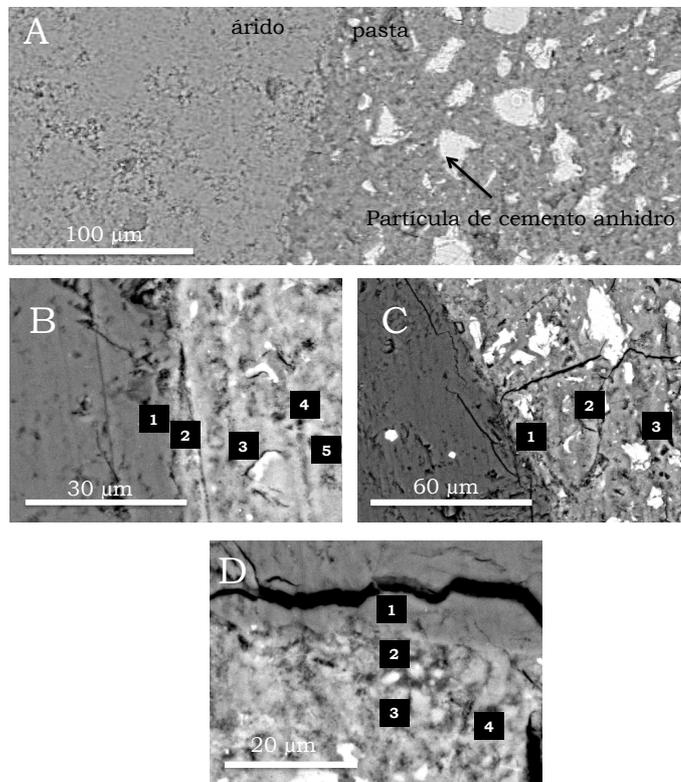


Figura 7.16 Micrografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza dolomítica y una pastas constituida con SSF después de 7 días de curado.

Los contenidos de Ca y Si identificados mediante el análisis EDS en los sistemas con SSF son listados en la Tabla 7.15.

Tabla 7.15 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con SSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.16

Figura	Análisis	% Atómico Ca	% Atómico Si	Si/Ca
B	1	19,89	3,54	0,18
	2	20,04	18,25	0,89
	3	21,47	17,00	0,79
	4	20,22	18,92	0,94
	5	19,20	18,48	0,96
C	1	22,27	15,03	0,67
	2	24,25	15,67	0,65
	3	22,11	20,52	0,93
D	1	19,51	1,31	0,07
	2	20,34	19,39	0,95
	3	20,43	20,63	1,01
	4	18,58	22,43	1,21

El contenido de Si presente en los sistemas con SSF en la zona ITZ en áreas inferiores a 100 μm es significativamente mayor frente a lo exhibido por los sistemas constituidos con DSF. De esta manera, la relación Si/Ca en ITZ's de pastas con SSF puede llegar a tener valores incluso mayores a 1,0. Por tanto, la dispersión homogénea de las micro-partículas de humo de sílice contribuye a la formación de productos de hidratación con una relación Si/Ca mayor, los cuales pueden llegar a contribuir a un refinamiento de la porosidad en la ITZ. Este efecto conduce a la reducción de la permeabilidad del material, tal como fue mostrado en los resultados de porosimetría por intrusión de mercurio (Figura 6.6 y Figura 6.7), donde los sistemas constituidos con SSF presentaron un volumen de poros con tamaños comprendidos entre 1 –

10 μm de hasta en un 45% menor frente a lo determinado para los sistemas con DSF. Esta significativa reducción en el volumen de poros permite reducir la permeabilidad del material y con ello, una reducción en la capacidad de ingreso de agentes agresivos.

Xu *et al* [47] reporta que los incrementos de resistencias en la ITZ (evaluado a través de ensayos de pull-out y micro-dureza) en sistemas con humo de sílice no son significativamente altos con incorporaciones inferiores al 9%. No obstante se debe tener en cuenta que existen proporciones óptimas de incorporación de humo de sílice donde el desempeño mecánico es mejorado eficazmente [48].

Árido Calizo

La ITZ en sistemas constituidos con áridos de naturaleza caliza exhiben características muy similares a las determinadas en ITZ con áridos de naturaleza dolomítica (Figura 7.17). Se identifica fácilmente la aparición de micro-grietas rodeando el agregado, en especial para micrografías con un elevado número de aumentos (Figura 7.17F). De igual manera los aglomerados de humo de sílice embebidos en la matriz cementicia son observados en las pastas DSF, los cuales pueden actuar como micro-partículas de refuerzo para obstaculizar la propagación de nuevas grietas, a lo largo de la matriz durante la falla del material. Estos micro-refuerzos producen un camino discontinuo para las grietas generadas, cuando el material está siendo sometidos a carga, que superan los valores de máximo esfuerzo, requiriendo energías más altas (aplicación de cargas mayores) para provocar su propagación y conducir al colapso del material. Esto puede contribuir a un leve incremento en la resistencia mecánica de material.

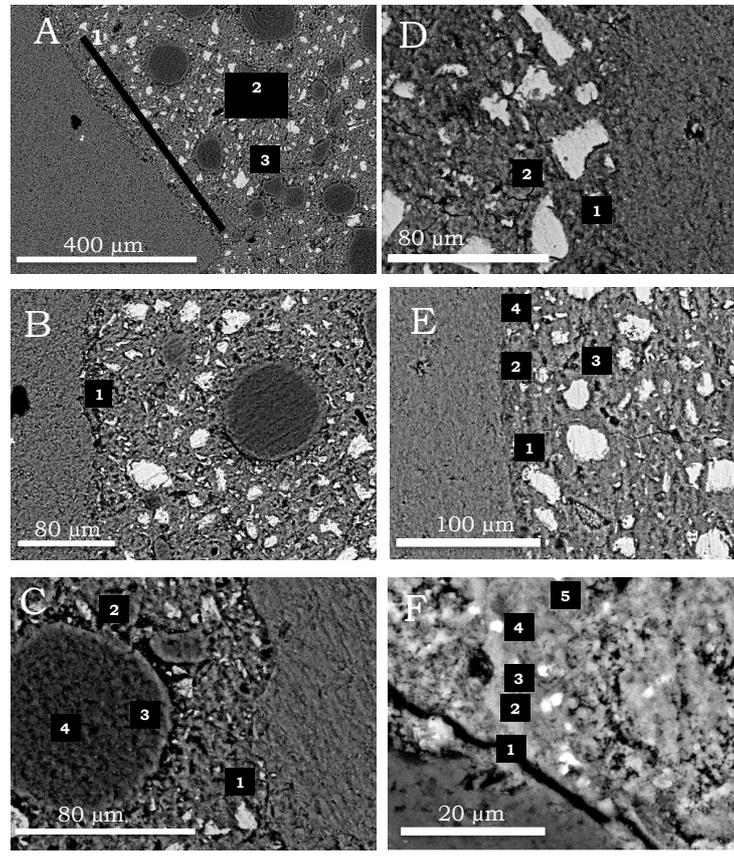


Figura 7.17 Micrografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza caliza y una pastas constituida con DSF (A, B y C) y pastas con SSF (D, E y F) después de 7 días de curado.

Los análisis EDS realizados en cada zona evaluada, las cuales son señaladas e identificadas mediante áreas sombreadas, revelan que las ITZ en pastas con SSF presentan relaciones Si/Ca significativamente mayores a las exhibidas por las pastas DSF (Tabla 7.16). Los valores encontrados son coherentes con lo reportado anteriormente en la ITZ con árido dolomítico, cuyas relaciones Si/Ca para el sistema con SSF presenta valores cercanos a la unidad.

Tabla 7.16 Relación Si/Ca en pastas constituidas con DSF o SSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.17

DSF			SSF		
Figura	Espectro	Relación Si/Ca	Figura	Espectro	Relación Si/Ca
A	1	0,30	D	1	0,70
	2	0,27		2	0,55
	3	0,29			
B	1	0,15	E	1	1,03
				2	0,88
				3	1,14
				4	0,74
C			F	1	0,68
				2	0,72
				3	0,56
				4	0,58
				5	0,69

En la Figura 7.17C se aprecia la realización de análisis EDS en un aglomerado de humo de sílice densificado. Los resultados obtenidos (mostrados en el análisis EDS No.C4 de la Tabla 7.16) muestra contenidos de Si cercanos al 70% en el interior de dicho aglomerado (y por tanto una relación Si/Ca alta). Este contenido de Si se ve disminuido en áreas cercanas a su superficie (análisis EDS No.C3 de la Tabla 7.16) como consecuencia del aumento en el contenido de Ca debido a la difusión de éste desde la pasta de cemento hidratada.

El análisis EDS llevado a cabo en el conglomerado de humo de sílice revela contenidos cercanos al 70% (Figura 7.17C), valor que se ve reducido en las áreas superficiales del conglomerado, donde el contenido de Ca sufre un leve incremento como consecuencia de su difusión desde la pasta de cemento hidratada.

Àrido Silíceo

La Figura 7.18 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la ITZ entre la pasta de cemento con SSF y un árido de naturaleza silícea (Fig A), a demás de un análisis EDS lineal semi-cuantitativo para los elementos Ca y Si (Fig B). La matriz cementicia constituida con SSF exhibe una estructura densa y compacta, sin la presencia de aglomerados de humo de sílice, acorde con lo observado en las anteriores microfografías (Figura 7.15 a la Figura 7.17). Así mismo, se puede ver claramente un cambio repentino en el contenido de Ca y Si en la ITZ, en la cual se puede identificar el árido de naturaleza silícea, la pasta hidratada y una partícula de cemento sin reaccionar (Figura 7.18B).

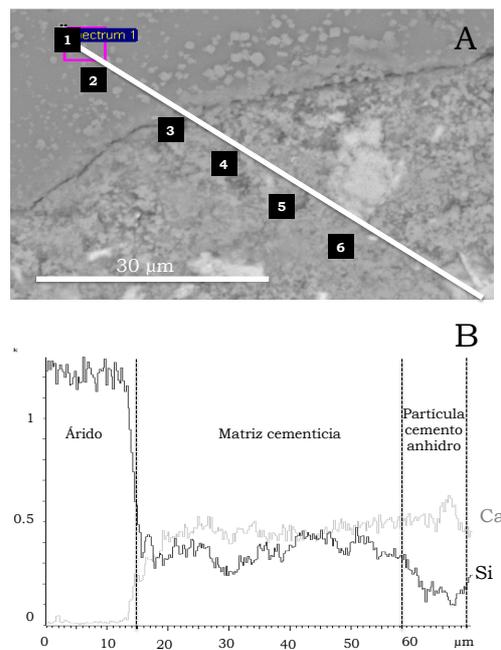


Figura 7.18 Microfotografías de la zona de transición entre un árido de naturaleza silícea y una pastas constituida con SSF (A) y un análisis EDS lineal de los elementos de Ca y Si (B) de pastas con SSF después de 7 días de curado.

Erich Rodríguez

Los resultados revelan la diferencia en los contenidos entre los elementos de Ca y Si a lo largo de la ITZ; donde la pasta de cemento hidratado exhibe relaciones Si/Ca cercanas a la unidad (Tabla 7.17).

Tabla 7.17 Contenido de Si y Ca en pastas constituidas con SSF obtenidas a partir del análisis EDS de las microfotografías mostradas en la Figura 7.18A.

Análisis	% Atómico Ca	% Atómico Si	Si/Ca
1	0,43	34,79	80,91
2	1,55	32,96	21,26
3	13,66	14,10	1,03
4	14,45	12,66	0,88
5	12,98	14,78	1,14
6	16,56	12,18	0,74

Con base en los resultados obtenidos a través de las técnicas instrumentales utilizadas (tales como SEM/EDS) no fue posible identificar diferencias significativas en las ITZ de los sistemas constituidos con los tipos de árido evaluados, a pesar de que estos presentan diferentes características superficiales, composición química y absorción. Por tanto, se vislumbra la necesidad de evaluar la ITZ de estos sistemas para futuras investigaciones mediante técnicas de caracterización que permitan evaluar la porosidad del sistema y la resistencia de adherencia entre la pasta y el árido.

7.7. CONCLUSIONES

La producción de hormigón constituido con humo de sílice homogéneamente disperso y obtenido mediante un tratamiento de sonicación, requiere de la utilización de un sistema de ultrasonidos de alta frecuencia de escala semi-industrial, el cual permite la desaglomeración de grandes volúmenes de humo de sílice. No obstante, la utilización de un sistema cíclico, el cual hace recircular la dispersión acuosa de humo de sílice a través de la cámara de sonicación, involucra variables tales como presión, potencia del tratamiento, relación DSF/H₂O, volumen de material a tratar y tiempo de sonicación. Estas variables tienen un efecto sobre la eficacia del proceso y de esta manera

Erich Rodríguez

al ser ajustadas bajo condiciones optimas, es posible obtener elevados contenidos de partículas sub-micrométricas.

Para obtener la mayor eficacia del tratamiento es necesario obtener una elevada presión en la cámara de sonicación y con ello la mayor potencia requerida, o trabajar con bajos volúmenes de material y con una reducida relación DSF/H₂O.

Cabe resaltar que la selección del ajuste de las variables para la obtención de la máxima eficacia deben ser adecuadas para no producir incrementos de temperatura que conduzcan a pérdidas de agua por evaporación.

Con los tratamientos llevados a cabo se identificaron que los diferentes tipos de humo de sílice presentaban una gran variedad de grado de aglomeración, siendo el humo de sílice suministrado por Elkem Silicon Materials (DSF-ELK) el material con el cual fue posible obtener el mayor contenido de partículas sub-micrométricas ($\approx 45\%$) después del tratamiento de sonicación.

La incorporación de humo de sílice en su estado densificado en hormigones convencionales (con un contenido de cemento de 350 kg/m³ de hormigón) condujo a incrementos de resistencias a compresión de hasta un 12% después de 60 días de curado, a pesar de que a edades tempranas (3 días) estos valores de resistencias fueran hasta un 26% inferiores. La aplicación de tratamientos de sonicación permitió obtener resistencias compresión de un 6% superiores en comparación a sus correspondientes hormigones constituidos con humo de sílice en su estado densificado.

En la producción de hormigones de altas prestaciones (contenido de cemento de 550 kg/m³), el uso de humo de sílice sonicado con un mayor porcentaje de partículas sub-micrométricas mejoró ligeramente la resistencia de dichos hormigones respecto al fabricado con humo de sílice densificado.

El incremento en el grado de sustitución de cemento por humo de sílice sonicado (a un 20%) y un mayor contenido de agua de amasado

(mediante elevadas relaciones a/b en hormigones con 800 kg de cemento por m³) permitió obtener hormigones con resistencias hasta un 20% más altas frente a sus correspondientes hormigones constituidos con humo de sílice en su estado densificado.

A nivel micro-estructural la zona de transición en la interfase árido-pasta en sistemas constituidos con humo de sílice sonicado exhibe productos de hidratación con una mayor relación Si/Ca, los cuales pueden contribuir a una densificación de la interfase y con ello a una mejora en las propiedades de durabilidad y resistencias mecánicas.

7.8. BIBLIOGRAFIA.

1. European Commission. Eurostat (2009). Cement and concrete production statistics-NACE Rev. 1.1.
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Cement_and_concrete_production_statistics_NACE_Rev._1.1
2. Flatt, R.J., Roussel, N., Cheeseman, C.R. 2012. Concrete: An eco material that needs to be improved Journal of European Ceramic Society. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012
3. Siddique, R. 2011. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. Resources, Conservation and Recycling 55:923-932.
4. Khan, M.I., Siddique, R. 2011. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. Resources, Conservation and Recycling 57:30-35
5. Martínez-Velandia, D., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. 2008. Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication," Advances in Cement Research. 20:129-135.
6. Rodríguez, E.D., Soriano, L., Payá, J., Borrachero, M.V., Monzó, J.M. 2012. Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment. Ultrasonics Sonochemistry. 19:1099-1107.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.01.011>
7. Haïder, L., Tatibouët, J., Ferry, L. 2008. Ultrasound scattering from silica fume clusters: in-line shear flow dynamics of hydrophilic or partially hydrophobic silica fume fillers in melts of non-polar polymeric systems. Journal in Physics. Condensated

- Matter 20:075105 (12pp) doi:10.1088/0953-8984/20/7/075105
8. Auner, N., Barthel, H., Rosch, L., Weis, J. 2008. Chapter 91: Fumed silica: production properties and applications. In: Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials ed N Auner and J Weis (Weinheim: VCH)
 9. Iler, R.K. 1979 The Chemistry of Silica (New York: Wiley-Interscience)
 10. Batteas, J.D. 2000. Nanotribology Critical Assessment and Future Research Needs ed S M Hsu (Dordrecht: Kluwer-Academic)
 11. Rayleigh, J.W.S. 1945. Theory of Sound (New York: Dover): 414–31
 12. Raghavan, R.S., Hou, J., Baker. G.L., Khan, S.A. 2000. Langmir 16:1066–77
 13. Shirono, H., Amano, Y., Kawaguchi, M., Kato, T. 2001. Journal of Colloid Interface Science. 239:555–62
 14. Guo, Z., Xiong, J., Yang, M., Xiong, S., Chen, J., Wu Y., Fan, H., Sun, L., Wang, J., Wang, H. 2010. Dispersion of nano-TiN powder in aqueous media. Journal of Alloys and Compounds. 493:(1–2):362–367
 15. Hwang, Y., Lee, J-K., Lee, J-K., Jeong, Y-M., Cheong, S., Ahn, Y-C., Kim, SH. 2008. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. Powder Technology. 186(2):145–153
 16. Zhao, O.L., Hu, K., Miao, L., Wang, K. 2010. Effect of Ultrasonic Treatment on Characteristics of Waste Activated Sludge. Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on Issue Date: 18-20 June 2010 On page(s): 1 - 4 Location: Chengdu ISSN: 2151-7614
 17. Sato, T., Uchida, T., Endo, A., Takeuchi, S., Kuramochi, N., Kawashima, N. 2002. Study on dispersion and surface modification of diamond powders by ultrasound exposure. Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings. 2002 IEEE Issue Date: 8-11 Oct. 2002 Volume: 1 On page(s): 521 - 525 vol.1 ISSN: 1051-0117
 18. Feng, D., Tan, H., van Deventer, J.S.J. Ultrasound enhanced geopolymerisation. 2004. Journal of Materials Science. 39(2):571-

580. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000011513.87316.5c.
19. Park, J.H., Kim, S.W., Lee, S.H., Park, S.S., Park, H.C. 2003. Synthesis of alumina powders from kaolin with and without ultrasounds. *Journals of Materials Synthesis and Processing*. 10(5):289-293.
 20. Dohnalová, Z., Svoboda, L., Sulcova, P. 2008. Characterization of kaolin dispersión using acoustic and electroacoustic spectroscopy. *Journal of Mining and Metallurgy*. 44B:63-72
 21. Schreiber, R., and Yonley, G. 1993. The use of spent catalyst as a raw material substitute in cement manufacturing. *Journal of American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*. 38(1):97-99, 1993.
 22. Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures," *Cement and Concrete Research*. 29:1773-1779, 1999.
 23. Pacewska, B., Wilinska, I., Bukowska, M., Blonkowski, G., Nocun-Wczelik, W. 2004. An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 77:133-142.
 24. Hsu, K.-C., Tseng, J.-S., Ku, F.-F. 2001. Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars," *Cement and Concrete Research*. 31(12)1815-1820.
 25. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Velazques, S. 2004. Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue in lime pastes," *Advances in cement research*. 16(3):123-130, 2004.
 26. Bolomey, J. 1935. Granulation et prevision de la resistance probable des betons. *Travaux* 19 , 30, 228-232.
 27. Martínez D. 2006. Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos. El humo de sílice y su estado de densificación. Tesis Doctoral. Universitat Politecnica de Valencia. Departamento de Ingeniería de la Construcción e Proyectos de Ingeniería Civil. Valencia. España.
 28. Neville, A.M. 1996. *Properties of concrete*. 4th ed. England: ELBS with Addison Wesley. Longman.

Erich Rodríguez

29. Giner, V.T., Ivorra, S., Baeza, F.J., Zornoza, E., Ferrer, B. 2011. Silica fume admixture effect on the dynamic properties of concrete. *Construction and Building Materials* 25:3272–3277
30. Saje, D., Lopatic, J. 2010. The effect of constituent materials on the time development of the compressive strength of high-strength concrete. *Magazine of Concrete Research*. 62(4):291–300. doi: 10.1680/mac.2010.62.4.291
31. Szwabowski, J., Gołaszewski, J. 1996 Compressive strength development of condensed silica fume modified mortars. *Archives of Civil Engineering* XLII(2): 207–222
32. Kjellsen, K.O., Wallevik, O.H., Hallgren, M. 1999. On the compressive strength development of high-performance concrete and paste - effect of silica fume. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. 32(215):63-69
33. Atis, C.D., Özcan, F., Kılıç A., Karahan, O., Bilim, C., Severcan, M.H. 2005. Influence of dry and wet curing conditions on compressive strength of silica fume concrete. *Building and Environment*. 40:1678–1683.
34. Akram, T., Memon, S.A., Khan, S.A. 2007. Influence of silica fume on the strength of high strength concrete. *Mehran University Research Journal of Engineering and Technology*. 26(3): 201-210.
35. Scrivener, K.L., Crumbie, A.K. Laugesen, P. 2004. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Science* 12(4):411 – 421.
36. Struble, L. 1988. Microstructure and fracture at the cement paste– aggregate interface. *Proceedings of the Materials Research Society Symposium on Bonding in Cementitious Composites* Materials Research Society 114:11 – 20.
37. Mindess, S. 1989. Interfaces in concrete. In *Material Science of Concrete I* (Skalny J. P. (ed.)). American Ceramic Society, Westerville pp. 163 – 180.
38. Zimbelman, R. 1985. A contribution to the problem of cement– aggregate bond. *Cement and Concrete Research*. 15:801–808.
39. Prokopsi, G., Halbiniak, J. 2000. Interfacial transition zone in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 30:579–583.

40. Tasong, W.A., Lynsdale, C.J., Cripps, J.C. 1999. Aggregate-cement paste interface: Part I. Influence of aggregate geochemistry. *Cement and Concrete Research*. 29:1019–1025.
41. Perry, C., Gillot, J.E. 1977. The influence of mortar – aggregate bond strength on the behavior of concrete in uniaxial compression. *Cement and Concrete Research*. 7:553–564.
42. Prokopsi, G., Langier, B. 2000. Effect of w/c ratio and silica fume addition on the fracture toughness and morphology of fractured surfaces of gravel concretes. *Cement and Concrete Research*. 30:1427–1433.
43. Ollivier, J.P., Maso, J.C., Bourdette, B. 1995. Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*. 2(1):30–38.
44. Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. 2006. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, 3rd edn. McGraw-Hill, New York.
45. Young, J.F. 1988. A review of the pore structure of cement paste and concrete and its influence on permeability. *Permeability of Concrete* (Whiting D. and Walitt A. (eds)). American Concrete Institute, Detroit, ACI SP-108.
46. Wong, H.S. Zobel, M., Buenfeld, N.R., Zimmerman, R.W. 2009. Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying. *Magazine of Concrete*. 61(8):571-589.
47. Xuan, D.X., Shui, Z.H., Wu, S.P. 2009. Influence of silica fume on the interfacial bond between aggregate and matrix in near-surface layer of concrete. *Construction and Building Materials*. 23:2631-2635.
48. Khedr SA, Abou-Zeid MN. 1994. Characteristics of silica fume concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 6(3):357–75.
49. Basheer P.A.M, Nolan É. 2001. Near-surface moisture gradients and in situ permeation tests. *Construction and Building Materials*. 15(3):105–14.
50. Al-Fadhala M, Hover KC. 2001. Rapid evaporation from freshly cast concrete and the Gulf environment. *Construction and Building Materials*. 15(1):1–7.
51. Nolan, É., Basheer, P.A.M., Long, A.E. 1995. Effects of three durability enhancing products on some physical properties of near surface concrete. *Construction Building Matererials*. 9(5):267–72.

Erich Rodríguez

Capítulo 8

Optimización de Sistemas Geopoliméricos de Ceniza Volante a partir de algunos Criterios de Diseño

Los sistemas de activación alcalina han atraído la atención de la comunidad científica debido a su buen desempeño mecánico y prolongada vida útil, siendo potencialmente usados para su uso en algunas aplicaciones de la ingeniería. Las características fisicoquímicas de las materias primas, criterios de dosificación y condiciones de curado tienen un efecto importante sobre las reacciones químicas que se desarrollan, así como de las propiedades mecánicas y de durabilidad de este tipo de materiales [1-3]. Con base en los datos obtenidos en la literatura, Duxson y Provis [4] proponen un rango de composiciones ideales de precursores vítreos de aluminosilicatos, modificados estructuralmente con cationes (particularmente, Ca, Mg, Na o K) con el propósito de obtener la suficiente solubilidad para suplir el aluminio necesario durante el crecimiento del gel geopolimérico. El control de la disponibilidad del aluminio en el precursor es necesario para el crecimiento de las geles del geopolímero, conduciendo a un incremento en el grado de reticulación, endurecimiento y desarrollo de resistencia [5, 6].

Aunque los sistemas geopoliméricos pueden ser sintetizados a través de una gran variedad de materiales, las arcillas activadas térmicamente (tales como metacaolín, obtenido a partir de la

Erich Rodríguez

calcinación controlada del caolín), cenizas volantes y escorias siderúrgicas son las más ampliamente utilizadas, debido a que es posible obtener sistemas conglomerantes, con propiedades mecánicas potencialmente comparables o incluso superiores al cemento Portland [7]. En este sentido, el caolín (K) y posteriormente el metacaolín (MK) es el precursor pionero de aluminosilicato para la obtención de sistemas geopoliméricos [8]. No obstante, los sistemas geopoliméricos basados en MK requiere la utilización de grandes volúmenes de agua para producir pastas con trabajabilidades aceptables. Este comportamiento es atribuido a la estructura laminar del MK y elevada superficie específica [9]. Por otra parte, los sistemas basados en ceniza volante son de gran interés, debido a que presentan una trabajabilidad superior con la cuarta parte de agua requerida para producir pastas geopoliméricas de MK, lo cual se traduce en mejores propiedades mecánicas.

En el año 2006, se calculó una producción de ≈ 550 millones de toneladas de productos de la combustión de carbón, de los cuales aproximadamente un 68% corresponde a cenizas volantes. En la unión europea (EU) cerca de 21 millones de toneladas de ceniza volante fueron utilizadas en la industria de la construcción como adición mineral en hormigones (27,8%), como material de relleno en la construcción de vías (23,4%), como materia prima en hornos rotatorios en la producción de clinker (25,9%), en la producción de cementos adicionados (blended cements) (11,3%), en la producción de ladrillos (5,8%) y como material de relleno (3,3%) [10]. No obstante, el constante crecimiento de países como China, Brasil e India contribuyen al incremento en la producción de este tipo de sub-productos, donde su aprovechamiento en la industria de la construcción es cada vez más limitado. Además hay que tener en cuenta que los mecanismos de disolución de las cenizas volantes durante la síntesis de los sistemas geopoliméricos no están del todo claros, debido fundamentalmente a la gran heterogeneidad de estos materiales, como consecuencia del historial térmico y composición química del carbón de partida. Por ello, la presente tesis evalúa la utilización de una ceniza volante proveniente de la central termoeléctrica de Andorra (Teruel) (Tabla 4.5).

8.1 EFECTO DEL CONTENIDO DE SiO_2 EN SISTEMAS GEOPOLIMERICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE

Para la producción de un sistema geopolimérico es necesario la incorporación de un activador químico con el propósito de iniciar las reacciones de geopolimerización. De manera general, los precursores de aluminosilicato (K, MK, FA o GBFS) pueden ser activados mediante la incorporación de hidróxidos y/o silicatos alcalinos de pH elevado. Los hidróxidos alcalinos más comúnmente usados como activadores en la síntesis de geopolímeros son el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH). Los cationes alcalinos juegan un papel importante en la primera etapa de la geosíntesis, ordenando las moléculas de agua y posteriormente sirve como guía o modelo para direccionar y controlar la poli-condensación y el crecimiento estructural [11].

La gran mayoría de los estudios publicados a día de hoy coinciden en que el principal producto de reacción obtenido tras la activación alcalina de una ceniza volante (o un precursor de aluminosilicato) es un gel hidratado de aluminosilicato (N-A-S-H) con una estructura tridimensional constituida con unidades $Q^4(mAl)$ ($m= 0, 1, 2, 3$ o 4). Las características estructurales de este gel son determinadas fundamentalmente por las condiciones de curado y especialmente por la presencia de silicatos solubles en el activador alcalino [12-14]. El silicio presente en el N-A-S-H, no solamente proviene de la materia prima usada como fuente primaria o precursor sino también puede provenir del activador alcalino. En este sentido, la sílice presente en el silicato soluble (tales como silicato de sodio el cual es el activador alcalino más comúnmente usado) es altamente soluble y por consiguiente es fácilmente incorporada en la estructura del N-A-S-H. No obstante, el grado de polimerización de la sílice en la solución de silicato de sodio (o también conocido como waterglass) depende de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, lo cual determina y condiciona las etapas de la organización estructural del gel [14]. Por tanto, la naturaleza del activador alcalino y en especial la presencia de silicatos solubles juega un papel importante en la cinética, estructura y propiedades finales de los materiales geopoliméricos [1, 12-15], donde el desempeño mecánico

de estos sistemas puede ser optimizado a partir de la concentración y composición química del activador alcalino. Sin embargo, podría esperarse que la resistencia mecánica de la estructura de red de aluminosilicatos aumente con el incremento en el contenido de sílice, debido a la mayor resistencia que presentan los enlaces Si-O-Si, en comparación con Si-O-Al o Al-O-Al [16]. Es por ello que es necesario determinar la relación que existe entre las propiedades mecánicas y el contenido de SiO_2 en los sistemas geopoliméricos. Esto brinda la alternativa de controlar la nanoestructura, porosidad y propiedades de estos materiales para ser empleados en una gran variedad de aplicaciones en la ingeniería.

El presente capítulo tiene por objeto evaluar las condiciones de diseño relacionadas con el contenido de sílice en sistemas geopoliméricos basados en una ceniza volante. Para ello, el contenido de SiO_2 , determinado como el % en peso respecto a ceniza volante a activar, fue el factor de interés y constituye la base del presente estudio. Este parámetro fue ajustado a partir del módulo M_s , el cual corresponde a la relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solución activante. De esta manera, los materiales producidos fueron caracterizados mecánicamente y evaluados a través de diversas técnicas experimentales, tales como FTIR, TGA, XRD y SEM/EDS

8.1.1 Síntesis y preparación de especímenes

La ceniza volante fue sometida a un tratamiento mecánico de molienda con el propósito de reducir el tamaño de partícula e incrementar su superficie específica (Figura 4.15 y 4.16) [17].

Se prepararon morteros activados con la ceniza volante original sin ningún tipo de tratamiento (CVO) y ceniza volante obtenida después de la molienda (CVM). Los geopolímeros fueron producidos a partir de la activación a una concentración del 12% de Na_2O , expresado como el porcentaje en peso respecto a la cantidad de ceniza volante. Como fuente adicional de SiO_2 en el activador alcalino, se empleó un silicato de sodio analítico de Merck®, constituido con un 28,7% de SiO_2 , 8,7% de Na_2O y un 62,4 % de H_2O . El silicato de sodio (SS) fue dosificado

para obtener soluciones activantes con un modulo de solución $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (M_s) entre 0,0 y 1,0. Adicionalmente el contenido de agua fue ajustado para obtener una relación a/b de 0,27, donde “a” hace referencia al agua libre más el agua contenida en la solución activante y “b” al binder, constituido por la ceniza volante y la fracción anhidra del activador alcalino. En la Tabla 8.1 se describe detalladamente las condiciones de activación evaluadas, así como la nomenclatura utilizada para cada mezcla.

Tabla 8.1 Condiciones de activación para la preparación de los morteros de ceniza volante con diferente contenido de sílice. Dosificación de los morteros

Referencia	12N0S	12N7S- SS	12N-10S-SS	12N12S-SS
% Na_2O	12	12	12	12
% SiO_2	0	7	10	12
M_s ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	0,00	0,58	0,83	1,00
Fuente de SiO_2	SS	SS	SS	SS
a ^{**} /b	0,27	0,27	0,27	0,27
Sln Actv*/CV	0,47	0,55	0,58	0,61
a/CV	0,31	0,33	0,33	0,34

(*) SlnAct hace referencia a la cantidad en peso de los componentes empleados para las producción del activador alcalino (NaOH + Fuente de SiO_2 + H_2O)

(**) “a” corresponde al agua libre más la contenida en la solución activante

Se llevó a cabo una mezcla mecánica de los componentes (ceniza volante, activador alcalino y áridos) durante 4 minutos, en base al procedimiento planteado en la normativa EN-190-6. La mezcla en estado fresco fue vertida en moldes prismáticos de 40×40×160 mm y posteriormente vibrada mecánicamente aproximadamente por 2,5 minutos. Las muestras fueron sometidas a un curado térmico a 65 °C durante 48 horas con una humedad relativa del 90% y posteriormente ensayadas en una maquina universal de ensayos Ibertest MPU-60 (apartado 4.1.1) para determinar su resistencia a compresión (UNE-1015-11).

Complementariamente se produjeron pastas bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente, las cuales fueron evaluadas mediante diferentes técnicas instrumentales, tales como XRD, FTIR, TGA y SEM/EDS.

8.1.2 Resultados y Discusión

Resistencia a compresión de morteros

En la Figura 8.1 se ilustra el valor medio de la resistencia a compresión de morteros geopoliméricos producidos con la CVO y CVM. Los resultados revelan claramente que la aplicación de un tratamiento mecánico molienda a la ceniza volante contribuye a un incremento en su reactividad y con ello la posibilidad de obtener materiales geopoliméricos de mayor resistencia mecánica. De esta manera, los sistemas geopoliméricos producidos con CVM y activados con una solución activante con un M_s de 0,0 (12N0S) presentó resistencias a compresión dos veces superiores frente a sus correspondientes sistemas constituidos con CVO. No obstante, esta gran diferencia entre los morteros constituidos con los dos tipos de ceniza volante se reduce con la utilización de soluciones activantes con silicatos solubles. La mayor resistencia mecánica obtenida en morteros con CVO fue de 70,8 MPa, valor un 36,0% inferior frente a su correspondiente sistema basado en CVM. El incremento en el contenido de SiO_2 en el activador alcalino hasta obtener módulos de solución M_s de 1,0 condujo a una reducción del tiempo de fraguado y con ello un efecto negativo en la trabajabilidad de las mezclas en estado fresco, especialmente con la utilización de CVM. Por tanto, no fue posible producir muestras de mortero de CVM para esta condición experimental (M_s : 1.0; 12N12S).

Se puede observar una relación directa entre el contenido de SiO_2 y la resistencia a compresión, independientemente de la finura de la ceniza volante. Los morteros 12N0S (con un M_s de 0,0) constituidos con la CVM presenta una resistencia a compresión de 58,4 MPa, valor un 36,8% y 64,9% inferior frente a morteros con un M_s de 0.583 (12N7S) y 0.833 (12N10S), respectivamente. No obstante, un exceso en el contenido de silicatos solubles en la solución activante (como en la

Erich Rodríguez

condición 12N12S) conduce a un empeoramiento en las propiedades reológicas del material en estado fresco.

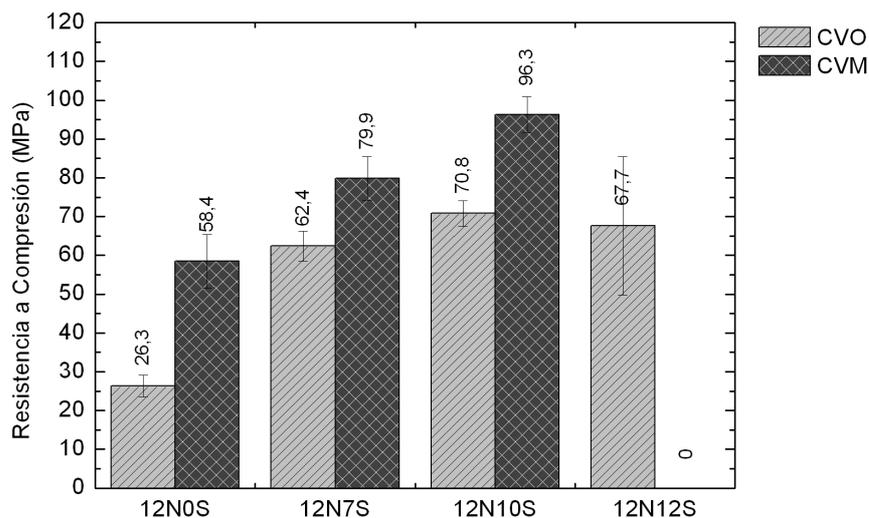


Figura 8.1 Efecto del contenido de Sílice en la solución activante sobre la resistencia a compresión de morteros de ceniza volante original (CVO) y ceniza volante molida (CVM) con 48h de curado a 65 °C.

Los resultados encontrados son coherentes con lo reportado por diversos investigadores [18, 19], los cuales coinciden en que un incremento en el contenido de silicatos solubles para la activación de cenizas volantes contribuye a una mejora del comportamiento mecánico del material, así como su influencia sobre las características micro-estructurales. Criado *et al* [18] encontró que la incorporación de silicatos solubles en la solución activante produce un aumento de resistencias a compresión de más del 50% a edades cortas de curado (8 horas). No obstante este comportamiento se reduce conforme se incrementa el tiempo de curado, donde los geopolímeros con bajo contenido de SiO_2 en la solución activante presentan una resistencia ligeramente inferior, frente aquellos con un contenido de SiO_2 mayor.

Los valores obtenidos en el presente estudio están cercanos a los reportado en la literatura científica. Fernández-Jiménez *et al* [20]

obtuvo resistencias a edades cortas de curado de hasta 60 MPa para sistemas activados con NaOH y de 70 MPa con activadores alcalinos constituidos con silicatos solubles. No obstante, el sistema activado con silicatos solubles exhibió una resistencia de 90 MPa, aproximadamente con 20 días de curado. Por su parte, Kovalchuk *et al* [21] obtuvo resistencias de hasta 102 MPa, en un sistema activado con una ceniza constituida con un 54% de SiO₂, 26% de Al₂O₃, 7% de Fe₂O₃ y 3% de CaO, la cual fue activada al 16% de Na₂O y 7,7% de SiO₂. Así mismo, los resultados de la presente investigación son superiores frente a otros reportes. Criado *et al* [18] obtuvo resistencias mecánicas de 50MPa y 90MPa en morteros de CV con 1 y 180 días de curado, respectivamente. Yang *et al* [22] obtuvo resistencias mecánicas de hasta 21 MPa con 91 días de curado, en morteros basados en una ceniza volante con contenidos bajos de CaO y Fe₂O₃ y activados con una solución de silicato de sodio. La obtención de materiales con una gran variedad de desempeños mecánicos es atribuido a las diferentes condiciones de activación, (concentración de activación, Ms y contenido de agua), tipo de curado (tiempo y temperatura) y características fisicoquímicas del precursor (composición química, amorficidad y finura). Esta gran cantidad de factores que intervienen en las características y propiedades finales de los sistemas geopoliméricos son una de las principales desventajas para su comercialización y normalización a nivel global como material sustituto del cemento Pórtland [23].

El gran interés a nivel mundial para la búsqueda y alcance de un desarrollo sostenible en la industria de la construcción y en particular un reducción en la emisión de gases de efecto invernadero (CO₂, SO_x y NO_x) son la clave para la potencial inclusión de los cementos geopoliméricos en el mercado. Aunque la transferencia tecnológica en la obtención de este tipo de materiales en el laboratorio al mundo real y a escala industrial es un gran desafío, la continua investigación y la realización de proyectos piloto en Australia han permitido alcanzar importantes avances [23].

Difracción de Rayos X (XRD)

La microestructura de estos materiales está constituida fundamentalmente por una fase amorfa, tal como se puede apreciar en el difractograma XRD de la Figura 8.2B, donde la desviación de la línea base en el rango 2θ entre 20° y 35° es atribuido fundamentalmente a la fase gel de aluminosilicatos [1, 3, 7, 14, 18, 23-26] y a la ausencia de un ordenamiento de corto alcance de los óxidos metálicos [22]. El desplazamiento observado de esta desviación del difractograma de la ceniza volante (15° – 40°) tras la activación alcalina y posterior geopolimerización (25° – 35° en el rango 2θ) es inducido por los cationes alcalinos, que provocan la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido [1, 24] para dar lugar al gel aluminosilicato de sodio, principal material con propiedades cementantes. La mayoría de fases cristalinas en la ceniza volante sin reaccionar también son observadas en el sistema geopolimérico 12N10S. Dichas fases corresponden a cuarzo (SiO_2 ; Powder Diffraction File (PDF) card # 00-046-1045), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; PDF# 00-015-0776), hematita (Fe_2O_3 ; PDF# 00-033-0664), silicato de hierro ($\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$; PDF# 00-022-1118) y magnetita (magnetite - Fe_3O_4 ; PDF#00-019-0629, con y sin la sustitución de elementos tales como Mg y Al en sitios de Fe^{2+} y Fe^{3+}); las cuales han sido identificadas en otras cenizas [27-29].

Además de estas fases se detectan productos mineralógicos de reacción del sistema geopolimérico (Figura 8.2B) que corresponde a silicato de calcio hidratado con la inclusión de sodio ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, N-C-S-H según la terminología de la química del cemento; PDF# 00-022-0891), analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-002-0417), gismondina ($(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-021-0840), zeolita Na-P1 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-0025-0777) la cual es una estructura tipo gismondina, junto con zeolita gonardita ($(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-042-1381) y mesolita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-024-1064), estas dos últimas presentes en estructuras tipo natrolita.

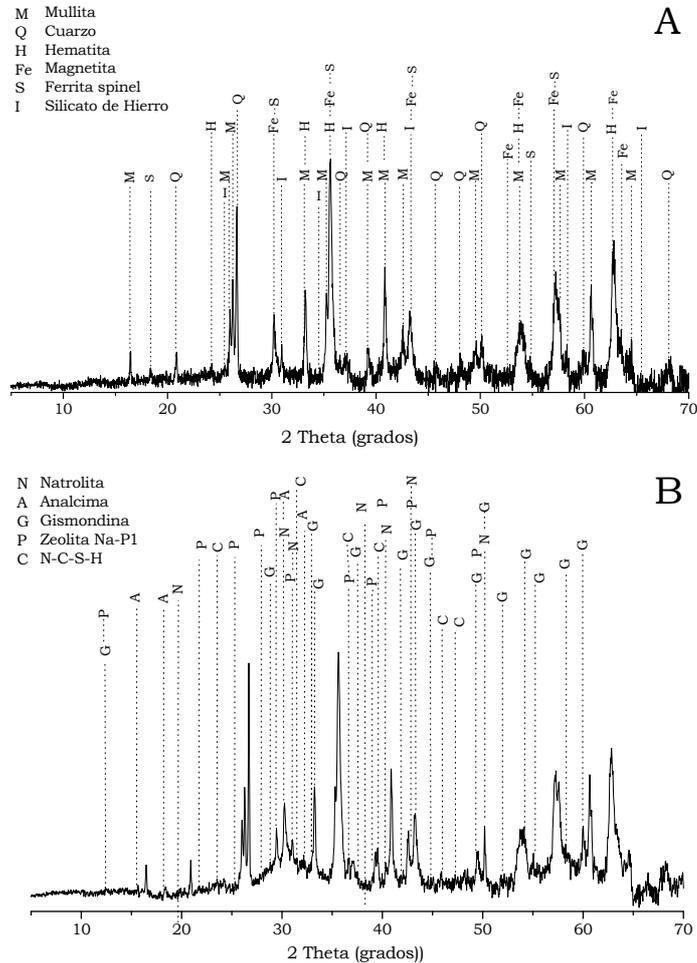


Figura 8.2 Difracción de rayos X de (A) la ceniza volante sin reaccionar y (B) el sistema geopolimérico activado al 12% de Na_2O y 10% de SiO_2 (12N10S).

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

A medida que el material incrementa su desorden estructural, tal como se pudo apreciar en los difractogramas de la Figura 8.2, el estudio de este tipo de materiales a través de XRD presenta ciertas limitaciones. Sin embargo, otras técnicas instrumentales pueden

Erich Rodríguez

contribuir eficazmente con el entendimiento y evaluación de este tipo de materiales. En este sentido, el cambio o desplazamiento de las bandas detectadas a través de FTIR puede contribuir a comprender los fenómenos que se desarrollan, por efecto de la síntesis u otro tipo de tratamiento aplicado a sistemas inorgánicos [30]. Por tanto, la información recopilada en los espectros IR en cuanto a contorno y posicionamiento de las bandas han convertido esta técnica en una herramienta útil, para la investigación del ordenamiento microestructural de corto alcance en minerales [31].

En la Figura 8.3 se aprecian los espectros FTIR de la ceniza volante sin reaccionar (CV) y cada uno de los materiales geopoliméricos obtenidos a partir de las diferentes condiciones de activación en estudio (12N0S, 12N7S-SS, 12N10S-SS y 12N12S-SS).

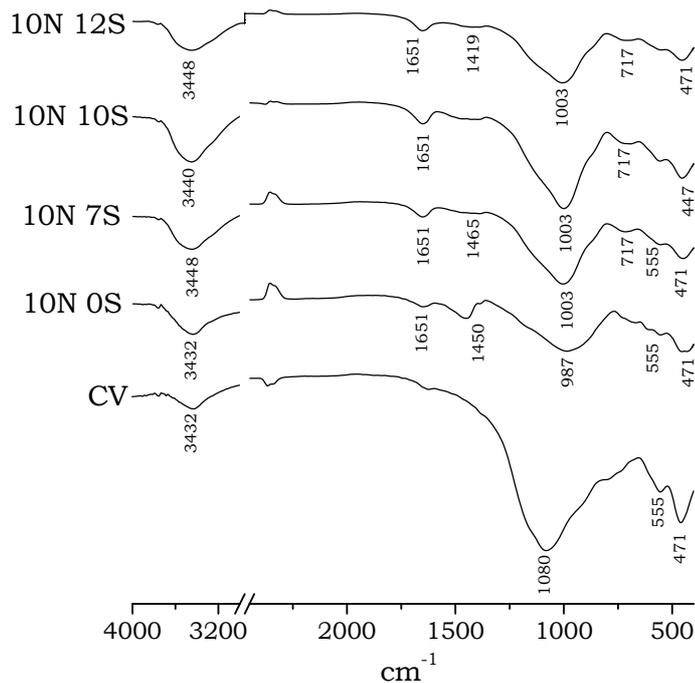


Figura 8.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la Ceniza volante (CVM) y sistemas geopoliméricos con diferentes contenidos de sílice.

Para el análisis de los resultados se tiene en cuenta las bandas características de minerales silico-aluminosos que ha sido reportado por diversos autores [13, 30-34] y los cuales son listados en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Bandas características de minerales silicoaluminosos y materiales activados alcalinamente detectadas a través de FTIR.

	Frecuencia (cm ⁻¹)*	Asignación
Bandas de vibración de Silicatos	920-1250 (f)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
	1165 (h)	Tensión asimétrica (Si-O-Si), Q ⁴
	1150-1140 (h)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si), Q ³ .
	1077 (f)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si), Q ²
	950 – 980 (h)	Tensión de enlace (Si-O (Si-O-M+)) Q ¹ lineal
	924	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O Q ⁰ .
	882 (f)	Tensión de enlace Si-O-H y deformación enlace OH (Si-OH)
	798 (m)	Tensión simétrica (Si-O-Si)
	727 (h)	Tensión simétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
	620 (h)	Tensión simétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
	561 (f)	Tensión simétrica (Al-O-Si)
466 (f)	Deformación (Si-O-Si y O-Si-O)	
Banda de vibración de Carbonatos	1440 (f)	Tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de grupos CO ₃ ²⁻
	1420-1480	Tensión C-O
	1064	Tensión simétrica CO ₃ ²⁻
	873	Deformación de Enlaces C-O-C de grupos CO ₃ ²⁻
	470 y 421	Deformación CO ₃ ²⁻
	1600-1700	Agua Molecular
	1650-1655	Deformación H-O-H adsorbido

(f): Fuerte; (m): Medio; (h): hombro

En los espectros de cada uno de los materiales se identifica una amplia banda ubicada entre 900 y 1200 cm⁻¹, atribuida a la vibración interna de los tetraedros TO₄ (donde T hace referencia a Si o Al). La amplitud de esta banda se atribuye fundamentalmente a la naturaleza amorfa de los materiales, así como al ordenamiento de corto alcance de los tetraedros de Si y Al. En el espectro de la ceniza volante se identifica una señal ubicada a 1080 cm⁻¹, atribuida a la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T, una señal a 470 cm⁻¹ correspondiente a la deformación de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, así como un hombro

a $\approx 715 \text{ cm}^{-1}$ atribuido al modo de vibración por doblado de los enlaces Al-O-Si.

Los espectros para los sistemas geopoliméricos exhiben una banda situada aproximadamente a 1650 cm^{-1} , atribuida a lo modos de vibración por doblado (deformación) de los enlaces H-OH del agua, asociada con los productos de reacción. La mayor intensidad de la banda se puede asociar al mayor número de moléculas de agua presente en el geopolímero a medida que incrementa el contenido de silicatos solubles. De igual manera, las señales ubicadas en el rango entre 3430 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de tensión del enlace -OH del agua presente en forma molecular libre o físicamente adsorbida en la superficie o poros del gel.

La geosíntesis puede ser evaluada a través de la desaparición o modificación de una de las principales bandas de la ceniza volante, la cual se encuentra la ubicada a 1079 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la vibración tensión (stretching mode) de los enlaces Si-O-T (donde T puede ser un tetraedro de Al o Si). Esta banda (1080 cm^{-1}) es característica de minerales silicoaluminosos, tales como la cenizas volantes y exhibe una pequeña modificación a menores frecuencias ($987 - 1003 \text{ cm}^{-1}$) en los sistemas geopoliméricos. Los sistemas geopoliméricos y en particular 12N10S presentan una alta intensidad de la banda a 1003 cm^{-1} como consecuencia de la formación de una gel de aluminosilicatos con un alto grado de reticulación (cross linked framework). Así mismo, se observa la aparición de una banda a 717 cm^{-1} la cual puede ser asignada a la vibración asimétrica por estiramiento de los enlaces puente Si-O-Si(Al) [35]. La banda a 555 cm^{-1} es atribuida a la tensión asimétrica de Al-O-Si y una a 471 cm^{-1} a la deformación de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O [34].

La incorporación de la solución activante a la ceniza volante conduce a que la banda a 1088 cm^{-1} presente un corrimiento hacia menores frecuencias ($987-1002 \text{ cm}^{-1}$) asociado a la disolución del precursor [36, 37]. La disolución de la ceniza volante se promueve inicialmente a través de la rotura de los enlaces Al-O, los cuales presentan una menor energía ($\approx 60 \text{ kcal/mol}$) y por lo tanto son más débiles que los enlaces Si-O ($\approx 80 \text{ kcal/mol}$) [38]. Conforme la reacción de

geopolimerización se desarrolla, la fuente de Al disminuye y el Si continua entrando en el medio [39]. Como resultado, el producto formado contiene un mayor contenido de Si conforme avanza la reacción y por consiguiente la banda característica T-O-T sufre un cambio hacia mayores frecuencias [37], tal como se puede observar en la banda T-O-T de 12N0S y 12N7S-SS.

Las bandas ubicadas entre 500 y 800 cm^{-1} han sido denominadas bandas de vibración tipo SBU del ingles “Secondary Building units”, y su ubicación depende de la forma en que los tetraedros SiO_4 y AlO_4 se encuentran organizados, bien en anillos simples o dobles y que pueden poseer entre 4, 5 o 6 unidades por anillo [40]. Las bandas ubicadas alrededor de 1440 cm^{-1} pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión del C-O de carbonatos presentes en el geopolímero; esta señal se complementa con una banda tipo hombro, de baja intensidad, a 873 cm^{-1} que corresponde a la vibración por deformación del O-C-O. La presencia de carbonatos posiblemente se debe a la interacción con el CO_2 del medio ambiente, en este caso para formar carbonatos de sodio. Cabe resaltar, que la intensidad de la banda ubicada a 1440 cm^{-1} disminuye conforme se incrementa el contenido de silicatos solubles.

Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)

El análisis termogravimétrico TGA de sistemas geopoliméricos permite cuantificar el consumo de agua por efectos de las reacciones de policondensación y con ello evaluar el efecto del módulo Ms sobre las características microestructurales. En la Figura 8.4 se muestra los termogramas obtenidos de los diferentes materiales en estudio.

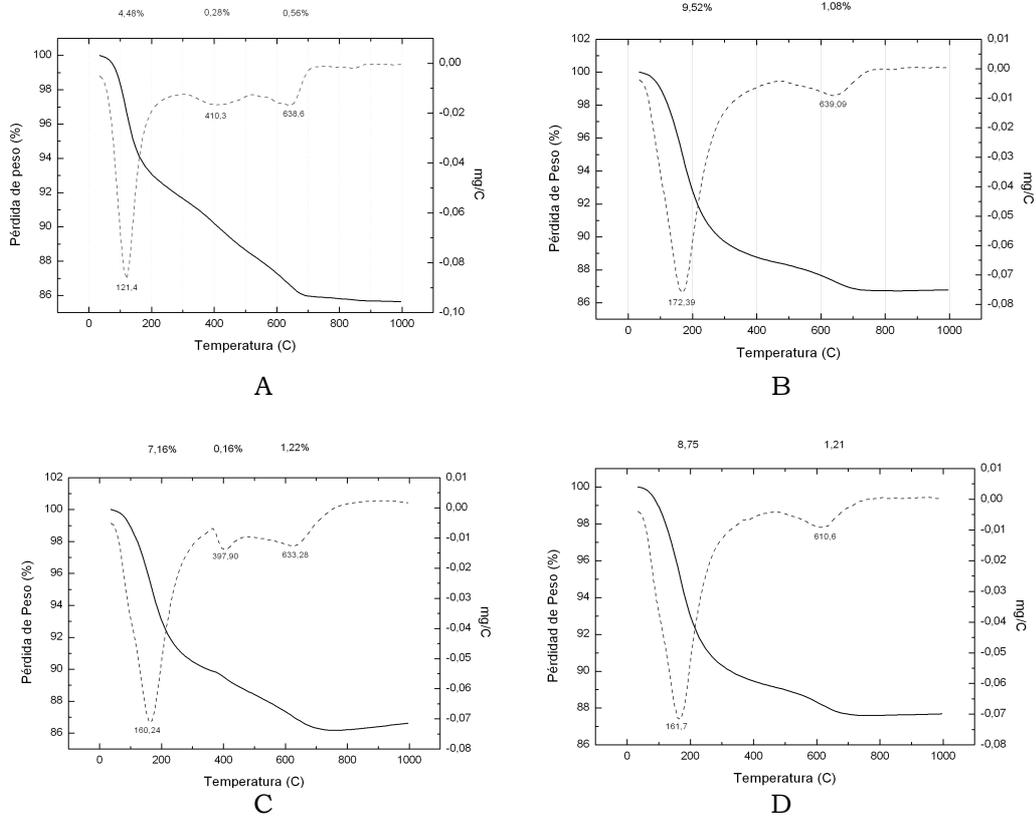


Figura 8.4 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas con 48 h de curado 65 °C. A. 12N0S; B. 12N7S-SS; C. 12N10S-SS; D.12N12S-SS.

Los resultados obtenidos de las curvas de TG para los sistemas geopoliméricos (Figura 8.4) revelan la aparición de dos etapas de pérdida de peso.

I. Una primera pérdida de peso entre 90 – 200 °C que es atribuida al agua presente en los productos de reacción formados en el proceso de geopolimerización, especialmente en los geles N-A-S-H o en los productos de reacción de naturaleza zeolítica que fueron previamente identificados mediante XRD. Este proceso de deshidratación puede identificarse como un pico en la curva DTG . La presencia de silicato en la mezcla parece desplazar el pico a temperaturas más altas desde

Erich Rodríguez

121 °C para la mezcla basada únicamente con NaOH (Figura 8.4A: 12N0S) a 160-170 °C para el resto de las muestras, lo cual es atribuido a un mayor grado de polimerización del gel. Así mismo, se observa que la incorporación de silicatos aumenta el porcentaje de agua combinada debido a que la mezcla sin silicato (Figura 8.4A: 12N0S) exhibe una pérdida total de 5,36%, mientras que las mezclas con silicato duplica esta pérdida hasta valores del 10% aproximadamente.

II. La segunda etapa es identificada a temperaturas entre 300 °C y 1000 °C, las cuales son asociadas a la deshidroxilación por condensación de los grupos silanol y la cual es completada aproximadamente a los 500 °C [41]. Los picos identificados a ~600 °C pueden ser atribuidos a la descomposición de carbonatos de sodio, el cual se forma como consecuencia de la reacción del material con el CO₂ del medio ambiente durante su manipulación y almacenamiento.

Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)

Las micrografías obtenidas por SEM para las pastas 12N0S y 12N10S-SS con una edad de 60 días revelan diferencias significativas entre los dos materiales (Figura 8.5 y Figura 8.6, respectivamente). El sistema geopolimérico, cuyo activador alcalino no contenía silicatos solubles (12N0S) presenta una estructura heterogénea y un grado de densificación considerablemente menor frente aquel sistema que estaba constituido con silicato de sodio (12N10S-SS). Por tanto, una estructura porosa para 12N0S puede ser la responsable del menor desempeño mecánico obtenido. En ambos sistemas se aprecian partículas de ceniza volante sin reaccionar embebidas en la matriz geopolimérica (Figura 8.6D y E, y en algunos casos rodeados con algunos productos de reacción Figura 8.5B), donde el análisis EDS revela un contenido homogéneo de Al, Si y Na, ya que el entorno alcalino ha impregnado la ceniza volante modificando la superficie de las esferas. No obstante, su contenido es considerablemente menor frente a lo detectado en la fase gel, tal como se puede observar en los resultados del análisis EDS.

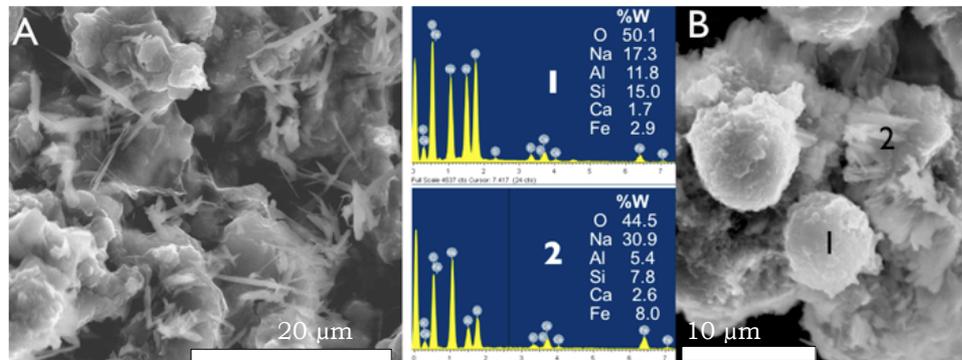


Figura 8.5 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH (12N0S)

Para 12N10S-SS se aprecia una gran cantidad de cavidades circulares en la fase gel y en algunas de ellas la presencia de algunos cristales en su interior, los cuales no fueron disueltos durante la activación. Las partículas esféricas embebidas en la fase gel de 12N10S-SS pueden presentar una superficie lisa (Figura 8.6E) o cristales tubulares adheridos, para este último caso, la relación atómica Al:Si es ligeramente superior a la unidad (Figura 8.6D), lo cual es característico en la mullita. Estos resultados son coherentes con lo reportado por Lloyd *et al* [42], quien concluye que el contenido de mullita presente en la ceniza volante determina el grado de disolución de la fuente primaria y la detección de pequeñas fases cristalinas en el geopolímero.

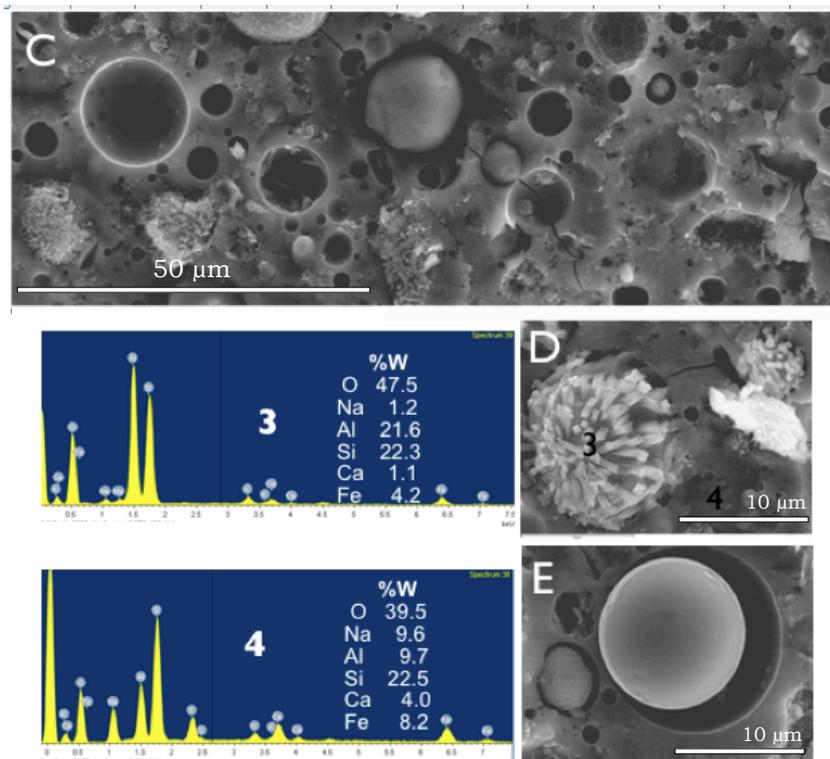


Figura 8.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH y silicato de sodio (12N10S-SS)

8.2 CONCLUSIONES

La utilización de una ceniza volante de mayor superficie específica contribuye a la obtención de materiales geopoliméricos con resistencias mecánicas mayores a los 90 MPa.

El contenido de sílice presente en las reacciones de geopolimerización determina el desempeño y las características micro-estructurales del material, donde la incorporación de silicatos solubles dosificados en óptimas proporciones en la solución activante permite incrementar los valores de resistencia a compresión hasta en un 64%, frente a sistemas activados exclusivamente con NaOH. Cabe resaltar que la

Erich Rodríguez

incorporación de un exceso de silicatos solubles (al emplear soluciones activantes con un Ms superior a 1) afecta negativamente a la reología del material y con ello se puede producir una disminución significativa en el comportamiento mecánico.

La disolución de la ceniza volante puede ser analizada a través de los cambios en los difractogramas XRD y los espectros FTIR, los cuales revelan la naturaleza amorfa del material obtenido después de la activación alcalina. No obstante, la fracción cristalina de la ceniza volante no fue disuelta totalmente después de la activación. Como productos de reacción se identificaron algunas trazas de compuestos de naturaleza zeolítica, característicos en este tipo de materiales.

Las micrografías obtenidas a través de SEM revelaron que los sistemas constituidos únicamente con NaOH (12N0S) presentan una estructura más porosa y menos compacta, como consecuencia del menor grado de reacción. Por el contrario, la incorporación de activadores alcalinos constituidos con silicato de sodio (tal como 12N10S) promueve un mayor grado de policondensación del gel y por tanto la obtención de estructuras más densas y mayor resistencia mecánica. Así mismo, fue posible identificar partículas de ceniza volante sin reaccionar, así como aquellas fracciones cristalinas procedentes de la ceniza que no fueron disueltas durante la activación.

8.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Pacheco, F., Castro J., Jalali, S. 2008. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*. 22:1305–1314.
2. Davidovits, J. 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*. 37:1633 – 1656.
3. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35:1984 – 1992.
4. Duxson, P., Provis, J.L., 2008. Designing precursors for

- geopolymer cements. *Journal of the American Ceramic Society*. 91(12):3864–3869.
5. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2006. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 91 (1–3):111–119.
 6. Provis, J.L., Muntingh, Y., Lloyd, R.R., Xu, H., Keyte, L.M., Lorenzen, L., Krivenko, P.V., Van Deventer, J.S.J. 2007. Will geopolymers stand the test of time? *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 28(9):235–248.
 7. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo A. and van Deventer J. S. J. 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. 42:2917–2933.
 8. Davidovits, J. 1982. Mineral polymers and methods of making them, us Patent 4,349,386.
 9. Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*. 37:1633–1656.
 10. Ecoba. European Coal Combustion Products Association e.V. 2006. Coal combustion products in Europe - valuable raw materials for the construction Industry. http://www.ecoba.com/evjm,media/downloads/CPI_report_english_0406_en.pdf
 11. Van Jaarsveld, J.G.S, van Deventer J.S.J. 1999. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38(10):3932-3941
 12. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. 2006. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Materials*. 91:111–119.
 13. Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2007. Alkali Activation of fly ash. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. *Microporous Mesoporous Materials*. 106:180–191.
 14. Criado, M, Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. 2007. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. *Microporous*



- Mesoporous Materials. 109:525–534.
15. Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. 1999. Alkali-Activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and Concrete Research*. 29:1323-1329.
 16. Jong, B.H.W.S, Brown, G.E. 1980. Polymerization of Silicate and aluminate tetrahedral in glasses, melts, and aqueous solutions. Electronic structure of $H_6Si_2O_7$, $H_6AlSiO_7^{1-}$, and $H_6Al_2O_7^{2-}$. *Geochimic. Cosmochimic. Acta*. 44 (3):491-511.
 17. Paya, J., Monó, J.M. Borrachero, M.V., Peris-Mora, E., González-López, E. 1996. Mechanical treatment of fly ashes part II: particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 26(2):225-235.
 18. Criado, M., Fernandez-Jiménez, A., de la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Palomo, A. 2007. An XRD study of the effect of the SiO_2/Na_2O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*. 37:671-679.
 19. Fernandez-Jiménez, A., and Palomo, A. 2003 Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*. 82:2259-2265.
 20. Fernández-Jiménez, A., Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A. 2007. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*. 42:3055-3065.
 21. Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2007. Alkali-Activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – part II. *Fuel*. 86:315-322.
 22. Yang, K.H., Song, J.K., Ashour, A.F. and Lee, E.T. 2008. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials*. 22:1981-1989.
 23. Van Deventer, J.S.J, Provis, J.L., Duxson, P. 2011. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Minerals Engineering*. Inpress
 24. Palomo, A. and Glasser, F.P. 1992. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *British Ceramic Transactions Journal*. 91:107-112.
 25. Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D, Thaumaturgo, C. 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic

- polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*. 309–317.
26. Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., Vázquez, T. 2000. Alkali- activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products, *Cement and Concrete Research*, 30:1625-1632.
 27. Winburn, R S, Lerach S L, McCarthy G J, Grier D G, Cathcart J D (2000) Quantification of ferrite spinel and hematite in fly ash magnetically enriched fractions. *Adv X-Ray Anal* 43: 350-355.
 28. Williams R P, van Riessen A (2010) Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel* 89(12):3683-3692.
 29. Vassileva S V, Menendez R, Alvarez D, Diaz-Somoano M, Martínez-Tarazona M R (2003) Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel* 82:1793–181
 30. Farmer, V.C. 1988. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society Monogram 4, London.
 31. Gadsen, J.A. 1975. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*; Butterworths: London
 32. Olejnik, S., Aylmore, L.A.G., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1968. *Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes*, *Physics and Chemist*. 72:241-249.
 33. Uchino T., Sakka T., Iwasaki M. 1991. Interpretation of Hydrated States of Sodium Silicate Glasses by Infrared and Raman Analysis. *Journal of American Ceramic Society*. 74:306- 313.
 34. Lee, W.K.W, van Deventer, J.S.J. 2003. Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. *Langmuir*. 19:8726-8734.
 35. Lecomte, I., Henrist, C., Liegeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., Cloots, R. 2006. Microstructural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *Journal of European Ceramic Society*. 26:3789–3797.
 36. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J.Y., Martín, A. 2008. *New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash:*



- Performance at High Temperatures. *Journal of American Ceramic Society*. 91(10):3308-3314.
37. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*. 86(1-3):207-214.
 38. Provis, J.L., Duxson, P., van Deventer, J.S.J. 2005. Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates. *Chemistry of Materials*. 17(11):2976-2986.
 39. Palomo, A., Alonso, S., Fernandez-Jimenez, A., Sobrados, I., Sanz, J. 2004. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products *Journal of the American Ceramic Society*. 87(6):1141-1145.
 40. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35:1984-1992.
 41. Duxson, P., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2006. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *Journal of Non-Crystal Solids*. 352:5541-5555.
 42. Lloyd, R.R., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2009. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements 1. Remnant Fly Ash Particles. *Journal of Materials Science*. 44:608-619.

Capítulo 9

Eficacia de Activadores Alcalinos Basados en Diferentes Fuentes de Sílice

En la activación alcalina de precursores de aluminosilicatos, tales como la ceniza volante, la naturaleza de la solución activante juega un papel importante sobre la estructura y el desempeño mecánico del material. Las características más relevantes relacionadas con el activador alcalino son el tipo de solución alcalina (usualmente silicatos o hidróxidos) [1-3], el método de incorporación del componente alcalino (como en solución o en estado sólido) [4-6] y la dosificación de los componentes alcalinos, usualmente expresado como la relación molar, considerando la composición global de todas las materias primas. Adicionalmente, se ha reportado [1, 7, 8] que el catión alcalino presente en la solución alcalina tiene una influencia en las primeras etapas de la formación del conglomerante y consecuentemente en el desempeño final de los productos. Los activadores alcalinos convencionalmente usados son el hidróxido de sodio o potasio y/o silicatos de sodio o potasio [9]. La activación con soluciones que contienen potasio por lo general conducen a un incremento en el desarrollo de la resistencia a compresión cuando es comparado con soluciones que contienen sodio, donde el tamaño y densidad de carga del catión alcalino juegan un papel importante en el control de la velocidad de reacción y grado de condensación durante los procesos de policondensación y cristalización [10].

La cantidad de energía asociada con la preparación de conglomerantes activados alcalinamente es a menudo estimada a partir de las contribuciones del precursor y el activador alcalino. Algunos estudios han analizado la energía real consumida en la producción de sistemas geopoliméricos basados en ceniza volante [11, 12], identificando que la mayor contribución puede ser atribuida al tipo y concentración de activador alcalino el cual se encuentra entre 0,5 MJ/t y 3,4MJ/t. Esto está principalmente relacionado con el complejo proceso químico requerido para la producción de este tipo de sustancias. Por ejemplo, la producción de silicato de sodio involucra la calcinación de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y arena de cuarzo (SiO_2) a temperaturas entre 1400-1500 °C, produciendo grandes cantidades de CO_2 como producto secundario [13-15]. Este incremento sustancial de la energía involucrada en conglomerantes activados con soluciones de silicato reduce considerablemente su sostenibilidad. Sin embargo, el silicato de sodio (Na_2OSiO_2 , a veces referido como waterglass) es el activador con el cual generalmente es posible obtener la mayores resistencias mecánicas a temprana edad de curado y exhibe algunas ventajas tecnológicas cuando es comparado con otros activadores, tales como el NaOH. Por tanto se vislumbra la motivación de la evaluación de los actuales activadores alcalinos utilizados en los procesos de geopolimerización, desde un punto de vista de sostenibilidad, así como la valoración de activadores alternativos, que puedan contribuir con la reducción de la cantidad de energía involucrada en estos conglomerantes. Algunos estudios evalúan activadores alternativos basados en humo de sílice modificado químicamente [16-18]. Así mismo, se ha estudiado otras fuentes de sílice, tales como desechos agroindustriales, como activadores alternativos con el fin de obtener un conglomerante más amigable con el medio ambiente a un menor costo [19-21]. Estos resultados revelan que estos activadores alternativos permiten obtener materiales con desempeños similares o incluso superiores, cuando son comparados con los activadores convencionales.

9.1 EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA FUENTE DE SÍLICE EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE

9.1.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.

La activación de la ceniza volante se llevó a cabo mediante la utilización de siete fuentes de sílice: cuarzo (Q), silicato de sodio (S-Na), humo de sílice densificado de Elkem (DSF), micro-sílice (MS), soluciones coloidales de nano-sílice (CDS-100 y CDS-300) y una ceniza de cascarilla de arroz obtenida bajo condiciones controladas (RHA). Las características físico-químicas de las fuentes de sílice evaluadas son listadas en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1 Composición química y características físicas de las fuentes de sílice para la producción de los activadores alternativos.

Fuente de SiO ₂	Composición química	D[4,3] (µm)	Superficie específica (m ² /kg)	Densidad (kg/m ³)	Naturaleza
Cuarzo (Q)	99% SiO ₂	6,50	nd	nd	Cristalino
Silicato de Sodio (S-Na)	28,7% SiO ₂ 8,7% Na ₂ O 62,4% H ₂ O	--	--	1270-1400	--
Humo de Sílice (DSF)	95,8% SiO ₂	82,5	152,0	2230	Amorfo
Ceniza de cascarilla de arroz (RHA)	95% SiO ₂	15,44	nd	nd	Semi-cristalino
Micro-sílice (MS)	93,4% SiO ₂	5.44	51.400	nd	Amorfo
Nano-sílice (CDS-100)	50,4% SiO ₂ 49,6% H ₂ O	0.03	100.000	1345	Amorfo
Nano-sílice (CDS-300)	35,7% SiO ₂ 64,3% H ₂ O	0.009	300.000	1210	Amorfo

El activador alcalino fue preparado inicialmente con la mezcla de la fuente de SiO_2 con agua y la posterior disolución del NaOH . Las soluciones activantes fueron almacenadas por un intervalo de 2,5 horas aproximadamente hasta alcanzar la temperatura ambiente y permitir el equilibrio de la solución. En la Tabla 9.2 se lista las condiciones experimentales empleadas en la dosificación de cada una de las materias primas.

Tabla 9.2 Condiciones de activación de la ceniza volante con la utilización de diferentes fuentes de sílice

Mezcla	% Na_2O	% SiO_2	M_s ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	Fuente de SiO_2	a/b *	a/CV*	SlnAct**/C V
Q				Cuarzo		0,38	0,53
S-Na				Silicato de sodio		0,37	0,58
DSF				Humo de sílice		0,38	0,64
CDS- 100	12	10	0.83	Nano- sílice	0,30	0,41	0,63
CDS- 300				Nano- sílice		0,43	0,69
MS				Micro- sílice		0,38	0,64
RHA				Ceniza de cascarilla de arroz		0,38	0,64

(*) "a" corresponde al agua libre y la contenida en la solución activante

(**) SlnAct hace referencia a la cantidad en peso de los componentes empleados para la producción del activador alcalino (NaOH + fuente de SiO_2)

La ceniza volante, el activador alcalino y los áridos fueron mezclados mecánicamente siguiendo el procedimiento planteado en la normativa EN-190-6, tal como se describió anteriormente en el apartado 8.1.1. Se produjeron especímenes prismáticos de $40 \times 40 \times 160$ mm, que fueron

curados a 65 °C durante 48 horas en una cámara húmeda. Transcurrido este tiempo los especímenes fueron enfriados hasta temperatura ambiente y ensayados a compresión en una prensa universal Ibertest MPU-60 (apartado 4.1.1.) con base en la normativa UNE-1015-11

9.1.2 Resultados: Resistencia a Compresión.

El tipo de fuente de SiO₂ presente en el activador alcalino tiene un efecto sobre el desempeño mecánico de los materiales geopoliméricos de ceniza volante (Figura 9.1). La utilización de una fuente de sílice de naturaleza cristalina, tal como el cuarzo (Q), condujo a la obtención de resistencias a compresión incluso inferiores a las obtenidas en sistemas con la ausencia de una fuente de SiO₂ (como es el caso de 12NOS con un M_S de 0,0 de la Figura 8.1). Esta disminución puede ser atribuida a que este tipo de fuente de SiO₂ actúa como un material inerte y no interviene durante el proceso de geopolimerización y formación de geles con mayor grado de reticulación. La mayor resistencia mecánica obtenida corresponde al sistema geopolimérico basado en silicato de sodio (S-Na), el cual presentó una resistencia a compresión hasta un 67,3% mayor frente al material constituido con nano-sílice CDS-300. Los sistemas constituidos con silicato de sodio (S-Na), humo de sílice (DSF) y micro-sílice (MS) exhiben resistencias a compresión muy cercanas, con unas diferencias que no superan el 7% y desde un punto de vista estadístico no pueden ser considerados diferentes. Estos resultados son consistentes con los reportes de Živica [16, 17] y tendencias identificadas en otros estudios [20, 22], donde el uso de humo de sílice en la preparación del activador alcalino provoca la formación de una estructura altamente densificada (principalmente geles C-(A)-S-H) y consecuentemente una mejor resistencia a compresión que la encontrada en sistemas basados en escoria siderúrgica (GBFS).

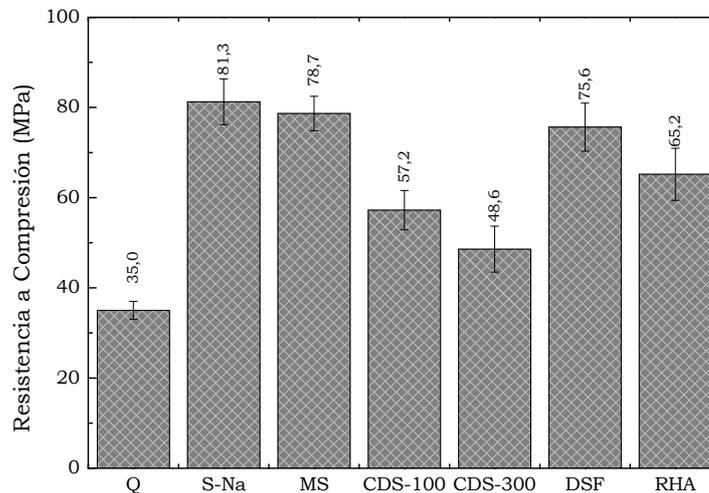


Figura 9.1 Valores de resistencia a compresión de morteros de ceniza volante activados con activadores alcalinos alternativos constituidos con diferentes fuentes de sílice.

La resistencia a compresión del sistema geopolimérico CDS-300 fue de 48,6 MPa, valor hasta un 17% menor en comparación con CDS-100, el cual esta constituido igualmente con una suspensión coloidal de nanopartículas de sílice con una menor superficie específica. Los sistemas preparados con RHA exhibieron de igual forma un reducción en la resistencia a compresión de un 25% frente al sistema referencia S-Na y MS.

El efecto en las resistencias mecánicas de los sistemas geopoliméricos de ceniza volante usando los activadores alternativos, comparado con los obtenidos por los materiales de referencia activado con silicato de sodio, puede ser determinado por las diferentes velocidades de liberación de silicatos en estos sistemas durante la geopolimerización. Esto influye directamente en las características estructurales del conglomerante y por consiguiente en su resistencia mecánica [23, 24]. En el sistema producido con el activador basado en RHA se esperaría que hubiera un contenido más bajo de sílice disuelta en las soluciones,

comparado con las soluciones comerciales de silicato de sodio (S-Na), como consecuencia de una parcial disolución de la fracción amorfa de la ceniza de cascarilla, durante las 2.5 horas de equilibrio de la solución. La presencia de estas fracciones remanentes de partículas de sílice parcialmente disueltas conduciría a una lenta y baja disponibilidad de SiO_2 en el sistema y por tanto a la obtención de un menor desempeño mecánico. No obstante, la eficacia de la RHA como fuente alternativa de SiO_2 en la preparación de activadores alternativos puede ser mejorada a través de procedimientos que permitan incrementar el contenido de fases de vítreas mediante tratamientos térmicos de mayor control y pre-tratamientos químicos que permitan disminuir el contenido de fases cristalinas, tales como cuarzo y cristobalita [25].

9.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DE AMASADO EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS

El agua presente en la producción de sistemas geopoliméricos no juega un papel importante en las reacciones que se llevan a cabo durante la activación del precursor de aluminosilicato; en contraste con los sistemas basados en cemento Pórtland, donde el agua es el componente principal para promover las reacciones de hidratación. El agua en los sistemas geopoliméricos únicamente facilita la mezcla homogénea de los componentes con el propósito de obtener una buena manejabilidad en estado fresco. Parte del agua es liberada durante las reacciones químicas que ocurren durante la geopolimerización y es expulsada desde la matriz durante el proceso de curado y aún más durante los periodos de secado. Esta liberación de agua conduce a la obtención de una matriz discontinua con la presencia de nano-poros, el cual tienen un efecto directo sobre el desempeño mecánico del material en función del grado de tortuosidad y distribución de tamaños de poros [26]. La distribución de agua en este gel bifásico (como una matriz porosa) está determinada por la solución química durante su formación, la cual está en función de la relación Si/Al [27,

28] y el tipo de metal alcalino, mientras que el volumen absoluto de poros es determinado por el contenido de agua nominal presente en el sistema.

Materiales sintetizados con altos contenidos de agua, por lo general requieren mayor tiempo en el curado térmico. Un incremento en el contenido de agua genera un aumento en la porosidad del geopolímero, ya que el exceso de agua ocupa estos espacios y puede retardar el proceso de geopolimerización, otorgándole más tiempo al sistema para promover las reacciones de disolución y reprecipitación [29].

A partir de una inspección visual fue posible identificar que los sistemas producidos anteriormente (apartado 9.1) con los activadores alternativos basados en CDS-100, CDS-300 y MS exhibían una mayor trabajabilidad en comparación con los sistemas constituidos con S-Na. Esto puede ser atribuido a las diferencias estructurales entre la nano-sílice y las solución comercial de silicato de sodio.

Es de esperar que en la solución comercial de silicato de sodio (S-Na) haya un gran rango de especies de silicato disueltas y entre éstas, oligómeros de tamaños incrementados pueden afectar la cinética de intercambio de unidades de silicato durante la geopolimerización [30], contribuyendo a un incremento en la viscosidad de la solución y consecuentemente a la reducida trabajabilidad de la pasta activada. Por el contrario, en los activadores derivados de la nano-sílice, la velocidad de liberación de los silicatos solubles se ve afectada por el grado de disolución de las partículas en la solución de hidróxido durante la preparación del activador. Considerando que el tiempo de preparación del activador no es mayor a 5 horas antes de su utilización (suficiente tiempo para que la solución se enfríe hasta temperatura ambiente después de su disolución exotérmica) no toda la nano-sílice se disolverá completamente en la solución de hidróxido y los oligómeros formados en estos silicatos presentaran menores tamaños, comparados con aquellos que pueden ser identificados en silicatos comerciales. Esto podría disminuir la viscosidad de los activadores derivados de la nano-sílice y consecuentemente contribuir

Erich Rodríguez

con la mayor trabajabilidad de las pastas, producidas con este activador, y por tanto producir una menor demanda de agua.

Una mejora en la trabajabilidad asociada a una menor demanda de agua de este tipo de conglomerantes es potencialmente interesante desde el punto de vista de la durabilidad. Por tanto, la utilización de este tipo de activadores alternativos permitiría emplear relaciones agua/conglomerante más bajas y con ello obtener una permeabilidad de agentes agresivos reducida a través de la pasta endurecida. Las características microestructurales, como la distribución de tamaño de poro y algunas propiedades de durabilidad serán evaluadas y presentadas más adelante en el presente capítulo.

9.2.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.

El efecto en el contenido de agua en los sistemas geopoliméricos anteriormente evaluados (apartado 9.1) fue realizado a partir de un ajuste en la relación a/b con valores comprendidos entre 0,19 y 0,32. La reducción en el contenido de agua se realizó en base a la obtención de una fluidez necesaria que permitiera llevar a cabo el vaciado de la mezcla en estado fresco y su posterior compactación, para la fabricación de especímenes con un alto grado de calidad.

En total se produjeron 15 sistemas cuyos criterios de dosificación son listados en Tabla 9.3. y en la cual se puede observar que en los sistemas constituidos con nano-sílice (DSC-100 y CDS-300) fue posible reducir sustancialmente el contenido de agua sin afectar negativamente a la trabajabilidad de las mezclas.

Tabla 9.3 Criterios de dosificación de las mezclas de ceniza volante activada con los diferentes fuentes de sílice y contenido de agua de amasado.

Mezcla	%Na ₂ O	%SiO ₂	Fuente de SiO ₂	a/b	a/CV
S-Na	12	10	Silicato de Sodio	0,27	0,34
				0,30	0,37
DSF	12	10	Humo de sílice densificado	0,27	0,34
				0,30	0,38
				0,33	0,40
CDS-100	12	10	Nano-sílice	0,20	0,26
				0,22	0,30
				0,25	0,34
				0,30	0,41
CDS-300	12	10	Nano-sílice	0,20	0,29
				0,22	0,32
				0,30	0,43
MS	12	10	Micro-sílice	0,27	0,34
				0,30	0,38
RHA	12	10	Ceniza de cascarilla de arroz	0,27	0,34
				0,30	0,38

“a” corresponde al agua libre y la contenida en la solución activante; “b” corresponde al binder, haciendo referencia a la fracción anhidro de la solución activante y la ceniza volante (CV).

Se produjeron especímenes prismáticos de 40×40×160 mm que fueron curados a 65 °C durante 48 horas en una cámara húmeda. Transcurrido este tiempo los especímenes fueron enfriados hasta temperatura ambiente y ensayados a compresión en una prensa

Erich Rodríguez

universal Ibertest MPU-60 (apartado 4.1.1.) con base en la normativa UNE-1015-11

9.2.2 Análisis de resultados.

9.2.2.1. Resistencia a Compresión

En la Figura 9.2 se muestra el efecto del contenido de agua sobre la resistencia a compresión por los sistemas geopoliméricos de ceniza volante preparados con activadores alternativos con diferentes fuentes de SiO₂. Los resultados revelan que una disminución en la relación a/b de 0,30 a 0,20 para el sistemas constituido con CDS-300 contribuye a un incremento en la resistencia a compresión de hasta un 90,1%, valor que resulta comparable al obtenido por el sistema de referencia con silicato de sodio (Na-S) para una relación a/b de 0,27. De igual manera es posible identificar relaciones óptimas, como es el caso del sistema CDS-100, donde un bajo contenido de agua disminuye considerablemente la trabajabilidad y tiempo de fraguado o por el contrario una elevada relación a/b incrementa la porosidad del material y con ello una disminución en el desempeño mecánico. Los sistemas geopoliméricos constituidos con las fuentes alternativas de sílice en estado sólido (tales como, DSF, MS y RHA) requieren de una mayor demanda de agua para la obtención de una trabajabilidad aceptable y por tanto la limitación en la reducción del contenido de agua de amasado, para la posible obtención de un material con una menor permeabilidad. No obstante, la incorporación de superplastificantes basados en sulfonatos de naftaleno hasta aproximadamente un 4% en peso de ceniza volante contribuye a la mejora en los valores de trabajabilidad, con un efecto ligeramente negativo en la resistencia a compresión [26]. La utilización de aditivos superplastificantes en este tipo de conglomerantes ha generado cierta controversia, como consecuencia de su elevada alcalinidad y por tanto es un área que requiere una mayor investigación [31], que no será tratado en la presente tesis.

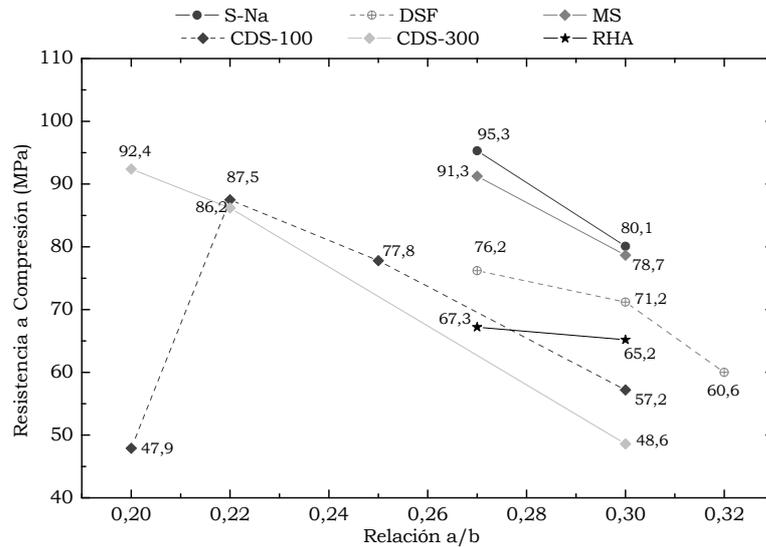


Figura 9.2 Resistencia a compresión de morteros de ceniza volante constituidos con diferentes fuentes de SiO_2 y relación a/b después de un curado de 65°C durante 48 horas.

En términos generales, los resultados encontrados son coherentes con otros reportes [32-34], donde la resistencia a compresión en hormigones con ceniza volante activada alcalinamente disminuye con el incremento de la relación agua/sólidos del sistemas. Este comportamiento es así mismo análogo al efecto de la relación a/b en sistemas de cemento Portland.

9.2.2.2. Análisis Termogravimétrico

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en aquellas pastas constituidas con las fuentes de sílice alternativas y cuyas relaciones a/b permitieron obtener las mayores resistencias mecánicas (Figura 9.3).

Tal como se describió anteriormente, los sistemas geopoliméricos exhibían dos etapas de pérdida de peso en el TGA por temperaturas comprendidas entre $35\text{--}300^\circ\text{C}$ y $300\text{--}1000^\circ\text{C}$. La Tabla 9.4 muestra

Erich Rodríguez

la cuantificación de la pérdida de peso de cada uno de los materiales evaluados cuyos resultados revelan de manera general un ligero incremento en la pérdida total de peso conforme se incrementa la edad de curado. Las pastas MS y RHA presentaron pérdidas de peso totales a 28 días de aproximadamente un 13,6%, valor un 12% mayor frente a lo exhibido por las pastas S-Na, DSF, CDS-100 y CDS-300 a edades de curado similares.

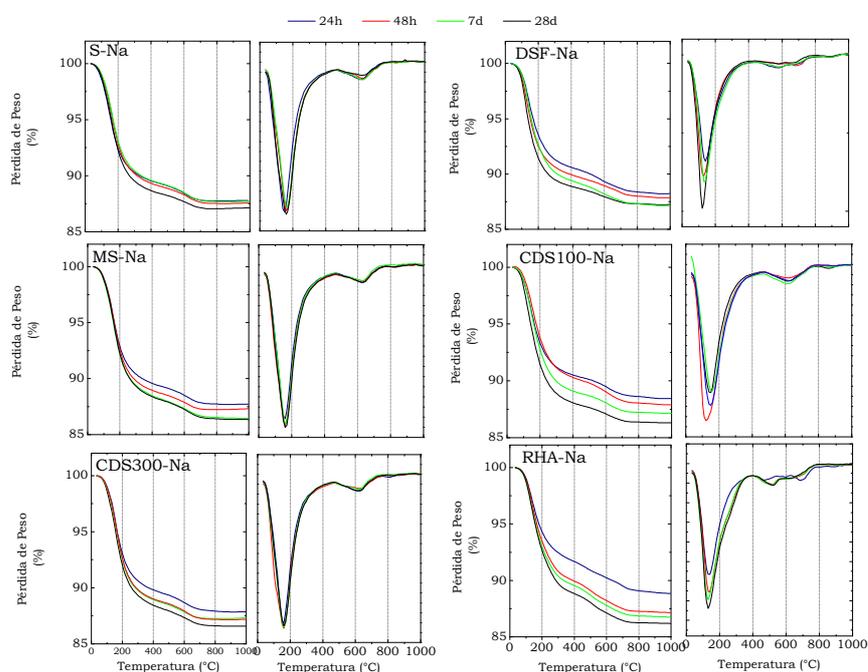


Figura 9.3 Curvas DTG de pastas geopoliméricas de ceniza volante constituidas con diferentes fuentes de SiO_2 y relación a/b a diferentes edades de curado.

El pico de mayor intensidad identificado en el DTG a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C es ligeramente inferior para los sistemas DSF y RHA debido al menor grado de sílice disuelta en

activador alcalino y por tanto un menor grado de polimerización del gel.

El pico observado en el DTG alrededor de los 700 °C puede ser atribuido a la presencia de carbonatos, probablemente de sodio, como consecuencia de la reacción de los productos de reacción con el CO₂ del medio ambiente durante el almacenamiento de la muestra.

Tabla 9.4 Análisis termogravimétrico de pastas geopoliméricas de ceniza volante constituidas con diferentes fuentes de SiO₂ y relación a/b a diferentes edades de curado

Muestra	Edad (días)	Agua _{ads} (°C)	%P _{100-200°C}	%P _{200-1000°C}	%P _{TOTAL}
S-Na	1	158,0	6,062	5,108	12,166
	2	162,2	6,022	5,258	12,348
	7	158,4	5,303	5,978	12,128
	28	160,4	6,481	5,066	12,754
DSF	1	127,4	6,316	4,733	12,000
	2	123,2	7,016	4,232	12,659
	7	140,4	5,554	5,257	11,679
	28	137,1	6,384	5,432	12,743
CDS-100	1	141,9	5,433	4,908	11,443
	2	126,7	6,908	5,221	13,501
	7	158,4	5,361	5,978	12,162
	28	156,5	5,980	5,628	12,749
CDS-300	1	158,2	6,016	5,217	12,061
	2	159,3	6,493	5,850	13,623
	7	160,3	6,561	5,151	12,586
	28	160,4	6,387	5,457	12,736
MS	1	158,8	6,122	5,056	12,178
	2	161,1	6,544	5,647	13,411
	7	163,0	6,435	5,241	12,657
	28	161,6	6,531	5,908	13,550
RHA	1	138,6	4,828	5,467	11,077
	2	138,4	5,567	6,342	12,750
	7	133,2	5,706	6,305	13,134
	28	131,8	6,228	6,436	13,679

9.3 NATURALEZA DEL ION ALCALINO

Los hidróxidos alcalinos más comúnmente empleados como activadores en la síntesis de geopolímeros son el hidróxido de sodio

Erich Rodríguez

y/o potasio. Hasta la fecha existen unas cuantas publicaciones que reportan el uso de activadores alcalinos constituidos con la mezcla en pequeñas proporciones de K^+/Na^+ . La formación de productos de naturaleza zeolítica ha sido identificada tanto en sistemas producidos con NaOH como con KOH [9]. No obstante, la velocidad de cristalización de estos productos es menor en sistemas KOH/MK comparado con NaOH/MK [35] y significativamente reducida en sistemas KOH/FA frente a NaOH/FA [36]. Existen varios estudios que se están realizando actualmente, para determinar si este fenómeno tendrá un efecto sobre el desempeño del material, ya que se ha observado alguna correlación entre la formación de zeolitas y la disminución de las resistencias mecánicas. Sin embargo, no está del todo claro si este efecto es específicamente causado por la formación de fases zeolíticas o si es debido a la combinación de otros factores [9]. Diferentes estudios relacionados con el efecto del tipo y naturaleza del ion alcalino permiten elucidar controversias, debido a que algunos investigadores reportan que la activación con K_2SiO_3/KOH permite obtener una mejor resistencia mecánica en comparación a los activados con $Na_2SiO_3/NaOH$, seguido de $K_2SiO_3/NaOH$ [2, 28, 37-40]. Otros reportes [41] concluyen que al emplear NaOH como activador se produce un mayor grado de disolución, comparado con la incorporación de KOH.

En este sentido y teniendo en cuenta la controversia en cuanto al desempeño mecánico en sistemas constituidos con Na^+ o K^+ , resulta interesante evaluar el efecto del tipo de ion alcalino en activadores constituidos con diferentes fuentes de sílice, en especial desde un punto de vista de resistencias mecánicas y caracterización estructural.

9.3.1 Geosíntesis y preparación de los especímenes.

Se emplearon cuatro activadores alcalinos derivados de la combinación de las soluciones de hidróxido y las fuentes de silicato soluble. Las dos primeras corresponden a soluciones de silicato de sodio de Merck® (S-Na) y silicato de Potasio de IQE (S-K,) usadas como fuente de sílice de

referencia. Adicionalmente se prepararon dos activadores basados en una solución coloidal de nano-sílice (CDS-300) como fuente alternativas de silicatos solubles (las características fisicoquímicas de dichas fuentes de SiO_2 fueron descritas anteriormente en la Tabla 4.8). Los activadores alcalinos fueron preparados mediante la disolución de hidróxido de sodio grado analítico (99%) o hidróxido de potasio (85%) con las diferentes fuentes alternativas de SiO_2 , cuyas proporciones fueron ajustadas para obtener una relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ igual a 1,16, donde M corresponde al ión alcalino Na^+ o K^+ .

9.3.1.1. Morteros:

La ceniza volante fue activada al 12 wt% de Na_2O o 18 wt% de K_2O con un activador alcalino de relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,16, donde (M= Na o K). Se llevó a cabo un ajuste en el contenido de agua, con el propósito obtener trabajabilidades similares (Tabla 9.5). Se empleó una arena sílicea con un modulo de finura de 4.1. Todos los especímenes fueron dosificados con una relación ceniza volante:arena de 1:3. Las mezclas en estado fresco fueron vaciadas en moldes prismáticos de 40×40×160 mm, compactados y vibrados mecánicamente por tres minutos. Se realizó un curado térmico a 65 °C durante 48 horas, equivalente al descrito anteriormente. Se determinó la resistencia a compresión con base en la normativa UNE-EN-1015-11. Adicionalmente, los morteros con una edad de 28 días fueron evaluados mediante porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) con presiones comprendidas entre 13,8 kPa y 227,4 MPa.

Tabla 9.5 Descripción de las mezclas de ceniza volante activadas con diferentes fuentes de SiO_2 y ion alcalino.

Mezcla	Cation Alcalino	Fuente de SiO_2	Relación a/b	Característica	
				$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$	% M_2O
S-Na	Na^+	Silicato de Sodio	0,27	1,16	12
CDS-Na	Na^+	Nano-sílice	0,20	1,16	12
S-K	K^+	Silicato de Potasio	0,21	1,16	18
CDS-K	K^+	Nano-sílice	0,13	1,16	18

Erich Rodríguez

9.3.2. Resultados y Discusión.

9.3.2.1. Demanda de agua

A partir de una inspección visual fue posible identificar que las mezclas producidas con los activadores de referencia basados en K^+ (solución de silicato de potasio, S-K) exhibieron un considerable incremento en la trabajabilidad, comparado con las pastas producidas con el activador de referencia basado en Na^+ (silicato de sodio, S-Na). Esto permitió una significativa reducción del agua total incluida en estos conglomerantes, obteniendo así una trabajabilidades similares que permitieron producir especímenes con buena calidad. Este tipo de comportamiento también ha sido reportado en la literatura [37] para pastas preparadas con activadores basados en potasio, los cuales exhiben un incremento en la trabajabilidad, comparados con los activadores basados en sodio. De igual manera, la demanda de agua por parte de los sistemas constituidos con nano-sílice (CDS-300) es considerablemente más baja que los sistemas constituidos con las soluciones comerciales de silicato (S-Na y S-K).

9.3.2.2. Resistencia a Compresión

En la Tabla 9.6 se listan los valores de resistencia a compresión de los morteros de ceniza volante producidos con activadores de diferente ion alcalino y diferente fuente de sílice.

Tabla 9.6 Resistencia a Compresión de los morteros de ceniza volante activados con activadores de diferente tipo y naturaleza.

Mezcla	Ion Alcalino	Fuente de Sílice	Edad de curado		
			2	28	60
S-Na	Na^+	S-Na	88,7±3,4	95,9±5,4	99,9±1,8
CDS300-Na		CDS300	87,8±2,6	91,3±4,2	99,8±5,0
S-K	K^+	S-K	89,3±5,5	94,4±2,6	96,6±1,8
CDS300-K		CDS300	83,9±3,2	87,1±4,1	94,6±4,5

Todos los morteros exhibieron resistencia a compresión con valores comprendidos entre 84 y 88 MPa después de 2 días de curado (Figura 9.4). Estos valores de resistencia a compresión pueden catalogar a estos materiales como conglomerantes de elevado desempeño, considerando que los hormigones de cemento Pórtland convencional con resistencias de hasta 60 MPa son clasificados como de alto desempeño (high performance) y para lograr estas resistencias, generalmente se requiere de la utilización de adiciones minerales y/o aditivos orgánicos [42].

Tal como se discutió anteriormente, el amplio rango de factores y variables que afectan el comportamiento mecánico de este tipo de materiales, así como las diferencias fisico-químicas tanto del precursor (en este caso la ceniza volante) y los activadores alcalinos no permiten llevar a cabo una comparación directa de la resistencia mecánica reportada por otros autores. Sin embargo, considerando la relación entre la composición molar del precursor y las resistencias mecánicas obtenidas por Duxson y Provis [43], la composición química de la ceniza empleada vislumbra su gran potencial para la producción de materiales de un buen desempeño mecánico, lo cual es coherente con los resultados reportados anteriormente.

Los morteros producidos con los activadores basados en sodio presentaron resistencias mecánicas más altas que los correspondientes sistemas constituidos con potasio. Para ambos casos, es posible obtener resistencias mecánicas ligeramente más altas con la utilización de las soluciones de silicato comerciales (S-Na y S-K), especialmente a tempranas edades de curado. Este efecto es más notable en las muestras activadas con la solución CDS300-K, la cual presenta resistencias a compresión hasta 7 MPa más bajas que los especímenes referencia (S-K). Sin embargo, las muestras preparadas con los activadores alcalinos basados en nano-sílice presentan una clara tendencia lineal en el desarrollo de la resistencia y por tanto a edades de curado más prolongadas (60 días) la resistencia a compresión de estos morteros puede llegar a ser comparable frente a sus correspondientes sistemas referencia (S-Na y S-K).

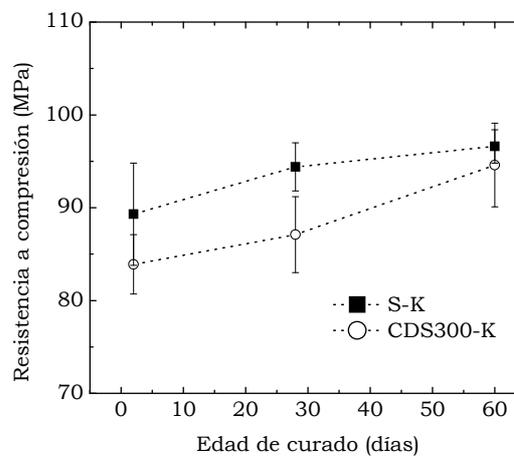
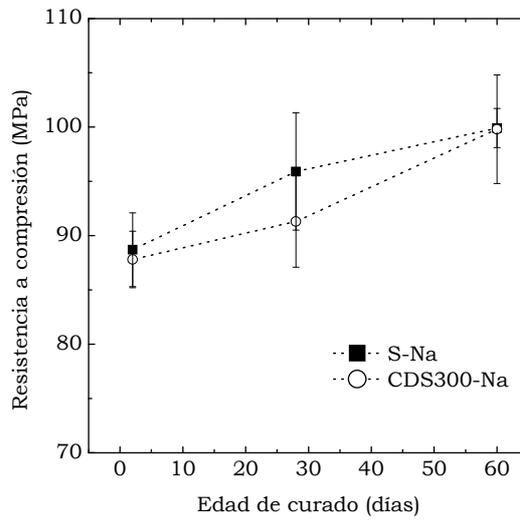


Figura 9.4 Resistencia a compresión de morteros de ceniza volante activados con activadores alcalinos de diferente tipo y naturaleza.

Estos resultados son coherentes con los mecanismos de activación, los cuales dependen del tipo de catión alcalino usado. Xu *et al* [44]

Erich Rodríguez

observó que la activación con NaOH provoca un mayor grado de disolución de la fuente de aluminosilicatos, cuando es comparado con KOH. Esto es atribuido a la mayor capacidad del NaOH de favorecer la liberación de monómeros de silicatos y aluminatos [27, 45], mientras que el K⁺ produce que las reacciones de condensación sean más extensas, provocando el aumento de más especies de polisialato [10].

En la activación del metacaolín (MK), la velocidad de reacción en un ambiente alcalino enriquecido con K⁺ es suficiente para promover una elevada disolución, mientras se favorece la condensación de los productos de reacción a tempranas edades [45]. Esta es una de las principales razones por que en los geopolímeros basados en MK se obtienen resistencias más elevadas con activadores basados en silicato de potasio, comparado con los sistemas activados con Na como fuente alcalina. Sin embargo, considerando que la velocidad de disolución de la ceniza volante en el medio alcalino es más lenta comparada con el MK [43], se podría esperar un decremento en la velocidad de la reacción cuando se utilizan activadores basados en potasio. Esto es coherente con el desarrollo de resistencias más bajo a tempranas edades para las muestras S-K y CDS-300.

La resistencia a compresión ligeramente más baja a tempranas edades de curado reportada por los morteros constituidos con nano-sílice puede ser atribuida al más bajo contenido en sílice disuelta en la solución nano-sílice/MOH comparada con las soluciones comerciales de silicato, donde la presencia de partículas de sílice parcialmente disuelta disminuye la disponibilidad de SiO₂ en el sistema.

9.3.2.3 Porosimetría por Intrusión de Mercurio

La técnica de porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) presenta ciertas limitaciones relacionadas con la medida de los parámetros de poro en materiales cementicios, debido a la presencia de poros con diferentes tamaños y formas, así como las desviaciones de poros con forma cilíndrica, incrementan la medida y detección de poros de tamaño muy pequeño [46]. Sin embargo, sigue siendo una técnica

Erich Rodríguez

valiosa la cual permite obtener información acerca de los diámetros mínimos y el espacio de poros abiertos, dando un mejor entendimiento de los efectos de diferentes activadores sobre la conectividad y capacidad de la estructura del poro en los geopolímeros evaluados.

En general, los geopolímeros activados con potasio (S-K y CDS300-K) presentan una reducida porosidad cuando son comparados con sus correspondientes morteros activados con sodio (S-Na y CDS300-Na), como puede ser visto en el volumen intruído acumulado (Figura 9.5). Así mismo, los morteros preparados con el activador basado en la nano-sílice modificada químicamente (CDS-300) son los que presentan la más baja porosidad. Morteros producidos con el activador de nano-sílice de potasio (CDS300-K) mostró una porosidad total de 6,32%, seguido por aquellos especímenes producidos con el activador de nano-sílice de sodio (CDS300-Na) con una porosidad total de 9,75%. Estos resultados son coherentes con la reducida demanda de agua de los geopolímeros con los activadores alternativos de nano-sílice, resaltando el beneficio de emplear este tipo de activador alcalino

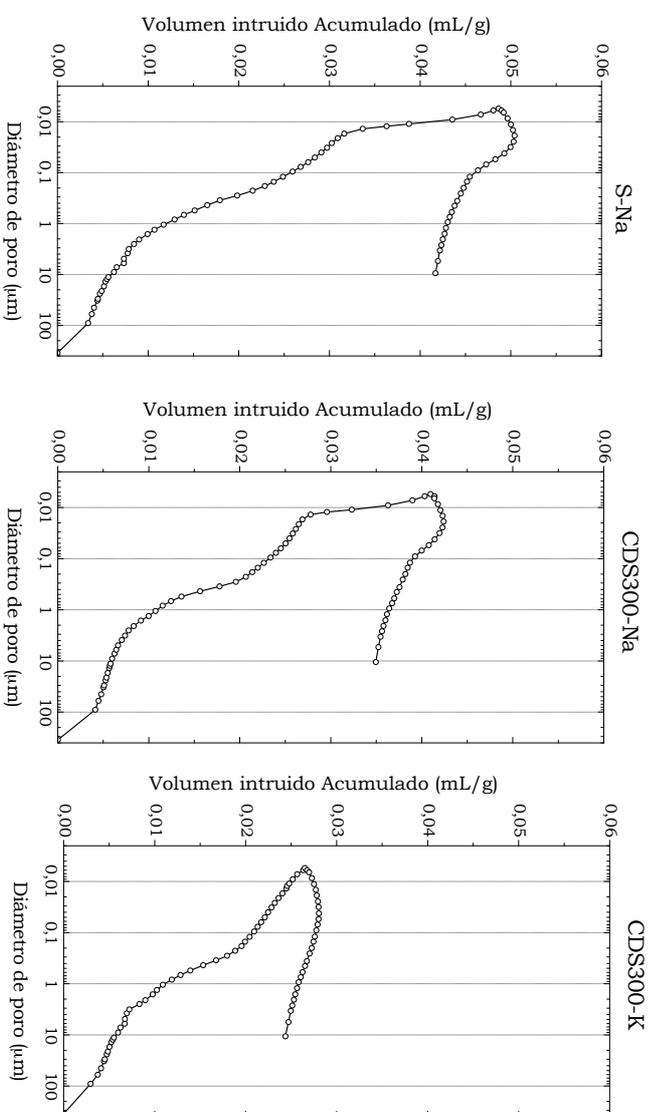


Figura 9.5 Volumen de mercurio intruido acumulado como función del tamaño de poro para los morteros A. S-Na; B. CDS300-Na; C. CDS300-K después de 28 días.

En la Figura 9.6 se presenta la distribución de tamaño de poro determinado a partir de la ecuación de Washburn [47], asumiendo un ángulo de contacto de 130 grados. En general sólo es posible identificar ligeras diferencias en el volumen de poros con diámetros mayores a 10 μm en muestras con diferente catión alcalino. Se ha considerado que los poros de este diámetro podrían estar asociados con el mercurio intruido en el espacio intersticial entre la pasta de geopolimero y los agregados, cuando se aplican bajas presiones y es de esperar que las interfases entre la pasta y el agregado de los morteros evaluados sean similares, a pesar de la reducida demanda de agua exhibida por los geopolímeros activados con potasio, comparado con los morteros activados con sodio.

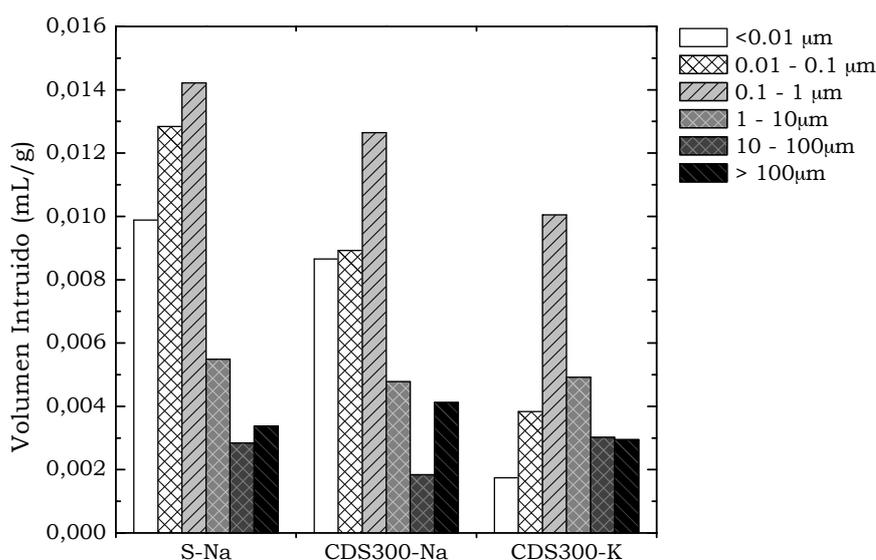


Figura 9.6 Distribución de tamaño de poro obtenido de la intrusión de mercurio para los morteros de ceniza volante con 28 días de curado.

Es posible identificar un marcado efecto del tipo de catión alcalino sobre la distribución de tamaño de poro en las regiones de diámetros menores a 1 μm , donde se observa un incremento del volumen de poros por CDS300-Na, comparado con CDS300-K. En esta región se puede identificar dos tipos de poros: macroporos (50-200 nm) y mesoporos (3,6-50 nm). Los mesoporos están presentes en el gel de aluminosilicato, debido al ordenamiento de corto alcance característico de un material amorfo. Los macroporos son formados durante las primeras etapas de la geopolimerización y podrían transformarse a mesoporos, con el progreso de la policondensación de los geles de hidratos en el conglomerante, como consecuencia de un llenado de los poros más grandes con nuevos productos de reacción, particularmente debido al relativo alto contenido de Ca^{2+} de la ceniza volante usada en la presente tesis. Por otra parte, los poros de tamaños mayores a 200 nm en las pastas geopoliméricas están asociadas con los espacios interfaciales entre las partículas de ceniza volante parcialmente reaccionadas con el gel geopolimérico [46, 52]. Es importante notar que nunca se ha observado una completa disolución y reacción del precursor, en particular cuando el precursor está constituido con fases cristalinas, como es el caso de la ceniza usada en el presente estudio (Figura 4.17).

Estos resultados indican que aunque los morteros CDS300-Na tengan un contenido más alto de agua y por tanto reporten una porosidad total más alta que CDS300-K, se observa una mayor extensión de la policondensación en el geopolímero de Na^+ . Esto conduce al refinamiento de la red de poros, lo que contribuye al incremento en la resistencia a compresión. La presencia de poros con diámetros más pequeños es importante desde el punto de vista de la durabilidad, considerando que la difusión o el ingreso de agentes agresivos dentro del conglomerante, usualmente se lleva a cabo a través de los poros más grandes.

9.4 EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL

Se prepararon ocho activadores alcalinos derivados de las soluciones de hidróxido y las fuentes de silicato soluble. Fueron usadas nuevamente como fuente de referencia soluciones de silicato de sodio de Merck® (S-Na) y silicato de Potasio de IQE (S-K). Adicionalmente se evaluó la utilización de fuentes alternativas de sílice, tales como: humo de sílice densificado 940D de Elkem (DSF), micro-sílice de Nyacol Nanotechnologies Inc. (MS), una solución coloidal de nano-sílice (CDS-300) y una ceniza de cascarilla de arroz obtenida bajo condiciones controladas (RHA) (Tabla 9.1). Los activadores alcalinos fueron preparados mediante la disolución de hidróxido de sodio grado analítico (99%) o hidróxido de potasio (85%) con las diferentes fuentes alternativas de SiO₂, cuyas proporciones fueron ajustadas para obtener una relación molar SiO₂/M₂O igual a 1,16, donde M corresponde al ión alcalino Na⁺ o K⁺. El contenido de agua fue ajustado para obtener trabajabilidades similares y con el cual fue posible obtener el mejor desempeño mecánico, teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente (apartado 9.2 y 9.3).

Para el análisis estructural se produjeron especímenes cilíndricos de 30×60 mm, los cuales fueron curados de igual manera a 65 °C durante 48 horas y posteriormente almacenados en una cámara húmeda a temperatura ambiente. Las condiciones de activación características de las mezclas preparadas son mostrados en la Tabla 9.7. El proceso de reacción fue detenido a edades determinadas mediante un tratamiento con acetona, tal como se describió anteriormente y los polvos obtenidos fueron almacenados en recipientes sellados para tratar de evitar la carbonatación de las muestras y analizadas mediante XRD, TGA/DTG y SEM/EDS.

Tabla 9.7 Descripción de las mezclas de ceniza volante activadas con diferentes fuentes de SiO₂ y ion alcalino.

Mezcla	Cation Alcalino	Característica	
		Fuente de SiO ₂	Relación a/b
S-Na	Na ⁺	Silicato de Sodio	0,27
DSF	Na ⁺	Humo de sílice	0,27
CDS300-Na	Na ⁺	Nano-sílice	0,20
RHA	Na ⁺	Ceniza de cascarilla de arroz	0,27
S-K	K ⁺	Silicato de Potasio	0,21
DSF	K ⁺	Humo de sílice	
CDS300-K	K ⁺	Nano-sílice	0,13
MS	K ⁺	Micro-sílice	

9.4.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Las fases cristalinas previamente identificadas en la ceniza volante, tales como: cuarzo (PDF #00-046-1045), mullita (PDF# 00-015-0776), hematita (PDF# 00-033-0664), Silicato de hierro (PDF# 00-022-1118) y magnetita (PDF# 00-019-0629) (Figura 4.7), son nuevamente observadas tanto para las muestras activadas con Na⁺ y con K⁺, independientemente del tipo de activador empleado. A efectos prácticos y debido al gran número de fases presentes en los geopolímeros evaluados, así como en la ceniza volante, los difractogramas que son mostrados a continuación solo muestran las fases correspondientes a los productos de reacción identificados en cada muestra.

9.4.1.1. Na⁺-Geopolímeros

En la Figura 9.7 se aprecia los productos de reacción identificados en las pastas activadas con silicato de sodio comercial (S-Na) y con los

activadores constituidos con las fuentes alternativas de sílice modificadas químicamente con NaOH, tales como humo de sílice (DSF-Na), ceniza de cascarilla de arroz (RHA-Na) y nano-sílice (CDS300-Na).

Los geopolímeros producidos con silicato de sodio comercial (S-Na) corresponden a silicatos cálcicos hidratados con la inclusión de sodio (N-C-S-H, según la terminología en la química del cemento) ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-022-0891), analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-002-0417), gismondina ($(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-021-0840), zeolita Na-P1 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-0025-0777) la cual es también una estructura tipo gismondina, junto con gonardita ($(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-042-1381) y mesolita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-024-1064), las cuales presentan una estructura tipo natrolita. Sin embargo los productos de reacción identificados en los geopolímeros producidos con la utilización de activadores alternativos son de manera general diferentes a los encontrados en el geopolímero S-Na, donde no se identificó la presencia de analcima y gismondina.

En el material activado con DSF-Na se identificó silicato cálcico hidratados ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$; C-S-H, PDF # 00-015-0641) y zeolita P-Na ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-0025-0777). La formación de C-S-H puede ser atribuida a la presencia de SiO_2 del humo de sílice que no fue disuelta durante la preparación del activador y la cual puede reaccionar después con los componentes cálcicos disueltos de la ceniza volante en el entorno alcalino para formar este tipo de estructuras. Este mismo tipo de estructuras con la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} han sido igualmente identificadas en sistemas de activación alcalina de escorias [48], lo cual genera un desequilibrio de la carga, que es compensada con la inclusión de iones de Na^+ .



En el sistema activado con RHA-Na se observó la presencia de silicoaluminatos de sodio hidratado (N-A-S-H, American Mineralogist Crystal Structure Database AMCSDB # 311271), chabacita-Na ($\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; AMCSDB # 0014781) y herschelita ($(\text{Na,Ca})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ AMCSDB# 191178) que también es una zeolita con estructura tipo chabacita. La cristalización de este tipo de zeolitas ha sido observada ampliamente por otros autores cuando existen elevados contenidos de SiO_2 [49-51].

En los geopolímeros activados con CDS-300 no se identifica la estructura N-C-S-H; sin embargo se observan nuevas estructuras zeolíticas correspondientes a la faujasita. Estas zeolitas también han sido formadas en otros sistemas geopoliméricos de ceniza volante [23, 53] y en la producción hidrotérmica de zeolitas usando una ceniza volante similar como precursor [54, 55].

La zeolita Na-P1 ha sido identificada a tiempos de reacción tempranos durante la preparación de analcima, a través de procesos hidrotérmicos de fuentes de alumina y sílice pura bajo condiciones de alcalinidad intermedias. Es posible observar una disolución gradual, mientras se produce la cristalización de la analcima; sin embargo, el incremento en la alcalinidad puede favorecer la formación de faujasita en lugar de Na-P1 [56]. Se puede concluir que con la utilización de silicatos comerciales se logra la coexistencia de zeolitas Na-P1 y analcima, junto con la formación de un gran rango de zeolitas. Esto indica que las condiciones de activación promovidas por estos activadores están favoreciendo la nucleación y el crecimiento de zeolitas cristalinas con una buena estabilidad. Por el contrario, la utilización de un activador alcalino derivado de NaOH/ sílice-alternativa conduce a una más baja disponibilidad de especies de SiO_2 en el sistema, lo cual es probable que produzca una alcalinidad más alta a tempranas edades de reacción, comparada con la soluciones de silicato comercial y por consiguiente la formación otro tipo de estructuras, tales como faujasita y chabacita.

Hajimohammadi *et al* [24] estudió la formación de geopolímeros de sistemas con fuentes separadas de Si y Al y observó la formación de analcima en aquellas condiciones con una baja disponibilidad de Si, mientras que la formación de faujasita fue promovida con relaciones

intermedias o altas de sílice disponible. Esto difiere con los resultados obtenidos en la presente tesis, indicando que el mecanismo de formación del gel y la nucleación/crecimiento de la zeolita en conglomerantes donde las fuentes de Si y Al son separadas difieren de aquellas donde el Si y Al provienen del precursor de aluminosilicato (como por ejemplo la ceniza volante) y una fuente externa de Si (tal como el activador). Se considera que la analcima es una estructura cristalina rica en silicio y probablemente su formación ocurre en ambientes con un alto contenido de Si. Las especies adicionales de Si contribuyeron a que un activador muy disuelto (como es el caso de silicato comercial) pueda actuar como agente nucleante, favoreciendo así a la formación de esta fase.

9.4.1.2. K⁺-Geopolímeros

En la Figura 9.8 se aprecian los difractogramas de las pastas de geopolímero en estudio. Los resultados revelan que el uso de activadores basados en potasio también provoca la formación de productos cristalinos, tanto en los sistemas geopoliméricos activados con silicato de potasio (S-K), así como aquellos constituidos con las fuentes alternativas de SiO₂ modificadas químicamente con KOH, tales como humo de sílice (DSF-K), micro-sílice (MS-K) y nano-sílice (CDS300-K).

Para el sistema S-K se identificó Litosita ($K_3HA1_2Si_4O_{13}$; PDF# 00-037-0457), K-cymirita ($KA1Si_3O_8 \cdot H_2O$; PDF# 00-016-0385) y zeolitas de aluminosilicato con una estructura cercana a K-chabacita con diferentes grados de polimerización de las unidades de silicato (especie K-G, $K_{10.9}Al_{11.1}O_{72}Si_{24.9} \cdot 25H_2O$; PDF# 00-037-0792). Este tipo de estructuras zeolíticas con especies tipo K-G ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, $n= 2.3-4.15$) se obtienen cuando en el gel de aluminosilicato existe un exceso de cationes de potasio, donde la adición de álcalis reduce drásticamente el tiempo y las temperaturas necesarias para su cristalización [57]. Así mismo fue posible identificar un silico aluminato de potasio hidratado (K-A-S-H; PDF# 00-018-0988).

De igual manera para el sistema DSF-K se identificó la presencia de estructuras de silicatos cálcicos hidratados ($Ca_2SiO_4 \cdot 0.35H_2O$; CSH, PDF# 00-015-0641), silico aluminato de potasio hidratado (KASH; PDF# 00-018-0988), así como una zeolita básica tipo K-Z ($K_3Al_2(SiO_4)OH \cdot 3.5H_2O$; PDF # 00-022-0794) y una estructura zeolítica tipo K-Chabacita ($KA1SiO_4 \cdot xH_2O$; PDF# 00-044-0250). Esta estructura K-Chabacita, difiere de la identificada en el sistema S-K debido a que presenta una diferente composición, como consecuencia de una variación en la relación Al_2O_3/SiO_2 y por tanto la cantidad de cationes presentes en la estructura causa ligeras diferencias en los patrones de difracción y otras propiedades [57]. Así mismo, fue posible apreciar la posible presencia de gismondina ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$; PDF# 00-020-0452) en la pasta DSF-K, la cual fue igualmente identificada en los sistemas S-Na.

Para el sistema MS-K se identificó de igual manera como productos de reacción zeolita tipo K-Z ($K_3Al_2(SiO_4)_2OH \cdot 3.5H_2O$; PDF# 00-022-0794), silico aluminato de potasio hidratado (KASH; PDF# 00-018-0988) y chabacita-K tipo K-G ($K_{10.9}Al_{11.1}O_{72}Si_{24.9} \cdot 25H_2O$; PDF# 00-037-0792), así como la presencia de Philipsita ($K_2(Na, Ca)_2(H_2O)_{12}Al_6Si_{10}O_{32}$; AMCSD 0004834) otro producto con estructura tipo zeolítica. En el

conglomerante preparado con el activador CDS-300 también se identifica una estructura tipo chabacita-K ($\text{KAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-053-1777), silico aluminato de potasio hidratado (KASH; PDF# 00-018-0988), junto con hidrodelaheyelita ($\text{KCa}_2(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{17}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-041-0611).

La formación de productos tipo zeolítico con la inclusión de Ca, particularmente hidrodelaheyelita, chabazita y philipsita (también conocida por mostrar una baja sustitución de Ca aunque esto no fue observado claramente en la presente tesis), parece estar relacionado a la débil tendencia en la formación de estructura zeolíticas en los sistemas preparados con K^+ , comparado con aquellos constituidos con Na^+ .

9.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG).

En la Figura 9.9 se muestra los termogramas de pastas producidas con activadores alcalinos basados en sodio o potasio y con diferente fuente de sílice (nanosílice CDS300 y solución de silicato, S-Na y S-K). Los termogramas de los conglomerantes después de 28 días de curado exhiben una pérdida inicial de peso a temperaturas por debajo de 300 °C, la cual está asociada con el agua físicamente enlazada y la presente en las zeolitas, productos de reacción (denominados como geles tipo aluminosilicato) la cual puede ser fácilmente removida de la superficie del gel de silicato de sodio/potasio a estas temperaturas [58-60]. Las pérdidas de peso a temperaturas más altas de 300 °C son coherentes con la dehidroxilación por condensación de los grupos silanol, el cual es completado a 500 °C aproximadamente [58].

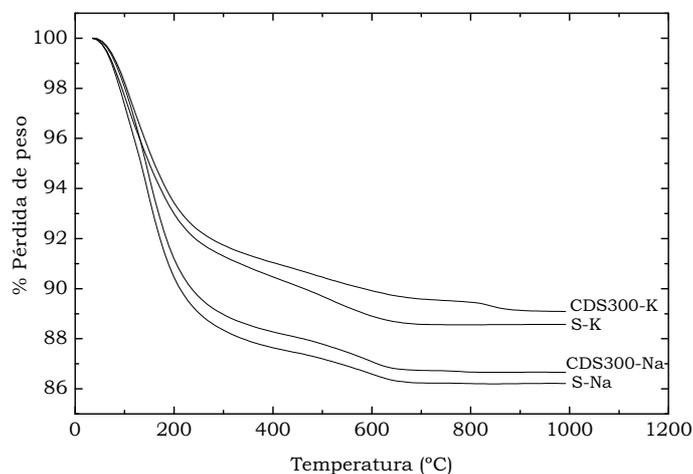


Figura 9.9 Termogravimetría de pastas de ceniza volante activadas con activadores alcalinos con diferente fuente de SiO₂.

En la Tabla 9.8 se lista los porcentajes de pérdida de peso totales, así como las pérdidas registradas entre los 40 y 300 °C para cada uno de las pastas geopoliméricas en estudio. Es posible identificar diferencias entre las muestras activadas con los activadores basados en nano-sílice y los silicatos comerciales. Esto es más marcado al comparar las muestras con los diferentes cationes alcalinos, donde los geopolímeros activados con Na presentan una pérdida de peso de aproximadamente un 12% mientras que los geopolímeros con K presentan una pérdida del 11%. Esto es coherente con las diferencias estructurales en los conglomerantes identificadas previamente por MIP y XRD. La pérdida de peso en las pastas geopoliméricas de potasio son hasta un 18% más bajas que en los especímenes de sodio, lo cual es coherente con los distintos tipos de productos formados, observados por DRX. Sin embargo, alguna pérdida de peso adicional reportada por los conglomerantes activados con Na podrían atribuirse también a un mayor contenido de productos de reacción en el gel, comparado con las muestras de potasio. Esto es coherente con la resistencia

a compresión más alta y la reducida permeabilidad reportada para las muestras, independientemente de la fuente de sílice empleada en el activador.

Tabla 9.8 Porcentajes de pérdida de peso de los sistemas geopoliméricos

Mezcla	Pérdida total (%)	Pérdidas 40-300°C
S-Na	12,1	9,4
CDS300-Na	12,2	9,8
S-K	11,0	8,1
CDS300-K	11,4	8,8

Las curvas DTG (Figura 9.10) muestran un amplio pico desde la temperatura ambiente hasta ~300 °C en todas las muestras. El principal pico en la muestra CDS-300 presenta un mínimo a ~103 °C, atribuido al agua libre evaporable en los poros más grande del gel, el cual es igualmente identificado en la pasta S-Na como un hombro. Es importante notar que éste primer pico de temperatura relacionado con la pérdida de peso es más alta a la reportada en geopolímeros de metacaolín [60], indicando que el uso de ceniza volante como un precursor para la producción de estos conglomerantes favorecen la formación de geles geopoliméricos más densos con agua estrechamente absorbida en los poros pequeños o grupos hidroxilo condensados sobre la superficie del gel [58, 61].

En las pastas S-Na y S-K se observa un segundo pico a ~141 °C. La presencia de este pico en sistemas geopoliméricos basados en MK y activados con MK/GBFS ha sido asociado con la deshidratación de los productos de naturaleza zeolítica (en este caso hidroxisodalita) formado a lo largo del gel geopolimérico [60]. Oh et al [62] reportó que el gel geopolimérico formado a través de la activación alcalina de cenizas volantes presenta productos zeolíticos de la familia de ABC-6 de forma desordenada, el cual contiene diferentes tipos, tales como chabacita y un rango de

estructuras amorfas a policristalinas en el caso de mezclas con alta alcalinidad.

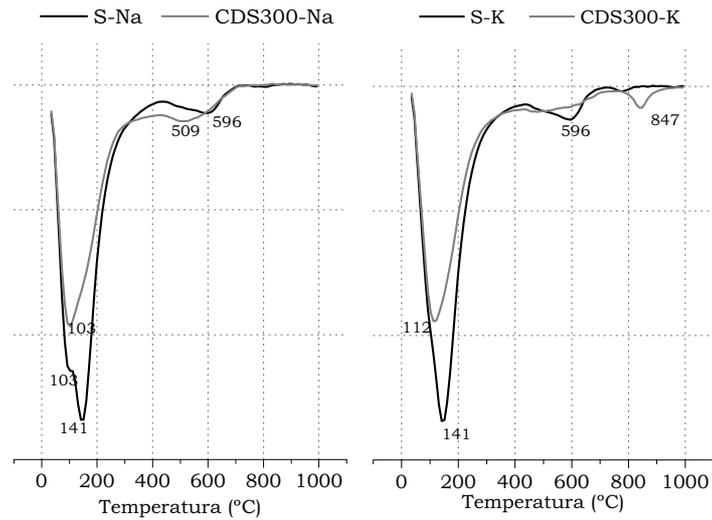


Figura 9.10 Análisis termogravimétrico (DTG) de pastas activadas de ceniza volante y diferentes tipo de activadores alcalinos.

Se ha reportado estructuras cristalinas tipo chabacita como productos de reacción en sistemas geopoliméricos de ceniza volante y sodio [23]. No obstante, en el presente estudio, las estructuras zeolíticas tipo chabacita sólo han sido observadas en los sistemas basados en K^+ (Figura 9.8). Las pérdidas de peso reportadas para este tipo de zeolitas son a 162 °C para la chabacita-Na (“herschelita”) y 192 °C para la chabacita-K [63, 64], los cuales probablemente indican que el segundo pico identificado en el DTG en estos conglomerantes (Figura 9.10) parece estar relacionado al gel geopolimérico con nanoestructuras tipo chabacita. Las pastas activadas con el silicato comercial exhiben una mayor intensidad de este pico, lo cual puede estar asociado a

un mayor grado de reacción e incremento en el ordenamiento de la gel formada.

El tercer pico a ~ 596 °C es observado solamente en los geopolímeros activados con silicato comercial (S-Na y S-K) y es atribuido a la completa deshidroxilación de las zeolitas presentes en el conglomerante. Por otra parte se identifica un pico de baja intensidad a 509 °C y uno pequeño y pobremente definido a ~ 490 °C para los sistemas CDS300-Na y CDS300-K, respectivamente. Este cambio de los picos de deshidroxilación hacia valores más bajos está asociado con un contenido más bajo de Al y álcalis debido a la mayor resistencia de unión entre el agua y los cationes de Na^+ y K^+ [65, 66].

EN la pasta CDS300-K, se identifica un pico de baja intensidad a ~ 847 °C correspondiente a la descomposición de carbonatos, probablemente carbonatos de sodio o potasio. Picos similares (~ 780 -800 °C) con una intensidad reducida es observados también para S-Na y S-K.

9.4.3 Microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersivas (SEM/EDS).

9.4.3.1. Na^+ -Geopolímeros

Los geopolímeros activados con el silicato de sodio comercial (S-Na) exhibieron un gel de estructura heterogénea (Figura 9.11), con partículas de morfología variada embebidas (Figura 9.11A): partículas esféricas (Figura 9.11B), aglomerados de partículas cristalinas rectangulares principalmente compuestas por Al y Si (Figura 9.11C) rodeados de una gel rica en Si. Especies esféricas formadas por la aglomeración de partículas tubulares enriquecidas en Fe (Figura 9.11D) y partículas cristalinas con una estructura tipo dendrítica, con un alto contenido de Fe y contenidos similares de Al y Si (Figura 9.11E). Cavidades vacías

de forma esférica están asociadas con la disolución parcial de la ceniza volante durante la reacción de geopolimerización, donde las partículas de ceniza volante sin reaccionar remanentes no están unidas al gel geopolimérico y pudieron haberse desprendido durante la preparación de la muestra para el análisis de microscopía.

Mediante el análisis de cenizas volantes de diferentes fuentes [67] se ha identificado que este material presenta partículas de forma esférica, principalmente compuesta por aluminosilicatos en estado amorfo, con la presencia de esferas ricas en Fe compuestas por mezclas de óxido de hierro con aluminosilicatos en estado amorfo, constituidos con diferentes relaciones Al, Si y Fe. Específicamente, las ferro-esferas en la ceniza volante presentan una microestructura que pueden presentar características dendríticas, granulares, poligonales y de partículas fundidas (molten drop) [68]. También a menudo pueden ser representadas como un nano-compuesto con una morfología tipo núcleo-corteza (core-shell), donde el núcleo está formado por spinelas, cristales de hematita y cuarzo (fases cristalinas observadas previamente por XRD en la ceniza volante, Figura 4.17) y una corteza constituida por fases vítreas. [69].

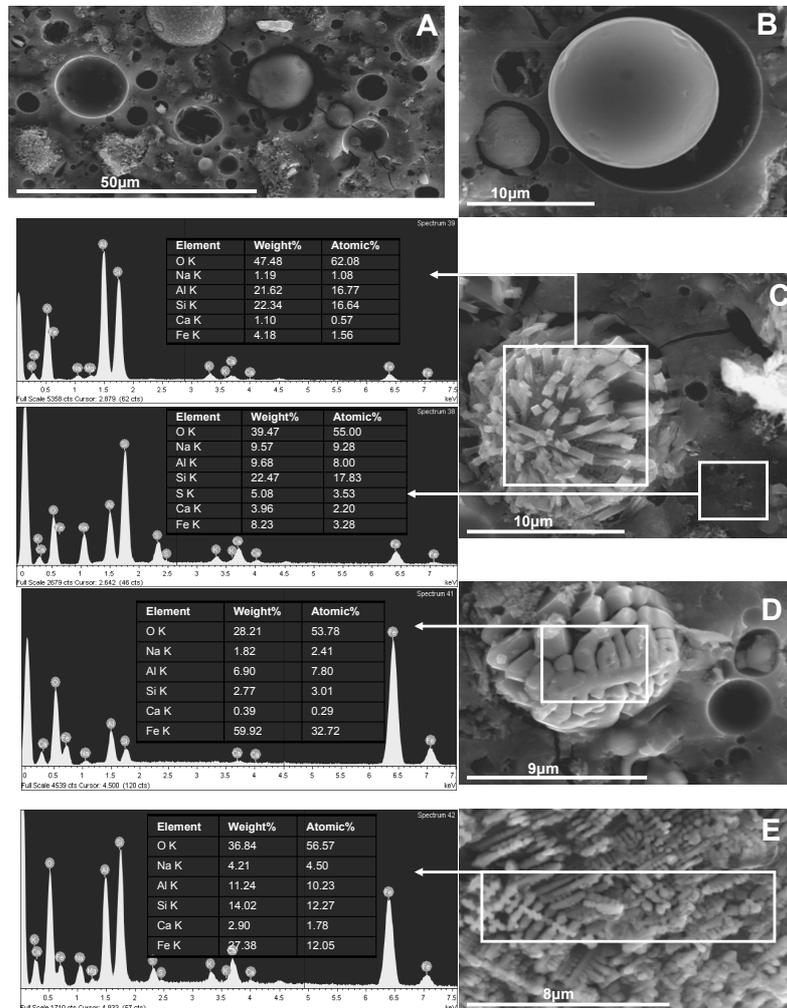


Figura 9.11 Micrografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con silicato de sodio comercial (S-Na).

Considerando las composiciones químicas de las diferentes fases formadas en el geopolímero y las características microestructurales reportadas por la ceniza volante sin reaccionar, se concluye que las partículas esféricas y lisas corresponden a la ceniza volante sin disolver, mientras que los aglomerados rectangulares identificados pueden ser mullita al tener en consideración su composición, así como aquellas con morfología dendrítica parecen estar asociadas con los espineles de ferrita previamente identificados por XRD. Esto es coherente con las observaciones realizadas por Lloyd *et al* [70], quien en geopolímeros basados en ceniza volante identificó partículas de ceniza volante sin reaccionar remanentes, junto con fases cristalinas, tales como mullita. Esto es atribuido a los diferentes grados de solubilidad de las fases constituyentes de la ceniza volante, bajo las condiciones de activación usadas, especialmente donde aquellas que presentan alta cristalinidad y por tanto son menos solubles. En la ceniza volante evaluada, se identificó mullita y parece ser la responsable de las partículas identificadas en la Figura 9.11C

También es posible identificar partículas de ceniza volante parcialmente disueltas con fases tipo aguja sobre la superficie (Figura 9.12B), la cual es rica en Al y Si. Esta fase parece estar asociada con cristales de mullita, incluyendo alguna sustitución de Fe por Al en la estructura [75].

Con base en los resultados obtenido en XRD (Figura 4.17), de igual manera se identifican las partículas dendríticas, las cuales pueden ser asignadas a espineles de ferrita que conforman la ceniza volante (Figura 9.12C). Esto es coherente con lo reportado por Lloyd *et al* [70], quien observó que fases ricas en hierro en la ceniza volante están relativamente sin reaccionar. En estos conglomerantes, se observaron estructuras en formas de agujas ricas en Ca y Si, con la presencia de algunas trazas de Na y bajos contenidos de Al ubicadas en las cavidades vacías del gel. Debemos tener en cuenta que, esta morfología puede ser asociada

con algún tipo de fase C-S-H; pero sin embargo los resultados de XRD para el sistema CDS-300 (Figura 9.7) no revelaron la formación de estructuras cristalinas de C-S-H cuando se emplea este activador; estas fases son por tanto, identificables como una fase con un ordenamiento de corto alcance.

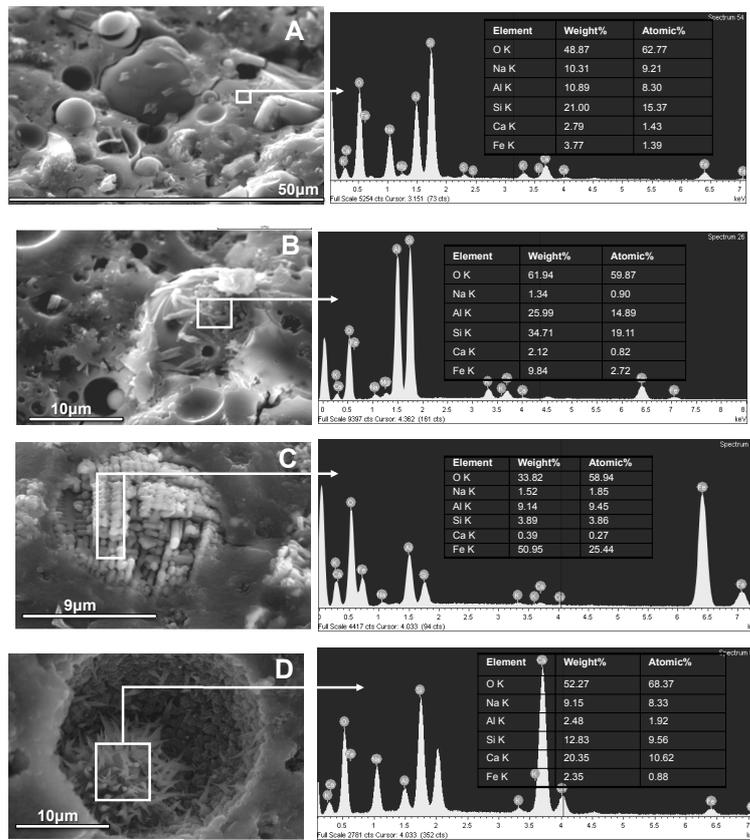


Figura 9.12 Micrografías de microscopia electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con un activador alcalino constituido con NaOH/nano-silíce (CDS300-Na).

Los productos de carácter zeolítico, tales como chabacita-Na y herschelita que fueron previamente identificados mediante XRD en el conglomerante producido con los activadores RHA-Na (Figura 9.7) fueron observados a través de SEM y son mostrados en la Figura 9.13C. La ceniza de cascarilla de arroz ha sido empleada con éxito para la síntesis de zeolitas beta en presencia de hidróxido de tetraetilamonio a través de procesos hidrotérmicos. Este proceso se basa fundamentalmente en la disolución de la ceniza, formación de un gel de aluminosilicato, cristalización de fases zeolíticas metaestables (tales como Zeolita Na-P) y la posterior obtención de zeolita beta [71].

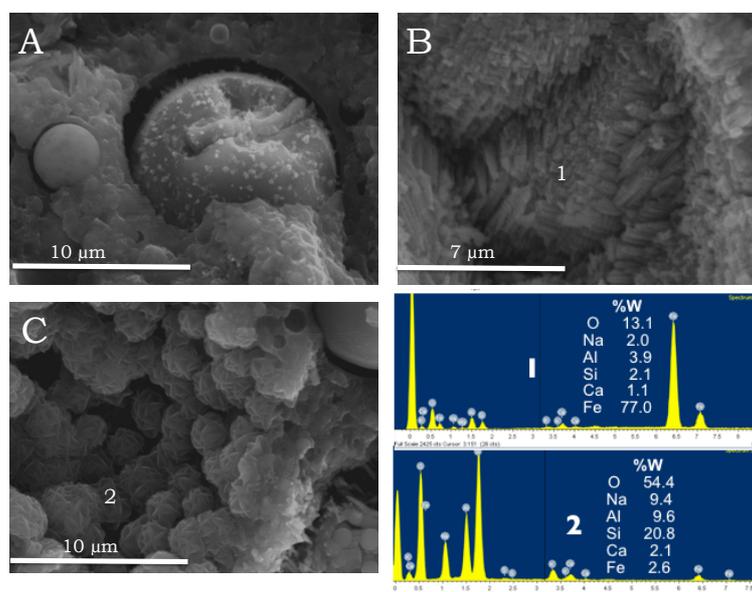


Figura 9.13 Micrografías SEM/EDS de pastas activadas con un activador alcalino constituido con RHA-Na.

Otro tipo de zeolitas tipo ZSM-5 y ZSM-48 pueden ser producidas mediante la síntesis de cenizas volantes y cenizas de cascarilla de arroz [72-74]. La utilización de estos desechos y subproductos

industriales como materias primas en la síntesis de este tipo de zeolitas puede ser factible, mediante la utilización de procesos hidrotérmicos en sistemas con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores de 40.

El gel geopolimérico de los diferentes conglomerantes evaluados que embebe las diferentes partículas presenta composiciones químicas similares, independientemente del tipo de activador basado en Na que haya sido empleado. Sin embargo, parece que existe un mayor grado de interacción entre este gel y las partículas de ceniza volante en el conglomerante preparado con nano-sílice (CDS300-Na). Esto es coherente con la reducida permeabilidad exhibida por este material (Figura 9.5), otorgando una mayor evidencia de la efectividad en la utilización de estos activadores para la producción de sistemas geopoliméricos.

9.4.3.2. K^+ -Geopolímeros

Las micrografías tomadas a los conglomerantes preparados con el silicato de potasio comercial (S-K) también mostraron la presencia de cristales de mullita, la cual fue originariamente embebida en el interior de las partículas de ceniza volante (Figura 9.14). Con el desarrollo de la reacción, la fase gel disolvió y expuso las agujas de estos cristales de mullita. Se identificó nuevamente similitudes en la composición química del gel geopolimérico formado entre las muestras preparadas con silicato comercial (K-S) y el activador derivado del KOH/nano-sílice (Figura 9.14.B).

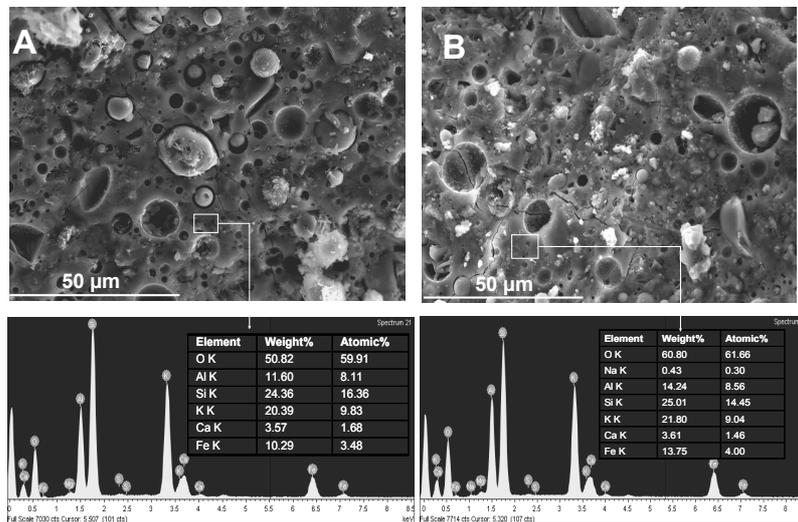


Figura 9.14 Micrografías de microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM/EDS) de pastas activadas con A. silicato de potasio comercial (S-K) y B. KOH/nano-sílice (CDS300-K).

La Figura 9.15A se puede apreciar la presencia de posibles cristales de zeolita tipo K-Z que fueron previamente identificados mediante XRD en la muestra DSF-K (Figura 9.8). Por otra parte, en las observaciones de SEM realizadas en CDS300-K fue posible identificar algunos cristales constituida con una aglomerado de estructuras laminares para la formación de una estructura con una forma esférica (señalado en la Figura 9.15B), los cuales podrían corresponder a K-chabacita y que de igual manera fueron previamente observados mediante XRD (Figura 9.8).

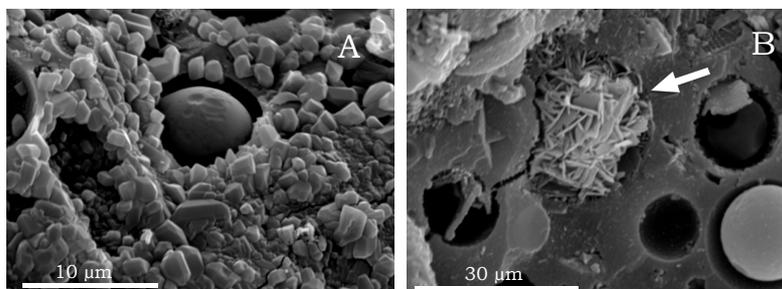


Figura 9.15 Micrografías de microscopia electrónica de barrido de pastas activadas con A. Humo de sílice (DSF-K) y B. Nano-sílice (CDS300-K).

9.5 EVALUACIÓN DE ALGUNAS PROPIEDADES DE DURABILIDAD.

La reducida permeabilidad exhibida por estos nuevos conglomerantes (Figura 9.5 y Figura 9.6), así como la formación de productos más estables químicamente le otorgan la posibilidad de obtener materiales con excelentes propiedades de durabilidad. De esta manera, el elevado desempeño de los sistemas geopoliméricos de ceniza volante brinda la posibilidad de que puedan ser empleados en aquellas condiciones, donde los sistemas tradicionales de cemento Portland presentan cierta susceptibilidad para ser atacados o degradados químicamente.

La evaluación del comportamiento y resistencia a la degradación química de sistemas obtenidos a partir de la activación alcalina de sub-productos industriales y sometidos a ambientes de baja alcalinidad y altamente agresivos, tales como ácido clorhídrico [76, 77], ácido sulfúrico [76, 78-82], ácido nítrico [76, 79, 80, 83], ácido acético [83-85], ha sido evaluada extensamente y los resultados están disponibles en la literatura científica. No obstante, la resistencia al ataque ácido en sistemas que empleen

como ion alcalino el potasio no ha sido estudiada detalladamente y hace que sea uno de los objetivos de la presente tesis.

9.5.1 Metodología Experimental y Preparación de especímenes

Los activadores alcalinos fueron preparados a partir de la mezcla de hidróxido de potasio grado analítico (Tabla 4.8) con las diferentes fuentes de SiO₂ soluble para obtener una solución de modulo M_s SiO₂/K₂O de 1,16. El contenido de agua fue ajustado en base a los resultados previamente obtenidos con el fin de alcanzar las resistencias mecánicas más altas, así como trabajabilidades aceptables. De igual manera las muestras fueron curadas a 65 °C durante 48 horas y posteriormente almacenadas en una cámara húmeda (>85%) hasta el momento del ensayo. En la Tabla 9.9 se describen los diferentes tipos de morteros de ceniza volante producidos para el presente estudio. Para la caracterización microestructural se produjeron pastas bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

Tabla 9.9 Morteros de ceniza volante activadas con diferentes tipos de activador alcalino y evaluados frente a ciclos de hielo/deshielo y ataque ácido.

Mortero	Fuente de silicato soluble	Relación a/b
S-K	Silicato de Potasio	0,20
DSF-K	Humo de sílice densificado	0,18
MS-K	Micro-sílice	0,16
CDS300-K	Suspensión acuosa de nano-sílice	0,13

El cambio microestructural de los materiales en estudio fue evaluado en pastas mediante la utilización de diferentes técnicas instrumentales, tales como XRD, TGA y SEM/EDX. Los morteros fueron evaluados mediante la determinación de los cambios físicos, tales como la disminución de la resistencia a compresión y

disminución de peso, entre otros. Estos morteros fueron producidos siguiendo procedimientos equivalentes a los descritos en las anteriores etapas.

9.5.1.1. Resistencia a Compresión

Los morteros fabricados fueron caracterizados mecánicamente mediante la determinación de la resistencia a compresión a edades de curado de 2 y 28 días. La Tabla 9.10 presenta los resultados de la resistencia a compresión de los diferentes morteros, cuyos valores superan para todos los casos los 100 MPa a edades de curado de 28 días.

Tabla 9.10 Resistencia a Compresión (MPa) de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino basados en potasio

Mortero	Resistencia a Compresión (MPa)	
	Edad	
	2 días	28 días
S-K	94,7 ± 5,3	102,8± 4,5
DSF-K	109,3 ± 5,2	113,3± 2,5
MS-K	104,3 ± 7,7	116,5± 4,5
CDS-K	117,2 ± 11,3	129,5± 3,3

9.5.2 Ciclos de Hielo/deshielo

La evaluación de la durabilidad de este tipo de materiales cuando es sometido a ciclos de hielo/deshielo es significativamente escasa y existen pocos reportes relacionados con este tema [86-89]. La reducida porosidad de los materiales geopoliméricos y sus excelentes propiedades de durabilidad, vislumbran el gran potencial de estos materiales cuando son expuestos en condiciones de bajas temperaturas.

9.5.2.1. Metodología Experimental

La evaluación de la resistencia de los ciclos de hielo y deshielo en los morteros de ceniza volante activada alcalinamente fue llevada a cabo a partir del procedimiento planteado en la norma ASTM C1262-10 para especímenes prismáticos de 40×40×160 mm con una edad de 28 días, tal como se realizó en los morteros de OPC y que fue descrito anteriormente en el apartado 6.3.4.

Se realizaron 90 ciclos hielo/deshielo, donde las muestras fueron expuestas durante 5 horas a una temperatura de $-25\text{ °C} \pm 5^\circ$ y posteriormente descongeladas a $20\text{ °C} \pm 5^\circ$ durante 19 horas. En los ciclos # 30, 60, y 90 se determinó la pérdida de peso de los morteros mediante la recolección del material desprendido de la superficie de la probeta a través de la filtración y secado del agua contenida en cada uno de los recipientes. Así mismo, las muestras se secaron a 60 °C durante 48 horas para determinar el peso seco. La pérdida de peso acumulada para cada espécimen fue determinada con base en la ecuación 9.1:

$$W_{\text{inicial}} = W_{\text{final}} + W_{\text{residuo}} \quad \text{Ec. 9.1.}$$

Donde W_{final} corresponde al peso de la muestra después de ser secada a 60 °C y W_{residuo} corresponde a la sumatoria de los pesos de residuo recogido durante la filtración en cada uno de los ciclos en estudio. La pérdida de peso por efecto de los ciclos de hielo-deshielo fue entonces determinada mediante la ecuación 9.2.

$$\% \text{ Pérdida de Peso} = \left(\frac{W_{\text{inicial}} - W_{\text{residuo}}}{W_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 9.2}$$

Complementariamente se determinó el cambio en la resistencia a compresión de las muestras, después de haber sido expuestas a 60 y 90 ciclos. Los resultados fueron comparados con especímenes ensayados a compresión almacenados a temperatura ambiente durante el transcurso de los ciclos.

9.5.2.1. Resultados y Discusión.

En la Figura 9.16 se muestra las fotografías de cada uno de los morteros evaluados, después de haber sido sometidos a 90 ciclos de hielo/deshielo. En términos generales se puede apreciar un mayor deterioro superficial por parte de los morteros con los activadores alternativos (DSF-K, MS-K y CDS300-K), como consecuencia de un descascarillado de la zona de material inmersa en el agua.

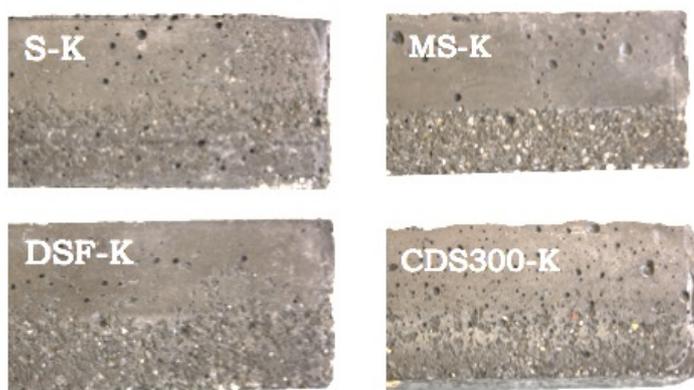


Figura 9.16 Inspección visual de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino y sometidos hasta 90 ciclos de hielo/deshielo.

La Figura 9.17 muestra el porcentaje de la pérdida de peso determinado a partir del peso de la muestra en estado seco y del material desprendido de cada una de los especímenes. Los valores de pérdida de peso por efecto de los ciclos de hielo/deshielo encontrados en estos morteros de activación alcalina son cercanos a los encontrados en los sistemas tradicionales de OPC/SF (que fue discutido anteriormente en el apartado 6.3.4, Figura 6.11 y que son presentados nuevamente en la Tabla 9.11).

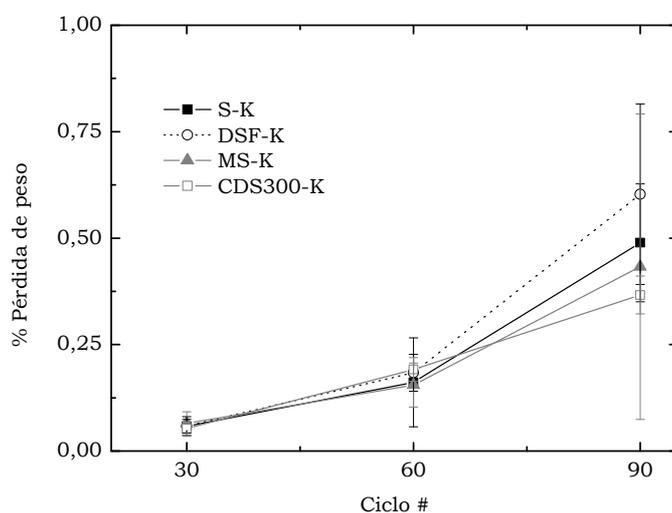


Figura 9.17 Pérdida de peso de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino y sometidos hasta 90 ciclos de hielo/deshielo.

Tabla 9.11 Pérdidas de peso absolutas de los morteros de cemento Portland sometidos a ciclos de hielo deshielo.

Ciclo #	Mortero			
	OPC	DSF	SSF	MS
40	0,0527	0,0719	0,0511	0,1606
60	0,1153	0,1663	0,1309	0,1750
80	0,1803	0,2582	0,2086	0,2317
100	0,2536	0,5898	0,3481	0,6293

OPC: mortero referencia sin adición; DSF: mortero adicionado con humo de sílice densificado; SSF: con humo de sílice sonicado y MS: con microsílíce.

Las pérdidas de peso después de los ciclos 30 y 60 no presentan diferencias significativas entre los morteros producidos independientemente del tipo de activador alcalino empleado. No obstante, después de 90 ciclos, el mortero DSF-K exhibió una pérdida de peso del 0,60%, valor hasta un 40% mayor frente a lo exhibido por CDS300-K, el cual presentó la mayor resistencia a

los ciclos de hielo/deshielo. De igual manera cabe resaltar que la dispersión de los datos obtenidos aumenta con el incremento en el número de ciclos, siendo un comportamiento comúnmente observado en sistemas tradicionales de OPC sometidos a hielo/deshielo [90].

En la Tabla 9.12 se muestran los resultados de la resistencia a compresión para los morteros en estudio que fueron expuestos a 60 y 90 ciclos de hielo deshielo y las muestras de referencia inmersas en agua a temperatura ambiente durante la realización del ensayo. De manera general es posible apreciar que los morteros referencia exhiben resistencias mecánicas más altas en comparación con los expuestos a los ciclos de hielo deshielo. Así mismo, se aprecia que los morteros de referencia evaluados durante el ciclo número 90 presentan resistencia a compresión de hasta un 7,1% menores frente a lo encontrado en los morteros ensayados a 60 ciclos. Estas pérdidas de resistencia en los morteros referencia puede ser atribuidos a la lixiviación de los cationes alcalinos durante la inmersión en agua desionizada, lo cual puede conducir a un leve cambio estructural y por tanto a un cambio en las propiedades del material [91]. Los cationes alcalinos (en este caso K^+) no están enlazados fuertemente al gel de aluminosilicato y pueden ser lixiviados con la exposición en agua desionizada. Por el contrario, los cationes presentes en las estructuras zeolíticas presentan una mayor energía de enlace y su lixiviación puede ser muy pequeña. La velocidad de lixiviación de los cationes alcalinos puede ser alta durante las primeras edades de exposición y posteriormente puede llegar a disminuir significativamente. Un incremento en la temperatura (de 18 a 90 °C) conduce a un aumento en las velocidades de lixiviación de los cationes alcalinos, así como la posible extracción de Al y Si del gel geopolimérico [92].

Tabla 9.12 Resistencia a compresión de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente expuestos a ciclos de hielo/deshielo

Ciclo #	Mortero	Resistencia a Compresión MPa			
		S-K	DFS-K	MS-K	CDS300-K
60	Referencia	91,0±11,2	104,6±1,6	113,1±2.3	125,6±0,2
	Hielo-deshielo	86,5±8,0	103,6±6,5	111,8±2.5	122,5±2,6
90	Referencia	90,5±3,9	99,2±2,6	111,7±3.4	116,7±3,1
	Hielo-deshielo	86,9±2,5	94,6±2,9	105,1±5.8	109,0±7,0

En la Figura 9.18 se muestra el cambio en la resistencia a compresión por efecto de la exposición a los ciclos de hielo-deshielo mediante la ecuación 9.3, donde R_H^c corresponde a la resistencia a compresión de los morteros expuestos al número de ciclos c y R_{ref}^c corresponde a la resistencia de los morteros referencia almacenados a temperatura ambiente para ser evaluados durante el ciclo c .

$$\% \text{ Cambio en la Resistencia por ciclos hielo - deshielo} = \left(\frac{R_H^c - R_{ref}^c}{R_{ref}^c} \right) \cdot 100 \text{ Ec. 9.3}$$

La utilización de activadores alternativos basados en fuentes de sílice, tales como MS-K y CDS300-K conducen a la obtención de resistencias mecánicas más altas (en parte gracias a la reducción significativa del contenido de agua de amasado) con valores superiores a los 110 MPa, pero pueden exhibir el mayor deterioro por efecto de la exposición de los ciclos de hielo deshielo, con pérdidas de resistencias de aproximadamente del 6%. Por su parte, los morteros S-K y DSF-K exhibieron pérdidas de resistencia ligeramente inferiores. Estos valores son considerablemente menores frente a lo reportado por otros autores [88], donde se ha observado disminuciones en la resistencia mecánica de hasta un 25% en morteros de geopolímeros basados en ceniza volante expuestos hasta 150

ciclos. Esto es atribuido fundamentalmente al elevado desempeño mecánico de los morteros producidos en la presente tesis.

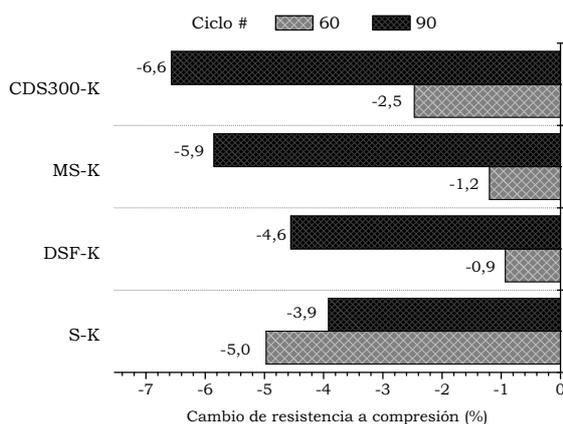


Figura 9.18 Cambio en la resistencia a compresión en morteros de ceniza volante activados alcalinamente por efecto de la exposición de ciclos de hielo-deshielo

La elevada resistencia a hielo/deshielo puede catalogar a estos sistemas de activación alcalina como fuertes candidatos en la sustitución del cemento Portland para su aplicación en la ingeniería civil sometidos a cambios cíclicos y repentinos de temperatura: construcción de puentes, pavimentos y túneles.

9.5.3 Resistencia a la Inmersión de Cloruro amónico

9.5.3.1. Metodología Experimental

La metodología experimental llevada a cabo para evaluar la resistencia de los morteros de activación alcalina frente al ataque con cloruro amónico fue similar a la descrita en el apartado 6.3.5. Las probetas con una edad de 28 días fueron inmersas individualmente en 1300 ml de una solución de cloruro amónico 1 M en recipientes plásticos sellados. La solución fue renovada periódicamente cada tres días, durante la realización de todo el

ensayo (correspondiente éste a un periodo de 90 días), así como la monitorización del pH, pérdida de peso de cada uno de los especímenes y cambio en la resistencia a compresión, éste último determinado en muestras que fueron inmersos durante 15, 30, 45, 60, 75 y 90 días. Complementariamente se determinó la pérdida de alcalinidad en la solución del poro, mediante el revelado con fenoftaleína en las muestras previamente ensayadas a flexo-compresión. Para cada muestra evaluada, la solución de fenoftaleína reveló un frente de ataque, el cual fue obtenido a partir del promedio de 8 mediciones, empleando un calibrador digital. Después de la adición de fenoftaleína, en las muestras fracturadas se pudo observar un frente donde la alcalinidad de la solución del poro presentaba valores de pH inferiores a 9,0, lo cual es identificado en aquellas zonas donde el mortero conserva su color característico. Por su parte, aquellas zonas donde la solución de fenoftaleína muestra una zona de color rosa-violeta, indica que los valores de pH son superiores a 9,0 y por tanto una zona donde la exposición al NH_4Cl no atacó completamente a la matriz conglomerante.

La evaluación microestructural fue llevada a cabo en pastas, que fueron producidas y curadas bajo las mismas condiciones experimentales. Se elaboraron discos de 15 mm de diámetro con 5 mm de espesor que fueron inmersos en 400 ml de solución en el interior de recipientes plásticos sellados. Esta solución fue igualmente reemplazada cada tres días. Se tomaron muestras después de 30 y 60 días de inmersión que posteriormente fueron molidas, lavadas con acetona, filtradas y secadas a 60 °C durante 30 minutos para ser evaluadas mediante TGA/DTG, calentadas hasta 1000 °C con una velocidad de 10°C/min; método I, tabla 4.1, SEM/EDS y XRD.

9.5.3.2. Resultados y Discusión

En la Tabla 9.13 se lista los valores de pérdida de peso de los morteros evaluados mediante la ecuación 9.4, donde P_{SSS}^i

corresponde al peso inicial de la muestra saturada con agua y superficialmente seca y P_{SSS}^t al peso saturado superficialmente seco de la muestra saturada con la solución de NH_4Cl después de ser expuesta durante un tiempo t (días).

$$\% \text{ Pérdida de Peso ACD} = \left(\frac{P_{SSS}^i - P_{SSS}^t}{P_{SSS}^i} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 9.4}$$

Tabla 9.13 Pérdida de peso de morteros de ceniza volante activada alcalinamente e inmersos en una solución de cloruro amónico

Tiempo de Inmersión (días)	Pérdida de Peso (%)			
	S-K	DSF-K	MS-K	CDS300-K
4	-0,02	0,03	0,02	0,02
6	0,01	0,04	0,04	0,05
9	0,03	0,07	0,06	0,07
11	0,05	0,08	0,06	0,07
13	0,06	0,09	0,08	0,08
17	0,10	0,13	0,11	0,12
19	0,16	0,19	0,13	0,16
24	0,18	0,19	0,16	0,16
27	0,24	0,24	0,15	0,18
30	0,24	0,23	0,20	0,19
33	0,33	0,26	0,23	0,25
35	0,36	0,30	0,25	0,26
38	0,43	0,35	0,32	0,32
41	0,43	0,32	0,28	0,29
45	0,44	0,37	0,31	0,29
48	0,50	0,46	0,38	0,44
52	0,50	0,45	0,38	0,42
55	0,51	0,42	0,39	0,43
60	0,48	0,41	0,35	0,40
63	0,61	0,56	0,49	0,51
66	0,61	0,56	0,48	0,51
70	0,62	0,56	0,52	0,52
73	0,66	0,63	0,54	0,55
76	0,61	0,56	0,51	0,50
80	0,68	0,56	0,53	0,53
86	0,68	0,55	0,52	0,52
90	0,72	0,58	0,57	0,55

La inmersión de este tipo de conglomerantes en una solución de cloruro amónico 1 M con un pH de aproximadamente de $4,8 \pm 3$ no conduce a una significativa degradación o desintegración de la pasta por efecto del ataque a los productos de reacción formados tras la activación de la ceniza volante. Esto se ve reflejado gracias a las reducidas pérdidas de peso (<1%) encontradas en las muestras, independientemente del tipo de activador empleado, después de haber sido inmersas durante 90 días. Así mismo, cabe resaltar que las probetas no exhibieron señales de un deterioro significativo, tales como cambio de color o aparición de fisuras en la superficie.

La Figura 9.19 muestra una fotografía del frente de ataque ácido de los morteros inmersos durante 30 días después de haber sido rociados con una solución de fenoftaleína. Este frente de ataque, revelado mediante el rociado con fenoftaleína (Tabla 9.14), mostró que el geopolímero referencia S-K presentó el mayor frente de ataque en comparación con los sistemas producidos con los activadores alcalinos alternativos. La mayor resistencia mecánica, así como su reducida permeabilidad como consecuencia de la gran versatilidad en la utilización de reducidas cantidades de agua de amasado, contribuye a una reducción en la velocidad del ingreso de la solución a través de los poros capilares.

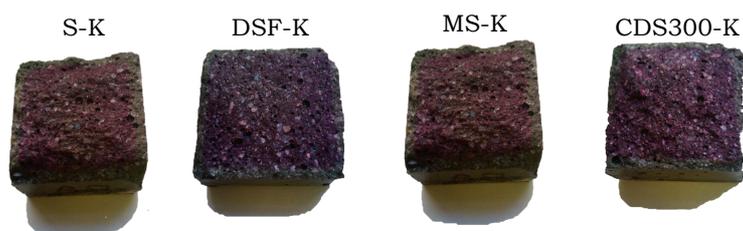


Figura 9.19 Fotografía de las muestras de morteros inmersos durante 30 días después de haber sido rociadas con una solución de fenoftaleína.

Tabla 9.14 Medidas del frente de revelado (mm) después de la aspersion de fenofaleina en los morteros sumergidos

Tiempo de Inmersión (días)	Frente de revelado (mm)			
	S-K	DSF-K	MS-K	CDS300-K
15	3,69±0,51	3,43±0,48	2,86±0,67	2,42±0,49
30	4,70±0,45	3,90±0,71	3,31±0,42	3,44±0,49
45	4,70±0,45	4,33±0,49	4,21±0,74	4,21±0,92
60	6,01±0,90	4,48±0,42	4,89±0,56	4,25±0,30
75	6,72±0,63	6,09±0,62	5,39±0,82	5,13±0,63
90	7,18±0,75	6,03±0,61	5,69±0,50	5,15±0,44

En la Figura 9.20 se aprecia la relación entre las pérdidas de peso y el avance en el frente de ataque, determinado mediante la aspersion de fenofaleina, en la cual se puede observar la mayor susceptibilidad del sistema constituido con S-K en comparación a los producidos con los activadores alternativos (DSF-K, MS-K y CDS300-K). La mayor permeabilidad exhibida por S-K (Figura 9.5) resultó en una pérdida de peso y avance del frente mayor. Por su parte, no se logra identificar tendencias o diferencias significativas en aquellos sistemas con una menor permeabilidad y constituidos con fuentes alternativas de SiO₂.

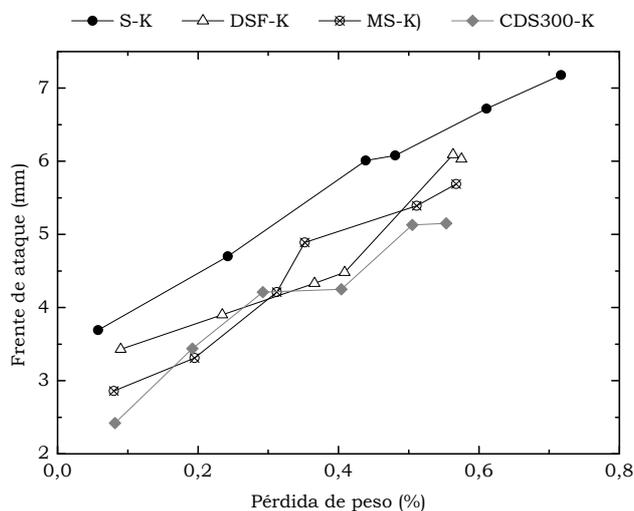


Figura 9.20 Pérdida de peso y pérdida de alcalinidad en la solución del poro en morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino e inmersos en cloruro amónico.

En la Tabla 9.15 se lista los valores de resistencia a compresión de los morteros inmersos en la solución de cloruro amónico y cuya evolución es representada gráficamente en la Figura 9.21. Los morteros antes de la inmersión acida presentaron resistencias a compresión entre 100 y 130 MPa aproximadamente.

Tabla 9.15 Resistencia a compresión de los morteros geopoliméricos inmersos en una solución de cloruro amónico.

Días de inmersión	S-K	DSF-K	MS-K	CDS300-K
15	100,6±1,1	103,2±4,5	120,0±3,7	121,6±3,0
30	99,4±1,4	102,2±2,4	121,2±1,6	120,4±3,5
45	94,8±1,6	98,3±0,4	119,4±5,2	116,2±1,7
60	90,1±5,1	92,7±3,3	117,8±4,2	115,6±2,6
75	93,1±0,9	90,4±3,2	101,1±3,9	117,8±2,4
90	90,4±4,7	102,5±3,1	108,0±7,7	116,1±4,1

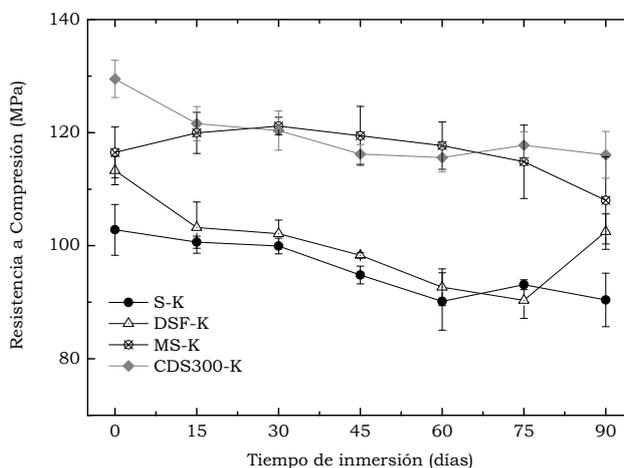


Figura 9.21 Resistencia a compresión de morteros geopoliméricos producidos con diferentes tipos de activador alcalino e inmersos en cloruro amónico.

El mortero S-K exhibió la menor resistencia (102,8 MPa) debido al mayor contenido de agua por parte del activador. Este mortero exhibió una continua disminución de la resistencia de hasta un 14% después de una inmersión de 60 días en la solución de NH_4Cl . DSF-K presentó una marcada disminución solamente durante los primeros 15 días de exposición (9,8%), sin embargo a 30 días de inmersión exhibió valores similares a lo reportado por S-K. Así mismo DSF-K obtuvo la mayor reducción de resistencia con 75 días (25,4%). No se observaron diferencias significativas para los morteros MS-K después de 60 días de inmersión. La resistencia a compresión inicial más alta fue alcanzada por CDS300-K (129,5 MPa), el cual presentó una reducción de un 11,6% después de 90 días inmersión.

La Tabla 9.16 muestra de manera más detallada los porcentajes de pérdidas de resistencia para cada uno de los morteros evaluados, el cual fue determinado mediante la Ec 9.5, donde R_{c_i} corresponde a la resistencia del mortero antes de haber sido

inmersos en la solución ácida y Rc_{acd}^t hace referencia a la resistencia del mortero después de haber sido inmerso durante un tiempo t . Aquí se puede observar que el mortero MS-K logra incluso incrementos de resistencia de hasta un 3,8% después de estar inmersos 30 días, sin embargo la inmersión durante tiempos más prolongados conduce a una disminución en el desempeño mecánico de hasta 7,7%, valor hasta un 32% inferior a lo exhibido por CDS300-K.

$$\% \text{ Pérdida de } Rc = \left(\frac{Rc_{acd}^t - Rc_i}{Rc_{acd}^t} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 9.5}$$

Tabla 9.16 Cambio de resistencia de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente e inmersos en una solución de cloruro amónico en porcentaje.

Mortero	Tiempo de exposición (días)					
	15	30	45	60	75	90
S-K	-2,17	-2,86	-8,43	-14,05	-10,42	-13,69
DSF-K	-9,78	-10,95	-15,25	-22,29	-25,41	-10,54
MS-K	2,88	3,86	2,46	1,01	-1,44	-7,86
CDS300-K	-6,51	-7,60	-11,45	-12,04	-9,97	-11,57

Con los resultados encontrados en la presente tesis, nuevamente se resalta el gran desempeño que tienen estos materiales cuando son expuestos a medios ácidos. La mayor pérdida de resistencia por efecto del ataque fue de un 25%, después de 75 días de inmersión para el mortero DSF-K. Por el contrario, los morteros tradicionales de OPC exhibieron pérdidas de resistencia de hasta un 80% con 60 días de exposición (Figura 6.14 y cuyos resultados son nuevamente presentado en la Tabla 9.17). La incorporación de adiciones de elevada reactividad (tales como la microsilica, MS o humo de sílice sonicado, SSF) redujeron esta pérdida hasta en un 50% aproximadamente, valor dos veces mayor a lo presentado por parte de los morteros geopoliméricos. El deficiente desempeño de los sistemas tradicionales de OPC y su significativa

disminución en la resistencia mecánicas al ser expuestos a un ambiente ácido está directamente relacionado con el alto contenido de calcio de este material y cuyo análisis fue discutido anteriormente en el apartado 6.3.5.

Tabla 9.17 Valores de resistencia a compresión (MPa) de los morteros de cemento Pórtland sumergidos en una solución de NH_4Cl 1M

Día de inmersión	OPC	DSF	SSF	MS
15	54,1±0,8	65,0±1,8	75,7±0,5	68,9±2,1
30	46,9±1,8	57,3±3,9	63,7±3,0	60,2±2,0
45	40,1±1,8	51,0±4,9	64,0±2,7	53,5±2,2
60	41,4±1,3	50,8±4,3	60,2±1,1	56,7±2,1

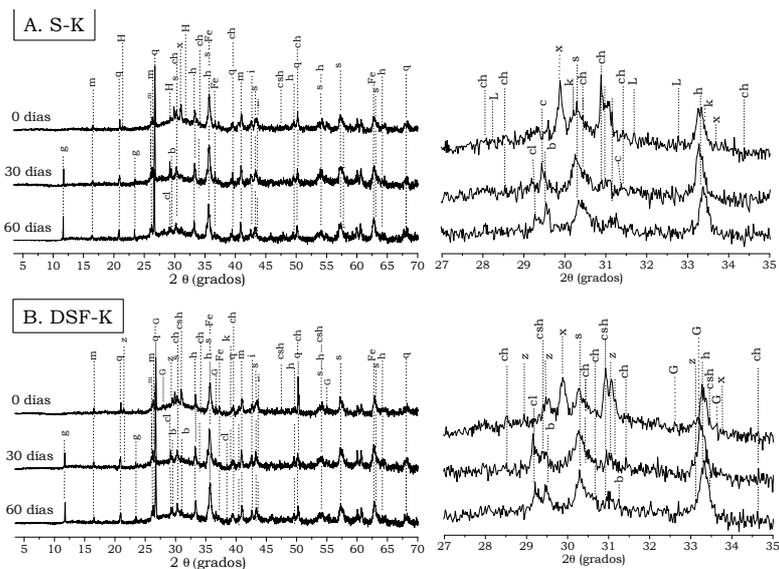
Varios estudios coinciden que sistemas constituidos únicamente con NaOH pueden exhibir un mejor comportamiento y mayor resistencia al ataque ácido en comparación con sus correspondientes sistemas activas con silicatos solubles [77, 80-81]. Esto puede ser atribuido a la formación de un gel con un mayor grado de amorficidad, la cual presenta una mayor susceptibilidad como consecuencia de la presencia de más sitios activos sobre la superficie del gel de aluminosilicato.

Estudios Microestructurales

En la Figura 9.22 y se aprecia los difractogramas de cada uno de los sistemas en estudio antes y después de haber sido inmersos en la solución de NH_4Cl durante 60 días.

Los resultados revelan claramente que para todas las pastas en estudio, las fases cristalinas previamente identificados en la ceniza volante (tales como: mullita, cuarzo, magnetita, hematita, spinelas de ferrita y silicato de hierro) y que a su vez no fueron

disueltos durante su activación, no sufren ningún tipo de alteración por efecto de la exposición a este medio ácido.

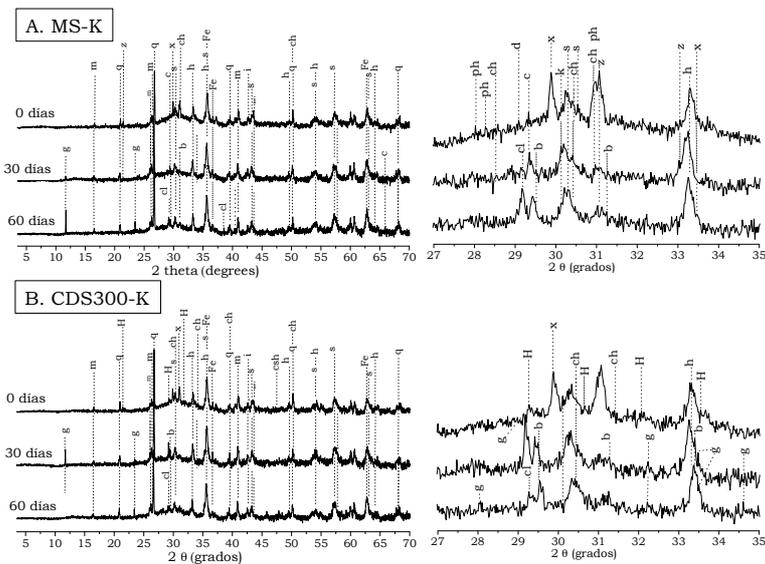


q: cuarzo; m: mullita; h: hematita; i: silicato de hierro; Fe: magnetita; s: Spinelas de ferrita; c: calcita; ch: chabacita-K; L: litosita; k: K-cymirita; z: Zeolita tipo Z; CSH: Silicato cálcico hidratado; G: gismondina; ph: filipsita; H: hidrodeydalita; x: KASH; b: burschilita; cl: hidrophilita; g: Cloroaluminatos de calcio hidratado.

Figura 9.22 Difracción de rayos X en pastas geopoliméricas producidas con S-K y DSFK.

En la Figura 9.22 se muestra la magnificación en el rango 2θ comprendido entre 27 y 35 grados, donde se aprecia que a diferencia de lo comentado anteriormente para las fases cristalinas de la ceniza volante, los productos debidos al proceso de geopolimerización si sufren una alteración después de que las pastas sean inmersas en la solución de NH_4Cl . El silico-aluminato

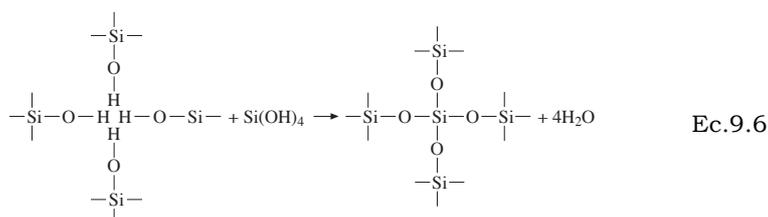
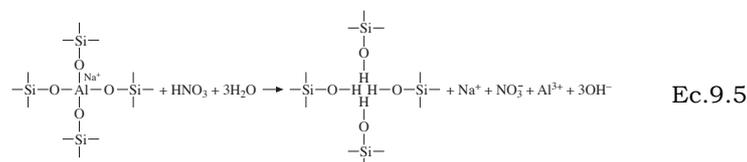
de potasio hidratado (KASH; PDF #00-018-0988) formado en cada uno de los geopolímeros es atacado después de 30 días de inmersión. Así mismo, otros picos correspondientes a productos de naturaleza zeolítica (tales como, K-chabacita, litosita, K-cymrita, zeolita tipo Z, philipsita, hydrodeidalita y gismondina), así como el silicato cálcico hidratado (C-S-H) identificado en DSF-K disminuyen sus intensidades progresivamente con el incremento en el tiempo de inmersión. Para algunos casos fue posible identificar calcita (CaCO_3 ; PDF# 00-004-0637) y butschilita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; PDF# 00-025-0031) como consecuencia de la posible carbonatación de la muestra durante su almacenamiento y/o manipulación.



q: cuarzo; m: mullita; h: hematita; i: silicato de hierro; Fe: magnetita; s: Spins de ferrita; c: calcita; ch: chabacita-K; L: litosita; k: K-cymirita; z: Zeolita tipo Z; CSH: Silicato cálcico hidratado; G: gismondina; ph: filipsita; H: hidrodeydalita; x: KASH; b: burschilita; cl: hidrophilita; g: Cloroaluminatos de calcio hidratado.

Figura 9.23 Difracción de rayos X en pastas geopoliméricas producidas con MS-K y CSD300-K.

La desaparición de los picos correspondientes a productos zeolíticos con el tiempo sugiere que el mecanismo de interacción entre los productos de reacción del geopolímero con el medio ácido produce un reemplazo de cationes intercambiables (en este caso K^+) con o iones hidronio (H_3O^+). Este es un tipo de deterioro característico en este tipo de sistemas cuando son expuestos a medios con una alta concentración de ácidos [83-85, 93]. Bakharev [80] también reporta un deterioro en muestras de ceniza volante activada inmersas en ácido acético ($pH=2,4$) y sulfúrico ($pH=0,8$) como consecuencia de la despolimerización del gel de aluminosilicato junto con la liberación de ácido silícico, sustitución de los cationes Na^+ y K^+ por iones de H_3O^+ , así como dealuminación de la estructura. Así mismo, se identificó la condensación de especies de sílice y zeolitas, las cuales en algunos casos conducen a pérdidas significativas en la resistencia. Por su parte, la exposición del geopolímero a ácidos fuertes (tales como H_2SO_4 o HCl) conduce al ataque directo del gel de aluminosilicato y dealuminación (lixiviación o extracción del Al de la estructura). Éste ataque resulta por la rotura de los enlaces Si-O-Al y por tanto se produce un incremento de las especies Si-OH y Al-OH en el geopolímero, así como un aumento en el contenido de iones de ácido silícico y dímeros en la solución (o la posible precipitación de gel de sílice), y por tanto se registra una mayor pérdida de masa del material [78-80, 93]. El proceso de dealuminación conduce a un incremento en la relación Si/Al así como a la longitud de las cadenas del gel [80]. De esta manera Allahverdi y Skavara [94] proponen un mecanismo basado en dos etapas durante el proceso de intercambio catiónico y de dealuminación (ecuación 9.5 y 9.6, respectivamente) del gel de aluminosilicato cuando es expuesto a una solución de ácido nítrico.



Adicionalmente al intercambio catiónico promovido por el ataque ácido puede ser identificado mediante la desaparición de las fases zeolíticas en los difractogramas de la Figura 9.22; a demás se observa la formación de nuevas fases, especialmente en aquellos sistemas constituidos con los activadores alcalinos alternativos. Al respecto se observa la formación de compuestos cloro-aluminatos de calcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; PDF# 310245) con la posible sustitución de Si o Ca por Al, así como hidrophilita (CaCl_2 ; PDF# 00-024-0223) como subproductos del ataque ácido. Los picos característicos de estos sub-productos exhibieron un incremento en sus intensidades con el aumento en el tiempo de inmersión.

En la Figura 9.24 se aprecia los resultados de termogravimetría de las pastas antes y después de haber sido inmersas en la solución ácida. Las curvas DTG de las muestras sin ataque ácido exhiben un pico a ~ 820 °C atribuido a la posible carbonatación de la muestras durante su manipulación y almacenamiento. Independientemente del tipo de activador empleado se aprecia un incremento en la pérdida total de peso por efecto de la inmersión en la solución del NH_4Cl . Con base en la curvas DTG este

incremento en pérdida de peso se desarrolla entre 100 y 300°C, así como la aparición de un hombro a ~300°C como consecuencia de la pérdida de agua interlaminar de los compuestos de cloroaluminatos formados durante el ataque ácido.

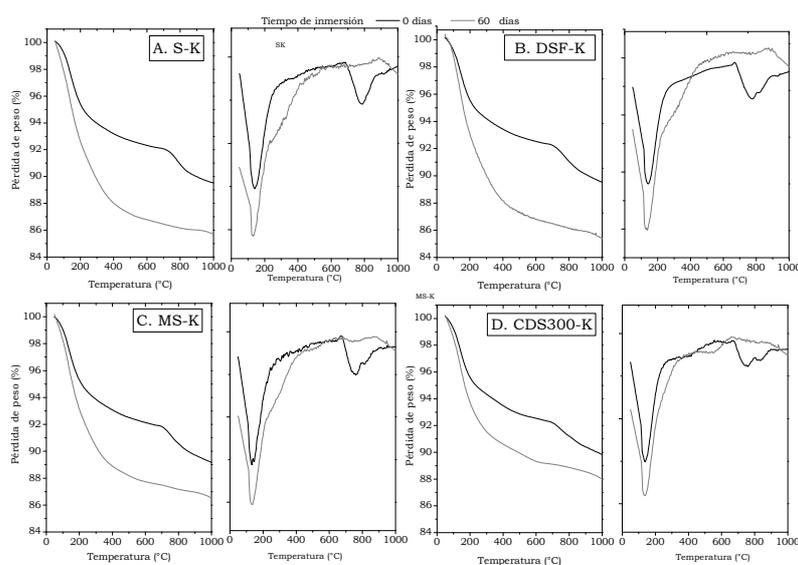


Figura 9.24 Termogravimetría de pastas geopoliméricas producidas con diferentes tipos de activador alcalino e inmersas en cloruro amónico.

En la Figura 9.25 se aprecia las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido en pastas expuestas durante 60 días al ataque ácido. Estas imágenes revelan la aparición de un microfisuramiento de la matriz geopolimérica, especialmente en las zonas más cercanas a los extremos de la probeta. Este fisuramiento es ocasionado como consecuencia del proceso de lixiviación de los cationes cuya carga es compensada por los iones de la solución H^+ y H_3O^+ , así como un ataque electrofílico de los protones ácidos sobre los enlaces Si-O-Al promoviendo así la extracción de aluminio de la estructura del gel (Ec 9.5 y 9.6) [95].

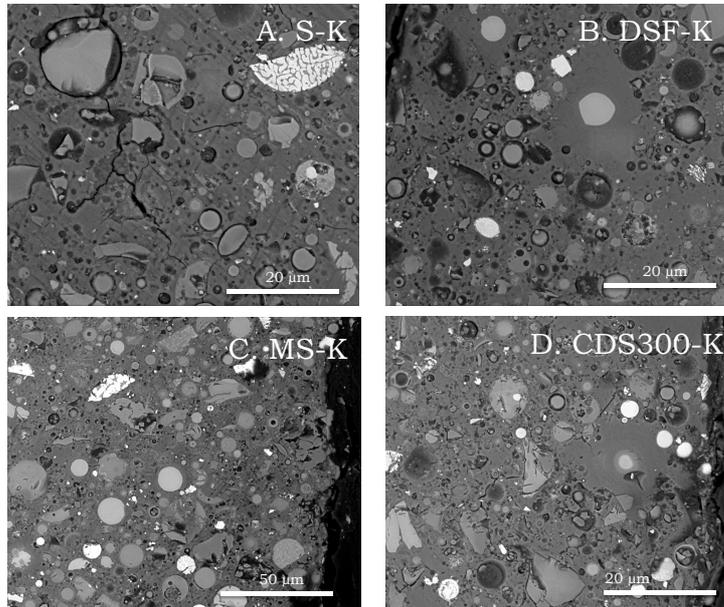


Figura 9.25 Micrografías de electrones retrodispersados en pastas de ceniza volante después de ser inmersas en una solución de NH_4Cl por 60 días.

El contenido atómico de potasio identificado mediante EDS fue para todos los casos e independientemente del tipo de activador empleado inferior a la unidad (Figura 9.26). Este valor es significativamente inferior al encontrado anteriormente en pastas sin ataque químico, el cual es de aproximadamente un $\sim 10\%$ (Figura 9.15). Por otra parte, es posible apreciar un perfil de concentración de Cl con una concentración máxima del $\sim 2\text{-}3\%$ en las áreas externas de la muestra y valores entre $\sim 0,4 - 0,9\%$ en el gel del interior del espécimen.

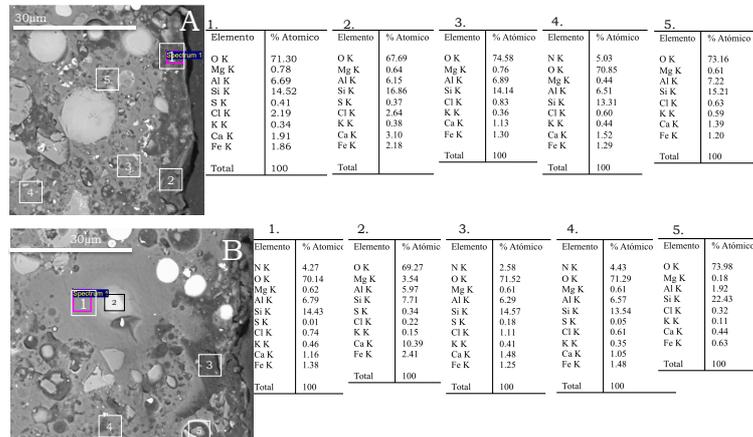


Figura 9.26 SEM/EDS en la pastas CDS300-K después de haber sido inmersas en una solución de NH_4Cl por 60 días.

Con base en el contenido de Ca presente en la ceniza volante (~11%, Tabla 4.5) y su intervención en las reacciones de geopolimerización, así como los resultados encontrados mediante XRD indican que la solución de cloruro amónico ataca principalmente aquellos productos de reacción basados en Ca para la formación de CaCl_2 (hidrophilita), entre otros compuestos.

Con los resultados encontrados en la presente tesis, nuevamente se resalta las interesantes propiedades que exhiben los geopolímeros debido a su elevada resistencia, cuando son expuestos a una solución de cloruro amónico, así como sus propiedades mecánicas elevadas y permeabilidad reducida, cuando es comparado con sistemas tradicionales de OPC o incluso con sistemas binarios OPC/SF. Igualmente es de destacar, que la utilización de activadores alcalinos alternativos contribuye a un incremento significativo en las resistencias mecánicas y a un ligero mejoramiento en las propiedades de durabilidad.

9.6 CONCLUSIONES

Mediante la optimización de parámetros de diseño, síntesis de la ceniza volante empleada en la presente tesis y utilización de activadores alternativos basados en diferentes fuentes de SiO₂ fue posible producir sistemas geopoliméricos de resistencias mecánicas elevadas y de permeabilidades reducidas.

La demanda de agua y porosidades de las muestras preparadas con los activadores basados en nano-silice (CDS-300) son más bajas que para el caso de los sistemas con los activadores de silicato comercial (S-Na y S-K), lo cual es atribuido al ligero retraso en la liberación de silice de las partículas sólidas de nano-silice, las cuales pueden permanecer en suspensión en la solución durante la reacción a tempranas edades y después pueden liberar la silice para intervenir en el proceso de reacción.

Las fases cristalinas de naturaleza zeolíticas formadas difieren ligeramente entre los activadores tradicionales y los derivados de las fuentes alternativas de silice, revelando nuevamente las diferencias en la silice liberada entre los activadores evaluados.

El análisis microestructural muestra que la gel geopolimérica es más compacta y fuertemente enlazada con las partículas parcialmente sin reaccionar de la ceniza volante en los sistemas constituidos con los activadores de nano-silice, consistente con la reducida porosidad exhibida por estos materiales.

La obtención de materiales de menor permeabilidad mediante la utilización de activadores alternativos permite obtener materiales con mejores propiedades de durabilidad con una mayor estabilidad química y física cuando son expuestos a ambientes agresivos. La inmersión de los sistemas geopolimérico evaluados en una solución de cloruro amónico condujo a una disminución del desempeño mecánico de hasta un 25% como consecuencia de la lixiviación de los cationes alcalinos del gel, así como la

disolución de las fases ricas en calcio para la posterior precipitación de nuevos productos de naturaleza cristalina.

9.7 BIBLIOGRAFÍA

1. van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. 1999. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial in Engineering and Chemical Research*, 38(10): 3932-3941,
2. Phair, J.W., van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Mineral Engineering*. 14(3): 289 – 304.
3. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35: 1984 – 1992.
4. Yang, K.-H., Song, J.-K., Ashour, A.F., Lee, E.-T. 2008. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials*. 22(9): 1981-1989.
5. Yang, K.-H., Song, J.-K. 2009. Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 21: 119-127
6. Hajimohammadi, A., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2009. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. *Industrial Engineering Chemical Research*. 47(23): 9396-9405.
7. Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M. van Deventer, J.S.J. 2007. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surface A*. 292(1): 8-20.

8. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M. 2006. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción*. 56(281): 51-56.
9. Provis, J.L. 2009. Activating solution chemistry for geopolymers. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK.
10. McCormick, A.V., Bell, T. 1989. The solution chemistry of zeolite precursors. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 31:97-127.
11. Witherspoon, R., Wang, H., Aravinthan, T., Omar, T. 2009. Energy and emissions analysis of fly ash based geopolymers. *Proceedings of SSEE 2009 International Conference*. Melbourne, Australia. 2009.
12. Tempest, B., Sanusi, O., Gergely, J., Ogunro, V., Weggel, D. 2009. Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete. *Proceedings of the 2009 World of Coal Ash (WOCA) conference*. Lexington, KY, USA. 2009.
13. McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay J., van Riessen, A., Corder, G.D. 2011. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *Journal of Cleaner Production*. 19(9-10): 1080-1090.
14. Deabriges, J. 1982. Process for the manufacture of sodium silicate. United States Patent 4,336,235.
15. Fawer, M., Concannon, M., Rieber, W. 1999. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. *International Journal of Life Cycle Assessment*. 4(4): 207-212.
16. Živica, V. 2004. High effective silica fume alkali activator. *Bulletin of Materials Science*. 27(2): 179-182.

17. Živica, V. 2006. Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cement and Concrete Composite*. 28(1): 21–25.
18. Rouseková, I., Bajza, A., Živica V. 1997. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cement and Concrete Research*. 27(12):1825-182
19. Rodríguez, E. 2008. Effect of Si/Al/Na/Ca ratio in geopolymeric materials based on metakaolin. Master Thesis. Universidad del Valle. Cali, Colombia..
20. Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Mejía de Gutierrez, R., Provis, J.L., Delvasto, S. 2012. Activation of Metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste and Biomass Valorization*. 3(1):99-108.
21. Detphan, S., Chindaprasirt, P. 2009. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. *International Journal of Minerals Metallic Materials*. 16(6): 720-12
22. Bernal, S., Mejía de Gutiérrez, R., Rodríguez, E., Esguerra, J. 2008. Behaviour at elevated temperatures of sustainable cement based on an industrial by-product using alkali silica fume activator. In: *Proceedings of the 23rd International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphia, USA (20
23. Criado, M., Fernández-Jiménez, A., de la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Palomo, A. 2007. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*. 37:71–679
24. Hajimohammadi, A., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2011. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. *Cement and Concrete Research* 41(3):210–216.
25. Salas, A., Delvasto, S., Mejía de Gutierrez, R., Lange, D. 2009. Comparison of two process for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research*. 39(9):773-778

26. Rangan, B.V. Engineering properties of geopolymer concrete. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. (Eds.) Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications, Woodhead Publishing, Abingdon UK.
27. Duxson, P., Lukey, G.C., Separovic, F., van Deventer, J.S.J. 2005. Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Ind. Engineer Chemistry Research*. 44:832-839
28. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J. 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269:47-58.
29. Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J., Rangan, B.V. 2004. Brief review of development of geopolymer concrete. Invited Paper, George Hoff Symposium, ACI, Las Vegas, USA.
30. Bahlmann, E.K.F., Harris, R.K., Rockcliffe, J.W., Smith, E.G. 1997. Silicon-29 NMR self-diffusion and chemical-exchange studies of concentrated sodium silicate solutions. *Journal of Chemical Society Faraday Transitions*. 93:93-98.
31. van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P. 2011. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Minerals Engineering*.
32. Hardjito, D., Rangan, B.V. 2005. Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete, Research Report GC1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, available at espace@curtin.
33. Wallah, S.E., Rangan, B.V. 2006. Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long-Term Properties, Research Report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, available at espace@curtin.

34. Sumajouw, M.D.J., Rangan, B.V. 2006. Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Reinforced Beams and Columns, Research Report GC3, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, available at espace@curtin.
35. Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M. and Van Deventer, J. S. J. 2007. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 292:8-20.
36. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. and Criado, M. 2006. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción*, 56:51-65.
37. Phair, J.W., van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Minerals Engineering*. 14:289 - 304.
38. Steveson, M., Sagoe-Crentsil, K. 2005. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of Materials Science* 40:2023 - 2036.
39. Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro L. 2003. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resource Conservation Recycling*. 40:27-38.
40. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J. 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects* 269:47-58.
41. Xu, H., van Deventer, J.S.J. 2000 The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59(3):247-266.

42. Hewlett P.C. 1998. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Ed. Elsevier, Oxford, UK.
43. Duxson, P., Provis, J.L. 2008. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of American Ceramics Society*. 91(12):3864-3869.
44. Xu, H., van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C. 2001. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Industrial Engineering Chemical Research*. 40(17):3749-3756
45. Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., Separovic, F., Gan, Z.H. 2006. ³⁹K NMR of free potassium in geopolymers. *Industrial of Engineering Chemistry Research*. 45(26):9208-9210.
46. Diamond, S. 2000. An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. 30:1517-1525.
47. Washburn, E.W. 1921. Note on method of determining the distribution of pore sizes in porous materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 7(4):115-116.
48. Puertas, F., Palacio, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J. 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of The European Ceramics Society*. 31(12):2043-2056.
49. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35:1984-1992.
50. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2005. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials* 86: 207-214.
51. Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2008. Activación alcalina de cenizas volantes. Relación enre el

- desarrollo macánico resistente y la composición química de la ceniza. *Materiales de Construcción* 58(291):35-52.
52. Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. 2007. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. *Fuel*. 86:315-322.
 53. Lloyd, R.R. 2009. Accelerated ageing of geopolymers. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK. 2009.
 54. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A. 1995. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*. 74(8):1226-1231.
 55. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A. 1997. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*. 76(8):1226-1231.
 56. Kohoutková, M., Kloukova, A., Maixner, J., Mrázová, M. 2007. Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analysis. *Ceramics Silikaty*. 51(1):9-14.
 57. Barrer, R.M., Baynham, J.W. 1956. The hydrothermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic potassium aluminosilicates. *Journal of Chemistry Society*. 2882-2891.
 58. Duxson, P., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2006. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *Journal of Non-Crystal Solids*. 352:5541-5555.
 59. Duxson, P., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2007. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development. *Journal of Non-Crystal Solids*. 353:2186-2200.
 60. Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Mejía de Gutiérrez, R., Gordillo, M., Provis, J.L. 2011. Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal of Materials Science*.

61. Duxson, P., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2007. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C. *Journal of Materials Science*. 42:3044-3054.
62. Oh, J.E., Monteiro, P.J.M., Jun, S.S., Choi, S., Clark, S.M. 2010. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 40:189-196.
63. Sticher, H. 1974. Thermal analysis of synthetic (near-chabazite) zeolites with different Si/Al ratios. *Thermochemical Acta*. 10: 305-311.
64. Stakebake, J.L. 1984. Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites. Part 1. Thermal outgassing properties. *Journal of Colloid Interface Science*. 99(1): 41-49.
65. Mishin, I.V., Piloyan, G.A., Klyachko-Gurvich, A.L., Rubinshtein, A.M. 1973. Study of decationized and dealuminized mordenites by the differential-thermal analysis method and measurement of water vapour absorption. *Russian Chemical Bulletin*. 22(6): 1298-1300.
66. Chandwadkar, A.J., Kulkarni, S.B. 1980. Thermal behaviour of modified faujasites. *Journal of Thermal Analysis*. 19: 313-320.
67. Kutchko, B.G., Kim, A.G. 2006. Fly ash characterization by SEM-EDS. *Fuel*.85:2537-2544.
68. Xue, Q.-F., Lu, S.-G. 2008. Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis. *Journal of Zhejiang University Science A*. 9(11): 1595-1600.
69. Zyryanov, V.V., Petrov, S.A., Matvienko, A.A. 2011. Characterization of spinel and magnetospheres of coal fly ashes collected in power plants in the former USSR. *Fuel*. 90:486-492.
70. Lloyd, R.R., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. 2009. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer

- cements. 1: Remnant fly ash particles. *Journal of Materials Science*. 44: 608-619.
71. Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H., Sulikowski, B. 2006. Conversion of rice husk ash to zeolite beta . *Waste Management* 26:1173-1179 .
 72. Wang, H.P., Lin, K.S., Huan, Y.J., Li, M.C., Tsaur, L.K., 1998. Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*. 58:147-152.
 73. Ramli, Z., Bahruji, H. 2003. Synthesis Of ZSM-5 Type zeolite using crystalline silica of rice husk ash. *Malaysian Journal of Chemist*. 5:48-55.
 74. Chareonpanich M, Namto T, Kongkachuichay P. y Limtrakul J. 2004. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. *Fuel Processing Technology*. 85, pp1623 - 1634.
 75. Gomes, S., François, M. 2000. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM and ²⁹Si MAS NMR. *Cement and Concrete Research*. 30:175-181.
 76. Rostami, H, Brendley, W. 2003. Alkali Ash Material: A Novel Fly Ash-Based Cement. *Environmental Science and Technology*. 37(15):3454-3457.
 77. Fernandez-Jimenez, A, García-Lodeiro, I., Palomo, A. 2007. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*. 42(9):3055-65.
 78. Bakharev, T. 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 35:658-670.
 79. Lloyd, R., Provis, J., van Deventer, J.S.J. 2012. Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion Rate. *Materials and Structures*. 45(1-2):1-14. DOI 10.1617/s11527-011-9744-7.
 80. Bakharev, T. 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research* 35:658-670.

81. Allahverdi, A., Škvára, F. 2005. Sulfuric Acid Attack on Hardened Paste of Geopolymers Cements part 1. Mechanism of Corrosion at Relatively High Concentrations. *Ceramics Silikáty* 49(4):225-229.
82. Hewayde, E., Nehdi, M., Allouche, E., Nakhla, G. 2006. Effect of geopolymer cement on microstructure, compressive strength and sulphuric acid resistance of concrete. *Magazine of Concrete Research*. 58(5):321-31.
83. Shi, C., Stegemann, J.A. 2000. Acid corrosion of different cementing materials. *Cement and Concrete Research* 30:803-808.
84. Shi, C. 2003. Corrosion resistance of alkali-activated slag Cement. *Advances in Cement Research*. 15(2):77-81
85. Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B. 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research* 33:1607- 1611.
86. Zhang, Y., Sun, W. 2006. Fly ash based geopolymer concrete. *Indian Concrete Journal*. 80(1):20-24.
87. Zhang, Y., Sun, W., Zhou X., Li, Z., Eddie Ch.Ch. 2008. Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated fly ash and PVA fiber. *Construction and Building Materials*. 22(3):370-383.
88. Škvára, F., Jílek, T., Kopecký, L. 2005. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics – Silikáty* 49(3):195-204.
89. Kmnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V. 2007. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *Journal of Materials Science*. 42:3073-3082.
90. Liu, M., Wang, Y. 2012. Damage constitutive of fly ash concrete under freeze-thaw cycles. *Journal of Materials in Civil Engineering*. Article Impress. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000491

91. Ly, L., Vance, E.R., Perera, D.S., Aly, Z., Olufson K. 2007. Leaching of geopolymers in deionized water. *Advance in Materials and Materials Processes J.* 8:236-247.
92. Aly, Z., Vance, E.R., Perera, D.S. Aqueous dissolution of sodium aluminosilicato geopolymers derived from metakaolin. *Journal of Nuclear Materials.* 424(1-3):164-170.
93. Fernández-Jiménez, A. Palomo, A. 2009. Chemical durability of geopolymers. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK.
94. Allahverdi A., Skvara F. 2001. Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements. *Ceramics-Silikaty.* 45(4):143-149.
95. Allahverdi, A., Škvára, F. 2006. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymers cements. Part 2. Corrosion mechanism at mild and relatively low concentrations. *Ceramics Silikáty* 50(1):1- 4.

Capítulo 10

Conclusiones Generales

Se ha desarrollado la aplicación de un tratamiento de ultrasonido de frecuencia alta a una dispersión acuosa de humo de sílice, el cual conduce a un cambio significativo en la distribución de tamaño de partícula mediante la dispersión de las partículas de humo de sílice (desaglomeración) y obtención de un volumen elevado de partículas con tamaños inferiores a una micra. Este material exhibe una reactividad puzolánica mayor como consecuencia de un incremento significativo en la superficie específica.

A pesar de que la energía aplicada durante el tratamiento de sonicación conduce a la desaglomeración de las partículas de SiO_2 , su eficacia depende del grado de densificación del material, el cual está relacionado directamente con el origen de la fuente y el tipo de humo de sílice.

El humo de sílice en sistemas de cemento Pórtland después de haber sido sometido a un tratamiento de sonicación bajo condiciones óptimas exhibe una reactividad mayor con la portlandita para la formación de geles de silicato cálcico hidratado (C-S-H) con un mayor grado de reticulación y de cadenas más largas, comparado con el humo de sílice en su estado densificado (DSF). Este incremento en la reactividad y obtención de estructuras más densas y estables conduce

Erich Rodríguez

a un incremento en las resistencias mecánicas de los morteros que lo contienen, así como una reducción de la permeabilidad y refinamiento de la red de poros. De esta manera, morteros constituidos con humo de sílice sonicado (SSF) presentan resistencias a compresión hasta un 21% mayor en comparación con aquellos constituidos con DSF. Estos hechos sugieren que la utilización de humo de sílice sonicado podría reducir la cantidad de adición mineral requerida para lograr un desempeño específico, con la ventaja adicional de la formación de una estructura más densa y una potencial mejora en las propiedades de durabilidad.

El refinamiento de la red porosa del material conduce a un incremento en la resistencia en el ingreso de agentes agresivos y por tanto mayor resistencia de ataques por degradación física o química. La exposición a ciclos de hielo-deshielo de estos materiales condujo a un mayor deterioro a nivel superficial, sin embargo su desempeño mecánico fue significativamente mejor, comparado con aquellos sistemas constituidos con DSF. Por otra parte, la inmersión de los morteros constituidos con humo de sílice densificado en una solución de NH_4Cl 1M condujo a una reducción de la resistencia a compresión de hasta un 70%, valor significativamente mayor frente a la reducción reportada por los morteros constituidos con humo de sílice sonicado (la cual fue de un 53%). Esto es debido a que la incorporación de adiciones de elevada reactividad, como es el caso del SSF, contribuye a un incremento de la resistencia del ataque químico como consecuencia de la reducción en el ingreso del agente agresivo por su reducida porosidad y la presencia de productos de mayor estabilidad química.

La eficacia de las soluciones coloidales de nano- SiO_2 como adiciones puzolánicas en sistemas tradicionales de cemento Pórtland fue inferior en comparación a lo encontrado por parte del SSF. A pesar de que la nano- SiO_2 presenta una mayor superficie específica y por tanto una mayor reactividad, la elevada alcalinidad del medio altera los valores de potencial Z conduciendo a la formación de clusters que posteriormente afectan negativamente a la trabajabilidad de la mezcla de cemento en estado fresco, impidiendo la producción de materiales con un desempeño mecánico elevado. Este efecto es más significativo

Erich Rodríguez

con el incremento en el contenido de nano-SiO₂ adicionado al sistema.

Se ha logrado la optimizar la sonicación del material a partir de una sonda semi-industrial. Esta optimización del tratamiento de ultrasonidos logró identificar los parámetros más relevantes que permiten obtener un mayor control del proceso, así como la obtención de materiales con un grado de dispersión significativamente mejor. De esta manera, valores de presión y potencia elevados, bajas relaciones (humo de sílice)/H₂O y bajos volúmenes de material a sonicar contribuyen a la obtención de la máxima eficacia del tratamiento con la posible obtención de volúmenes de partículas sub-micrométricas incluso mayores al 50%. No obstante, se debe llevar a cabo un estricto control de las variables del proceso con el fin de evitar las pérdidas de agua por evaporación, lo cual podría alterar los valores de agua/conglomerante previamente definidos en el diseño del material.

Se ha observado una mejora en el uso de SSF cuando es incorporado en hormigones convencionales y de altas prestaciones sobre todo con porcentajes de adición mayores al 10%. Además, la zona de transición exhibe productos de hidratación con relaciones Si/Ca mayores, los cuales pueden contribuir a una densificación de la interfase y con ello a una mejora en las propiedades de durabilidad.

Sobre sistemas de activación alcalina de cenizas volantes: La aplicación de tratamientos mecánicos a la ceniza volante para su uso como precursor de aluminosilicatos en geopolímeros, conduce a la obtención de morteros con mejor desempeño mecánico respecto a la ceniza original sin tratamiento mecánico, como consecuencia de su elevada superficie específica y por tanto un aumento en el grado de reactividad. Así mismo el ajuste de los parámetro de dosificación y activación de la ceniza volante permitió obtener materiales de elevado desempeño con resistencias a compresión superiores a los 90 MPa con 48 horas de curado. La utilización de activadores alcalinos basados en una solución de silicato permite obtener materiales hasta un 64% más resistentes frente aquellos constituidos únicamente con NaOH. No obstante, un exceso en el contenido de SiO₂ acelera las reacciones de geopolimerización afectando la trabajabilidad de las mezclas en estado

fresco y por tanto una reducción significativa en las resistencias mecánicas.

La utilización de diferentes fuentes de sílice, tales como DSF, micro-SiO₂, nano-SiO₂ y ceniza de cascarilla de arroz en una solución caustica y su posterior mezcla con la ceniza volante permitió obtener materiales con características cementantes. Esto resalta el potencial de estas fuentes de sílice para ser empleadas en la producción de activadores alcalinos alternativos. Los sistemas de activación alcalina producidos con estos activadores alternativos exhiben un elevado grado de reacción, aunque con resistencias mecánicas similares y en algunos casos superiores que los conglomerantes de referencia producidos con los silicatos comerciales de sodio/potasio y activados bajo las mismas condiciones (ceniza volante, concentración de M₂O y relación SiO₂/M₂O).

La incorporación de los diferentes activadores evaluados no alteró las fases cristalinas de la ceniza volante previamente identificadas mediante XRD. Como productos de reacción se identificaron productos de naturaleza zeolítica con diferente estructura en función del tipo de activador empleado, así como la presencia de un gel de aluminosilicato hidratado. El análisis microestructural muestra que la gel geopolimérica es más compacta y fuertemente enlazada con las partículas parcialmente sin reaccionar de la ceniza volante en los sistemas constituidos con los activadores de nano-sílice, consistente con la reducida porosidad exhibida por estos materiales.

A pesar de que el grado de reacción de los sistemas constituidos con los activadores alternativos es en algunos casos ligeramente inferior frente a los activadores tradicionales de silicato, su reducida demanda de agua para obtener trabajabilidades aceptables le otorgan la posibilidad de obtener materiales con mejores resistencias mecánicas y permeabilidades reducidas. Esto le confiere a este tipo de materiales un gran interés desde el punto de vista de durabilidad, ya que pueden exhibir una mayor estabilidad cuando son expuestos a medios agresivos. La exposición de estos materiales a ciclos de hielo/deshielo no afecta significativamente su desempeño mecánico, siendo los

valores de resistencia a compresión considerablemente mayores a los observados por parte de los sistemas tradicionales de cemento Pórtland. Por otra parte, la resistencia química de los la materiales geopoliméricos al ser expuestos en una solución de NH_4Cl 1M fue similar independientemente del tipo de activador empleado, identificando pérdidas de resistencia de hasta un 25% después de 90 días de exposición. Este decremento en la resistencia fue atribuido a la disolución de las fases zeolíticas formadas durante la geopolimerización y disolución de los productos ricos en calcio para la posterior precipitación de cristales de cloroaluminatos de calcio.

Futuras líneas de Investigación:

Los resultados mostrados en la presente tesis justifican la motivación de continuar estudiando el grado de dispersión del humo de sílice en hormigones. Es interesante determinar el efecto del tipo de amasado, particularmente con tiempos de producción y equipos empleados sobre el grado de dispersión de las micro-partículas de SiO_2 y como esto contribuye en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón. La utilización de amasadoras con velocidades altas de mezclado puede contribuir positivamente en una mejora de la desaglomeración de las partículas de humo de sílice. Los resultados encontrados también resaltan el gran potencial de los activadores alternativos, especialmente por las propiedades mecánicas y de durabilidad obtenidas, así como la mejora en la trabajabilidad de las amasadas en estado fresco cuando se emplea nano-sílice e hidróxido de potasio. Es interesante por una parte evaluar la aplicación a estos activadores algunos tratamientos que permitan acelerar y aumentar la disolución de la sílice reactiva en el medio y por otra parte evaluar si este tipo de comportamientos se pueden observar de igual manera en otro tipo de sistemas basados en diferentes precursores, tales como escorias siderúrgicas, metacaolín u otro tipo de minerales silicoaluminosos. Así mismo, la obtención de materiales con una mejor trabajabilidad puede contribuir positivamente en los procesos de producción de hormigones. Es importante llevar a cabo diferentes estudios relacionados con la durabilidad de hormigones basados en este tipo de conglomerantes para contribuir con el enriquecimiento del

entendimiento de los procesos de degradación de los sistemas de activación alcalina y estandarización de las pruebas de durabilidad con el propósito de fomentar e incrementar su aplicación en la industria de la construcción.

ANEJO 1

Propiedades Mecánicas de Morteros de Ceniza Volante Activada Alcalinamente

*II Simposio de Aprovechamiento de Residuos Agro-industriales como
fuente sostenible de Materiales de Construcción. Valencia, España ISBN
978-84-8364-614-5*

PROPIEDADES MECÁNICAS DE MORTEROS DE CENIZA VOLANTE ACTIVADA ALCALINAMENTE

E. Rodríguez¹, L. Soriano¹, J. Monzo¹, J. Payá¹ y M.V. Borrachero¹.

*¹Instituto Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón ICITECH, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n
46022 Valencia, España erichdavidrodriguez@gmail.com, lousomar@upvnet.upv.es, jmmonzo@cst.upv.es, jipaya@cst.upv.es,
vborrachero@cst.upv.es*

RESUMEN

En este trabajo, se evalúa el comportamiento mecánico de morteros geopoliméricos, obtenidos a partir de una ceniza volante (CV) de clase F, que es sometida previamente a una molienda para incrementar su reactividad. En este sentido, se estudió la eficiencia de diferentes fuentes de SiO₂ para la obtención de activadores alcalinos alternativos como humo de sílice o nanosílice y la modificación de algunos parámetros de dosificación, tales como el contenido de agua y la incorporación de una fuente extra de calcio. Los resultados obtenidos muestran que la utilización de fuentes alternativas de sílice, junto con un ajuste de los parámetros de dosificación, tales como el contenido en agua o el tipo del activador alcalino, permite alcanzar comportamientos similares a los obtenidos en los sistemas constituidos con silicato de sodio, activador que ha sido usado con éxito en la geopolimerización de diferentes fuentes de aluminosilicato. Por último, la incorporación de una pequeña fracción de Ca(OH)₂ al sistema geopolimérico contribuye a un incremento en el comportamiento mecánico del material, en especial en aquellos sistemas que están fabricados con las fuentes de SiO₂ alternativas, logrando resistencias de hasta 105 MPa a 48 horas de curado y 65°C. De manera general, los resultados vislumbran el gran potencial que tienen estos materiales para su posible aplicación como sustituto del cemento Portland en estructuras simples.

ABSTRACT

In this paper, the mechanical behaviour of geopolymeric mortars, obtained from a class F fly ash (CV) which is previously subjected to a milling process to increase its reactivity, were analyzed. In this regard, the efficiency of different sources of SiO₂ is studied to obtain alternative activators, such as silica fume or nano-silica and modification of dosing parameters, such as water content, the effect of alkaline ion nature, and the addition of an extra source of calcium. The results show that the use of alternative sources of silica, along with an adjustment of the dosage parameters, such as water content, can achieve similar behaviour to those obtained in systems formed with sodium silicate, activator that has been used successfully with the geopolymerization process for different sources of aluminosilicate. Finally, the addition of a small fraction of Ca(OH)₂ to geopolymeric mixture contributes to an increase in the mechanical behaviour of materials, especially in those systems that alternative sources of SiO₂ have been made, achieving up to 105 MPa strength to 48 hours of curing and 65 °C temperature. In general, the results suggested the great potential of these materials for possible application as a substitute for Portland cement in simple structures.

Palabras Clave (Keywords): *geopolymer, silica fume, nanosilica, mechanical strength.*

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de activación alcalina han atraído la atención de la comunidad científica debido a su buen desempeño mecánico y prolongada vida útil, siendo potencialmente útiles para su aplicación en algunas aplicaciones de la ingeniería de la construcción y posible sustituto del cemento Portland. La naturaleza y características fisicoquímicas de las materias primas empleadas en la producción de sistemas de activación alcalina tienen un efecto significativo sobre las reacciones que se desarrollan, así como las propiedades mecánicas y de durabilidad que presente el conglomerante (1). Se ha identificado que las características fisicoquímicas de las materias primas, criterios de dosificación y condiciones de curado tienen un efecto significativo sobre las propiedades finales de este tipo de materiales (2, 3). Los activadores más comúnmente empleados son el hidróxido de sodio/potasio y silicato de sodio (1-4). La incorporación de una fuente de sílice al activador alcalino contribuye positivamente con un incremento en el desempeño mecánico del material. En este sentido el silicato de sodio ha sido empleado extensivamente en la producción de estos materiales (5). No obstante, su producción exhibe ciertas desventajas económicas y ambientales debido a que los procesos de obtención involucran un elevado consumo de energía, así como la emisión de un elevado volumen de contaminantes.

El presente artículo tiene por objeto evaluar el efecto de la utilización de diferentes fuentes de sílice en el activador alcalino, así como su optimización a través de un ajuste en algunos criterios de dosificación, tales como el contenido de agua y adición de

II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción. Valencia, noviembre 2010
 hidróxido de Calcio. Se determinó la resistencia a compresión en morteros y se llevo a cabo una caracterización microestructural a través de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEL) en pastas.

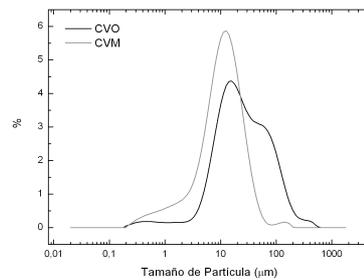
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

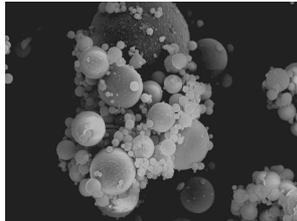
Como fuente primaria se empleó una ceniza volante proveniente de la central Termoeléctrica de Andorra en Teruel, cuya composición química es mostrada en la Tabla 1. El grado de reactividad de la ceniza volante se incrementó a través de un tratamiento de molienda en un molino de alto impacto Mill2 de Gabbrielli, con la utilización 98 cuerpos molidores de alúmina durante un periodo de 40 minutos, en base a resultados previos (Amahjour F. 2000). El tratamiento permitió reducir el tamaño medio de partícula en un 66.5%, así la destrucción de la morfología esférica característica de la ceniza volante, en partículas con un tamaño superior a 10µm, tal como se muestra en la Figura 1.

Tabla 1 Composición Química de la Ceniza Volante

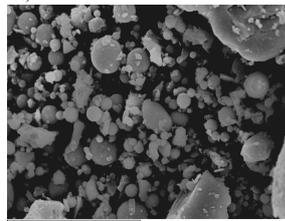
Compuesto	%
SiO ₂	42.78
Al ₂ O ₃	26.49
Fe ₂ O ₃	21.20
CaO	11.37
MgO	1.30
SO ₃	0.51
K ₂ O	1.33
Na ₂ O	0.24
TiO ₂	1.56
P ₂ O ₅	0.34
Pérdida al Fuego (950°C)	1.68



A. Distribución de tamaño de partícula de la ceniza volante original (CVO) y ceniza volante molida (CVM)



Escala 20µm



Escala 20µm

B. Microscopia electrónica de barrido de la ceniza volante original (CV).

C. Microscopia electrónica de barrido de la ceniza volante molida (CVM)

Figura 1 Efecto del tratamiento de molienda sobre la distribución de tamaño de partícula y morfología de la ceniza volante

Como activadores alcalinos se empleó seis soluciones cáusticas basadas en hidróxido de sodio (NaOH) y una fuente de sílice. Las fuentes de sílice empleadas son listadas en la Tabla 2.

Tabla 2 Características de las fuentes de sílice

	<i>Silicato de Sodio (SS)</i>	<i>Humo de Sílice (HSD)</i>	<i>Ceniza Cascarilla de Arroz (CCA)</i>	<i>Nyasil (Ny)</i>	<i>Levasil 100 (L100)</i>	<i>Levasil 300 (L300)</i>
Proveedor	<i>Merck KGaA</i>	<i>Ferroatlantica</i>	--	<i>Nyacol Nano Tech.</i>	<i>HC Starck Empowering High Tech. Materials</i>	<i>HC Starck Empowering High Tech. Materials</i>
Composición Química (%)	28.7 SiO ₂ 8.7 Na ₂ O 62.4 H ₂ O	95 SiO ₂	95 SiO ₂	95 SiO ₂	50.4 SiO ₂ 49.6 H ₂ O	35.7 SiO ₂ 64.3 H ₂ O
Tamaño medio de partícula [4,3] (µm)	--	232.09	15.44	5.436	--	--
Superficie específica (m ² /g)	--	nd	nd	279	100	300
Densidad g/ml	1.27-1.40	nd	--	--	1.37	1.24
Naturaleza	--	Amorfo	Semicrist.	Amorfo	Amorfo	Amorfo
Estado	Líquido	Sólido	Sólido	Sólido	Dispersion Coloidal	Dispersion Coloidal

2.2. Geosíntesis y preparación de los especímenes

Se prepararon seis sistemas de activación alcalina donde se evaluó el efecto de la utilización de diferentes fuentes de sílice en el activador alcalino. Las condiciones de activación para cada sistema es listado en la Tabla 3. La solución de hidróxido de sodio y la fuente de sílice fueron mezcladas en diferentes proporciones para obtener una solución activante con una relación molar SiO₂/Na₂O de 0.8. El contenido de agua libre en cada sistema fue ajustado para lograr una relación a/b comprendida entre 0,32 y 0,20, donde "a" corresponde al agua libre incorporada y el agua contenida en la solución activante, mientras "b" hace referencia a la ceniza volante más la fracción anhidro del activador alcalino. La concentración de activación de la CV fue de un 12% de Na₂O, expresada como porcentaje en peso de material a activar.

Los morteros fueron producidos según el procedimiento planteado por la norma UNE-EN-196-1-2005. Cabe resaltar que previamente al amasado se preparó el activador alcalino, donde la fuente de SiO₂ se mezcló con el agua de amasado y el NaOH. Se produjeron especímenes prismáticos de 40x40x160 mm. Las muestras fueron curadas a 65°C durante un periodo de 48 horas.

El análisis microestructural de estos materiales fue llevado en pastas producidas bajo las mismas condiciones descritas anteriormente y a través de difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Tabla 3 Condiciones de Activación

<i>Sistema</i>	<i>Fuente de SiO₂</i>	<i>a/b</i>	<i>a_{libre}/CV</i>
SS	Silicato de Sodio	0,27	0,34
		0,30	0,37
HSD	Humo de sílice	0,27	0,34
		0,30	0,38
		0,33	0,40
L100	Levasil 100	0,20	0,26
		0,22	0,30
		0,25	0,34
L300	Levasil 300	0,30	0,41
		0,20	0,29
		0,22	0,32
Ny	Nyasil	0,30	0,43
		0,27	0,34
CCA	Ceniza de cascarilla de arroz	0,30	0,38
		0,27	0,34

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra los resultados de resistencia a compresión de cada uno de los sistemas luego del tratamiento de curado térmico. De esta manera es posible apreciar un desempeño diferente para cada tipo de activador en función del tipo de fuente de SiO₂ empleada. Los resultados revelan que una disminución en la relación a/b contribuye con un incremento en la resistencia. L300 exhibió un incremento de hasta un 91%, resistencia comparable a la obtenida por SS, tras la reducción de la relación a/b de 0,30 a 0,20. Cabe resaltar que la utilización de relaciones a/b inferiores a 0,27 en los sistemas, HSD, CCA y Ny tiene un efecto negativo sobre la trabajabilidad de la amasada en estado fresco y por tanto un reducción en el grado de compactación y resistencia mecánica del producto final.

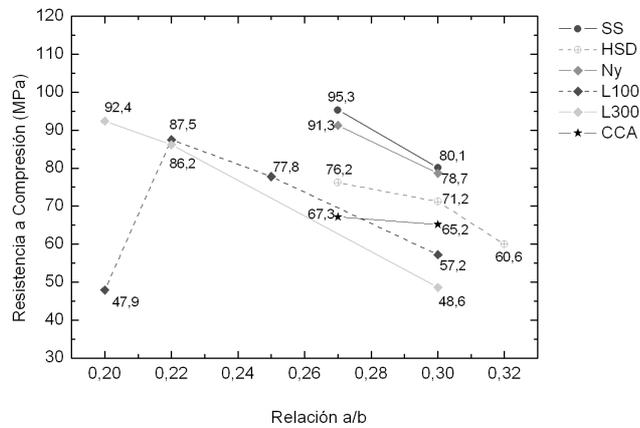
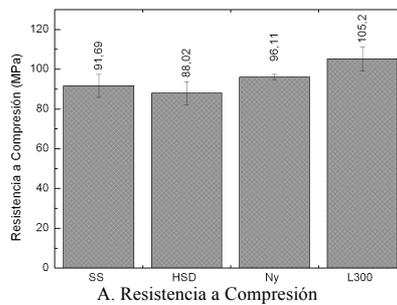


Figura 2 Resistencia a Compresión de los sistemas evaluados

Adicionalmente, se evaluó el efecto de la adición de un 3% en peso de Ca(OH)_2 sobre el comportamiento mecánico de los sistemas constituidos con SS, HSD, Ny y L300. Las condiciones de activación, tales como concentración y curado de los materiales fueron equivalentes a las descritas anteriormente, donde la relación a/b en los sistemas constituidos con SS, HSD y Ny fue de 0,27, mientras que para L300 se empleó una relación de 0,20. En la Figura 3 se muestra los valores de resistencia a compresión de los morteros de CV/ Ca(OH)_2 , así como el índice de resistencia IRC calculado a partir de la ecuación 6.1, donde R_{cNa} corresponde a la resistencia a compresión de los sistemas libres de calcio y $R_{cCa(OH)_2}$ a los sistemas con Ca(OH)_2 .

$$I_{Rc} = \left(\frac{R_{cCa(OH)_2} - R_{cNa}}{R_{cNa}} \right) \cdot 100$$

Los resultados revelan que la incorporación de una fuente de calcio a partir de la adición de Ca(OH)_2 , de manera general trae consigo un incremento en el comportamiento mecánico del material. Este efecto es más definido para el sistema activado con HSD, el cual logra un incremento de un 15.5%. Por su parte, la resistencia a compresión del sistema activado con L300 con una fuente extra de Ca fue de 105.2 MPa, valor un 13.8% más alto frente al sistema sin Ca(OH)_2 . No obstante, la adición de Ca al sistema activado con SS no afecta significativamente el comportamiento mecánico del producto final. Los resultados son coherentes con estudios previos reportados en la literatura. Phair J.W. (6), Lee W.K.W. (7) y Yip C.K (8) concluyen que la incorporación de calcio en sistemas geopoliméricos basados en CV, puede contribuir de manera positiva con un incremento en la resistencia a compresión. Adicionalmente, la presencia de silicatos soluble en la solución activante determina los valores de pH en base a la relación Ca/Si, se puede promover la formación de fases C-S-H.



A. Resistencia a Compresión

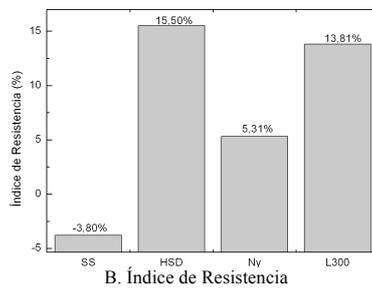
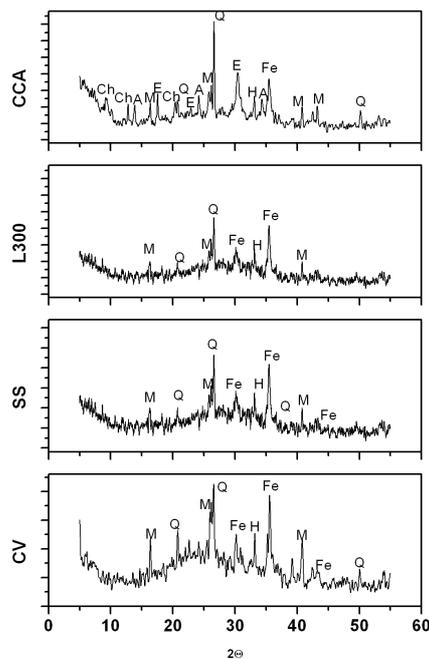


Figura 3 Resistencia a Compresión de los sistemas de ceniza volante y $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En la Figura 4 se aprecia los difractogramas de la ceniza volante (CV) y los sistemas SS, L300 Y CCA. Los resultados revelan la naturaleza amorfa de cada uno de los materiales debido a la desviación de la línea base entre 15° y 40° . Así mismo, se identificaron trazas de componentes cristalinos, tales como cuarzo, mullita, magnetita y hematita, presentes en la CV y los cuales no fueron disueltos durante el proceso de activación. Cabe resaltar que para el sistema CCA se identificó la presencia de Herschelita y Chabacita-Na, fases cristalinas que contribuyen a una disminución en el comportamiento mecánico exhibido por parte de CCA y que no fueron identificadas en las pastas con SS y L300.



Q : Cuarzo (SiO_2) – M : Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) – H : Hematita (Fe_2O_3) – Fe : Magnetita (Fe_3O_4) – E : Herschelita ($\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$) – Ch: Chabacita ($\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})6\text{H}_2\text{O}$) – A: Silicoaluminato de sodio hidratado (N-A-S-H)

Figura 4 Difracción de rayos X de las sistemas en estudio.

En la Figura 5 se aprecia las microfotografías de los sistemas SS, CCA, HSD Y L300. Los sistemas evaluados exhiben una estructura heterogénea con partículas de CV sin reaccionar embebidas en una matriz basada en un gel de silicoaluminato de sodio. Así mismo, fue posible identificar partículas de naturaleza cristalina, tales como mullita, provenientes de la CV y que no fue alterada por el entorno alcalino durante la activación. De igual manera, las fases basadas en Fe que fueron detectadas en DRX fueron identificadas en el análisis del SEM/EDS. Cabe resaltar que en la Figura 5C, correspondiente a la microestructura del sistema con CCA, revela claramente la presencia de estructuras cristalinas de naturaleza zeolítica, coherente con los resultados obtenidos en los difractogramas de la Figura 4XX.

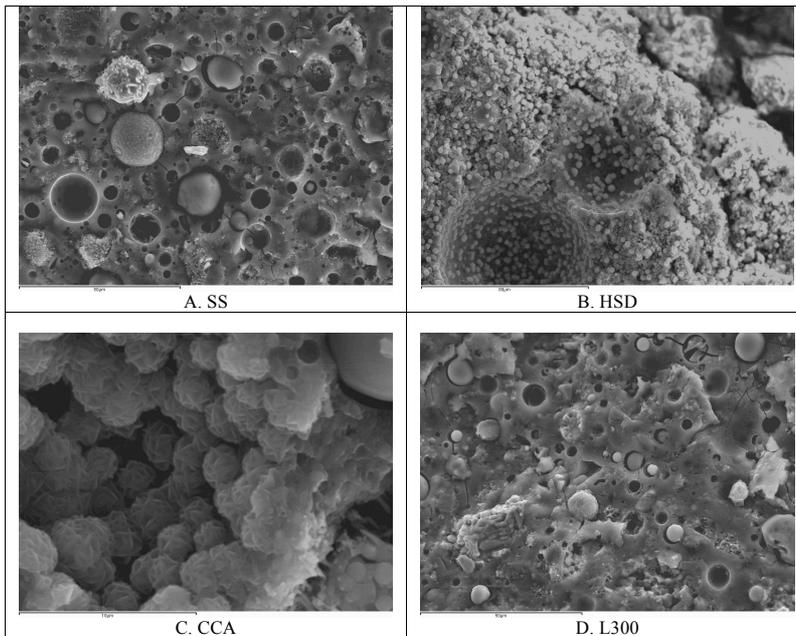


Figura 5 Microscopia electronica de barrido de los sistemas SS, HSD, L300 y CCA.

4. CONCLUSIONES

La utilización de fuentes de sílice en estado activo son potencialmente útiles para ser empleadas en la producción de sistemas de activación alcalina. Un ajuste en algunos criterios de dosificación, tales como el contenido de agua e incorporación de una fuente extra de calcio contribuye con un incremento en desempeño mecánico del material, logrando resistencias a compresión superiores a los 100MPa. Los materiales evaluados son fundamentalmente amorfos, sin embargo en los difractogramas y microfotografías fue posible identificar fases de naturaleza cristalina, provenientes de la ceniza volante y que no fueron disueltas durante la activación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente artículo, miembros de ICITECH agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España y a la Universidad Politécnica de Valencia por el apoyo recibido en la investigación.

6. REFERENCIAS

1. Pacheco F., Castro J., and Jalali S. 2008. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Const. and Buil. Mat.* 22 1305–1314.
2. Davidovits J. 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Ther. Anal.* Vol. 37 pp. 1633 – 1656.

3. Fernández-Jiménez A., Palomo A. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem and Concr Res.* 35. 1984 – 1992.
4. Phair J.W. y van Deventer J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Minerals Engineering.* 14. pp. 289 – 304. *Mat Lets Vol.* 57 (7). pp 1272-1280.
5. Criado M., Fernández-Jiménez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G. and Palomo A. 2007. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem and Concr Res.* Vol. 37. pp 671-679.
6. Phair J.W. y van Deventer J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Min Eng.* 14. pp. 289 – 304.
7. Lee W.K.W. y Van Deventer J.S.J. 2002. Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers. *Ind. Chem Res* 41,18, pp. 4550-4558.
8. Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem and Concr Res.* Vol 35. pp 1688 – 1697.

ANEJO 2

Increase of the Reactivity of Densified Silica Fume by Sonication Treatment

Ultrasonics Sonochemistry

Vol. 19. Edic. 5. Septiembre 2012. P 1099-1107



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Ultrasonics Sonochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultsonch

Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment

Erich D. Rodríguez, Lourdes Soriano, Jordi Payá, María Victoria Borrachero, José M. Monzó*

Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICTECH), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 4G, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2011

Received in revised form 23 January 2012

Accepted 24 January 2012

Available online 1 February 2012

Keywords:

Silica fume
Particle size distribution
Dispersion
Thermal analysis

ABSTRACT

Five silica fumes from different manufacturers were subjected to ultrasonic treatment in order to decrease particle agglomeration and improve particle dispersion. The effectiveness of the sonication was observed as a reduction in particle size distribution of sonicated silica fume (SSF) compared to non-sonicated silica fume. SSF was added to Portland cement, and then the hydrated paste was analysed by thermogravimetric analyses (TGA/DTG) and scanning electron microscopy (SEM/EDX). The results were compared with those of control pastes made with untreated densified silica fume (DSF), as well as a reference cement paste of ordinary Portland cement (OPC). A maximum grade of de-agglomeration by the sonication was obtained, with a high volume of particles of diameter less than 1 μm . Images obtained by transmission electron microscopy (TEM) of the SSF showed sintered particles that could not be fragmented by the treatment. Micro-structural characterisation results showed an increase in the reactivity of the silica fume after the treatment.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Silica fume is a very fine amorphous silica powder produced in electric arc furnaces as a by-product of the manufacture of alloys with silicon or elemental silicon. This silica fume by-product has been of significant interest to the concrete industry. Sharp [1] and Bernhard [2] were the pioneers in the field of silica fume in concrete and since the 1970s the application and interest in silica fume has increased. Silica fume has been commonly used in the majority of industrialised countries and also many developing countries in recent years. It is estimated that over 10 million cubic metres of concrete containing silica fume is cast every year [3]. Due to its wide use in the construction industry, the physicochemical features of silica fume as a supplementary cementitious material (SCM) has been standardised by American (ASTM-C1240-10, CAN/CSA A23.5-98, NBR 13956-1997), European (EN 13263-2005), and Asian (GB/T18736-2002, JIS A 6207 2006, IS 15388:2003) standards.

The addition of silica fume to concrete mixes has both chemical and physical effects on the mechanical and durability properties. The reactivity of silica fume is based on its high content of amorphous SiO_2 which reacts with the calcium hydroxide released during cement hydration via pozzolanic reaction. Furthermore, silica fume is constituted of smaller particles than cement and can thus fill the gap between cement grains, leading to micro-filling or particle packing which contributes towards an increase

compressive strength. Therefore, the use of silica fume as a SCM in concrete mixes has a positive effect on properties, such as: high mechanical strength, low permeability, low shrinkage and enhanced chemical resistance, amongst others [4,5]. However undensified silica fume with particle size distribution smaller than 1 μm is rarely used as a SCM due to its low density, making it difficult to handle and transport. In order to overcome these problems, dry densified silica fume is frequently used and is produced by a densification process based on low heating and particle air flotation within a silo. The continuous motion of the individual spheres of silica fume promotes the formation of agglomerates with irregular shapes and sizes between 10 μm to several hundred microns. This densified silica is not easily dispersed during the mixing of concrete and the agglomerates are not broken down completely [6–8]. Ultra-fine spherical particles have a better effect in the mechanical strength associated with its high reactivity and enhanced packing, likewise a higher workability as a consequence of high free water among the particles where the rolling effect can be observed. However, the use of densified silica fume has a negative effect on the workability of fresh mixes, where this rolling effect disappears due to the presence of large irregular agglomerates [9]. Un-reacted densified silica fume particles embedded into the hardened concrete have also been identified and might reduce the effectiveness of this SCM to improve mechanical strength and to reduce the permeability. The presence of this silica fume agglomerates leads to the formation of a calcium silicate hydrated (C–S–H) with a Ca/Si ratio very much higher than the normal value obtained in a high performance concrete [7,10].

Silica nano-particles have been obtained by the dispersion of densified silica fume through an alkali precipitation process [11].

* Corresponding author. Tel.: +34 96 3877564; fax: +34 963877569.

E-mail addresses: errodnar@disca.upv.es (E.D. Rodríguez), lousomar@upv.net.epv.es (L. Soriano), jipaya@cst.upv.es (J. Payá), vborrachero@cst.upv.es (M.V. Borrachero), jmmonzo@cst.upv.es (J.M. Monzó).

On the other hand ultrasound treatment has been successfully used to break and disperse the silica fume agglomerates in order to obtain a more reactive material with a particle size distribution lower than $1\ \mu\text{m}$ [12–14]. The use of this sonicated silica fume (SSF) as a mineral admixture in mortar mixes has a higher effectiveness on the mechanical strength and permeability than mixes made with DSF without any dispersion treatment. Longer sonication times and higher sonication power levels improved the reactivity degree of silica fume and higher consumption of calcium hydroxide by pozzolanic reaction has been observed [14].

The reactivity and effectiveness of five silica fumes treated by a sonication process were evaluated in the present research. Portland cement pastes with densified silica fume and sonicated silica fume were produced and analysed by thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and scanning electron microscopy (SEM/EDS).

2. Experimental procedure

2.1. Materials

Three commercial densified silica fume (DSF) and two non-densified silica fume (NDSF) with different particle size distribution and supply by three different manufacturers were used in the present research. Table 1 shows the chemical composition and physical properties of these materials.

As seen in Fig. 1A, the DSF material presents a great volume of large particles as a consequence of micro-particles agglomeration with sizes between 10 and $1000\ \mu\text{m}$. However, NDSF (Fig. 1B) exhibited a lower average particle size. The volume of particles with sizes less than $1.0\ \mu\text{m}$ (sub-micrometric particles) in DSF and NDSF were lower than 2%. DSF-1 was finer, and had a wider particle size distribution than DSF-2 and DSF-3. Although NDSF-1 and NDSF-2 are available commercially as non-densified materials, sub-micrometric particles were not observed, probably as a consequence of a high agglomeration degree.

Scanning electron microscopy images in Fig. 2 shows large agglomerates of silica fumes particles (DSF-1, DSF-2, and DSF-3) with irregular shapes. It can also be seen that non-densified silica fume (NDSF-1) contain fewer agglomerates than densified materials.

The materials evaluated consisted mainly of amorphous phases and some traces of crystalline phases, such as quartz (pattern diffraction file (PDF) card # 00–046–1045) according to the XRD diffractograms shown in Fig. 3.

2.2. Ultrasound treatment applied and sonicated sample production

Ultrasonic treatments of each silica fume were carried out using a S-3000 sonicator from MISONIX with a maximum power applied

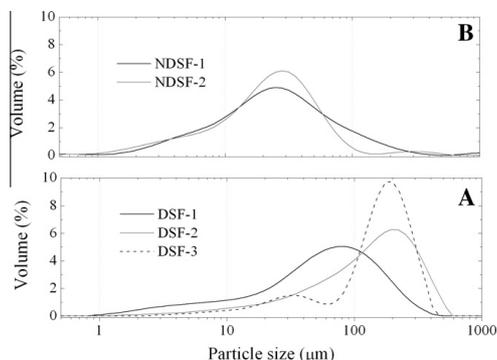


Fig. 1. Particle size distribution of densified silica fumes (A) and non-densified silica fumes (B) determined by laser diffraction granulometer without any dispersing energy or flocculants agents.

to the transducer Titanium oscillator of 600 W and an output frequency of 20 kHz. Aqueous dispersions of 5 g of silica fume and 20 g of water were sonicated during ten minutes in a precipitate beaker of 50 ml. Based on the amount of silica fume and water treated as well as the features of the equipment the energy applied per unit of mass during the test was from 330 to $3300\ \text{J/g}$ with a maximum amplitude of $120\ \mu\text{m}$. An external cooling bath was used during the treatments to avoid a rise in temperature above $40\ ^\circ\text{C}$, which could lead to water evaporation (Fig. 4). These values were chosen based upon the findings of previous research [13,14]. The aqueous dispersion obtained after the treatment was mixed for 3 min with 45 g of cement CEM-I 52.5R (ASTM Type 1). Chemical and physical properties of the cement used are shown in Table 2. The pastes mixed with silica fume with a water/binder ratio of 0.40% and 10% cement replacement were produced. Pastes containing untreated densified and non-densified silica fume were prepared using the same dosages, in order to evaluate the effectiveness of the sonication treatment. The fresh pastes were poured into hermetic plastic containers and stored in a chamber at $25\ ^\circ\text{C}$ and at a relative humidity of 90%. A paste of OPC without any mineral admixture was also produced as a reference sample.

2.3. Experimental techniques

The effect of the sonication treatment on particle sizes distribution was determined using laser diffraction analysis (LDA). Particle size measurements were carried out using a Master Sizer 2000

Table 1
Chemical composition of commercial silica fume samples.

	DSF-1	DSF-2	DSF-3	NDSF-1	NDSF-2
SiO ₂	95.8	90.77	95.51	96.30	88.75
Al ₂ O ₃	0.31	0.46	0.44	1.05	0.47
Fe ₂ O ₃	0.14	4.56	0.08	0.16	5.90
CaO	0.38	0.78	0.70	0.38	0.81
MgO	0.10	0.23	0.23	0.43	0.24
SO ₃	0.02	0.02	0.01	0.18	0.02
K ₂ O	0.24	0.37	0.41	1.09	0.41
Na ₂ O	0.08	0.21	0.11	0.20	0.23
LOI (950 °C)	3.85	3.43	3.15	2.10	4.03
Mean particle size <i>D</i> [4,3] (μm)	82.5	170.2	174.8	56.5	35.0
Specific surface ^a (m ² /kg)	152.0	27.0	41.8	281.0	328.0
Specific weight (kg/m ³)	2230	2260	2250	2270	2260

^a Determined by laser diffraction analysis software.

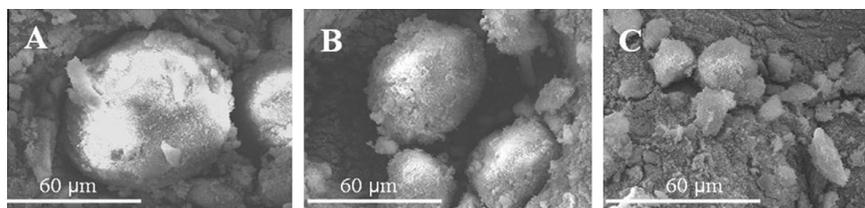


Fig. 2. Scanning electron microscopy of densified and non-densified silica fume. (A) DSF-1; (B) DSF-3; (C) NDSF-1.

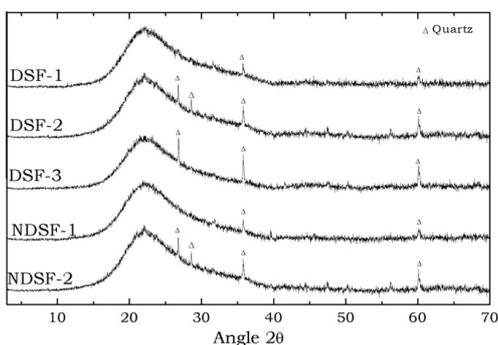


Fig. 3. X-ray diffraction of densified and non-densified silica fumes.

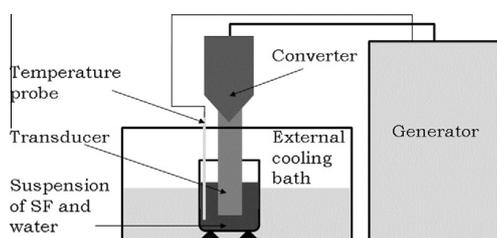


Fig. 4. Schematic drawing of ultrasonic treatment.

Table 2
Chemical and physical properties of cement (CEM-I 52.5R).

Chemical composition	SiO ₂	19.90
	Al ₂ O ₃	5.38
	Fe ₂ O ₃	3.62
	CaO	63.69
	MgO	2.14
	SO ₃	3.66
	K ₂ O	1.17
	Na ₂ O	0.10
	PF	2.02
	RI	0.95
	Physical features	Specific weight (kg/m ³)
Mean particle diameter (μm)		15.01

granulometer with a recirculation pump and stirring system without the inclusion of flocculant agents or extra dispersing energy. The results were analysed using Malvern Instruments software v3.01 with a particle reflexion index of 1.52, an absorption index

of 0.10, and a weighted residual lesser than 1%. Complementary, zeta potential were measured by electrophoresis apparatus through Malvern Instruments Zetasizer 2000 and the data reported corresponded to an average of three measurements. The sonicated suspension used in zeta potential test was previously diluted with distilled water and then injected into an electrophoresis cell.

Densified silica fume (DSF) and sonicated silica fume (SSF) were characterized using transmission electron microscopy (TEM). One gram of the aqueous dispersion was diluted in 100 g of distilled water. A tiny drop was placed on a carbon grid and dried for a couple of hours at room temperature. The sample was analysed using a Philips SM10 with a maximum voltage of 100 kV.

Thermogravimetric analyses (TGA/DTG) were carried out in pastes cured for 1, 3, 7, 14, and 28 days. A TGA850 thermo-balance from Mettler Toledo and STAR^e software v8.10 were used. The samples were previously milled, washed with acetone, filtered and then dried at 60 ± 2 °C for approximately 30 min. For the TGA, aluminium crucibles of 100 μL were used and filled with 30 ± 1 mg of dried sample. Samples were heated up to 600 °C with a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere.

The microstructure of the samples after 28 days of curing was observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL JSM6300 from Oxford Instruments. The secondary electron images were obtained in samples coated with Au and using a voltage of 20 kV. Complementary cross section images and EDX130 analyses were obtained by backscatter electron mode SEM on a fragment of paste cured for 28 days, embedded in an epoxy resin and coated with carbon.

3. Results and discussion

3.1. Sonication treatments of densified and non-densified silica fumes

The shift of the particle size distribution as a consequence of the sonication treatment on densified silica fume (SSF corresponds to samples from DSF-1, DSF-2 and DSF-3 subjected to a sonication treatment) and non-densified silica fume (SNSF makes reference to samples from NDSF-1 and NDSF-2 after the sonication treatment) is shown in Fig. 5. The volume of particles of smaller sizes was increased by the sonication treatment due to the dispersion of agglomerates. The mean particle size of SSF-1 after two and ten minutes was 7.83 and 2.41 μm, respectively. This treatment applied to DSF-1 reduced the mean particle size by a factor of 34, compared to the original untreated material. However, the sonication treatment was less effective for DSF-2 and DSF-3, where the shift in their particle size distribution during the first four minutes was considerably lower due to its superior agglomeration degree. The mean particle size of SSF-2 and SSF-3 was up to two times larger than that of SSF-1. No significant increase in the volume of sub-micrometer particles was observed, after longer treatment. On the other hand, a pronounced shift in the first two minutes for SNSF-1 was identified and no significant changes were observed with an increase in treatment time (Fig. 5B). Sonication treatment applied

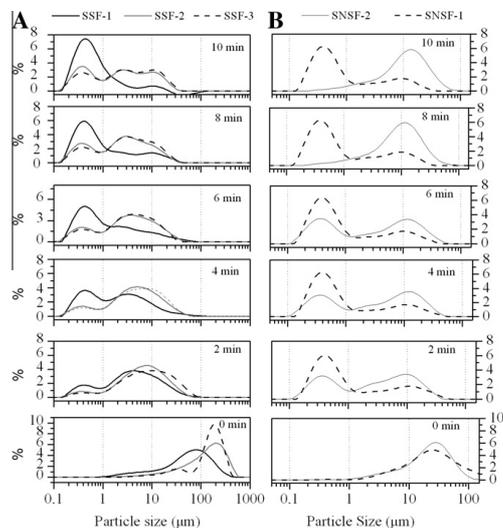


Fig. 5. Effect of the sonication treatment on particle size distribution. (A) SSF samples; (B) SNSF samples.

to SNSF-2 for ten minutes resulted in a consecutive process of deagglomeration and agglomeration.

According to the granulometric distribution of each material treated, percentiles 10%, 50%, and 90% ($d(0, 10)$; $d(0, 50)$, and $d(0, 90)$, respectively) were calculated and plotted in Fig. 6. Percentiles allow to identify the effectiveness of the applied treatment. DSF-1 exhibited a lower grade of agglomeration, showing that 50% of particles presented smaller sizes than $1.2 \mu\text{m}$ within only five minutes of treatment. Higher volumes of stronger agglomerates that were more difficult to break apart were identified in SSF-2 and SSF-3. Therefore, sonication treatment of DSF-2 and DSF-3 resulted in a decrease of the rate of particle size reduction with respect to DSF-1, as shown in Fig. 6. The values of $d(0, 50)$ for SNSF-1 sonicated from two to ten minutes were between 0.60 and $0.65 \mu\text{m}$, and the $d(0, 10)$ value was $0.26 \mu\text{m}$. Hence, a maximum grade of de-agglomeration of SNSF-1 is easy to obtain within a few minutes of sonication treatment. SNSF-2 reached its maximum grade of de-agglomeration after seven minutes of treatment, although treatment for longer time periods resulted in re-agglomeration. High increases in values of percentiles from seven to ten minutes of treatment were observed.

Fig. 7 shows the volume of sub-micrometric particles (particles with diameter lower than $1 \mu\text{m}$) obtained during the treatment for each sample and treatment time. SSF-2 and SSF-3 exhibited a linear increase in the volume of sub-micrometric particles with sonication time. The highest volume of sub-micrometric particles obtained for SSF-2 and SSF-3 was 36.2% and 29.8%, respectively after 10 min of treatment. The maximum de-agglomeration with a volume of sub-micrometric particles between 62% and 65% was observed in SSF-1 and SNSF-1 during eight minutes and two minutes of treatment respectively. A 35–39% sub-micrometric volume of particles for SNSF-2 was obtained when treatment was applied for two to six minutes. However, increasing the treatment time to ten minutes resulted in a 3.5% reduction in sub-micrometric particle volume and the agglomeration process was observed. This behaviour might be attributed to a reduction in electrostatic forces, which promotes the particle agglomeration and reduces dispersion.

Zeta potential is a property related to the electrical potential around a particle on the slip surface within a double layer formed in the stationary layer of fluid attached to the dispersed particle [15]. The liquid layer surrounding the particle is constituted in two sections: the stern layer where the ions are strongly bounded to the particle and an outer or diffusive layer where they are less strongly attached. Zeta potential is an indicator of the stability of a colloidal system. If the suspension has a large negative or positive zeta potential, particles will tend to repel each other and there will be no tendency for the particles to come together or to agglomerate. However, if the particles have low zeta potential values there will be no force to prevent the particles coming together. Table 3 shows the zeta potential measured for SSF-1, SNSF-1, SSF-2, and SNSF-2 suspensions after 2 and 8 min of sonication. The values presented are an average of three measurements from an individual sonicated suspension. The values of zeta potential obtained are in coherence with the grade of particles dispersion (Figs. 5 and 7), as well as the effectiveness of the treatment. The highest zeta potential value obtained was -31.3 mV for the suspension SNSF-1 after 2 min of sonication, which corresponds to the highest grade of deagglomeration with the lower time of treatment. A slight reduction of zeta potential was observed after sonication for 8 min. The effectiveness of the treatment is again identified by the zeta potential, where SSF-2 with 8 min has a zeta potential two times lower than that of SSF-1 showing a relation between the content of sub-micrometric particles and particle size distribution, due to the fact that electrophoretic mobility is dependent on the particle size and shape, as well as the properties of the electrolyte solution in which they are dispersed [16,17]. Therefore the lower value of zeta potential in SSF-2 is associated with the lower content of sub-micrometric particles and its low stability. Likewise, increasing sonication time from 2 to 8 min for SSF-1 and SSF-2 has a positive effect on zeta potential, such that after 8 min of treatment, the zeta potential is up to 71% higher and the suspension starts to become more stable.

Fig. 8A shows the TEM images of the original untreated DSF-1 and Fig. 8B and C corresponding to sonicated sample of SSF-1. Agglomerates of $23 \mu\text{m}$ in size with an irregular shape and comprising of thousands of microspheres of silica fume can be seen in Fig. 8A. The energy applied by the sonication breaks the weak bond between individual silica fume particles (Fig. 8B). The mean diameter measured by image analysis of the individual silica fume sphere particles via TEM was $\sim 80 \text{ nm}$. The particles obtained after the densification process during silica fume manufacture are made up of a huge volume of agglomerated particles, held together by Van der Waals forces and designed to break easily during handling and mixing. However, during the manufacture process, the surface of the silica fume particles might melt and being in direct contact with other particle, many hundreds of such particles can solidify together to create new aggregates, where the formation of aggregates during condensation depends on the particle concentration in the gas volume as well as the off-gas temperature. This phenomenon is a frequent occurrence and creates bonds that are stronger than those of Van der Waals which are not so easy to break via traditional mixing processes [18]. Fig. 8D shows particles sintered with solid material bridges that cannot be dispersed or fragmented by sonication treatment. These types of sintered particles could be responsible for limiting the maximum content of sub-micrometric particles obtained after the sonication treatment, and a complete deagglomeration/dispersion cannot be achieved. Increasing the energy applied to DSF through longer sonication treatments did not lead to further dispersion. Therefore, a distinction between agglomerates and aggregates of silica fume might be identified, where the strength of interparticle bonds determines the product properties, and the energy needed for particle de-agglomeration could be considerably different.

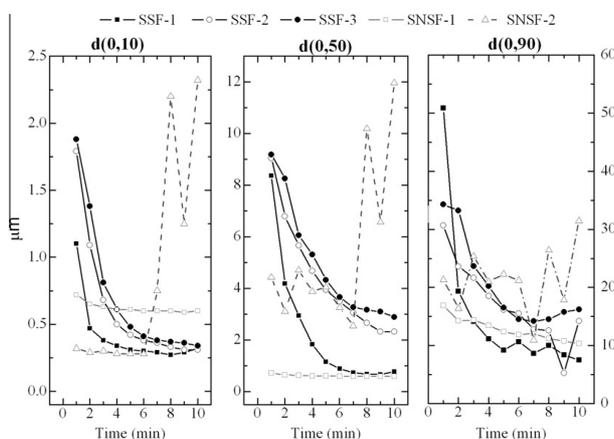


Fig. 6. Percentiles $d(0, 10)$; $d(0, 50)$ and $d(0, 90)$ from particle size distributions of SSF and SNSF.

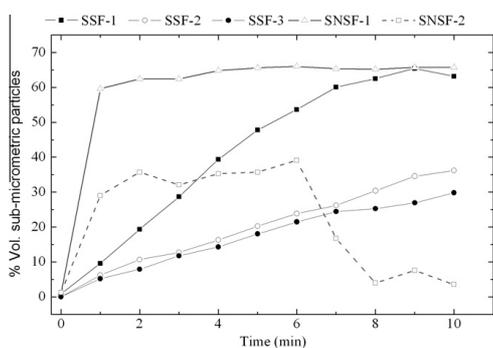


Fig. 7. Effect of sonication time on the volume of sub-micrometric particles.

Table 3
Zeta potential and conductivity of suspensions sonicated for 2 and 8 min.

Time of sonication	Zeta potential (mV)		Conductivity (mS/cm)	
	2 min	8 min	2 min	8 min
SSF-1	-16.2	-27.8	0.155	0.156
SNSF-1	-31.3	-27.6	0.154	0.156
SSF-2	-11.6	-15.0	0.156	0.156
SNSF-2	-25.7	-24.3	0.160	0.155

3.2. Microstructural characterization of pastes containing silica fume

Thermogravimetric results (TG curves) of the reference paste (OPC), pastes with untreated densified silica fume (DSF), and pastes with sonicated silica fume (SSF) are shown in Fig. 9A–C, respectively. Derivative curves DTG (dashed lines) show two relevant mass loss events between 35 °C – 200 °C, and 500 °C – 600 °C. The first stage corresponds to the H₂O released from the hydrated phases, such as ettringite (C₆A₃H₃₂), hydrated calcium silicates (C–S–H), and calcium aluminosilicate hydrates (CASH, C₂ASH₈). Second stage is attributed to the dehydroxylation of portlandite (Ca(OH)₂:CH). Based on TG data from each paste of DSF and SSF

(Fig. 9B and C, respectively) with different ages of curing, dehydration of portlandite as a consequence of a mass loss between 500 and 600 °C were calculated according to Payá et al. reports [19]. Therefore, the percentage of portlandite, of H₂O combined with the reaction products (except portlandite), and of consumed portlandite by pozzolanic reaction were calculated according to equation (1), (2) and (3), respectively.

$$\%H_2O_{\text{combined}} = LW_{\text{Total}}^t - LW_{\text{CH}}^t \quad (1)$$

$$\%CH = LW_{\text{CH}} \cdot \left(\frac{PM_{\text{CH}}}{PM_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

$$\% \text{Fixed portlandite} = \left(\frac{(CH_c \cdot C) - CH_p}{CH_c \cdot C} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

where:

LW_{Total}^t is the total mass loss obtained by heating from temperatures between 35 and 600 °C after curing for time t .

LW_{CH}^t is the mass loss related with the dehydration of portlandite occurring at temperatures between 500 and 600 °C after curing for time t .

PM_{CH} y PM_{H_2O} are the molecular weight of portlandite and water, respectively.

CH_c is the portlandite content in the reference material (OPC paste).

CH_p is the portlandite content in the paste with DSF or SSF.

C is the cement proportion in the binder, in this research 0.90.

Table 4 shows the % H₂O_{combined}, and % Fixed portlandite present in the reference material paste, as well as pastes containing untreated silica fume and sonicated silica fume. In general, the sonication treatment applied to densified and non-densified silica fumes enhanced their reactivity due to an increase in fixed portlandite values compared with the untreated silica fume pastes. At early ages of curing (one day), negative values of fixed portlandite were observed in some sonicated and non-sonicated SF pastes. In some cases, the use of silica fume accelerated the hydration of cement tricalcium silicate where the silica fume particles initiate the nucleation of hydrated products from Portland cement. Several researchers [20,21] have shown that ultrafine particles of inert (for example Al₂O₃) or active filler (for example silica fume) can accelerate the initial hydration reaction. Agglomerates of silica

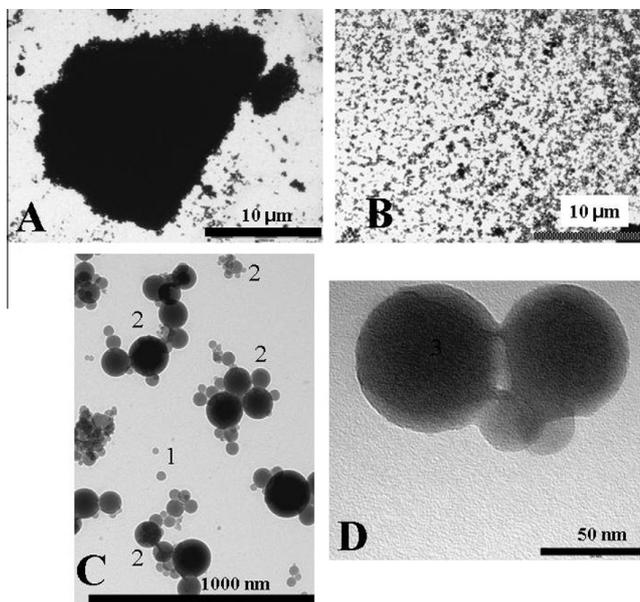


Fig. 8. Transmission electron microscopy (TEM) images obtained from original DSF-1 and SSF-1. (A) Silica fume agglomerate; (B) Agglomerate of silica fume fragmented by the sonication treatment; (C) Sonicated silica fume particles. (1) Individual silica fume particles and (2) Agglomerate/aggregate of silica fume particles; (D) Nanoparticles of silica fume sintered.

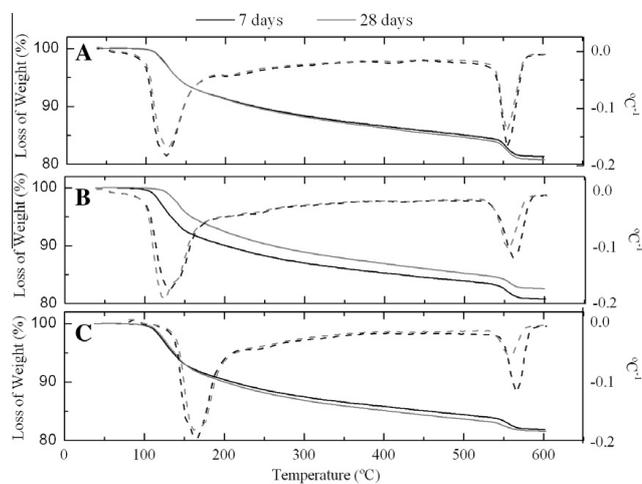


Fig. 9. Thermogravimetric analysis curves (TG left axis; and DTG right axis) for pastes with 7 and 28 days of curing. (A) OPC; (B) DSF-1, and (C) SSF-1.

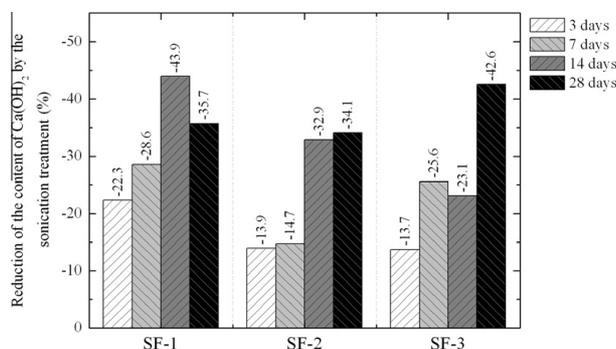
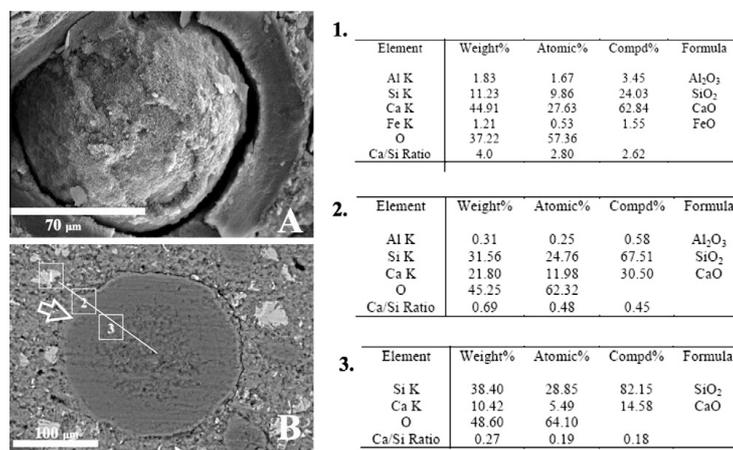
fume particles adsorb free water available for cement hydration resulting in less water contributing to the hydration process [21]. Pozzolanic reaction occurs with the increasing of the age of curing, as the silica fume promotes the precipitation of C–S–H, allowing the fixation of portlandite. DSF-3 showed the lowest pozzolanic reactivity in comparison to the other mineral admixtures. Portlandite

fixed after 7 days of curing had a value of 13.2%, significantly lower than those values obtained for DSF-1 and DSF-2, under the same conditions. Moreover, it is clear after comparing paste samples of DSF and NDSF that CH content can be reduced when SSF or SNSF is used. CH content is further reduced when SSF-1 is added, presenting the highest reactivity with a fixed portlandite up to

Table 4

Total mass loss from combined water in pastes with original silica fume without treatment (DSF and NDSF), silica fume subjected to the sonication treatment (SSF and SNSF), and paste reference without mineral admixture (OPC).

	% H ₂ O released from the hydrated phases					% Fixed portlandite evolution (Ca(OH) ₂)				
	Age of curing (days)					Age of curing (days)				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
OPC	12.9	15.5	16.1	15.5	16.5	–	–	–	–	–
DSF-1	11.9	15.5	17.2	16.3	16.1	–4.1	4.5	10.3	4.6	39.7
SSF-1	12.7	16.2	16.6	16.2	17.5	3.5	25.8	35.9	46.5	61.2
DSF-2	12.9	16.8	14.2	15.2	15.5	4.2	9.5	19.9	9.5	24.9
SSF-2	16.2	17.2	14.8	15.3	15.9	–7.4	22.1	31.0	39.3	50.5
DSF-3	13.6	13.8	14.9	12.4	19.8	–9.0	4.7	13.2	10.4	8.5
SSF-3	11.9	13.7	14.8	18.4	17.8	–3.2	17.8	35.4	31.1	47.5
NDSF-1	12.1	13.6	15.1	18.5	19.4	14.2	25.6	38.8	31.2	42.3
SNSF-1	11.4	15.0	17.0	15.2	19.9	9.3	16.1	34.8	36.0	48.6
NDSF-2	12.6	17.7	16.3	15.2	15.7	–13.2	4.8	23.3	11.2	25.8
SNSF-2	14.4	13.6	14.8	15.3	20.0	–3.8	25.9	30.3	39.3	49.9

**Fig. 10.** Effectiveness of the sonication treatment for densified silica fumes.**Fig. 11.** Scanning electron microscopy (SEM) of pastes with original DSF-1 without treatment.

61.2% after 28 days. Although, the phases detected using TGA were similar to those of DSF and SSF, it was noticed from DTG analyses (Fig. 9) that there was a decrease in the content of CH with the use

of SSF or SNSF compared to DSF or NDSF due to the intensity of the peak about 450 °C is lesser. This behaviour was due to the increased pozzolanic activity that can occur when silica fume is

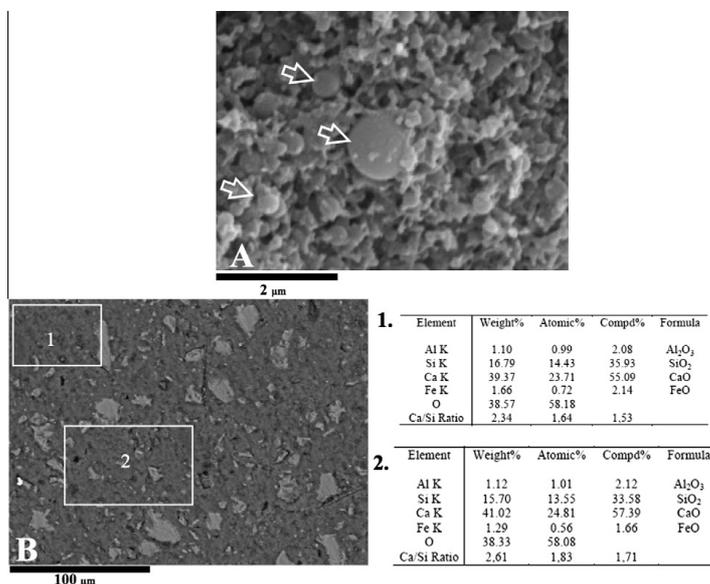


Fig. 12. Scanning electron microscopy (SEM) of pastes with sonicated silica fume (SSF-1).

sonicated and more C–S–H can be detected in sonicated pastes (SSF and SNSF). This was identified by a slight increase in H₂O released from hydrates phases when compared to pastes with non-treated silica fume (DSF and NDSF) at the same age of curing.

Fig. 10 shows the effectiveness of the sonication treatment on the reactivity of densified silica fumes. The relation between the CH fixed in the pastes with densified (DSF) or sonicated silica fume (SSF) was calculated by equation (4), where CH_{SSF} and CH_{DSF} are the mass losses attributed to CH for the sonicated and densified silica fume pastes, respectively.

$$\text{Reduction of the content of Ca(OH)}_2 = \left(\frac{\text{CH}_{\text{SSF}} - \text{CH}_{\text{DSF}}}{\text{CH}_{\text{DSF}}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

The pastes produced with sonicated silica fume present up to 43% lower CH content than that of the pastes containing untreated silica fume. The sonication treatment notably increases the reactivity of the silica fume regardless of the grade of densification of the starting material. Sonicated silica fume used as a mineral admixture in Portland cement systems has a higher pozzolanic activity caused by its increased ability to react with portlandite released from the cement hydration. At early ages of curing, the reactivity of SSF-2 and SSF-3 is 14% higher than that of the original materials without treatment (DSF-2 and DSF-3). In addition, the ability of sonicated silica fumes to react with CH increases with the age of curing. Pastes with SSF-1, SSF-2, and SSF-3 after 28 days of curing showed a 36%, 34%, and 43% reduction in portlandite compared to pastes with densified silica fume (DSF-1, DSF-2, and DSF-3, respectively).

The microstructures of pastes produced with SSF-1 and DSF-1 after 28 days of curing were analysed using SEM/EDS. Fig. 11A shows a SEM micrograph of the DSF-1 paste and identifies an un-reacted densified silica fume particle. The un-reacted agglomerate is over 70 μm in size. Un-dispersed silica fume agglomerates present in concrete have been reported by other authors [22,23]. Alkali-silica reaction (ASR) in silica fume aggregates has been also identified. However, this type of ASR detected in concrete does not cause

significant deterioration [7]. The backscattered SEM image from Fig. 11B shows the cross section of un-reacted silica fume agglomerate with a diameter larger than 80 μm. However, a partial bond between silica fume agglomerate and paste is observed in the backscattered image (indicated by an arrow in the Fig. 11B). EDX analysis of the interface of DSF-1 agglomerate and hydrated paste of cement shows a decrease in calcium content from the hydrated paste to the centre of the particle. A lineal EDX examination (white line in Fig. 11B) shows a various compounds formed around interface during cement hydration, which present different content of calcium and silica. At the border of the DSF agglomerate atomic Ca/Si ratio of 0.48 was identified (square 2 in Fig. 11B) and might be attributed to the presence of CH, as well as only a portion of C–S–H. However in the hydrated paste, this atomic Ca/Si ratio was higher (2.80 according with EDX data in square 1 in Fig. 11B). Therefore, in the paste containing DSF-1, the formation of C–S–H due to the pozzolanic reaction was concentrated around the agglomerates and the C–S–H content in the hydrated paste was lower.

Fig. 12A and B shows the SEM images of the paste produced using SSF-1, where individual silica fume particles of diameter less than 2 μm were observed (see white arrows in Fig. 12A). A homogeneous microstructure without the presence of large silica fume agglomerates was identified in the backscattering images of the cross section. The atomic Ca/Si ratio in the hydrated paste is in the range 1.64–1.83 which can be attributed to C–S–H phases, values considerably lower than that obtained for corresponding pastes containing DSF-1. This could be attributed to a more homogeneous dispersion of the silica particles of SSF-1, which contributes to C–S–H formation. Therefore an increase in the reactivity of DSF as a result of sonication treatment agrees with SEM/EDS images.

4. Conclusions

The sonication treatment applied to densified silica fume contributes with the increasing of its reactivity by a de-agglomeration

mechanism. The treatment breaks up the agglomerates as well as improving dispersion. However the effectiveness of the treatment is related to the grade of densification of silica fume (which contained sintered together micro-silica particles). Silica fume particles were uniformly dispersed into cement paste, increasing its reactivity in order to react with calcium hydroxide from hydrated paste to form C–S–H phases. An important decrease in calcium hydroxide content, after 28 days of curing, was observed when cement pastes were prepared using sonicated silica fume (SSF) samples.

Acknowledgments

Acknowledgments to Ministerio de Ciencia e Innovación (Project BIA-2007-63252 and research scholarship BES-2008-002440 and EEBB-2011-43847) of Spain, European regional development fund (FEDER), and Ferroatlantica I + D for the support on the development of this research. A special acknowledgement is also due to the Centre of Electron Microscopy of the Universitat Politècnica de València.

References

- [1] J.W. Sharp, Silica Modified Cement. United State Patent Office. Patented Nov. 12. 1944. 2410, 954.
- [2] C.J. Bernhard. SiO₂-stov somcementtilsetning. Betongenldag. Organ for NorskCementforening. NR2. April 1952.
- [3] P. Fidjestol, M. Dastol. The History of Silica Fume in Concrete. Ibracon (Congresso Brasileiro do Concreto) 50CBC. Sao Paulo. Brazil (2008).
- [4] D.D.L. Chung, Improving cement-based materials, *J. Mater. Sci.* 37 (4) (2002) 673–682.
- [5] E.A. Kishar, D.A. Ahmed, M.R. Mohammed, Hydration of Portland cement in presence of silica fume, *Adv. Cem. Res.* 22 (3) (2010) 143–148.
- [6] D. Baweja, T. Cao, and L. Bucea. Investigation of dispersion levels of silica fume in pastes, mortars, and concrete. in: Proceedings of CANMET/ ACI Conference on Concrete Durability, Athens, ACI SP 212, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, 2003 1019–1034.
- [7] S. Diamond, S. Sahu, N. Thaulow, Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (9) (2004) 1622–1632.
- [8] D.R.G. Mitchell, I. Hinczak, R.A. Day, Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 28 (11) (1998) 1571–1584.
- [9] E. Sakai, Y. Kakinuma, K. Yamamoto, M. Daimon, Relation between the shape of silica fume and the fluidity of cement paste at low water to powder ratio, *J. Adv. Concr. Technol.* 7 (1) (2009) 13–20.
- [10] A. Shayan, Morphological, mineralogical and chemical features of steam-cured concretes containing densified silica fume and various alkali levels, *Adv. Cem. Res.* 5 (20) (1993) 151–162.
- [11] M.M. Rashad, M.M. Hessien, E.A. Abdel-Aal, K. El-Barawy, R.K. Singh, Transformation of silica fume into chemical mechanical polishing (CMP) nano-slurries for advanced semiconductor manufacturing, *Powder Technol.* 205 (1–3) (2011) 149–154.
- [12] G. M. Gapiński and J. Scanlon. Silica fume. *Norchem.* (2005) doi: 10.1016/S0008-8846(97)00191-9.
- [13] D. Martínez, J. Payá, J.M. Monzó, M.V. Borrachero, Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication, *Adv. Cem. Res.* 20 (3) (2008) 129–135.
- [14] D. Martínez, J. Payá, J.M. Monzó, M.V. Borrachero, Effect of sonication on the reactivity of silica fume in portland cement mortars, *Adv. Cem. Res.* 23 (1) (2011) 23–31.
- [15] S. Srinivasan, S. Barbhuiya, D. Charan, S.P. Pandey, Characterising cement-superplasticiser interaction using zeta potential measurements, *Constr. Build. Mater.* 24 (12) (2010) 2517–2521.
- [16] R.W. O'Brien, L.R. White, Electrophoretic mobility of spherical colloidal particle, *J. Chem. Soc. Farad. T. 2* (74) (1978) 1607–1626.
- [17] P.H. Wiersema, A.L. Loeb, J.Th.G. Overbeek, Calculation of electrophoretic mobility of a spherical colloid particle, *J. Colloid. Interface Sci.* 22:1 (1966) 78–99.
- [18] M. Seopenbusch, S. Rothenbacher, M. Kirchhoff, H.J. Schmid, G. Kasper, A.P. Weber, Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates, *J. Nanopart. Res.* 12 (6) (2010) 2037–2044.
- [19] J. Payá, J.M. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velazquez, Evaluation of pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland. Cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 603–609.
- [20] W.A. Gutteridge, J.A. Dalziel, Filler cement the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement, *Cemen. Concr. Res.* 20 (6) (1990) 778–782.
- [21] E.H. Kadri, R. Duval, Hydration heat kinetics of concrete with silica fume, *Constr. Build. Mater.* 23 (11) (2009) 3388–3392.
- [22] J. Yajun, J.H. Cahyadi, Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 33 (10) (2003) 1543–1548.
- [23] D. Bonen, S. Diamond, Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste, *Cem. Concr. Res.* 22 (6) (1992) 1059–1066.

ANEJO 3

Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume

Journal of Materials in Civil Engineering

Aceptado febrero 16, 2012.

DOI: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000502](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000502)

Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume

Erich D. Rodríguez¹; Susan A. Bernal²; John L. Provis³; Jordi Payá⁴; José M. Monzó⁵; and María Victoria Borrachero⁶

Abstract: Application of power ultrasound to enhance dispersion of commercial densified silica fume leads to increased compressive strengths and refinement of the pore structure in mortars, compared with those that are untreated. This was attributed to the enhanced pozzolanic reactivity achieved by particle dispersion through sonication, leading to higher consumption of portlandite during curing, and formation of a calcium silicate hydrate gel with a higher degree of cross-linking than is identified in specimens with densified silica fume. This suggests that with the use of sonicated silica fume, it is possible to reduce the required quantity of admixture in blended cements to achieve specified performance, with the additional advantage of the formation of a highly densified pore structure and refined pore network, contributing to potential improvements in durability. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000502. © 2012 American Society of Civil Engineers.

CE Database subject headings: Portland cement; Calcium; Mortars; Durability.

Author keywords: Silica fume; Sonication; Portland cement; Calcium silicate hydrate; Pozzolan.

15 Introduction

16 Silica fume (SF) is a by-product derived from production of
17 elemental silicon or alloys containing silicon, and consists of a non-
18 crystalline silica dust formed during oxidation of SiO vapor, which
19 is primarily collected in baghouse filters of electric arc furnaces.
20 The first reported use of SF as a supplementary cementitious
21 material (SCM) in building applications was in 1942 (U.S. Patent
22 No. 2,410,954). Since the 1970s, an increased interest in its
23 application and commercialization as a pozzolanic material has
24 been identified, which is attributable to the enhanced properties
25 of the concretes that are achievable through the use of Portland
26 cement/SF blends. Currently, the chemical and physical properties
27 of SF as a mineral admixture for concrete production using blended
28 cements are standardized worldwide [ASTM 2011; European
29 Committee for Standardization (CEN) 2005]. Global SF production
30 is estimated to be approximately 9.0×10^5 metric tons per year,
31 of which 1.29×10^5 metric tons are used in concrete [U.S. Environ-
32 mental Protection Agency (USEPA)/U.S Department of Energy

2008]. The Silica Fume Association (SFA) in the United States has
reported that in 2004, 0.2, 18.2, and 54.5% of SF production was
used as a raw material in blended cement production, clinker pro-
duction, and concrete manufacturing, respectively (USEPA/U.S
Department of Energy 2008).

Incorporation of SF as an admixture in Portland cement-based
products leads to mechanical strength enhancement (Chung 2002),
along with improved durability properties, such as resistance to
acid attack (Roy et al. 2001), carbonation (Papadakis 2000), sulfate
attack (Al-Amoudi 2002), chloride penetration (Shi 2004), and
freeze-thaw cycling degradation (Hooton 1993). One of the most
important characteristics of SF in this application is its small par-
ticle size, which is much smaller than anhydrous cement particles,
with sizes of approximately 0.1–0.5 μm and specific surface area of
approximately 20,000 m^2/kg (Bye 1999). This contributes to the
high reactivity of SF. However, very small particles can also cause
it to act as a filler, improving the packing density in the concrete,
and consequently reducing the permeability and enhancing the
durability of these materials (Bentz and Stutzman 1994; Goldman
and Bentur 1993).

The chemical reaction between SF and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
promotes formation of a calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. Stud-
ies applying ^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance
(^{29}Si MAS-NMR) to blended cements including SF have identified
that the C-S-H formed in these systems exhibits a longer chain
length relative to C-S-H formed by ordinary Portland cement
(OPC) hydration alone (Groves and Roger 1989; Richardson
2000; Sun et al. 1999). This is considered desirable, from a durabil-
ity point of view, because it is forming a more stable binding phase.
However, as the availability of portlandite is finite, SF incorpora-
tion into the system is generally not beneficial beyond a substitu-
tion rate of approximately 12% (Song et al. 2010), and the
standards in place in some regions of the world limit its content
to lower levels.

For commercial utilization of SF, densification is applied
through an electrostatic process to increase its density and facili-
tate storage and transport (Holland 2005). Individual nano- and

¹Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain (corresponding author). E-mail: errodnar@disca.upv.es

²Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Univ. of Melbourne, Victoria 3010, Australia. E-mail: sbernal@unimelb.edu.au

³Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Univ. of Melbourne, Victoria 3010, Australia. E-mail: jprovis@unimelb.edu.au

⁴Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain. E-mail: jipaya@cst.upv.es

⁵Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain. E-mail: jmmonzo@cst.upv.es

⁶Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain. E-mail: vborrachero@cst.upv.es

Note. This manuscript was submitted on November 16, 2011; approved on February 16, 2012; published online on February 21, 2012. Discussion period open until March 1, 2013; separate discussions must be submitted for individual papers. This paper is part of the *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 24, No. 10, October 1, 2012. © ASCE, ISSN 0899-1561/2012/10-0-0/\$25.00.

70 microsized silica particles are condensed to form conglomerates of
 71 irregular or spheroidal shape, with sizes as large as 100 μm . This
 72 densified silica fume (DSF) is one of the most commonly-used
 73 SCMs, but its incorporation in concrete mixes usually induces
 74 reduction in slump, leading to increased consumption of expensive
 75 organic admixtures to achieve the required workability (Sakai et al.
 76 2009). Incompletely reacted agglomerated particles of DSF have
 77 also been identified in hydrated pastes (Diamond et al. 2004; Yajun
 78 and Cahyadi 2003), suggesting that the full reactive potential of the
 79 material is not completely used, and thus a very expensive filler is
 80 being included in the binder.

81 In recent years, the application of high-frequency ultrasound
 82 treatments to disperse DSF has been explored. Sonication enhances
 83 the effectiveness of SF as an SCM, associated with a higher degree
 84 of consumption of portlandite over time of curing and higher
 85 mechanical strengths (Martínez et al. 2008, 2011). Sonicated aqueous
 86 suspensions of silica fume (SSF) exhibit improved dispersion
 87 of sub-micrometer particles (Martínez et al. 2008, 2011; Rodríguez
 88 et al. 2011), in which the volume of particles less than 1 μm in
 89 diameter increases by up to 60% relative to DSF suspensions
 90 (Rodríguez et al. 2011). This shows that ultrasonic treatment of
 91 DSF could be an attractive alternative to improve the efficiency
 92 of this admixture: similar mechanical performance can be achieved
 93 using a lower amount of pozzolan, and a reduced content of un-
 94 reacted particles would be present, enhancing durability. Ultrasonic
 95 treatment has been also carried out for other mineral admixtures to
 96 improve dispersion and reactivity (Frias et al. 2011). However, de-
 97 tailed structural characterization of pastes based on blends of OPC
 98 and SSF has not been reported in the open literature, and this is the
 99 aim of the present research. The effect of adding a silica source with
 100 a high content of sub-micrometric particles (such as SSF) on the
 101 hydration products, performance and pore structures of blended ce-
 102 ments was studied, and the results were compared with OPC bind-
 103 ers, including DSF and reference binders solely based on OPC.

104 Experimental Program

105 Materials

106 An ordinary Portland cement type CEM-I 52.5, as classified by the
 107 EN 197-1 standard (CEN 2000) and supplied by Cemex, was used
 108 for sample production. As the primary admixture, a commercial
 109 densified silica fume from Elkem Silicon Materials (microsilica
 110 grade 940D) was used. The chemical compositions and physical
 111 properties of both raw materials are listed in Table 1, and particle
 112 size information for the as-received DSF is given in Fig. 1.

Table 1. Chemical Composition of Silica Fume and CEM-I 52.5, as Determined by X-Ray Fluorescence Analysis

T1:1	Compound (weight %)	Microsilica 940D	CEM I 52.5
T1:2	SiO ₂	95.8	19.81
T1:3	Al ₂ O ₃	0.31	4.90
T1:4	Fe ₂ O ₃	0.14	3.10
T1:5	CaO	0.38	62.50
T1:6	MgO	0.10	1.60
T1:7	SO ₃	0.02	3.66
T1:8	K ₂ O	0.24	0.88
T1:9	Na ₂ O	0.08	0.35
T1:10	Loss on ignition (950°C)	3.85	2.40
T1:11	Density (kg/m ³)	2,230	3,140
T1:12	Mean particle size (μm)	82.5	15.01

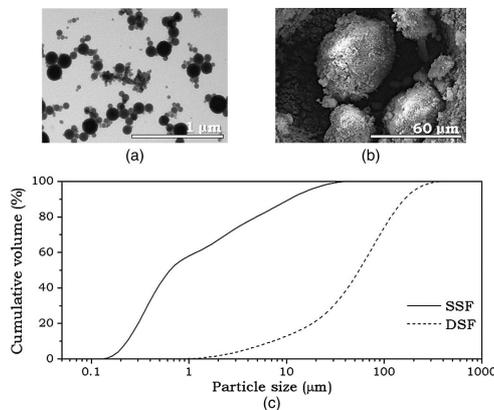


Fig. 1. Effect of the sonication treatment applied to densified silica fume on particle size distribution: (a) image of SSF obtained by transmission electron microscopy (TEM); (b) image of DSF obtained by scanning electron microscopy (SEM); (c) particle size distributions of DSF and SSF

Sand was used as a fine aggregate for silica mortar preparation, with a specific weight of 2680 kg/m³, absorption capacity of 0.17%, fineness modulus of 4.1, and particle size distribution adjusted following the standard DIN-EN-196-1 [German Institute for Standardization (DIN) 2005].

Sample Preparation and Tests

DSF Ultrasonic Treatment

Ultrasonic treatment of an aqueous suspension of DSF with a solid:liquid ratio of 0.20 was carried out using an S300 sonicator (Misonix) for 15 min to obtain an enhanced dispersion of SF particles. A maximum power of 600 W was applied, with an output frequency of 20 kHz. An external cooling bath was used during treatment to avoid a rise in the temperature higher than 40°C, which could lead to water evaporation. These experimental conditions have been chosen according to the findings of previous studies (Martínez et al. 2008, 2011; Rodríguez et al. 2011). Sonication shifted the particle size distribution towards smaller particle sizes [Fig. 1(c)], such that SSF presented an average particle size of 3.85 μm , a volume content of sub-micrometric particles of 56.9%, and a d_{50} of 0.72 μm . Transmission electron microscopy [Fig. 1(a)] shows particle dispersion after sonication treatment.

Mortar Characterization

The mechanical strength of blended cements, including DSF and SSF, were determined for mortars with substitution of 5, 10 and 20% cement by the SF admixtures. All mortars were produced with water:binder and sand:binder ratios of 0.30 and 2.0, respectively. To achieve a workability between 190–220 mm, determined according to UNE-EN 1015-3 [Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR) 2000], a superplasticizer Glenium ACE31 from BASF with a relative density of 1052 kg/m³ was used. There was no evidence of segregation in any of the mortars.

The dry DSF and anhydrous cement were separately mixed before addition of water, and aggregate in the mixture, whereas the colloidal dispersion of SSF was directly mixed with the anhydrous

147 cement to provide the mix water for these samples. The superplasticizer was also mixed with the water (or the colloidal dispersion of
148 SSF) before sample preparation. The mixing procedure followed
149 standard EN-190-6. Cubic samples of 40 mm dimensions were cast
150 and cured under saturated lime water at 25°C for up to 60 days. The
151 mixes are described in Table 2.

152
153 Compressive strength was determined after 7, 28 and 60 days
154 of curing according to the standard method UNE-EN 1015-11
155 (AENOR 2007). The pore size distributions of mortar specimens
156 after 28 days of curing were determined through mercury intrusion
157 porosimetry (MIP) using an AutoPore IV 9500 (Micromeritics
158 Instrument Corporation) with an intrusion pressure between
159 13,782 Pa and 227.4 MPa. Data was analyzed using the Washburn
160 equation, with a contact angle of 130° (Washburn 1921).

161 Paste Characterization

162 Blended cement pastes with a *w:b* ratio of 0.5 were prepared with
163 10 wt% substitution of DSF or SSF for OPC, along with a reference
164 paste solely based on ordinary Portland cement. The specimens
165 were produced by mechanical mixing for 2 min, then were cast
166 in cylindrical plastic molds and cured at 25°C at a relative humidity
167 of 90%. After 28 days of curing, the samples were milled, treated
168 with acetone to prevent further hydration, filtered and stored in
169 sealed plastic containers until testing. Determination of the reaction
170 products formed using the different admixtures was conducted by:

- 171 • X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance instrument,
172 with Cu K α radiation and a nickel filter, with a step size
173 of 0.020° and 4 s/step.
- 174 • Thermogravimetric/differential thermogravimetric analysis
175 (TGA/DTG) using a Perkin-Elmer Diamond instrument with a
176 heating rate of 10°C/min up to 1000°C in a nitrogen atmosphere;
177 an alumina crucible of 100 μ L was used and filled with
178 30 \pm 2 mg of sample. Based on TGA/DTG results, the percentage
179 of portlandite present, and thus also of portlandite fixed by
180 the pozzolanic reaction, was calculated according to the method
181 of Payá et al. (2003).
- 182 • Solid-state ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle spinning nuclear magnetic
183 resonance (MAS-NMR) spectra were obtained on a Varian Direct
184 Drive VNMR5-600 spectrometer (14.1T) using a MAS-NMR
185 probe for 4 mm o.d. zirconia rotors and a spinning speed
186 $\nu_R = 10.0$ kHz. ^{29}Si MAS-NMR experiments were acquired
187 using a pulse width of 2.5 μ s and a relaxation delay of 30 s,
188 and 5500 scans. For ^{27}Al MAS-NMR experiments, a pulse
189 width of 0.5 μ s was used to ensure reliability of the intensities
190 observed for the ^{27}Al central transition for sites experiencing
191 different quadrupole couplings. ^{29}Si and ^{27}Al chemical
192 shifts are referenced to external samples of tetramethylsilane

193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232

Table 2. Description of Mortars Produced

Sample ID	Type of silica fume ^a	Silica fume content as cement replacement (weight %)	Superplasticizer content relative to binder (weight %)	Slump (mm)
T2:1	OPC-M	—	0.8	185
T2:2	5DSF-M	5	1.1	195
T2:3	10DSF-M	10	1.2	185
T2:4	20DSF-M	20	2.0	210
T2:5	5SSF-M	5	1.1	220
T2:6	10SSF-M	10	1.2	193
T2:7	20SSF-M	20	1.1	200

^aDSF: Densified silica fume; SSF: Sonicated silica fume.

(TMS) and a 1.0 M aqueous solution of Al(NO₃)₃ · 9H₂O, respectively.

- Scanning electron microscopy was conducted using an FEI Quanta environmental SEM (ESEM) with a 15 kV accelerating voltage and 10 mm working distance. Samples were evaluated in low vacuum mode. Attached to this instrument, a Link-Isis (Oxford Instruments) x-ray spectrometer system (energy dispersive spectroscopy, EDS) was used to determine chemical compositions. The EDS experiments were performed on polished samples to assure a flattened surface.

Results and Discussion

Compressive Strength

An increase in compressive strength with time of curing was identified in all the assessed samples (Fig. 2). Mortars with SSF develop higher compressive strengths (by as much as 26%) relative to mortars with DSF, regardless of the percentage used. The mechanical strength of mortars including 5 wt% DSF is comparable to that obtained in reference samples without any mineral admixture at 7 and 28 days, as is the 7-day strength of the 10 wt% DSF sample. Conversely, 5 wt% SSF-blended mortars exhibit compressive strengths after 28 days of curing which are higher than those reported for 5DSF-M after 60 days of curing, proving the increased reactivity of SSF even at relatively low content in the binder. This effect is more evident with the inclusion of 10% of the admixture. After 28 days, 10DSF-M mortars exhibit higher mechanical strength than the reference mix or specimens with 5 wt% of this admixture; however, the compressive strength remains lower relative to 5SSF-M. Inclusion of 10 wt% SSF (10SSF-M) leads to increments in the compressive strength of up to 36 and 22% relative to the reference sample and 10DSF-M, respectively.

A lower compressive strength than the reference mortar was observed in 20DSF-M mortars at early age, relative to the reference mortar (OPC-M). Similar compressive strengths at 7 and 28 days were obtained for 10DSF-M and 20DSF-M, respectively, confirming that inclusion of more than 10 wt% DSF does not contribute further to mortar mechanical performance. However, increased DSF content does lead to substantial decrements in the workability of the mixes, along with an increased water (and/or superplasticizer) demand (Song et al. 2010). Conversely, higher percentages of SSF lead to higher mechanical strengths, such that OPC/SSF

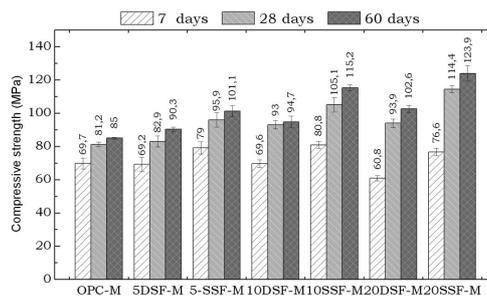


Fig. 2. Compressive strengths of mortars produced with OPC/DSF and OPC/SSF blends, as a function of the amount of pozzolan incorporated in the binder

233 mortars exhibit compressive strengths up to 40 MPa higher than the
 234 reference samples after 60 days of curing.

235 Mercury Intrusion Porosimetry

236 Mercury intrusion porosimetry is a technique that is known to
 237 present some limitations in obtaining an accurate measurement
 238 of the pore size distribution of hydrated cements (Diamond
 239 2000). However, it is widely used to characterize ceramics and
 240 cementitious materials, provides valuable information about thresh-
 241 old diameters and intrudable pore space, and is applied in this
 242 research to obtain semiquantitative information regarding pore
 243 structure and connectivity for hydrated blends of 10 wt% SSF
 244 or DSF with OPC.

245 The pore size distributions of the mortars (Fig. 3) show that in-
 246 clusion of either DSF or SSF induces a significant decrease in the
 247 content of pores in large size ranges (0.1–100 μm), in addition to
 248 refinement of the pore network (<0.01 μm). This effect is more
 249 significant with the inclusion of SSF, in which a reduction by more
 250 than 20% in the volume of pores with diameters larger than 10 μm
 251 was observed relative to reference mortars (OPC). These large
 252 pores are associated with macroscopic flaws, including the interfa-
 253 cial transition zone (ITZ) between aggregates and hydrated paste
 254 (Leemann et al. 2006). Addition of mineral admixtures with high
 255 pozzolanic reactivity leads to a more discontinuous and less per-
 256 meable pore structure, especially in the ITZ, in which reaction be-
 257 tween the silica-rich admixture and portlandite promotes formation
 258 of highly densified products, increasing pore structure tortuosity
 259 (Song et al. 2010). According to the literature (Ivorra et al.
 260 2010; Poon et al. 2001), increasing SF content in an OPC blend
 261 from 5 to 10% can reduce total permeable porosity by up to
 262 25%. This effect is more remarkable when using SSF, attributable
 263 to its higher pozzolanic reactivity. Reductions in total porosity
 264 were obtained: from 8.6, 6.3, and 5.0% in reference samples (OPC-M),
 265 inclusion of 10 wt% DSF, and inclusion of 10 wt% SSF,
 266 respectively.

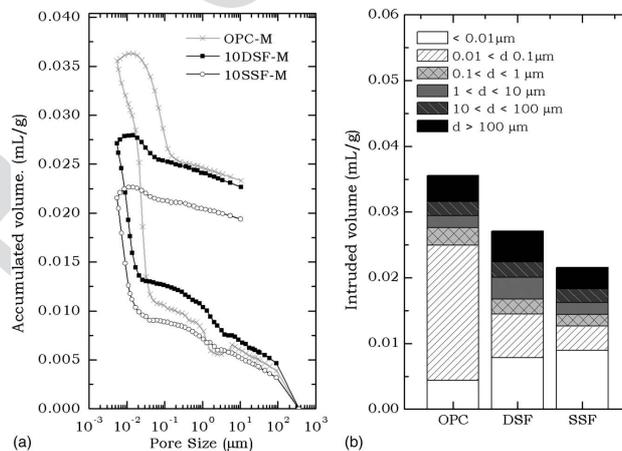
X-Ray Diffraction

268 All accessed samples (Fig. 4) exhibited the following primary
 269 crystalline hydrate products: portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; powder
 270 diffraction file (PDF) card #00-004-0733), ettringite
 271 ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt; PDF #00-41-1451), cal-
 272 cium aluminate hydrate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, C-A-H; PDF
 273 #00-002-0083), and calcium monosulfoaluminate hydrate
 274 ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm; PDF #00-042-0062). Low-inten-
 275 sity peaks attributed to a C-S-H type gel ($\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF
 276 #00-033-0306) were also observed. As a secondary reaction prod-
 277 uct, tetracalcium monocarboaluminate (monocarbonate AFm,
 278 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, PDF #00-041-0221) was also identified,
 279 and phases associated with unreacted cement, particularly belite
 280 ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, C_2S ; PDF #00-033-0302) and alite (Ca_3SiO_5 ,
 281 C_3S ; PDF #00-042-0551), were also present. This suggests that
 282 complete cement hydration was not reached at the times when cur-
 283 ing was assessed. Calcite was also detected (CaCO_3 ; PDF #00-005-
 284 0586), which could be associated with sample carbonation.

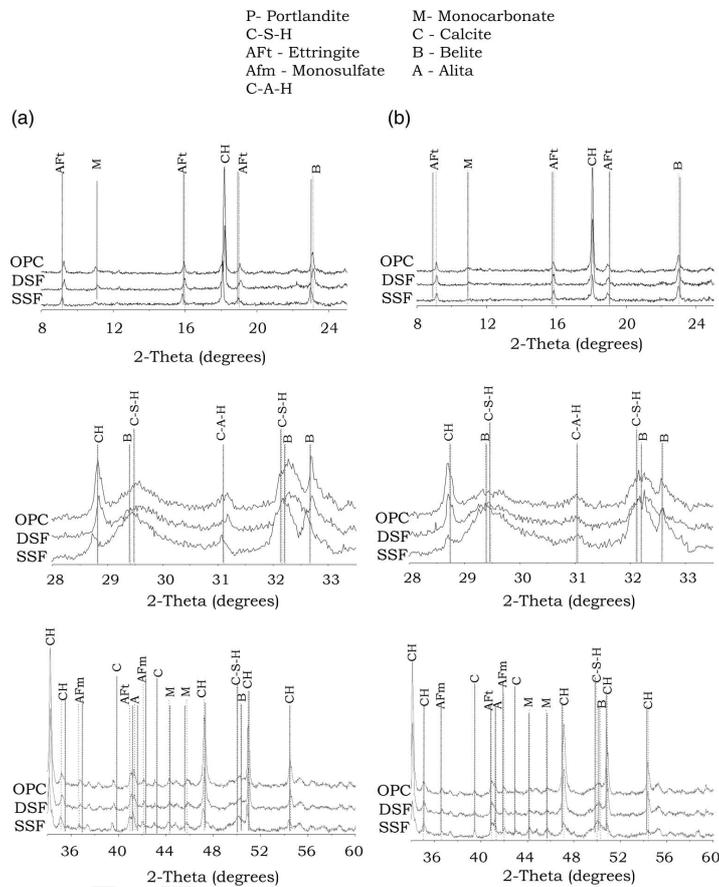
285 Incorporation of both DSF and SSF leads to a reduction in the
 286 intensity of the primary peaks of portlandite ($34.09^\circ 2\theta$), and this is
 287 most remarkable for samples with SSF after 60 days of curing, con-
 288 sistent with the increased extent of pozzolanic reaction. The reflec-
 289 tions associated with C-S-H ($29\text{--}30^\circ 2\theta$) for SSF-blended cement
 290 exhibited a higher intensity, especially in samples with 60 days of
 291 curing, given that the C-S-H phase appears to exhibit a different
 292 structure (possibly related to a lower C:S ratio) and slightly higher
 293 crystallinity in the presence of pozzolanic additive. No significant
 294 effect of the inclusion of SSF on the formation of AFt and AFm
 295 phases was identified by XRD.

Thermogravimetry/Differential Thermogravimetry

297 Differential thermogravimetric results for OPC, and pastes with ei-
 298 ther 10 wt% DSF or SSF (Fig. 5), exhibited three mass loss peaks in
 299 all samples, in the regions between 35–300°C, with maximum in-
 300 tensity slightly above 100°C, at 450–600°C, and a small feature at



F3:1 **Fig. 3.** Mercury intrusion porosimetry data for a reference mortar without mineral admixture (OPC), and mortars with 10 wt% cement replacement by
 F3:2 DSF and SSF, after 28 days of curing: (a) cumulative volume of mercury intruded as a function of pore diameter, as calculated from intrusion pressure
 F3:3 through the Washburn equation; (b) pore size distributions obtained from MIP data



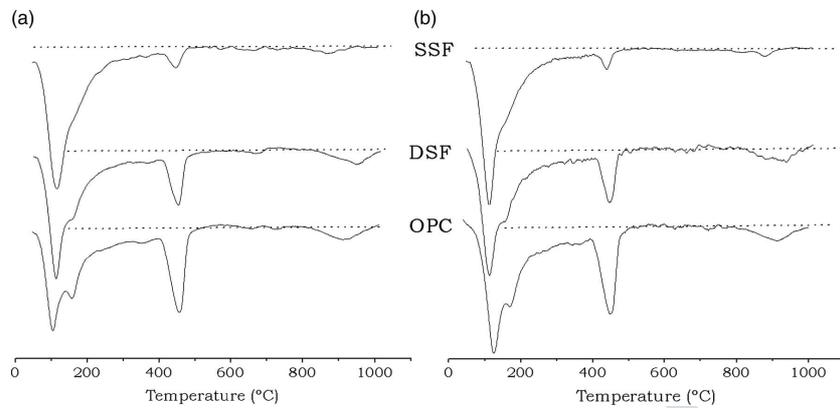
F4:1

Fig. 4. X-ray diffraction of the reference (OPC), DSF, and SSF pastes with: (a) 28 and (b) 60 days of curing

301 800–1000°C. The OPC and DSF samples also exhibited an additional distinct peak below 200°C. The mass loss below 300°C corresponds to water released from the hydrated phases, such as: 303 hydrated calcium silicates between 115–125°C; ettringite (AFt) between 120–130°C; calcium aluminates and silicoaluminate hydrates (C-A-H and C-A-S-H, respectively) between 160–180°C, 306 in addition to monosulfoaluminates (AFm) between 185–200°C 307 (Taylor 1997). The second weight region was attributed to 308 dehydroxylation of water from the portlandite (CH) between 309 440–550°C, whereas the third peak between 800–900°C was assigned to decarbonation of calcium carbonate (Ramachandran 311 et al. 2002). For the OPC paste, C-S-H and AFt was identified 312 at approximately 110°C, and the peak at approximately 160°C 313 was assigned to C-A-H and C-A-S-H of different compositions. 314 Pastes with SF exhibited increased mass loss at approximately 315 110°C, attributable to additional SiO₂ promoting higher formation 316 of C-S-H through the pozzolanic reaction. In these samples, the 317 peaks attributed to C-A-H, C-A-S-H and AFm are reduced in 318 intensity and overlap, particularly for the more reactive SSF. 319

Dehydroxylation of portlandite is strongly visible at approximately 450°C in OPC paste. This peak decreases with approximately 320 consumption of portlandite, and the quantities of portlandite consumed by 321 the pozzolanic reaction with DSF and SSF can be quantified. 322 Table 3 shows the total weight loss from 35–1,000°C, the CH content 323 of the pastes, and the percentage of this portlandite which is 324 consumed by the pozzolanic reaction. As is shown in Table 3, 325 notable differences in the reactivity degrees of the two silica fume 326 materials were identified. Pastes including SSF exhibited 68% consumption 327 of portlandite after 28 days of curing, whereas DSF 328 exhibited only 28% consumption; these values increased slightly 329 at 60 days.

The differences in reactivity identified between the SF admixtures were attributed to the specific surface area and dispersion of the particles. Materials exhibiting a higher specific surface area and better dispersion were able to react with CH more effectively throughout the binder, rather than being localized in particular regions, indicating that the Ca²⁺ and OH⁻ contributed by CH require longer diffusion paths before reaching and reacting with the SiO₂ 332 333 334 335 336 337 338



F5:1 **Fig. 5.** Differential thermogravimetric curves of pastes with densified silica fume, sonicated silica fume, and the reference paste without any silica
 F5:2 admixture for (a) 28 days; (b) 60 days

Table 3. Thermogravimetric Analysis Results of Cement Pastes

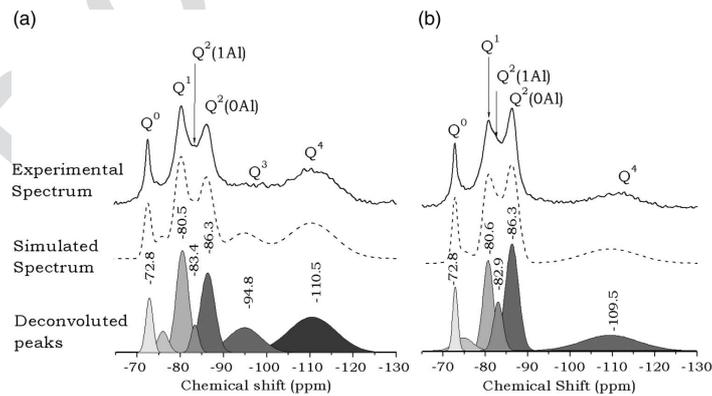
T3:1	Curing time (days)	Sample	Total weight loss (%)	CH content (%)	CH consumed (%)
T3:2		OPC	22.2	16.7	—
T3:3	28	DSF	20.5	10.8	28.1
T3:4		SSF	21.4	4.8	68.1
T3:5		OPC	23.8	17.0	—
T3:6	60	DSF	21.3	10.0	35.1
T3:7		SSF	21.0	3.4	77.6

when used in its densified state (Lagerblad and Utkin 1995; Bonen and Diamond 1992; Sanchez de Rojas et al. 1999; Diamond et al. 2004; Sakai et al. 2009; Olek and Rangaraju 2000; Li et al. 1985; Mitchell et al. 1998). Mitchell et al. (1998) reported limited dispersion of SF agglomerates into the cement paste, and CH consumption as a consequence of pozzolanic reaction was observed only after 120 days of curing. Li et al. (1985) found that only 78% of their DSF was consumed by the cement paste after 90 days of curing, when 10% of this admixture was incorporated. These results are in good agreement with the lower reactivity identified in DSF relative to SSF in the present study.

339 particles. Thus, the pozzolanic reaction with CH occurs more
 340 quickly. Although SF is known to increase mechanical performance
 341 and improve durability properties in cementitious materials, it is
 342 possible to find some controversies regarding its effectiveness

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Fig. 6 shows the solid-state ²⁹Si-MAS-NMR spectra of the cement pastes blended with 10% DSF or SSF after 28 days of curing. The spectra for every paste exhibited the remaining β-C₂S from the



F6:1 **Fig. 6.** Solid-state ²⁹Si MAS NMR spectra (14.1T, $\nu_R = 10.0$ kHz) of blended pastes with 10% (a) densified silica fume; (b) sonicated silica fume,
 F6:2 recorded after 28 days of curing

358 clinker as a narrow resonance at -72 ppm relative to TMS (Q^0)
 359 sites), which is consistent with the presence of belite in the
 360 XRD results. The primary hydration product, C-S-H, was identified
 361 through the resonances at -80 and -86 ppm, assigned to the species
 362 Q^1 and Q^2 , respectively (Bar-nes et al. 1985). The aluminum
 363 present in the system can modify the C-S-H structure by substitution
 364 of tetrahedral Al into the bridging sites to obtain $Q^2(1Al)$ sites
 365 (Richardson et al. 1993). This substitution was observed by the
 366 presence of a shoulder at -83 ppm, which is primarily notable
 367 in the SSF paste. Unreacted silica fume (Q^4), with a signal centered
 368 at -110 ppm, was also identified (Li et al. 1985; Zanni et al. 1996).
 369 The DSF-blended cement presented a high content of unreacted
 370 silica fume, as seen by the higher intensity of the signal centered
 371 at -110 ppm. A broad signal at -95 ppm was also observed in
 372 pastes including DSF, which can be attributed to Q^3 species, itself
 373 attributable to surface hydroxylation of SiO_2 particles remaining in
 374 the DSF binder. Silica gels contain Q^3 species on the surfaces of
 375 SiO_2 particles in which bound hydrogen is present as silanol
 376 groups, $(SiO)_3SiOH$. This was also observed during hydration
 377 of cement with silica fume, the surface of which has reacted with
 378 hydroxyl ions, forming Q^3 units on SF particles (Sun et al. 1999).
 379 Given that the sample with SSF exhibited a low content of un-
 380 reacted silica fume, the peak associated with hydroxylation of
 381 unreacted SiO_2 particles was not detected. The intensities of the
 382 hydrate product peaks, and in particular the Q^2 and $Q^2(1Al)$ sites,
 383 were higher in the SSF sample, indicating formation of additional
 384 C-S-H gels in this system.
 385 The component peak areas and center of gravity of the Q^n species
 386 in the ^{29}Si MAS-NMR spectra were determined by deconvolu-
 387 tion into Gaussian sub-peaks. Simulated spectra obtained after
 388 deconvolution are shown as dotted lines in Fig. 6. Based on these
 389 results, and considering that the Q^0 , Q^3 and Q^4 peaks represent
 390 unreacted raw materials, the chemical structure of the C-S-H gel
 391 product can be estimated. The key parameters of interest are the
 392 average silicate chain length (\bar{CL}) and the gel tetrahedral (Al:Si)
 393 ratio, which were calculated through Eqs. 1 and 2, respectively
 394 (Andersen et al. 2004; Richardson and Groves 1997), and are re-
 395 ported in Table 4:

10

$$\bar{CL} = \left\{ \frac{2[Q^1 + Q^2(0Al)] + \frac{3}{2}Q^2(1Al)}{Q^1} \right\} \quad (1)$$

$$Al/Si = \left[\frac{\frac{1}{2}Q^2(1Al)}{Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(1Al)} \right] \quad (2)$$

396

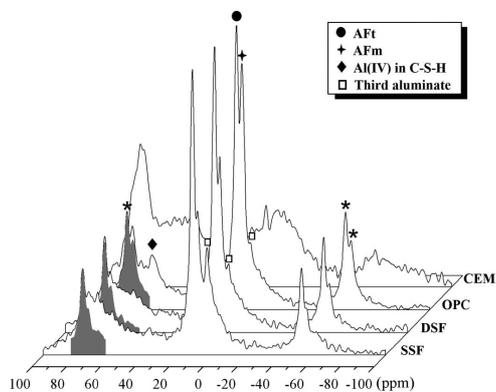
Table 4. Average Chain Lengths of Aluminosilicate (\bar{CL}), SiO_4 and Al_{IV}/Si Ratio for the C-S-H Phase in Hydrated Pastes with DSF and SSF

T4:1	Sample	Q^n species	Peak center of gravity	Relative peak intensity	\bar{CL}	Al:Si
T4:2	DSF	Q^0	-72.8	10.72	4.4	0.041
T4:3		Q^1	-80.5	21.73		
T4:4		$Q^2(1Al)$	-83.4	3.73		
T4:5	SSF	$Q^2(0Al)$	-86.1	20.05	6.6	0.084
T4:6		Q^3	-94.8	14.33		
T4:7		Q^4	-110.5	29.44		
T4:8		Q^0	-72.8	8.27		
T4:9		Q^1	-80.4	21.14		
T4:10		$Q^2(1Al)$	-82.7	13.60		
T4:11		$Q^2(0Al)$	-86.3	35.39		
T4:12		Q^4	-109.5	21.60		

397 Significant reduction (by approximately 50%) of the intensity of
 398 the unreacted clinker (Q^0) resonance was attributed to inclusion of
 399 a finer SCM, such as SSF, accelerating the C_2S hydration process,
 400 and increasing the quantities of Q^1 , $Q^2(0Al)$, and $Q^2(1Al)$ species
 401 in the C-S-H phase, in agreement with the XRD results. The more
 402 homogeneously-dispersed sub-microparticles may also act more ef-
 403 fectively as nucleation agents for the formation of C-S-H products
 404 (Li et al. 2004). Therefore, the kinetics of the pozzolanic reaction in
 405 pastes with SSF will be considerably higher than that exhibited by
 406 DSF-blended cement. This effect also contributes to the growth of
 407 C-S-H chains with higher \bar{CL} values, a lower Ca:Si ratio, and lower
 408 capillary porosity. The increase in \bar{CL} with inclusion of a finer
 409 SCM in a Portland cement system agrees well with the results from
 410 NMR spectra reported by Porteneuve et al. (2002), who reported a
 411 higher average length of C-S-H when a finer silica fume was in-
 412 corporated. Zanni et al. (1996) obtained \bar{CL} values between
 413 three and four in hydrated cement pastes with 10% densified
 414 silica fume, $w:b$ of 0.15 and 28 days of curing. Wang et al.
 415 (2011) also reported a \bar{CL} of 3.7 in a Portland cement paste with
 416 10% densified silica fume, $w:b$ of 0.30 and 120 days of curing,
 417 whereas Poulsen et al. (2009) reported a \bar{CL} between 4.85–5.21
 418 in pastes with 10% SF, $w:b$ between 0.40–0.45, and 1–28 days
 419 of curing. These differences could be attributed to different exper-
 420 imental conditions, such as $w:b$, curing conditions, and types of
 421 cement (chemical composition and fineness) between the various
 422 studies.

423 The higher \bar{CL} , increase in concentration of $Q^2(1Al)$ units, and
 424 higher Al^{IV}/Si ratio obtained for SSF-blended paste also confirm
 425 the higher degree of Al substitution in the tetrahedral chains. This
 426 reason, and also because of the changes in aluminate hydrate species
 427 as seen in the DTG data, indicates that ^{27}Al MAS-NMR may
 428 yield additional information: this data is shown in Fig. 7. The an-
 429 hydrous cement (CEM) spectrum exhibits a broad band centered at
 430 approximately 80 ppm, corresponding to overlapping resonances
 431 from Al^{IV} incorporated as a guest-ion in the alite and belite phases
 432 (Skibsted et al. 1994). Al^{IV} in tricalcium aluminate was also iden-
 433 tified in the anhydrous sample by a broad signal at approximately
 434 40–80 ppm. The intensities of these resonances in hydrated samples
 435 (OPC, DSF and SSF) decrease significantly, and some of the inten-
 436 sity is converted to octahedrally-coordinated Al, visible as three
 437 resonances assigned to ettringite, monosulfaluminate (Skibsted et
 438 al. 1993) and the third aluminate hydrate (TAH) phase (approx-
 439 imately 13, 11 and 4 ppm, respectively). This TAH phase has been
 440 classified either as a separate phase or as a nanostructured surface
 441 precipitate on the C-S-H phase (Andersen et al. 2006). Inclusion of
 442 the more dispersed SSF admixture significantly decreases the inten-
 443 sity of the AFm resonance, and increases the intensity of the
 444 TAH resonance, relative to the DSF-blended cement. Ten percent
 445 cement replacement by a mineral admixture with high reactivity,
 446 such as SSF, decreases the available aluminate content of the
 447 clinker, and also incorporates more Al into the C-S-H through
 448 the pozzolanic reaction, as seen from ^{29}Si MAS-NMR, reducing
 449 formation of AFm phases.

450 The broad resonance at 68 ppm is typical of an Al^{IV} site in a less-
 451 crystalline structure (Andersen et al. 2003; Richardson, Brough,
 452 Brydson, Groves and Dobson 1993). This resonance is thus as-
 453 signed to tetrahedrally-coordinated Al incorporated in the C-S-H
 454 phase (Komarneni et al. 1985; Richardson et al. 1993). From
 455 the ^{27}Al MAS-NMR spectra, it is clear that the SSF-blended
 456 cement results in a larger quantity of Al becoming incorporated
 457 in the C-S-H structure, in agreement with the similar increase in
 458 the $Q^2(1Al)$ resonance observed in the ^{29}Si MAS-NMR spectra
 459 in Fig. 6 and the higher Al:Si ratio in Table 4. There is also a
 460 very low-intensity resonance at approximately 38 ppm which



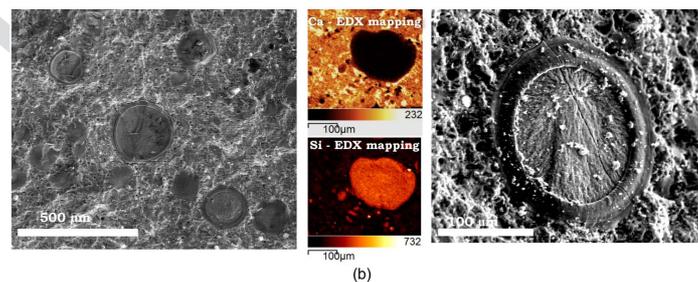
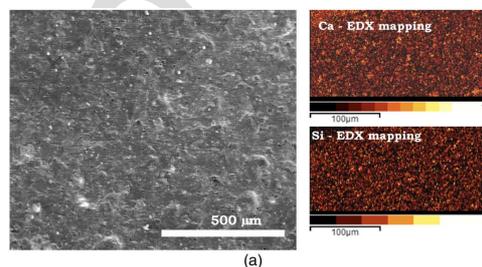
F7:1 **Fig. 7.** Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra (14.1T, $\nu_R = 10.0$ kHz) of
 F7:2 anhydrous cement, hydrated Portland cement and blended pastes with
 F7:3 either 20% densified silica fume or sonicated silica fume, recorded after
 F7:4 28 days of curing; spinning sidebands are marked with an asterisk to
 F7:5 visually enable separation of the 75 ppm spinning sideband and the
 F7:6 peak that is attributable to Al(IV) in C-S-H, and the shaded regions
 F7:7 indicate the shape of the -50 ppm sideband replicated on the opposite
 F7:8 side of the centerband as an approximation of the sideband position and
 F7:9 intensity within this region

461 is possibly caused by the presence of Al^V in the C-S-H phase
 462 (Faucon et al. 1999). Andersen et al. (2003) reported a direct
 463 relation between aluminum substitution and the period of curing
 464 of Portland cement pastes. The higher degree of Al substitution

465 in the gel in this research may thus indicate a higher effective
 466 maturity of the binder because of the pozzolanic reaction, and this
 467 is further enhanced by the SSF as a finer and more reactive mineral
 468 admixture.

Scanning Electron Microscopy

469 Scanning electron micrographs of the hydrated samples blended
 470 with DSF and SSF are presented in Fig. 8. Silica fume agglomeration
 471 was not identified in the paste with SSF [Fig. 8(a)]. This admixture
 472 therefore presented better effectiveness in hydration, because dispersion
 473 enhanced contact between the calcium-rich pore solution (in solubility
 474 equilibrium with portlandite) and the silica particles, indicating that
 475 more contact between Ca^{2+} and OH^- ions and active SiO_2 species led
 476 to formation of additional C-S-H gels. SEM images of DSF-blended
 477 cement paste reveal unreacted silica fume agglomerates larger than
 478 $100\ \mu\text{m}$ in size embedded in the hydrated paste, which were neither
 479 disintegrated nor dispersed during the mixing process [Fig. 8(b)]. Fig.
 480 8(b) reveals that these conglomerates of silica fume react only
 481 superficially with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forming a reaction product layer covering
 482 the silica fume conglomerate. Accordingly, calcium and silicon energy-
 483 dispersive x-ray spectroscopy (EDX) mapping images of hydrated paste
 484 with DSF exhibited a very high content of Si in the inner region of the
 485 silica fume conglomerate, in which Ca has not been able to access the
 486 Si to react. The microstructure of such agglomerates has been observed
 487 in several studies (Bar-Nes et al. 2008; Diamond et al. 2004; Yajun
 488 and Cahyadi 2003), and it is probable that such silica particles could
 489 act, in effect, as a small aggregate with a slight potential to react with
 490 alkalis in cement (Maas et al. 2007; Marusin et al. 2000). This
 491 possible mode of binder degradation is removed by sonicating the silica
 492 fume, demonstrating another possible benefit of this treatment.
 493
 494
 495



F8:1 **Fig. 8.** Scanning electron microscopy images of pastes after 28 days of curing: (a) SSF-blended cement; (b) DSF-blended cement; and EDX mapping
 F8:2 analysis of Ca and Si

496 Conclusions

497 Using densified silica fume as a supplementary cementitious
498 material in Portland cement-based systems promotes an increased
499 compressive strength, along with reduced permeability, relative to
500 materials solely based on Portland cement. However, DSF particles
501 agglomerate and do not disperse homogeneously in the cement
502 paste during conventional mixing. This leads to a reduction in
503 the potential efficiency of the admixture.

504 Application of high-frequency ultrasound to densified silica
505 fume improves its pozzolanic reactivity through dispersion of
506 sub-micrometric silica particles. Using sonicated silica fume as a
507 mineral admixture for Portland cement systems promotes higher
508 mechanical strengths and a refined pore network relative to includ-
509 ing densified silica fume at similar mass fractions. This highlights
510 that when applying the sonication treatment assessed in this study, a
511 desired mechanical strength can be achieved using a smaller content
512 of the admixture.

513 Sonicated silica fume exhibits higher reactivity, associated with
514 increased consumption of portlandite during curing, relative to
515 pastes including densified silica fume. This leads to formation
516 of a C-S-H type product with a structure of longer chain length,
517 increased silicon substitution by aluminum, and lower Ca:Si ratio
518 than systems including densified silica fume. These structural dif-
519 ferences might lead to an improved durability of these materials in
520 the long-term, given that a more stable binding phase is formed.

521 Acknowledgements

522 This study was sponsored by the *Ministerio de Ciencia e Inno-*
523 *vación* of Spain (Project SILISONIC BIA-2007-63252 and research
524 scholarships BES-2008-002440 and EEBB-2011-43847), the Euro-
525 pean regional development fund (FEDER), and the *Universitat*
526 *Politécnica de València* (Spain). Participation of SAB and JLP
527 was funded by the Australian Research Council (ARC), including
528 partial funding through the Particulate Fluids Processing Centre, a
529 Special Research Centre of the ARC. The authors thank Dr. John
530 Gehman for support in conducting the NMR experiments at the
531 Bio21 Institute, University of Melbourne, Australia.

532 References

533 Al-Amoudi, O. S. B. (2002). "Durability of plain and blended cements in
534 marine environments." *Adv. Cement Res.*, 14(3), 89–100.
535 Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., and Skibsted, J. (2003). "Incorporation of
536 aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated portland
537 cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation." *Inorg.*
538 *Chem.*, 42(7), 2280–2287.
539 Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., and Skibsted, J. (2004). "Characteriza-
540 tion of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the
541 presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy." *Cement Concrete Res.*, 34(5), 857–868.
542 Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., and Skibsted, J. (2006). "A new alumin-
543 ium-hydrate species in hydrated portland cements characterized by ^{27}Al
544 and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy." *Cement Concrete Res.*, 36(1), 3–17.
545 ASTM. (2011). "Standard specification for silica fume used in cementitious
546 mixtures." *C1240-11*, West Conshohocken, PA.
547 Bar-Nes, G., Katz, A., Peled, Y., and Zeiri, Y. (2008). "The mechanism of
548 cesium immobilization in densified silica-fume blended cement pastes." *Cement Concrete Res.*, 38(5), 667–674.
549 Barnes, J. R. et al. (1985). "Hydration of portland cement followed by ^{29}Si
550 solid-state NMR spectroscopy." *J. Mater. Sci. Lett.*, 4(10), 1293–1295.
551 Bentz, D. P., and Stutzman, P. E. (1994). "Evolution of porosity and cal-
552 cium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume." *Cement*
553 *Concrete Res.*, 24(6), 1044–1050.

Bonen, D., and Diamond, S. (1992). "Occurrence of large silica fume-
554 derived particles in hydrated cement paste." *Cement Concrete Res.*, 22(6),
555 1059–1066.
556 Bye, G. C. (1999). *Portland cement*, Thomas Telford, London.
557 Chung, D. D. L. (2002). "Review: Improving cement-based materials by
558 using silica fume." *J. Mater. Sci.*, 37(4), 673–682.
559 Diamond, S. (2000). "Mercury porosimetry: An inappropriate method for
560 the measurement of pore size distributions in cement-based materials." *Cement Concrete Res.*, 30(10), 1517–1525.
561 Diamond, S., Sahu, S., and Thaulow, N. (2004). "Reaction products of
562 densified silica fume agglomerates in concrete." *Cement Concrete Res.*,
563 34(9), 1625–1632.
564 European Committee for Standardization (CEN). (2000). "Cement—Part 1:
565 Composition, specifications and conformity criteria for common cements." *EN 197-1:2000*, Brussels, Belgium.
566 European Committee for Standardization (CEN). (2005). "Certification of
567 silica fume for concrete." *EN 13263-1:2005*, Brussels, Belgium.
568 Faucon, P., Delagrave, A., Richet, C., Marchand, J. M., and Zanni, H.
569 (1999). "Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-
570 H) depending on their Ca/Si ratio." *J. Phys. Chem. B*, 103(37),
571 7796–7802.
572 Frias, M., Ramirez, M., Vigil, de la Villa R., Gracias, R., Rodriguez, O., and
573 Sanchez, Rojas M. I. (2011). "Formation of hydrotalcite in activated
574 paper sludge waste/Ca(OH)₂ system." *Proc., 13th Int. Congress on*
575 *the Chemistry of Cement*.
576 German Institute for Standardization (DIN). (2005). "Methods of testing
577 cement—Part 1: Determination of strength." *DIN-EN 196-1:2005*, Ber-
578 lin (in German).
579 Goldman, A., and Bentur, A. (1993). "The influence of microfillers on
580 enhancement of concrete strength." *Cement Concrete Res.*, 23(4),
581 962–972.
582 Groves, G. W., and Rodger, S. A. (1989). "The hydration of C#73S and
583 ordinary portland cement with relatively large additions of microsilica." *Adv. Cement Res.*, 2(8), 135–140.
584 Holland, T. C. (2005). *Silica fume user's manual*, Silica Fume Association,
585 Lovettsville, VA.
586 Hooton, R. D. (1993). "Influence of silica fume replacement of cement on
587 physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thaw-
588 ing, and alkali-silica reactivity." *Mater. J.*, 90(2), 143–151.
589 Ivorra, S., Garcés, P., Catalá, G., Andión, L. G., and Zornoza, E. (2010).
590 "Effect of silica fume particle size on mechanical properties of short
591 carbon fiber reinforced concrete." *Mater. Design*, 31(3), 1553–1558.
592 Komameni, S. et al. (1985). " ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear
593 magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites." *J.*
594 *Mater. Sci.*, 20(11), 4209–4214.
595 Lagerblad, B., and Utkin, P. (1995). "Undispersed granulated silica fume in
596 concrete: Chemical system and durability problems." *MRS Proc.*, 370,
597 89–98.
598 Leemann, A., Münch, B., Gasser, P., and Holzer, L. (2006). "Influence of
599 compaction on the interfacial transition zone and the permeability of
600 concrete." *Cement Concrete Res.*, 36(8), 1425–1433.
601 Li, H., Xiao, H-G., Yuan, J., and Ou, J. (2004). "Microstructure of cement
602 mortar with nano-particles." *Compos. Part B-Eng.*, 35(2), 185–189.
603 Li, S., Roy, D. M., and Kumar, A. (1985). "Quantitative determination of
604 pozzolanas in hydrated systems of cement or Ca(OH)₂ with fly ash or
605 silica fume." *Cement Concrete Res.*, 15(6), 1079–1086.
606 Maas, A. J., Ideker, J. H., and Juenger, M. C. G. (2007). "Alkali silica re-
607 activity of agglomerated silica fume." *Cement Concrete Res.*, 37(2),
608 166–174.
609 Martínez, D., Payá, J., Monzó, J. M., and Borrachero, M. V. (2008). "Gran-
610 ulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication." *Adv.*
611 *Cement Res.*, 20(3), 129–135.
612 Martínez, D., Payá, J., Monzó, J. M., and Borrachero, M. V. (2011). "Effect
613 of sonication on the reactivity of silica fume in portland cement mor-
614 tars." *Adv. Cement Res.*, 23(1), 23–31.
615 Marusin, S. L., and Bradford, S. L. (2000). "Alkali-silica reaction in con-
616 crete caused by densified silica fume lumps: A case study." *Cement*
617 *Concrete Aggr.*, 22(2), 90.

- 624 Mitchell, D. R. G., Hinczak, I., and Day, R. A. (1998). "Interaction of silica
625 fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes."
626 *Cement Concrete Res.*, 28(11), 1571–1584.
- 627 Olek, J., and Rangaraju, P. R. (2000). "Evaluation of the potential of den-
628 sified silica fume to cause alkali-silica reaction in cementitious matrices
629 using a modified ASTM C 1260 test procedure." *Cement Concrete*
630 *Aggr.*, 22(2), 150–159.
- 631 Papadakis, V. G. (2000). "Effect of supplementary cementing materials on
632 concrete resistance against carbonation and chloride ingress." *Cement*
633 *Concrete Res.*, 30(2), 291–299.
- 634 Payá, J., Monzó, J. M., Borrachero, M. V., and Velázquez, S. (2003).
635 "Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst
636 residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland
637 cement pastes." *Cement Concrete Res.*, 33(4), 603–609.
- 638 Poon, C. S., Azhar, S., Anson, M., and Wong, Y.-L. (2001). "Comparison
639 of the strength and durability performance of normal and high-strength
640 pozzolanic concretes at elevated temperatures." *Cement Concrete Res.*,
641 31(9), 1291–1300.
- 642 Porteneuve, C., Korb, J.-P., Petit, D., and Zanni, H. (2002). "Structure-tex-
643 ture correlation in ultra-high-performance concrete: A nuclear magnetic
644 resonance study." *Cement Concrete Res.*, 32(1), 97–101.
- 645 Poulsen, S., Jakobsen, H. J., and Skibsted, J. (2009). "Methodologies for
646 measuring the degree of reaction in portland cement blends with sup-
647 plementary cementitious materials by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spec-
648 troscopy." *Proc., 7th Int. Conf. on Building Materials*, Weimer Univ.,
649 Weimar, Germany, 177–188.
- 650 Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., and Delgado, A. H.
651 (2002). *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Noyes
652 Publications, Park Ridge, NJ.
- 653 Richardson, I. G. (2000). "The nature of the hydration products in hardened
654 cement pastes." *Cement Concrete Comp.*, 22(2), 97–113.
- 655 Richardson, I. G., Brough, A. R., Brydson, R., Groves, G. W., and Dobson,
656 C. M. (1993). "Location of aluminum in substituted calcium silicate
657 hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS." *J.*
658 *Am. Ceram. Soc.*, 76(9), 2285–2288.
- 659 Richardson, I. G., and Groves, G. (1997). "The structure of the calcium
660 silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland ce-
661 ment/blast-furnace slag blends." *J. Mater. Sci.*, 32(18), 4793–4802.
- 662 Rodríguez, E. D., Soriano, L., Payá, J., Borrachero, M. V., and Monzó, J.
663 M. (2011). "Increase of the reactivity of densified silica fume by soni-
664 cation treatment." *Ultrason. Sonochem.*, 19(5), 1099–1107.
- 665 Roy, D. M., Arjunan, P., and Silsbee, M. R. (2001). "Effect of silica fume,
666 metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of con-
667 crete." *Cement Concrete Res.*, 31(12), 1809–1813.
- 668 Sakai, E., Kakinuma, Y., Yamamoto, K., and Däimon, M. (2009). "Relation
669 between the shape of silica fume and the fluidity of cement paste at low
670 water to powder ratio." *J. Adv. Concrete Technol.*, 7(1), 13–20.
- Sanchez de Rojas, M. I., Rivera, J., and Frías, M. (1999). "Influence of the
671 microsilica state on pozzolanic reaction rate." *Cement Concrete Res.*,
672 29(6), 945–949.
- 673 Shi, C. (2004). "Effect of mixing proportions of concrete on its electrical
674 conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or
675 ASSHTO T277) results." *Cement Concrete Res.*, 34(3), 537–545.
- 676 Skibsted, J., Henderson, E., and Jakobsen, H. J. (1993). "Characterization
677 of calcium aluminate phases in cements by aluminum ^{27}Al MAS NMR
678 spectroscopy." *Inorg. Chem.*, 32(6), 1013–1027.
- 679 Skibsted, J., Jakobsen, H. J., and Hall, C. (1994). "Direct observation of
680 aluminium guest ions in the silicate phases of cement minerals by ^{27}Al
681 MAS NMR spectroscopy." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(14),
682 2095–2098.
- 683 Song, H.-W., Pack, S.-W., Nam, S.-H., Jang, J.-C., and Saraswathy, V.
684 (2010). "Estimation of the permeability of silica fume cement concrete."
685 *Constr. Build. Mater.*, 24(3), 315–321.
- 686 Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR).
687 (2000). "Methods of test for mortar for masonry—Part 3: Determination
688 of consistence of fresh mortar (by flow table)." *UNE-EN 1015-3:1999*,
689 Madrid, Spain (in Spanish).
- 690 Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR).
691 (2007). "Methods of test for mortar for masonry—Part 11: Determina-
692 tion of flexural and compressive strength of hardened mortar." *UNE-EN*
693 *1015-11:2000/A1:2007*, Madrid, Spain (in Spanish).
- 694 Sun, G., Brough, A. R., and Young, J. F. (1999). "Si NMR Study of the
695 hydration of Ca_3SiO_5 and $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in the presence of silica fume." *J.*
696 *Am. Ceram. Soc.*, 82(11), 3225–3230.
- 697 Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*, Thomas Telford, London.
- 698 U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)/U.S. Dept. of Transporta-
699 tion/U.S. Dept. of Energy. (2008). "Study on increasing the usage
700 of recovered mineral components in federally funded projects involv-
701 ing procurement of cement or concrete." *EPA 530-R-08-007*,
702 Washington, DC.
- 703 Wang, L. H., Zhen, H., Xinhua, C., and Xiaorun, C. (2011). "Investigation
704 of hydration and pozzolanic reaction in silica fume-cement paste." *Ad-
705 vances in construction materials through science and engineering*,
706 Springer, New York.
- 707 Washburn, E. (1921). "Note on method of determining the distribution of
708 pore sizes in porous materials." *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7(4), 115–116.
- 709 Yajun, J., and Cahyadi, J. H. (2003). "Effects of densified silica fume on
710 microstructure and compressive strength of blended cement pastes." *Cement*
711 *Concrete Res.*, 33(10), 1543–1548.
- 712 Zanni, H., Cheyzy, M., Maret, V., Philippot, S., and Nieto, P. (1996). "In-
713 vestigation of hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder
714 Concrete (RPC) using ^{29}Si NMR." *Cement Concrete Res.*, 26(1),
715 93–100.
- 716

ANEJO 4

Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash

Cement and Concrete Composites
Enviado en mayo 10 del 2011.

Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder

Erich D. Rodríguez¹, Susan A. Bernal², John L. Provis², Jordi Paya¹, José M. Monzo¹, and María Victoria Borrachero^{1*}

¹ *Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain*

² *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia*

To whom correspondence should be addressed. Email: vborrhachero@cst.upv.es,
phone: +34-963 877 007 (75648), fax: +34-963 877 569

Abstract

This paper assesses the effect of the use of an alternative activator based on nanosilica/MOH (M= K⁺ or Na⁺) blended solutions on the performance of alkali-activated fly ash binders. Binders produced with commercial silicate activators display a greater degree of reaction, associated with increased contents of geopolymer gel; however, mortars produced with the alternative nanosilica-based activators exhibited lower water demand and reduced permeability, independent of the alkali cation used. Na-based activators promote higher compressive strength compared with K-based activators, along with a refined pore structure, although K-activated samples exhibit reduced water demand. Zeolite type products are the major crystalline phases formed within these binders. A wider range of zeolites is formed when using commercial silicate solutions compared with the alternative activators. These results suggest that there are variations in the availability of Si in the system, and consequently in the alkalinity, depending on the silicate source in the activator, which is important in determining the nanostructure of the geopolymer gel.

Keywords: Alkali-activated binders, soluble silicate solutions, nanosilica, X-ray diffraction, scanning electron microscopy

1. Introduction

Interest in the development of alternative building materials such as alkali-activated binders has been promoted by the growth of the building industry, the increased performance requirements placed upon materials, and the higher sustainability criteria applied in construction. Alkali-activated binders represent an attractive alternative for the partial or complete substitution of Portland cement in the production of mortars and concretes, offering comparable performance and cost [Error! Reference source not found.] while reducing greenhouse gas emissions [Error! Reference source not found.]. Specifically, the alkali-activation of low calcium fly ashes (FA) has been extensively assessed over the past decades because these binders exhibit mechanical performance comparable to that reported for Portland cement, and because FA is an industrial by-product available worldwide and produced in high amounts, especially in countries such as India and China, where an increased demand for cement is expected in the coming years. Despite the promising properties of these binders, and their ongoing commercialization, there are technological challenges associated with the variability of the raw materials from different sources, and the low sustainability of the current alkali-activators used [41].

In the activation of aluminosilicate precursors such as FA, the nature of the activator solution plays a key role in determining structural and mechanical performance. The most relevant characteristics related to the alkali activator are: the type of alkaline salt (usually silicate or hydroxide) [3-5]; the method of addition of the alkaline component (as a solution or in solid-state) [7-9], and the dosage of the alkali component, usually expressed as molar ratios considering the overall composition of the raw material. Additionally, it has been reported [4, 10-Error! Reference source not found.] that the alkali cation supplied by the alkaline solution influences the first stages of binder formation, and consequently the mechanical performance of the final products. The alkali-activators conventionally used are sodium or potassium hydroxides, and/or sodium or potassium silicates [12]. Activation with K-containing solutions often leads to increased compressive strength development when compared with Na-containing solutions, where the size and charge density of the alkali cation play an important role in controlling the rate and extent of condensation during the polycondensation or crystallization process [13]. However, these effects are also dependent on the chemical and physical nature of the solid precursor used [4].

The embodied energy associated with the preparation of an alkali-activated binder is often estimated based on the contributions of the precursor and the alkaline activator. Some studies have analyzed the real energy consumed in fly ash based geopolymer production [14-15], identifying that the major contribution is associated with the type and concentration of the alkaline activator, and is between 0.5 MJ/t and 3.4 MJ/t. This is mainly related to the complex chemical processes required to manufacture these substances. For instance, the production of sodium silicate involves the calcination of sodium carbonate (Na_2CO_3) and quartz sand (SiO_2) at temperatures between 1400-1500°C, producing large amounts of CO_2 as a secondary product [Error! Reference source not found.-Error! Reference source not found.]. This substantially increases the embodied energy of silicate-activated binders, reducing sustainability. However, sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}\cdot r\text{SiO}_2$, sometimes referred to as 'waterglass') is the activator which generally provides the highest compressive strength development at early ages of curing, and exhibits some technological advantages compared with other activators such as NaOH.

This then provides motivation for the examination of the current activators used in geopolymerization processes in terms of their sustainability, and the assessment of alternatives that can contribute to reducing the embodied energy of these binders. Some studies assessing alternative activators based on modified silica fume (MSF) have been conducted [19-21]. Likewise, agro-industrial wastes, as well as other silica sources, have been studied as alternative alkali-activators in order to obtain a more environmentally friendly alkali-activated binder with lower cost [22-26]. These results reveal that this alternative activator promotes similar or even better mechanical performance when compared with conventional activators.

Based on this background, the aim of this paper is to study alkali-activated low calcium fly ash binders, activated by chemically modified nanosilica. The effect of the alkali cation (Na^+ and K^+) on the structure of the binders is studied by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry and electron scanning microscopy (SEM/EDS). Compressive strength testing and mercury intrusion porosimetry (MIP) are conducted on mortar samples based on the binders produced, in order to generate a better understanding of the effect of the type of activator used, the gel structure formed, and the mechanical strength development of the materials.

2. Experimental program

2.1. Materials

The binders studied here were synthesized using a fly ash (FA) from Teruel Power Station in Andorra, Spain, with a specific gravity of 2520 kg/m³ and a chemical composition as shown in Table 1. The FA was mechanically treated in a high impact mill (Mill2 Gabbrielli) to increase its reactivity. The particle size range determined by laser granulometry was 0.2-80 µm, with a mean particle size of 15 µm, and a specific surface of 1130 m²/kg.

Table 1. Chemical composition of the fly ash from X-ray fluorescence analysis. LOI is loss on ignition at 950 °C

<i>Component (weight % as oxide)</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
<i>Fly ash</i>	40.14	28.83	15.88	10.57	1.54	2.06	0.73	1.42	1.74

The X-ray diffraction pattern of the FA shows (Figure 1) that the major crystalline phases present are quartz (SiO₂; Powder Diffraction File (PDF) card # 00-046-1045), mullite (Al₆Si₂O₁₃; PDF# 00-015-0776), and Fe-rich phases such as hematite (Fe₂O₃; PDF# 00-033-0664), iron silicate (Fe₇SiO₁₀; PDF# 00-022-1118), and some ferrite spinels (magnetite - Fe₃O₄; PDF#00-019-0629, with and without substituent elements such as Mg and Al on both Fe²⁺ and Fe³⁺ sites). The presence of these phases is coherent with the high content of iron in the fly ash and has been previously observed in other fly ashes [27-**Error! Reference source not found.**]. It is important to note that the ferrite spinels in the FA play an important role in the potential hosting of heavy metals, as Fe³⁺ sites can be substituted by trivalent cations such as Cr³⁺ [29].

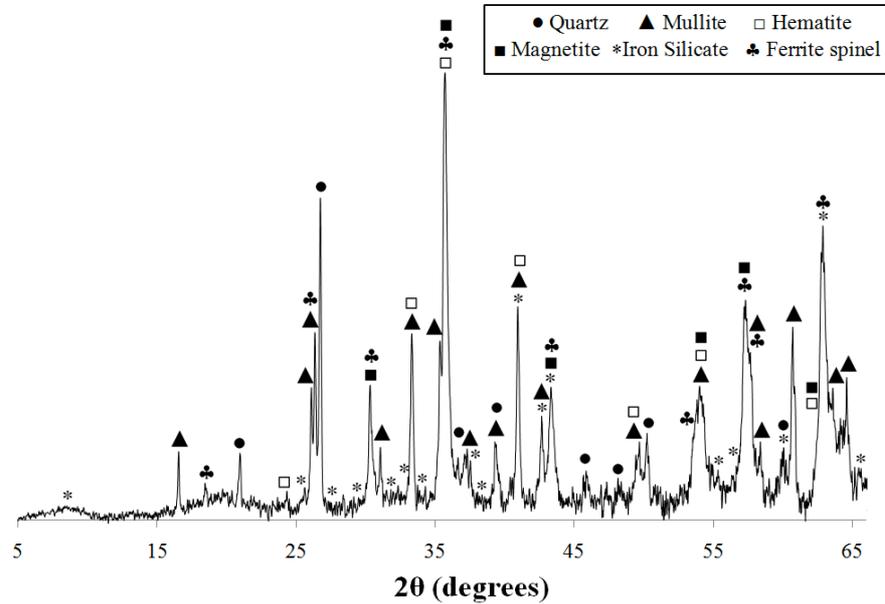


Figure 1. Cu-K α diffractogram of the fly ash after mechanical treatment

As alkali-activators, four alkaline solutions derived from hydroxide solutions and soluble silica sources were used. A commercial sodium silicate (SS) from Merck and a potassium silicate (SK) from IQE were used as reference soluble silica sources (Table 2). Two additional soluble silicates based on blends of a nanosilica suspension from H.S. Starck (L300, specific surface 300 m²/g; Table 2) were also assessed. Alkali-activators were prepared by the dissolution of analytical sodium hydroxide (99 wt%) or potassium hydroxide (85 wt%) pellets along with the silica source to obtain a molar oxide ratio SiO₂/M₂O equal to 1.16, where *M* corresponds to Na⁺ or K⁺.

Table 2. Chemical composition of reference silicate activators and nanosilica used to prepare nanosilica/MOH activators; data provided by the suppliers

<i>Component (weight % as oxide)</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>H₂O</i>	<i>Solution modulus (M_s)(SiO₂/M₂O)</i>
SS	28.7	8.7	-	62.4	3.30
SK	23.0	-	10.5	66.5	2.19
L300	35.7	-	-	64.3	-

2.2. Sample synthesis and test procedure

2.2.1. Pastes

Alkali-activator with a molar oxide ratio $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ of 1.16 was incorporated at 12.0 wt% Na_2O or 18.2 wt% K_2O by mass of fly ash, providing equivalent alkali concentrations on a molar basis for the samples prepared with different alkalis. All specimens were produced by mechanical mixing for 4 minutes, including different contents of water in order to obtain similar workability (Table 3). It is important to note that the water/binder values consider the liquids and solids contributed by both the activator and the precursor (i.e. binder = fly ash + anhydrous activator).

Table 3. Mix description of silicate-activated fly ash binders

<i>Properties</i>	<i>Mixture ID</i>			
	<i>S-Na</i>	<i>S-K</i>	<i>L300-Na</i>	<i>L300-K</i>
alkali cation	Na^+	K^+	Na^+	K^+
silicate source	SS	SK	L300	L300
water/binder ratio	0.27	0.21	0.20	0.13

For the structural study of hardened pastes, the specimens were cast in cylindrical molds and cured at a relative humidity (RH) of 90% and a temperature of 65°C, for 48 h. Afterwards, samples were kept in a high humidity atmosphere (RH \geq 90%) at room temperature (\sim 25°C). The reaction process was stopped at specified times by crushing the samples and submerging them in acetone for 15 min, filtering and drying. In order to prevent the carbonation of the powders thus obtained, these were stored in sealed containers, and then analyzed by:

- X-ray diffraction (XRD) was carried out using a Bruker D8 Advance instrument with $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a nickel filter. The tests were conducted with a step size of 0.020°, for a 2θ range of 3° to 65°.
- A thermobalance TGA-850 (Mettler Toledo) was used to analyze crushed samples at a heating rate of 10°C/min up to 1000°C, with an alumina crucible in a dry air atmosphere.

- Scanning electron microscopy (SEM) was conducted using a JEOL JSM6300 microscope with a tungsten filament electron source, and 20kV accelerating voltage. The samples were evaluated in high vacuum mode. Attached to this instrument a Link-Isis (Oxford Instruments) X-ray spectrometer system (energy dispersive spectroscopy (EDS)) was used to determine the chemical compositions of the phases identified.

2.2.2. Mortars

Mortars were produced using a siliceous sand with a fineness modulus of 4.1 and specific weight of 2680 kg/m³, in accordance with the standard procedure UNE-EN 196-12005. All the samples were formulated with a standard fly ash:sand ratio of 1:3. The specimens were cast in prismatic moulds of 40×40×160 mm, compacted and mechanically vibrated for three minutes. Curing was conducted in similar conditions as previously described for pastes; however, after the period of curing at high temperature, mortars were stored in sealed containers at RH ~90% and room temperature until testing. Compressive strength was determined after 2, 28 and 60 days following the standard testing protocol UNE-EN-1015-11. Additionally, mercury intrusion porosimetry (MIP) was conducted after 28 days using an AutoPore IV 9500 (Micromeritics) instrument, with applied intrusion pressures between 13.8 kPa and 227.4 MPa.

3. Results and discussion

3.1. Water demand

From visual inspection, it was possible to identify that mixes produced with reference K-based activators (commercial potassium silicate solution) exhibited increased workability when compared with pastes produced with the reference Na-based activator (commercial sodium silicate solution), which allowed a significant reduction of the total water included in these binders while achieving a similar slump. Similar behavior has been reported in the literature [412] for pastes prepared with K-based activators, which exhibit increased slump compared to those prepared with Na-based activators. Additionally, the lower silica content of the K-containing solutions will also have an effect in the fresh mixes, because an increased content of silica in the alkali-activator (higher Ms) causes reduced workability of the fresh mixture, related to the higher viscosity identified in both Na and K silicate solutions at increased silica concentrations [12].

The water demand of the binders prepared with the nanosilica-based activator is lower than that of the pastes based on the reference silicate activators. Pastes including the nanosilica-solution presented better workability than those prepared with commercial silicate activator, independent of the alkali cation included in the solution, at an equivalent M_2O/SiO_2 molar ratio. This is a consequence of the structural differences between the nanosilica activator and the commercial silicate solutions.

It is expected that in the commercial silicate solutions there will be a wide range of dissolved silicate species, and among these, increased oligomer sizes affect the kinetics of the exchange of silicate units during geopolymerization [31], contributing to an increment in the viscosity of the solution, and consequently to the reduced workability of the activated pastes. Conversely, in the nanosilica-derived activator, the rate of release of soluble silicates is affected by the degree of dissolution of the particles in the hydroxide solutions during the preparation of the activator. Considering that the time of preparation of the activator is not longer than 5 hours before use (sufficient time for the solution to cool to room temperature after the exothermic dissolution), not all of the nanosilica will be completely dissolved in the hydroxide solution, and the oligomers formed in these silicates might present reduced sizes compared to those that can be identified in commercial silicates. This may decrease the viscosity of the nanosilica-derived activators, and consequently contribute to the higher workability of the pastes produced with this activator, with reduced water demand.

Improved workability associated with lower water demand in these binders is desirable from a durability point of view, because a reduced degree of permeability of aggressive agents through the hardened binders might be able to be achieved using these alternative activators to enable the use of lower water/binder ratios. Detailed analysis of the pore structure of these systems is presented later in this paper.

3.2. *Compressive strength*

All of the binders assessed show compressive strengths between 84 and 88 MPa after 2 days of curing at 65°C (Figure 2). These mortar compressive strength values enable the classification of these materials as high performance binders, considering that conventional Portland cement concretes with compressive strengths up to 60 MPa are

classified as high performance, and to achieve these strengths generally requires the addition of chemical and/or mineral admixtures [32].

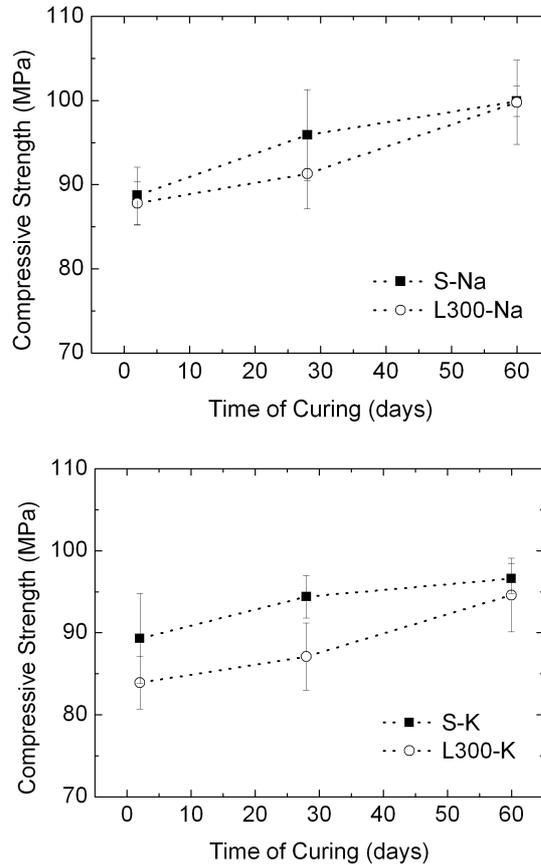


Figure 2. Compressive strength of alkali-activated fly ash mortars, as a function of the nature of the activator

As a consequence of the wide range of factors affecting the mechanical strengths of fly ash geopolymer binders, and the physical and chemical differences between fly ash and activator sources used by different research teams, it is difficult to make direct comparisons between the strengths reported by different authors. However, considering the relationship between the molar composition of the precursor and the mechanical strength proposed by Duxson and Provis [33], this ash will be expected to give good

strength based on its chemical composition, which is coherent with the results reported here.

Mortars produced with Na-based activators present higher compressive strength than those with K-based activators. In both cases, slightly higher compressive strengths are obtained when using commercial silicates, especially at early ages. This effect is more notable in samples activated with the L300-K solution, which present compressive strengths up to 10MPa lower than the reference specimens (S-K). However, specimens prepared with the modified nanosilica activators present a clear linear trend in the strength development, so that at longer periods of curing (60 days) the compressive strengths of these mortars are comparable to those reported for the reference samples (S-Na and S-K).

These results are coherent with the mechanisms of activation which are known to take place when different alkali cations are incorporated in the binder. Xu *et al.* [34] observed that activation with NaOH promotes a higher degree of dissolution of aluminosilicate solids when compared with KOH. This is attributed to the higher capacity of NaOH to favor the release of silicate and aluminate monomers [35-36], while K promotes condensation reactions to a greater extent, leading to the presence of more polysilicate species [13].

In alkali activation of metakaolin, the rate of reaction in alkaline K-enriched environments is sufficient to promote a high extent of dissolution while favoring condensation of reaction products at early ages [36]. This is one of the main reasons why, in metakaolin-based geopolymers, increased compressive strengths are obtained using K-silicate activators compared with mixes activated with Na as alkali source. Considering that the rate of dissolution of fly ash in an alkaline environment is lower when compared with that of metakaolin [33], it might be expected that there would be a retardation of reaction kinetics when using K-based activators. This is coherent with the lower compressive strength development exhibited by S-K and L300-K samples. The slightly lower mechanical strength values at early ages of curing reported for mortars prepared with the modified nanosilica can be attributed to the lower dissolved silica content of the nanosilica/MOH solutions compared with commercial silicate solutions, where the presence of remnant, partially dissolved silica particles slows down the availability of SiO₂ in the system.

3.3. Pore size distribution

The MIP technique has some limitations related to measuring pore parameters in cementitious materials due to the presence of different sizes and shapes of pores, where deviations from cylindrical pore shapes will increase the measured volume of the very small pores [37]. However, it is still a valuable technique providing information about the threshold diameters and intrudable pore space, giving a better understanding of the effects of the different activators on the connectivity and capacity of the pore structure in the geopolymers assessed.

In general, K-geopolymers present reduced total porosity when compared with Na-geopolymer mortars, as seen by the lower cumulative volume intruded (Figure 3). Also, the lowest porosity is exhibited by samples prepared with the chemically modified nanosilica activator. Mortars produced with the K-nanosilica activator (L300-K) reported a total porosity of 6.32%, followed by those specimens produced with the Na-nanosilica activator (L300-Na) with a total porosity of 9.75%. These results are coherent with the reduced water demand of the chemically modified nanosilica-activated geopolymers, highlighting the benefit of using this alternative activator.

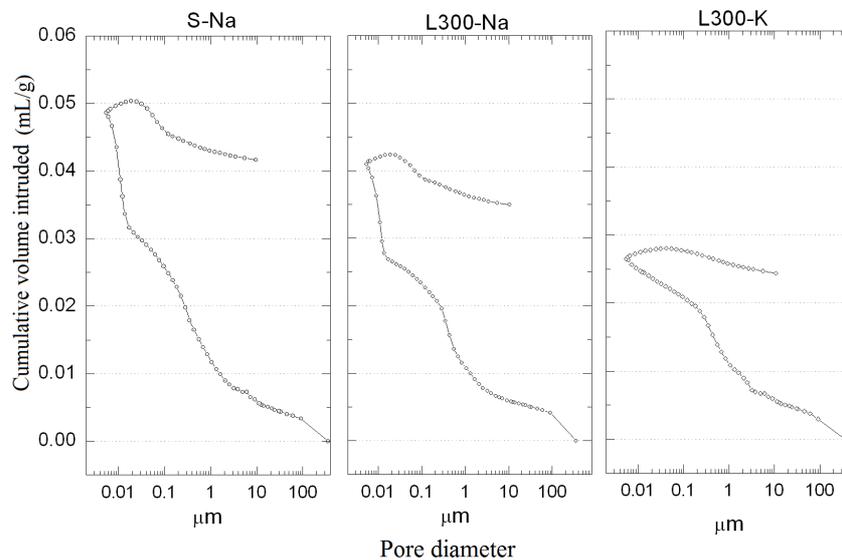


Figure 3. Cumulative volume of mercury intruded as a function of pore diameter for S-Na, L300-Na and L300-K mortars after 28 days of curing

The pore size distributions of the mortars assessed are presented in Figure 4, as calculated from the applied pressure via the Washburn equation [388], assuming a contact angle of 130.0 degrees. In general, only slight differences are identified between the samples in terms of the volumes of pores with diameters higher than $\sim 10\mu\text{m}$ in samples prepared with different alkali cations. Considering that pores of this diameter may be associated with the mercury intruding the interstitial space between geopolymer paste and aggregates when low intrusion pressures are applied, it is expected that the paste-aggregate interfaces of the mortars assessed are similar, despite the reduced water demand exhibited by K-activated geopolymers compared with the Na-activated geopolymer mortars.

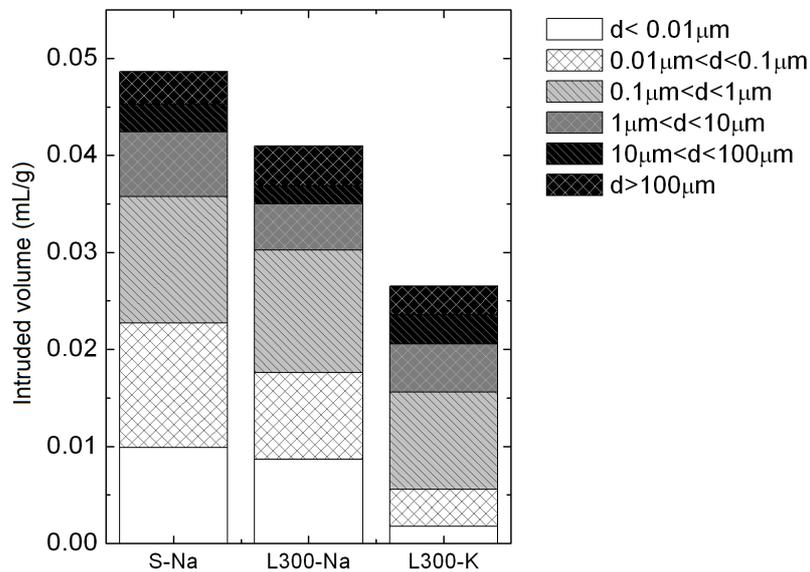


Figure 4. Pore size distributions obtained from mercury intrusion data for silicate-activated fly ash mortars with 28 days of curing

A remarkable effect of the alkali cation on the pore size distribution is identified in the region of diameters smaller than $1\mu\text{m}$, where an increased pore volume is reported for L300-Na mortars compared with L300-K mortars. In this region two types of porosity can be identified: macropores ($50\text{-}200\text{ nm}$) and mesopores ($3.6\text{-}50\text{ nm}$). Mesopores are present into the aluminosilicate gel network due to short-range ordering which is characteristic of an amorphous material. Macropores are formed during the early stages of geopolymerization, and may transform to mesopores with the progress of the

polycondensation of hydrated gels in the binders, as a consequence of the filling of the larger pores with the new reaction products, particularly given the relatively high Ca content of the fly ash used here. On the other hand, pores larger than 200nm in the geopolymer pastes are associated with the interfacial spaces between partially-reacted or unreacted fly ash particles and the geopolymer gel [37, 39]. It is important to note that complete dissolution and reaction of precursors have never been observed in fly ash geopolymer binders, in particular when the solid precursor contains unreactive crystalline phases as is the case for the precursor used in the present study (Figure 1).

These results indicate that, although L300-Na mortars have higher water content and thus report a higher total porosity than L300-K mortars, a higher extent of polycondensation of the geopolymer gel is taking place in the presence of Na. This leads to the refinement of the pore network, which contributes to the increased compressive strength. The presence of pores of smaller diameter is important from a durability point of view, considering that the diffusion of aggressive agents into the binders usually takes place through the larger pores.

3.4. X-ray diffraction

In samples prepared with Na-based activators, the major crystalline phases previously identified in the unreacted fly ash (Figure 1) are again observed; the crystalline components of the fly ash are un-reactive. In pastes activated with commercial sodium silicate, the main crystalline reaction products identified correspond to a calcium silicate hydrate including sodium (N-C-S-H in cement chemistry terminology) ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-022-0891), analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-002-0417), gismondine ($(\text{Ca},\text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-021-0840), Na-P1 zeolite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-0025-0777) which is also a gismondine type structure, along with the zeolites gonnardite ($(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Si},\text{Al})_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-042-1381) and mesolite ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; PDF# 00-024-1064), which both present the natrolite type structure. When activating with L300-Na, the Na-P1, analcime and N-C-S-H are not identified; however, a new zeolite structure corresponding to faujasite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (PDF# 00-012-0228) is detected. These zeolites have been also formed in other fly ash geopolymer systems [40-41] and through the hydrothermal production of zeolites using a similar fly ash precursor [42-43].

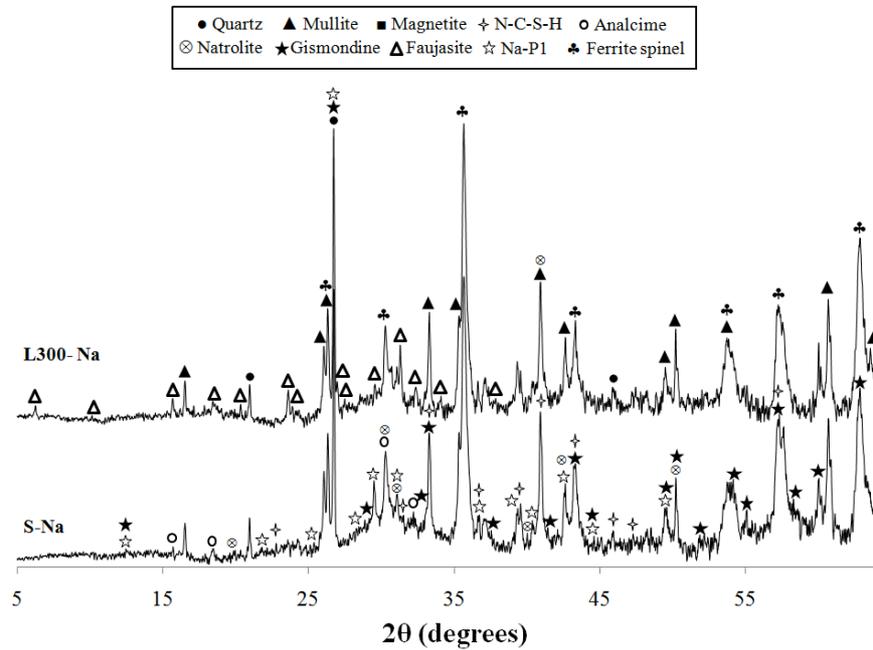


Figure 5. Cu-K α diffractograms of the fly ash activated with Na-based activators. Peaks present in both diffractograms are labeled in only one diffractogram for visual clarity.

The crystallization of zeolites from amorphous aluminosilicates is determined by the dissolution rate of the precursor, which is controlled by at least two processes: (1) the breaking of surface bonds due to the action of solvent and formation of soluble species that leave the surface of the dissolving solid (directly proportional to the external surface area), and (2) the reaction of the soluble species from the liquid phase on/with the surface of the dissolving solid (depending only indirectly on the concentration of NaOH via the change of the concentrations of reactive silicate and aluminate species in the liquid phase) [44]. Considering that all of the samples have been prepared with the same fly ash precursor, it is likely that the structural differences are associated with variations in the alkalinity provided by the different silicate activators.

In the hydrothermal preparation of pure analcime from pure silica and alumina sources at intermediate alkalinity conditions, the Na-P1 zeolite has been identified at the early times of reaction, and then exhibits a gradual dissolution while the crystallization of analcime is taking place; however, increasing the alkalinity in the system favors the formation of

faujasite instead of Na-P1 or analcime [45]. Using the commercial silicates here, the coexistence of analcime and Na-P1 zeolites is achieved, along with the formation of a wide range of zeolites. This indicates that the activation conditions promoted by this activator are favoring the nucleation and growth of stable crystalline zeolites. Conversely, using the NaOH/nanosilica derived activator leads to a lower availability of SiO₂ species in the systems, which is likely to maintain a higher alkalinity compared with commercial silicate solutions at the early times of reaction, and consequently promoting the formation of faujasite.

Hajimohammadi et al. [46] studied geopolymer formation from systems with separate Si and Al sources, and observed that analcime formation occurred in systems with low Si availability, while faujasite development was promoted at intermediate or high rates of high Si availability. This differs from the trends observed here, where reversed results are obtained, indicating that the mechanism of gel and zeolite nucleation and growth in binders where Si and Al sources are separated differ from those where Si and Al is provided by an aluminosilicate precursor (e.g. fly ash) and an external source of Si (activator). Considering that analcime is a high-silica crystalline zeolite and its formation is likely to occur in areas enriched in Si, it seems that the additional Si species contributed by a highly dissolved activator can act as nucleation centers favoring the formation of this phase when using the commercial sodium silicate.

The use of commercial potassium silicate (S-K) (Figure 6) as activator also promotes the formation of crystalline reaction products, such as lithosite (K₃HAl₂Si₄O₁₃; PDF# 00-037-0457), K-cymrite (KAlSi₃O₈·H₂O; PDF# 00-016-0385) and aluminosilicate zeolites with a chabazite-K type structure (K_{10.9}Al_{11.1}O₇₂Si_{24.9}·25H₂O; PDF# 00-037-0792). K-cymrite is also identified in binders prepared with the L300-K activator, along with hydrodelhayelite (KCa₂(Si₇Al)O₁₇(OH)₂·6H₂O; PDF# 00-041-0611), and a chabazite-K zeolite (KAlSiO₄·xH₂O; PDF# 00-053-1777). The formation of zeolite-like products including calcium (in particular hydrodelhayelite; chabazite is also known to show Ca substitution, although this was not explicitly observable here) is likely to be related to the weaker zeolite structure forming tendencies of potassium here compared to sodium in Figure 5; pure sodium zeolites form reasonably readily, while pure potassium zeolites are less common, which leads to the formation of mixed-cation species as identified here.

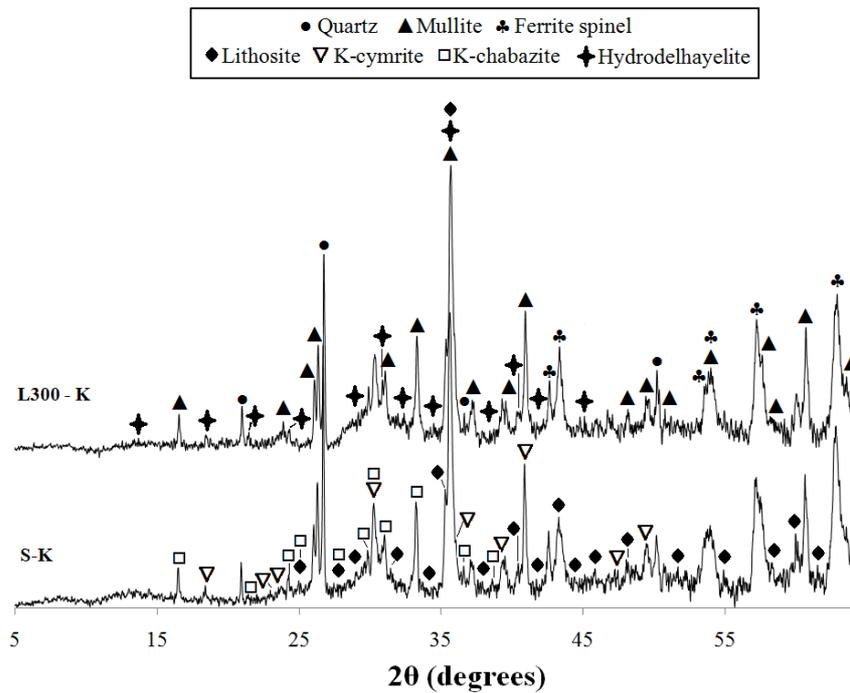


Figure 6. Cu-K α diffractograms of the fly ash activated with K-based activators. Peaks present in both diffractograms are labeled in only one diffractogram for visual clarity.

3.5. Thermogravimetry

The thermograms of the binders (Figure 7) after 28 days of curing exhibit an onset of weight loss at temperatures lower than 300°C, which is associated with the physically bound and zeolitic water present in the reaction products (dominated by an aluminosilicate type-gel) which can be easily removed from the sodium/potassium silicate gel surface at these temperatures [47-49]. Loss of weight at temperatures higher than 300°C is coherent with dehydroxylation by condensation of the bound silanol groups, which is completed at 500°C [47].

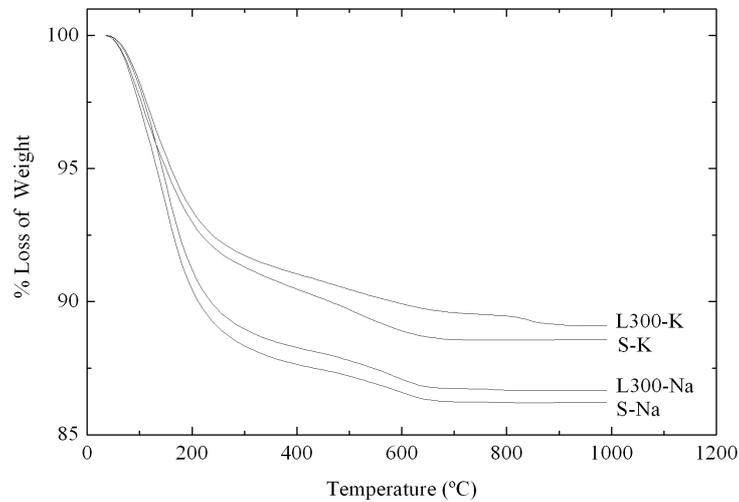


Figure 7. Thermograms of silicate-activated fly-ash binders at 28 days of curing

Differences in the total weight loss are identified between samples with nanosilica-based activators and commercial silicate activators. This is more marked when comparing samples with different alkali cations, where geopolymers activated by Na salts presented a total weight loss of ~13% while K-geopolymers presented ~11% weight loss. This is coherent with the structural differences in the binders as identified by MIP and XRD as discussed above. The total loss of weight in K-activated geopolymer paste is 18% lower than in the Na-activated specimens, which is consistent with the difference in water content between the samples. However, some of the additional weight loss reported for Na-activated binders may also be attributed to a larger content of gel reaction products having been formed at the time of curing at which these samples were assessed, compared with K-activated samples. This is consistent with the higher compressive strength and reduced permeability reported for Na-activated samples, independent of the silica source in the activator.

Differential thermogravimetric curves (DTG; Figure 8) show a broad peak from room temperature up to ~300°C in all samples. The main peak identified in both S-Na and L300-Na geopolymers presents a minimum at ~103°C, attributed to the freely evaporable water present in large pores in the geopolymer gel. The increased intensity of this peak in samples activated with the commercial silicate solutions indicates a higher extent of

aluminosilicate gel formation, coherent with the high compressive strength identified in mortars prepared with this binder. It is important to note that the first minimum related to the loss of weight of evaporable water in these fly ash geopolymers (~103°C) is at a higher temperature than that which has been reported for metakaolin geopolymers (~58°C) with comparable formulations [49], indicating that the use of FA as a precursor for the production of these binders favors the formation of denser geopolymer gels with tightly absorbed water in small pores, or as condensed hydroxyl groups on the surface of the gel [47, 50].

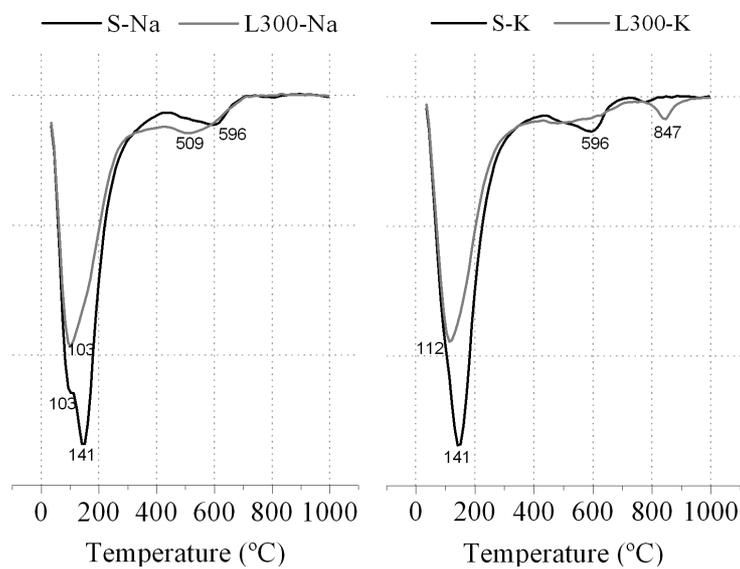


Figure 8. Differential thermograms of silicate-activated fly ash

In the samples S-Na and S-K a second peak is also observed at ~141°C. In MK-based geopolymers and activated MK/GBFS blends the presence of this second peak has been associated with the dehydration of the zeolite-type product (hydroxysodalite in that case) formed along with the geopolymer gel [49]. Oh et al. [51] reported that the geopolymer gel formed through the alkali-activation of fly ash presents a disordered form of the ABC-6 family of zeolitic products, which contains different polytypes such as chabazite, and ranging from amorphous structure to polycrystalline in the case of high alkalinity mixes.

Crystalline chabazite has previously been reported as a zeolitic product in sodium-fly ash geopolymer systems [40]; however, crystalline chabazite structures are observed here exclusively in samples with K-based activators (Figure 6). Weight loss of chabazite-type zeolites has been reported at temperatures of 162°C for chabazite-Na (“herschelite”), and 192°C for chabazite-K [52-53], which probably indicates that the second peak identified in DTG analysis of these binders (Figure 8) is likely to be related to geopolymer gel with a chabazite-like nanostructure. A higher intensity of this peak is shown for pastes activated with commercial silicates, which can be associated with the larger degree of reaction and increased ordering of the gels formed.

A third peak at ~596°C is only observed in commercial-silicate activated geopolymers (S-Na and S-K), and is attributed to the complete dehydroxylation of zeolites present in the binder. Conversely, a weaker signal at 509°C, and a small and poorly defined peak at 490°C are identified in L300-Na and L300-K binders respectively. The shifting of the dehydroxylation peak towards lower temperatures is associated with lower alkali and Al content, because of the greater strength of the bond between the water and the Na⁺ or K⁺ cations in this case [54-55].

A low intensity peak at ~847°C is identified in L300-K, corresponding to decomposition of the carbonates, probably sodium or potassium carbonate (Figure 6). Similar peaks (~780-800°C) with a reduced intensity are also exhibited for S-Na and S-K geopolymers.

3.6. Scanning electron microscopy (SEM/EDS)

Fly ash geopolymers activated with commercial sodium silicate (Figure 9) exhibit a heterogeneous gel structure, with embedded particles of varying morphologies (Figure 9A): smooth spherical particles (Figure 9B), agglomerations of rectangular crystalline particles mostly composed of Al and Si (Figure 9C) surrounded by an Si-rich gel, spherical units formed from the agglomeration of tubular particles enriched in Fe (Figure 9D), and crystalline particles with a dendritic-type structure with a high content of Fe and

containing similar proportions of Al and Si (Figure 9E). Hollow cavities with spherical shape are associated with the partial dissolution of fly ash particles during the geopolymerization reaction, where the un-reacted remnant fly ash particles are not bound to the geopolymer gel, and fall out from their positions in the cavities during sample preparation for microscopic analysis.

In analysis of fly ashes from different sources [56], it has been identified that this material presents a spherical particle shape, mostly consisting of amorphous aluminosilicate, along with iron-rich spheres composed of iron oxide mixed with amorphous aluminosilicate with variations in the contents of Al, Si and Fe. Specifically, the ferrospheres in fly ash present a microstructure that can include smooth, polygonal, dendritic, granular and molten drop characteristics [57], and can often be represented as a nanocomposite with “core-shell” structure, where the core is formed from spinel, hematite and quartz crystals (phases observed by XRD in the fly ash used here), and the shell consists of glasses [58].

Considering the chemical compositions of the different phases forming the geopolymer and the microstructural characteristics reported for unreacted fly ash, it is inferred that the smooth spherical particles correspond to undissolved FA, while the agglomerated rectangular particles are identifiable according to their composition as being mullite, and those with dendritic-type structure are likely to be associated with the ferrite spinels previously observed by XRD (Figure 5). This is coherent with the observations made by Lloyd et al. [59] who identified remnant particles of un-reacted fly ash, along with crystalline phases such as mullite, in fly ash-based geopolymers. This is attributed to the differential solubilities of the phases composing the fly ash under the activation conditions used, especially where those presenting high crystallinity are less soluble. In the fly ash assessed, mullite has been identified by XRD, and is likely to be responsible for the particles identified in Figure 9C.

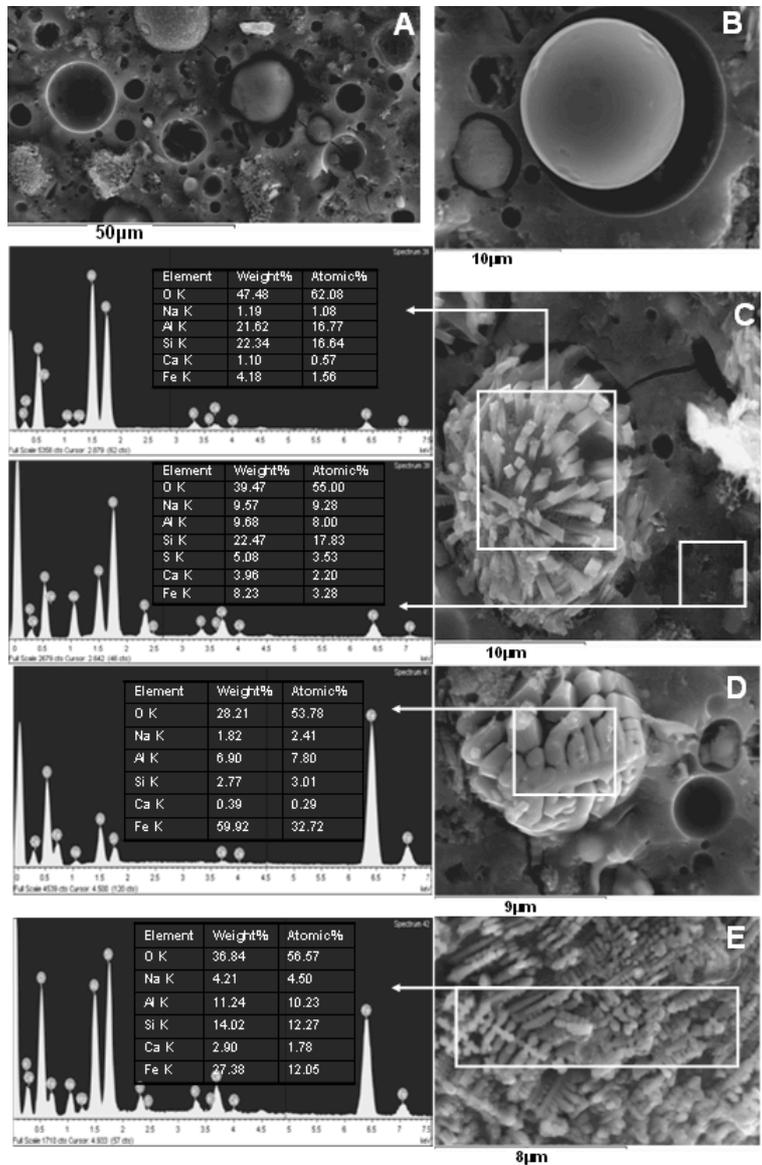


Figure 9. Scanning electron micrographs and corresponding EDS spectra of the binder activated with a commercial sodium silicate (S-Na)

Binders activated with the NaOH/nanosilica derived activator (Figure 10) present only slight microstructural differences compared with commercial Na-silicate activated pastes.

In this case, it is also possible to identify a partially dissolved fly ash particle with a needle-like phase over its surface (Figure 10B), which is rich in Al and Si. This phase is likely to be associated with mullite crystals, including some Fe substituting for Al in the mullite structure [60].

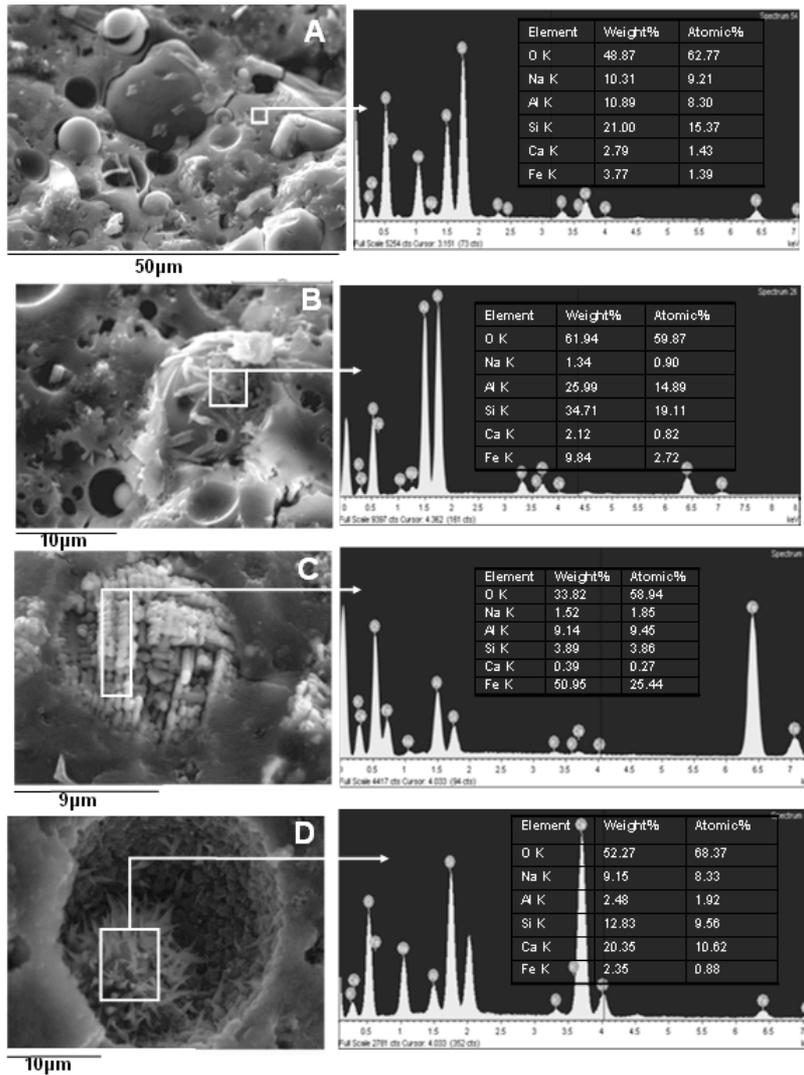


Figure 10. Scanning electron micrographs and corresponding EDS spectra for the binder activated with NaOH/nanosilica-derived activator (L300-Na)

Dendritic type particles assigned to the ferrite spinels forming the unreacted FA are also identified (Figure 10C), which is coherent with XRD (Figure 5). This is coherent with the observations of Lloyd et al. [59] who observed that iron-rich phases in a fly ash precursor are relatively unreactive. In this binder, a Ca- and Si-rich needle-like morphology is visible inside one of the hollow cavities, presenting some traces of Na and low contents of Al. Taking this into account, this morphology can be associated with some sort of C-S-H phase. It is important to note that XRD results do not reveal the formation of a long range-ordered C-S-H when using this activator; these phases are therefore identifiable as showing at most short-range order.

The geopolymer gel embedding the different particles presents similar chemical composition, independent of the silicate source, using Na-based activators. However, it seems that there is a higher degree of interaction between this gel and the fly ash particles in the binders prepared with the nanosilica-derived activator. This is coherent with the reduced permeability exhibited by this binder (Figure 3), providing further evidence of the effectiveness of using this alternative activator for producing geopolymers.

Binders prepared with a commercial K-silicate activator (Figure 11) also show mullite crystals which were originally embedded within fly ash particles. As the reaction progressed, the glass phase dissolved and exposed the mullite needles. Similarities in the chemical composition of the geopolymer gel formed are again identified between the samples which used the commercial K-silicate activator (Figure 11A) and the KOH/nanosilicate derived activator (Figure 11B).

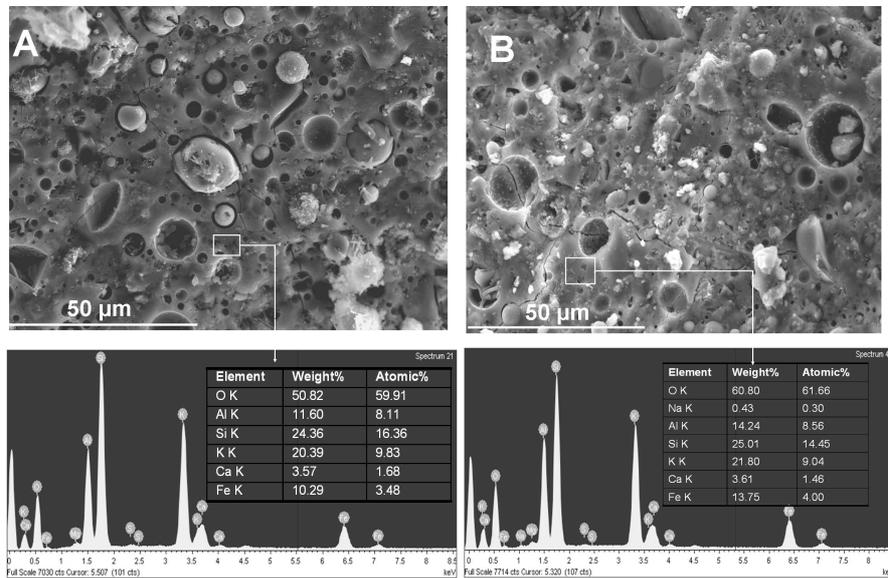


Figure 11. Scanning electron micrographs, and corresponding EDS spectra, of the binders activated with (A) commercial potassium silicate solution (S-K) and (B) KOH/nanosilica derived activator

4. Conclusions

The production of high mechanical strength and low permeability geopolymers has been achieved using alternative activators based on modified nanosilica. These binders show an extent of reaction which is slightly lower than that of binders produced from the same fly ash using commercial sodium silicate activators, but mechanical strengths are similar. The water demand and porosity of the samples prepared with the nanosilica-based activators are lower than for the case of the commercial silicate activators, which is attributed to the slightly delayed release of silica from the solid nanosilica particles, which remain in suspension in the solution during the early ages of reaction and then release silica later in the reaction process. The crystalline zeolite phases formed in the samples differ slightly between the nanosilica-derived and traditional activators, again consistent with the differences in silica release rates from the two activators. Microstructural analysis shows that the geopolymer gel is more tightly bound to the partially reacted fly ash particles in

the case of the nanosilica-derived activator, consistent with the reduced porosity of these binders.

Acknowledgements

This study was sponsored by the *Ministerio de Ciencia e Innovación* of Spain (Project GEORES MAT2010-19934 and research scholarship BES-2008-002440), European regional development fund (FEDER), and the *Universitat Politècnica de València* (Spain). The participation of SAB and JLP was funded by the Australian Research Council (ARC), including partial funding through the Particulate Fluids Processing Centre, a Special Research Centre of the ARC. A special acknowledgement is also due to the Centre of Electron Microscopy of the *Universitat Politècnica de València* and Pedro Garcés from the *Universidad de Alicante* for support in some experimental tests.

References

1. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., and van Deventer J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci.* 2007, 42(9): 2917-2933.
2. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., and van Deventer J.S.J. The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete. *Cem Concr Res.* 2007, 37(12): 1590-1597.
3. van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., and Brice D.G. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste Biomass Valorization.* 2010, 1(1):145-155.
4. van Jaarsveld J.G.S. and van Deventer J.S.J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(10): 3932-3941,
5. Phair J.W. and van Deventer J.S.J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Miner Eng.* 2001, 14(3): 289 – 304.
6. Fernández-Jiménez A. and Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem Concr Res.* 2005, 35: 1984 – 1992

7. Yang K.-H., Song J.-K., Ashour A.F., Lee E.-T. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr Build Mater.* 2008, 22(9): 1981-1989.
8. Yang K.-H. and Song J.-K. Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide. *J Mater Civ Eng.* 2009, 21: 119-127
9. Hajimohammadi A., Provis J.L. and van Deventer J.S.J. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. *Ind Eng Chem Res.* 2009, 47(23): 9396-9405.
10. Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M. and van Deventer J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids Surf A.*, 2007, 292(1): 8-20.
11. Fernández-Jiménez A., Palomo A. and Criado M. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Mater Constr.* 2006, 56(281): 51-56.
12. Provis, J.L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: Provis J.L. and van Deventer, J.S.J. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK. 2009.
13. McCormick A.V. and Bell T. The solution chemistry of zeolite precursors. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1989, 31: 97-127.
14. Witherspoon R., Wang H., Aravinthan T. and Omar T. Energy and emissions analysis of fly ash based geopolymers. *Proceedings of SSEE 2009 International Conference.* Melbourne, Australia. 2009.
15. Tempest B., Sanusi O., Gergely J., Ogunro V. and Weggel D. Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete. *Proceedings of the 2009 World of Coal Ash (WOCA) conference.* Lexington, KY, USA. 2009.
16. McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., van Riessen A. and Corder G.D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *J Cleaner Prod.* 2011, 19: 1080-1090.
17. Deabriges J. Process for the manufacture of sodium silicate. *United States Patent* 4,336,235. 1982.
18. Fawer M., Concannon M. and Rieber W. Life cycle inventories for the production of sodium silicates. *Int J Life Cycle Assess* 1999, 4(4): 207-212.
19. Živica V. High effective silica fume alkali activator. *Bull. Mater. Sci.* 2004, 27(2): 179-182.

20. Živica V. Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cem Concr Comp.* 2006, 28(1): 21–25.
21. Rouseková I., Bajza A. and Živica V. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cem Concr Res.* 1997, 27(12):1825-182
22. Rodríguez E. Effect of Si/Al/Na/Ca ratio in geopolymeric materials based on metakaolin. Master Thesis. Universidad del Valle. Cali, Colombia. 2008.
23. Rodríguez E. Effectiveness of alkali-activators based on different sources of silica for the manufacture of fly ash geopolymer systems. Master Thesis. Universidad Politécnica de Valencia, Spain. 2009.
24. Detphan S. and Chindapasirt P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. *Int J Miner Metall Mater.* 2009, 16(6): 720-126.
25. Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul Ch. and Chindapasirt P. Compressive strength and degree of reaction of biomass and fly ash-based geopolymer. *Constr Build Mater.* 2010, 24(3): 236-240.
26. Wongpa J., Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., and Chindapasirt P. Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. *Mater Des.* 2010, 31:4748-4754.
27. Winburn, R. S., Lerach, S. L., McCarthy, G. J., Grier, D. G. and Cathcart, J. D. Quantification of ferrite spinel and hematite in fly ash magnetically enriched fractions. *Adv X-Ray Anal.* 2000, 43: 350-355.
28. Vassileva S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. and Martinez-Tarazona M.R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel.* 2003, 82:1793–181
29. Williams R.P. and van Riessen A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel.* 2010, 89(12): 3683-3692.
30. Provis J.L., Rose V., Bernal S.A., van Deventer J.S.J. High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash. *Langmuir* 2009, 25(19): 11897–11904
31. Bahlmann E.K.F., Harris R.K., Rockliffe J.W. and Smith E.G. Silicon-29 NMR self-diffusion and chemical-exchange studies of concentrated sodium silicate solutions. *J Chem Soc, Faraday Trans.* 1997, 93: 93-98.

32. Hewlett P.C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Ed. Elsevier, Oxford, UK, 1998
33. Duxson P. and Provis J.L. Designing precursors for geopolymer cements. *J Am Ceram Soc.* 2008. 91(12): 3864-3869.
34. Xu, H., van Deventer, J. S. J. and Lukey, G. C. Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Ind Eng Chem Res.* 2001, 40(17): 3749-3756.
35. Duxson P., Lukey G.C., Separovic F. and van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels. *Ind Eng Chem Res.* 2005, 44(4): 832-839.
36. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J., Separovic F. and Gan Z.H. ³⁹K NMR of free potassium in geopolymers. *Ind Eng Chem Res.* 2006. 45(26): 9208-9210.
37. Diamond S. An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials. *Cem Concr Res.* 2000, 30: 1517-1525.
38. Washburn E.W. Note on method of determining the distribution of pore sizes in porous materials. *Proc Nat Acad Sci U.S.A.* 1921, 7(4): 115-116.
39. Kovalchuk G., Fernández-Jiménez A., and Palomo A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. *Fuel.* 2007, 86: 315-322
40. Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G. and Palomo A. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem Concr Res.* 2007, 37: 671-679
41. Lloyd R.R. Accelerated ageing of geopolymers. In: Provis J.L and van Deventer, J.S.J. (Eds.) *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing, Abingdon UK. 2009.
42. Querol X., Plana F., Alastuey A. and Lopez-Soler A. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel* 1995, 74(8): 1226-1231.
43. Querol X., Plana F., Alastuey A. and Lopez-Soler A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* 1997, 76(8): 1226-1231.
44. Antonić T., Čižmek A., Subotić B. Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions: Part 2.- Mechanism of the dissolution. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1994, 90(13): 1973-1977.

45. Kohoutková M., Kloužkova A., Maixner J. and Mrázová M. Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analysis. *Ceram-Silik*. 2007, 51(1): 9-14.
46. Hajimohammadi A., Provis J.L. and van Deventer J.S.J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation. *Cem Concr Res*. 2011, 41(3): 210-216.
47. Duxson P., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. *J Non-Cryst Solids*. 2006, 352:5541-5555.
48. Duxson P., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development. *J Non-Cryst Solids*. 2007, 353:2186-2200.
49. Bernal S.A., Rodríguez E.D., Mejía de Gutiérrez R., Gordillo M. and Provis J.L. Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *J Mater Sci*. 2011. In press.
50. Duxson P., Lukey G.C. and van Deventer J.S.J. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C. *J Mater Sci*, 2007, 42:3044-3054.
51. Oh J.E., Monteiro P.J.M., Jun S.S., Choi S., Clark S.M. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cem Concr Res*. 2010, 40: 189-196.
52. Sticher H. Thermal analysis of synthetic (near-chabazite) zeolites with different Si/Al ratios. *Thermochim Acta*. 1974, 10: 305-311.
53. Stakebake J.L. Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites. Part 1. Thermal outgassing properties. *J Colloid Interf Sci*. 1984, 99(1): 41-49.
54. Mishin I.V., Piloyan G.A., Klyachko-Gurvich A.L. and Rubinshtein A.M. Study of decationized and dealuminized mordenites by the differential-thermal analysis method and measurement of water vapour absorption. *Russ Chem Bull*. 1973, 22(6): 1298-1300.
55. Chandwadkar A.J. and Kulkarni S.B. Thermal behaviour of modified faujasites. *J Thermal Anal*. 1980, 19: 313-320.
56. Kutchko B.G. and Kim A.G. Fly ash characterization by SEM-EDS. *Fuel*. 2006, 85:2537-2544.
57. Xue Q.-F. and Lu S.-G. Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis. *J Zhejiang Univ Sci A*. 2008, 9(11): 1595-1600.

58. Zyryanov V.V., Petrov S.A. and Matvienko A.A. Characterization of spinel and magnetospheres of coal fly ashes collected in power plants in the former USSR. *Fuel*. 2011, 90: 486-492.
59. Lloyd R.R., Provis J.L. and van Deventer J.S.J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: Remnant fly ash particles. *J Mater Sci*. 2009, 44: 608-619.
60. Gomes S., François M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM and ^{29}Si MAS NMR. *Cem Concr Res*. 2000, 30:175-181.