

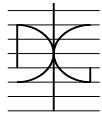
Trabajo de Investigación CST

DURABILIDAD DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE: RESISTENCIA AL ATAQUE ÁCIDO

Por:

MARTHA IRIS PÉREZ RAMOS

Abril 2015.

Autor / Author: MARTHA IRIS PÉREZ RAMOS		Fecha / Date: Abril 2015	
Título / Title DURABILIDAD DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE: RESISTENCIA AL ATAQUE ÁCIDO			
Directores del trabajo / Supervisores: Dra. Ana María Mellado Romero Dr. Jorge Juan Payá Bernabeu		Código / Code: CST	Nº páginas / Pages: 96
Departamento / Departament: INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL			
Universidad / University: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA			 UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Palabras clave / Keywords: Activación alcalina, escoria granulada de alto horno, ceniza volante, residuos de catalizador de craqueo catalítico, residuo cerámico-gres, cemento portland, capacidad de neutralización ácida, resistencia al ataque ácido. Alkali activation, blast furnace slag, fly ash, fluid catalytic cracking catalyst, gres tiles residues, Portland cement, acid neutralization capacity, resistance to acid attack..			
Código Unesco: 3305.05			

*“Cuando llegue la inspiración, que me encuentre trabajando”
Pablo Picasso*

*A mis padres, Aquilino y Mayra, por su infinito amor, por su apoyo incondicional y
porque gracias a ustedes soy. Ustedes son mi mundo.*

*A mis hermanos, Jorge, Marcos y Noemí, porque siempre me hicieron sentir en casa ,
los amo.*

*A mis tías, Mirian, Delgia y Maritza, por siempre estar en mis sueños, apoyándome y
guiándome.*

A los familiares y amigos, que desde la distancia siempre estuvieron cerca.

*A ti, por enseñarme a ver el mundo de forma diferente y por motivarme a emprender
este ciclo que ya termina.*

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Ana María Mellado Romero y a Jorge Juan Payá Bernabeu, por su interés, paciencia y dedicación en la realización de este trabajo.

A María Victoria Borrachero, porque unas simples palabra pueden ayudar a muchos.

Al grupo de investigación de GIQUIMA, Lourdes, Noelia, Yasna, Amín y Edwin, muchas gracias por su apoyo y colaboración.

A los amigos que formaron parte de esta experiencia, Gabriel, Geovanny, Elvis, Henry, Arismendy, Santiago, Juan, Mabel, Mauricio, Angie y Evelyn, gracias por estar y hacerme sentir como en casa.

RESUMEN

En la actualidad, las emisiones a la atmósfera de dióxido de carbono (CO_2) por la producción del clinker del cemento Portland son aproximadamente de 1,00 kg por cada kilogramo de cemento fabricado. Estudiar la durabilidad de materiales alternativos, como los cementos activados alcalinamente, que reducen significativamente estas emisiones fue objeto de esta investigación.

Los cementos activados alcalinamente son de alta aceptación en la comunidad científica debido a que presentan características mecánicas y de durabilidad comparables e incluso superiores que las del cemento Portland.

En esta investigación los cementos activados alcalinamente estudiados están preparados a partir de residuos: escoria de alto horno, ceniza volante, catalizador de craqueo catalítico y residuos cerámicos de gres.

Además de estos materiales también se estudiaron muestras de cemento Portland, a fin de comparar sus características de durabilidad con los cementos activados alcalinamente.

Las experiencias llevadas a cabo a fin de estudiar la durabilidad de estos conglomerantes fueron: determinar la capacidad de neutralización ácida, a diferentes niveles de pH y determinar la pérdida de masa en probetas, simulando ambientes agresivos para obtener resultados a corto plazo. Para la realización de estos ensayos fue necesario la elaboración de probetas de pasta de cada material.

Los valores más altos en la capacidad de neutralización ácida los tenemos en aquellos materiales con mayor contenido de calcio, que a la vez fueron los que registraron mayor pérdida de masa en probetas.

Una vez finalizado el ensayo de pérdida de masa en las probetas, éstas fueron sometidas a microscopía óptica, donde observamos la apariencia superficial de las

probetas antes y después del ataque; y microscopía electrónica de barrido, a fin de estudiar la distribución de los componentes presentes en las muestras. En la mayoría de las muestras se puede observar una migración (lixiviación) de los compuestos de calcio del sistema.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	10
1.1	Alternativas sostenibles al cemento Portland.....	10
1.2	Cementos activados alcalinamente	12
1.2.1	Residuos utilizados en la activación de cementos activados alcalinamente	17
1.3	Durabilidad de cementos activados alcalinamente.....	20
1.4	Resistencia al ataque ácido	22
1.4.1	Influencia del tipo de ácido	24
1.4.2	Capacidad de neutralización ácida	25
2	OBJETIVOS	27
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
3.1	Materiales	30
3.1.1	Agua.....	30
3.1.2	Cemento Portland.....	30
3.1.3	Escoria granulada de alto horno	31
3.1.4	Ceniza volante.....	32
3.1.5	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)	32
3.1.6	Residuos cerámicos	33
3.1.7	Hidróxido de sodio.....	34
3.1.8	Silicato de sodio	35
3.1.9	Hidróxido de calcio	35
3.1.10	Ácido nítrico.....	36
3.1.11	Otros	36

3.2	Equipos	36
3.2.1	Dosificadores de volumen.....	36
3.2.2	pH-Metro	37
3.2.3	Electrodo de pH.....	38
3.2.4	Agitador magnético.....	38
3.2.5	Microscopía óptica.....	39
3.2.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
3.2.7	Equipo de embutido.....	40
3.2.8	Amasadora	41
3.2.9	Micromolino vibratorio.....	41
3.2.10	Otros	42
3.3	Preparación de las pastas	42
3.4	Determinación de la capacidad de neutralización ácida (ANC) de las muestras	45
3.4.1	Preparación de muestras para el ensayo de ANC	45
3.4.2	Valoración de la disolución de ácido nítrico	46
3.4.3	Ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC).....	47
3.4.4	Capacidad de neutralización ácida de pH combinado.....	49
3.5	Ensayo de resistencia a la pérdida de masa en probetas	50
3.6	Limitación de errores en los resultados.....	51
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1	Capacidad de neutralización ácida (ANC)	54
4.1.1	Comparación ANC de las muestras.....	61
4.1.2	ANC pH combinado 7,00-4,00-2,00	62
4.2	Ensayo para determinar la pérdida de masa en probetas monolíticas	67
4.2.1	Comparación de la dosificación de ácido nítrico y pérdida de masa entre probetas	76

4.3	Resultados de microscopía óptica	77
4.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	82
4.4.1	Escoria de alto horno (ESC)	83
4.4.2	Ceniza Volante (CV)	84
4.4.3	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)	85
4.4.4	Residuos cerámicos (RC)	86
4.4.5	Cemento Portland (CEM)	88
5	CONCLUSIONES	90
6	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	91
7	BIBLIOGRAFÍA	92

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Alternativas sostenibles al cemento Portland

Desde el desarrollo del cemento Portland hace más de 180 años, éste se ha convertido en el conglomerante dominante para la fabricación del hormigón en la industria de la construcción. La producción mundial anual de cemento Portland se aproxima a 3 Gt. Elogiado por su versatilidad, durabilidad y valor económico, el hormigón de cemento Portland es reconocido por su relativa baja energía incorporada en comparación con otros materiales procesados, como se muestra en la tabla 1, y por el uso de materiales locales, lo que reduce los costes de energía y la contaminación asociada con el transporte de materiales.[1][2]

Tabla 1 Energía incorporada en la fabricación de algunos materiales básicos procesados.[3][4]

Tipo de material	Energía incorporada (MJ/kg)
Cal	5,63
Cemento	5,85
Madera aglomerada	15,00
Hierro fundido	17,00
Vidrio	25,80
Acero	32,00
Zinc	72,50
Polipropileno	97,50
Resina epoxi	117,50
Aluminio	220,00

Sin embargo, el cemento Portland no está exento de problemas, debido a que se produce a gran escala. Las emisiones a la atmosfera de dióxido de carbono (CO₂) por la producción del clinker del cemento Portland van aproximadamente de 0,82 a 1,15 kg

por cada kilogramo de cemento fabricado, contribuyendo a las emisiones antropogénicas globales de CO₂ entre un 5-7%. [5][6][7]

La comunidad científica está trabajando a lo largo de varias líneas de investigación para proporcionar una solución a todos estos problemas, con el objetivo de desarrollar conglomerantes alternativos para reemplazar el cemento Portland. [8]

Una de las opciones de amplia aceptación hoy en día, para reducir el impacto ambiental del cemento Portland al tiempo que se contribuye a resolver otros problemas ambientales, es la utilización de cementos activados alcalinamente, que presentan características o rendimientos comparables y hasta incluso superiores que los del cemento Portland ordinario, constituyendo así uno de los grupos con mayor potencial de desarrollo.[8] [9][10]

Una de las ventajas más notorias de los cementos activados alcalinamente en comparación con el cemento Portland, es la reducción significativa de las emisiones a la atmosfera del CO₂, principalmente gracias a la eliminación de las altas temperaturas requeridas para procesar la materia prima. Se ha estimado que la sustitución del cemento Portland por conglomerantes activados alcalinamente puede reducir las emisiones de CO₂ para algunos casos en más de un 80%.[9][11]

A diferencia del cemento Portland, el componente sólido de los cementos activados alcalinamente puede ser completamente proveniente de materiales residuales, (encontrando así un uso para los subproductos industriales o residuos que de otro modo deberían ser almacenados, resultando en un procedimiento costoso y propenso a contaminación). Aunque ya el cemento Portland puede adoptar una amplia variedad de materiales de desecho, utilizados como materiales cementantes suplementarios (como cenizas volantes, escoria granulada de alto horno y humo de sílice), estos sólo se utilizan para reemplazar una parte del cemento en el hormigón, típicamente del orden del 10-50%, mientras que con la utilización de cementos activados alcalinamente este porcentaje se puede llevar más lejos, hasta crear hormigones hechos total o casi totalmente a partir de materiales de desechos. [9][1][12]

El coste de los activadores se ha identificado como un problema potencial, aunque esto se ve agravado por la falta del uso a gran escala, ya que la tecnología de

activación alcalina en la actualidad sólo se utiliza en una cantidad reducida de proyectos.[1]

Esta tecnología es relativamente nueva, y aunque todavía está en fase de desarrollo y optimización, la industria de los prefabricados ya ha comenzado a adoptar los conocimientos transferidos para ciertas aplicaciones prometedoras.[9]

1.2 Cementos activados alcalinamente

La activación alcalina es una reacción química de polimerización donde un material de origen silicoaluminoso, mezclado con una solución de elevada alcalinidad, forma un material cementante, también conocido como geopolímero. La química detallada de la activación alcalina depende tanto de la naturaleza del precursor sólido como del activador alcalino seleccionado.[1][13]

La tecnología fundamental utilizada para obtener conglomerantes activados alcalinamente no es nueva; la reacción de una fuente álcali con un precursor sólido de alúmina que contenga sílice para formar un material sólido que al endurecer tenga un rendimiento comparable al cemento Portland se introdujo por primera vez en 1940, por Purdon. Este autor activó escorias de alto horno con soluciones alcalinas y cal, logrando buenos índices de desarrollo de resistencia a edades tempranas y a largo plazo.[1]

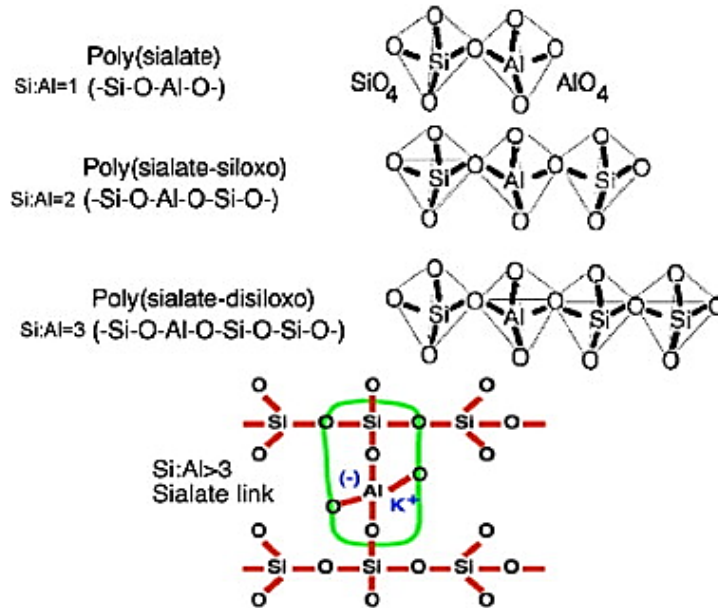
Sin embargo, fue Glukhovsky el primer autor que investiga los conglomerantes utilizados en las antiguas construcciones romanas y egipcias, llegando a la conclusión de que estaban compuestas de hidratos de calcio de aluminosilicatos similares a los del cemento Portland y también de las fases cristalinas de la analcita, una roca natural que explicaría la durabilidad de los conglomerantes.[14]

Las investigaciones en el campo de la activación alcalina tuvieron un aumento exponencial después de los resultados de investigación del francés Davidovits, que desarrolló conglomerantes obtenidos de la activación alcalina del metacaolín.[15]

Para la designación química de los geopolímeros Davidovits sugiere el nombre "polysialates", en el que sialato es una abreviatura de óxido de aluminosilicatos. La

red sialato se compone de aniones tetraédricos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ compartiendo el oxígeno, que necesitan iones positivos, tales como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ para compensar la carga eléctrica del Al^{3+} en coordinación tetraédrica (después de la deshidroxilación el aluminio cambia de coordinación 6 (octaédrico) a 4 (tetraédrico)).[12]

Figura 1 Estructuras de poli (sialates) de acuerdo con Davidovits [15]



Investigaciones recientes sugieren que en los materiales activados alcalinamente se forman aluminosilicatos amorfos de tipo zeolítico, donde se produce: a) la disolución debido a los iones hidróxido OH^- ; b) la orientación de las especies disueltas; y c) la condensación y endurecimiento de la estructura en un sistema polimérico inorgánico. [15]

El proceso de activación alcalina que originalmente se limitaba a los cementos de escoria, se ha extendido a subproductos industriales ricos en minerales de sílice y/o alúmina, arcilla, roca de suelo y cenizas volantes.[16]

La naturaleza precisa del gel de activación alcalina se determina principalmente por el nivel de calcio disponible para la reacción. La cantidad de calcio presente y la cantidad de calcio que en realidad puede reaccionar a menudo difieren, por lo que la composición de mezcla superficial no siempre proporciona una predicción precisa de los componentes reactivos.[1]

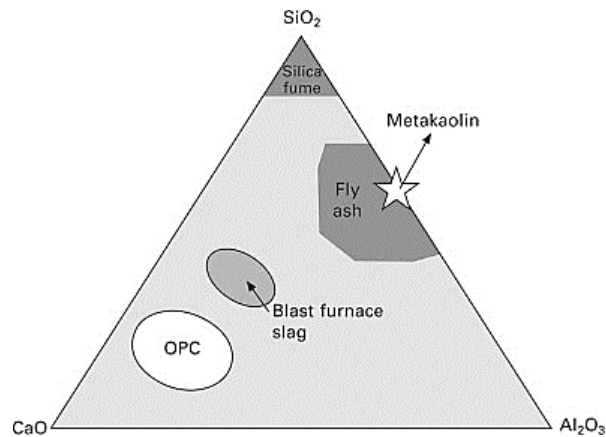
Dependiendo de la selección de materias primas y las condiciones del procesamiento, los geopolímeros pueden exhibir una amplia variedad de propiedades y características físicas y mecánicas, que incluyen alta resistencia a la compresión, alto nivel de resistencia en un rango de diferentes tipos de ácidos y soluciones salinas, baja contracción y baja conductividad térmica, protección inherente del acero de refuerzo debido a los altos valores de pH y bajas tasas de difusión de cloruro. [10][11]

Sobre la base de la naturaleza de los componentes cementantes de la estructura $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los conglomerantes de activación alcalina pueden agruparse en dos categorías principales: a) con alto contenido en calcio y b) con bajo contenido en calcio. El patrón de activación es diferente en cada categoría. Existe un tercer tipo de cemento de activación alcalina, cementos mezclados o híbridos, que son una combinación de los anteriores. En este grupo, los productos de reacción comprenden mezclas complejas de aluminosilicatos cálcicos hidratados y aluminosilicatos sódicos hidratados (gel CASH + gel NASH).[9]

◆ Geopolímeros ricos en Calcio (Ca)

El material más comúnmente utilizado en la fabricación de cemento y hormigón alcalino rico en calcio es la escoria de alto horno (en la figura 2 se observa la composición de la escoria en un diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Las soluciones alcalinas utilizadas para activar este tipo de materiales presentan normalmente bajas concentraciones. Los productos de reacción formados son fundamentalmente silicatos cálcicos hidratados (CSH), que es similar al gel obtenido durante la hidratación del cemento Portland.[17] [1]

Figura 2 Composición estándar de las materias primas utilizadas para la fabricación de cementos alcalinos en un diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. [9]



Varios estudios han encontrado que el calcio tiene un efecto positivo en la resistencia global de los conglomerantes geopoliméricos, ya que la porosidad microestructural disminuye cuando el contenido de CaO es alto. El contenido de CaO en el material de origen fortalece al geopolímero, mediante la formación de un gel de estructura amorfa Ca-Al-Si . [17]

◆ Geopolímeros pobres en Calcio (Ca)

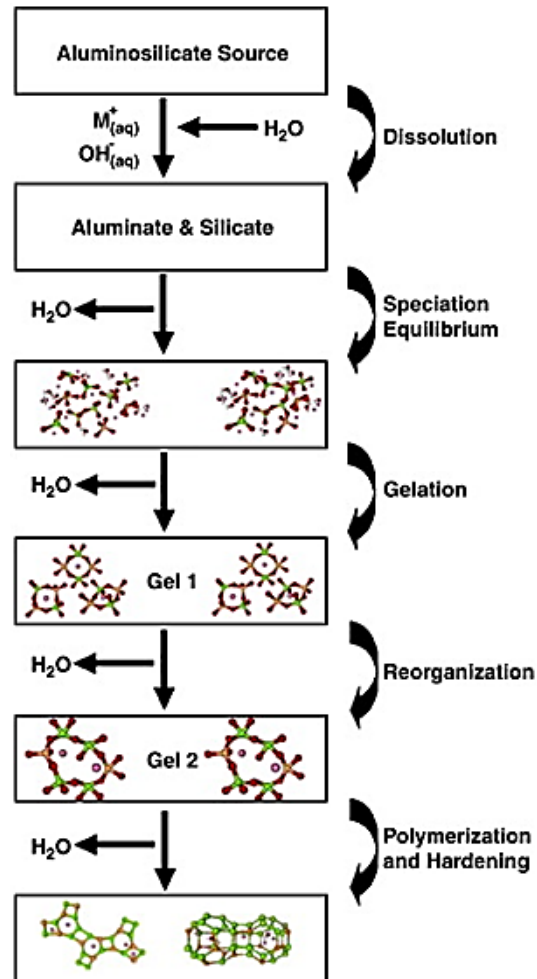
La estructura de los geles con bajo contenido en calcio que se forman en la activación alcalina de materiales silicoaluminosos difiere sustancialmente de los geles formados en la activación de los cementos ricos en calcio. Estos geles de aluminosilicatos sódicos hidratados (gel NASH) se caracterizan por una estructura tridimensional en la que la sílice se encuentra en una amplia variedad de entornos. [18]

El gel NASH es altamente reticulado y tiene una fuerte semejanza nanoestructural a la estructura de las zeolitas. Este gel contiene un nivel muy bajo de agua unida químicamente, lo que trae ventajas y desventajas en su comportamiento; la resistencia térmica (por ejemplo al fuego) es generalmente excelente, pero la permeabilidad tiende a ser muy alta. Dado el bajo contenido de agua unida, se puede indicar con más precisión por NAS(H). [9]

En la figura 3 se resumen las etapas de formación del gel NASH. Encontrando dos tipos de geles, el gel 1, que inicialmente es rico en Al ($\text{Si/Al}=1$), constituye un producto de reacción metaestable; y el gel 2, que es más rico en sílice ($\text{Si/Al}\approx 2$) y es el

principal responsable de la elevada resistencia mecánica observada en los cementos activados alcalinamente.[9]

Figura 3 Modelo estructural propuesto para la formación del gel NASH [10]



Las cenizas volantes y el metacaolín son los materiales de bajo contenido en calcio que más se utilizan en el cemento alcalino y en la fabricación del hormigón, aunque por razones de coste el metacaolín se adopta con más moderación.[19]

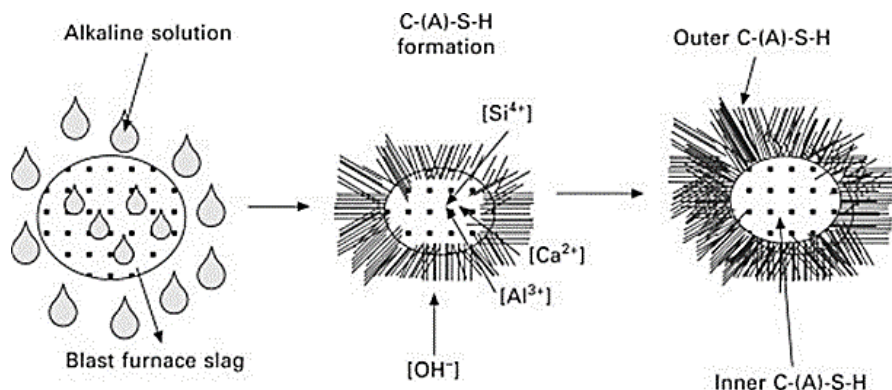
1.2.1 Residuos utilizados en la activación de cementos activados alcalinamente

◆ Escoria granulada de alto horno

La escoria de alto horno se produce a partir de la fabricación de arrabio. Se forma cuando los agentes de escorificación (por ejemplo, mineral de hierro, ceniza de coque y piedra caliza) se agregan al mineral de hierro para eliminar las impurezas. En el proceso de reducción de mineral de hierro a hierro, se forma una escoria fundida como un líquido no metálico (que consisten principalmente en silicatos y aluminosilicatos de calcio y otras bases) que flota en la parte superior del hierro fundido. La escoria fundida se separa luego del metal líquido y se enfría. Al enfriar la escoria lo suficientemente rápido con agua se obtiene como producto final escoria granulada de alto horno que se clasifica como un material con propiedades hidráulicas latentes, que para mejorar su capacidad reactiva se hace pasar por un proceso de molienda.[20][21]

La activación alcalina de la escoria se puede definir como un proceso complejo en el que inicialmente se produce la destrucción de la estructura de la escoria y, posteriormente, una policondensación-cristalización de los productos de hidratación formados. [21]

Figura 4 Modelo teórico del mecanismo de reacción en la escoria activada alcalinamente.[9]



Dadas las características y propiedades de los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente, pueden ser utilizados prácticamente en las mismas situaciones que los hormigones de cemento portland.[21]

Algunos autores informan que la durabilidad de los morteros de escorias activadas alcalinamente es superior en ambientes agresivos en comparación con los morteros de cemento Portland. Entre las conclusiones obtenidas en un estudio experimental sobre la durabilidad de los morteros de escoria granulada de alto horno, donde se estudió las propiedades de estos morteros sometiéndolos a un proceso de lluvia ácida y carbonatación, se destacan: 1) que los morteros que utilizan el 50% de escoria inhiben el deterioro en su superficie, tales como la erosión y el cambio de color en la superficie y 2) en ambiente de lluvia ácida los morteros con escoria tienen baja permeabilidad, un factor que disminuye la corrosión en un ambiente marino.[22][23]

◆ Ceniza volante

La ceniza volante es un subproducto industrial generado en las centrales térmicas de carbón. Antes de su uso como combustible en las plantas, el carbón se muele, hasta ser convertido en un polvo muy fino. La combustión del carbón da lugar a la ceniza pesada (conocida como cenizas de fondo) y otras partículas mucho más finas que se producen por el humo y quedan atrapadas en unos precipitadores para prevenir su emisión a la atmosfera. Este material se caracteriza por su peculiar morfología: esférica o esferoidal (en algunos casos huecas que pueden o no albergar otras esferas más pequeñas). Los componentes principales de la ceniza volante son sílice, alúmina, óxidos de hierro, óxido de calcio; y aunque es esencialmente vítrea existen en minoría algunas fases cristalinas, tales como cuarzo (5-13%), mullita (8-14%) y magnetita (3-10%).[9][24]

Algunas investigaciones han demostrado que los factores clave para el potencial de reactividad de las cenizas volantes activadas alcalinamente son: el contenido de sílice reactiva, el contenido en su fase vítrea de aluminosilicatos y la distribución del tamaño de la partícula.[11]

La activación alcalina de cenizas volantes es un proceso químico en el que este subproducto industrial es mezclado con soluciones muy alcalinas y se somete a curado térmico (50-100°C), dando lugar a un material con buenas propiedades cementantes [25]

El producto de la reacción es un gel de aluminosilicatos amorfo, que tiene una estructura similar a la de los precursores zeolíticos.[26]

Los cementos de ceniza volante activada alcalinamente tienen buen comportamiento, no sólo en términos de resistencia, sino también de durabilidad. La durabilidad del material está muy relacionada con la composición mineralógica y microestructural. Los principales problemas de durabilidad en las pastas de cemento Portland están relacionadas con la presencia de calcio, mientras que en la ceniza volante tenemos un producto de reacción sin calcio, formado por un hidrato de tres dimensiones de aluminosilicatos, gel NASH, que es claramente diferente al gel CSH formado en las pastas de cemento Portland.[27]

◆ Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

La catálisis es un proceso ampliamente utilizado en la industria petroquímica para la transformación del petróleo crudo a gasolina y otros combustibles. Una amplia gama de zeolitas y tamices moleculares se utilizan comúnmente en el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC), pero los catalizadores se degradan por el uso. La regeneración parcial o total del catalizador de FCC gastado puede llevarse a cabo en algunos casos, aunque a largo plazo su reutilización continua no es posible debido a la desactivación irreversible y daños estructurales en el material zeolítico. Este residuo se compone principalmente de SiO_2 y Al_2O_3 , y se puede considerar como una aglomeración de cristales de zeolita que se mantienen unidos por medio de una matriz de aluminosilicatos. Las fases zeolíticas presentes en el catalizador gastado son las fases principales que participan en la reacción de geopolimerización, que es impulsado por la conversión del material zeolítico a un gel de aluminosilicatos.[28]

La activación alcalina de catalizador de FCC gastado conduce a la destrucción de las estructuras zeolíticas y se desarrollan nuevas fases amorfas con diferentes características estructurales y de unión. [28]

Estudios realizados por Payá et al. muestran que independientemente del origen del FCC, este subproducto presenta un comportamiento homogéneo, proporcionando conglomerantes de prestaciones similares. Este hecho puede contribuir al uso indiscriminado de FCC gastado en la construcción de edificios.[29]

◆ Residuos cerámicos

Los residuos de construcción y demolición constituyen uno de los subproductos que mayor volumen generan y, dentro de esos, los residuos cerámicos constituyen una de las fracciones mayoritarias. Estos residuos cerámicos son susceptibles de valorizarse en matrices conglomerantes activadas alcalinamente. Si los residuos son de gres, también puede ser valorizados, aunque el proceso es más complicado dada su diversidad y pequeña cantidad. Tras la caracterización del material y la evaluación de sus características físicas y mecánicas, los resultados de investigaciones realizadas ponen de manifiesto que es viable la activación alcalina de dichos residuos cerámicos.[30]

Varios estudios han confirmado el potencial de los residuos cerámicos para producir cementos puzolánicos. Entre ellos Puertas et al., no sólo consiguió utilizar hasta un 35% como adición puzolánica de residuos cerámicos, sino que estudió la viabilidad de algunos residuos cerámicos cocidos con vistas a sustituir parcialmente algunas materias primas utilizadas en la preparación de un crudo de cemento. Tras la realización de este estudio, los autores concluyeron que todos los residuos tenían una composición química y mineralógica adecuada para su empleo como materia prima alternativa para la fabricación de clínker de cemento portland; y que estos residuos tenían capacidad puzolánica y que eran activables alcalinamente.[31]

En investigaciones anteriores, se determinó que para que se produjera un fraguado y endurecimiento adecuado en la activación alcalina de gres, era necesario añadir una fuente de calcio, en pequeñas proporciones (5 y 10%), pudiendo ser utilizado para tal fin el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio.[32]

1.3 Durabilidad de cementos activados alcalinamente

Durante mucho tiempo las exigencias para un material cementante eran específicas, relacionadas con sus características mecánicas (resistencias a esfuerzos de compresión, flexión, tracción). Las normas actuales, tales como la norma UNE-EN 206-1, corrigen este punto de vista, tomando la durabilidad de los hormigones en cuenta y clasificándolos de acuerdo a las clases de exposición relacionados con las

acciones ambientales, corrosión inducida por la carbonatación o por cloruros, ataques de congelación/descongelación y ataques químicos .[33][34]

El hecho de que estructuras de cemento Portland construidas unas décadas atrás se vean afectadas por problemas de durabilidad señala las desventajas a este respecto del cemento Portland ordinario. El hormigón a base de cemento Portland presenta una elevada permeabilidad, lo que permite que el agua y otros agentes agresivos puedan entrar y dar lugar a problemas de carbonatación y corrosión en el hormigón. El deterioro precoz de las estructuras de hormigón armado a base de cemento Portland ordinario es un fenómeno con consecuencias significativas tanto en términos de coste para la rehabilitación de estas estructuras, como en términos de los impactos ambientales asociados a estas operaciones.[2]

La cuestión clave en el desarrollo y aplicación de la tecnología de activación alcalina es su durabilidad. Debido a las interacciones del hormigón con los agentes externos, la adopción generalizada de esta tecnología puede verse obstaculizada por este factor, en lo particular con la falta de información a largo plazo. Los datos en el campo de durabilidad son relativamente jóvenes y no se pueden beneficiar de los muchos años de investigación en el campo del cemento Portland, debido a la diferencia sustancial en la cantidad de información química disponible en lo que respecta a sus mecanismos de reacción.[11][1]

La estabilidad de los materiales geopoliméricos en ambientes agresivos dependerá de la ordenación intrínseca presente en el gel de aluminosilicatos. Los geopolímeros preparados con hidróxido de sodio son más estables en medios agresivos de soluciones de ácido sulfúrico y ácido acético que geopolímeros amorfos preparados con el activador de silicato de sodio. La inestabilidad química también dependerá de la presencia de los sitios activos sobre la superficie del gel de aluminosilicatos, que aparentemente aumentan en presencia de iones de potasio (K^+).[35]

La amenaza para las estructuras de hormigón por el ataque ácido es un tema preocupante de creciente importancia en todo el mundo; por lo tanto, la información y los datos sobre los mecanismos y las medidas de protección a adoptar contra este tipo de ataque serán muy útiles.[10]

1.4 Resistencia al ataque ácido

Es bien conocido que las estructuras de hormigón armado se deterioran cuando están expuestas a ambientes agresivos, debido al ataque químico de los ácidos, entre otros, por lo que existe la necesidad de desarrollar materiales químicamente resistentes al ataque ácido. El espectro de medios ácidos agresivos es amplio; estos se originan por lo general por los procesos industriales, debido a la actividad urbana, como también pueden producirse por condiciones de exposición naturales. [5][23][36]

Se ha demostrado que la tasa de ataque ácido de materiales a base de cemento depende de numerosos factores que condicionan la agresividad del medio de actuación y la resistencia del material atacado, resultando la tasa de ataque como una consecuencia de la interacción mutua del medio ambiente agresivo con el material atacado.[37] [36]

La resistencia a los ácidos es una de las propiedades requeridas para evaluar si los materiales a utilizar en aplicaciones estructurales, que serán expuestas a agentes químicos, podrán resistir durante el periodo de tiempo para el que las estructuras serán diseñadas, sin modificar sus características mecánicas y de durabilidad.[36][9]

Cuando la estructura de hormigón se encuentra en un entorno ácido, se producen reacciones físicas y químicas, que tienen como resultado una reducción en los niveles del pH. Cuando estas reacciones continúan, la estructura de hormigón pierde gradualmente su resistencia mecánica, lo que resulta en grietas, pérdida de masa, y en un eventual colapso de la estructura. Considerando esto, y aunque las estructuras de hormigón están típicamente diseñadas para durar más de 50 años, el fracaso a veces podría ocurrir antes de lo estimado.[38]

Se ha estudiado la posibilidad de que el ataque ácido esté condicionado por la alcalinidad universal de los materiales a base de cemento.[36]

Un papel fundamental para la progresión del ataque ácido puede ser atribuible al hidróxido de calcio en el hormigón endurecido. La reacción química entre H^+ en el ambiente ácido y el hidróxido de calcio en el hormigón pueden reducir el valor del pH, lo que resultaría en la pérdida de masa y en la degradación de esfuerzos de

resistencia. Para las estructuras de hormigón reforzado, la reacción también tiene como resultado la depasivación del acero y posterior corrosión.[27] [39] [25][35]

La estructura tridimensional de los geopolímeros es más duradera en medios ácidos que la estructura a base de cadenas de hidratos de silicato de calcio, por eso a diferencia del cemento Portland normal, los cementos geopoliméricos no se disuelven fácilmente en soluciones ácidas. [40]

La presencia de calcio en forma de silicato cálcico hidratado es una desventaja para la resistencia a los ácidos en los cementos geopoliméricos. El silicato cálcico hidratado es vulnerable al ataque de soluciones ácidas y a la disolución producida por los ácidos, resultando en la formación de grietas por contracción, que aceleraran el transporte de iones a través de la capa superficial, produciendo corrosión. La extensión del daño, por lo tanto, es dependiente de la cantidad de silicato cálcico hidratado y se espera que con una disminución en el contenido de calcio en los cementos geopoliméricos se obtenga una mayor resistencia a los ácidos.[40]

En 2001 Allahverdi y Skvara propusieron que el mecanismo de descomposición en la pasta de cemento endurecida activada alcalinamente en contacto con soluciones de ácido se puede dividir en dos etapas, la primera implica la lixiviación, en el que se intercambian cationes alcalinos presentes en el entramado de aluminosilicatos, que compensan el desequilibrio de la carga en el aluminio tetraédrico por iones H^+ (H_3O^+) de la solución del ácido; en el segundo, los huecos en el esqueleto son reocupados principalmente por átomos de silicio, lo que resulta en la formación de una estructura silícea altamente imperfecta. El aluminio eliminado, en el proceso conocido como desaluminización, se acumula principalmente en el espacio intersticial.[9][16]

El deterioro de los materiales de geopolímeros en medios ácidos está conectado a la despolimerización de los aluminosilicatos y a la liberación de ácido silícico, el reemplazo de cationes Na^+ y K^+ por iones hidronio H^+ y la desaluminación de la estructura. También está conectado a la condensación de polímeros y zeolitas silíceas.[35]

Varios autores coinciden en que la resistencia química es una de las principales ventajas de los conglomerantes activados alcalinamente sobre el cemento Portland. Shi y Stegmann compararon la resistencia a los ácidos de varios conglomerantes:

escorias activadas alcalinamente, cemento portland, cenizas volantes y cemento de alta alúmina; sumergiéndolos en soluciones de ácido nítrico (pH= 3) y acético (pH= 3-5), informaron que los conglomerantes de cemento portland presentaron pérdidas de masa mayores que las muestras de escoria y ceniza volante, mientras que las pastas de cemento de alta alúmina se disolvieron completamente. Según estos autores, las pastas de cemento portland son más porosas que las pastas de escorias pero menos porosas que las de ceniza volante, por lo que el ataque químico está más influenciado por la naturaleza de los productos de hidratación que por la porosidad.[2]

En todos los artículos consultados [22, 23, 28, 36-19] se aprecia una coincidencia en sus conclusiones: los conglomerantes de activación alcalina son más resistentes frente al ataque ácido que los materiales preparados con cemento Portland.

1.4.1 Influencia del tipo de ácido

Algunas investigaciones han demostrado que la acción del ataque ácido depende del tipo de ácido presente.[41]

El grado de agresividad de un ácido depende del carácter químico de los aniones presentes en el conglomerante. La fuerza del ácido, su grado de disociación en disoluciones y, sobre todo, la solubilidad de la sal formada, determinan el grado del ataque. La solubilidad de las sales formadas es de gran importancia, debido a que el ataque ácido se basa en los procesos de descomposición y la lixiviación de los constituyentes de la matriz de cemento.[36]

El grado de disociación del ácido es una propiedad importante. En un medio ácido se pueden alcanzar valores de pH inferiores a 7; sin embargo, los valores de pH no dan información exacta sobre la cantidad real de ácido en una solución, ya que el valor pH es dependiente del grado de disociación del ácido. Por lo tanto, un ácido fuerte que tiene un alto grado de disociación (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico) puede alcanzar valores muy bajos de pH, incluso con cantidades relativamente pequeñas de ácido en la solución.[37]

La mezcla del ácido sulfúrico y nítrico puede considerarse el agente agresivo más potente en relación molar $H_2SO_4 : HNO_3 = 2:1$. [39]

Comparando la agresividad del ataque químico por medio de ácido sulfúrico y ácido nítrico por separado, se ha determinado que, para la misma concentración, el grado general de ataque tiende a ser más grave en la solución de ácido nítrico que en la solución de ácido sulfúrico.[41]

En el caso de ataque por ácidos clorhídrico y nítrico, la sal de calcio formado es soluble en agua, lo que lleva a una mayor pérdida de masa. Por otro lado, en el caso de ataque de ácido sulfúrico, la sal de calcio formado no es soluble en agua, se deposita en los huecos y causa tensiones internas que conducen a la interrupción y la pérdida de resistencia de la matriz.[36] [41]

En particular, los ácidos crómicos, clorhídricos, nítricos y sulfúricos son muy peligrosos para el hormigón. En los puntos de acción sobre el hormigón, todos los productos de hidratación del cemento se descomponen y, por lo tanto, el ataque es muy intenso. [36]

Pacheco-Torgal et al. mencionan que después de atacar durante 28 días morteros de cementos activados alcalinamente y de cemento Portland con ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico los resultados de pérdida de masa no son muy dependientes del tipo de ácido.[2]

1.4.2 Capacidad de neutralización ácida

El parámetro de capacidad de neutralización ácida (ANC) es una medida de la cantidad de protones (ácido) que puede neutralizar un material por unidad de masa del mismo. Este parámetro se determina de acuerdo con las directrices de la norma europea EA NEN 7371:2004.[42]

Es una propiedad muy útil para establecer durante cuánto tiempo se espera que un material pueda mantener su propio pH de equilibrio cuando se expone a la lluvia ácida, al CO₂ atmosférico o a la actividad biológica.

La resistencia de la matriz cementante al ataque ácido depende de la morfología del material, incluyendo su densidad y su porosidad, y de la habilidad de los componentes de la matriz para neutralizar el ácido. [43]

La capacidad de neutralización ácida en pastas de cemento fue investigada por primera vez en la década de 1980. Su uso principal ha sido investigar la resistencia a la lixiviación de matrices a base de residuos solidificados de cemento. La capacidad de la matriz de cemento para resistir una caída en el pH no sólo afecta a la lixiviación, sino también es una de las propiedades inhibitoras más importantes que afectan a la carbonatación y la cantidad de iones cloruro requerido para iniciar la corrosión del acero incrustado en el hormigón. [7][4]

La prueba de capacidad de neutralización ácida ha sido reconocida como una posible técnica analítica cuantitativa, que además cuantificar las propiedades inhibitoras del hormigón, puede proporcionar información sobre la composición del cemento y los mecanismos de inmovilización; la base para esto es que las diferentes fases hidratadas del cemento se disuelven a diferentes niveles de pH.[4][44]

En particular, la prueba de ANC permite conocer la resistencia a la acidificación de los materiales a ser investigados y determinar la presencia de las fases sólidas que son estables ante la variación del pH. Dicha información es de particular interés para los productos solidificados a evaluar, ya sea la durabilidad de la matriz o de su resistencia al ataque químico.[45]

La propiedad inhibitoria que surge de la capacidad de neutralización de ácido en hormigones está sujeta a desarrollo y puede ser representada por la cantidad de ácido requerida para alcanzar un pH dado.[46]

2 OBJETIVOS

◆ Objetivo general

Estudiar el comportamiento de conglomerantes activados alcalinamente frente al ataque químico, utilizando ácido nítrico, simulando ambientes agresivos para generar conocimientos fundamentales relacionados con la durabilidad a largo plazo de estos conglomerantes.

◆ Objetivos específicos

Analizar la capacidad de neutralización ácida (ANC) en muestras de conglomerantes activados alcalinamente a diferentes niveles de pH, y compararlos con los resultados obtenidos en las muestras control de cemento Portland.

Determinar la ANC con pH combinado, donde en una misma muestra se varían los niveles de pH durante el ensayo, y compararlos con los resultados obtenidos con pH por separado.

Evaluar la resistencia al ataque ácido en probetas monolíticas de conglomerantes activados alcalinamente, mediante la determinación de la pérdida de masa y del volumen de ácido nítrico añadido en las mismas, y compararlos con los de las probetas control de cemento Portland.

Obtener ecuaciones que describan tanto la capacidad de neutralización ácida de los conglomerantes activados alcalinamente, como la tendencia de la pérdida de masa en probetas.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para cumplir los objetivos planteados en esta investigación, de estudiar el comportamiento de conglomerantes activados alcalinamente al ataque ácido, se estudiarán muestras de cementos activados alcalinamente de escoria de alto horno (ESC), ceniza volante (CV), residuos de catalizador de craqueo catalítico (FCC) y residuos cerámicos-gres (RC), para ser comparados con los resultados obtenidos en muestras control de cemento Portland (CEM).

Las experiencias a llevar a cabo se iniciarán con el amasado, para elaborar probetas monolíticas de los distintos conglomerantes a ensayar. El curado de las mismas dependerá del tratamiento a seguir para aprovechar las características de durabilidad de cada una; así algunas serán curadas en baño térmico a temperaturas de 65°C y otras en cámara húmeda a temperaturas de 23°C.

Una vez curadas las muestras, aquellas destinadas al ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC) pasarán por un proceso de secado-molienda-secado, hasta alcanzar el diámetro de partícula fijado para el ensayo por norma, para luego ser almacenadas en desecador, hasta su utilización en el ensayo.

Una vez preparadas las muestras, se determinará la ANC para valores de pH de 7,00, 4,00 y 2,00, por separado. El tiempo del ensayo dependerá del tipo de muestra y del pH, los tiempos oscilarán entre 25 y 85 minutos aproximadamente.

También se determinará la ANC para pH combinado de 7,00-4,00-2,00 en las muestras, donde se variarán los límites de los niveles de pH en una misma muestra durante el ensayo. En este ensayo el tiempo de duración estará comprendido entre 2 y 4 horas aproximadamente.

Para evaluar el porcentaje de pérdida de masa en probetas monolíticas y la cantidad de ácido necesaria para generar esa pérdida en el tiempo, se simulará un ambiente agresivo. La duración del ensayo será fijado en 120 horas.

Y por último, una vez finalizado el ataque ácido en las probetas, se romperán por flexión simple para obtener un pequeño fragmento de éstas, y se embutirán en resina para ser sometidas a microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de obtener información de los compuestos presentes en la muestra y la distribución de los elementos químicos; y microscopía óptica para observar las diferencias entre probetas atacadas y sin atacar.

En la tabla 2, se muestra un resumen de los ensayos a realizar.

Tabla 2 Ensayos a realizar

Muestras	Pre-proceso	Ensayo		Duración Aproximada (Horas)	Ensayos realizados
CEM ESC	Amasado	ANC	pH 7,00	1,00-1,25	3
	Curado		pH 4,00	0,70-1,25	3
	Secado-Molienda- Secado		pH 2,00	0,40-1,00	3
			pH 7-4-2 (combinado)	1,50-4,00	3
CV FCC RC	Amasado Curado	Resistencia a la pérdida de masa	pH 2,00	120-140	3
	Ensayo de Pérdida de masa Embutido en resina	SEM		0,75	1

CEM: Cemento Portland

ESC: Escoria

RC: Residuos Cerámicos

CV: Ceniza Volante

FCC: Residuo de catalizador de craqueo catalítico

3.1 Materiales

Conocer el tipo y composición de los productos en los sistemas cementicios es importante, ya que las variaciones que ocurren en el nivel microestructural pueden dar cuenta de los cambios en las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales consolidados.[45]

3.1.1 Agua

El agua utilizada para el amasado en la preparación de las pastas producidas en esta investigación, proviene de la red de distribución de agua potable de la Universitat Politècnica de València (UPV), España. En la tabla 3 se presentan algunas de las características químicas de la misma.

Tabla 3 Características químicas del agua de amasado

Cloruros (mg/l)	Ca y Mg (en CaCO ₃ , en mg/l)	Sulfatos (mg/l)	20°C	
			Conductividad (µS/cm)	pH
93,00	480,00	298,00	1055,00	6,92

También se utilizó agua desionizada para la preparación de las diferentes soluciones en los ensayos de esta investigación.

3.1.2 Cemento Portland

El cemento Portland será el material a utilizar en la elaboración de las pastas control. El cemento utilizado es gris tipo CEM I-52.5R, y su composición química se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Composición química del cemento Portland, CEM I-52.5R en %

Compuestos	% Peso total
SiO ₂	20,80
Al ₂ O ₃	4,60
Fe ₂ O ₃	4,80
CaO	65,60
MgO	1,20
SO ₃	1,70
K ₂ O	1,00
Na ₂ O	0,07
P.F.	2,02

3.1.3 Escoria granulada de alto horno

Se utilizó escoria de alto horno suministrada por la empresa CEMENTVAL MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, S.L. La escoria utilizada es previamente molida durante 20 minutos antes de su uso, presentando por difracción de rayos laser un diámetro medio de partícula de 26 µm.

La composición química de la escoria utilizada, analizada por fluorescencia de rayos X, se presenta en la tabla 5.

Tabla 5 Composición química de la escoria de alto horno

Compuestos	% Peso total
Na ₂ O	0,87
MgO	7,43
Al ₂ O ₃	10,55
SiO ₂	29,89
P ₂ O ₅	0,26
SO ₃	1,93
K ₂ O	0,57
CaO	40,15
TiO ₂	0,50
MnO	0,39
Fe ₂ O ₃	1,29

3.1.4 Ceniza volante

La ceniza volante proviene de la Central Termoeléctrica de Escucha (Teruel) y fue suministrada por Balalva S.L. Esta ceniza se suministró con 10 horas de molienda producida en un molino industrial, y presentaba un diámetro medio de partícula de 21µm. De acuerdo a la Norma UNE-EN 197-1 el tipo de ceniza empleada puede clasificarse como del tipo V, dado su bajo porcentaje de CaO, por debajo del 10%. [47]

La composición química de la ceniza volante, analizada por fluorescencia de rayos X, se presenta en la tabla 6.

Tabla 6 Composición química de la ceniza volante

Compuestos	% Peso total
SiO ₂	49,91
Al ₂ O ₃	25,80
Fe ₂ O ₃	13,94
CaO	3,84
MgO	1,06
SO ₃	1,00
K ₂ O	2,47
P.F.	1,97

3.1.5 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

El FCC utilizado en el presente estudio para la elaboración de las pastas procede de la refinería de petróleo BP Oil España S.A del Grao de Castellón. Previo a su uso, fue sometido a un tratamiento mecánico de molienda durante 20 minutos, y presentaba un diámetro medio de partículas de 17 µm.

La composición química del FCC, se presenta en la tabla 7.

Tabla 7 Composición química del FCC

Compuestos	% Peso total
SiO ₂	47,76
Al ₂ O ₃	49,26
Fe ₂ O ₃	0,60
CaO	0,11
MgO	0,17
SO ₃	0,02
K ₂ O	0,02
PF*	0,51
Na ₂ O	0,31
P ₂ O ₅	0,01
TiO ₂	1,22
Cl ⁻	-

3.1.6 Residuos cerámicos

El residuo de gres utilizado para la fabricación de la matriz geopolimérica procede de Onda, siendo una mezcla de gres y gres porcelánico en su inmensa mayoría. Su preparación necesitó de un condicionamiento previo con una trituradora de mandíbulas y un molino de jarras, que fue realizado en una investigación anterior, hasta dejarlo en condiciones aptas para su procesamiento, presentando un diámetro medio de partículas de 34 µm. (Ver referencia [30]).

La composición química del residuo de gres, analizado por fluorescencia de rayos X, se presenta en la tabla 8.

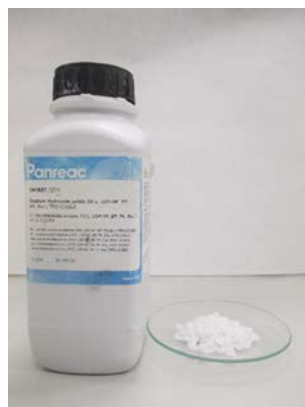
Tabla 8 Composición química del residuo cerámico

Compuestos	% Peso total
LOI	0,70
Na ₂ O	1,49
MgO	1,79
Al ₂ O ₃	18,60
SiO ₂	61,22
P ₂ O ₅	0,25
SO ₃	0,09
K ₂ O	3,33
CaO	5,77
TiO ₂	0,82
Fe ₂ O ₃	5,02
ZnO	0,22
ZrO ₂	0,38
BaO	0,14
Otros	0,19

3.1.7 Hidróxido de sodio

En la preparación de las soluciones alcalinas para la producción de conglomerantes activados alcalinamente fueron utilizados pellets de hidróxido de sodio, NaOH, de la empresa Panreac S.A. Según especificaciones del fabricante, el hidróxido de sodio presenta un grado de pureza del 98%.

Figura 5 Hidróxido de sodio



3.1.8 Silicato de sodio

En la activación alcalina se utilizó silicato sódico (Na_2SiO_3), como componente del activador alcalino. El silicato de sodio empleado se presentaba como disolución acuosa, y fue suministrado por la empresa Merck.

El reactivo tiene una densidad de $1,35 \text{ g/cm}^3$ y un pH entre 11-11,5. La composición química del silicato de sodio es de aproximadamente: 8% Na_2O , 28% SiO_2 y 64% H_2O , en peso (de acuerdo con el fabricante).

Figura 6 Silicato de sodio



3.1.9 Hidróxido de calcio

Se utilizó hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, suministrado por Panreac Química S.A.U., con una pureza del 95%, en la preparación de morteros de residuos de gres, ya que se necesitaba de un aporte de iones calcio para mejorar el fraguado y endurecimiento.

Figura 7 Hidróxido de calcio



3.1.10 Ácido nítrico

El ácido nítrico (HNO_3) utilizado tiene una riqueza del 65% y una densidad de $1,395 \text{ g/cm}^3$, suministrado por Panreac, para su utilización en los ensayos fue diluido en agua desionizada hasta alcanzar una concentración molar de 0,5 y 1,0 mol/L.

Figura 8 Ácido nítrico



3.1.11 Otros

Además de los reactivos indicados, en la realización de la parte experimental se utilizó indicador de naranja de metilo, carbonato de sodio, vaselina (Panreac Química S.A.U.) y fenolftaleína al 1% en etanol.

3.2 Equipos

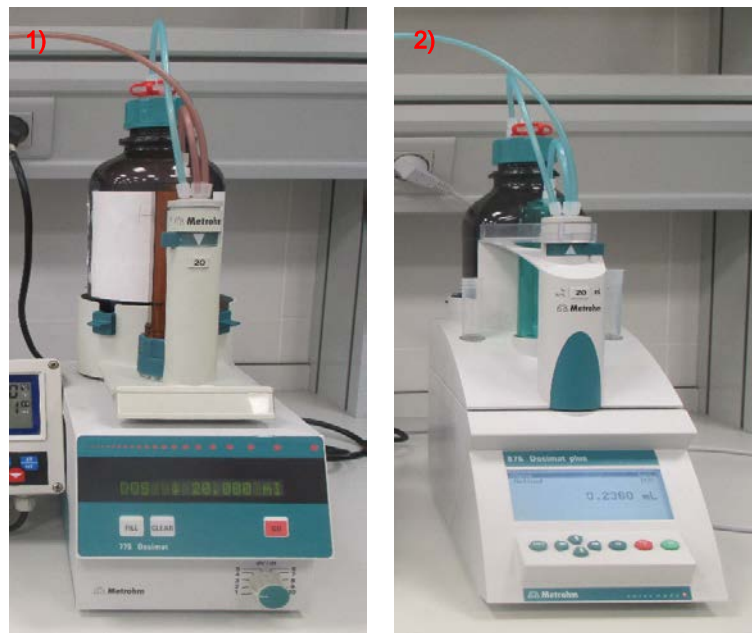
En los siguientes apartados se presenta una breve descripción de los equipos utilizados durante las diferentes experiencias de la investigación.

3.2.1 Dosificadores de volumen

Para la dosificación de volumen de ácido nítrico se utilizaron dos dosificadores, el Dosimat 775 y el Dosimat Plus 805, que en lo adelante serán dosificador 1 y dosificador 2, que son equipos de medición de gran precisión y fiabilidad (ver figura 9).

Al dosificador está conectado un pH-metro, que es el que le marca el ritmo de dosificación (en nuestro caso de ácido nítrico). El pH-metro se calibra de manera tal que cuenta con un límite superior e inferior de dosificación, en el límite superior el dosificador inicia la dosificación y esta se detiene una vez alcanza el límite inferior.

Figura 9 Dosificadores de volumen



3.2.2 pH-Metro

El pH-Metro utilizado es un transmisor DO9765T, que es un instrumento para el control de pH, que convierte la señal eléctrica generada por un electrodo de pH, en un valor que podemos leer en pantalla y a la vez controlarlo mediante sus dos relés.(ver figura 10)

Figura 10 pH-Metro y electrodo



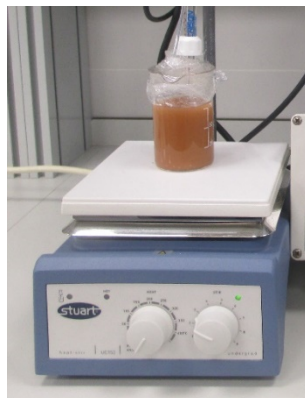
3.2.3 Electrodo de pH

El electrodo de pH posibilita la medición del valor del pH, mediante el pH-metro, al que está unido por medio de un cable. Un tipo especial de fluido y cables están dentro del tubo del electrodo, el fluido es normalmente cloruro de potasio 3M y los cables de plata y platino. El sistema es bastante frágil, ya que contiene una pequeña membrana de vidrio que está en contacto directo con el medio a medir. En la membrana del electrodo de pH se genera una tensión que indica el valor pH actual. Los iones H^+ y OH^- entran al electrodo a través de esta membrana, los iones crean una carga ligeramente positiva y ligeramente negativa en cada extremo del electrodo y el potencial de las cargas determina el número de iones H^+ y OH^- y cuando esto ha sido determinado el pH aparece digitalmente en el pH-metro. El potencial depende de la temperatura de la solución. Es por eso que el pH-metro también muestra la temperatura (ver figura 10)[48]. El electrodo utilizado es un Crison 52 04.

3.2.4 Agitador magnético

El agitador magnético consiste en una pequeña barra magnética (llamada barra de agitación) la cual está cubierta por una capa de plástico (Teflón) y una placa debajo de la cual se tiene un magneto rotatorio o una serie de electromagnetos, dispuestos en forma circular a fin de crear un campo magnético rotatorio. Durante la operación del agitador magnético la barra magnética de agitación es deslizada dentro del contenedor (vaso de precipitados) conteniendo la disolución de la muestra para que sea agitada.[49] (ver imagen 11)

Figura 11 Agitador magnético



3.2.5 Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio LEICA MZ APO, donde la óptica apocromática del instrumento permite la mejor claridad posible y nitidez en las imágenes obtenidas. La microscopía óptica fue utilizada para la obtención de imágenes de las secciones en las probetas. El ensayo se realizó utilizando el microscopio con aumentos comprendidos entre 10,0x y 25,0x (ver Figura 12).

Figura 12 Microscopio óptico



3.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un rango variado de informaciones, procedentes de la superficie de una muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño deseada, mientras en un monitor se visualiza la información que se ha seleccionado en función de los detectores que estén disponibles.

Con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos.

El equipo de microscopía utilizado es un JEOL JSM6300 (Figura 16), para la obtención de las imágenes en las muestras se aplicó un voltaje de 20 KV. Para la realización del ensayo, las muestras deben ser previamente embutidas en resina y metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realizó con carbono. En la figura 13 se muestra el equipo utilizado.

Figura 13 Equipo de Microscopía electrónica de barrido



3.2.7 Equipo de embutido

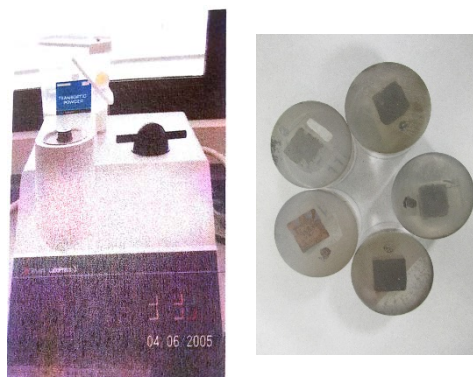
Para embutir las muestras en resina y realizar su posterior microanálisis por SEM se utilizó una embutidora Labopress-3 de Struers (Ver fig. 14), este equipo cuenta con una prensa de embutición en caliente electrohidráulica automática, con preestablecimiento de fuerza de compresión, de tiempo de calentamiento y de tiempo de enfriamiento por agua, y dos niveles de temperatura de trabajo de 150 y 180°C, sus características principales son:

Peso: 38 Kg

Potencia: 1500W

230 V/1~0.50-60

Figura 14 Equipo de embutido en caliente y muestras embutidas



3.2.8 Amasadora

La amasadora utilizada para el amasado de las pastas cumple la norma UNE-EN-196-1:1996[50]; y consta de (ver figura 15):

- Un recipiente de acero inoxidable de una capacidad de 5L, dicho recipiente está equipado de forma que puede ser fijado firmemente al bastidor de la amasadora durante el amasado, pudiendo ajustarse con precisión la separación entre la pala y el recipiente.
- Una pala de acero inoxidable, accionada por un motor eléctrico de velocidades controladas. Presenta dos velocidades, velocidad lenta 140 ± 5 rpm, y velocidad rápida 285 ± 5 rpm.

Figura 15 Amasadora



3.2.9 Micromolino vibratorio

El micromolino vibratorio utilizado es de FRITSCH, modelo Mill PULVERISETTE 0, y es ideal para la molienda fina de muestras secas o de sólidos en suspensión, así como para la homogeneización de pastas.

Figura 16 Micromolino



3.2.10 Otros

Durante las distintas fases de la investigación, también se utilizaron balanzas, moldes de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$, tamices de $125 \mu\text{m}$ y mesa vibratoria.

3.3 Preparación de las pastas

El método de amasado en las pastas dependerá de los reactivos que se deban incluir en las mismas, teniendo así un método de amasado diferente para el cemento Portland y las pastas de los cementos activados alcalinamente.

◆ Pastas de cemento Portland

Las pastas de cemento Portland se fabricaron con una relación agua/cemento igual a 0,4.

El amasado se realizó en la amasadora descrita anteriormente, el tiempo total de amasado fue de 60 segundos a velocidad lenta.

Una vez terminado el amasado se procede al llenado de los moldes, para ello se colocan los moldes sobre una mesa de sacudidas manual, se llena el molde con la pasta recién amasada y se deja caer sobre el tablero de la mesa, a continuación se enrasa el molde y se deja caer. Luego se lleva a la mesa vibratoria hasta que la pasta se haya distribuido uniformemente en el molde y no existan burbujas de aire. Una vez terminado este proceso los moldes son cubiertos con un film plástico para evitar

cualquier tipo de inconveniente, como por ejemplo la evaporación del agua o carbonatación de las muestras, y en seguida se guardan durante 24 horas en cámara húmeda a temperatura de 23°C, y transcurrido dicho tiempo se procede al desmoldeo.

La cámara húmeda es un habitáculo que posee unos valores de temperatura y humedad constantes, esta temperatura debe de mantenerse alrededor de los 23±1°C y una humedad relativa cercana al 100%.

Una vez desmoldeadas, las probetas se conservan sumergidas en agua saturada con Ca(OH)₂ en un recipiente tapado, para evitar el lixiviado de Ca²⁺ y la carbonatación, respetivamente, hasta su utilización en los diferentes ensayos. El tiempo de curado fue superior a 28 días.

◆ Pastas de escoria

Las pastas de activación alcalina con escoria de alto horno molida fueron preparadas con las siguientes condiciones:

- Relación agua/binder = 0,35
- Concentración de sodio = 7 molal (moles de sodio/kg de disolvente)
- Relación silicato sódico/ESC = 0,41

El método de amasado es el siguiente:

Se mezcla primero el agua con la disolución de silicato sódico y luego con el hidróxido de sodio, y se deja enfriar la mezcla por una hora.

En la amasadora se añade la mezcla de los reactivos y se mantiene en movimiento durante 30 segundos y luego se va incorporando la escoria, y se mezcla durante 60 segundos más a velocidad lenta y finaliza el amasado. Una vez terminado el amado se llenan los moldes, procediendo de igual manera que con las pastas de cemento Portland.

El curado se lleva a cabo en la cámara húmeda con las probetas envueltas en un film plástico, el periodo de curado fue superior a los 28 días.

◆ Pastas de ceniza volante

La dosificación para la activación de la ceniza volante es la siguiente:

- Relación agua/binder= 0,3
- Concentración de sodio = 13 molal (moles de sodio/kg de disolvente)
- Relación silicato sódico/CV = 0.469

El método de amasado es el mismo que el descrito para la escoria.

Una vez colocada la pasta en el molde se deben curar en baño térmico a 65°C durante un mínimo de 48 horas, una vez desmoldeadas se guardarán en la cámara térmica, hasta su utilización en los diferentes ensayos. El tiempo total de curado fue superior a 28 días.

El baño térmico consiste en un recipiente lleno de agua donde las condiciones de temperatura son de 65°C y de un 100% de humedad.

◆ Pastas de FCC

Dosificación para el FCC

- Relación agua/binder= 0,4
- Concentración de sodio = 10 molal (moles de sodio/kg de disolvente)
- Relación silicato sódico/FCC = 0,5

El proceso de amasado y curado es igual que el descrito para la escoria.

◆ Pastas de residuo cerámico

La dosificación para el residuo cerámico es la siguiente:

- Relación agua/binder= 0,4
- Concentración de sodio = 10 molal (moles de sodio/kg de disolvente)
- Relación silicato sódico/RC = 0,526

Para favorecer el fraguado y el endurecimiento de los morteros se ha sustituido 5% del peso del residuo cerámico con hidróxido cálcico comercial.

El procedimiento para el amasado y el curado es el mismo que el descrito para la ceniza volante, considerando que en la mezcla inicial de los reactivos se debe añadir el hidróxido cálcico.

3.4 Determinación de la capacidad de neutralización ácida (ANC) de las muestras

Para determinar la ANC de las muestras, nos guiamos de la norma EA NEN 7371:2004 de la Environment Agency, la norma marca parámetros de las muestras a ensayar, tales como: [42]

- La relación líquido/sólido (ml/g) de las muestras, de 50/1;
- El tamaño de partícula de las muestras, que debe de ser tal, que el 95% de la misma sea más pequeña que 125 μm ;
- El medio acuoso, compuesto de agua desionizada y ácido nítrico;
- El tipo de agitación, que debe de ser magnética.

3.4.1 Preparación de muestras para el ensayo de ANC

Para la preparación de las muestras se desarrollaron los siguientes pasos:

- Se secaron durante 30 minutos las probetas en la estufa, a una temperatura de 60° C.
- Se molió la probeta, primero en un mortero y luego se hizo pasar por un micromolino, en dos tiempos, primero durante 15 minutos y se hacía pasar el material molido por el tamiz de 125 μm y el material que no pasaba se seguía moliendo por 10 minutos más, hasta hacer pasar completamente el material por la malla de 125 micras.
- Una vez finalizada la molienda las muestras se dejaban secar en la estufa, a una temperatura de 60° C, por un periodo de 24 horas. Una vez terminado el proceso de secado se conservaban en un desecador (ver figura 17).

El desecador se utiliza para mantener limpia y deshidratada la muestra, por medio de una atmósfera exenta de vapor de agua. Está fabricado con un vidrio muy grueso y en él se distinguen dos cavidades, la primera cavidad más grande y superior, permite poner a secar la muestra, y la otra cavidad inferior se usa para poner el desecante, gel de sílice.

Figura 17 Desecador



3.4.2 Valoración de la disolución de ácido nítrico

El ácido nítrico utilizado diluido en agua para alcanzar la concentración molar requerida para el ensayo procede de un ácido con una riqueza del 65%. El proceso de disolución se trata de realizar de la forma más precisa posible, pero a pesar de esto los resultados obtenidos pueden tener alguna desviación al no ser exactamente de la concentración deseada. Para determinar con exactitud la concentración del ácido se valora siguiendo la norma UNE196-5[51]. A pesar de que la norma describe el proceso para la valoración del ácido clorhídrico también se puede utilizar para el ácido nítrico, ya que ambos son ácidos que se disocian casi por completo en solución acuosa.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

Se pesa $0,2000\text{g} \pm 0,0001\text{ g}$ de carbonato de sodio patrón (m_2), se pasa al matraz cónico (Erlenmeyer) de 250 ml, y se disuelve en 50 ml de agua. Se añaden cinco gotas del indicador de naranja de metilo y se valora con ácido nítrico diluido hasta el cambio de color de naranja a rosa (en la figura 18 se muestra el cambio de color de la disolución)

Así se calcula el factor, f_2 , de la disolución de ácido mediante la siguiente fórmula:

$$f_2 = \frac{2 \times m_2}{105,989} \times \frac{1000}{0,1 v_2} \quad (Ec. 1)$$

Donde,

m_2 : es la masa del carbonato de sodio, en gramos;

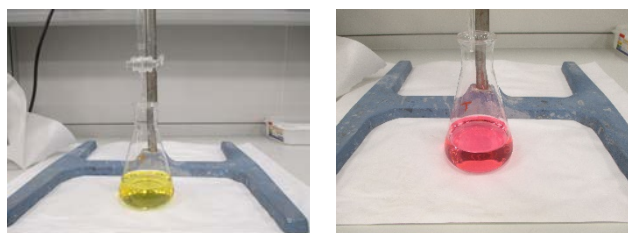
v_2 : es el volumen de ácido utilizado en la valoración, en mililitros;

105,989: es la masa molecular del carbonato de sodio;

0,1: es la concentración molar del ácido.

Este factor se utilizará para corregir la concentración de HNO_3 diluido utilizado en los ensayos posteriores.

Figura 18 Valorización de ácido nítrico



3.4.3 Ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC)

Para el ensayo de ANC se siguieron los parámetros de la norma europea EA NEN 7371:2004[42], y se utilizó la fórmula siguiente:

$$ANC = \frac{V_{\text{HNO}_3} \times C_{\text{HNO}_3} \times f}{m} \quad (Ec. 2)$$

Donde,

V_{HNO_3} : es el volumen de ácido nítrico añadido, en mililitros;

C_{HNO_3} : es la concentración del ácido nítrico, en moles/L;

f : es el factor de concentración del ácido, calculado con la fórmula del apartado 3.4.2;

m : es el peso de la muestra, en gramos.

◆ Procedimiento para el ensayo de ANC:

- Se pesa 1,00 gr de la muestra molida en un vaso de precipitados de 100 ml de forma alta, se añaden 50 ml de agua desionizada y se pone en agitación durante 5 minutos, a una velocidad suficiente para que todo el material se mantenga en suspensión, pero no demasiado alta, para evitar que se produzca la carbonatación de la muestra.
- Mientras se esperan los 5 minutos, se calibra el pH-metro y después se selecciona el pH de trabajo.

Para calibrar el pH metro se debe:

1. Sumergir el electrodo dentro de un recipiente con la disolución patrón de pH.
2. Empezar por el patrón de pH 7. Los patrones son soluciones tampón de Potasio di-hidrogenofosfato y disodio-hidrogenofosfato comerciales. Los dos patrones tienen pH diferente: uno es de pH 7,00 y otro de pH 4,01. Cuando se vaya a realizar el cambio de patrón, el electrodo debe ser lavado con agua desionizada y secado antes de ser introducido en el nuevo patrón.
3. Esperar a que el aparato haga la lectura, una vez hecha poner el patrón de pH 4,1.
4. Una vez realizada la lectura ya está calibrado.

Para seleccionar el pH de trabajo en el ensayo ANC, se toma el valor a ensayar en $\pm 0,10$ para marcar el límite inferior y superior; así para el pH de trabajo 7,00 se establecen los límites de cambio en 6,90 y 7,10. Ello significa que durante el ensayo, la adición de ácido nítrico 0,5 M se realizará hasta que el pH disminuya hasta 6,90 unidades; cuando el pH ascienda y supere las 7.10 unidades, el dosificador volverá a añadir disolución de ácido nítrico otra vez hasta reducir a 6,90 unidades. Los pH de trabajo utilizados fueron 7,00, 4,00 y 2,00.

- Una vez calibrado el pH-metro, lavado y secado el electrodo de pH, se introduce éste en el vaso que contiene la muestra en suspensión y se tapa con un film plástico para evitar la carbonatación de la muestra, y se anota el valor del pH inicial una vez transcurrido los 5 minutos.

- Se conecta el pH-metro y al tiempo en que comienza la dosificación se pone en marcha el cronómetro.
- Durante la experiencia ocurrirán varias dosificaciones de volúmenes de ácido nítrico; las primeras tendrán un ritmo acelerado, ya que la matriz tenderá rápidamente a solubilizarse. Se anotarán estas dosificaciones y el tiempo al que ocurren.
- La experiencia terminará cuando no se produzcan adiciones de ácido nítrico, 0,5 o 1 M, según corresponda, por 15 minutos aproximadamente, y será el tiempo establecido para finalizar el ensayo.
- Con los datos recolectados durante la experiencia se calcula la variación de ANC con el tiempo; para esto utilizaremos la fórmula establecida en la norma[42] afectada por el factor de concentración (Ec. 2) y se graficarán los datos.

En la figura 19 se muestra el montaje del equipo para la determinación del ANC.

Figura 19 Montaje del equipo 1 para el ensayo de ANC



3.4.4 Capacidad de neutralización ácida de pH combinado

Para determinar la ANC de pH combinado se siguieron los procedimientos descritos para determinar la ANC del apartado anterior (3.4.3), la única diferencia estriba en que una vez estabilizada la muestra (periodo de 15 minutos) se variaban los límites de los valores de pH. Al hacer esto se observa que el ritmo acelerado de la dosificación iniciaba una vez más. Este proceso se repitió dos veces, ya que una vez estabilizada

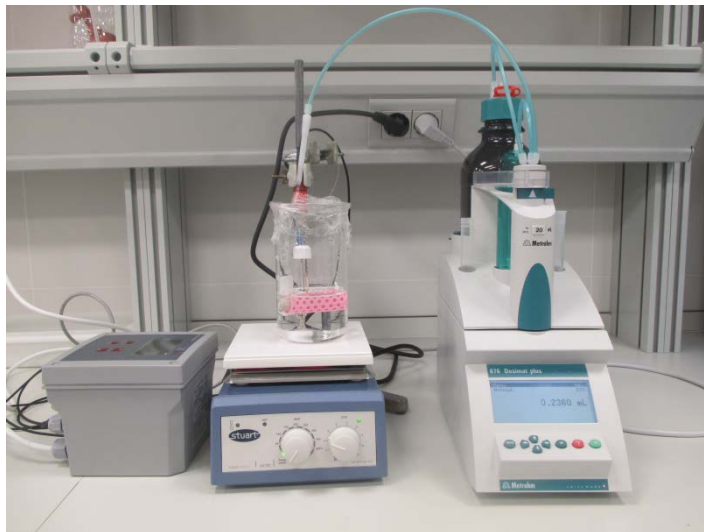
la muestra en pH 7 variábamos los límites hasta pH 4 y luego otra vez hasta pH 2. Finalizada la experiencia se calculaba la ANC de la muestra y se graficaban los datos en función del tiempo para las tres etapas conjuntas.

3.5 Ensayo de resistencia a la pérdida de masa en probetas

Para determinar la pérdida de masa en las probetas de las diferentes muestras analizadas, se simuló un ambiente agresivo, dosificando ácido nítrico en las probetas para mantener el nivel pH de la muestra en 2 unidades, durante 120 horas. El procedimiento del ensayo es el siguiente:

- Se coloca 200 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de capacidad de 500ml.
- Se introduce la probeta, de dimensiones de 1x1x6 cm³, en el agua, dentro de un cestillo, para mantenerla en suspensión; mientras se mantiene en agitación, el recipiente debe ser tapado con un film plástico.
- Se deben esperar diez minutos para tomar los datos del pH inicial, mientras se esperan estos diez minutos se calibra el pH-metro (el procedimiento de calibración es igual al descrito en la sección 3.4.3).
- Pasados los diez minutos se anota el valor inicial del pH y se pesa la probeta, se retorna la muestra al recipiente y se inicia la dosificación al tiempo que se pone el cronómetro en marcha.
- Al inicio las dosificaciones serán frecuentes, ya que la matriz del conglomerante tenderá a estabilizar su valor de pH inicial. Se anotarán las dosificaciones (volúmenes de ácido adicionados) a determinados tiempos de ensayo y se pesará la probeta para ir registrando la pérdida de masa; este proceso se llevará a cabo aproximadamente durante 120 horas, tratando de tomar el mayor número de datos posibles diariamente, transcurrido este tiempo el ensayo finalizará.

Figura 20 Montaje del equipo 2 para el ensayo de pérdida de masa de las probetas



3.6 Limitación de errores en los resultados

Con el fin de minimizar las desviaciones en los resultados obtenidos, tanto en el ensayo de ANC como en el de la pérdida de masa de las probetas se tomó en cuenta lo siguiente:

- En el ensayo se utilizaron dos concentraciones de ácido nítrico, 1 y 0,5 mol/l, antes de empezar el ensayo se comprobaba que la bureta estuviera llena con el ácido de trabajo; cuando no lo estaba, se llenaba y descarga la bureta varias veces (por lo menos 3) con el ácido a utilizar, a fin de aseguramos que la concentración con la que trabajaremos era la deseada, y esto es debido a que la bureta nunca se vaciaba completamente.
- Comprobar que en la bureta no existieran burbujas de aire, ya que esto podría dar un dato erróneo del volumen de ácido añadido.
- Limpiar adecuadamente el electrodo, principalmente después de los ensayos de pérdida de masa, en los que el electrodo permanece sumergido en la muestra por 120 horas, lo que da lugar a que algunas partículas se adhieran a su membrana; una vez finalizado un ensayo se dejaba reposar el electrodo en cloruro potásico para proteger la membrana, por lo menos durante 15 minutos, antes de empezar otro ensayo, ya que se podrían registrar desviaciones considerables cuando se utiliza justo después de finalizar un ensayo y sólo se lava con agua desionizada.

- Durante la investigación se utilizaron dos dosificadores de volumen, se comprobó que las dosificaciones en ambos equipos tuvieran la misma velocidad, y se realizaron ensayos comparativos a fin de comparar resultados.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados de la aplicación de los procedimientos experimentales descritos en la sección anterior, para estudiar el comportamiento de los conglomerantes activados alcalinamente al ataque ácido.

Con los criterios definidos en el apartado 3.3, se fabricaron probetas de 1x1x6 cm³ de muestras de escoria (ESC), ceniza volante (CV), catalizador usado (FCC), y residuo de gres cerámico (RC) y cemento portland (CEM) (Ver figura 21), con dosificaciones estudiadas en investigaciones anteriores. Una vez elaboradas las probetas se realizaron una serie de experiencias con el fin de alcanzar los objetivos planteados.

Se determinó la ANC de las muestras; previo a esto las probetas pasaron por un proceso de molienda hasta obtener un diámetro de partícula menor de 125 µm y luego fueron secadas en la estufa, durante 24 horas a 60°C. (En la figura 22 se muestran los resultados de la molienda de las muestras).

Para evaluar la pérdida de masa en las probetas estas no debían pasar por ningún proceso previo, solo fueron lavadas con agua desionizada. Posterior a este ensayo las probetas atacadas se sometieron a microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, para observar cómo se comportaron las probetas frente al ataque ácido.

Tanto para la determinación de ANC como de la pérdida de masa en las probetas se obtuvieron las ecuaciones que describen el comportamiento del material en el medio ácido.

Figura 21 Probetas monolíticas: 1) ESC; 2) CV; 3) FCC; 4) RC y 5) CEM



Figura 22 Probetas molidas: 1) ESC; 2) CV; 3) FCC; 4) RC y 5) CEM



4.1 Capacidad de neutralización ácida (ANC)

Las pastas de cemento tienen un pH alcalino para garantizar la protección de las armaduras de acero embebidas en el hormigón. Determinar cuánto tiempo puede un material mantener su pH de equilibrio (alcalino) cuando se expone a agentes atmosféricos, biológicos o industriales que puedan modificar su pH es muy significativo para la durabilidad de los materiales y este parámetro puede determinarse conociendo la capacidad de neutralización ácida (ANC) del material.

Para determinar la ANC de las muestras ensayadas se estudiaron las muestras a diferentes niveles de pH, entre un límite de $\text{pH} \pm 0,10$. El parámetro de ANC se determinó de acuerdo con las directrices de la norma europea EA NEN 7371:2004.[42]

Primero se estudiaron las muestras en un medio neutro, con $\text{pH} = 7$, luego con un pH ácido de 4, para finalmente evaluarla en un entorno más agresivo de $\text{pH} = 2$, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.3.

A partir del volumen de ácido nítrico añadido para mantener la muestra en el nivel de pH de trabajo establecido se calculó la ANC de las muestras y se graficaron los resultados para cada una de las muestras estudiadas. El tiempo de duración del ensayo varía dependiendo del tipo de muestra, pero el tiempo de finalización para

todas las muestras fue establecido considerando que una dosificación se mantenga estable por más de 15 minutos.

En cada una de las muestras estudiadas se presentan los resultados de tres ensayos, para garantizar la repetitividad de los resultados obtenidos. La desviación entre los resultados obtenidos en el ANC total de las muestras está comprendida entre 3 y 10%.

En las gráficas siguientes se presentan estos resultados, y también se gráfica la ecuación de la tendencia del ANC. Para obtener la ecuación se construyó una curva promedio de los tres resultados obtenidos en el ensayo, y valiéndonos de la herramienta Excel se seleccionó aquella ecuación que mejor describiera el comportamiento del material.

Los límites de las ecuaciones están marcados entre el inicio de la primera dosificación para ese nivel de pH y el inicio del periodo de estabilización.

Para todas las muestras la ecuación sólo se estima hasta el inicio del periodo de estabilización de la muestra, después del periodo de estabilización se tiene una línea con pendiente cero, que no se consideró.

Para determinar el volumen de ácido nítrico añadido durante el proceso en el caso de pH=7 sólo tendríamos que multiplicar la ecuación obtenida para cada muestra por dos y dividirla entre el factor de concentración del ácido; y para pH 4 y 2 dividir la ecuación entre el factor de concentración del ácido, esto es debido a que para obtener los resultados de ANC para pH=7 utilizamos una concentración de 0,5 M y para pH 4 y 2 usamos una disolución de ácido nítrico de 1 M, utilizando la ecuación siguiente:

$$ANC = \frac{V_{HNO_3} \times C_{HNO_3} \times f}{m} \quad (Ec. 2)$$

Donde,

V_{HNO_3} : es el volumen de ácido nítrico añadido, en mililitros;

C_{HNO_3} : es la concentración del ácido nítrico, en moles/L;

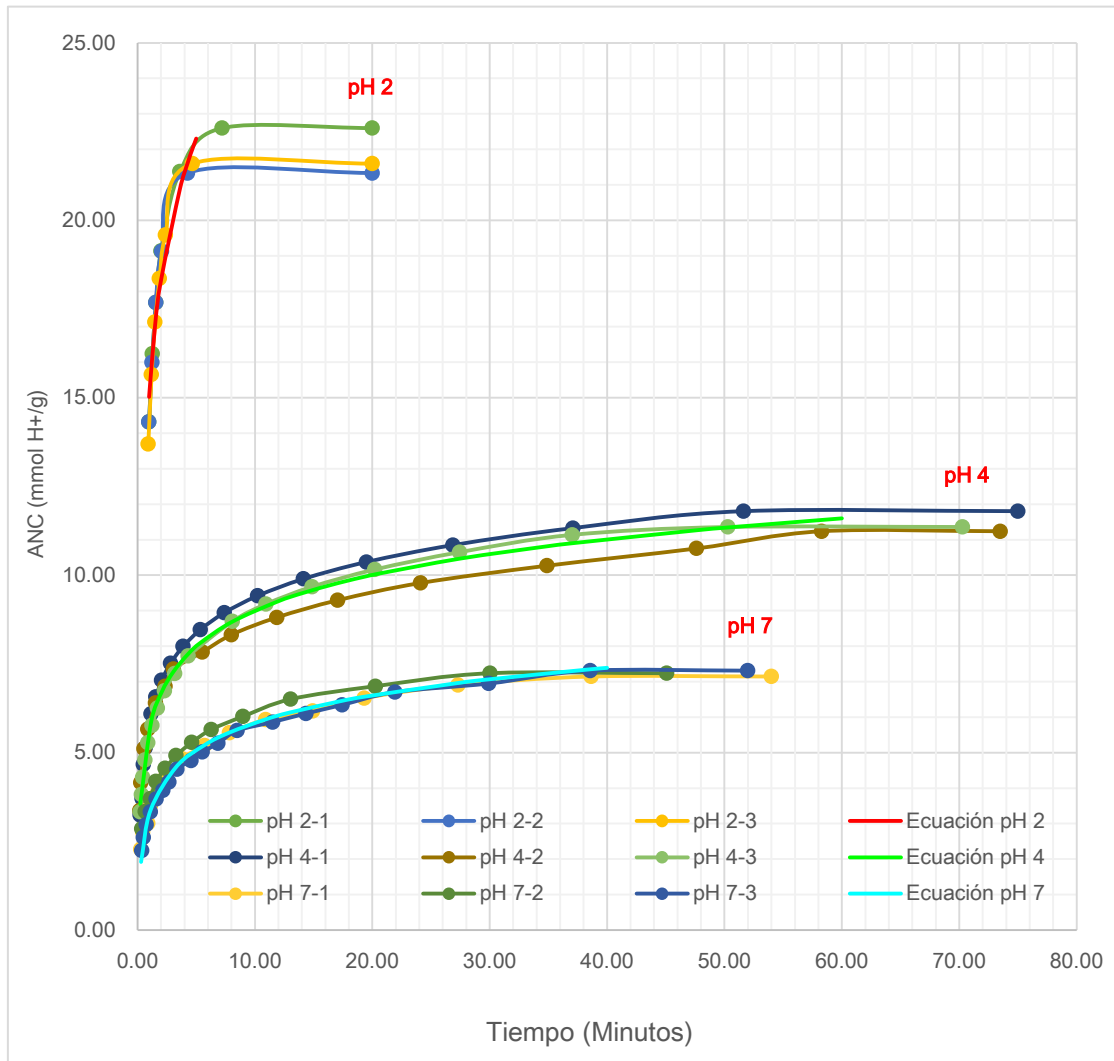
f : es el factor de concentración del ácido, calculado con la fórmula del apartado 3.4.2;

m : es el peso de la muestra, en gramos.

Resultados de las muestras a diferentes niveles de pH:

◆ ESC

Gráfico 1 ANC en el tiempo pH 2, 4 y 7 : ESC 1-3



Ecuación 1 $ANC_{(ESC-pH\ 7,00)} = 1,1178 \ln(x) + 3,2651$ (en $0,30 \leq x \leq 40\ min$)

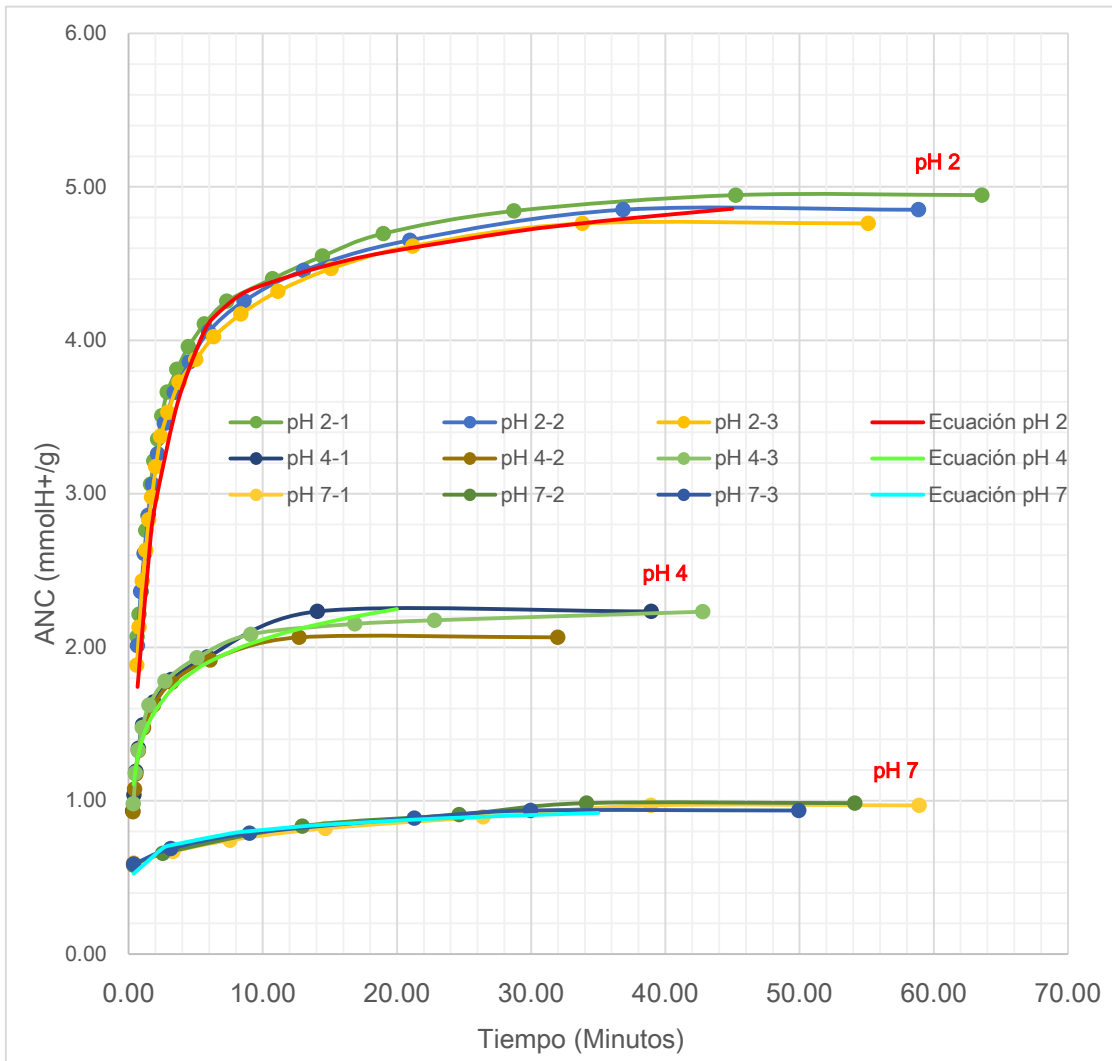
Ecuación 2 $ANC_{(ESC-pH\ 4,00)} = 1,4513 \ln(x) + 5,6584$ (en $0,23 \leq x \leq 60\ min$)

Ecuación 3 $ANC_{(ESC-pH\ 2,00)} = 4,3719 \ln(x) + 15,097$ (en $0,98 \leq x \leq 5\ min$)

En el gráfico anterior se observa que para el medio más ácido, pH 2, el valor de ANC es mayor y que el tiempo de estabilización del pH es mayor para los otros dos niveles de pH.

◆ CV

Gráfico 2 ANC en el tiempo pH 2, 4 y 7: CV 1-3



Ecuación 4 $ANC_{(CV-pH\ 7,00)} = 0,0875 \ln(x) + 0,609$ (en $0,38 \leq x \leq 35\ min$)

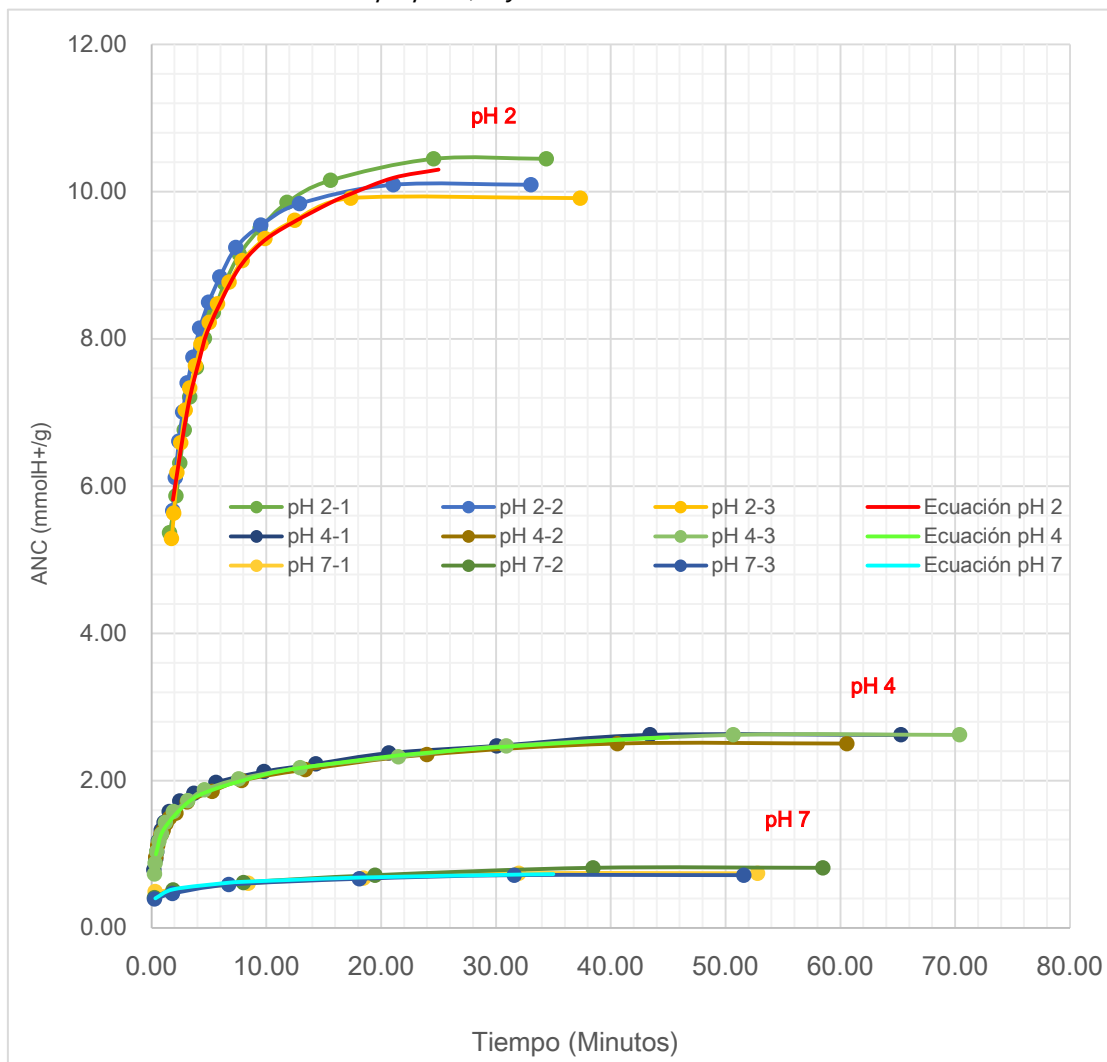
Ecuación 5 $ANC_{(CV-pH\ 4,00)} = 0,2858 \ln(x) + 1,3924$ (en $0,37 \leq x \leq 20\ min$)

Ecuación 6 $ANC_{(CV-pH\ 2,00)} = 1,0853 \ln(x) + 2,1814$ (en $0,67 \leq x \leq 8\ min$) ;
 $0,3323 \ln(x) + 3,5924$ (en $8 \leq x \leq 45\ min$)

En el gráfico 2 se observa que para la muestra atacada con pH 2 la ANC es mayor, y que el tiempo de estabilización para este nivel de pH fue el mayor. En los ajustes, para el ensayo a pH 2 se tuvo que ajustar la curva a dos ecuaciones, cada una para un intervalo diferente.

◆ FCC

Gráfico 3 ANC en el tiempo pH 2, 4 y 7 : FCC 1-3



Ecuación 7 $ANC_{(FCC-pH\ 7,00)} = 0,0707 \ln(x) + 0,4781$ (en $0,33 \leq x \leq 35\ min$)

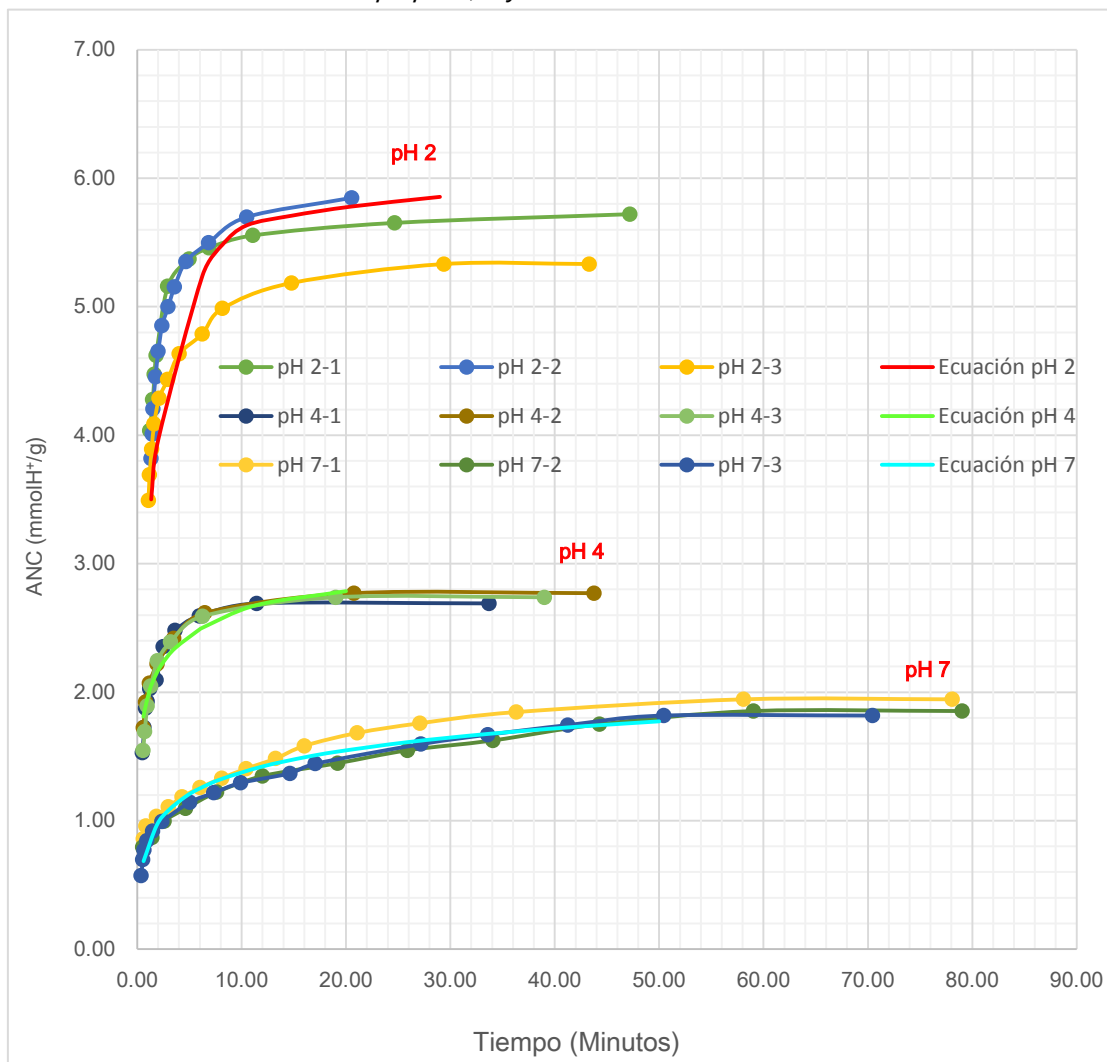
Ecuación 8 $ANC_{(FCC-pH\ 4,00)} = 0,3335 \ln(x) + 1,3176$ (en $0,38 \leq x \leq 45\ min$)

Ecuación 9 $ANC_{(FCC-pH\ 2,00)} = 2,3663 \ln(x) + 4,3386$ (en $1,87 \leq x \leq 9\ min$) ;
 $1,1248 \ln(x) + 6,7595$ (en $9 \leq x \leq 25\ min$)

En el gráfico anterior, tenemos que para pH 2 el valor de ANC es el mayor y que el tiempo de estabilización para este nivel de pH es el menor. Como en el caso de CV, la curva para pH 2 debe ajustarse con dos ecuaciones para sendos intervalos de tiempo.

◆ RC

Gráfico 4 ANC en el tiempo pH 2, 4 y 7 : RC 1-3



Ecuación 10 $ANC_{(RC-pH\ 7,00)} = 0,246 \ln(x) + 0,8106$ (en $0,60 \leq x \leq 50$ min)

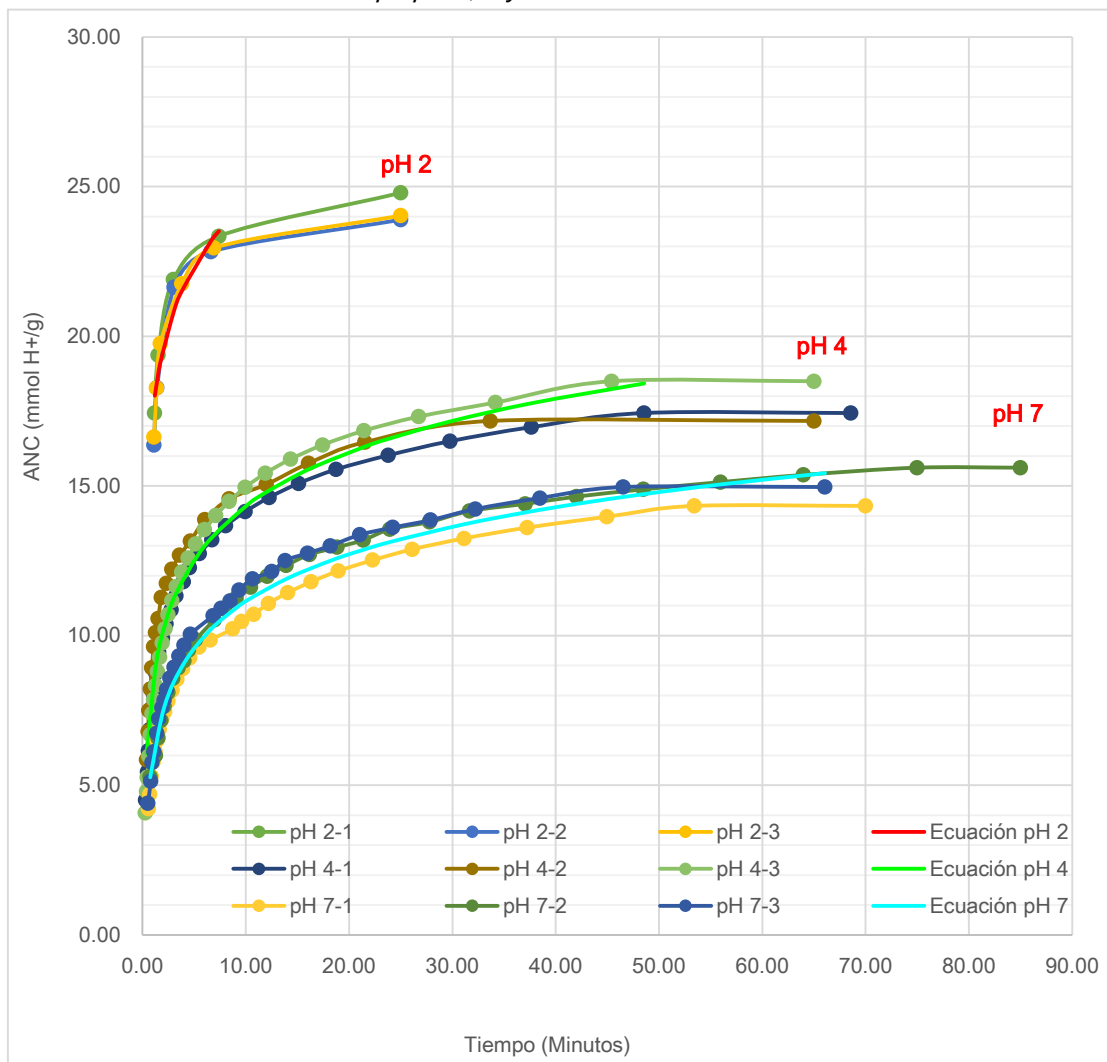
Ecuación 11 $ANC_{(RC-pH\ 4,00)} = 0,2916 \ln(x) + 1,9672$ (en $0,58 \leq x \leq 20$ min)

Ecuación 12 $ANC_{(RC-P_{H\ 2})} = 1,1279 \ln(x) + 3,1759$ (en $1,33 \leq x \leq 10$ min) ;
 $0,2176 \ln(x) + 5,0421$ (en $10 \leq x \leq 25$ min)

En el gráfico 4, se observa que la duración para la estabilización del valor de pH, en sus niveles, fue muy similar para pH 2 y 4, y que el valor de ANC es mayor en un medio más ácido.

◆ CEM

Gráfico 5 ANC en el tiempo pH 2, 4 y 7: CEM 1-3



Ecuación 13 $ANC_{(CEM-pH\ 7,00)} = 2,2685 \ln(x) + 5,9196$ (en $0,75 \leq x \leq 67$ min)

Ecuación 14 $ANC_{(CEM-pH\ 4,00)} = 2,5975 \ln(x) + 8,338$ (en $0,23 \leq x \leq 60$ min)

Ecuación 15 $ANC_{(CEM-pH\ 2,00)} = 3,0217 \ln(x) + 17,464$ (en $1,20 \leq x \leq 8$ min)

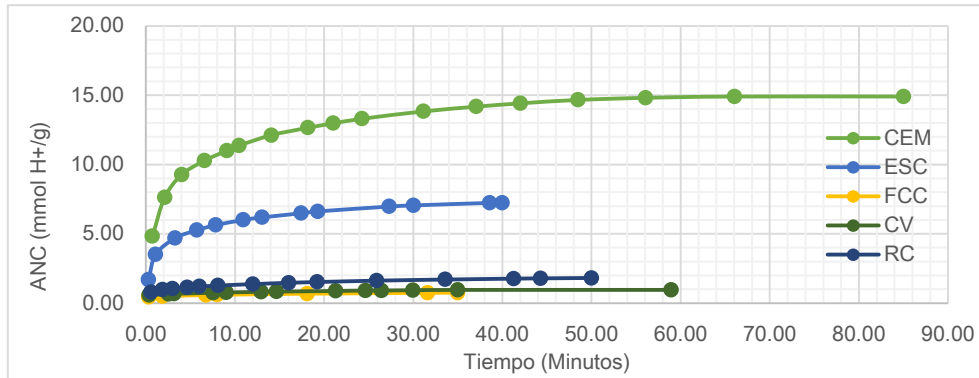
En el gráfico 5 tenemos que para los pH más ácidos la capacidad de neutralización ácida es mayor, y que el tiempo de estabilización es más corto para un nivel de pH de 2, los tiempos son muy similares para pH 4 y 7.

4.1.1 Comparación ANC de las muestras

Para observar el comportamiento de las diferentes muestras en conjunto graficamos en un mismo gráfico la ANC de todas para un mismo nivel de pH.

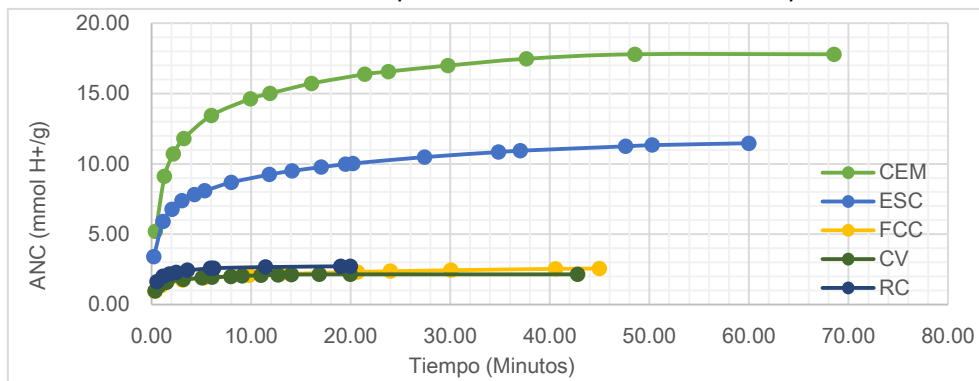
◆ pH 7

Gráfico 6 Comparación ANC de las muestras a pH 7



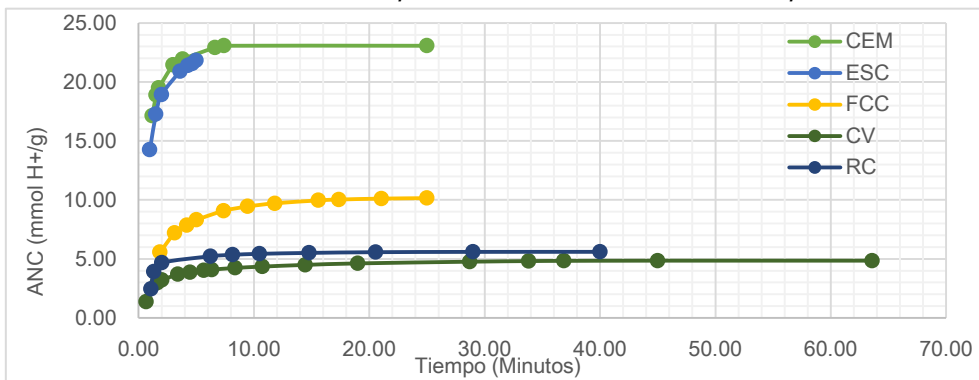
◆ pH 4

Gráfico 7 Comparación ANC de las muestras a pH 4



◆ pH 2

Gráfico 8 Comparación ANC de las muestras a pH 2



De los gráficos anteriores (Gráficos 6-8), se puede entender que la ANC está ligada a la presencia de compuestos de Ca en los sistemas cementicios, en las muestras ensayadas el contenido de calcio (expresado como CaO) es el siguiente: CEM: 65%, ESC: 40%, RC: 5,77% CV: 3% y en FCC: 0,11%. La ANC de las muestras con mayor contenido de calcio es mayor en todos los niveles de pH, a excepción de la muestra de FCC que para pH 2 no sigue esta tendencia. Es posible que debido a las diferencias en el curado de las pastas, los comportamientos a ese pH tan bajo sean ligeramente diferentes: para CV y RC se usan curados térmicos para desarrollar las matrices, de modo que los álcalis presentes en las disoluciones activadoras puedan combinarse en mayor extensión.

4.1.2 ANC pH combinado 7,00-4,00-2,00

Unos de los puntos novedosos del trabajo desarrollado en cuanto a metodología es la evaluación de forma conjunta de las ANC a diferentes valores de pH en una sola experiencia: con ello se puede estudiar el comportamiento de muestras de forma más rápida. Para evaluar si era posible determinar la ANC en una misma muestra variando el nivel de pH mientras se está realizando el ensayo se calculó el ANC de pH combinado, que sigue el mismo procedimiento descrito para ANC por separado. En las muestras por separado evaluamos la ANC para pH 7, 4 y 2 así decidimos evaluar el ANC en pH combinado de 7-4-2.

Primero se presentan una serie de tres resultados de los diferentes conglomerantes estudiados, para obtener una tendencia promedio de ANC, para luego graficarlos junto a los ANC obtenidos por separado.

◆ ANC de las muestras a pH combinado 7-4-2

Gráfico 9 ANC en el tiempo pH combinado 7-4-2 : ESC 1-3

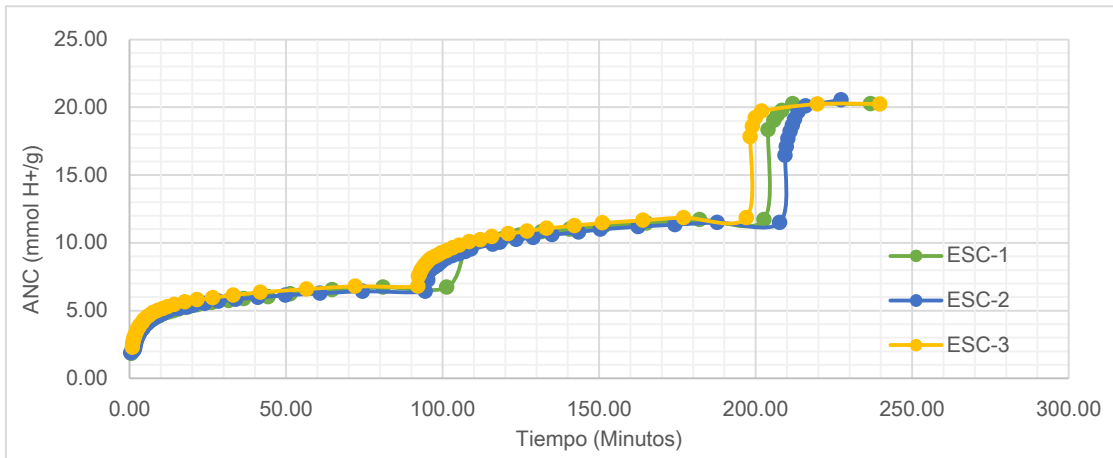


Gráfico 10 ANC en el tiempo pH combinado 7-4-2 : CV 1-3

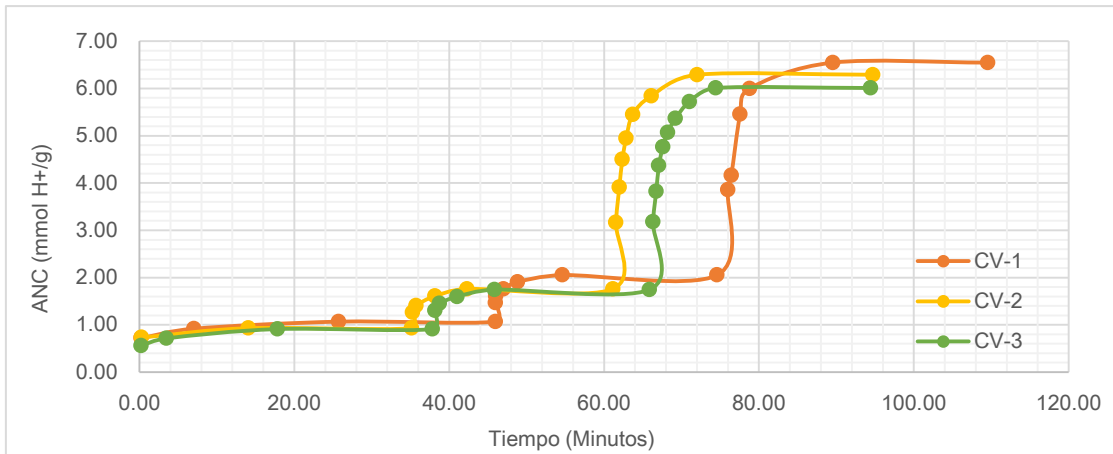


Gráfico 11 ANC en el tiempo pH combinado 7-4-2 : FCC 1-3

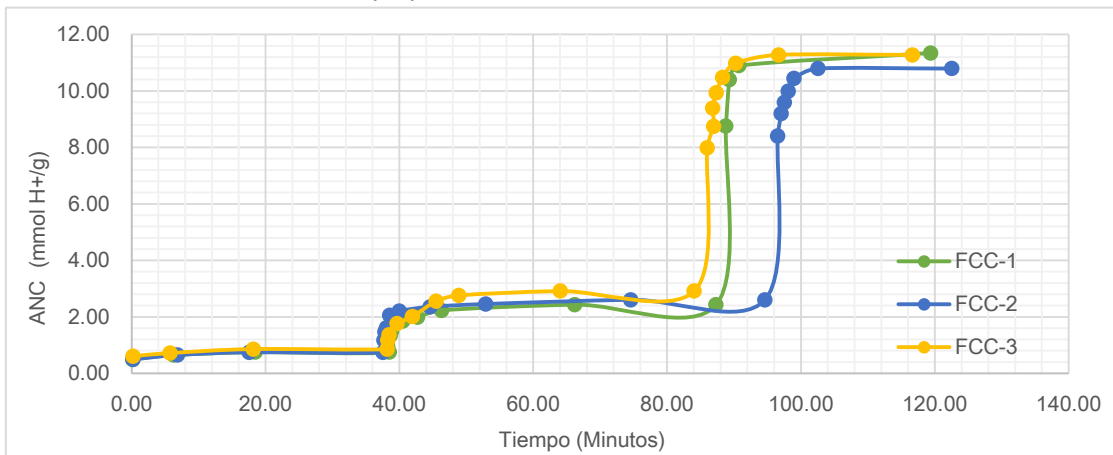


Gráfico 12 ANC en el tiempo pH combinado 7-4-2 : RC 1-3

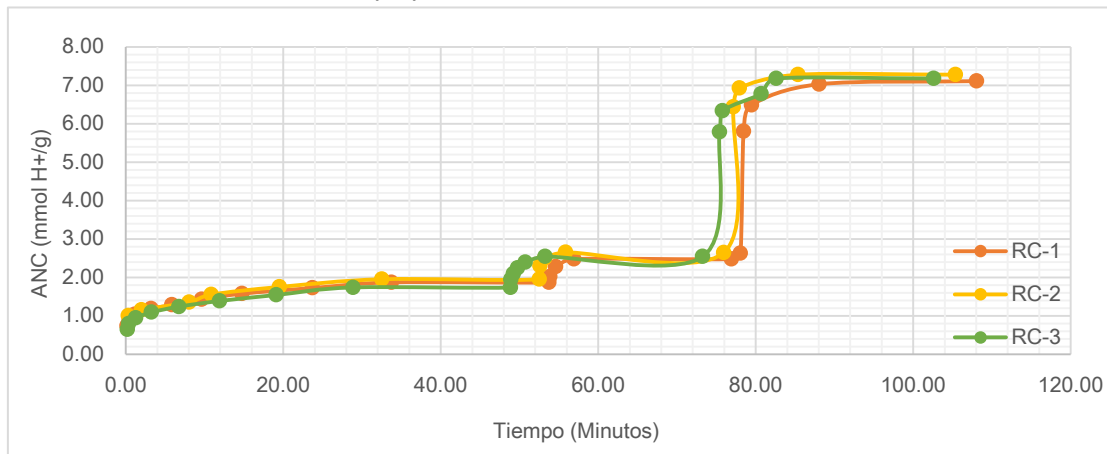
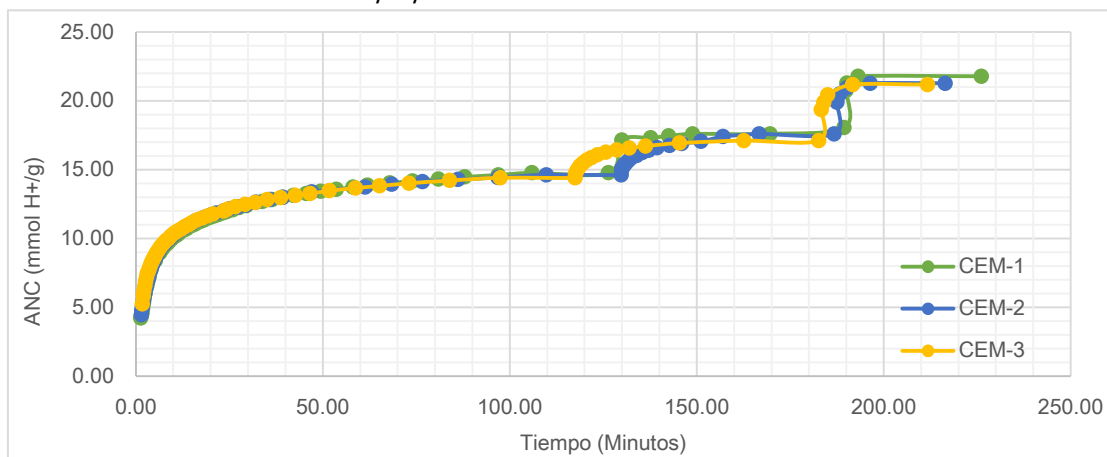


Gráfico 13 ANC en el tiempo pH combinado 7-4-2 : CEM 1-3



◆ ANC por pH separado con ANC con pH combinado

En las siguientes gráficas se presentan los resultados promedios de las curvas de ANC, de los diferentes niveles de pH estudiados, tanto para los pH por separado como para pH combinado, y se pueden observar las similitudes en los resultados de la ANC.

Gráfico 14 ESC - ANC con pH separado y combinado

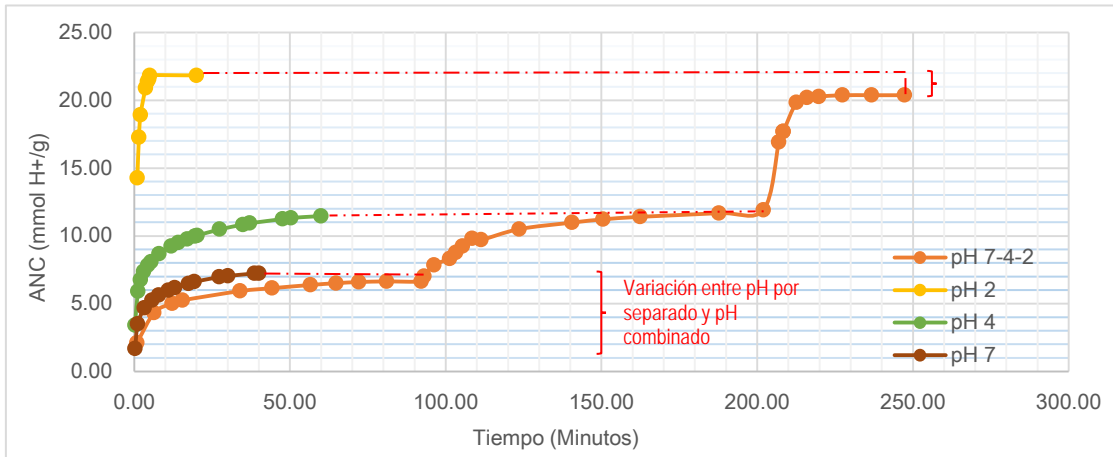


Gráfico 15 CV - ANC con pH separado y combinado

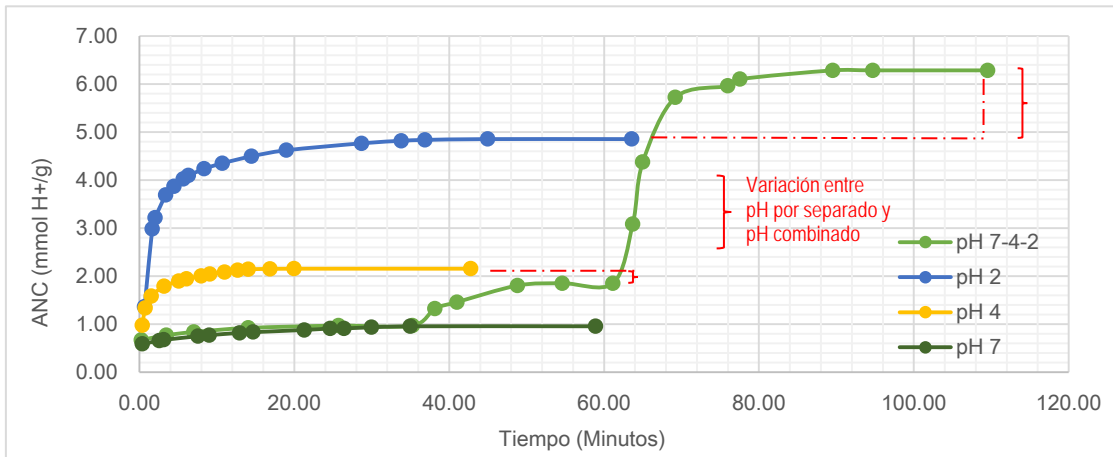


Gráfico 16 FCC - ANC con pH separado y combinado

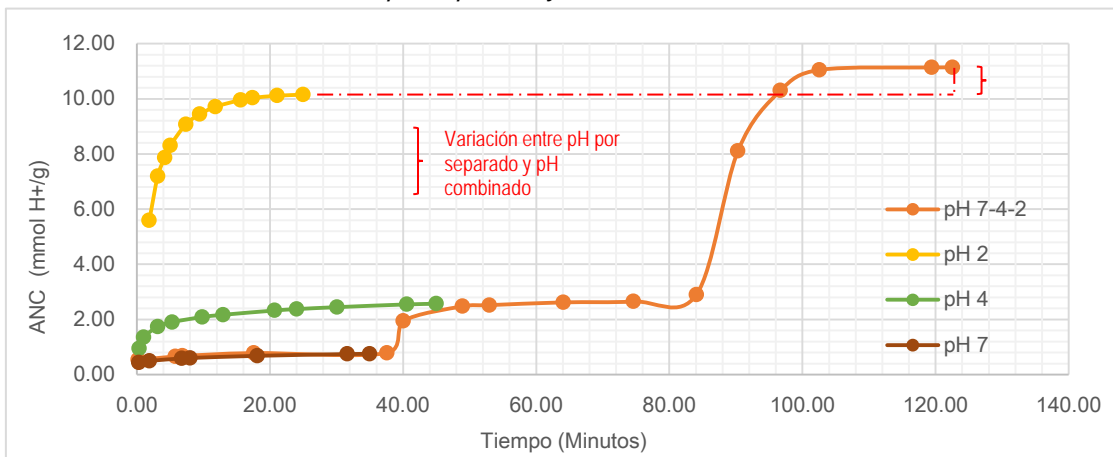


Gráfico 17 RC - ANC con pH separado y combinado

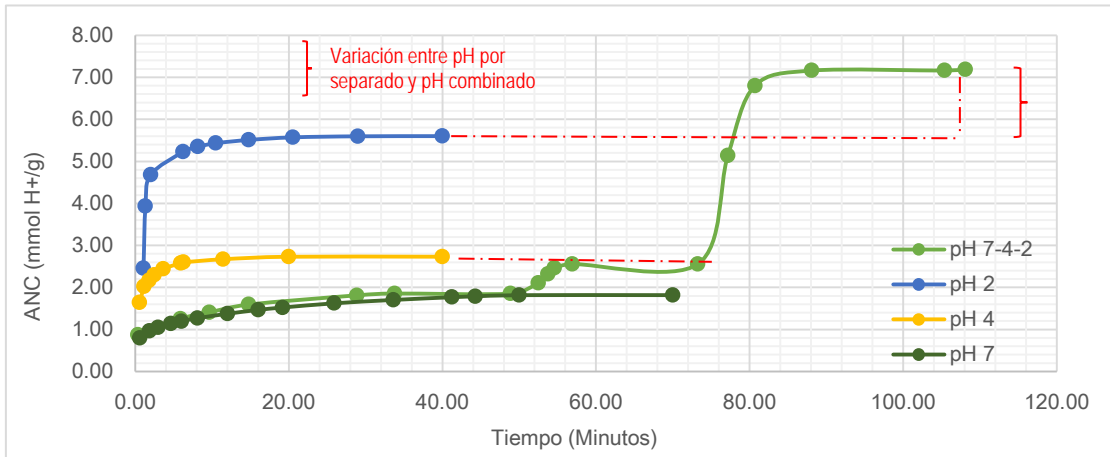
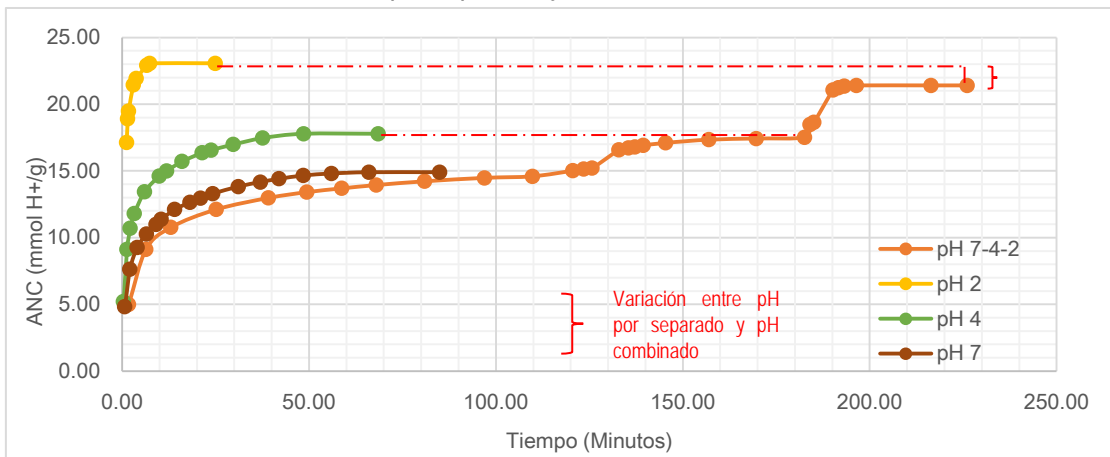


Gráfico 18 CEM - ANC con pH separado y combinado



En las gráficas anteriores tenemos que las variaciones mayores entre pH combinado y pH por separado están para pH 2; en la tabla 9 se muestran las variaciones porcentuales entre procedimientos.

Tabla 9 Variaciones % entre pH combinado y pH por separado

		pH		
		7	4	2
Muestras	ESC	8 %	4 %	10 %
	CV	1 %	16 %	27 %
	FCC	2 %	4 %	10 %
	RC	4 %	6 %	28 %
	CEM	1.5 %	2 %	5 %

En los resultados de la tabla anterior se puede observar que las mayores variaciones están en pH 2 y para la muestra de ceniza volante. El hecho de que las variaciones más importantes se den para el pH más agresivo en el método combinado puede ser debido a que los procesos anteriores a pH 7 y 4 hacen que las partículas estén previamente atacadas y el pH 2 hace que el ataque sea más profundo.

En cualquier caso, se puede concluir que el método combinado da lugar a valores aceptables y se requiere un menor procesamiento experimental. Las variaciones más importantes se dan para CV en pH 2 y 4, lo cual puede ser debido a que tiene muy poco calcio y que ha sido curada a alta temperatura, lo cual hace que los álcalis queden muy fuertemente enlazados en los productos de hidratación

4.2 Ensayo para determinar la pérdida de masa en probetas monolíticas

Los ensayos de evaluación de durabilidad son, por lo general, bastante tediosos y prolongados en el tiempo. En este trabajo, se propone un nuevo ensayo rápido para ataques de ácido sobre conglomerantes, con una monitorización sobre la masa y el volumen de ácido consumido en probetas monolíticas.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5 se realizó el ensayo de pérdida de masa en las probetas de las muestras a estudiar.

Para cada una de las muestras ensayadas se presentan una serie de tres gráficos, que resumen los resultados de las experiencias durante la investigación en las probetas monolíticas. Primero se representa el volumen de ácido nítrico añadido y la pérdida de masa de una probeta con el tiempo, así podemos determinar el volumen de ácido nítrico necesario para una reducción en la masa de la probeta en el tiempo; después se presentan los resultados del volumen de ácido nítrico añadido en las probetas ensayadas, y por último los resultados de pérdida de masa en las mismas.

En el segundo y tercer gráfico también se representa la ecuación de la tendencia del volumen de dosificación y de la pérdida de masa en probetas, respetivamente. Para definir las ecuaciones primero se obtiene la curva promedio de los resultados obtenidos y para esta curva utilizando la herramienta de Excel se selecciona la ecuación que mejor describa su tendencia.

Los límites de la ecuación están definidos por el inicio de las dosificaciones y el tiempo de finalización del ensayo, 120 horas.

◆ ESC

Gráfico 19 ESC Pérdida de masa en probeta y volumen de ácido nítrico añadido vs el tiempo de ensayo

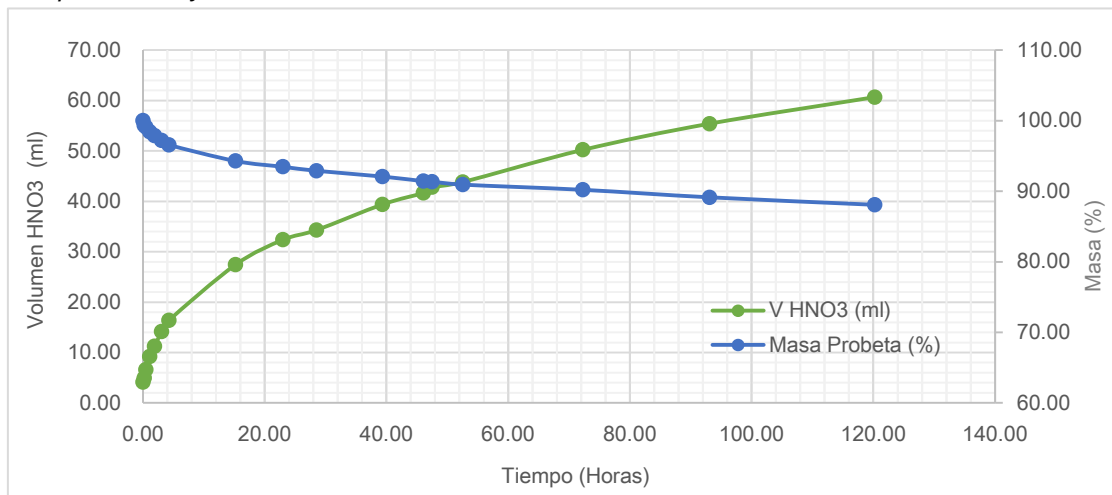
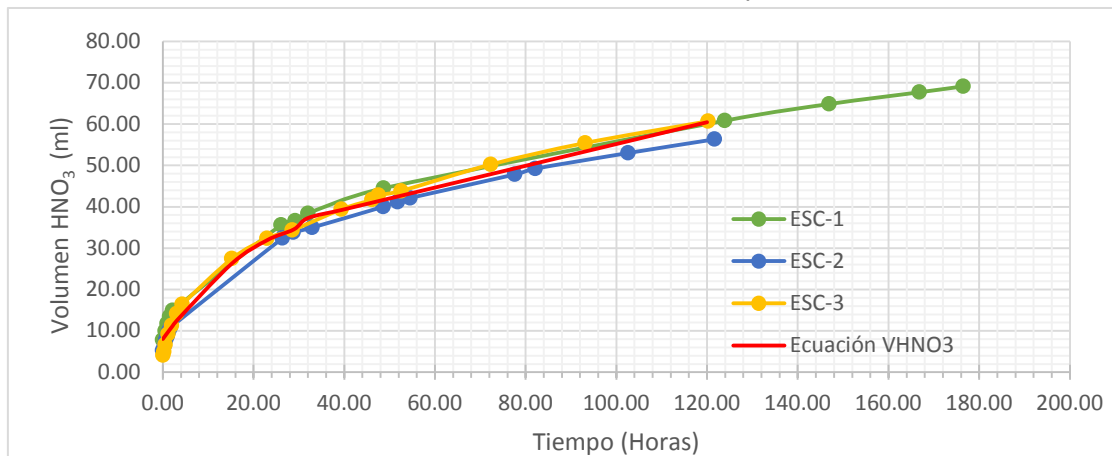


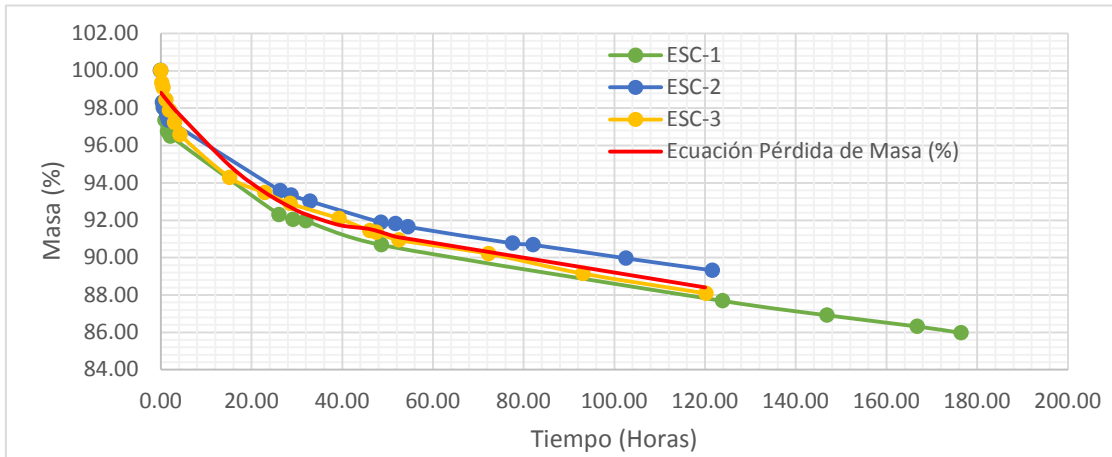
Gráfico 20 ESC-1-3 Volumen de ácido nítrico añadido en probetas



$$VHNO_{3(ESC)} = -0,0206 X^2 + 1,5122 X + 7,9625 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 28 \text{ Horas});$$

$$0,2632 X + 28,855 \quad (\text{en } 28 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Gráfico 21 ESC-1-3 Pérdida de masa en probetas



$$P. \text{Masa } (\%) = -0,0032 X^2 + 0,306 X + 98,832$$

$$-0,0676 X + 92,186$$

$$(en 0 \leq x \leq 72 \text{ Horas});$$

$$(en 72 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Aunque la duración del ensayo es de 120 horas se realizó un ensayo de 170 horas, y se comprobó que la ecuación es extrapolable, por lo menos en este rango, con variaciones de resultados de 6% en la dosificación de volumen y de un 1% para la pérdida de masa.

♦ CV

Gráfico 22 CV Pérdida de masa en probeta y volumen de ácido nítrico añadido vs tiempo de ensayo

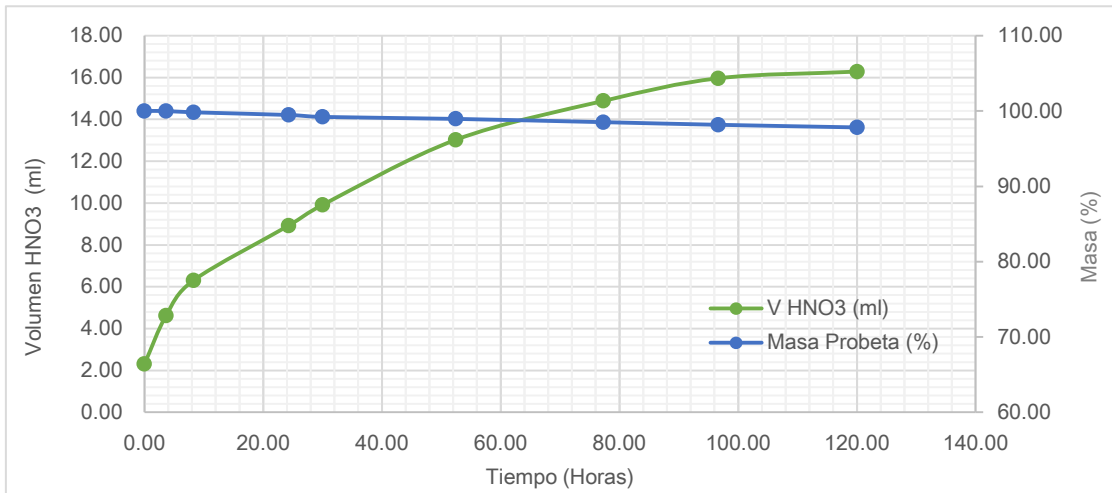
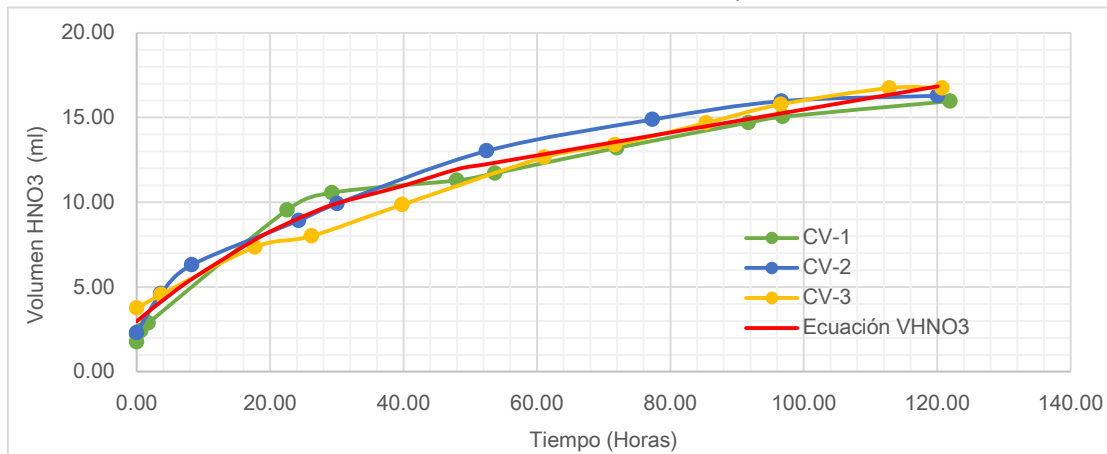


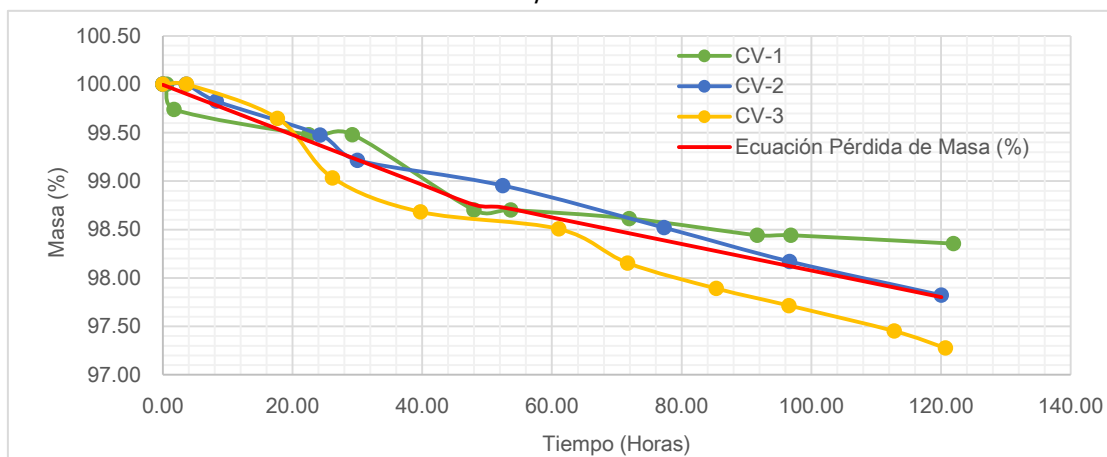
Gráfico 23 CV-1-3 Volumen de ácido nítrico añadido en probetas



$$VHNO_{3(CV)} = -0,0032 X^2 + 0,3279 X + 2,9788 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 48 \text{ Horas});$$

$$0,0679 X + 8,6865 \quad (\text{en } 48 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Gráfico 24 CV-1-3 Pérdida de masa en probetas



$$P. \text{Masa } (\%) = -0,0258 X + 99,995 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 48 \text{ Horas});$$

$$-0,0137 X + 99,447 \quad (\text{en } 48 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

◆ FCC

Gráfico 25 FCC Pérdida de masa en probeta y volumen de ácido nítrico añadido vs tiempo de ensayo

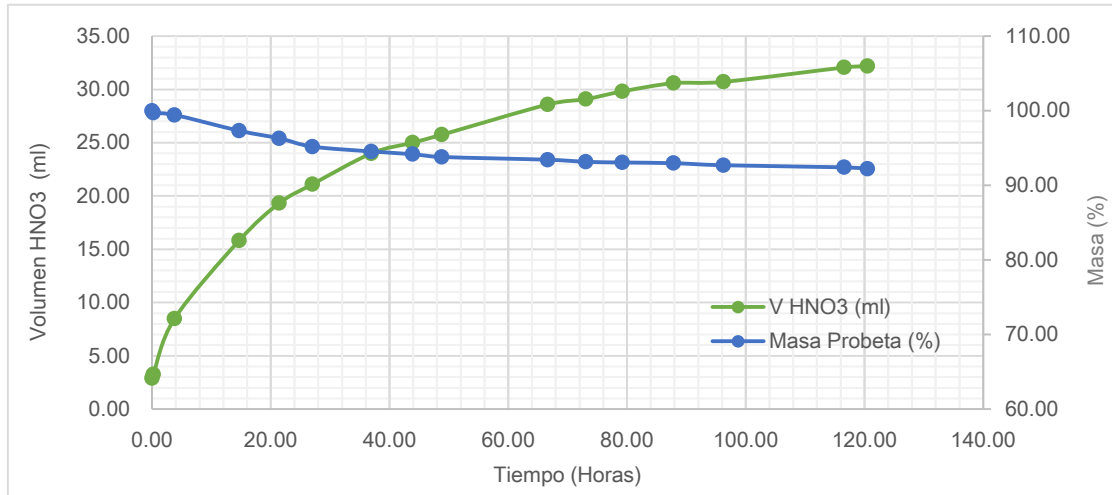
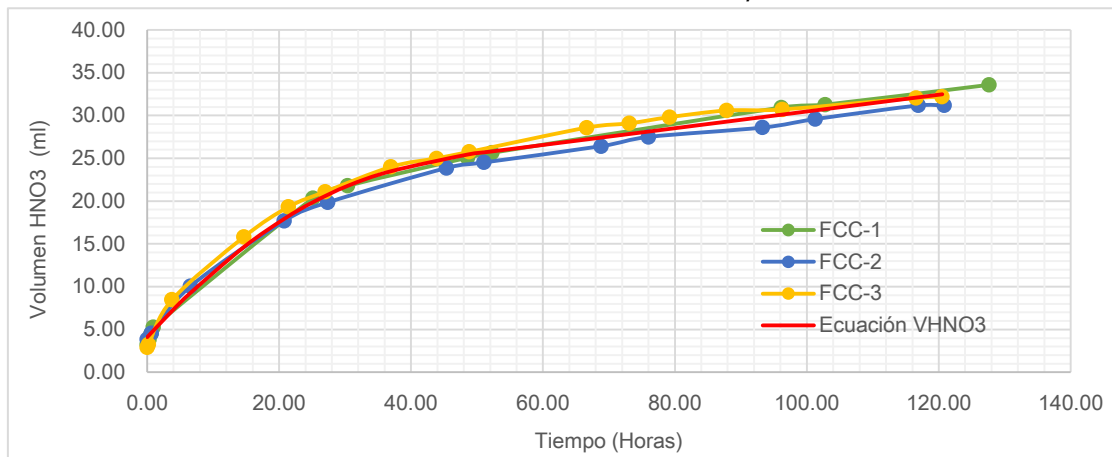


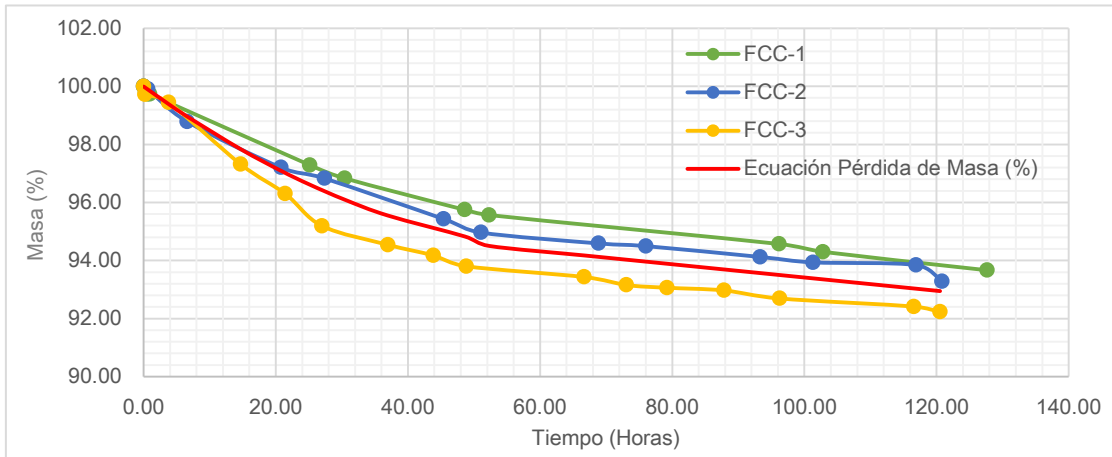
Gráfico 26 FCC-1-3 Volumen de ácido nítrico añadido en probetas



$$V_{HNO_3(FCC)} = -0,0087 X^2 + 0,8462 X + 4,0992 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 48 \text{ Horas});$$

$$0,0978 X + 20,693 \quad (\text{en } 48 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Gráfico 27 FCC-1-3 Pérdida de masa en probetas



$$P. \text{ Masa (\%)} = -0,0012 X^2 - 0,1646 X + 99,994 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 48 \text{ Horas});$$

$$-0,0228 X + 95,965 \quad (\text{en } 48 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

◆ RC

Para el residuo cerámico sólo se presentan los resultados de una sola probeta, debido a un error en el proceso de curado en las probetas, lo que redujo el número de probetas a ensayar significativamente y por cuestiones de tiempo no fue posible realizar más.

Gráfico 28 RC Pérdida de masa en probeta y volumen de ácido nítrico añadido vs tiempo de ensayo

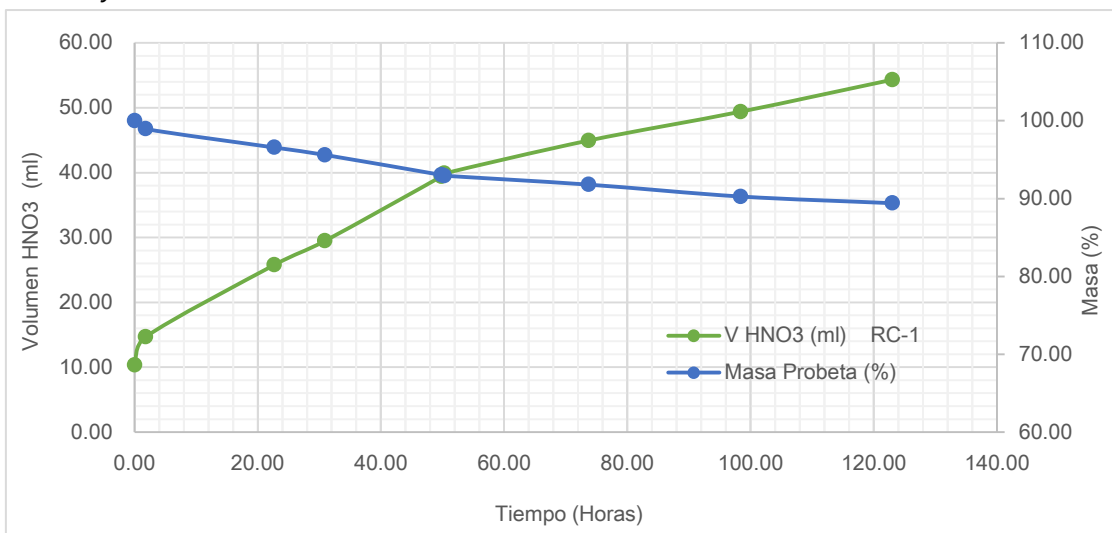
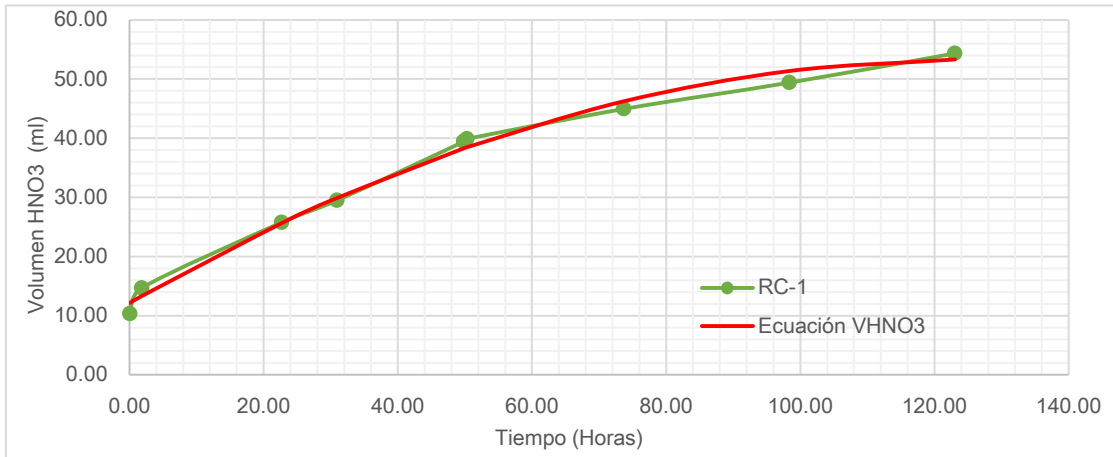
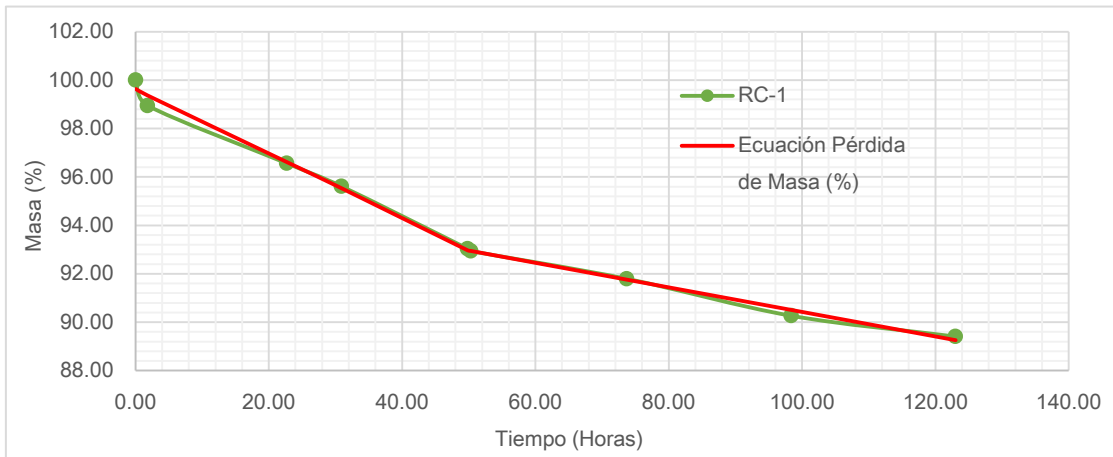


Gráfico 29 RC-1 Volumen de ácido nítrico añadido en probetas



$$VHNO_{3(RC)} = -0,0026 X^2 + 0,6446 X + 12,13 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Gráfico 30 RC-1 Pérdida de masa en probetas



$$P. \text{ Masa } (\%) = -0,0006 X^2 - 0,1558 X + 99,643 \quad (0 - 30 \text{ Horas})$$

$$- 0,0507X + 95,496 \quad (\text{en } 30 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

◆ CEM

Gráfico 31 CEM Pérdida de masa en probeta y volumen de ácido nítrico añadido vs tiempo de ensayo

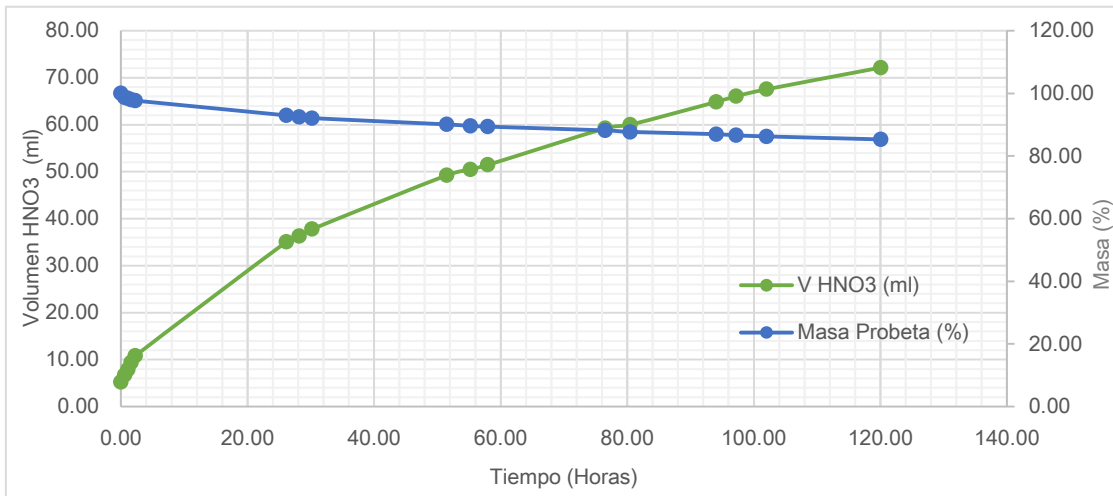
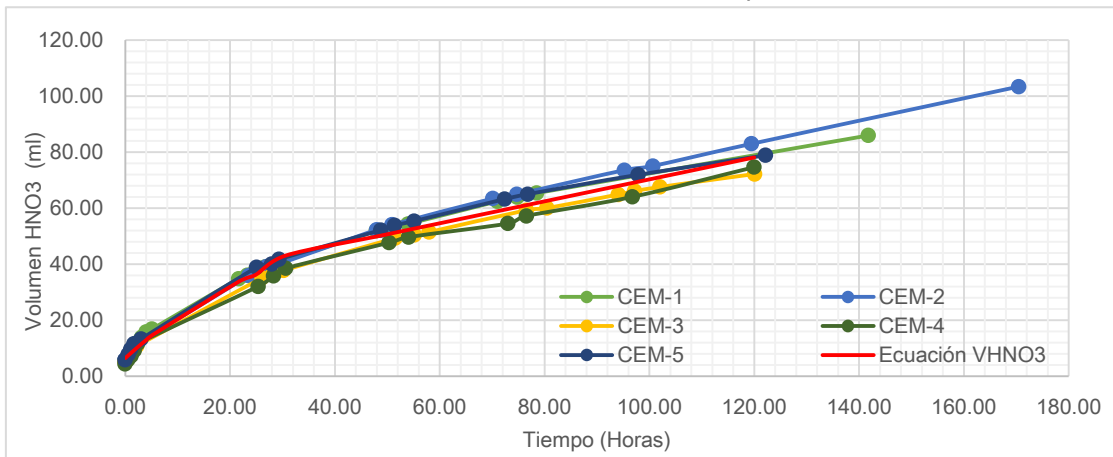


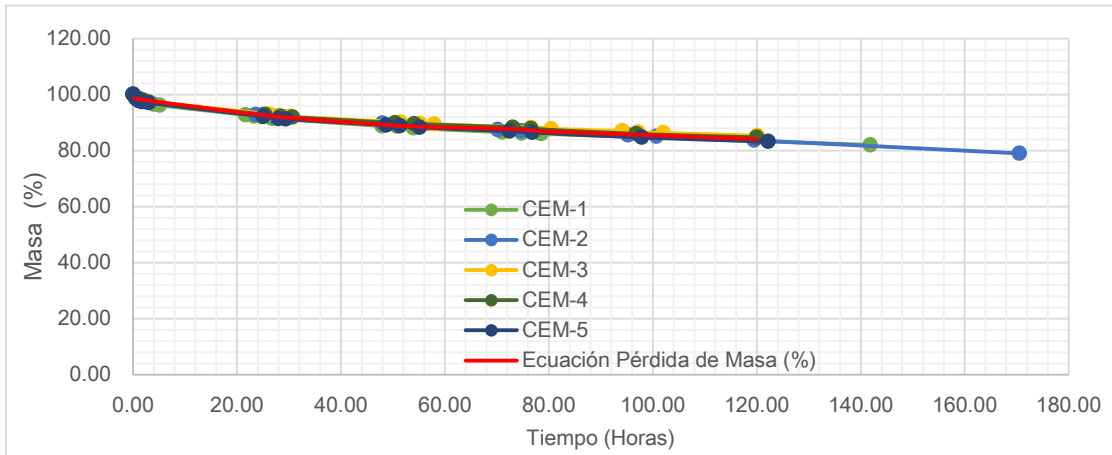
Gráfico 32 CEM 1-5 Volumen de ácido nítrico añadido en probetas



Se estima la ecuación para 120 horas, ya que este fue el tiempo de parada establecido del ensayo, aunque se ha comprobado para 170 horas dando una diferencia por defecto del 5%

$$VHNO_{3(CEM)} = \begin{cases} -0,0205 X^2 + 1,7048 X + 6,4338 & (\text{en } 0 \leq x \leq 24 \text{ Horas}); \\ 0,3919 X + 31,077 & (\text{en } 24 \leq x \leq 120 \text{ Horas}) \end{cases}$$

Gráfico 33 CEM 1-5 Pérdida de masa en probetas



$$P. \text{ Masa (\%)} = -0,0019 X^2 + 0,289 X + 98,688 \quad (\text{en } 0 \leq x \leq 72 \text{ Horas});$$

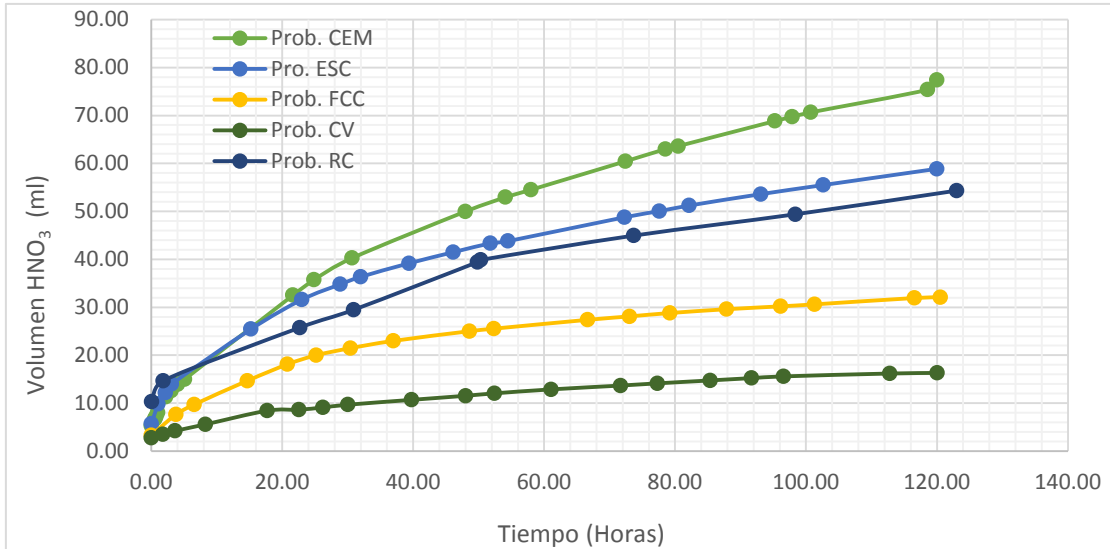
$$-0,0676 X + 92,186 \quad (\text{en } 72 \leq x \leq 120 \text{ Horas})$$

Al igual que en el caso de la ESC las ecuaciones de CEM son extrapolables, por lo menos hasta el rango de 170 horas, con variaciones en los resultados de 5% en la dosificación de volumen y de un 2,5% para la pérdida de masa.

En general, en los gráficos anteriores, donde se representa la pérdida de masa y el volumen de ácido nítrico añadido contra el tiempo, se puede observar una disminución porcentual en la masa de las probetas a medida que aumenta el tiempo de éstas sumergidas en ácido, y un aumento en la cantidad de ácido dosificado, para mantener el pH de las muestras acotado, en un medio agresivo de pH 2.

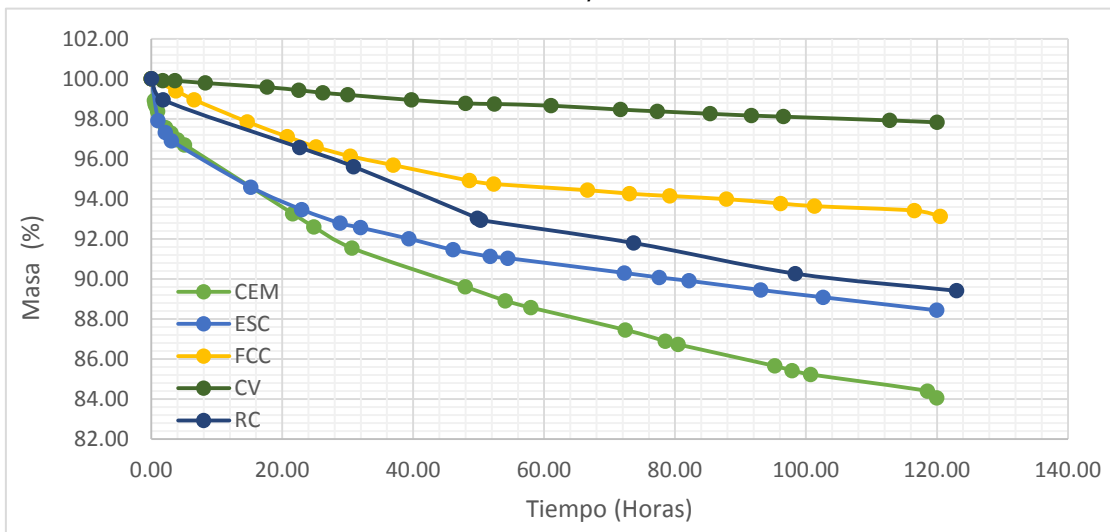
4.2.1 Comparación de la dosificación de ácido nítrico y pérdida de masa entre probetas

Gráfico 34 *Volumen de ácido nítrico añadido en las diferentes probetas*



En las probetas con mayor contenido de calcio es donde las dosificaciones de ácido nítrico son mayores, esto es debido a que el Ca presente en el sistema tenderá a estabilizar el pH de las probetas, a excepción del FCC que no sigue esta tendencia. En este tipo de ensayo, se observa que la probeta de RC tiene un mayor consumo de ácido si se compara con los ensayos de ANC.

Gráfico 35 *Pérdida de masa en las distintas probetas*



En la pérdida de masa tenemos que, esta es mayor para las muestras con mayor contenido de compuestos de Ca y una vez más el FCC no sigue esta tendencia.

4.3 Resultados de microscopía óptica

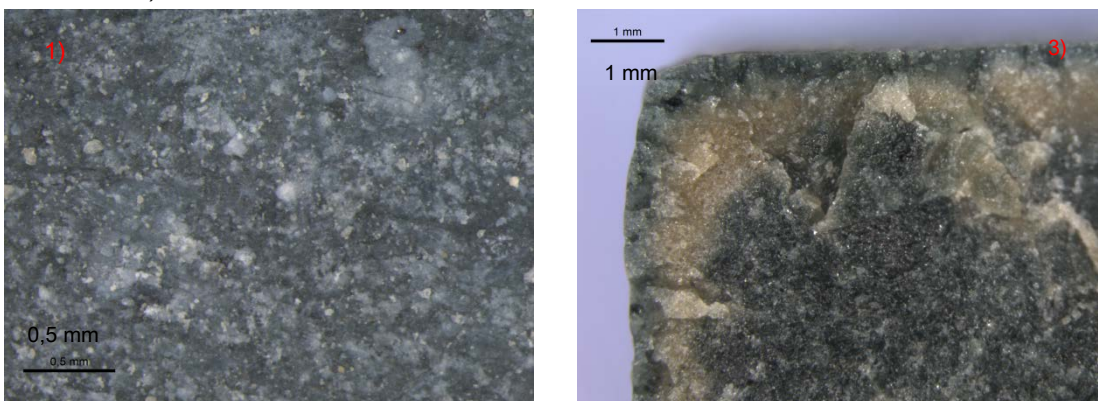
Utilizando microscopía óptica se obtuvieron imágenes de la superficie de las probetas atacadas y de la profundidad del ataque. Para observar la profundidad del ataque se realizó un corte transversal en la sección de las probetas, y después fueron reveladas con fenolftaleína para visualizar el grado de penetración del ácido. Las imágenes tienen aumentos de x10 y x25.

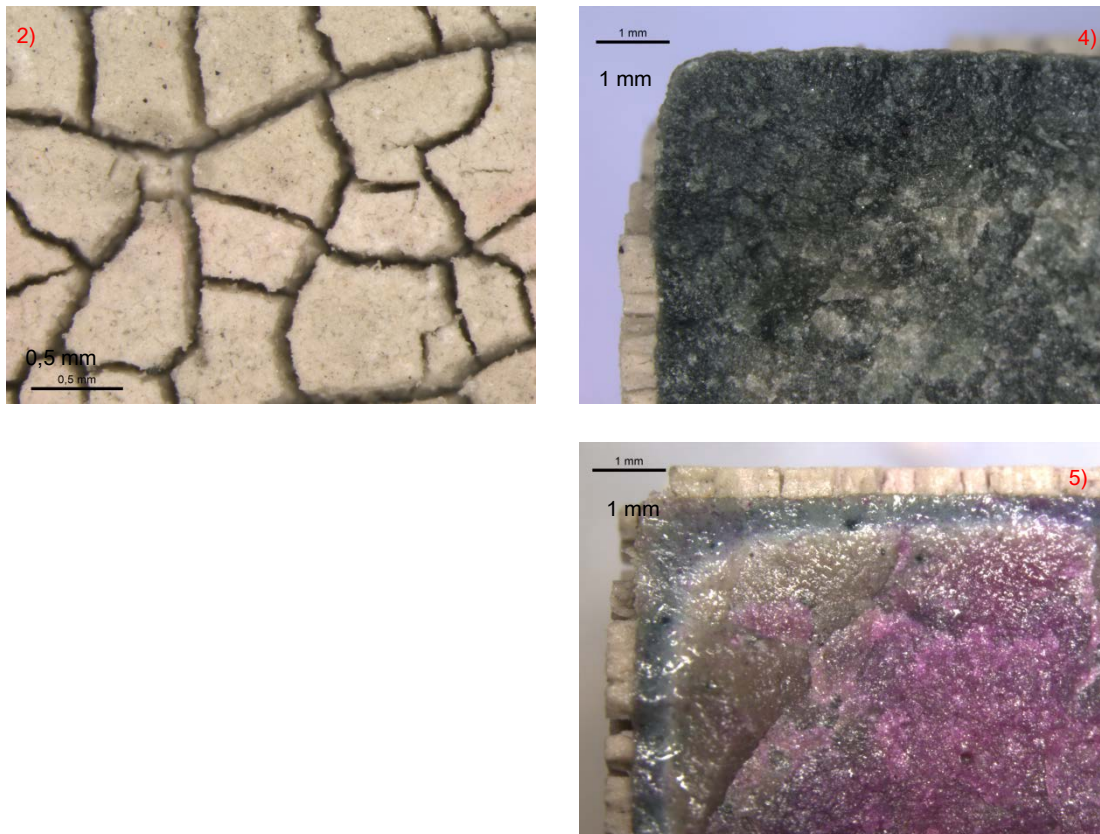
En las imágenes obtenidas se observan grietas, con forma de piel de cocodrilo, cambio de color y desprendimientos de la capa superficial de las probetas (parte más atacada). El grado de ataque es tal que, tras una inspección visual en las muestras pueden observarse las diferencias entre las muestras atacadas y no atacadas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las probetas.

◆ Escoria de alto horno (ESC)

Figura 23 Microscopía óptica ESC; 1) Muestra sin atacar 25 aumentos; 2) Muestra atacada 25 aumentos; 3) Corte transversal sin atacar 10 aumentos; 4) Corte transversal atacado 10 aumentos; 5) Corte transversal atacado revelado con fenolftaleína.

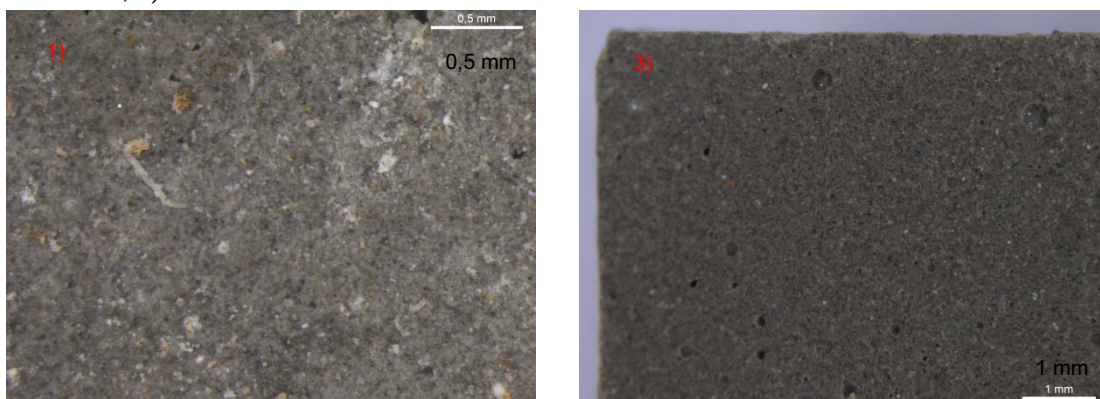


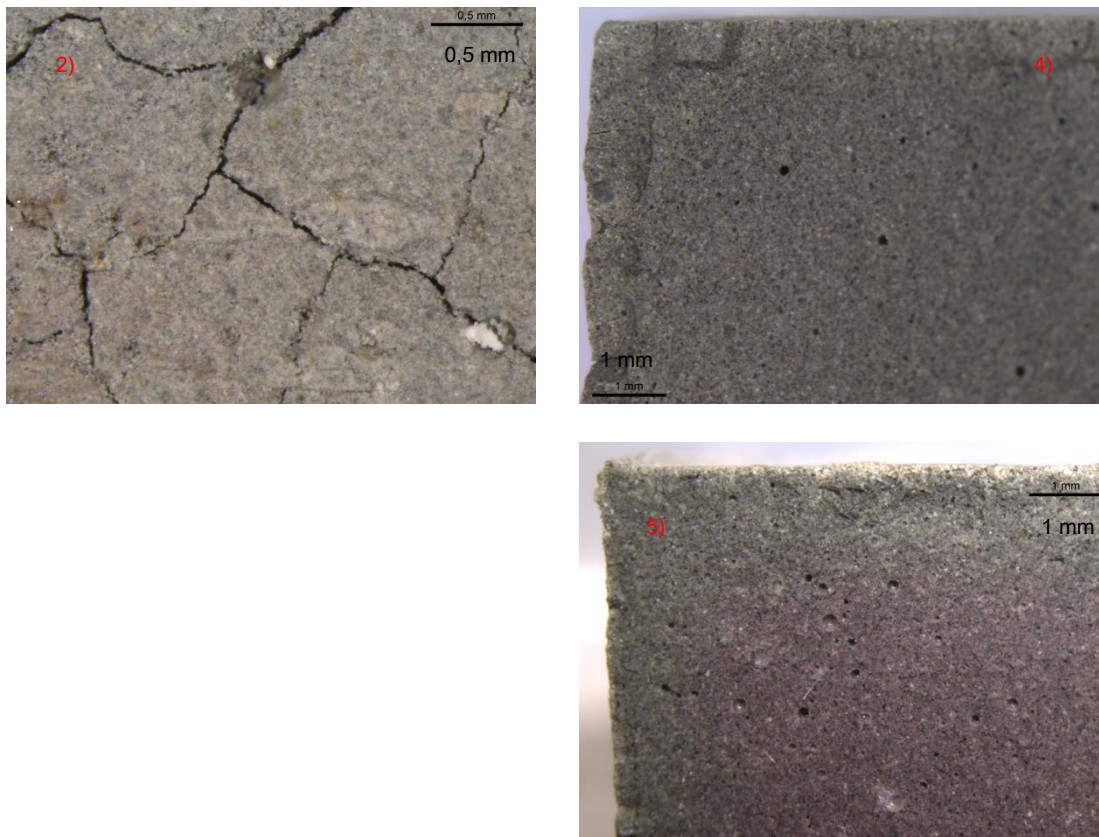


En las imágenes anteriores, en las muestras de ESC, se observa una superficie agrietada, con un cambio de color y la profundidad del ataque causado por el ácido, marcada por el grosor de la costra que se forma alrededor de la probeta, que es fácilmente desprendible.

◆ Ceniza Volante (CV)

Figura 24 Microscopía óptica CV; 1) Muestra sin atacar 25 aumentos; 2) Muestra atacada 25 aumentos; 3) Corte transversal sin atacar 10 aumentos; 4) Corte transversal atacado 10 aumentos; 5) Corte transversal atacado revelado con fenolftaleína.

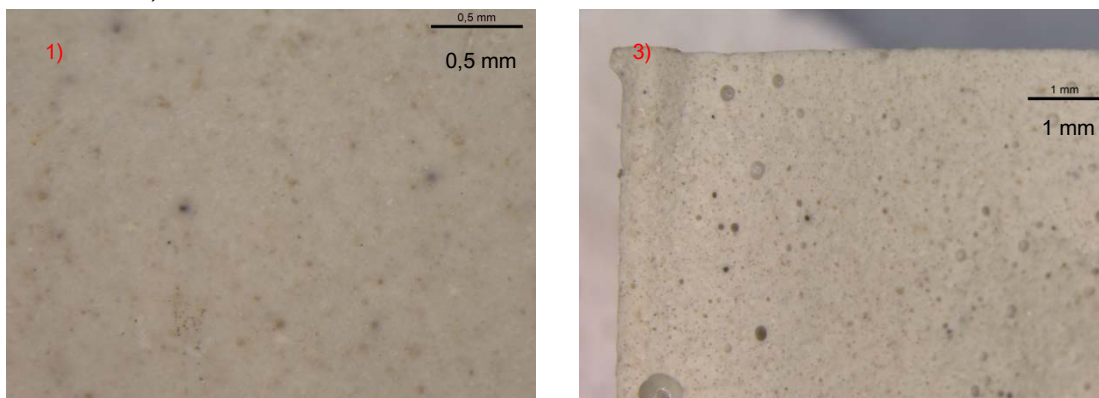


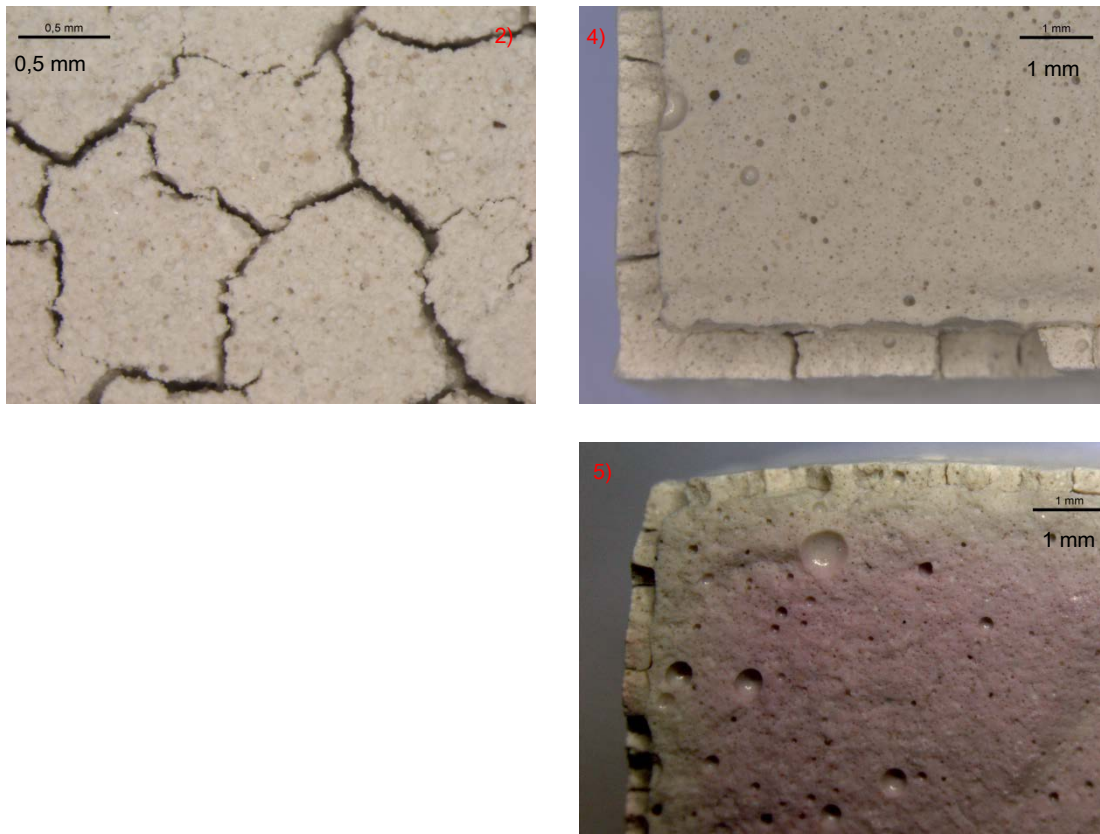


En la CV no se observa un cambio de color en la superficie atacada, y las grietas formadas no son profundas. En estas probetas la costra que se forma es muy fina y no se desprende fácilmente.

◆ Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

Figura 25 Microscopía óptica FCC; 1) Muestra sin atacar 25 aumentos; 2) Muestra atacada 25 aumentos; 3) Corte transversal sin atacar 10 aumentos; 4) Corte transversal atacado 10 aumentos; 5) Corte transversal atacado revelado con fenolftaleína.



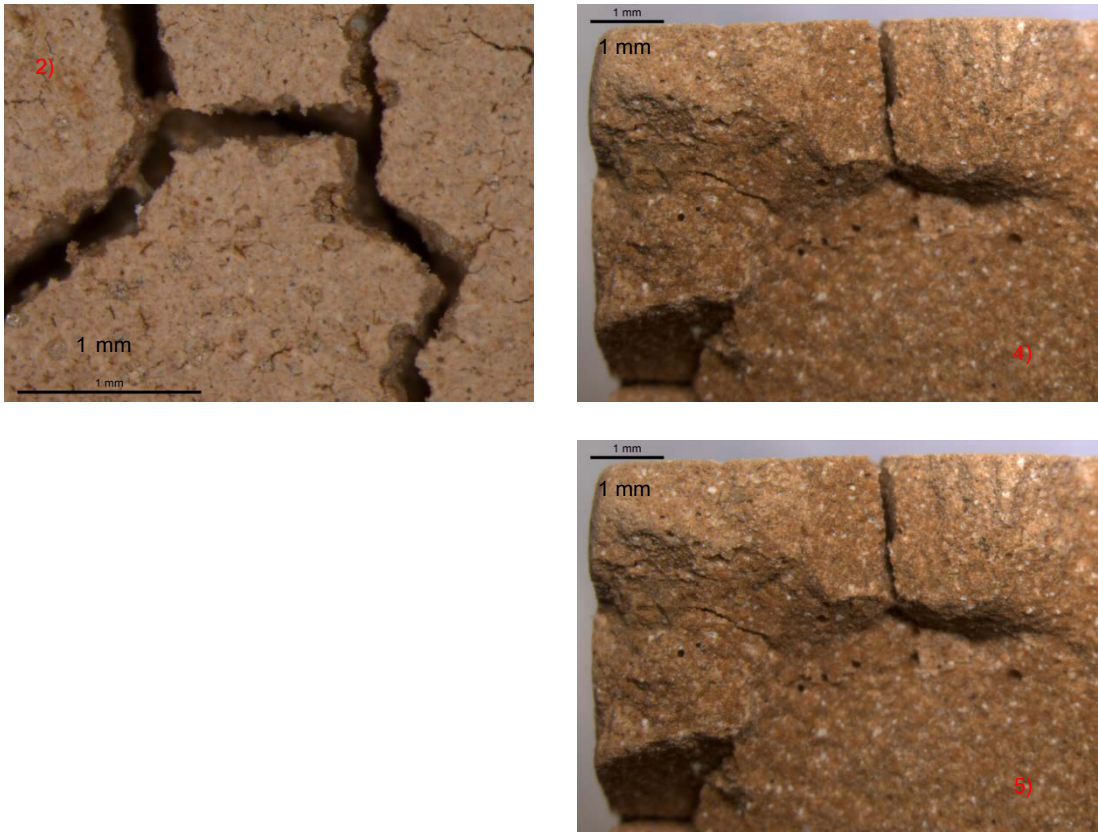


En el caso del FCC tenemos una superficie con unas aberturas de grietas marcadas, el grado de ataque es tal que, la costra marcada por la profundidad del ataque es desprendible fácilmente. En la superficie no se observa ningún cambio de color.

◆ Residuos cerámicos

Figura 26 Microscopía óptica RC; 1) Muestra sin atacar 25 aumentos; 2) Muestra atacada 25 aumentos; 3) Corte transversal sin atacar 10 aumentos; 4) Corte transversal atacado 10 aumentos; 5) Corte transversal atacado revelado con fenolftaleína.

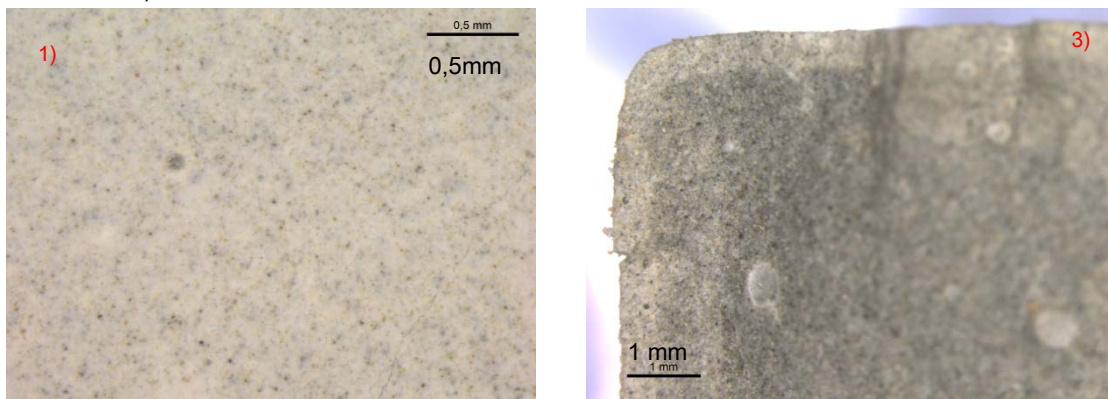


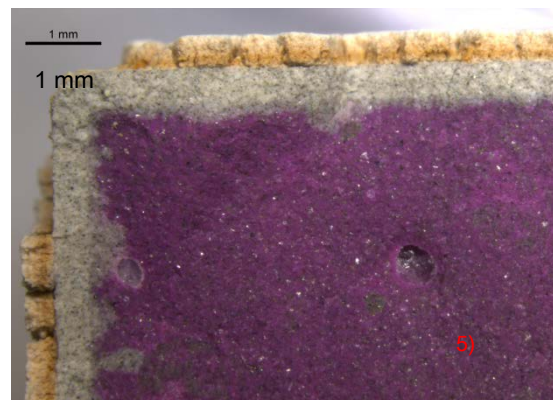
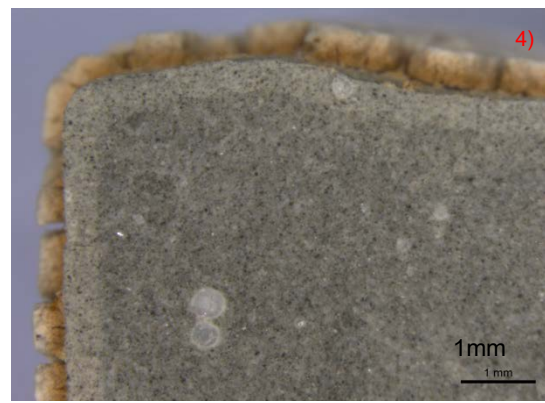
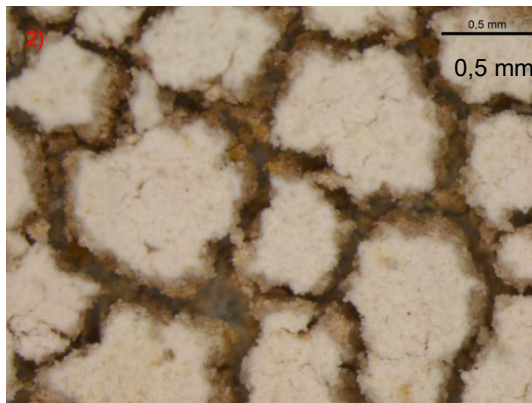


En los RC no se observa ningún cambio de color en la superficie, pero si unas grietas definidas, la profundidad del ataque debido al ácido deja como resultado una sección de probeta sin atacar muy reducida, tanto que la probeta al mínimo esfuerzo puede fácilmente quebrarse.

◆ Cemento Portland (CEM)

Figura 27 Microscopía óptica CEM; 1) Muestra sin atacar 25 aumentos; 2) Muestra atacada 25 aumentos; 3) Corte transversal sin atacar 10 aumentos; 4) Corte transversal atacado 10 aumentos; 5) Corte transversal atacado revelado con fenolftaleína.





En CEM se puede observar dos cambios en el color en la superficie de la muestra atacada y la costra marcada por la profundidad del ataque, que es desprendible fácilmente.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido en las probetas monolíticas, después de finalizar el ensayo de determinación de pérdida de masa en las mismas.

Los resultados muestran la distribución de los elementos más representativos en la zona de análisis (mapping).

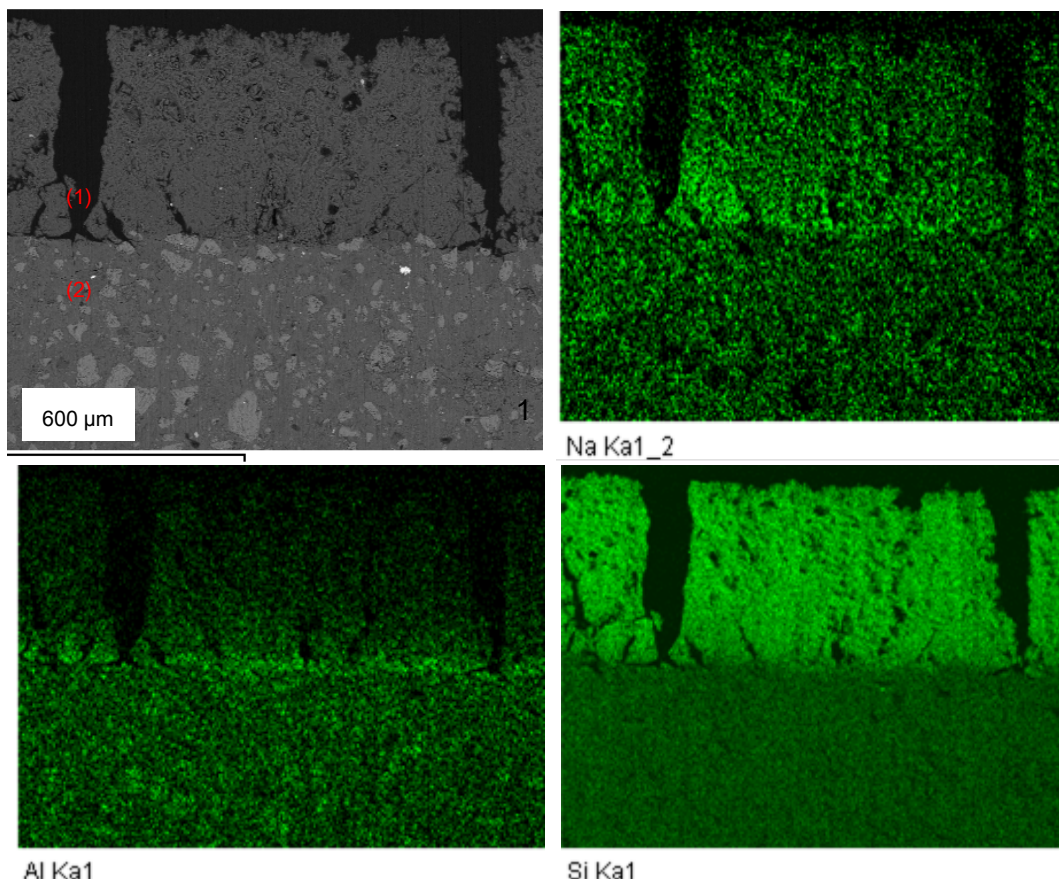
En la mayoría de los resultados obtenidos se pueden distinguir dos secciones: (1) sección más atacada, hasta donde penetra el ácido; (2) sección menos atacada, parte interna de la muestra.

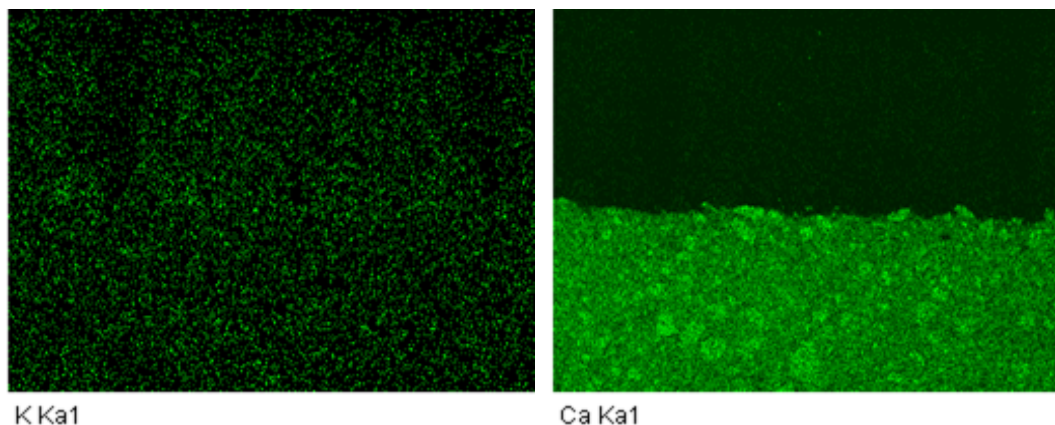
4.4.1 Escoria de alto horno (ESC)

En el apartado 3.1.3 tenemos que la ESC estudiada está compuesta principalmente por Ca, Si, Al.

En el mapping obtenido (ver figura 29) se puede observar en la parte más atacada una reducción relativa de Na, Al, que la distribución de K en la muestra es prácticamente uniforme y la reducción casi total de los compuestos de calcio. El Si parece que no es afectado, lo que está de acuerdo con una descomposición de los geles CASH a través de la lixiviación del calcio, generando básicamente geles de silicio y de aluminio.

Figura 28 Mapa de distribución de los elementos presentes en la zona de análisis ESC (mapping): 1) Micrografía de electrones; Na) Micrografía presencia de Na; Al) Micrografía presencia de Al; Si) Micrografía presencia de Si; K) Micrografía presencia de K; Ca) Micrografía presencia de Ca



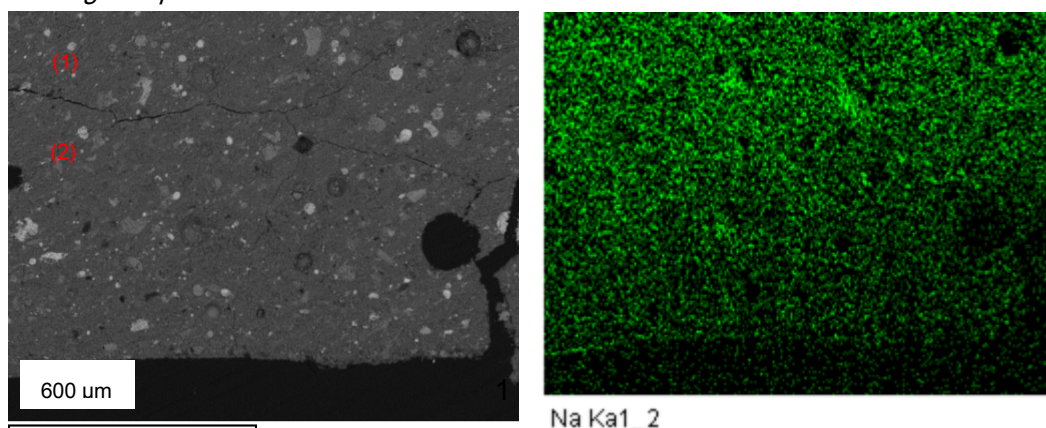


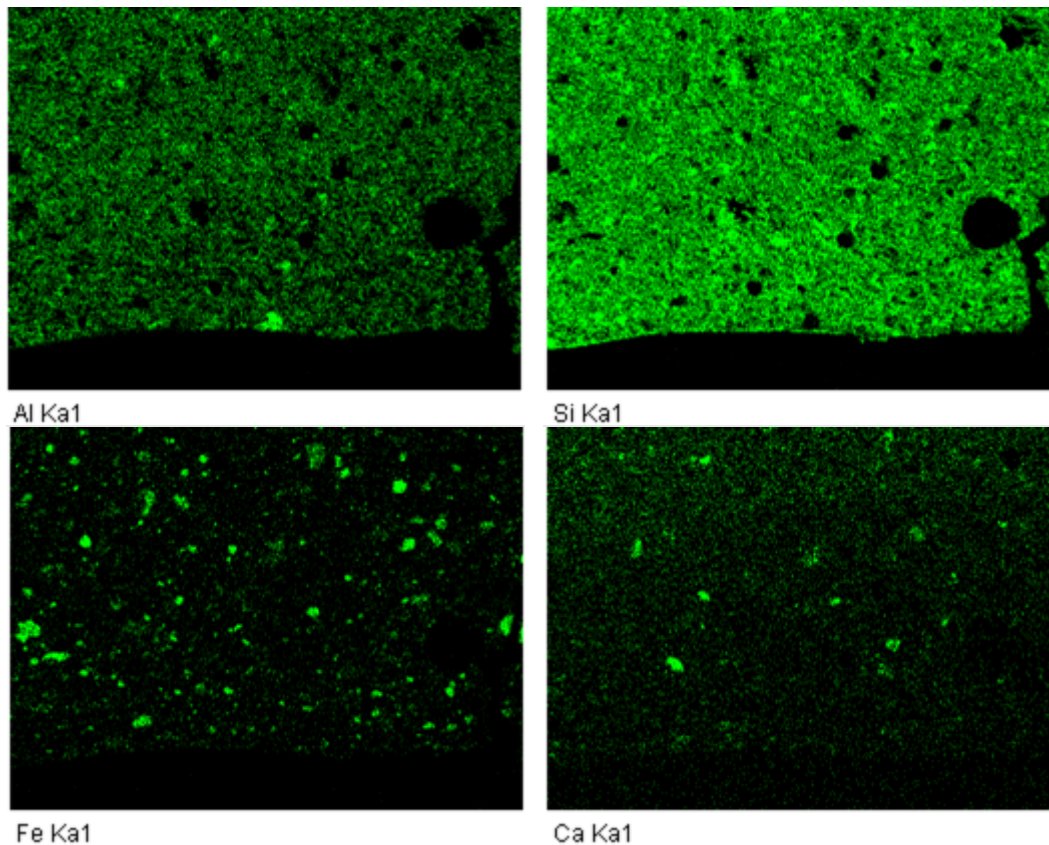
4.4.2 Ceniza Volante (CV)

En el apartado 3.1.4 tenemos que la CV estudiada está compuesta principalmente por Si, Al y Fe.

En el mapping obtenido (ver figura 30) se pueden observar las distribuciones de los elementos presentes en la muestra. En estos resultados se observa que tanto la zona más atacada como el centro de la muestra los elementos presentes tienen prácticamente la misma distribución.

Figura 29 Mapa de distribución de los elementos presentes en la zona de análisis CV (mapping): 1) Micrografía de electrones; Na) Micrografía presencia de Na; Al) Micrografía presencia de Al; Si) Micrografía presencia de Si; Fe) Micrografía presencia de Fe; Ca) Micrografía presencia de Ca



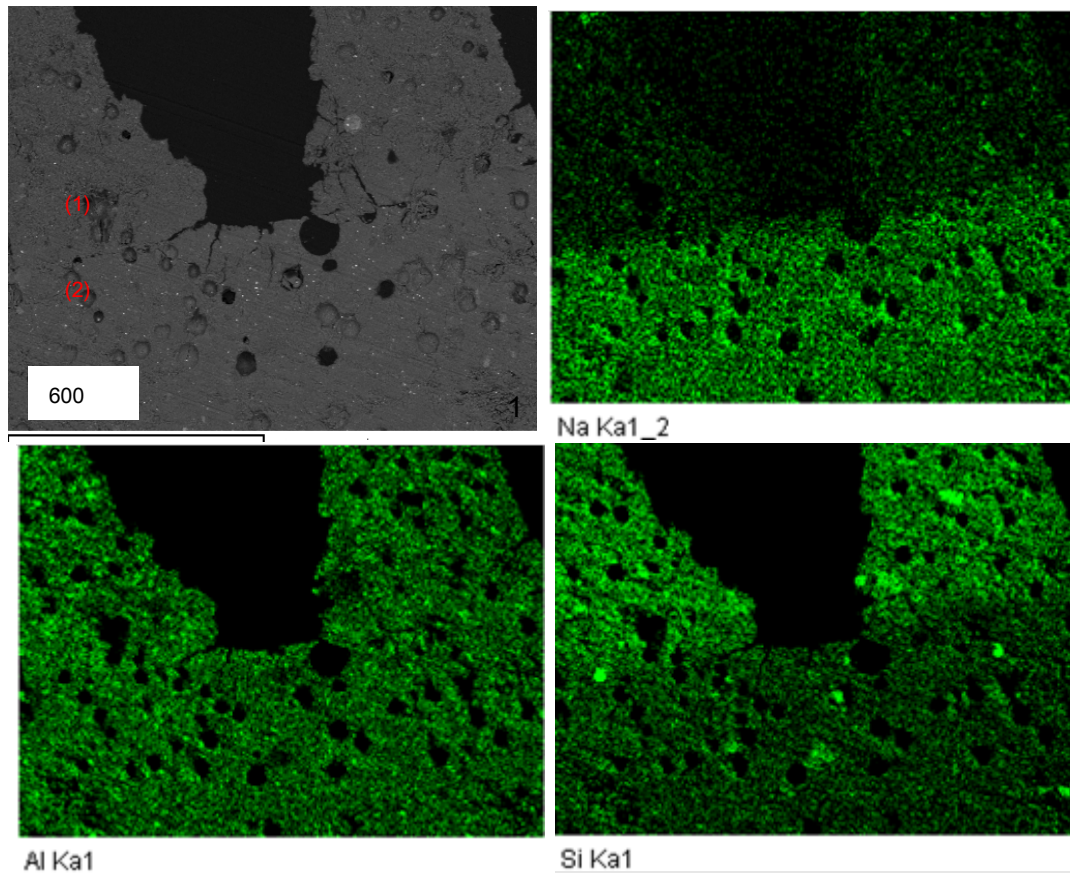


4.4.3 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

En el apartado 3.1.5 tenemos que el FCC estudiado está compuesto principalmente por Si y Al.

En el mapping obtenido (ver figura 31) se puede observar que tanto en la zona más atacada como el centro de la muestra los compuestos presentes de Al y Si tienen prácticamente la misma distribución, en cuanto al Na se observa una pequeña reducción, lo que sugiere que los geles NASH producidos se descomponen durante el ataque ácido, lixiviando el sodio, y dejando los geles con silicio y aluminio.

Figura 30 Mapa de distribución de los elementos presentes en la zona de análisis FCC (mapping): 1) Micrografía de electrones; Na) Micrografía presencia de Na; Al) Micrografía presencia de Al; Si) Micrografía presencia de Si

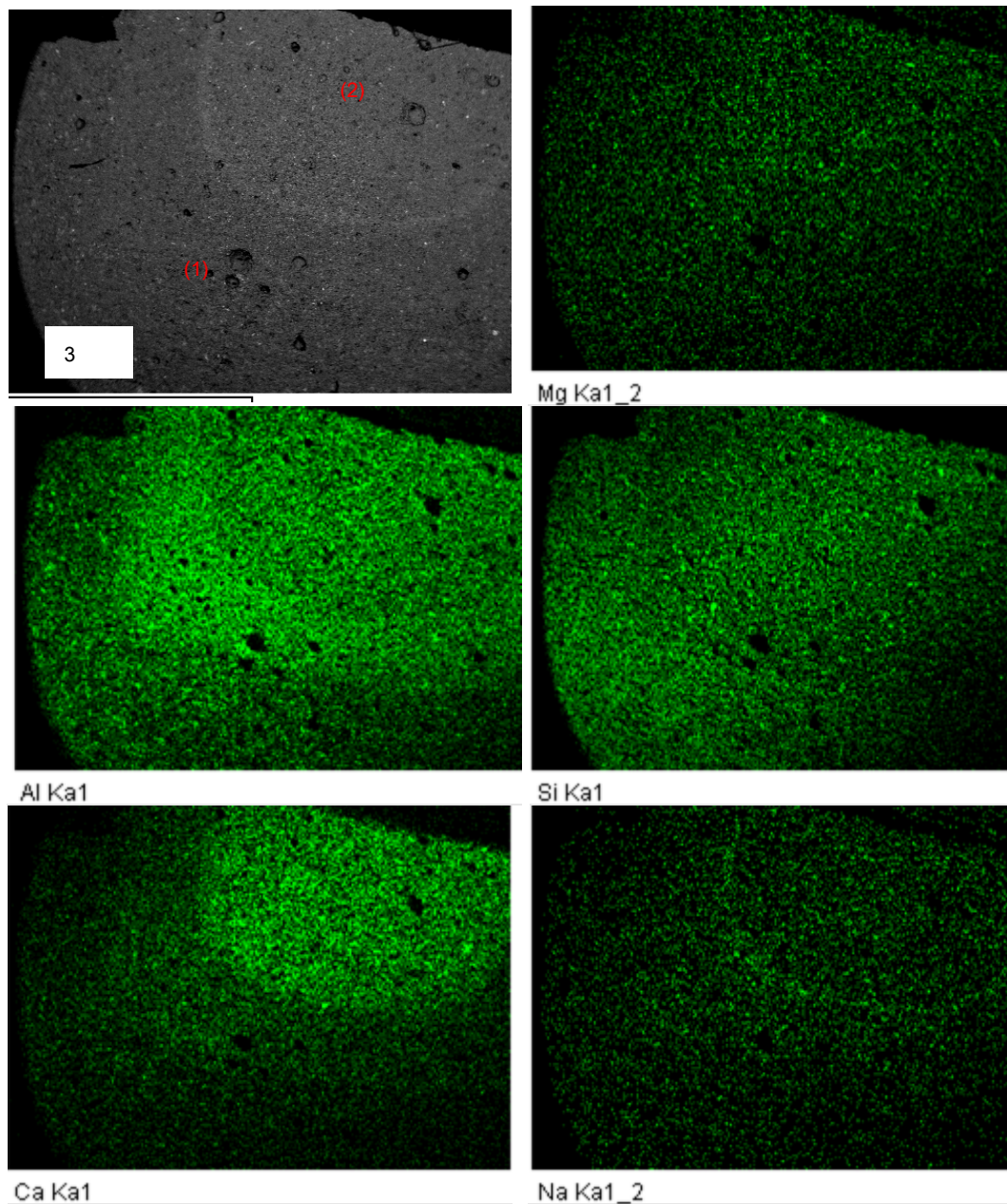


4.4.4 Residuos cerámicos (RC)

En el apartado 3.1.6 tenemos que el RC estudiado está compuesto principalmente por Si, Al y Ca.

En el mapping obtenido (ver figura 11) se puede observar que tanto en la zona más atacada como el centro de la muestra los compuestos presentes de Mg, Si y Na tienen prácticamente la misma distribución, en cuanto al Al y el Ca se observa una reducción, un tanto mayor en el calcio.

Figura 31 Mapa de distribución de los elementos presentes en la zona de análisis CEM (mapping): 1) Micrografía de electrones; Mg) Micrografía presencia de Mg; Al) Micrografía presencia de Al; Si) Micrografía presencia de Si; S) Micrografía presencia de S; Ca) Micrografía presencia de Ca

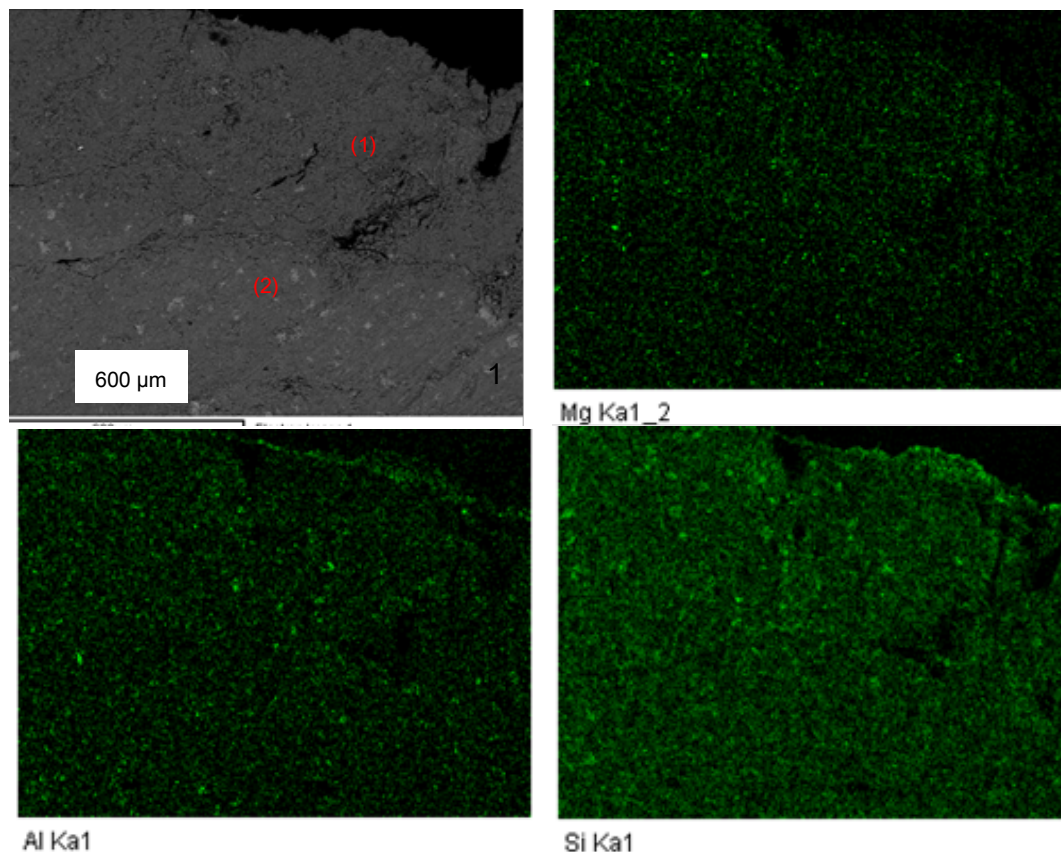


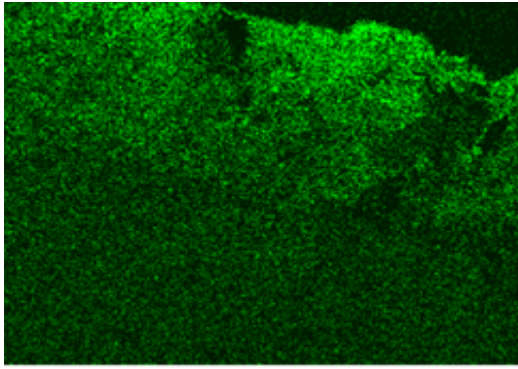
4.4.5 Cemento Portland (CEM)

En el apartado 3.1.2 tenemos que el CEM está compuesto principalmente por Si y Ca.

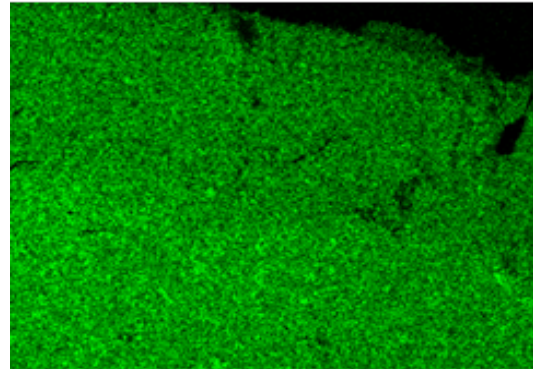
En los resultados obtenidos en muestras de CEM (ver figura 33) la zona marcada con 1 no fue la más atacada de la probeta, debido a que la parte más atacada se desprendió por el nivel de ataque en la misma, pero a pesar de esto entre la zona 1 y 2 podemos observar una reducción en Ca, mientras que para Mg, Al y Si no se presentan variaciones significativas.

Figura 32 Mapa de distribución de los elementos presentes en la zona de análisis CEM (mapping): 1) Micrografía de electrones; Mg) Micrografía presencia de Mg; Al) Micrografía presencia de Al; Si) Micrografía presencia de Si; S) Micrografía presencia de S; Ca) Micrografía presencia de Ca





S Ka1



Ca Ka1

5 CONCLUSIONES

En los cementos activados alcalinamente estudiados en esta investigación, los resultados muestran que la ANC depende del contenido de calcio en la muestra, teniendo así que los valores más altos de ANC están para pH 2 en las muestras con mayor contenido de calcio, a excepción del FCC que registró un valor de ANC para pH 2 mayor al esperado. La secuencia esperada era ESC-RC-CV-FCC y para pH 2 fue ESC-FCC-RC-CV; para pH 4 y 7 no se registraron diferencias significativas que hicieran variar el patrón ESC-RC-CV-FCC.

La ANC de CEM, debido a su mayor contenido en calcio, es mayor para todos los niveles de pH en comparación a los cementos activados alcalinamente.

Se determinó que es factible determinar en una sola experiencia la ANC, a través de pH combinado, las mayores variaciones se registraron para la CV en pH 2 y 4.

En la determinación de pérdida de masa y volumen de ácido nítrico añadido en las probetas monolíticas se registró una mayor dosificación y pérdida de masa en aquellas con mayor contenido de calcio, a excepción de la CV que registró pérdidas significativamente menores a las esperadas. Según el contenido de calcio la secuencia en la dosificación y pérdida de masa sería ESC-RC-CV-FCC, y los resultados muestran la siguiente tendencia: ESC-RC-FCC-CV.

Los resultados de SEM muestran una reducción significativa en la superficie de las probetas atacadas en los compuestos de calcio y no muy significativa en compuestos de Si y Al.

6 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

- ◆ Realizar ensayos de ANC y de pérdida de masa en pastas de cementos elaboradas con residuos de ceniza volante y residuos cerámicos, variando las condiciones de curado y analizar el efecto que tiene el tipo de matriz desarrollada en cuanto al comportamiento frente al ataque ácido.
- ◆ Estudiar el comportamiento de las matrices de escoria y de FCC activadas alcalinamente variando la composición de la disolución activadora, con el objeto de correlacionar el tipo de matriz, la resistencia mecánica a compresión y el comportamiento frente al ataque ácido
- ◆ Someter las muestras monolíticas a medios más agresivos ($\text{pH}=1$) y menos agresivos ($\text{pH}=3$), durante tiempos variables, y correlacionar los resultados con los obtenidos a $\text{pH}=2$.
- ◆ Evaluar el comportamiento de las matrices activadas alcalinamente frente a ataques de otros ácidos: clorhídrico y sulfúrico.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, and J. H. Ideker, “Advances in alternative cementitious binders”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, Dec. 2011.
- [2] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, a. F. Camões, M. Jamshidi, and Y. Ding, “Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 400–405, 2012.
- [3] B. Venkatarama Reddy and K.S. Jagadish, “Embodied energy of common and alternative building materials and technologies”, *Energy Build.*, vol. 35, no. 2, pp. 129–137, Feb. 2003.
- [4] M. F. Ashby, *Materials and the environment*, Elsevier B.H. 2009.
- [5] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, and G. D. Corder, “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement”, *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, Jun. 2011.
- [6] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO2’ cements”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. October 2003, pp. 1489–1498, 2004.
- [7] B. L. Damineli, F. M. Kemeid, P. S. Aguiar, and V. M. John, “Measuring the eco-efficiency of cement use”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 8, pp. 555–562, Sep. 2010.
- [8] J. M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J. A. González, and A. Palomo, “Corrosion resistance in activated fly ash mortars”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1210–1217, Jun. 2005.
- [9] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *Eco-Efficient Concrete*. Elsevier, 2013, pp. 439–487.

- [10] P. Duxson, a. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, a. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art", *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 2917–2933, 2007.
- [11] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'", *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 1590–1597, 2007.
- [12] Majidi, "Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review", *Mater. Technol. Adv. Perform. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 79–87, 2009.
- [13] M. Mitsuuchi Tachima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)", Riunet, 2012.
- [14] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry", *Miner. Eng.*, vol. 20, pp. 1261–1277, 2007.
- [15] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review", *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1305–1314, Jul. 2008.
- [16] A. Allahverdi and F. Škvára, "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements", *Ceram. - Silikaty*, vol. 45, no. 4, pp. 143–149, 2001.
- [17] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements", *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, Sep. 2010.
- [18] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, Sep. 2011.
- [19] H. Y. Zhang, V. Kodur, S. L. Qi, L. Cao, and B. Wu, "Development of metakaolin–fly ash based geopolymers for fire resistance applications", *Constr. Build. Mater.*, vol. 55, pp. 38–45, Mar. 2014.
- [20] R. B. Kogbara and A. Al-Tabbaa, "Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil", *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 11, pp. 2325–2335, 2011.

- [21] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro", *Mater construcc*, vol. 45, 1995.
- [22] H. Matsumoto, J., Takewaka, K., Yamaguchi, T., Hazehara, "A study on durability of concrete structures under the complex deterioration condition due to acid rain and carbonation", *International conference on durability of concrete structures*, 2008.
- [23] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y. B. Cheng, "Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack", *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 1607–1611, 2003.
- [24] R. S. Blissett and N. A. Rowson, "A review of the multi-component utilisation of coal fly ash", *Fuel*, vol. 97, pp. 1–23, Jul. 2012.
- [25] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, and a. Palomo, "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials", *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3055–3065, 2007.
- [26] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1323–1329, 1999.
- [27] P. T. Fernando, C.-G. João, and J. Said, "Durability and Environmental Performance of Alkali-Activated Tungsten Mine Waste Mud Mortars", *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 22, no. September, pp. 897–904, 2010.
- [28] E. D. Rodríguez, S. a. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process", *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, 2013.
- [29] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure", *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, Jun. 2013.
- [30] M. A. Sanz Pardo, "Residuos cerámicos: áridos y conglomerantes reciclados para morteros de activación alcalina", 2014.

- [31] M. A. Mas Carrión, “uso de residuos de construcción de gres en la fabricación de conglomerantes inorgánicos”, Universidad Politécnica de Valencia (UPV), 2013.
- [32] M. A. Sanz Pardo, “Residuos cerámicos: Áridos y conglomerantes reciclados para morteros de activación alcalina”, Universidad Politécnica de Valencia (UPV), 2014.
- [33] M. Cyr, *Eco-Efficient Concrete*. Elsevier, 2013, pp. 153–197.
- [34] UNE-EN 206-1: 2008 Hormigón. Parte 1: Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad, 2008.
- [35] T. Bakharev, “Resistance of geopolymer materials to acid attack”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. June 2003, pp. 658–670, 2005.
- [36] V. Zivica and A. Bajza, “Acidic adttack of cement based materials — a review”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 15, pp. 331–340, 2001.
- [37] V. Zivica and A. Bajza, “Acidic attack of cement-based materials - A review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 16, pp. 215–222, 2002.
- [38] Y. F. Fan, Z. Q. Hu, Y. Z. Zhang, and J. L. Liu, “Deterioration of compressive property of concrete under simulated acid rain environment”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 10, pp. 1975–1983, Oct. 2010.
- [39] R. Sersale, G. Frigione, and L. Bonavita, “Acid Depositions and Concrete Attack: Main Influences”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 19–24, Jan. 1998.
- [40] A. Allahverdi and F. Škvára, “Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements”, *Ceram. - Silikaty*, vol. 45, pp. 143–149, 2001.
- [41] Y. Senhadji, G. Escadeillas, M. Mouli, H. Khelafi, and Benosman, “Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar”, *Powder Technol.*, vol. 254, pp. 314–323, 2014.
- [42] EA NEM 7371: 2004, Leaching characteristics of granular building and waste materials, 2004.

- [43] R. J. Stegemann, J.A., Shi, C., Caldwell, “Response of various solidification systems to acid addition”, Elsevier, vol. 71, no. Studies in Environmental Science, pp. 803–814, 1997.
- [44] Q. Chen, L. Zhang, Y. Ke, C. Hills, and Y. Kang, “Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge”, Chemosphere, vol. 74, no. 6, pp. 758–64, Feb. 2009.
- [45] C. M. Giampaolo S. Lo; Poletini, A.; Pomi, R.; Sirini, P., “Acid neutralisation capacity and hydration behaviour of incineration bottom ash-Portland cement mixtures”, Cem. Concr. Res., vol. 32, pp. 769–775, 2002.
- [46] G. K. Glass, B. Reddy, and N. R. Buenfeld, “Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity”, Corros. Sci., vol. 42, pp. 1587–1598, 2000.
- [47] UNE-EN197-1:2011, Cemento. Parte1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes, 2011.
- [48] Electrodo de pH. [Online]. Available: <http://www.pce-iberica.es/instrumentos-de-medida/sistemas/electrodos-pH.htm>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [49] Agitadores magnéticos. [Online]. Available: http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=2969. [Accessed : 02-Mar-2015].
- [50] UNE-EN 196-1:2005, Métodos de Ensayo de Cementos. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas, 2005.
- [51] UNE-EN 196-5:2011, Métodos de ensayo de cementos, 2011.