

**UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA**  
**Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos**  
**de Ingeniería Civil**



*Producción y caracterización de materiales cementantes a  
partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)*

**Tesis Doctoral presentada por:**  
**D. Mauro Mitsuuchi Tashima**

**Dirigida por:**  
**Dr. D. Jorge Juan Payá Bernabeu**  
**Dra. Dña. María Victoria Borrachero Rosado**

**Valencia (España), 2012.**



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos**  
**de Ingeniería Civil**

*Producción y caracterización de materiales cementantes a  
partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)*

Presentada por: D. Mauro Mitsuuchi Tashima  
para la obtención del  
**grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia**

Dirigida por: Dr. D. Jorge Juan Payá Bernabeu  
Dra. Dña. Maria Victoria Borrachero Rosado

Tribunal Calificador:

Presidente:

Secretario:

Vocales:

Calificación:

Valencia (España), 2012.



## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que directa o indirectamente contribuyeron con la experiencia llamada “*Tesis Doctoral*”.

En primer lugar, me gustaría nombrar a mis directores de *Tesis*, D. Jorge Juan Payá Bernabeu y Dña. María Victoria Borrachero Rosado, por su dedicación, esfuerzo y comprensión en la misión de orientar. Además de grandes y brillantes profesionales, son personas con un gran corazón que me acogieron muy amablemente durante toda mi estancia en Valencia, España.

Quiero extender mis más sinceros agradecimientos a todos los profesores del grupo de química de los materiales: D. José María Monzó, Dña. Mercedes Bonilla, Dña. Ana Mellado, D. Eduardo Peris y Dña. Lourdes Soriano, que siempre han estado presentes en los momentos que he necesitado.

No puedo olvidarme del profesor y amigo Jorge Luíś Akasaki, quien me inició en el mundo de la investigación. Quiero extender también mis agradecimientos a toda su familia, por el cariño y apoyo.

Quiero resaltar la importancia de la “*jefa*” Dña. Lourdes Soriano en mi formación tanto personal como profesional: persona de gran corazón y siempre dispuesta a ayudarme en todo. Gracias por todo Lur!

También quiero agradecer a todos los compañeros de laboratorio que me apoyaron durante la realización de la Tesis: Jesus Eiras, Diego, Andrea, Needy, Gonzalo, David, Pablo, Karel, Nelson, Walter, Erich, Michelle, Fei Zhang, Rosana, Esther, Ester, Lucia, Noelia, Juan Carlos Ochoa, Emilio, Luis Felipe, Jorge Ivan Tobón y Lourdes Soriano.

Agradecer a las personas que me ayudaron con el castellano, ya que cuando llegué a España no entendía prácticamente nada del idioma.

A todos los profesores del Programa de Doctorado en Ingeniería de la Construcción y Gestión Ambiental de la Universidad Politécnica de Valencia – UPV, España.

A los técnicos del Laboratorio de Materiales y Química de los materiales de construcción, en especial a Amparo Aliaga y a Dani “Torrent”.

También quiero extender mis sinceros agradecimientos a las personas que de una cierta forma contribuyeron con mi desarrollo como investigador: Antonio Ludovico Beraldo, Gladis Camarini, João Adriano Rossignolo, Holmer Savastano Jr., José Luis Pinheiro Melges y Flavio Moreira Salles.

Al servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia – UPV, en especial a Manolo.

A la Universidad de Alicante, en especial a Dr. Pedro Garcés, Dr. Isidro Sánchez y Dr. José Marcos Ortega por la realización de los ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio.

Agradecer también a todos mis amigos que me apoyaron en la realización del trabajo: Ana Paula Fugii, Aline, Victor, Ana Flavia, Marcela, Leonardo, Vinicius, Leandro, Maira, Everton, Lidiane, Ana “abuela”, Aly Bambi Diabira “Nada”, Maria Pastor, Mohamed Karin, Julián Gomez, Misael, Ignis, Paquita, Carol, entre otros.

Agradecer a Olguis y toda su familia por el apoyo, cariño y comprensión durante estos últimos años. En especial a Marieta “picapusa”, Irenusky, Elenita y Daniel “el Tete”.

Finalmente, agradecer a toda mi familia por todo el apoyo y cariño. En especial a Pedro Augusto y Luis Enrique.

Gracias a tod@s,







## Resumen

En la actualidad, el uso de residuos agrícolas y/o industriales en la preparación de conglomerantes para la construcción es un tema de creciente interés. Esto se debe, por una parte, a que permite gestionar algunos tipos de residuos liberando los vertederos; y por otra parte, porque permite reducir los impactos medioambientales causados por la fabricación del clínker de cemento Pórtland, específicamente en lo que se refiere a las emisiones de CO<sub>2</sub>.

En la presente investigación se presenta un estudio sobre la reutilización de un residuo procedente de la fabricación de las fibras de vidrio (VCAS) en la producción de conglomerantes para aplicación en la construcción civil. Para facilitar la lectura y comprensión del trabajo, el mismo fue dividido en tres partes principales: caracterización del VCAS, conglomerantes a base de cemento Pórtland y conglomerantes activados alcalinamente.

La primera parte del trabajo presenta como objetivo principal caracterizar el VCAS desde el punto de vista físico-químico. A partir de estos parámetros se ha podido conocer las posibilidades de aplicación de dicho material en la producción de conglomerantes. Se trata de un material amorfo, rico en silicio, aluminio y calcio.

En la segunda parte del trabajo, se analiza el carácter hidráulico/puzolánico del VCAS en sistemas a base de cal/adición mineral o de cemento Pórtland/adición mineral. Se ha podido comprobar que el VCAS es una adición mineral que posee un carácter puzolánico que se ve potencializado para largas edades de curado o para elevadas temperaturas de curado. La influencia del porcentaje de VCAS, edad y temperatura de curado, relación agua/conglomerante, relación conglomerante/ árido fueron algunas de las variables analizadas en esta parte de la *Tesis Doctoral*. En general, se puede establecer que sustituciones entre 10 y 20% de cemento Pórtland por VCAS, permiten obtener materiales de excelentes prestaciones. Destacar, por otra parte, que en esta etapa de trabajo también fue desarrollado un nuevo método para caracterizar las adiciones minerales mediante la monitorización de suspensiones acuosas de cal:puzolana por medidas de pH y

---

conductividad eléctrica. A partir de este nuevo método fue posible distinguir la reactividad de las distintas puzolanas analizadas.

En la tercera y última etapa del trabajo, que es la más extensa y de mayor novedad, se propone la utilización del VCAS como fuente de aluminosilicato en la producción de conglomerantes activados alcalinamente. Fueron analizadas la influencia del activador alcalino y de las condiciones de curado en la producción y preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Así, se ha demostrado que se puede activar a 65°C la geopolimerización del VCAS con disoluciones activadoras de hidróxidos sódico y potásico. Además, destacar que se ha demostrado la gran eficacia en el desarrollo de la resistencia a compresión de morteros de VCAS en los que se ha usado como activador alcalino una disolución con silicato sódico. En esa misma línea, se han diseñado activadores para VCAS que permiten el fraguado y endurecimiento a temperatura ambiente. Algunos estudios preliminares sobre la durabilidad de estos conglomerantes también fueron realizados, demostrando que dicho material presenta una mayor resistencia frente a ataques de tipo ácidos, comparado con el cemento Pórtland. Destacar que fueron alcanzados valores de resistencia a compresión superiores a 100MPa para los morteros preparados con las condiciones óptimas (3días de curado a 65°C, humedad relativa superior al 95%).

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación se puede señalar la viabilidad de aplicación del VCAS en la producción de conglomerantes desde el punto de vista científico y tecnológico. Tanto en sustitución parcial (adición mineral de sustitución) o bien como sustitución total al cemento Pórtland (activación alcalina), se observa que el VCAS posee características adecuadas para ser utilizado en el ámbito de los materiales para la construcción civil.

---

## Resum

En l'actualitat, l'ús de residus agrícoles i/o industrials en la preparació de conglomerants per a la construcció és un tema de creixent interès. Açò es deu, d'una banda, al fet que permet gestionar alguns tipus de residus alliberant els abocadors; i, d'altra banda, perquè permet reduir els impactes mediambientals causats per la fabricació del clíinker de ciment Portland, específicament pel que fa a les emissions de CO<sub>2</sub>.

En la present investigació es presenta un estudi sobre la reutilització d'un residu procedent de l' fabricació de les fibres de vidre (VCAS) en la producció de conglomerants per a la seua aplicació en la construcció civil. Per a facilitar la lectura i comprensió del treball, el mateix va ser dividit en tres parts principals: caracterització del VCAS, conglomerants de ciment Portland i conglomerants activats alcalinament.

La primera part del treball presenta com a objectiu principal caracteritzar el VCAS des del punt de vista físico-químic. A partir d'aquests paràmetres s'ha pogut conèixer les possibilitats d'aplicació de dit material en la producció de conglomerants. Es tracta d'un material amorf, ric en silici, alumini i calci.

En la segona part del treball, s'analitza el caràcter hidràulic/putzolànic del VCAS en sistemes de calç/adició mineral o de ciment Portland/adició mineral. S'ha pogut comprovar que el VCAS és una adició mineral que posseeix un caràcter putzolànic que es veu potencialitzat per a llargues edats de guarit o per a elevades temperatures de curat. La influència del percentatge de VCAS, edat i temperatura de curat, relació aigua/conglomerant, relació conglomerant/ àrid van ser algunes de les variables analitzades en esta part de la *Tesi Doctoral*. En general, se pot establir que substitucions entre 10i 20% de ciment Portland per VCAS, permeten obtindre materials d'excel lents prestacions. Cal destacar que en aquesta etapa de treball també va ser desenvolupat un nou mètode per a caracteritzar les adicions minerals mitjançant el monitoratge de suspensions aquoses de calç: putzolana per mides de pH i conductivitat elèctrica. A partir d'aquest nou mètode fou possible distingir la reactivitat de les diferents putzolanes analitzades.

---

En la tercera i última etapa del treball, que és la més extensa i de major novetat, es proposa la utilització del VCAS com a font d'aluminosilicat en la producció de conglomerants activats alcalinament. Esmentar que van ser analitzades la influència de l'activador alcalí i de les condicions de guarit en la producció i preparació dels conglomerants activats alcalinament basats en VCAS. Així, s'ha demostrat que es pot activar a 65°C la geopolimerització del VCAS amb disolucions activadores d'hidroxids sòdic i potàsic. A més, cal destacar que s'ha demostrat la gran eficàcia en el desenvolupament de la resistència a compressió de morters de VCAS en els quals s'ha usat com a activador alcalí una disolució amb silicat sòdic. En aquesta línia, s'han dissenyat activadors per a VCAS que permeten el fraguat i enduriment a temperatura ambient. Alguns estudis preliminars sobre la durabilitat d'aquests conglomerants també van ser realitzats, demostrant que dit material presenta una major resistència front a atacs de tipus àcid, comparat amb el ciment Portland. Van ser aconseguits valors de resistència a compressió superiors a 100MPa per als morters preparats amb les condicions òptimes (3 dies de curat a 65°C, humitat relativa superior al 95%).

A partir dels resultats obtinguts en aquesta investigació es pot assenyalar la viabilitat d'aplicació del VCAS en la producció de conglomerants des del punt de vista científic i tecnològic. Tant en substitució parcial (adició mineral de substitució) o bé com a substitució total al ciment Portland (activació alcalina), s'observa que el VCAS posseïx característiques adequades per a ser utilitzat en l'àmbit dels materials per a la construcció civil.

---

## Summary

Nowadays, the use of agricultural and/or industrial wastes in the production of binders is a topic of growing interest. It is due, on one hand, it allows managing some types of wastes realising landfills and, on the other hand, because it reduces the environmental impact caused by the production of Portland cement clinker, in particular as it relates to the CO<sub>2</sub> emission.

This work provides a study on the reuse of a glass fiber manufacturing waste (VCAS) in the production of binders for use in civil construction. To facilitate reading and understanding of the work, it was shared into three main parts: characterization of VCAS, Portland cement binders and alkali activated binders.

The first part presents the main objective of characterizing the VCAS from a physical-chemical point of view. From these parameters has been able to understand the possibilities of application of this material in the production of binders. VCAS is an amorphous material with high content of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO.

In the second part, we analyze the hydraulic/pozzolanic properties of VCAS in systems based on lime/mineral admixture or Portland cement/mineral admixture. It has been shown that VCAS is a mineral admixture that presents a pozzolanic reactivity which is increased for long curing time or high curing temperatures. The influence of VCAS percentages, curing time and temperature, water/binder ratio, sand/binder ratio were some of the parameters analyzed in this part of *Doctoral Thesis*. In general, it can be established that amounts of 10 and 20% of VCAS, allows to achieve materials with excellent properties. Note, on one hand, that at this stage of work was also developed a new method to characterize the mineral admixtures by monitoring aqueous suspension of lime:pozzolan by pH and electrical conductivity measurements. From this new method was possible to distinguish the reactivity of pozzolans analyzed.

---

In the third part of work, which is the most extensive and mayor contribution of the *Tesis*, we propose the use of VCAS as an aluminosilicate source material in the production of alkali activated binders. Mentions that were analyzed the influence of the alkaline activator and curing conditions on the production and preparation of alkali activated binders based on VCAS. Thus, it is demonstrated that geopolymerization process of VCAS can be activated at 65°C using Sodium and potassium hydroxide solutions. Also, note that it has demonstrated the great efficiency in the development of compressive strength of mortars activated with sodium silicate solutions. In the same way, it was developed activating solutions for VCAS geopolymes which allows the setting and hardening process of these materials at room temperature. Preliminary studies on the durability of these binders were also performed, showing that the material has a higher resistance to acid attacks, compared to Portland cement. Note that were yielded compressive strength values greater than 100Mpa for mortars prepared with the optimal conditions (3 days at 65°C, relative humidity above 95%).

The obtained results in this research can pointed out to the feasibility of use VCAS in the production of binders from scientific and technologic point of view. Both, as partial replacement or as a total substitute of Portland cement, it is observed that the VCAS has suitable characteristics for its use in the civil construction.

---

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>1.1. Aspectos generales</b>	3
<b>1.2. Relevancia del tema</b>	4
<b>1.3. Estructura de la tesis</b>	6
<b>1.4. Referencias Bibliográficas</b>	9
<b>CAPÍTULO II - OBJETIVOS</b>	13
<b>2.1. Objetivo general</b>	13
<b>2.2. Objetivos específicos</b>	13
<b>CAPÍTULO III - REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	17
<b>3.1. Contextualización del estudio</b>	17
<b>3.2. Adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland</b>	19
<b>3.2.1. Ventajas de la utilización de adiciones minerales en conglomerantes cementantes</b>	22
<b>3.2.2. Tipos de adiciones minerales</b>	23
<b>3.2.2.1. Adiciones minerales puzolánicas</b>	23
<b>3.2.2.2. Adiciones minerales hidráulicas</b>	26
<b>3.3. Activación alcalina</b>	27
<b>3.3.1. Aspectos generales</b>	27
<b>3.3.2. Activadores alcalinos</b>	32
<b>3.3.3. Materia prima</b>	34
<b>3.3.4. Condiciones de curado</b>	35
<b>3.3.5. Durabilidad</b>	36
<b>3.4. Vitreous Calcium Aluminosilicate (VCAS)</b>	37
<b>3.5. Referencias Bibliográficas</b>	39
<b>CAPÍTULO IV - METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	53
<b>4.1. Selección y caracterización de los materiales</b>	53
<b>4.1.1. Cemento Pórtland</b>	53
<b>4.1.2. Árido</b>	53
<b>4.1.3. Aditivo superplastificante</b>	54
<b>4.1.4. Agua de amasado</b>	54
<b>4.1.5. Hidróxido de calcio</b>	55
<b>4.1.6. Materiales puzolánicos alternativos</b>	55
<b>4.1.7. Hidróxido de sodio y potasio</b>	56
<b>4.1.8. Silicato de sodio</b>	57
<b>4.1.9. Otros reactivos químicos</b>	57
<b>4.2. Equipos y procedimientos experimentales</b>	57

4.2.1. <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	58
4.2.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	59
4.2.3. <i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	60
4.2.4. <i>Microscopía Óptica</i>	61
4.2.5. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	62
4.2.6. <i>Análisis de partículas por difracción de rayos láser (ADL)</i>	64
4.2.7. <i>Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)</i>	65
4.2.8. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	66
4.2.9. <i>Conductividad eléctrica y pH</i>	70
4.2.10. <i>Preparación de los morteros</i>	71
4.2.11. <i>Medidas de resistencias mecánicas</i>	73
4.2.12. <i>Medidas de retracción y expansión</i>	74
<b>4.3. Programa experimental</b>	75
<b>4.4. Referencias Bibliográficas</b>	78
<b>PARTE I – CARACTERIZACIÓN DEL VCAS</b>	
<b>CAPÍTULO V - CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL VCAS</b>	85
5.1. <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	85
5.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	86
5.3. <i>Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL)</i>	87
5.4. <i>Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	89
5.5. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	90
5.6. <i>Blancura</i>	91
5.7. <i>Otras propiedades</i>	93
5.8. <i>Conclusiones</i>	94
5.9. <i>Referencias Bibliográficas</i>	95
<b>PARTE II – CONGLOMERANTES A BASE DE CEMENTO PÓRTLAND</b>	
<b>CAPÍTULO VI - ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DEL VCAS</b>	101
6.1. <i>Aspectos generales</i>	101
6.2. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	102
6.2.1. <i>Pastas de cal</i>	102
6.2.2. <i>Pastas de cemento Pórtland</i>	112
6.3. <i>Conductividad eléctrica y pH de suspensiones acuosas</i>	120
6.3.1. <i>Consideraciones sobre el método</i>	121
6.3.2. <i>Suspensiones acuosas de cal: CCA-RS</i>	125
6.3.2.1. <i>Temperatura de ensayo: 40°C</i>	126



6.3.2.2. <i>Temperatura de ensayo: 50°C</i>	132
6.3.2.3. <i>Temperatura de ensayo: 60°C</i>	136
6.3.3. <i>Suspensiones acuosas de cal: CCA-J</i>	140
6.3.4. <i>Suspensiones acuosas cal: HSD</i>	143
6.3.5. <i>Suspensiones acuosas cal: FCC y cal: MK</i>	145
6.3.6. <i>Suspensiones acuosas cal: VCAS</i>	147
6.3.7. <i>Comparación de la reactividad entre las puzolanas</i>	149
<b>6.4. Conclusiones</b>	152
<b>6.5. Referencias Bibliográficas</b>	153
<b>CAPÍTULO VII - PROPIEDADES MECÁNICAS Y MICROESTRUCTURALES DE MORTEROS A BASE DE CEMENTO PÓRTLAND CON VCAS</b>	159
<b>7.1. Aspectos generales</b>	159
<b>7.2. Influencia del porcentaje de VCAS</b>	160
7.2.1. <i>Medidas de trabajabilidad</i>	161
7.2.2. <i>Propiedades mecánicas</i>	162
7.2.3. <i>Propiedades microestructurales</i>	167
<b>7.3. Influencia de la relación conglomerante/árido</b>	170
7.3.1. <i>Propiedades mecánicas</i>	171
<b>7.4. Influencia de la relación agua/coglomerante y de la temperatura de curado</b>	175
7.4.1. <i>Influencia de la relación agua/conglomerante</i>	176
7.4.1.1. <i>Propiedades mecánicas</i>	176
7.4.2. <i>Influencia de la temperatura de curado</i>	180
7.4.2.1. <i>Propiedades mecánicas</i>	180
<b>7.5. Conclusiones</b>	183
<b>7.6. Referencias Bibliográficas</b>	183
<b>PARTE III – CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE</b>	
<b>CAPÍTULO VIII - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL HIDRÓXIDO ALCALINO</b>	191
<b>8.1. Aspectos generales</b>	191
<b>8.2. Influencia de la concentración del hidróxido de sodio</b>	192
8.2.1. <i>Propiedades mecánicas</i>	194
8.2.2. <i>Propiedades microestructurales</i>	196
8.2.2.1. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	196
8.2.2.2. <i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	202
8.2.2.3. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	205
8.2.2.4. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	208

8.2.3. Conclusiones	211
<b>8.3. Influencia de la concentración del hidróxido de potasio</b>	212
8.3.1. Propiedades mecánicas	213
8.3.2. Propiedades microestructurales	216
8.3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	216
8.3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	220
8.3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)	223
8.3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	226
8.3.3. Conclusiones	228
<b>8.4. Mezclas de hidróxido de sodio y potasio</b>	228
8.4.1. Propiedades mecánicas	229
8.4.2. Propiedades microestructurales	231
8.4.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	231
8.4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	232
8.4.3. Conclusiones	235
<b>8.5. Referencias Bibliográficas</b>	235
<b>CAPÍTULO IX - EFECTO DEL SILICATO SÓDICO EN LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE</b>	241
<b>9.1. Aspectos generales</b>	241
<b>9.2. Propiedades mecánicas</b>	243
<b>9.3. Propiedades microestructurales</b>	245
9.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	245
9.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	249
9.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	251
9.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	254
<b>9.4. Conclusiones</b>	257
<b>9.5. Referencias Bibliográficas</b>	257
<b>CAPÍTULO X - INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CURADO EN LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE</b>	261
<b>10.1. Aspectos generales</b>	261
<b>10.2. Estabilidad mecánica de los conglomerantes activados alcalinamente</b>	263
10.2.1. Propiedades mecánicas	263
10.2.2. Propiedades microestructurales	270
<b>10.3. Tiempos cortos de curado</b>	277
10.3.1. Avance del proceso de geopolimerización	278
10.3.1.1. Medidas de pH y conductividad eléctrica	278

10.3.1.2. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	284
10.3.2. <i>Propiedades mecánicas</i>	286
<b>10.4. <i>Influencia de la temperatura de curado</i></b>	293
<b>10.5. <i>Conglomerantes activados alcalinamente de elevada resistencia mecánica</i></b>	297
<b>10.6. <i>Conclusiones</i></b>	299
<b>10.7. <i>Referencias Bibliográficas</i></b>	301
<b>CAPÍTULO XI - CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE CURADOS A TEMPERATURA AMBIENTE</b>	305
<b>11.1. <i>Aspectos generales</i></b>	305
<b>11.2. <i>Propiedades mecánicas</i></b>	307
<b>11.3. <i>Propiedades microestructurales</i></b>	312
11.3.1. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	313
11.3.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	316
11.3.3. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	319
<b>11.4. <i>Conclusiones</i></b>	320
<b>11.5. <i>Referencias Bibliográficas</i></b>	321
<b>CAPÍTULO XII - DURABILIDAD DE LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE</b>	325
<b>12.1. <i>Aspectos generales</i></b>	325
<b>12.2. <i>Estudio sobre la variación dimensional</i></b>	327
12.2.1. <i>Probetas con film plástico</i>	328
12.2.2. <i>Probetas sin film plástico</i>	331
<b>12.3. <i>Ataques de soluciones ácidas</i></b>	335
12.3.1. <i>Ataque de soluciones de HCl</i>	337
12.3.2. <i>Ataques de soluciones de NH<sub>4</sub>Cl</i>	343
<b>12.4. <i>Conclusiones</i></b>	349
<b>12.5. <i>Referencias Bibliográficas</i></b>	349
<b>CAPÍTULO XIII - CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES</b>	355
<b>13.1. <i>Conclusiones finales</i></b>	355
<b>13.2. <i>Propuestas para futuras líneas de investigación</i></b>	357
<b>ANEXO I</b>	359



## Capítulo I - Introducción





## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. ASPECTOS GENERALES

La presente *Tesis Doctoral* ha sido realizada en el marco del programa de doctorado en Ingeniería de la Construcción perteneciente al Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil de la Universidad Politécnica de Valencia - UPV, España. Cabe destacar que el desarrollo de la investigación ha sido posible gracias al soporte técnico del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón – ICITECH.

La reutilización de residuos provenientes de otros sectores productivos (especialmente residuos agrícolas y/o industriales) en el ámbito de la construcción civil, es una de las líneas de investigación que vienen siendo desarrolladas por los investigadores del ICITECH desde hace más de 20 años. Siguiendo esta misma línea de investigación, la presente tesis se propone a estudiar la viabilidad de la reutilización de un residuo industrial proveniente de la fabricación de las fibras de vidrio (Vitrous Calcium Aluminosilicate, VCAS). El VCAS es un residuo industrial que se genera en cantidades moderadas, aproximadamente unas 200.000 toneladas/año, pero que como todo residuo, necesita un vertedero para su depósito final o bien la reutilización en una aplicación.

En este trabajo se caracterizaron las propiedades físicas y químicas del VCAS, y posteriormente se llevó a cabo un amplio estudio sobre su actividad puzolánica, comportamiento mecánico y microestructural en conglomerantes a base de cemento Pórtland. En esta etapa del trabajo también se desarrolló una nueva metodología para caracterizar la reactividad de las adiciones minerales a través de medidas de conductividad eléctrica y pH de suspensiones acuosas de cal/puzolana.

Por otro lado, intentando ampliar el espectro de investigación del ICITECH, la tercera parte de la *Tesis Doctoral* aborda la posibilidad de utilizar el VCAS como fuente de aluminosilicato en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. Cabe señalar que en este tipo de investigación el conglomerante es formado a partir de una reacción de polimerización, resultado de la mezcla de un material de origen silicoaluminoso y una solución de elevada alcalinidad.

Cabe mencionar que los estudios sobre la utilización del VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland son muy escasos [1,2], y por tanto, existe la necesidad de un mayor conocimiento sobre el carácter puzolánico/hidráulico que puede presentar este material.

La utilización del VCAS como materia prima en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente es un campo de investigación del cual, al inicio de la *Tesis*, no se había publicado nada. En este sentido, los resultados obtenidos en la presente tesis muestran perspectivas futuras muy interesantes para su aplicación en el ámbito de la construcción civil. Cabe destacar que el presente estudio es, apenas, el primer paso de un largo camino que se debe recorrer para que este residuo pueda ser ampliamente aceptado en el ámbito de la ingeniería, y en particular en el campo de los materiales de construcción.

## **1.2. RELEVANCIA DEL TEMA**

La utilización del hormigón como material de construcción es una práctica muy extendida en todo el mundo, lo cual puede ser explicado por su elevada resistencia mecánica, versatilidad de su encofrado y por su coste relativamente bajo. Según Aïtcin [3], el hormigón es el material industrial más utilizado en la construcción civil y el segundo más consumido en el mundo, siendo superado únicamente por el agua.

La producción de hormigón está asociada habitualmente con el uso del cemento Pórtland, por ser éste el principal conglomerante utilizado en la elaboración de morteros y hormigones. En el año 2008 la producción mundial de cemento Pórtland superó los 2600 millones de toneladas, lo que supone un consumo aproximado de  $1\text{m}^3$  de hormigón por habitante. Las estimaciones señalan que, en el año 2050, el consumo de cemento Pórtland podría incrementarse hasta un 225% con respecto a los valores actuales [4], debido principalmente a la elevada demanda de este conglomerante por parte de países en vías de desarrollo, como pueden ser India, China, Brasil y México.



No obstante, no se debe perder de vista que la producción de cemento Pórtland requiere un elevado consumo de energía y de materias primas no renovables. Además, genera grandes cantidades de desechos y gases de efecto invernadero que contaminan el medio ambiente, lo que perjudica la armonía entre el ser humano y la naturaleza [5].

Esta degradación medioambiental no es un problema reciente, ni tampoco un problema exclusivo de un determinado país o región. Se trata de un problema global, asociado al crecimiento poblacional y a la urbanización del planeta [6]. La consecuencia negativa de este crecimiento exagerado es el aumento en la producción de agentes contaminantes que contribuyen al calentamiento global, con las consecuentes catástrofes naturales.

Para mantener el equilibrio entre el desarrollo tecnológico y el medio ambiente se acuñó, en 1987, el término “desarrollo sostenible”. Dicho término fue definido como: *forma de progreso que satisface las necesidades del presente, sin comprometer las necesidades de las futuras generaciones en todos los aspectos: social, humano y ambiental*. A raíz de esto, se han llevado a cabo diversas convenciones con el reto de promover el desarrollo sostenible, siendo el protocolo de Kyoto, firmado en 1997, el tratado más relevante [7].

Para colaborar con el desarrollo sostenible, la industria del cemento está buscando soluciones dentro de su propio proceso de producción, puesto que en el ámbito de la construcción civil la industria cementera es la responsable de la mayor parte de las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como de los niveles más elevados de consumo de energía y de materias primas no renovables.

En la bibliografía actual [4,5,8-10] se pueden encontrar diversas alternativas para minimizar los problemas generados por la fabricación del cemento Pórtland. Una de las opciones planteadas es la utilización de combustibles alternativos que generen, en el proceso de producción del cemento Pórtland, menos emisiones contaminantes que los materiales actualmente empleados. Otra posibilidad consistiría en la mejora de la eficacia de los hornos utilizados en la producción del cemento Pórtland, pero para ello resultaría necesaria una gran inversión económica en el sector, hecho que hace inviable, en cierta medida, la puesta en marcha de esta alternativa.

Teniendo en cuenta las limitaciones que presentan las propuestas anteriormente mencionadas, investigadores como Damtoft et al. [8] defienden como mejor alternativa para reducir el consumo de energía y la emisión de CO<sub>2</sub>, la utilización de adiciones minerales tanto en el proceso de fabricación del cemento Pórtland como en la producción de morteros y hormigones. De esta manera se reduciría el consumo de clínker Pórtland y, por lo tanto, las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, Gartner [9] propone la utilización de materiales cementantes alternativos, como por ejemplo los cementos de sulfoaluminato de calcio, afirmando que algunos de dichos cementos pueden reducir hasta un 80% la emisión de CO<sub>2</sub>, además de presentar un elevado potencial para su aplicación en el ámbito de la construcción.

Teniendo en cuenta los planteamientos realizados por diversos autores [8,9], así como el hecho de que el consumo de cemento va a continuar aumentando, este trabajo se encuadra perfectamente dentro de las alternativas propuestas, y pretende estudiar la viabilidad de utilización de un residuo de la fabricación de las fibras de vidrio (VCAS) como adición mineral activa en la producción de morteros de cemento Pórtland. Por otra parte, la presente tesis plantea, como segunda línea de investigación, la utilización del VCAS en la producción de un tipo de cemento alternativo: los *conglomerantes activados alcalinamente*.

### 1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente *Tesis Doctoral* se ha dividido en diferentes capítulos.

En el *Capítulo I* se plantea una breve introducción. Cabe destacar en este apartado la atención a la relevancia del tema en estudio, así como a la estructura interna de la *Tesis*.

En el *Capítulo II* se exponen de forma clara y concisa los objetivos de la *Tesis Doctoral*. En un primer momento se plantea el objetivo general perseguido por la investigación, para continuar abordando los objetivos específicos de la misma.

El *Capítulo III* se centra en la revisión bibliográfica de los principales temas vinculados a la investigación, siendo éstos las adiciones minerales para conglomerantes a base de cemento Pórtland y la producción de conglomerantes activados alcalinamente. En concreto, se describen de forma sucinta las principales adiciones minerales, sus respectivas propiedades y aplicaciones. Por otra parte, se definen los conglomerantes activados alcalinamente, sus procesos de formación, sus propiedades, sus aplicaciones y los mecanismos que gobiernan los procesos de geopolimerización.

El *Capítulo IV* aborda la metodología experimental empleada durante el desarrollo de la *Tesis*. Complementariamente, se lleva a cabo una descripción general de los materiales, procesos y equipos empleados para la realización del trabajo de investigación.

El *Capítulo V* describe los resultados obtenidos en la caracterización física y química del VCAS. Para ello han sido utilizadas diferentes técnicas instrumentales, tales como: FRX, FTIR, SEM, DRX.

El *Capítulo VI* presenta los resultados sobre la actividad puzolánica del VCAS. Específicamente, se expone el estudio realizado sobre la fijación de cal mediante análisis termogravimétrico, tanto en pastas de cal/VCAS como en pastas de cemento/VCAS. Por otra parte, se muestra una técnica alternativa que también puede ser utilizada para evaluar la actividad puzolánica de las adiciones minerales.

El *Capítulo VII* muestra los estudios realizados sobre la sustitución parcial de VCAS en morteros de cemento Pórtland. Estos estudios tuvieron en cuenta diversos factores que influyen en las propiedades mecánicas y microestructurales de los morteros: porcentaje de adición/sustitución de VCAS, relación conglomerante/árido, relación agua/conglomerante, tiempo de curado, etc.

En el *Capítulo VIII* se presentan los resultados sobre los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, estudiándose la influencia del tipo y de la concentración del hidróxido alcalino en las propiedades mecánicas y microestructurales. Más concretamente, fue analizada la influencia del NaOH y del KOH, así como de la mezcla de ambos

activadores, en las propiedades de los conglomerantes activados alcalinamente.

El *Capítulo IX* muestra los estudios realizados sobre el efecto de la adición de silicatos solubles en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. En este caso, fue analizada la incorporación de distintos porcentajes de silicato sódico en los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.

El *Capítulo X* presenta los resultados sobre la influencia de las condiciones de curado en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente. Variables como el tiempo y la temperatura de curado fueron extensivamente investigadas en este apartado. Del mismo modo, se presenta un estudio sobre la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, que presentan elevadas resistencias mecánicas.

El *Capítulo XI* describe los resultados obtenidos sobre la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente. Señalar que la capacidad de fraguar y endurecer a temperatura ambiente es una propiedad que depende tanto del conglomerante utilizado como del activador alcalino empleado en el proceso de geopolimerización.

El *Capítulo XII* muestra los estudios preliminares realizados sobre la durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Específicamente, esta investigación se centró en el estudio de la retracción y de la durabilidad frente a ataques ácidos de estos conglomerantes. A modo de comparación, los hallazgos fueron confrontados con los resultados obtenidos para los conglomerantes a base de cemento Pórtland.

El *Capítulo XIII* se expone las principales conclusiones obtenidas en el trabajo de investigación presentado. Asimismo, se plantea una serie de propuestas para futuras líneas de investigación que pueden y están siendo desarrolladas a raíz de los resultados obtenidos en la presente *Tesis Doctoral*.

El *Anexo I* presenta algunas Tablas y Figuras referentes al *Capítulo VI*, donde se muestran todos los resultados obtenidos para las medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones acuosas cal/puzolana.

#### 1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Neithalath, J. Persun, A. Hossain, Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume, *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 473-481.
- [2] A. Hossain, S.A. Shirazi, Properties of concrete containing vitreous calcium aluminosilicate pozzolan, *Journal of the Transportation Research Board*. (2008) 32-38.
- [3] P.C. Aïtcin, Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1349-1359.
- [4] N. Mahasenan, S. Smith, K. Humphreys, The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO<sub>2</sub> Emissions, en: *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, Pergamon, Oxford, 2003: págs. 995-1000.
- [5] L. Szabó, I. Hidalgo, J.C. Ciscar, A. Soria, CO<sub>2</sub> emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case, *Energy Policy*. 34 (2006) 72-87.
- [6] Metha P.K, Monteiro P.J.M, *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.*, IBRACON, São Paulo, 2008.
- [7] R. Roskovic, D. Bjegovic, Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 974-978.
- [8] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 115-127.

- [9] E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 1489-1498.
- [10] D.J. Barker, S.A. Turner, P.A. Napier-Moore, M. Clark, J.E. Davison, CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry, *Energy Procedia*. 1 (2009) 87-94.

## Capítulo II - Objetivos







## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar la viabilidad de uso del residuo obtenido en la fabricación de las fibras de vidrio (VCAS), como adición mineral activa en el ámbito de la ingeniería civil.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Determinar los parámetros que influyen en el proceso de reacción puzolánica por parte del VCAS y evaluar las reacciones cementantes.
- ✓ Desarrollar un nuevo método de evaluación de la reactividad de puzolanas.
- ✓ Estudiar el efecto de la sustitución parcial de cemento Pórtland por VCAS en las propiedades mecánicas y microestructurales de morteros.
- ✓ Identificar los factores que intervienen en el diseño de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.
- ✓ Optimizar las condiciones de dosificación para la preparación de conglomerantes activados alcalinamente de elevado desempeño.
- ✓ Analizar el comportamiento mecánico y de durabilidad de morteros activados alcalinamente basados en VCAS.



## **Capítulo III – Revisión Bibliográfica**





### 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente *Capítulo* se documenta un breve resumen del estado del arte sobre los principales temas abordados a lo largo de la Tesis: *uso de adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland y conglomerantes activados alcalinamente*. Se puede profundizar en la información mencionada en el presente *Capítulo* recurriendo a la bibliografía utilizada para la redacción del mismo (ver apartado 3.5).

#### 3.1. CONTEXTUALIZACIÓN DEL ESTUDIO

La utilización de adiciones minerales en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland tiene como objetivo principal reducir los impactos ambientales causados por la producción del clínker, principal componente del cemento Pórtland. Es de sobra conocido que la producción del clínker Pórtland demanda un elevado consumo de materias primas no renovables y requiere un importante consumo de energía (874Kcal/kg de clínker de cemento Pórtland), además de generar elevadas emisiones de CO<sub>2</sub> (aproximadamente 1 tonelada de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínker producido) debido al proceso de descarbonatación de la caliza y al consumo de combustibles fósiles para la generación de energía.

A la reducción de los impactos medioambientales debe sumarse que el uso de adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland puede contribuir de forma positiva a la reducción de los problemas de durabilidad detectados para los hormigones y morteros. En este sentido, en la bibliografía se pueden encontrar casos donde estructuras a base de cemento Pórtland con una vida de menos de 20 años presentan serios problemas de durabilidad [1].

La utilización de adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland contribuye a la reducción de la porosidad, lo que aumenta la vida útil de las estructuras, puesto que la gran parte de los problemas de ataques físicos y químicos en los hormigones se derivan de aspectos relacionados con la porosidad del mismo. La reducción de la porosidad se debe

principalmente al tamaño de las partículas de estas adiciones (generalmente con diámetro inferior a  $45\mu\text{m}$ ), que mejoran la compacidad de la mezcla [2].

Por otra parte, esta reducción de la porosidad se debe también a la capacidad adicional del material para combinarse químicamente con el hidróxido de calcio mediante reacción puzolánica, generando así nuevos productos de hidratación [3]. Asimismo, la porosidad puede verse reducida por la propia reactividad hidráulica de la adición mineral en ambiente alcalino, que supone un incremento en la cantidad de hidratos generados y el refinamiento de poros.

La acción conjunta, química y física, de las adiciones minerales, ha permitido mejorar significativamente el desempeño de morteros y hormigones. Por otra parte, diversos avances en la química de los aditivos, mejoras en los procesos de curado, compactación y encofrado, hacen que se pueda producir morteros y hormigones más duraderos y resistentes a las agresiones del ambiente.

Otra de las alternativas estudiadas en la actualidad para reducir los problemas medioambientales y aumentar la durabilidad de las estructuras es el uso de conglomerantes cementantes alternativos con bajas emisiones de  $\text{CO}_2$ , tales como cementos sulfatados, cementos belíticos y cementos activados alcalinamente [4–6].

Sin lugar a dudas, los cementos activados alcalinamente son los que mayor interés han generado en la comunidad científica, puesto que pueden presentar propiedades mecánicas y de durabilidades similares o incluso superiores al cemento Pórtland [5–7]. Además, la materia prima esencial para la producción de los cementos activados alcalinamente son los materiales a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que pueden ser encontrados fácilmente en la superficie terrestre tanto en forma de materiales naturales (aproximadamente el 65% de la superficie terrestre está formada por Si-Al) como en forma de residuos agrícolas y/o industriales [8].

Como se puede constatar a través de los diversos estudios existentes [9–11], el proceso de activación alcalina es totalmente distinto del proceso de hidratación del cemento Pórtland. Se puede afirmar que el proceso de hidratación del cemento Pórtland está relacionado con la química del calcio,

mientras que los conglomerantes activados alcalinamente se derivan de un proceso de polimerización entre un material de origen silicoaluminoso y una solución alcalina, no dependiendo necesariamente del calcio para su formación [12].

En el siguiente apartado se exponen las principales adiciones minerales que están siendo utilizadas en la producción de conglomerantes, a la vez que se detallan las propiedades de estas adiciones. Posteriormente, se definen los conceptos básicos sobre los conglomerantes activados alcalinamente, sus características y propiedades.

### **3.2. ADICIONES MINERALES EN CONGLOMERANTES A BASE DE CEMENTO PÓRTLAND**

Las *adiciones minerales* son definidas como materiales inorgánicos, puzolánicos o de hidraulicidad latente, que finamente divididos pueden ser añadidos al hormigón y/o al mortero a base de cemento Pórtland con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales [13]. La utilización de adiciones minerales en la preparación de morteros y/o hormigones no es una tecnología reciente, remontándose a la antigüedad la aplicación de este tipo de materiales.

Existen evidencias que demuestran que en el año 3000 a.C, al norte de Chile, fueron utilizadas algas calcinadas mezcladas con cal para la producción de morteros [14]. No obstante, documentación histórica y datos obtenidos en la actualidad afirman que los romanos fueron los primeros que introdujeron, conscientemente, la tecnología de preparación de morteros hidráulicos utilizando puzolanas naturales combinadas con cal.

El auge de las construcciones romanas fue alcanzado en el siglo I d.C con la construcción del Panteón y del Coliseo romano, donde se utilizaron mezclas de cal y cenizas volcánicas (ver Figura 3.1). Cabe destacar que estos monumentos históricos se presentan en buen estado de conservación, pese a su edad y a las condiciones climáticas agresivas a las que están expuestos.

No obstante, este tema está sometido a debate por parte de la comunidad científica puesto que algunos investigadores afirman que los grandes

monumentos romanos, así como la mayoría de las construcciones en Egipto, presentan en su composición estructuras del tipo zeolitas (aluminosilicatos alcalinos), además de geles de silicato de calcio hidratado formados por la reacción entre la cal y las cenizas volcánicas. Estos investigadores atribuyen directamente a las zeolitas la capacidad resistente de estos conglomerantes antiguos [15,16].

Con el “descubrimiento” del cemento Pórtland en 1824 por Joseph Aspdin, la utilización de mezclas de cal/adición mineral quedó olvidada durante un largo periodo de la historia, debido a las excelentes propiedades que presenta el cemento Pórtland: rápido fraguado, elevada resistencia mecánica, durabilidad aceptable, etc.

En la década de 1950 se retoma la utilización de las adiciones minerales, enfocando esta vez su uso a la fabricación del cemento Pórtland o a la producción de morteros y hormigones. Desde entonces se ha observado un aumento exponencial del uso de las adiciones minerales. En la Tabla 3.1 se presenta una estimación en la producción mundial de las principales adiciones minerales utilizadas para la fabricación de cementos y hormigones [17].

Como se puede observar, las principales adiciones minerales empleadas en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland son subproductos procedentes del sector agrícola y/o industrial. Su utilización ha contribuido a la mejora de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de los conglomerantes a base de cemento Pórtland [18–30].



**Figura 3.1. Obras construidas en el principio del siglo I donde se utilizaron mezclas de cal y cenizas volcánicas: (a) Panteón romano; (b) Coliseo romano.**



**Tabla 3.1. Producción mundial de subproductos comúnmente utilizados en la producción de cementos y hormigones [17].**

<b>Subproductos</b>	<b>Producción (Millones de t/año)</b>
Ceniza Volante	370
Escoria de alto horno	35
Ceniza de Cáscara de Arroz	20
Humo de sílice	2

Las mejoras en las propiedades de los conglomerantes a base de cemento Pórtland son atribuidas a los efectos físicos y químicos generados por la adición mineral. El *efecto químico*, también conocido como *reacción puzolánica*, es una reacción entre las fases amorfas de la adición mineral y el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento Pórtland. Esta reacción forma productos hidratados con características similares a los generados por la hidratación del cemento Pórtland, con una ligera reducción en la relación Ca/Si [31].

En cuanto al *efecto físico*, éste se refiere al aumento en la compacidad de las mezclas, como consecuencia de la inclusión de partículas finas provenientes de la adición mineral. Sumándose a esto, la presencia de partículas finas contribuye al aumento de la velocidad de hidratación del cemento Pórtland puesto que estas partículas actúan como puntos de nucleación, permitiendo que las partículas de cemento continúen su proceso de hidratación [2].

En el siguiente apartado se exponen algunas de las ventajas generadas por la utilización de adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland, presentándose a continuación las principales adiciones minerales que están siendo empleadas en el ámbito de la construcción.

### 3.2.1. VENTAJAS DE LA UTILIZACIÓN DE ADICIONES MINERALES EN CONGLOMERANTES CEMENTANTES

Las ventajas que se obtienen con la utilización de adiciones minerales en la producción de morteros y hormigones de cemento Pórtland son innumerables. Estas ventajas no abarcan solamente al ámbito tecnológico, sino también se producen en el ámbito económico, ecológico y social [32]. A continuación se contemplan algunas de las ventajas obtenidas por el uso de las adiciones minerales:

- ✓ **Económicas:** En la gran mayoría de los casos las adiciones minerales pueden reemplazar parcialmente a otros constituyentes de los materiales compuestos, especialmente el cemento Pórtland. La mayor parte de las adiciones minerales presentan valores muy inferiores al cemento Pórtland, de modo que la sustitución parcial del cemento permite una reducción sustancial en el precio final del producto sin alterar las propiedades finales del conglomerante.
- ✓ **Ecológicas:** Las adiciones minerales convencionales se generan como residuos de otros sectores productivos. Sin embargo, la aplicación de estos subproductos en la producción de conglomerantes cementantes contribuye tanto al ahorro de energía como de materias prima, a la vez que reduce la emisión de CO<sub>2</sub> y “libera” los vertederos destinados al depósito de residuos.
- ✓ **Social:** El uso de diversos productos en el mercado genera una amplia gama de puestos de trabajo en producción, distribución, etc. Además, en países en vías de desarrollo la reutilización de residuos permite que estos países avancen de manera más rápida en la mejora de su calidad de vida.
- ✓ **Tecnológico:** Muchas son las ventajas proporcionadas por las adiciones minerales en los morteros y hormigones. Entre estas ventajas se puede destacar el aumento de la resistencia mecánica y el incremento de la durabilidad frente a ataques químicos. Asimismo, en determinados casos puede mejorar las propiedades reológicas y también disminuir el calor de hidratación de los conglomerantes formados. Todas estas propiedades se ven mejoradas debido a los efectos físicos y químicos proporcionados por la adición mineral.

### 3.2.2. TIPOS DE ADICIONES MINERALES

Actualmente, diversos residuos agrícolas y/o industriales están siendo investigados para su aplicación como adición mineral en la preparación de morteros y hormigones. Este es el caso de las escorias de diversos procesos metalúrgicos, las cenizas volantes y cenizas de parrilla, la ceniza de cáscara de arroz, el bagazo de caña de azúcar y el catalizador usado de craqueo catalítico del petróleo, entre otros. La mayoría de estos materiales presentan excelentes propiedades para ser utilizados como adiciones minerales activas en morteros y hormigones. Para facilitar el entendimiento de las propiedades de las adiciones minerales, éstas pueden ser clasificadas en tres grupos principales:

- ✓ Adiciones minerales hidráulicas;
- ✓ Adiciones minerales puzolánicas;
- ✓ Adiciones minerales inertes.

En el siguiente apartado se lleva a cabo un breve análisis acerca de los distintos tipos de adiciones minerales activas y las propiedades que pueden presentar, así como los principales materiales que se engloban dentro de esta clasificación. Cabe señalar que no se hace referencia a las *adiciones minerales inertes* puesto que éstas no presentan ningún tipo de reacción con el cemento Pórtland, siendo utilizadas únicamente como carga mineral.

#### 3.2.2.1. ADICIONES MINERALES PUZOLÁNICAS

Las *adiciones minerales puzolánicas* son aquellos materiales, que si bien no presentan actividad cementicia por sí solos, al ser finamente divididos y mezclados con el agua reaccionan con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes [13].

Estos materiales, compuestos mayoritariamente de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y/o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pueden ser residuos agrícolas, industriales o bien tratarse de productos sintetizados, como es el caso del metacaolín. Por todo ello, existe una amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados como adiciones minerales puzolánicas, entre los cuales se puede destacar la ceniza volante

de tipo F (clasificación según la norma ASTM C618 [33]), el humo de sílice, la Ceniza de Cáscara de Arroz (CCA) o el residuo de catalizador de craqueo catalítico del petróleo (FCC).

La reactividad de las adiciones minerales puzolánicas debe ser evaluada en base a dos parámetros principales: la cantidad de hidróxido de calcio combinado con la puzolana y la velocidad a la que se consume dicha cal. Estos parámetros están directamente relacionados con la naturaleza y calidad de la puzolana. Concretamente, la actividad puzolánica depende de:

- ✓ Naturaleza de las fases vítreas;
- ✓ Finura y superficie específica de la puzolana;
- ✓ Contenido en puzolana;
- ✓ Temperatura y tiempo de curado;
- ✓ Relación cal/puzolana (o cemento/puzolana) de la mezcla;
- ✓ Relación agua/conglomerante.

A continuación se realiza una breve descripción de algunas de las adiciones minerales puzolánicas comúnmente empleadas en la preparación de morteros y hormigones. Pueden encontrarse más detalles sobre las adiciones minerales puzolánicas, sus características y propiedades en la bibliografía [13,18,25–27,32,34–37].

- ✓ **Ceniza volante:** La Ceniza Volante (CV) es un residuo que se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por flujos gaseosos de hornos alimentados por carbón pulverizado. En la ASTM C618 [33] se describen algunas especificaciones físicas y químicas para la utilización de la ceniza volante como adición mineral en hormigones. En la misma normativa se hace una diferenciación entre dos tipos de cenizas volantes: Clase F, correspondiente a las cenizas con bajos contenidos en calcio y obtenidas por la combustión de carbón antracítico o bituminoso; Clase C, las cuales presentan carácter hidráulico con alto contenido en calcio, y se generan por la quema de carbón subbituminoso o lignito. De esta manera, las cenizas de clase F son las que presentan carácter puzolánico, enmarcándose, por tanto, en este apartado. Como se puede constatar, las propiedades puzolánicas

de la CV dependen del origen del carbón, de su composición química, de su finura y de las fases amorfas presentes en la ceniza. Algunas fases cristalinas como el cuarzo, mullita, hematites y magnetita, también pueden aparecer en su composición [2]. Su densidad aparente gira alrededor de  $2,3\text{g/cm}^3$ , presentándose mayoritariamente como esferas cuyo diámetro puede variar entre  $1\mu\text{m}$  y  $150\mu\text{m}$ . La incorporación de ceniza volante a morteros y hormigones afecta tanto a las propiedades en estado fresco como endurecido [34]. En estado fresco es posible reducir la relación agua/conglomerante de los morteros y hormigones. En estado endurecido los conglomerantes con ceniza volante desarrollan bajas resistencias mecánicas a edades tempranas, pero su resistencia a largo plazo suele ser igual o superior a la de su conglomerante equivalente (sin CV). Esto se debe a la lenta velocidad de reacción puzolánica de las cenizas, que va contribuyendo con la formación de productos hidratados a medio-largo plazo (entre 28 y 180 días) [35].

- ✓ **Humo de sílice:** El humo de sílice es un subproducto del proceso de obtención del silicio metálico y del ferrosilicio. En el proceso de fabricación del silicio metálico, que tiene lugar a temperaturas superiores a los  $2000^\circ\text{C}$ , se genera un humo que contiene micropartículas esféricas de dióxido de silicio en estado amorfo. Estas pequeñas partículas de  $\text{SiO}_2$ , que se quedan atrapadas en los filtros que sirven para controlar la contaminación del aire, son denominadas humo de sílice o microsílíce. Este residuo presenta un elevado contenido en sílice (superior al 85%), alta superficie específica y estructura amorfa. Sus partículas son esféricas con un diámetro medio inferior a  $0,1\mu\text{m}$ . Se trata de una puzolana muy reactiva debido a su riqueza en sílice amorfa y a su finura, de modo que su efecto puzolánico en el hormigón se puede observar a los pocos días de curado [3].
- ✓ **Metacaolín (MK):** El metacaolín es un producto de síntesis que se obtiene a través de la calcinación del caolín a temperaturas que varían entre  $700\text{-}850^\circ\text{C}$  [32]. El MK es un material con una forma muy irregular, de elevada finura (diámetro medio alrededor de  $1\mu\text{m}$ ) y una alta actividad puzolánica desde edades tempranas [2]. Su contenido en sílice y alúmina amorfas es elevado, aunque depende

de las condiciones de calcinación del caolín. El uso del metacaolín como sustitución parcial del cemento en morteros y hormigones ha sido muy investigado en los últimos años. La bibliografía muestra que el metacaolín mejora las propiedades mecánicas desde edades tempranas, reduce la permeabilidad dificultando el transporte de agua y la difusión de iones, que pueden llevar al deterioro del hormigón. En resumen, la utilización del metacaolín favorece la durabilidad de los conglomerantes a base de cemento Pórtland [29]. Quizás el único problema para el uso de este material es su elevada demanda de agua, pero esto puede ser solucionado mediante el uso de aditivos superplastificantes.

### 3.2.2.2. ADICIONES MINERALES HIDRÁULICAS

Las adiciones minerales hidráulicas son aquellos materiales que poseen comportamiento autocementante, el cual se ve potencializado en presencia de la cal (o de cualquier ambiente fuertemente alcalino). Dentro de esta clasificación se pueden encontrar materiales como las escorias de alto horno y también algunas cenizas volantes con elevado contenido en calcio. A finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX fueron utilizadas mezclas de escorias de alto horno y cal como material cementante en las construcciones. Actualmente, las adiciones minerales hidráulicas están siendo utilizadas principalmente en el proceso de fabricación del cemento Pórtland, donde una parte del cemento es sustituida por la adición mineral. A continuación se describe brevemente cada una de estas adiciones.

- ✓ **Escorias de alto horno:** La escoria granulada de alto horno se obtiene por enfriamiento rápido de la escoria fundida, que a su vez es obtenida por la fusión del mineral hierro en un alto horno. Su reactividad depende fundamentalmente de la finura, porcentaje de fases amorfas y composición química. En España, la UNE-83481 [38] especifica las características que debe tener una escoria para ser aplicada como material cementante.
- ✓ **Cenizas Volantes Calcáreas:** Según la normativa UNE 197-1 [39], la ceniza volante calcárea (W) es un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Su composición química

consta esencialmente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , siendo la proporción de  $\text{CaO}$  reactivo superior al 10% en masa. La norma ASTM C618 [33] denomina a las cenizas con elevado contenido en calcio de cenizas tipo C. Estas cenizas, además del carácter puzolánico, presentan propiedades cementantes.

### 3.3. ACTIVACIÓN ALCALINA

#### 3.3.1. ASPECTOS GENERALES

De un modo sencillo, se puede decir que 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* [9].

Según la bibliografía consultada, los conglomerantes obtenidos por la activación alcalina de aluminosilicatos son, en general, más resistentes desde el punto de vista mecánico, presentan mayor durabilidad y estabilidad, alcanzando estos grados de comportamiento mucho más rápidamente que los conglomerantes a base de cemento Pórtland [40]. Debido a sus excelentes propiedades, así como a la reducción en las emisiones de gases contaminantes y a la disminución en el consumo de energía que supone su utilización, diversos grupos de investigación han centrado sus esfuerzos en estudiar este tipo de conglomerante durante la última década. Como información complementaria, señalar que existen más de 150 patentes sobre la preparación, propiedades y aplicación de los conglomerantes activados alcalinamente, y que en los últimos 10 años se han publicado más de 500 artículos científicos sobre el tema.

Cabe destacar que el primer trabajo realizado sobre el uso de activadores alcalinos fue realizado en 1930, en el cual se estudiaba el fraguado de las escorias en medios alcalinos, simulando su adición al cemento Pórtland [41]. En 1940, Purdon descubrió que la adición de álcalis a la escoria producía un nuevo conglomerante cementante que presentaba un rápido fraguado [42].

Sin embargo, el avance más significativo en esta época tuvo lugar en 1957, cuando Glukhovsky propuso las bases teóricas sobre los cementos alcalinos

a base de escorias [41]. Asimismo, dicho investigador logró identificar los productos formados en la reacción de la escoria con los álcalis, mostrando que el producto mayoritario era el silicato de calcio hidratado. De la misma forma, identificó la presencia de aluminosilicatos de calcio y de sodio hidratados. A este conglomerante cementante se le denominó “soil cements” [41].

En el año de 1972, Davidovits desarrolló una tecnología centrada en la geosíntesis de aluminosilicatos amorfos, fundamentalmente arcillas calcinadas. Los materiales sintetizados a través de la activación alcalina de materiales precursores compuestos básicamente por  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$ , se denominaron geopolímeros [9]. Las aportaciones realizadas por Davidovits fueron clave para dar a conocer los conglomerantes activados alcalinamente en el medio científico. En la Tabla 3.2 se presentan los principales hechos acontecidos hasta la actualidad en relación con los cementos activados alcalinamente. Cabe destacar que hasta el momento han sido publicados 3 libros centrados en este tema, y que en el año 2007 se creó un comité científico RILEM – “Alkali Activated Materials” (ver Tabla 3.2).

**Tabla 3.2. Desarrollo histórico de los conglomerantes activados alcalinamente.**

Autor	Año	Importancia
Kuhl	1930	Uso de escorias en cemento
Purdon	1940	Combinación de álcalis y escoria
Glukhovskiy	1957	Bases teóricas y desarrollo de los cementos alcalinos
Davidovits	1979	Término "geopolímero"
Forss	1983	F-cement (escoria-álcali-superplastificante)
Davidovits y Sawyer	1985	Patente del cemento "Pyrament"
Krivenko	1986	DSc tesis, $\text{R}_2\text{O-RO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$
Krivenko	1994	"Alkaline cements"
Fernández-Jiménez y Puertas	1997	"Alkali activated slag cements: Kinetic studies"
Roy	1999	"Opportunities and challenges of alkali-activated cements"
Palomo	1999	"Alkali-activated fly ash - a cement for the future"
Bakharev	2001	"Alkali-activated slag concrete"
Xu y van Deventer	2002	"Geopolymerization of multiple minerals"
Shi, Krivenko y Roy	2006	"Alkali activated cements and concrete"
Duxson et al.	2007	"Geopolymer technology: current state of the art"
van Deventer y Palomo	2007	Creación del comité técnico RILEM "Alkali activated Materials"
Davidovits	2008	"Geopolymer chemistry and applications"
Provis and Deventer	2009	"Geopolymer: structure, processing, properties and industrial applications"



Centrando la atención en las características de los métodos de activación alcalina propuestos por Glukhovsky y Davidovits, se puede observar claramente que las diferencias fundamentales existentes entre ambos métodos son, por una parte, la composición química de la materia prima, y por otra, la alcalinidad de la solución activante. De una forma simplificada, los conglomerantes activados alcalinamente pueden ser clasificados como:

- ✓ **Materiales ricos en  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :** este grupo está representado principalmente por la activación alcalina de las escorias de alto horno. Las soluciones alcalinas utilizadas para activar este tipo de materiales presentan normalmente bajas concentraciones. Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, los productos de reacción formados son fundamentalmente silicatos cálcicos hidratados (CSH).
- ✓ **Materiales ricos en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :** en este caso, las materias primas utilizadas en la activación alcalina son las cenizas volantes con bajo contenidos en CaO y el metacaolín. Al contrario de lo que ocurre en el caso de los materiales ricos en  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , para la activación de los aluminosilicatos es necesaria la utilización de soluciones muy concentradas. En este caso, los productos de reacción son estructuras amorfas de tipo gel (N-A-S-H), y algunas estructuras de tipo zeolítico.

El mecanismo general que describe el proceso de activación alcalina se adapta a los dos grupos diferenciados de conglomerantes activados alcalinamente. Este modelo fue propuesto por Glukhovsky en la década de 1950 [41], y puede ser dividido en tres etapas: (a) destrucción/coagulación; (b) coagulación/condensación; (c) condensación/cristalización. A continuación se describe cada una de estas etapas.

**a) Destrucción/coagulación:** esta primera etapa del proceso de activación alcalina se caracteriza por la disolución y/o ruptura de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si de la materia prima de origen silicoaluminoso, provocado por el incremento del pH en el medio acuoso. Xu y van Deventer [8,43] sugieren que se trata de una reacción química de hidratación, donde los iones hidroxilo hidrolizan la superficie de la fuente de silicoaluminato

(Al-Si) y se disuelve una pequeña parte de Al y Si para formar sus respectivos monómeros.

**b) Coagulación/condensación:** en esta segunda etapa los productos disgregados se acumulan, formando una estructura de coagulación en la que se producen los procesos de policondensación.

**c) Condensación/cristalización:** en esta etapa se genera el producto final de reacción. De esta manera, las partículas condensadas, así como el material silicoaluminoso sin reaccionar, precipitan para formar el conglomerante activado alcalinamente.

Basándose en el modelo propuesto por Glukhovsky y en los conocimientos existentes sobre la síntesis de zeolitas, se han propuesto otros modelos para describir el proceso de geopolimerización [11,44–48]. En el año 1994 Davidovits propuso un modelo para los conglomerantes formados a partir de MK, basándose en los resultados que obtuvo por DRX de la materia prima y en los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{31}\text{Al}$ ) de los compuestos formados. El investigador concluyó que la estructura geopolimérica está formada por una alternancia de átomos de Si y Al en los sitios tetraédricos pertenecientes a la estructura, y que el espacio formado entre estas estructuras es lo suficientemente grande para que los iones alcalinos ( $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$ ) puedan alojarse, logrando así el equilibrio de las cargas [49–51].

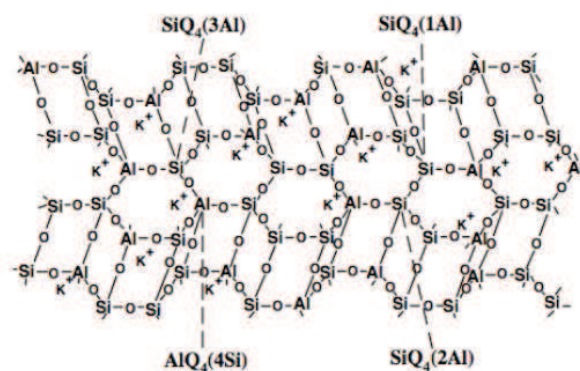


Figura 3.2. Estructura esquemática del conglomerante activado alcalinamente [51].

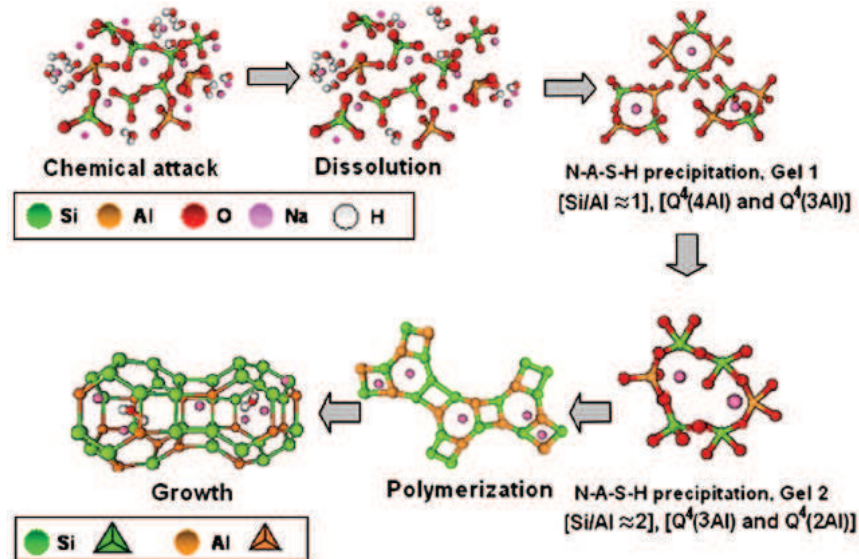


Figura 3.3. Modelo esquemático del proceso de geopolimerización del metacaolín [5].

En la Figura 3.3 se presenta otro modelo de geopolimerización para materiales silicoaluminosos propuesto por Duxson et al. [11]. Se puede observar cada una de las etapas del proceso de geopolimerización, destacando el proceso de destrucción del material silicoaluminoso para formar productos del tipo Si-O-Al que se acumulan y polimerizan para constituir los conglomerantes activados alcalinamente.

En otros trabajos desarrollados [48], se proponen modelos conceptuales en torno a los mecanismos de reacción que gobiernan el proceso de formación de los conglomerantes activados alcalinamente. Fernández-Jiménez et al. [47] plantean la formación de dos tipos de geles durante el proceso de activación alcalina, pero afirman que estas etapas de formación del gel están acopladas y ocurren simultáneamente. El gel 1 es un gel formado a tiempos muy cortos de reacción, donde su estructura está constituida por fases ricas en Al. En este gel, el Si tetraédrico está rodeado por cuatro aluminios tetraédricos (Q<sup>4</sup>(4Al)). Esto se debe a que los enlaces Al-O son más débiles que los Si-O, y por lo tanto, se disuelven más rápidamente que el silicio.

El gel 2 es una fase más rica en silicio, que se forma con el progreso de la reacción. En este caso, el elevado contenido de Si va a producir estructuras del tipo  $Q^4(3Al)$  y  $Q^4(2Al)$  [47,52].

En base a lo expuesto anteriormente, la activación alcalina puede ser entendida como una reacción inorgánica de poli-condensación y formación de precursores zeolíticos. Su estructura consiste en una red polimérica de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$  enlazados alternadamente a través de los átomos de oxígeno. El aluminio (III), al tener cuatro átomos de oxígeno en su esfera de coordinación, crea una carga negativa en su entorno, y por lo tanto la presencia de cationes, como  $K^+$  o  $Na^+$ , es esencial para mantener la neutralidad eléctrica en la estructura [49].

Por lo tanto, se puede afirmar que la formación de los conglomerantes activados alcalinamente depende de dos componentes principales: el activador alcalino y la materia prima de origen silicoaluminoso. A continuación se detalla cada uno de los componentes de la activación alcalina, a la vez que se muestran algunos de los factores que pueden influir en la formación de los conglomerantes activados alcalinamente.

### 3.3.2. ACTIVADORES ALCALINOS

Uno de los componentes de los conglomerantes activados alcalinamente son los activadores alcalinos. Normalmente suele tratarse de soluciones cáusticas o sales alcalinas que tienen la función de acelerar la solubilización de la materia prima, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura estable [53].

En 1980, Glukhovsky et al. clasifican los activadores alcalinos en seis grupos de acuerdo con su composición química [41]:

- ✓ disoluciones cáusticas:  $MOH$ ;
- ✓ sales de ácidos débiles:  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ ,  $MF$ ;
- ✓ silicatos:  $M_2O.nSiO_2$ ;
- ✓ aluminatos:  $M_2O.nAl_2O_3$ ;
- ✓ aluminosilicatos:  $M_2O.Al_2O_3.SiO_2$ ;
- ✓ sales de ácidos fuertes:  $M_2SO_4$ .

La elección del tipo de catión alcalino ( $M^+$ ) es un factor fundamental que afecta a todas las etapas del proceso de geopolimerización. Durante la etapa de síntesis el catión tiene un papel muy importante, ordenando las moléculas de agua y los silicatos solubles en el proceso de nucleación y formación de la estructura geopolimérica. En la etapa de policondensación, el catión es el responsable de la capacidad de policondensación y crecimiento de los precursores zeolíticos, que van a formar la estructura del conglomerante activado alcalinamente [54].

Según la bibliografía [54], se debe tener en cuenta que el tamaño de los iones de  $K^+$  (1,33Å) y  $Na^+$  (0,97 Å) son sustancialmente diferentes, obteniéndose una menor densidad de carga superficial para el caso del ion  $K^+$ . La diferencia de tamaño entre  $K^+$  y  $Na^+$  no solamente afecta la formación de la estructura desde el punto de vista físico, sino también desde el punto de vista químico y de hidratación ya que el ion  $K^+$  se asocia con más moléculas de agua cuando es comparado con el ion  $Na^+$ . Este efecto está en consonancia con las conclusiones obtenidas por McCormick y Bell [55], que afirman que el grado de condensación, es decir, la formación del gel está directamente relacionada con el tamaño del catión. Por lo tanto, se puede decir que los iones  $Na^+$  contribuyen con la disolución de la fuente de aluminosilicato y que los iones  $K^+$  están asociados a una mayor formación del gel.

Otro factor importante es la concentración del activador. Cuanto mayor es su concentración, mayor es la solubilidad de la materia prima, y en consecuencia, mayores son las resistencias mecánicas alcanzadas por el conglomerante formado. No obstante, Palomo et al. [12] reportan la existencia de una concentración óptima de activador, puesto que en uno de sus estudios para activar cenizas volantes la concentración de 12M produjo materiales de mayores resistencias mecánicas que materiales activados con 18M. Utilizando esta misma lógica, Barbosa et al. [56] afirman que las propiedades óptimas del geopolímero son alcanzadas cuando la concentración de sodio es suficiente para promover el balance de cargas por la sustitución del tetraedro de Si por Al, pero no debe existir exceso para que no se produzca carbonato de sodio por medio de la carbonatación atmosférica.

Habitualmente se utilizan como activador alcalino mezclas de silicatos solubles y soluciones alcalinas. La adición de los silicatos solubles afecta al grado de polimerización del compuesto formado, incrementando significativamente las propiedades mecánicas del conglomerante. El tiempo de fraguado también se ve influido por la utilización de silicatos solubles. Así, en los sistemas geopoliméricos, el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el que controla el fraguado de estos conglomerantes, y el aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  implica un incremento en el tiempo de fraguado [57–61].

### **3.3.3. MATERIA PRIMA**

En principio, la materia prima utilizada en el proceso de activación alcalina puede ser cualquier material inorgánico de origen silicoaluminoso que se presente en estado amorfo. Entre estos materiales se puede incluir residuos agrícolas y/o industriales, materiales naturales o productos de síntesis como es el caso del metacaolín.

La mayoría de las investigaciones sobre activación alcalina se centran en el estudio de las escorias de alto horno [62–67], cenizas volantes [48,68–71] y del metacaolín [8,72,73]. No obstante, la activación alcalina de minerales naturales [8,43,72,74], residuos de las minas de tungsteno [75–77], y residuos de construcción [78,79], entre otros, también han sido objeto de estudio en el ámbito de los conglomerantes activados alcalinamente.

Las propiedades finales de los conglomerantes activados alcalinamente dependen de forma directa de las características de las materias primas utilizadas en su preparación. Por lo tanto, dependiendo del contenido en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , del estado mineralógico del material y de la finura, se pueden conseguir conglomerantes de propiedades mejoradas [80–83]. En la Tabla 3.3 se puede apreciar la composición química de alguno de los materiales silicoaluminosos que vienen siendo comúnmente utilizados en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente.

**Tabla 3.3. Composición química habitual de las materias primas utilizadas en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente.**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Escoria	35,04	13,91	39,43	0,34	6,13	0,39	0,29
Ceniza volante	46,13	25,03	8,02	4,74	1,81	0,63	7,25
Metacaolín	49,85	36,34	0,00	0,00	0,15	0,00	0,57
Mine waste mud	53,48	16,66	0,00	0,62	1,27	7,65	12,33
Albita	70,90	17,00	0,31	9,75	0,04	0,43	0,07

Además de las distintas materias primas que vienen siendo empleadas en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente, cabe mencionar que diversos estudios hacen uso de pequeñas cantidades de hidróxido de calcio o incluso de cemento Pórtland en la preparación de dichos conglomerantes [80,84]. En estos casos, lo que se observa generalmente es un incremento en las propiedades mecánicas del conglomerante formado debido a la posible formación de geles de tipo CSH [85].

### 3.3.4. CONDICIONES DE CURADO

Además de las materias primas y de las soluciones alcalinas, las condiciones de curado juegan un papel muy importante en el proceso de activación alcalina. Según la bibliografía [52,56,86,87], el proceso de geopolimerización se desarrolla en función de la temperatura y del procedimiento de calentamiento utilizados. Para llevar a cabo el proceso de geopolimerización se necesitan aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, o unas 4 horas a 65°C, o bien pocos segundos utilizando técnicas de calentamiento de alta frecuencia [56].

Señalar, en este punto, que la geopolimerización presenta una mayor efectividad cuando las probetas son curadas en condiciones hidrotermales [88–93], ya que en caso contrario pueden darse procesos de carbonatación o fisuración por pérdida de agua, entre otras consecuencias. En este sentido cabe destacar que generalmente los materiales que poseen en su composición química elevados contenidos de calcio presentan una mayor facilidad para su proceso de fraguado, no necesitando elevadas temperaturas

de curado. El principal ejemplo de ello son los conglomerantes basados en escoria que son capaces de fraguar a temperatura ambiente [94].

### **3.3.5. DURABILIDAD**

La durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente es un tema bastante estudiado en los últimos años. La gran mayoría de los trabajos existentes muestran que los conglomerantes activados alcalinamente presentan innumerables ventajas en comparación con los conglomerantes a base de cemento Pórtland [87–89,92,93,95,96].

No obstante, Lloyd [97] advierte que la durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente no debe darse por hecho de forma sistemática. Según el autor, pocos estudios han examinado la durabilidad de los estos conglomerantes de una forma explícita.

Hasta la actualidad, la durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente está siendo estudiada mediante métodos acelerados. Los resultados muestran que, en general, los conglomerantes activados alcalinamente presentan muy buen comportamiento frente soluciones agresivas, como pueden ser: los sulfatos de magnesio o de sodio, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico [87–89,92,93,95,98]. Sin embargo, existe una carencia en lo que se refiere a estudios de durabilidad utilizando métodos no acelerados. Seguramente la limitación en este tipo de estudio se debe al corto periodo de tiempo de existencia de estos conglomerantes y a la disponibilidad de productos comerciales para su aplicación.

Asimismo, los principales problemas de durabilidad detectados hasta el presente momento en los conglomerantes activados alcalinamente fueron: retracción [99], carbonatación [100] y eflorescencias [101,102]. En este sentido, diversos estudios están siendo realizados con el objetivo de minimizar o incluso eliminar los posibles problemas de durabilidad enfrentados por los conglomerantes activados alcalinamente.



### 3.4. VITREOUS CALCIUM ALUMINOSILICATE (VCAS)

El *Vitreous Calcium aluminosilicate* (VCAS), como su propio nombre indica, es un material que presenta en su composición química básicamente CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> en estado vítreo. Se trata de un nuevo material puzolánico de elevada reactividad, adecuado para ser utilizado en conglomerantes a base de cemento Pórtland.

La tecnología del VCAS fue desarrollada en E.E.U.U, siendo presentada por primera vez a la industria del hormigón por Vitro Minerals en el año 2006. El material está patentado por Hemmings et al. en el año 2004 - “White Pozzolan Composition and Blended Cements Containing same” [97].

El VCAS es un material puzolánico blanco de elevada reactividad, producido a partir de residuos provenientes de la fabricación de las fibras de vidrio. Su utilización en morteros y hormigones reduciría los desechos destinados a los vertederos en aproximadamente 200.000 toneladas/año, además de contribuir a la disminución en el consumo de cemento Pórtland y, como consecuencia, al desarrollo sostenible.

En lo que se refiere a la composición química, el VCAS es un material con una composición ligeramente variable, presentando toda su sílice en estado amorfo y con bajos contenidos en álcalis. En la Tabla 3.4 se muestra la composición química del VCAS facilitada por la empresa Vitro Minerals.

**Tabla 3.4. Composición química del VCAS.**

Composición química del VCAS (%)			
SiO <sub>2</sub>	50-55	TiO <sub>2</sub>	< 1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-20	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 1	MnO	< 0,01
CaO	20-25	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-6
MgO	< 1	SO <sub>3</sub>	< 0,1
Na <sub>2</sub> O	< 1	Cl	< 0,01
K <sub>2</sub> O	< 0,2	PF	< 0,5

Fuente: [www.vitrominerals.com](http://www.vitrominerals.com)

Comparando la composición química del VCAS con otras adiciones minerales, se puede apreciar que el VCAS se presenta como un material con características intermedias entre las cenizas volantes tipo C y las cenizas volantes tipo F (clasificación establecida por la ASTM). En la Figura 3.4 se muestra un diagrama ternario ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), donde se clasifican las adiciones minerales comúnmente utilizadas en los conglomerantes cementantes y se señala la situación del VCAS.

Según datos obtenidos de su ficha técnica, el VCAS es una puzolana de elevada finura, pero con la gran ventaja de no demandar mucha agua en comparación con otras puzolanas de elevada reactividad, como pueden ser el metacaolín o el humo de sílice. Por lo tanto, el VCAS favorece la reología de los conglomerantes en estado fresco.

En lo que respecta a la resistencia mecánica, la actividad puzolánica del VCAS es comparable al humo de sílice y al metacaolín, siempre que se aplique la normativa ASTM C618 [33] y ASTM C1240 [103].

El VCAS supera la resistencia del mortero control antes de los 3 días de edad, lo que hace que el material sea considerado como una excelente elección para aplicaciones que necesitan elevada resistencia mecánica.

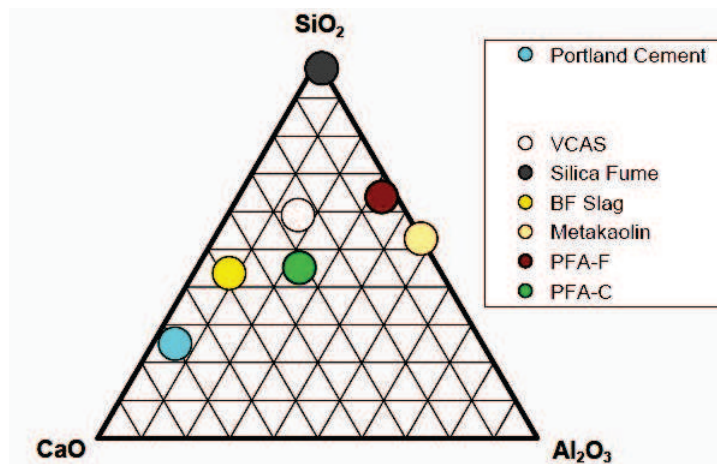


Figura 3.4. Diagrama ternario ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) de las puzolanas.

Fuente: [www.vitrominerals.com](http://www.vitrominerals.com).

Además de la mejora en la resistencia mecánica, la utilización del VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland disminuye la permeabilidad, reduce las eflorescencias y, consecuentemente, aumenta la durabilidad de los morteros y hormigones.

Como se puede observar, la literatura existente acerca del uso del VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland es muy limitada. Por esta razón este estudio pretende profundizar, en primer lugar, en los conocimientos relativos a la reactividad del VCAS con el cemento Pórtland. En segundo lugar, se realiza un estudio que valora la posibilidad de utilizar el VCAS como materia prima en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. Cabe destacar que el uso de dicho material en conglomerantes activados alcalinamente es un campo de investigación del cual, al inicio de la Tesis, no se había publicado nada.

### 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P.. Metha, Concrete in the Marine Environment, Taylor & Francis, 2007.
- [2] L. Soriano, Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [3] D. Martínez Velandia, Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: el humo de sílice y su estado de densificación., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
- [4] E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements, Cement and Concrete Research. 34 (2004) 1489–1498.
- [5] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cement and Concrete Research. 41 (2011) 750–763.

- [6] J. van Deventer, J. Provis, P. Duxson, D. Brice, Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials, *Waste and Biomass Valorization*. 1 (2010) 145–155.
- [7] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production--present and future, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 642–650.
- [8] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*. 59 (2000) 247–266.
- [9] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications.*, 2<sup>a</sup> edition, France, 2008.
- [10] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1315–1322.
- [11] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933.
- [12] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1323–1329.
- [13] Hewlett P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Arnold, 1998.
- [14] H.G. Van Oss, *Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data*, U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, 2005.
- [15] V. Glukhovskiy, *Ancient, modern and future cements.*, en: Kiev, 1994: pp. 1–8.

- 
- [16] F. Davidovits, J. Davidovits, Long-lasting roman cements and concretes., en: Saint Quentin, 1999: pp. 315–320.
- [17] L.M. Ordoñez, Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [18] S.K. Agarwal, Pozzolanic activity of various siliceous materials, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1735–1739.
- [19] N. Bouzoubaâ, M.H. Zhang, V.M. Malhotra, Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: compressive strength and resistance to the chloride-ion penetration of concrete, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1037–1046.
- [20] P. Chindapasirt, P. Kanchanda, A. Sathonsaowaphak, H.T. Cao, Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash, *Construction and Building Materials*. 21 (2007) 1356–1361.
- [21] G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, E. de M.R. Fairbairn, Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete, *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 110–115.
- [22] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1232-1243.
- [23] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 217–229.
- [24] G.J. Osborne, Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, *Cement and Concrete Composites*. 21 (1999) 11–21.
-

- [25] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1773–1779.
- [26] V.G. Papadakis, S. Tsimas, Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1525–1532.
- [27] V.G. Papadakis, S. Antiohos, S. Tsimas, Supplementary cementing materials in concrete: Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1533–1538.
- [28] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, Supplementary Cementing Materials and Other Additions, en: *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2002: pp. 293–353.
- [29] R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Applied Clay Science*. 43 (2009) 392–400.
- [30] E. Zornoza, P. Garcés, J. Payá, M.A. Climent, Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst, *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 126–139.
- [31] J. Duchesne, M.A. Be´rube´, Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products, *Advanced Cement Based Materials*. 2 (1995) 43–52.
- [32] V.M. Malhotra, P.. Metha, *Pozzolanic and cementitious materials.*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
- [33] ASTM C618-05, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, (2005).

- [34] A. Azevedo, Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes., tese de doutorado, Universidade do Minho, 2002.
- [35] O.I.B. Molina, La influencia de las cenizas volantes con sustituto parcial del cemento Pórtland en la durabilidad del hormigón, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2008.
- [36] Metha P.K, Monteiro P.J.M, Concreto: microestrutura, propriedades e materiais., IBRACON, São Paulo, 2008.
- [37] P.S.L. Souza, D.C.C. Dal Molin, Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1993–1998.
- [38] UNE-83481 EX, Adiciones al hormigón. Escorias granuladas molidas de alto horno. Recomendaciones de uso de las escorias granuladas molidas utilizadas en hormigones y morteros fabricados con cemento portland tipo I, (1996).
- [39] UNE-EN 197-1, Cemento. Parte I: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes., (2000).
- [40] H. Xu, J. Van Deventer, The geopolymerization of natural aluminosilicates., en: Saint Quentin, 1999: pp. 43–64.
- [41] C. Shi, P.. Krivenko, D.. Roy, *Alkali-activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis, 2006.
- [42] A.. Purdon, The action of alkalis on blast furnace slag, *J Soc Chem Ind.* (1940) 191–202.
- [43] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, *Minerals Engineering*. 15 (2002) 1131–1139.
- [44] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1204–1209.

- [45] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 3075–3085.
- [46] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology, *Chemical Engineering Research and Design*. 83 (2005) 853–860.
- [47] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials*. 91 (2006) 111–119.
- [48] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*. 493 (2009) 49–54.
- [49] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*. 2 (2000) 309–317.
- [50] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters*. 57 (2003) 1477–1482.
- [51] J. Davidovits, Geopolymer: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement., *Journal of Materials Education*. (1994) 91–139.
- [52] M.I.G. Lodeiro, Compatibilidad de geles cementantes C-S-H y N-A-S-H. Estudios en muestras reales y en polvos sintéticos., Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- [53] E. Rodríguez, Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante., Trabajo de Investigación, Universidad Politécnica de Valencia, 2009.



- [54] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38 (1999) 3932–3941.
- [55] A. v. McCormick, A.T. Bell, The Solution Chemistry of Zeolite Precursors, *Catalysis Reviews*. 31 (1989) 97–127.
- [56] V.F.F. Barbosa, Síntese e caracterização de polissialatos., Tese de doutorado, Instituto militar de engenharia - IME, 1999.
- [57] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Alkali-activated slag cements: Kinetic studies, *Cement and Concrete Research*. 27 (1997) 359–368.
- [58] J.E. Oh, P.J.M. Monteiro, S.S. Jun, S. Choi, S.M. Clark, The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 189–196.
- [59] C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags -- a review, *Resources, Conservation and Recycling*. 29 (2000) 195–207.
- [60] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, *Construction and Building Materials*. 24 (2010) 208–214.
- [61] C. Li, H. Sun, L. Li, A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 1341–1349.
- [62] T. Bakharev, Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1224–1232.
- [63] P. Chindapasirt, T. Chareerat, V. Sirivivatnanon, Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*. 29 (2007) 224–229.

- [64] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1984–1992.
- [65] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*. 32 (2010) 142–147.
- [66] S. Songpiriyakij, T. Kubprasit, C. Jaturapitakkul, P. Chindapasirt, Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer, *Construction and Building Materials*. 24 (2010) 236–240.
- [67] Sindhunata, J.L. Provis, G.C. Lukey, H. Xu, J.S.J. van Deventer, Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Environments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 2991–2999.
- [68] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai, K. Ikeda, Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate, *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (2008) 1231–1236.
- [69] C.K. Yip, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, *Cement and Concrete Composites*. 30 (2008) 979–985.
- [70] P. Duxson, G. Lukey, J. van Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 3044–3054.
- [71] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 292 (2007) 8–20.

- [72] D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezaniapour, Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste, *Construction and Building Materials*. 25 (2011) 2906-2910.
- [73] D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezaniapour, Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans, *Cement and Concrete Composites*. 33 (2011) 251–260.
- [74] R.I. Yousef, B. El-Eswed, M. Alshaaer, F. Khalili, H. Khoury, The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymers products, *Journal of Hazardous Materials*. 165 (2009) 379–387.
- [75] F. Pacheco-Torgal, J.P. Castro-Gomes, S. Jalali, Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1939–1949.
- [76] F. Pacheco-Torgal, J.P. Castro-Gomes, S. Jalali, Investigations of tungsten mine waste geopolymeric binder: Strength and microstructure, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 2212–2219.
- [77] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1201–1211.
- [78] C. Lampris, R. Lupo, C.R. Cheeseman, Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants, *Waste Management*. 29 (2009) 368–373.
- [79] J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, M.M. Tashima, A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement, *Materials Letters*. 74 (2012) 223–225.
- [80] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels, *Journal of the American Ceramic Society*. (2010).

- [81] X. Guo, H. Shi, L. Chen, W.A. Dick, Alkali-activated complex binders from class C fly ash and Ca-containing admixtures, *Journal of Hazardous Materials*. 173 (2010) 480–486.
- [82] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1688–1697.
- [83] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 554–564.
- [84] J. Davidovits, Geopolymers, *Journal of Thermal Analysis*. 37 (1991) 1633–1656.
- [85] J. Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs., en: Melbourne, 2002.
- [86] M. Criado, Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [87] A.T. Pinto, Sistemas ligantes obtenido por activação alcalina do metacaulino., tese de doutorado, 2004.
- [88] R. Lloyd, The durability of inorganic polymer cements., Doctoral thesis, University of Melbourne, 2008.
- [89] X. Song, Development and performance of class F fly ash based geopolymer concretes against sulphuric acid attack., Doctoral thesis, University of New South Wales, 2007.
- [90] P.-T. Fernando, J. Said, Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders, *Mater Struct*. 44 (2010) 487–498.

- [91] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 658–670.
- [92] T. Bakharev, Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1233–1246.
- [93] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, A. Palomo, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 3055–3065.
- [94] S. Kumar, R. Kumar, S. Mehrotra, Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer, *Journal of Materials Science*. 45 (2010) 607–615.
- [95] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 658–670.
- [96] J.M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J.A. González, A. Palomo, Corrosion resistance in activated fly ash mortars, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1210–1217.
- [97] R.T. Hemmings, R.D. Nelson, P.L. Graves, B.J. Cornelius, White pozzolan composition and blended cements containing same, U.S. Patent US 6,776,838 B2, 2004.
- [98] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 997–1004.
- [99] F. Collins, J.G. Sanjayan, Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 791–798.

- [100] M. Palacios, F. Puertas, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 3211–3221.
- [101] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan, *Cement and Concrete Composites*. 34 (2012) 25-33.
- [102] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding, Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?, *Construction and Building Materials*. 30 (2012) 400–405.
- [103] ASTM C1240-03, Standard Specification for Use of Silica Fume as a Mineral Admixture Used in Hydraulic- Cement Concrete, Mortar, and Grout Cementitious Mixtures, (2003).

## **Capítulo IV – Metodología Experimental**







## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el *Capítulo IV* de la presente *Tesis Doctoral* se describe detalladamente la metodología empleada para el desarrollo del trabajo experimental. En el primer apartado son presentados y caracterizados los materiales utilizados a lo largo del trabajo. A continuación, se muestran los equipos y los procedimientos empleados en los diferentes ensayos. Finalmente, se presenta un apartado sobre la estructura del programa experimental realizado en la tesis para lograr los objetivos planteados.

### 4.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

#### 4.1.1. CEMENTO PÓRTLAND

En el estudio de los conglomerantes a base de cemento Pórtland fueron utilizados dos tipos de cemento: CEM I-52,5R y BL I-52,5R, el primer suministrado por Lafarge Asland – España y el segundo por Cemex – España. La clasificación de estos cementos corresponde a la referida en la normativa UNE-EN 197-1 [1] y sus composiciones químicas se detallan en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Composición química de los cementos utilizados (%).**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.F
<b>CEM I-52,5R</b>	20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02
<b>BL I-52,5R</b>	21,95	4,64	0,28	66,91	0,96	3,02	0,23	n.d	1,96

P.F: pérdida al fuego

n.d: no determinado

#### 4.1.2. ÁRIDO

En la preparación de los morteros se utilizó una arena de origen silíceo, procedente de la empresa Caolines Lapiedra (Liria, Valencia - ES). La arena utilizada es similar a la arena normalizada CEN EN 196-1 citada en la UNE-EN 196-1 [1].

El árido utilizado presenta un porcentaje de humedad inferior al 0,1% y su distribución granulométrica es equivalente al especificado en la normativa, presentando un módulo de finura de 4,1 y una masa específica de 2680 kg/m<sup>3</sup>.

#### **4.1.3. ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE**

El aditivo superplastificante Melment L-240 utilizado en la preparación de los conglomerantes a base de cemento Pórtland fue suministrado por la empresa Degussa S.A.. El objetivo de su uso fue aumentar la plasticidad de las mezclas, sobre todo en la preparación de morteros con bajas relaciones agua/conglomerante y/o en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland con elevados porcentajes de sustitución de cemento Pórtland por la adición mineral.

Melment L-240 es un aditivo superplastificante a base de éter policarboxílico de color azul-grisáceo, con densidad de 1,19 g/cm<sup>3</sup> y pH comprendido entre 8-11. Su dosificación habitual está entre el 0,6-3,0% sobre el peso del cemento o del material conglomerante.

Cabe mencionar que dicho aditivo también fue utilizado en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente. No obstante, los resultados alcanzados no fueron satisfactorios debido, probablemente, a la baja estabilidad de estos aditivos en medios fuertemente alcalinos.

#### **4.1.4. AGUA DE AMASADO**

El agua de amasado utilizada en la preparación de las pastas y morteros producidos en esta investigación proviene de la red de distribución de agua potable de la Universidad Politécnica de Valencia – UPV, España. A continuación se presenta el análisis químico del agua utilizada (ver Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Análisis químico del agua de amasado.

Cloruro (mg/l)	Ca y Mg (en CaCO <sub>3</sub> , en mg/l)	Sulfatos (mg/l)	Conductividad a 20°C (μS/cm)	pH
93,0	480,0	298,0	9,4	7,9

Para los ensayos sobre la reactividad de los materiales puzolánicos a través de medidas de pH y conductividad eléctrica de suspensiones acuosas se utilizó agua desionizada.

#### 4.1.5. HIDRÓXIDO DE CALCIO

Se utilizó el hidróxido de calcio en la preparación de pastas de cal para evaluar la actividad puzolánica de la adición mineral. Asimismo, fue utilizado en la preparación de las suspensiones cal/puzolana, donde se evaluaron la reactividad de distintas adiciones minerales a través de las medidas de conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas saturadas de hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio utilizado fue suministrado por Panreac S.A., presentando un grado de pureza superior al 95%.

#### 4.1.6. MATERIALES PUZOLÁNICOS ALTERNATIVOS

Una selección de materiales puzolánicos como el humo de sílice densificado (HSD), el residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC), el metacaolín (MK) y dos cenizas de cáscara de arroz (CCA-RS y CCA-J) fueron utilizados en la presente *Tesis Doctoral* únicamente en el *Capítulo VI* para validar la nueva metodología propuesta y evaluar la actividad puzolánica de las adiciones minerales. Estos materiales fueron seleccionados debido a las características presentadas por los mismos, principalmente en lo que se refiere a la composición química y mineralogía. En la Tabla 4.3 se presentan las composiciones químicas de las puzolanas utilizadas.

**Tabla 4.3. Composición química de las puzolanas empleadas.**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	otros
CCA-RS	83,53	1,42	1,79	0,96	0,36	0,78	0,86	5,28	5,02
CCA-J	90,29	0,52	0,41	0,11	0,47	0,27	0,08	0,14	7,71
HSD	94,00	0,06	0,50	0,17	0,30	0,13	0,03	4,59	0,22
MK	51,60	41,30	0,09	0,23	0,16	0,40	4,64	0,60	0,98
FCC	46,06	47,47	0,11	0,30	0,17	0,02	0,58	0,49	4,80

Los materiales de origen silíceo, se diferencian principalmente por su mineralogía, presentándose desde materiales con características amorfas (CCA-RS y HSD) hasta materiales muy cristalinos (CCA-J) [2,3]. Cabe mencionar que la CCA-J es un material obtenido por la combustión no controlada de la cáscara de arroz en una nave [2]. Por otra parte, la CCA-RS es un material que fue producido en Brasil a través de un proceso de combustión no controlada, donde se alcanzan temperaturas de hasta 850°C [3].

Los materiales de origen silicoaluminoso, metacaolín y el catalizador de craqueo catalítico (FCC), han sido caracterizados en diversos trabajos realizados por el grupo de investigación [4,5], siendo considerados puzolanas de elevada reactividad y con comportamientos muy similares.

#### 4.1.7. HIDRÓXIDO DE SODIO Y POTASIO

En la preparación de las soluciones alcalinas para la producción de conglomerantes activados alcalinamente fueron utilizados pellets de hidróxido de sodio y de potasio, ambos distribuidos por la empresa Panreac S.A.. Según especificación del fabricante, el hidróxido de sodio presenta una pureza del orden del 98%. Por otra parte, el hidróxido de potasio presenta un grado de pureza del 85%, dato que se ha tenido en consideración en el momento de calcular las concentraciones necesarias para la preparación de las soluciones alcalinas.

#### 4.1.8. SILICATO DE SODIO

En la activación alcalina del VCAS fue utilizada, en determinadas mezclas como parte del activador alcalino, soluciones de silicato sódico. El silicato de sodio empleado fue suministrado por la empresa Merck. Dicho reactivo presenta 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%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 28%  $\text{SiO}_2$  y 64%  $\text{H}_2\text{O}$ , en masa. En este sentido cabe mencionar que el silicato de sodio utilizado presenta un  $M_s=3,5$  ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ). En algunos casos, fueron adicionados agua y/o pellets de hidróxido de sodio a la solución de silicato sódico con el objetivo de obtener soluciones con distintas relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

#### 4.1.9. OTROS REACTIVOS QUÍMICOS

En la Tabla 4.4 se muestran otros reactivos químicos utilizados durante el desarrollo de la presente *Tesis Doctoral*. En ella se indica la casa comercial que los distribuye.

**Tabla 4.4. Otros reactivos empleados en el desarrollo de la investigación.**

<b>Reactivo</b>	<b>Casa comercial</b>
Acetona	Guinama
Vaselina	Panreac
Silicona	Panreac

#### 4.2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los equipos y los procedimientos experimentales que fueron utilizados en el estudio para determinar la viabilidad de uso del VCAS en el ámbito de la construcción civil.

#### **4.2.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)**

La fluorescencia de rayos X fue utilizada para detectar de forma rápida la composición elemental de un material sólido. La técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X.

La radiación incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico.

Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones.

En la Figura 4.1 se presenta una foto del equipo de fluorescencia de rayos X empleado para en la determinación de la composición elemental de los cementos CEM I-52,5R, BL I-52,5R y del VCAS.



**Figura 4.1. Equipo de Fluorescencia de rayos X.**

#### 4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es bastante útil para identificar la mineralogía de los materiales puesto que cada sustancia cristalina genera una única figura de difracción. En el presente trabajo, esta técnica fue utilizada para caracterizar el VCAS y, también los compuestos formados durante el proceso de geopolimerización.

El ensayo consiste en medir la desviación que sufre un haz primario o monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra. Los ángulos de desviación están íntimamente relacionados con la distancia entre los planos de la red cristalina del material, siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Donde:

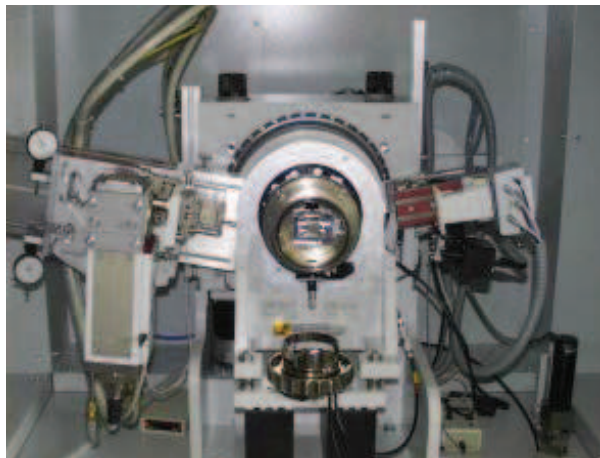
$n$  es un número entero (orden de reflexión);

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X;

$d$  es la distancia interplanar entre dos planos atómicos paralelos sucesivos en el cristal;

$\theta$  es el ángulo formado con el plano atómico entre el haz incidente y el reflejado.

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo RX Diffractometer Seifert TT 3003 (ver Figura 4.2). Se ha utilizado la radiación  $K\alpha$  de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación  $K\beta$  de Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40KV, respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo  $2\theta$  entre 5 y 60°, con un ángulo de paso de 0,02 y un tiempo de acumulación de 2 segundos.



**Figura 4.2. Equipo de Difracción de rayos X.**

#### **4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja tiene su principal campo de aplicación en la identificación de compuestos orgánicos, aunque también se puede utilizar para caracterizar materiales inorgánicos. El uso de FTIR en la química del cemento ha aumentado en los últimos años, siendo que su aplicación también fue extendida al campo de los conglomerantes activados alcalinamente. En el presente trabajo se ha utilizado FTIR para la caracterización de los compuestos activados alcalinamente.

Su principio de funcionamiento está basado en la absorción a nivel molecular de radiaciones en la zona del espectro infrarrojo que produce transiciones vibracionales y/o rotacionales de las moléculas. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [4].



El análisis por Infrarrojo se realizó en un espectrómetro Mattson Genesis II FTIR en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $400\text{cm}^{-1}$ . Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas de 7mm de diámetro con KBr de elevada pureza ( $>99\%$ ) mediante una prensa manual. Cabe destacar que el KBr no presenta ningún tipo de vibración y/o rotación en el espectro de  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ . Todas las muestras fueron previamente secadas en estufa durante 30min a  $60^{\circ}\text{C}$ . La relación muestra/KBr utilizada fue de aproximadamente 1:100. Los que datos obtenidos fueron analizados mediante el software WinFIRST.

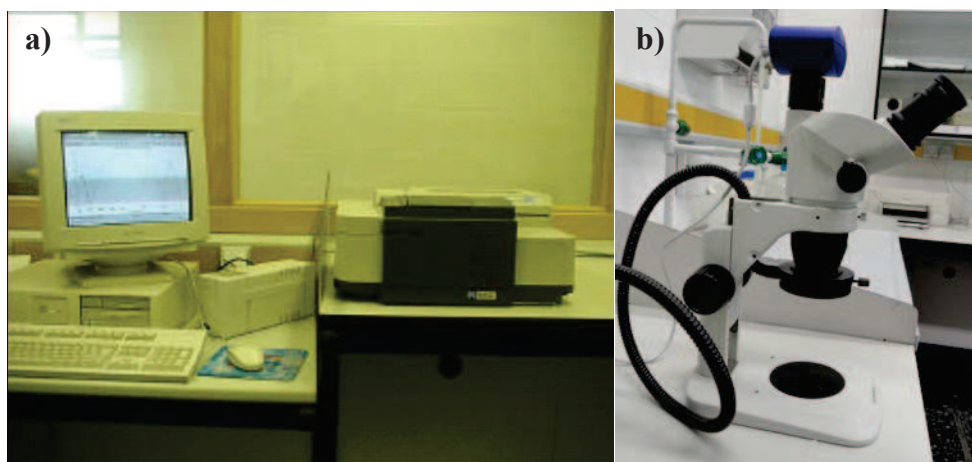


Figura 4.3. a) Equipo de Espectroscopia Infrarroja FTIR; b) microscopio óptico.

#### 4.2.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

La microscopia óptica fue utilizada para la obtención de imágenes de la sección transversal de morteros sometidos a ataque de las soluciones ácidas. El ensayo se realizó utilizando un microscopio Olympus SZ61 con aumentos comprendidos entre 0,67x y 4,5x (ver Figura 4.3b).

#### **4.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica instrumental que está siendo ampliamente aplicada en el ámbito de la química y ciencia de los materiales. Para el caso de los materiales construcción, esta técnica ayuda a caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos, así como visualizar posibles formaciones de estructuras cristalinas debido a las reacciones que pueden ocurrir en los procesos de hidratación de los conglomerantes.

Para obtener una imagen por microscopia electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo a una distancia establecida.

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopia de barrido de electrones y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones. En el presente trabajo se utilizó un equipo de microscopia JEOL JSM6300, aplicando a la muestra un voltaje de 20 KV para la obtención de imágenes (ver Figura 4.4).



**Figura 4.4. Equipo de microscopia electrónica.**

La microscopia electrónica de barrido fue utilizada en el análisis de la morfología de las partículas de VCAS, así como, en los estudios para la caracterizar los productos formados en las mezclas de cemento Pórtland y VCAS. Asimismo, los conglomerantes activados alcalinamente fueron caracterizados utilizando dicha técnica experimental.

Para la realización del ensayo, las muestras deben ser previamente metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realizó con oro, porque se obtienen imágenes más nítidas que con carbono.

El recubrimiento con oro se realizó utilizando el equipo BALTEC SCD 005. El tiempo de exposición de la muestra fue de 90 segundos, a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5mm. La presión a la que se realizó el proceso de recubrimiento fue de  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar. El microanálisis se realizó con un equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis. El programa de adquisición de rayos X fue X-Ray analysis y el programa para cuantificar el SEM Quant que utiliza el método ZAF. Finalmente, la adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Autobeam.

#### **4.2.6. ANÁLISIS DE PARTÍCULAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (ADL)**

El Análisis de Partículas por Difracción de Rayos Láser (ADL) es una técnica empleada para la determinación de la distribución del tamaño de partículas de un material, comúnmente denominada granulometría láser. La técnica consiste en que cuando un frente de luz monocromática incide sobre la partícula que va a ser analizada se produce la dispersión del frente de luz, siendo ésta captada por detectores ópticos. La información obtenida es procesada aplicando una serie de modelos ópticos, que consideran las partículas como esferas, obteniéndose así, la distribución del tamaño de partículas.

En la determinación de la distribución del tamaño de partículas fue utilizado el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments (ver Figura 4.5a). El equipo permite medir partículas en el rango de 0,02 a 2000 micras y tiene como principio de medición la dispersión de Fraunhofer y Mie. El equipo utilizado permite realizar medidas solamente en vía húmeda. El disolvente utilizado fue el agua desionizada. Además, el equipo cuenta con una fuente de ultrasonidos que puede ser utilizado para ayudar a dispersar las muestras.



**Figura 4.5. a) Equipo de granulometría Láser.**

Además de suministrar información sobre la distribución del tamaño de partículas y sobre el diámetro medio de las partículas, también se pueden

calcular, parámetros como el  $d(0,1)$ ,  $d(0,5)$  y  $d(0,9)$ . Estos parámetros representan el percentil por el cual, el 10%, 50% y 90% de las partículas, respectivamente, se encuentran por debajo del tamaño indicado.

#### 4.2.7. POROSIMETRÍA POR INTRUSIÓN DE MERCURIO

La porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica empleada para la cuantificación de la distribución de los poros en un sólido. La técnica consiste en que un líquido con elevada tensión superficial penetra en el sólido bajo presión. Admitiendo que los poros capilares presentan forma cilíndrica, la presión necesaria para la entrada del líquido es descrita por la ecuación de Washburn [6]. En este caso, la distribución de los poros es obtenida por el volumen de mercurio penetrado en la muestra a una determinada presión. Para las matrices a base de cemento Pórtland, se obtienen estructuras porosas similares a las observadas en la Figura 4.6. Un modo de clasificar la estructura porosa es de acuerdo con su tamaño:

- Poro gel ( $< 10\text{nm}$ );
- Capilares medios (entre  $10\text{-}50\text{nm}$ );
- Capilares grandes (entre  $50\text{nm}$  y  $1\mu\text{m}$ );
- Burbujas de aire ( $> 1\mu\text{m}$ ).

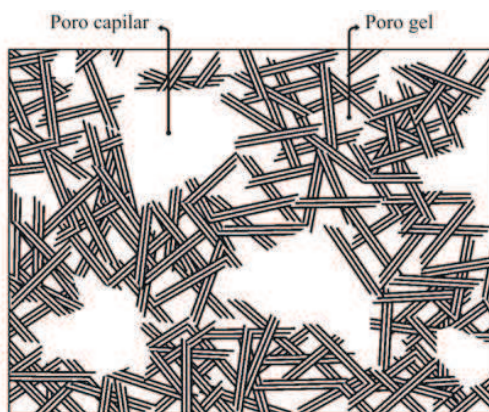


Figura 4.6. Descripción de la estructura porosa de una pasta de cemento hidratada.

Se evaluó la porosidad en muestras de mortero a través del análisis de porosimetría por intrusión de mercurio, la cual fue realizada en un porosímetro AutoPore IV 9500 de Micrometrics Instrument Corporation con un rango de presiones comprendido entre 13782Pa hasta 227.4MPa (ver Figura 4.7). Las muestras de mortero fueron evaluadas a una presión de hasta 0,21MPa en el puerto de baja presión, y de 227,4MPa en el puerto de alta presión.



**Figura 4.7. Porosímetro de intrusión de mercurio.**

#### **4.2.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental que se basa en la medida de la variación de masa que sufre un material en función de la variación de la temperatura, bajo una atmósfera controlada. La representación gráfica de la variación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [4].

La cuantificación de la actividad puzolánica de mezclas de cal/puzolana y cemento/puzolana puede ser realizada mediante esta técnica, ya que permite determinar la pérdida de masa producida, debida a las reacciones de deshidratación de los compuestos formados. Normalmente, las reacciones

de deshidratación que sufren las pastas de cemento/puzolana y las pastas de cal/puzolana son:

- $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\cong 550^\circ\text{C}$ );
- $\text{CSH} \rightarrow \text{CS} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\cong 120\text{-}150^\circ\text{C}$ );
- $\text{CAH} \rightarrow \text{CA} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\cong 150\text{-}240^\circ\text{C}$ );
- $\text{CASH} \rightarrow \text{CAS} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\cong 150\text{-}240^\circ\text{C}$ ).

Donde:

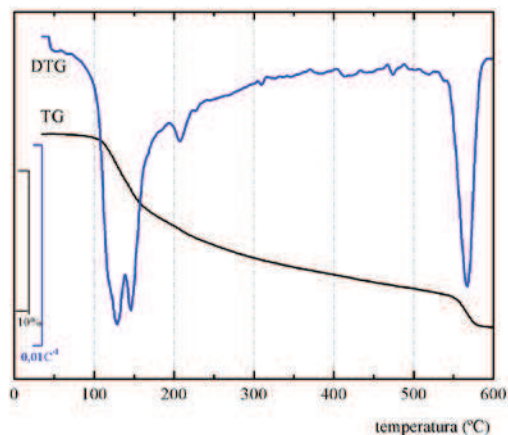
CSH son los silicatos cálcicos hidratados;

CAH son los aluminatos cálcicos hidratados;

CASH son los silicoaluminatos cálcicos hidratados.

En la curva TG se evalúa la variación de masa de la muestra en función de la temperatura, de modo que pueden ser producidas tanto pérdidas como ganancias de masa. Estas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen durante el experimento. La curva derivada termogravimétrica (DTG) muestra información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y del tiempo. Esta curva permite identificar con mayor facilidad las variaciones de masa, en especial cuando las pérdidas son muy pequeñas o también cuando existen procesos químicos con temperaturas muy próximas.

En la Figura 4.8 se puede ver un ejemplo de una curva termogravimétrica y de la curva derivada para una pasta de cemento. Claramente se observa la descomposición de los productos hidratados formados en la hidratación del cemento Pórtland. El pico situado a aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  corresponde a la descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Por otro lado, el pico centrado a  $150^\circ\text{C}$  se puede atribuir a la descomposición de los productos de hidratación CSH y de la etringita, y el hombro cercano a  $200^\circ\text{C}$  se refiere a la descomposición del CASH.



**Figura 4.8.** Curvas típicas TG y DTG para una pasta de cemento hidratada.

El equipo que se ha utilizado en este trabajo es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo (ver Figura 4.9), que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA).



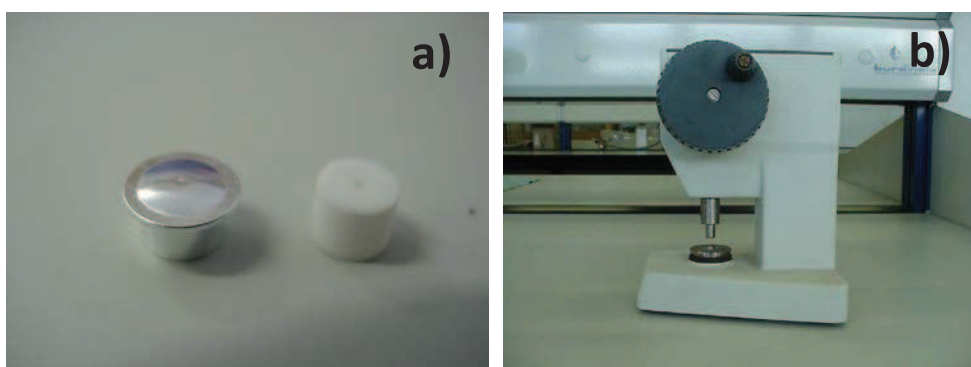
**Figura 4.9.** Equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de 0,1 $\mu$ g.



Para ser analizadas, las muestras se colocaban dentro de crisoles, que podían ser de aluminio o alúmina, dependiendo de las condiciones del ensayo. Para los ensayos realizados hasta 600°C se utilizaron crisoles de aluminio de 100µl con tapa sellable. Dicha tapa cuenta con un micro-orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa consecutivos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores.

Para las muestras analizadas hasta 1000°C de temperatura fueron utilizados crisoles de alúmina de 70µl. Este tipo de crisol posee una tapa que es solamente colocada sobre el crisol. En la Figura 4.10 se presentan los distintos tipos de crisoles utilizados, así como la máquina para sellar los crisoles de aluminio.



**Figura 4.10. a) Crisoles de aluminio de 100µL y de alúmina de 70µL; b) Prensa para sellar crisoles de aluminio.**

Las condiciones de ensayo aplicadas en este trabajo fueron las mismas, utilizadas por trabajos realizados anteriormente por el grupo de investigación [2,4,5,7,8] . Para identificar y cuantificar los procesos de deshidratación de los conglomerantes, el ensayo fue realizado en un intervalo de temperatura entre 35°C y 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (flujo de 75mL/min).

Para las muestras donde se quería comprobar posibles procesos de carbonatación de algunos componentes, el ensayo era realizado en un intervalo comprendido entre 35°C y 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de aire seco (flujo de 75mL/min).

Antes de ser ensayadas, las muestras deben de ser molidas en un mortero de ágata con acetona con el objetivo de detener los procesos de hidratación de la pasta. A continuación se filtra la muestra con el auxilio de una bomba de vacío, y se lleva la muestra a estufa durante 40min a 60°C. Para finalizar la etapa de preparación de las muestras, se tamiza la muestra en un tamiz de 80µm. El material pasante es la muestra que se utiliza en el análisis termogravimétrico.

#### **4.2.9. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y pH**

Las medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa fueron realizadas en dos etapas distintas de la tesis. En un primer momento, se realizaron para evaluar la reactividad puzolánica de distintas adiciones minerales. Por otro lado, dichas medidas también fueron utilizadas en los ensayos para determinar el avance de la reacción de geopolimerización. Mayores detalles sobre los procedimientos de ensayo utilizado en cada una de las etapas serán presentados en sus respectivos apartados.

Los equipos utilizados para tomar las medidas de pH y de conductividad eléctrica fueron un pHmetro Crison micropH2001 y un conductímetro Crison microCM2201. En la Figura 4.11 se muestran los equipos utilizados para medir pH y conductividad eléctrica.



Figura 4.11. Equipo para las medidas de pH y conductividad eléctrica.

#### 4.2.10. PREPARACIÓN DE LOS MORTEROS

La preparación de los morteros a base de cemento fue realizada siguiendo las indicaciones de la UNE-EN 196-1 [1]. En la referida normativa se indica el procedimiento de amasado, compactación, así como los utensilios necesarios para la preparación de los morteros. En la Figura 4.12 se muestran la amasadora utilizada así como el tipo de molde empleado en la preparación de los morteros. Cabe mencionar que la compactación de los morteros de cemento Pórtland fue realizada haciendo uso de una mesa compactadora (ver Figura 4.13).

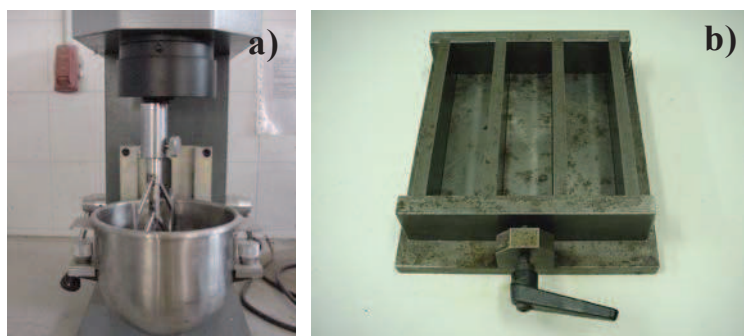
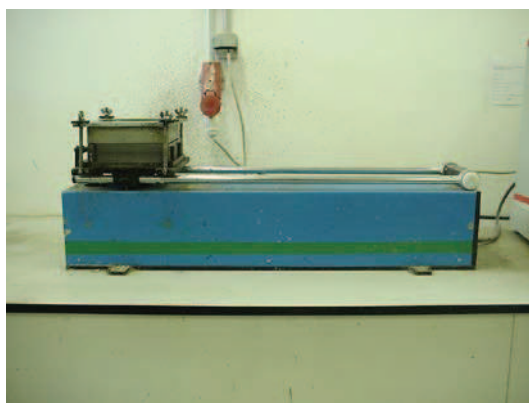


Figura 4.12. a) amasadora utilizada en la preparación de los morteros; b) molde de  $4 \times 4 \times 16 \text{cm}^3$ .

El proceso de desmoldeo de las probetas de cemento Pórtland se realizaba 24 horas después de la preparación de los morteros, siendo a continuación, inmersas en agua saturada con hidróxido de calcio y almacenadas en cámara húmeda a 20°C hasta la edad de ensayo. En algunos casos, el proceso de curado de las probetas fue diferente del habitual, siendo las condiciones empleadas comentadas en su respectivo apartado.



**Figura 4.13. Mesa compactadora.**

Para el caso de los morteros activados alcalinamente, el procedimiento de amasado, compactación y curado empleado fue distinto. El tiempo total de amasado fue de 7min, siendo inicialmente mezclados el activador alcalino y la materia prima durante 4 minutos. A continuación se añadía la arena. Todo el proceso se llevó a cabo en la velocidad lenta de la amasadora. Para el proceso de compactación fue utilizado una mesa vibratoria donde el molde era compactado durante aproximadamente 2min. En la Figura 4.14 se muestra la mesa vibratoria utilizada.

Después de compactado, los moldes eran recubiertos con un film plástico a modo de evitar cualquier tipo de problemas como evaporación de agua o carbonatación de las muestras. En seguida, los moldes eran llevados a un baño térmico donde se realizaba el curado de las probetas. Del mismo modo, cabe mencionar que el proceso descrito en este apartado fue utilizado de base en todos los ensayos, pero que en algunos casos se han realizado algunos cambios en el proceso.



Figura 4.14. Mesa vibratoria.

#### 4.2.11. MEDIDAS DE RESISTENCIAS MECÁNICAS

Las resistencias mecánicas de morteros fue realizada en probetas prismáticas de dimensiones de  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  de acuerdo con lo establecido en la UNE-EN 196-1 [1]. Cabe mencionar que para cada edad de rotura fueron ensayadas 3 probetas, obteniéndose 3 valores de resistencia a flexión y 6 valores de resistencia a compresión. A partir de estos datos fue calculado el promedio de dichos valores y el error es representado por la desviación estándar. En la Figura 4.15 se muestran los equipos utilizados para la realización de los ensayos de resistencia a flexión y compresión de morteros.



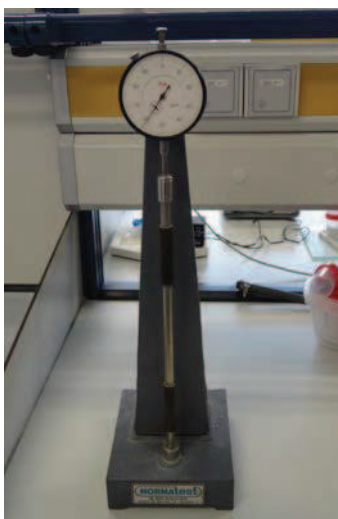
Figura 4.15. Prensas utilizadas en los ensayos: a) flexión; b) compresión.

#### **4.2.12. MEDIDAS DE RETRACCIÓN Y EXPANSIÓN**

Las medidas de retracción-expansión fueron realizadas para evaluar la estabilidad dimensional de los conglomerantes activados alcalinamente. El ensayo fue realizado siguiendo los procedimientos descritos en la UNE – 80112 [9] y UNE – 80113 [10]. Las probetas fueron preparadas siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 4.2.10.

En el ensayo fue realizada una pequeña modificación respecto a la normativa. Inicialmente, las probetas fueron envueltas en un film plástico para evitar pérdidas de agua y como consecuencia, evitar las retracciones debido a este fenómeno.

A partir de un tiempo determinado de ensayo, se ha retirado el film plástico de las probetas y se colocaron las probetas en un ambiente de humedad relativa del 60%. Eso contribuyó al proceso de evaporación de agua y consecuente retracción de las probetas. En la Figura 4.16 se muestra el reloj comparador utilizado en la medición de las probetas.



**Figura 4.16. Reloj comparador utilizado para medir la retracción-expansión de las probetas.**

### 4.3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este apartado muestra el programa experimental desarrollado durante la realización de la *Tesis Doctoral* con el reto de alcanzar los objetivos planteados en el *Capítulo II*. Como se puede observar, el desarrollo del trabajo fue dividido en tres partes:

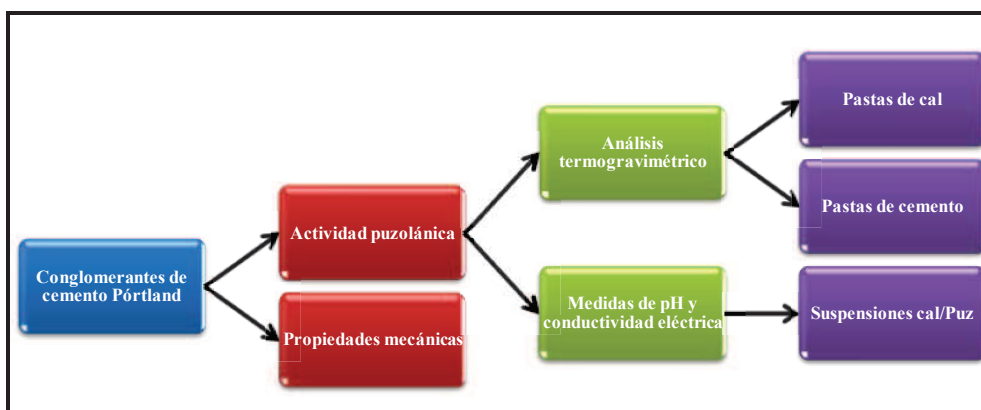
- ✓ *Parte I* - Caracterización física y química del VCAS
- ✓ *Parte II* - Conglomerantes a base de cemento Pórtland
- ✓ *Parte III* - Conglomerantes activados alcalinamente

En el apartado de caracterización física y química del VCAS (*Parte I*) fueron realizados diversos ensayos para la caracterización de dicho material a modo de comprobar las posibilidades de su utilización como adición mineral en la preparación de conglomerantes cementantes. Para ello, se ha dispuesto de técnicas instrumentales como la Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetría (TGA) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la *Parte II* de la tesis, se valora la posibilidad de uso del VCAS como adición mineral activa en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland. Para facilitar la comprensión y escritura del texto, la *Parte II* fue dividida en dos *Capítulos*, siendo el *Capítulo VI* referente a los estudios relativos a la actividad puzolánica del VCAS. Para ello, fueron realizados ensayos en pastas cal/VCAS y cemento/VCAS en distintas proporciones para diferentes edades de curado. Asimismo, se ha desarrollado una nueva metodología para evaluar la puzolanicidad de las adiciones minerales a través de medidas de pH y conductividad eléctrica de suspensiones cal/puzolana.

Por otro lado, en el *Capítulo VII* se evalúa la influencia del VCAS en las propiedades mecánicas de morteros a base de cemento Pórtland. Destacar que en este estudio fueron tenidas en cuenta diversas variables: porcentaje de VCAS, tiempo y temperatura de curado, relación agua/conglomerante, relación árido/conglomerante, etc. Los procedimientos de amasado, compactación y curado de los morteros fueron realizados siguiendo las recomendaciones establecidas en la normativa UNE 196-1 [1].

Como se puede observar, la Figura 4.17 representa un esquema de los ensayos realizados sobre el uso del VCAS en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland.



**Figura 4.17. Diagrama esquemático de los estudios realizados en los conglomerantes a base de cemento Pórtland (parte II).**

La *Parte III* de la Tesis Doctoral muestra un amplio estudio sobre la utilización del VCAS como fuente de aluminosilicato en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. Cabe mencionar que éstos son los primeros estudios realizados sobre el uso de dicho material en la producción de conglomerantes activados alcalinamente. La Figura 4.18 presenta un diagrama donde se resumen los estudios realizados sobre la activación alcalina de conglomerantes basados en VCAS.

La activación alcalina del VCAS a través de hidróxidos alcalinos es analizada en el *Capítulo VIII* de la presente tesis. En este caso, diferentes concentraciones de NaOH y KOH fueron utilizadas para observar la influencia de la concentración y tipo de activador en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente.

En el *Capítulo IX* se analiza la influencia del silicato soluble en las propiedades de los conglomerantes activados alcalinamente. Según la bibliografía consultada, la incorporación de silicatos solubles mejora significativamente las propiedades mecánicas de los conglomerantes



activados alcalinamente. En este caso, se ha podido entender y avanzar un poco más sobre el proceso de geopolimerización.



**Figura 4.18.** Esquema del programa experimental utilizado en el estudio de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.

El *Capítulo X* presenta un estudio sobre las condiciones de curado de los conglomerantes activados alcalinamente. Para ello, se analizaron variables como el tiempo y la temperatura de curado. A partir de este estudio se han definido las condiciones ideales para el curado de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Además, se presenta un apartado sobre la preparación de conglomerantes activados alcalinamente con elevadas resistencias mecánicas.

Asimismo, en el *Capítulo XI* de la presente tesis doctoral se presenta la activación alcalina de los conglomerantes basados en VCAS curados a temperatura ambiente. Cabe mencionar que la capacidad de fraguar y endurecer a temperatura ambiente depende de la solución alcalina utilizada en la preparación del conglomerante.

Por último, en el *Capítulo XII* se muestra un estudio sobre la durabilidad de los conglomerantes basados en VCAS. En este caso, se realizaron ensayos de retracción, y también de ataques químicos mediante soluciones de HCl 0,1M y NH<sub>4</sub>Cl 1,0M. Cabe destacar que estos estudios fueron realizados

comparando los morteros de cemento Pórtland con los morteros fabricados con conglomerantes activados alcalinamente.

#### **4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] UNE-EN 196-1, Método de ensayos de cemento. Parte I: Determinación de resistencias mecánicas, (2005).
- [2] L.M. Ordoñez, Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [3] M.M. Tashima, Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Pórtland., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2006.
- [4] L. Soriano, Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [5] S. Velásquez, Aplicaciones del catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- [6] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd ed., Thomas Telford, 1997.
- [7] M.M. Tashima, Nuevas aportaciones al estudio de la ceniza de cáscara de arroz como material puzolánico., Trabajo de Investigación, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [8] D. Martínez Velandia, Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: el humo de sílice y su estado de densificación., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

- [9] UNE - 80112, Métodos de ensayos de cementos - Ensayos físicos: Determinación de la retracción de secado y del hichamiento en agua, (1989).
- [10] UNE - 80113, Métodos de ensayos de cementos - Ensayos físicos Determinación de la expansión en autoclave, (1986).



## **Parte I – Caracterización del VCAS**





## **Capítulo V – Caracterización Física y Química del VCAS**







## 5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL VCAS

Para la caracterización del VCAS fueron empleadas técnicas instrumentales, tales como: Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), granulometría por difracción láser (ADL), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Con la ayuda de estas técnicas fue posible determinar la morfología y mineralogía del VCAS, así como su composición química. Los procedimientos empleados para la caracterización del VCAS han sido descritos en el *Capítulo IV* de la presente *Tesis Doctoral*.

### 5.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) fue utilizada para determinar la composición química, en forma de óxidos, del VCAS (ver Tabla 5.1). Se puede observar que el material en estudio presenta un elevado contenido en SiO<sub>2</sub> (57,90%), lo que genera una buena expectativa para su aplicación como adición mineral activa en conglomerantes a base de cemento Pórtland. Además, se aprecia un porcentaje considerable (12,92%) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que también puede contribuir de forma positiva con la formación de nuevos productos hidratados.

Otro factor importante en la composición química del VCAS es la presencia de CaO en un porcentaje elevado (23,51%). Esto hace pensar que el material podría presentar un cierto carácter hidráulico, ya que materiales con elevados contenidos en CaO suelen ser clasificados como adiciones hidráulicas (ver *Capítulo III*- apartado 3.2.2.2).

**Tabla 5.1. Composición química del VCAS (%).**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	otros
57,9	12,92	23,51	0,74	2,88	0,13	0,47	0,25	1,20

Para averiguar ese posible carácter hidráulico del material se prepararon pastas de VCAS y agua con el fin de observar si la mezcla presentaba algún tipo de reacción y de endurecimiento.

Los resultados mostraron que no se produce ningún tipo de reacción en este sentido, hecho que se ve sustentado por los autores Neithalath et al. [1], que afirman que el VCAS no presenta carácter hidráulico, puesto que en un estudio realizado por análisis termogravimétrico no se observó la formación de productos hidratados, ni tampoco la presencia del hidróxido de calcio en mezclas de VCAS/agua.

Todo ello lleva a concluir que el calcio presente en el VCAS se encuentra combinado con otros elementos, no estando disponible, en la forma de CaO libre, para la formación de hidróxido de calcio.

En base al elevado contenido de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  (cerca al 95%) que posee el VCAS y, consultada la literatura sobre materiales silicoaluminosos para obtener conglomerantes activados alcalinamente [2,3], se planteó como una segunda línea de investigación el empleo del VCAS como materia prima en la preparación de este tipo de conglomerante.

## **5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

El estudio por Difracción de Rayos X (DRX) proporciona información sobre la mineralogía del material. En la Figura 5.1 se puede apreciar el difractograma de rayos X del VCAS.

En el difractograma de rayos X del VCAS se observa una desviación en la línea base entre  $2\theta = 15-35^\circ$ , que suele ser característica de materiales vítreos o amorfos. Además, el difractograma presenta un elevado ruido de fondo e intensidad muy baja, propio igualmente de materiales amorfos. Ese carácter amorfo presentado por el VCAS es un indicio positivo de la posible reactividad puzolánica/hidráulica del material, carácter que se intentará constatar y evaluar en los estudios posteriores realizados con este material.

No obstante alrededor de  $2\theta \cong 25^\circ$ , se detecta un pico, atribuible a la presencia del cuarzo (Q) en la composición del VCAS. Cabe mencionar que la baja intensidad de dicho pico indica que la presencia de este mineral francamente minoritaria.

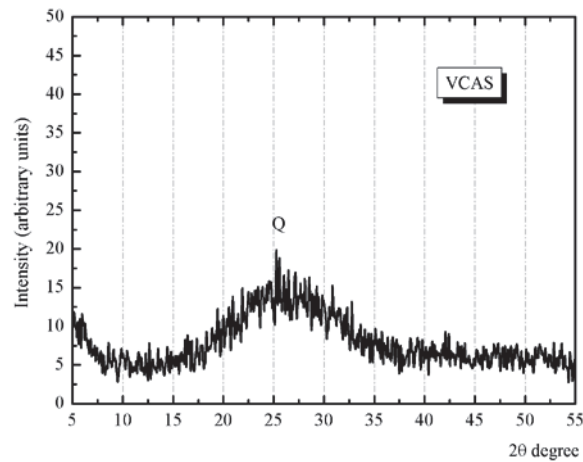
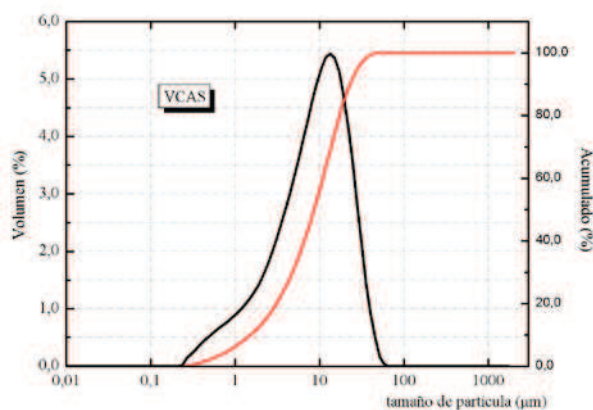


Figura 5.1. Difractograma de rayos X del VCAS.

### 5.3. ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULAS POR DIFRACCIÓN LÁSER (ADL)

El análisis granulométrico por difracción de rayos láser proporciona información sobre la distribución granulométrica del material. En la Figura 5.2 se observa que el VCAS presenta una distribución unimodal, encontrándose el 100% de sus partículas en el intervalo entre  $0,2\mu\text{m}$  y  $100\mu\text{m}$ .



**Figura 5.2. Distribución granulométrica del VCAS.**

En la Tabla 5.2 se recogen los valores de diámetro medio de la muestra y también los percentiles  $d(0,1)$ ,  $d(0,5)$  y  $d(0,9)$ , fundamentales a la hora de caracterizar una adición mineral.

Como se puede observar, el VCAS presenta un diámetro medio de aproximadamente  $12\mu\text{m}$ . Por otra parte, el 90% de sus partículas están por debajo de  $26\mu\text{m}$  y el 50% presentan un diámetro inferior a  $10\mu\text{m}$ . Todo ello lo convierte en un material de gran finura, adecuado para ser utilizado directamente, sin tratamiento previo, como adición mineral activa en morteros y hormigones.

Según el distribuidor del VCAS, aunque el material presente una elevada finura, éste muestra un bajo consumo de agua en comparación con adiciones minerales comúnmente utilizadas en la producción de morteros y hormigones, como pueden ser el humo de sílice o el metacaolín.

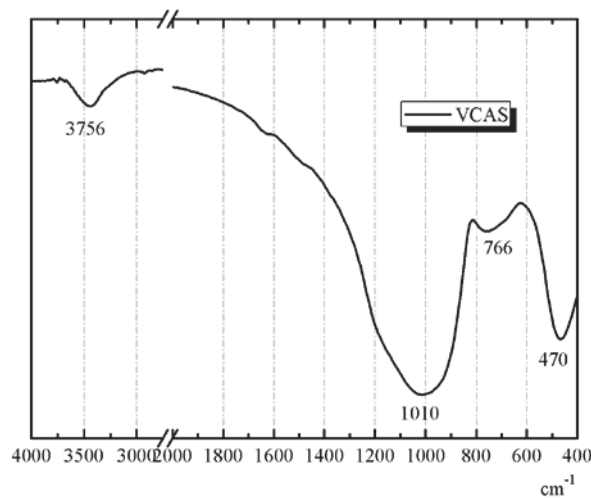
Estudios previos realizados por Hossain et al. [4] muestran que el uso del VCAS en la producción de hormigones provoca un incremento en la trabajabilidad de los mismos, hasta tal punto que, probablemente, se podría llegar a reducir la relación agua/conglomerante cuando se utiliza el VCAS como adición mineral activa al hormigón.

**Tabla 5.2. Principales parámetros granulométricos del VCAS.**

$d_{\text{medio}} (\mu\text{m})$	$d_{(0,1)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,5)} (\mu\text{m})$	$d_{(0,9)} (\mu\text{m})$
12,32	1,72	9,74	25,94

#### 5.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Generalmente los materiales de origen silicoaluminoso, como pueden ser el metacaolín o las cenizas volantes, presentan dos bandas muy características en el espectro de IR. Una banda a  $1010\text{cm}^{-1}$  asociada a vibraciones de tensión asimétricas, correspondiente a enlaces de tipo Si-O-Si y Si-O-Al y una segunda banda centrada en  $460\text{cm}^{-1}$ , característica de vibraciones debido a deformaciones de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al.



**Figura 5.3. Espectro FTIR del VCAS.**

En la Figura 5.3 se puede observar el espectro de IR del VCAS en estudio. En este gráfico se aprecia, además de las bandas características de materiales silicoaluminosos ( $1010$  y  $470\text{ cm}^{-1}$ ), otras dos bandas definidas alrededor de  $3700\text{cm}^{-1}$  y de  $760\text{cm}^{-1}$ .

La banda correspondiente a  $3700\text{cm}^{-1}$  puede ser asociada a las vibraciones de valencia  $\text{OH}^-$ , tanto asimétrica como simétrica. Por otro lado, la banda alrededor de  $760\text{cm}^{-1}$  se debe a las tensiones simétricas entre los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al presentes en la estructura del VCAS.

### 5.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue utilizada para averiguar la forma, el aspecto y la textura presentados por el VCAS. En la Figura 5.4 se recogen algunas micrografías del VCAS adquiridas a distintos aumentos.

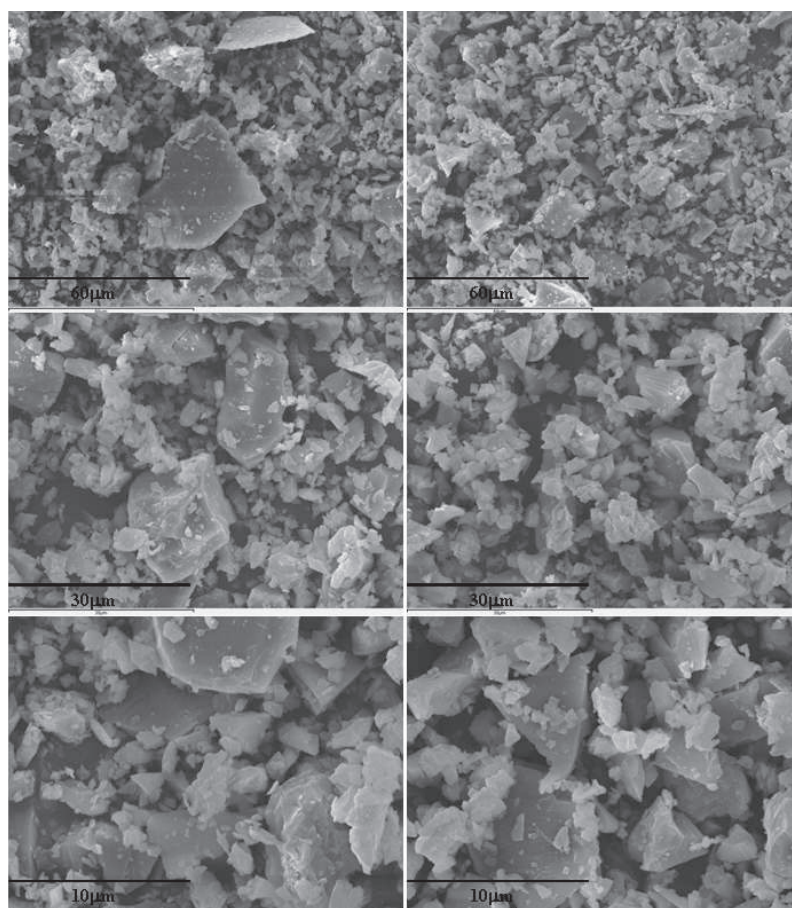


Figura 5.4. Morfología de las partículas del VCAS.

Como se puede observar en las micrografías presentadas (ver Figura 5.4), el VCAS posee un aspecto muy irregular. Se trata de partículas con una estructura densa, con textura lisa y extremidades puntiagudas. Probablemente, esta estructura bastante densa y poco porosa es la que hace posible que el VCAS mejore la trabajabilidad de los morteros y hormigones.

## 5.6. BLANCURA

Como se ha comentado en el *Capítulo III*, el VCAS presenta una coloración blanquecina. Esta característica resulta de gran interés de cara a su potencial utilización en la producción de morteros y hormigones blancos, ya que son muy pocas las adiciones minerales que presentan esta propiedad. No obstante, para su aplicación en este campo deben tenerse en cuenta los parámetros exigidos por la normativa correspondiente, en este caso la UNE – 80117 [5].

Con el objetivo de evaluar la influencia del VCAS en los conglomerantes a base de cemento blanco, se realizó un estudio colorimétrico a la muestra de VCAS y a un cemento blanco BL I - 52,5R de la empresa CEMEX. Cabe mencionar que según la normativa UNE – 80117 [5], un cemento será tanto más blanco cuanto  $L^*$  (luminosidad) se aproxime a 100 y  $a^*$  y  $b^*$  (en valor absoluto) se acerquen a cero. Estos parámetros expresan el color en coordenadas CIELAB (ver Figura 5.5).

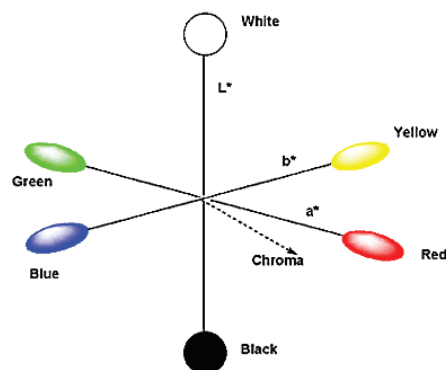


Figura 5.5. Ejes de coordenadas CIELAB [6].

En la Tabla 5.3 se recogen los resultados obtenidos expresados en coordenadas CIELAB para el VCAS y para el BL I-52,5R. Como se puede observar, el VCAS presenta un valor de luminosidad ligeramente inferior al cemento blanco, pero muy superior al índice de blancura mínimo de 85 que exige la norma de cementos blancos UNE – 80305 [7].

**Tabla 5.3. Parámetros colorimétricos según las coordenadas CIELAB**

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>BL-I 52,5R</b>	93,06	-0,97	2,79
<b>VCAS</b>	89,72	-0,43	0,67

Cuando se compara el resto de parámetros CIELAB, se verifica que, tanto para el cemento blanco como para el VCAS, el parámetro  $b^*$  es positivo, es decir, el color se desvía ligeramente hacia el amarillo, y el parámetro  $a^*$  presenta una tendencia a valores negativos, es decir, el color tiende hacia el verde. Posteriormente, se realizaron mezclas en seco de cemento blanco y VCAS en diferentes porcentajes para analizar la influencia del VCAS en la blancura de las muestras de cemento adicionado. Se emplearon porcentajes del 10%, 20% y 30% de VCAS en sustitución al cemento blanco, presentándose los resultados de estas mezclas en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4. Coordenadas CIELAB para mezclas de cemento blanco y VCAS.**

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>BL-I 52,5R</b>	93,06	-0,97	2,79
<b>10% VCAS</b>	92,74	-0,89	2,57
<b>20% VCAS</b>	92,25	-0,82	2,37
<b>30% VCAS</b>	92,06	-0,75	2,20

Al realizar las sustituciones de VCAS por cemento blanco, en distintos porcentajes, se obtienen valores de luminosidad superiores a 90. Estos resultados confirman que el VCAS podría ser utilizado como sustitución del cemento blanco, ya que las mezclas presentan valores de luminosidad muy similares al cemento blanco de partida y en todos los casos superiores al valor de 85 exigido por la normativa española.



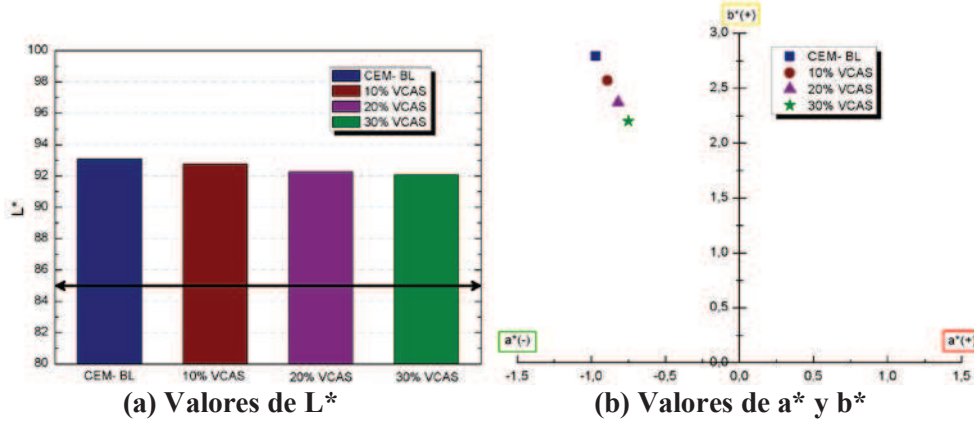


Figura 5.6. Parámetros CIELAB para las mezclas de BL I-52,5R y VCAS.

La sustitución de cemento blanco por VCAS modifica muy ligeramente los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ . Se puede observar una reducción en el parámetro  $b^*$  y un incremento en el parámetro  $a^*$ . Estas modificaciones contribuyen a que la mezcla se acerque cada vez más al color blanco, siempre y cuando la luminosidad (parámetro  $L^*$ ) se mantenga superior a 85 (ver Figura 5.6). Por otra parte, se observa claramente que la modificación en estos parámetros es directamente proporcional al porcentaje de sustitución de VCAS.

### 5.7. OTRAS PROPIEDADES

A continuación se presentan algunas propiedades físicas del VCAS facilitadas por el distribuidor del producto.

Tabla 5.5. Características físicas del VCAS.

masa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	área superficial específica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dureza (Mohs)
2,6	6000	1200	5,5

Fuente: [www.vitrominerals.com](http://www.vitrominerals.com).

De acuerdo con la Tabla 5.5, el VCAS presenta una elevada superficie específica, lo que indica que se trata de un material de apreciable finura y con buenas posibilidades para ser utilizado como adición mineral activa. Su

masa específica es muy similar a la de otras adiciones minerales comúnmente utilizadas, como puede ser el caso de las cenizas volantes. Además, se trata de un material con una dureza y un punto de fusión elevados.

### **5.8. CONCLUSIONES**

Por medio de la caracterización del VCAS se ha podido conocer con mayor profundidad las propiedades físicas, químicas, morfológicas y mineralógicas del material. A partir de estos resultados se puede concluir que:

- ✓ Por FRX se detecta la presencia de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en cantidades importantes (alrededor de 70%). Cabe recordar que son estos óxidos los que reaccionan con la portlandita para formar compuestos cementantes (reacción puzolánica). Además, el porcentaje de CaO es superior al 20%,
- ✓ Por DRX se ha observado que el VCAS presenta una estructura amorfa caracterizada por una importante desviación de la línea base. Se ha encontrado la presencia de cuarzo en la muestra debido a la presencia de un pico centrado en  $25^\circ$ .
- ✓ El análisis granulométrico muestra que las partículas presentan un diámetro medio de  $12,32\mu\text{m}$ , lo que lo convierte en un material apropiado para ser utilizado en conglomerantes cementantes.
- ✓ Por microscopía electrónica se observa que el VCAS presenta partículas bastante irregulares, una estructura densa, textura lisa y extremidades puntiagudas.
- ✓ El estudio de blancura ha permitido comprobar que el VCAS es una adición mineral que presenta la particularidad de poder ser aplicada en la producción de cementos, morteros y hormigones blancos, ya que cumple con los requisitos mínimos exigidos por la normativa española para cementos blancos.

### 5.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Neithalath, J. Persun, A. Hossain, Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume, *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 473–481.
- [2] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*. 59 (2000) 247–266.
- [3] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1261–1277.
- [4] A. Hossain, S.A. Shirazi, Properties of concrete containing vitreous calcium aluminosilicate pozzolan, *Journal of the transportation research board*. (2008) 32–38.
- [5] UNE - 80117, Método de ensayos de cementos - ensayos físicos: determinación del color en cementos blancos, (2001).
- [6] L. Soriano, Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [7] UNE - 80305, Cementos blancos, (2001).



## **Parte II – Conglomerantes a base de cemento Pórtland**





## **Capítulo VI - Actividad Puzolánica del VCAS**







## 6. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DEL VCAS

### 6.1. ASPECTOS GENERALES

Para evaluar la viabilidad de uso de una adición mineral activa en la producción de morteros y hormigones, resulta fundamental estudiar la actividad puzolánica de la misma. La *actividad puzolánica* puede ser entendida como la capacidad de una adición mineral de reaccionar con el hidróxido de calcio, para formar compuestos cementantes similares a los generados durante la hidratación del cemento Pórtland.

Actualmente, se pueden emplear diversos métodos para evaluar la actividad puzolánica de un material. El conjunto de informaciones obtenidas mediante distintas técnicas instrumentales puede proporcionar información valiosa para la comprensión de algunas propiedades, especialmente en lo que se refiere a la cinética de reacción de las adiciones minerales. En este apartado se presentan los resultados del estudio acerca de la actividad puzolánica del VCAS. El estudio buscó evaluar la capacidad de fijación de cal y formación de hidratos por parte del VCAS, aplicando para ello distintas técnicas instrumentales.

En un primer momento se recurrió a la termogravimetría como técnica instrumental para cuantificar la fijación de cal, por ser empleada habitualmente en este tipo de análisis [1,2]. Como método alternativo al análisis termogravimétrico, se propuso una nueva metodología consistente en la monitorización de las medidas de conductividad eléctrica y pH de suspensiones acuosas cal/puzolana. Se trata de un método relativamente sencillo donde se tuvieron en consideración variables como la proporción cal/puzolana y la temperatura del ensayo. Cabe mencionar que algunos resultados preliminares han sido presentados por Tashima et al. [3], comprobando la fiabilidad del método desarrollado.

## **6.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

La termogravimetría es una técnica instrumental que mide los cambios de masa, es decir, ganancias o pérdidas de masa, en función de la variación de la temperatura. Cuando se hace referencia a la química del cemento hidratado, las pérdidas de masa suelen ser debidas a la deshidratación de los productos formados por la reacción del cemento Pórtland con el agua. A partir de esta evidencia se puede extrapolar el proceso y cuantificar la reacción puzolánica, evaluando la cantidad de hidróxido de calcio fijado por la adición mineral en estudio. Para ello, se pueden preparar tanto pastas de cemento/puzolana como pastas de cal/puzolana.

Para la realización del ensayo de termogravimetría los parámetros adoptados en esta investigación fueron los siguientes:

- Intervalo de calentamiento: 35 – 600°C;
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min;
- Crisol de aluminio de 100µL sellable con orificio en la tapa para crear una atmósfera autogenerada;
- Atmósfera inerte de N<sub>2</sub> seco;
- Flujo de N<sub>2</sub> de 75mL/min;
- Cantidad de muestra 40mg.

### **6.2.1. PASTAS DE CAL**

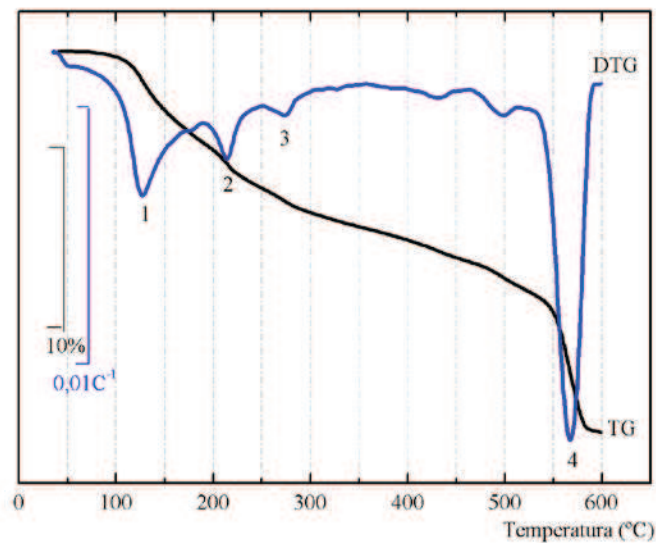
Como se mencionó anteriormente, la reacción puzolánica es un proceso por el cual la adición mineral reacciona con la cal (por ejemplo, con la liberada durante la hidratación del cemento Pórtland) para formar productos hidratados similares a los generados en la hidratación del cemento. Para facilitar el estudio de la reacción puzolánica también suelen prepararse mezclas de hidróxido de calcio y adición mineral.

Para este tipo de mezcla, todos los productos formados son originados por la reacción puzolánica, puesto que el hidróxido de calcio no es capaz de reaccionar por sí solo para formar productos cementantes, como es el caso del cemento Pórtland.

De una forma simplificada, la mezcla del hidróxido de calcio con una adición mineral activa, en presencia de agua, puede generar las siguientes reacciones (el conjunto representa la reacción puzolánica):



Donde S, A, AS, CH y H representan sílice, alúmina, sílice-alúmina, hidróxido de calcio y agua, respectivamente. Los productos de reacción formados, silicato cálcico hidratado (CSH), aluminato cálcico hidratado (CAH) y silicoaluminato cálcico hidratado (CASH), son los responsables de la resistencia del compuesto formado.



**Figura 6.1. Curvas TG y DTG para pasta de cal:VCAS con relación 2:1 a 91 días de curado.**

En este sentido, se han fabricado pastas cal:VCAS 2:1 y se han analizado por termogravimetría dichas pastas para distintos tiempos de curado. En la Figura 6.1 se representa, a modo de ejemplo, el resultado del ensayo de análisis termogravimétrico para la pasta cal:VCAS con relación 2:1 en masa, a la edad de 91 días de curado a 20°C.

En la Figura 6.1 se observa la presencia de dos curvas: TG y DTG. La curva TG muestra una pérdida de masa continua a lo largo del intervalo de temperatura en estudio, debido a la deshidratación de los productos formados en la reacción entre la cal y el VCAS, y la curva DTG es la curva derivada que nos indica la velocidad de estos procesos de deshidratación con la temperatura.

A partir de 120°C se observa una pérdida de masa acentuada hasta la temperatura de 275°C, aproximadamente. Dicha pérdida de masa está relacionada con la descomposición de los productos formados en la reacción entre el hidróxido de calcio y el VCAS. Por otra parte, alrededor de 500-600°C se observa un incremento en la pérdida de masa que está asociada al proceso de deshidroxilación del hidróxido de calcio presente, es decir, el que no ha reaccionado con la adición mineral.

En la curva DTG, se puede apreciar la presencia de estos picos característicos que corresponden a la deshidratación de los productos formados durante la reacción puzolánica. La asignación de los picos que aparecen en la curva DTG es la siguiente: los picos 1, 2 y 3 se deben al proceso de deshidratación de los productos cementantes formados, CSH, CASH y CAH, respectivamente. La pérdida de masa que se da alrededor de 550°C (pico 4) corresponde a la deshidroxilación del hidróxido de calcio. Integrando este pico se puede determinar la cantidad de cal (portlandita) que queda en la muestra sin reaccionar y, a partir de este dato, se logra calcular la cantidad de cal fijada por la adición mineral en dicha pasta.

El cálculo de la fijación de cal se realiza a través del proceso de deshidroxilación del CH, que corresponde a la reacción:



Para conocer el porcentaje de cal fijada por la adición mineral se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{Cal fijada (\%)} = \frac{CH_0 - CH_p}{CH_0} \times 100 \quad (\text{V})$$

Donde:

$CH_0$  - es la cantidad inicial de cal presente en la pasta;

$CH_p$  - es la cantidad de portlandita presente en la pasta cal/puzolana para un determinado tiempo de curado;

La cantidad de CH presente en la pasta, se calcula a partir de la estequiometría de la ecuación (IV), utilizando la relación siguiente (VI):

$$CH_p = \frac{H}{PM_H} \times PM_{CH} \quad (\text{VI})$$

Donde:

H - es la pérdida de masa debido a la deshidratación de la cal presente en la pasta;

$PM_H$  - es el peso molecular del  $H_2O$ ;

$PM_{CH}$  - es el peso molecular de hidróxido cálcico (CH).

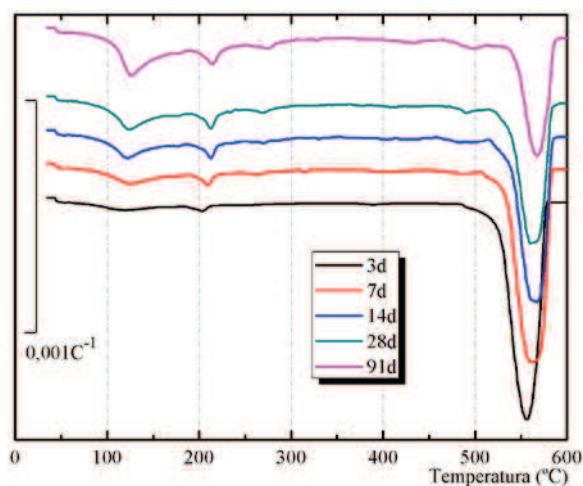
A continuación se muestran las dosificaciones de las pastas de cal/puzolana estudiadas para evaluar la reactividad del VCAS (ver Tabla 6.1). Los ensayos de termogravimetría fueron realizados a 3, 7, 14, 28 y 91 días de curado a 20°C, con el objetivo de estudiar el avance de la reacción puzolánica a lo largo del tiempo.

Como se puede observar en la Tabla 6.1, las mezclas de cal:VCAS analizadas presentan una relación agua/conglomerante de 0,80 para todos los casos, considerándose como conglomerante la mezcla de la cal y el VCAS.

**Tabla 6.1. Dosificaciones de las pastas de cal:VCAS (proporción en masa).**

mezclas	cal	VCAS	a/congl.
1:2	1	2	0,80
1:1	1	1	0,80
2:1	2	1	0,80

En la Figura 6.2 se representan las curvas DTG para las pastas de cal:VCAS con relación 2:1 curadas a distintas edades. Se puede observar, en todos los casos, la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin reaccionar, representado por el pico situado a 550°C.

**Figura 6.2. Curvas DTG de las pastas de cal:VCAS con relación 2:1 curadas a diferentes edades.**

Por otra parte se puede apreciar claramente que el VCAS es una adición mineral que presenta una reacción continua a lo largo del tiempo, ya que la cantidad de hidróxido de calcio sin reaccionar va disminuyendo con el avance de la edad de curado (ver Tabla 6.2).

**Tabla 6.2. Valores de pérdida Total (%) y de la pérdida de masa debido a la deshidratación de la cal presente en la pasta (H) para la mezcla cal:VCAS con relación 2:1 a distintas edades de curado.**

Edad (días)	Cal:VCAS	Perd. Total (%)	H (%)
3	2:1	15,95	12,89
7	2:1	17,04	11,81
14	2:1	16,92	9,07
28	2:1	17,34	7,29
91	2:1	18,57	5,43

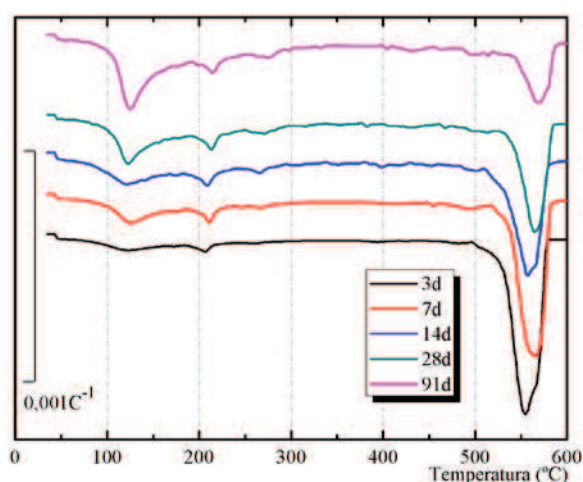
A continuación se muestran los datos obtenidos para el resto de mezclas en estudio. En la Tabla 6.3 se observa que los valores de pérdida de agua debido a la deshidroxilación del hidróxido de calcio (H) son menores para las mezclas 1:1, cuando son comparados con la relación 2:1.

**Tabla 6.3. Valores de pérdida Total y de la pérdida de masa debido a la deshidratación de la cal presente en la pasta (H) para la mezcla cal:VCAS con relación 1:1 a distintas edades de curado.**

Edad (días)	Cal:VCAS	Perd. Total (%)	H (%)
3	1:1	12,26	8,46
7	1:1	13,84	6,83
14	1:1	14,03	5,63
28	1:1	14,94	4,19
91	1:1	16,66	2,16

En la Figura 6.3, donde se representan las curvas DTG de las mezclas 1:1 en función del tiempo de curado, se aprecia que la cantidad de productos hidratados formados va aumentando con el tiempo, indicando que la reacción puzolánica está ocurriendo no solamente a edades tempranas, sino también a largas edades de curado. Por otra parte, se observa que los productos hidratados formados presentan 3 picos que aparecen solapados.

Estos picos, como se comentó anteriormente, son asignados a los CSH, CASH y CAH, respectivamente.



**Figura 6.3. Curvas DTG de las pastas de cal:VCAS con relación 1:1 curadas a diferentes edades.**

Para las mezclas con relación 1:2, es decir, las mezclas con gran cantidad de VCAS, se observan una pérdida de masa pequeña debido a la deshidroxilación del hidróxido de calcio, indicando que en la mezcla, falta CH para que se lleve a cabo la reacción puzolánica (ver Tabla 6.4). A los 91 días de curado, se observa que el VCAS fue capaz de consumir prácticamente toda la portlandita disponible en la mezcla.

**Tabla 6.4. Valores de pérdida Total y de la pérdida de masa debido a la deshidratación de la cal presente en la pasta (H) para la mezcla cal:VCAS con relación 1:2 a distintas edades de curado.**

Edad (días)	Cal:VCAS	Perd. Total (%)	H (%)
3	1:2	8,84	4,80
7	1:2	9,94	3,59
14	1:2	10,92	2,60
28	1:2	11,76	1,29
91	1:2	13,62	0,55



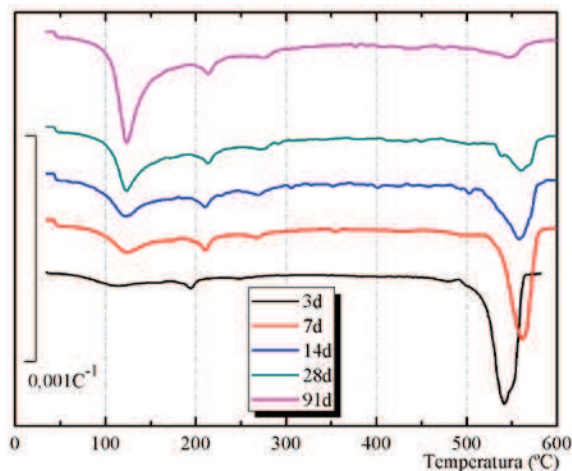


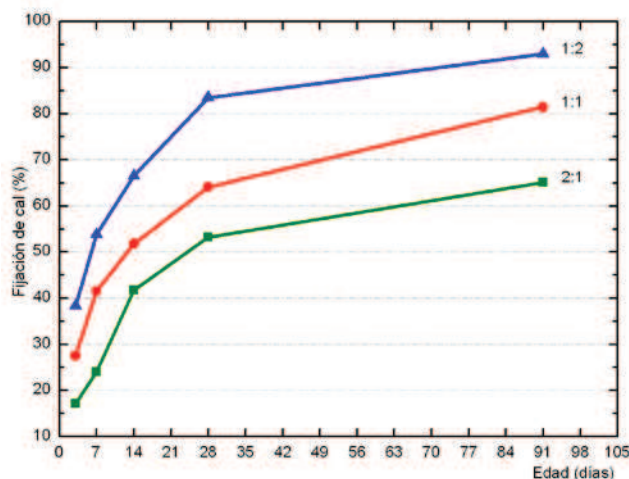
Figura 6.4. Curvas DTG de las pastas de cal:VCAS con relación 1:2 curadas a diferentes edades.

Los porcentajes de cal fijados (%), calculados a partir de las ecuaciones (V) y (VI), para las distintas mezclas estudiadas se resumen en la Tabla 6.5. Asimismo, en la Figura 6.5 se representa la fijación de cal frente a la edad de curado para las distintas mezclas analizadas.

Tabla 6.5. Valores de fijación de cal (%) para las distintas mezclas estudiadas.

	Tiempo de curado (días)				
	3	7	14	28	91
2:1	17,13	24,05	41,71	53,16	65,08
1:1	27,56	41,49	51,82	64,10	81,46
1:2	38,32	53,89	66,50	83,46	92,92

Como se puede observar, los porcentajes de fijación de cal aumentan con el tiempo de curado. Para la mezcla con relación 1:2 se obtiene un porcentaje de fijación de cal superior al 90% a los 91 días de curado. Los resultados demuestran, por una parte, que el VCAS presenta una cierta actividad puzolánica puesto que es capaz de fijar el hidróxido de calcio, y por otra, que su reactividad se ve incrementada a largas edades de curado.



**Figura 6.5. Evolución de la fijación de cal del VCAS en pastas de cal:VCAS respecto a la edad de curado.**

Como se puede apreciar en la Figura 6.5, las distintas mezclas de cal:VCAS presentan comportamientos bastante similares frente al tiempo de curado. En vista de ello, se realizó un ajuste matemático que describe la fijación de cal en función del tiempo de curado, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cal fijada} = a \cdot \ln(t) + b \quad (\text{VII})$$

Para cada proporción de cal:VCAS fueron calculados los parámetros que mejor se ajustaban a los datos experimentales. Como se muestra en la Tabla 6.6, los parámetros se adecuan perfectamente a los datos experimentales obtenidos en las pastas de cal:VCAS.

**Tabla 6.6. Parámetros obtenidos para el ajuste de la ecuación logarítmica (ecuación VII).**

	a	b	R <sup>2</sup>
<b>2:1</b>	16,607	22,090	0,9702
<b>1:1</b>	15,852	10,402	0,9993
<b>1:2</b>	15,006	-0,371	0,9700

Otro dato que resulta útil para la determinación de la actividad puzolánica es la cantidad de agua asociada a los productos de hidratación. Esta variable proporciona una idea del porcentaje de productos de hidratación formados, ya que normalmente ésta se puede relacionar con la fijación de la cal. El porcentaje de pérdida de agua asociada a los hidratos formados puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$P_H = P_T - P_{CH} \quad \text{(VIII)}$$

Donde:

$P_H$  – pérdida de los hidratos;

$P_T$  – pérdida total;

$P_{CH}$  – pérdida por la deshidroxilación del hidróxido de calcio.

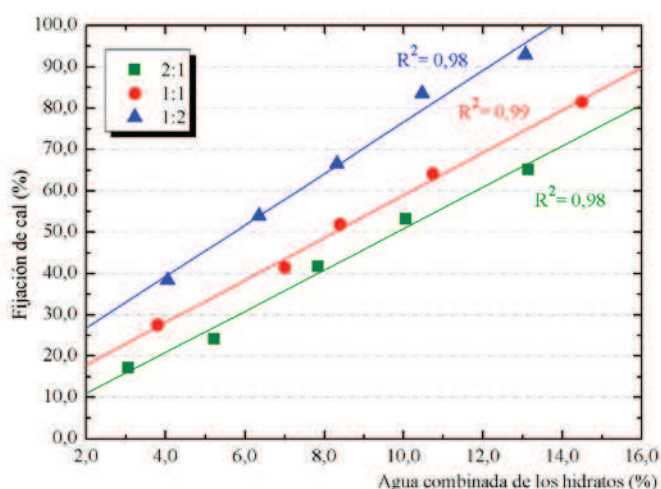
En la Tabla 6.7 se presentan los valores de agua combinada de los hidratos para las distintas mezclas cal/VCAS. Tal como se preveía, a medida que aumenta el tiempo de curado el porcentaje de hidratos formados se ve incrementado. Para una misma edad de curado, las distintas mezclas estudiadas presentan valores de agua combinada de los hidratos muy similares.

**Tabla 6.7. Porcentaje de agua combinada de los hidratos formados ( $P_H$ ) en las pastas de cal:VCAS a distintas edades de curado.**

	Tiempo de curado (días)				
	3	7	14	28	91
<b>2:1</b>	3,06	5,22	7,85	10,06	13,14
<b>1:1</b>	3,80	7,01	8,40	10,74	14,50
<b>1:2</b>	4,05	6,35	8,32	10,47	13,07

Se intentó relacionar el agua combinada de los hidratos con la fijación de cal, al suponer la existencia de una relación directamente proporcional. En este sentido, la Figura 6.6 muestra dicha relación para las distintas mezclas cal:VCAS estudiadas, apreciándose la existencia de una tendencia lineal para todas las relaciones cal/VCAS analizadas. La existencia de una relación lineal entre el agua combinada de los hidratos y la fijación de cal también

fue observada por Velázquez [7] en los estudios realizados sobre la fijación de cal en pastas de cal:FCC (residuo de craqueo catalítico).

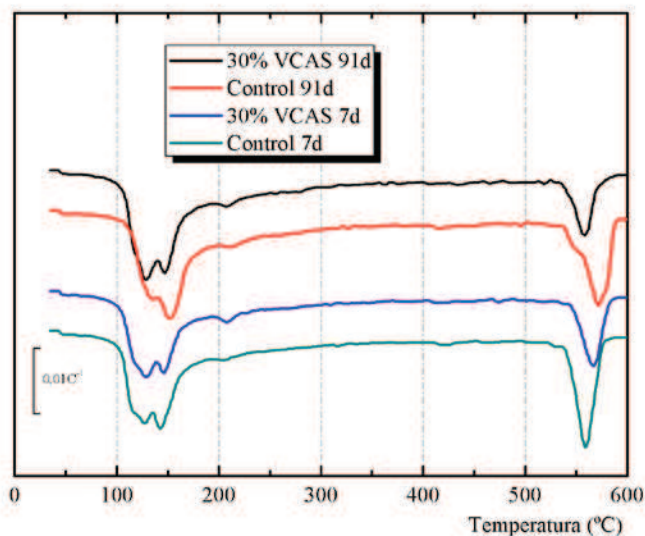


**Figura 6.6.** Evolución del agua combinada de los hidratos en función de la fijación de cal para distintas mezclas cal:VCAS.

### 6.2.2. PASTAS DE CEMENTO PÓRTLAND

Durante el proceso de hidratación del cemento Pórtland se forman una serie de productos de hidratación, a la vez que se libera hidróxido de calcio. Esa portlandita liberada, en presencia de adiciones minerales activas, puede reaccionar dando lugar a nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento Pórtland.

A modo de ejemplo, en la Figura 6.7 se muestra las curvas DTG obtenidas para un pasta de cemento (pasta control) y una pasta con 30% de VCAS curadas a 7 y 91 días a 20°C de temperatura. Se puede observar que la pasta control, además de presentar un pico situado alrededor de 550°C, referente a la deshidroxilación del hidróxido de calcio, posee una banda ancha situada entre 120-220°C de temperatura. Dicha banda puede ser asociada a la deshidratación de los productos cementantes formados durante el proceso de hidratación del cemento Pórtland (etringita, CSH, CASH y/o CAH).



**Figura 6.7. Curvas DTG para las pastas control y 30% VCAS para las edades de 7 y 91 días de curado.**

Sin embargo, comparando las curvas DTG de las pastas control con las pastas del 30% VCAS, se observa que las pastas con VCAS presentan una ligera reducción en el pico referente a la deshidroxilación de la portlandita. Esto se debe a la reacción entre el VCAS y la portlandita para formar nuevos productos de hidratación (reacción puzolánica), similares a los generados durante la hidratación del cemento.

Cuando se analiza las curvas DTG para la pasta con un 30% VCAS a distintas edades de curado, se puede apreciar que el pico característico de la portlandita es menor para la edad de 91 días de curado, indicando que la reacción puzolánica del VCAS se lleva a cabo también para largas edades de curado.

Para evaluar la fijación de cal en las pastas de cemento/VCAS se prepararon mezclas en las cuales se sustituyó un porcentaje de cemento por VCAS. Asimismo, fue necesario preparar una pasta control de cemento para conocer el porcentaje de portlandita liberada por una pasta de cemento Pórtland (pasta control). En este estudio se aplicó una relación agua/conglomerante de 0,50, siendo los porcentajes de VCAS estudiados de

10%, 20% y 30%, en sustitución al cemento (ver Tabla 6.8). Las pastas fueron curadas a temperatura ambiente, con una humedad relativa superior al 95%, y las edades de ensayo fueron 3, 7, 28 y 91 días.

**Tabla 6.8. Mezclas de pastas cemento/VCAS (proporción en masa).**

mezclas	cemento	VCAS	a/congl.
<b>control</b>	10	0	0,50
<b>10% VCAS</b>	9	1	0,50
<b>20% VCAS</b>	8	2	0,50
<b>30% VCAS</b>	7	3	0,50

Para calcular la fijación de cal en las pastas de cemento, se utilizó la siguiente expresión [8]:

$$Calfijada(\%) = \frac{|CH_C * C\%| - CH_P}{|CH_C * C\%|} * 100 \quad (IX)$$

Donde:

CH<sub>C</sub> – cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado determinado.

CH<sub>P</sub> – cantidad de CH presente en la pasta con VCAS a la misma edad de curado.

C% - proporción de cemento, en tanto por uno, presente en la pasta.

**Tabla 6.9. Valores de pérdida total y la pérdida de masa debido a la deshidratación de la cal presente en la pasta (H) para las distintas mezclas cemento/VCAS y para diferentes edades de curado.**

edad (días)	Pérdida Total (%)				H (%)			
	control	10%	20%	30%	control	10%	20%	30%
3	16,84	15,53	15,18	14,02	3,17	3,07	2,75	2,44
7	18,43	17,42	16,85	15,19	3,31	3,07	2,78	2,26
28	20,23	19,77	18,28	17,59	3,63	3,08	2,38	2,19
91	20,63	21,08	18,87	18,23	3,40	2,63	2,09	1,74

Al igual que ocurre con las pastas de cal, a partir de las curvas TG y DTG se obtienen los valores de pérdidas total y pérdida de agua asociada a la deshidroxilación de la cal presente (ver Tabla 6.9).

Analizando los datos de la Tabla 6.9 se observa que para el mismo porcentaje de VCAS, cuanto mayor la edad de curado, mayores son los porcentajes de pérdida total. Por otra parte, para una misma edad de curado, el incremento en el porcentaje de VCAS genera una disminución en el porcentaje de cal presente (parte por el efecto de dilución y parte por la reacción puzolánica) Utilizando los datos de la Tabla 6.9 se calcularon los valores de fijación de cal a distintas edades de curado a partir de la ecuación (IX).

Los resultados de fijación de la cal (%) son los mostrados en la Tabla 6.10. Se puede observar que a tiempos cortos de curado (3 y 7 días de curado) las mezclas presentan valores negativos de fijación de cal. Los valores negativos obtenidos para la fijación de cal a cortas edades de curado también fueron reportados por Soriano y por Martínez Velandia [1,9].

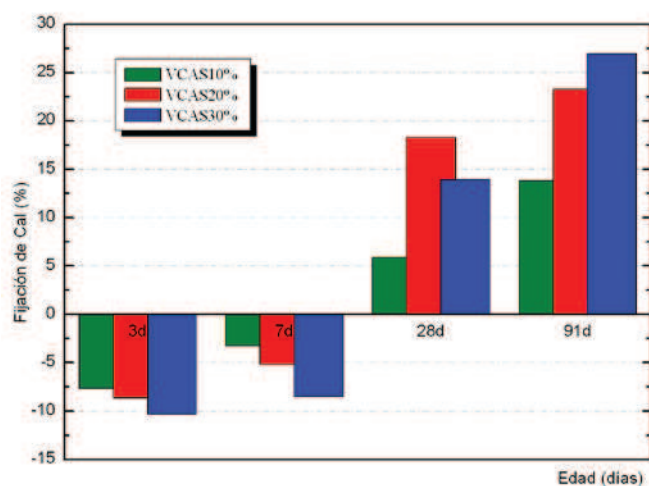
Dichos valores indican que la adición mineral actúa como efecto partícula, es decir, que el VCAS contribuye en el proceso de hidratación del cemento. En otras palabras, el VCAS acelera la hidratación del cemento, y por lo tanto, se genera proporcionalmente más portlandita que en la pasta que no contiene VCAS. Esta capacidad de acelerar la hidratación del cemento Portland es inherente a materiales muy finos (efecto nucleación) como

pueden ser el FCC, humo de sílice, y metacaolín o a puzolanas cuya reactividad se realiza a más largo plazo, como la ceniza volante [1,7,9,10].

**Tabla 6.10. Valores de fijación de cal para las distintas mezclas cemento/VCAS estudiadas.**

	Tiempo de curado (días)			
	3	7	28	91
10% VCAS	-7,67	-3,27	5,92	13,84
20% VCAS	-8,67	-5,16	18,24	23,27
30% VCAS	-10,31	-8,49	13,92	26,97

A partir de los 28 días de curado se observan valores positivos de fijación de cal, indicando que la reacción puzolánica del VCAS es más importante que la reacción de hidratación del cemento, alcanzando a los 91 días de curado, valores de fijación de cal superiores al 20% (ver Figura 6.8).



**Figura 6.8. Fijación de cal para pastas de cemento/VCAS – influencia del porcentaje de sustitución.**



En cuanto al efecto nucleación o efecto partícula, y su consecuente aumento en la velocidad de hidratación del cemento, vemos que es patente en el intervalo de tiempo hasta los 7 días de curado, y que dicho efecto es más importante cuanto mayor es el porcentaje de reemplazo. Por otra parte, es posible ver que la contribución puzolánica del VCAS se inicia en el intervalo de tiempo 7-28 días. Además, se observa que, a tiempos largos, la fijación de cal es mayor a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución.

Por otro lado, en la Tabla 6.11 se presentan los valores de agua combinada de los hidratos para las distintas edades de curado, calculados a partir de la ecuación VIII. Destacar que este parámetro fue calculado de modo similar a los calculados para las pastas de cal/puzolana.

**Tabla 6.11. Valores del agua combinada de los hidratos para las distintas mezclas cemento/VCAS.**

	Tiempo de curado (días)			
	3	7	28	91
<b>Control</b>	13,68	15,12	16,59	17,24
<b>10% VCAS</b>	12,46	14,35	16,69	18,45
<b>20% VCAS</b>	12,43	14,07	15,91	16,78
<b>30% VCAS</b>	11,57	12,68	15,40	16,50

Como puede apreciarse (ver Figura 6.9), el porcentaje de agua combinada de los hidratos en la pasta control, a cortas edades de curado, es ligeramente superior al de las demás pastas estudiadas. Esta comparativa se ha llevado a cabo sin considerar que las mezclas con VCAS presentan menor cantidad de cemento y, por lo tanto, menor cantidad de hidratos debido a la hidratación del cemento. A tiempos largos de curado, las mezclas con VCAS presentan cantidades de hidratos similares a los obtenidos en la mezcla control, a pesar que presentan una menor cantidad de cemento. Ese hecho es un indicativo de que el VCAS esté reaccionando con el hidróxido de calcio para formar productos hidratados en la etapa de reacción puzolánica.

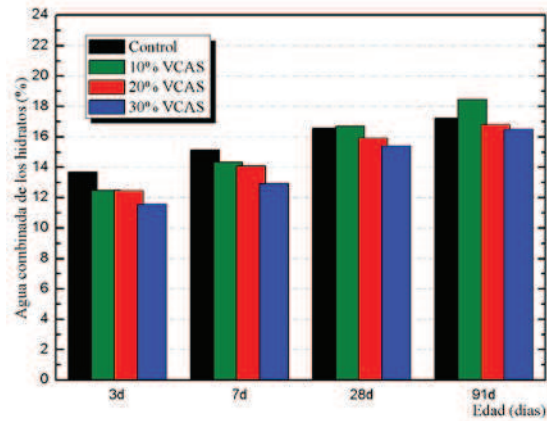


Figura 6.9. Agua combinada de los hidratos para las pastas de cemento/VCAS.

Para completar este estudio, se muestran, a continuación, algunas micrografías realizadas por SEM de las pastas de cemento con 30% de VCAS (ver Figura 6.10).

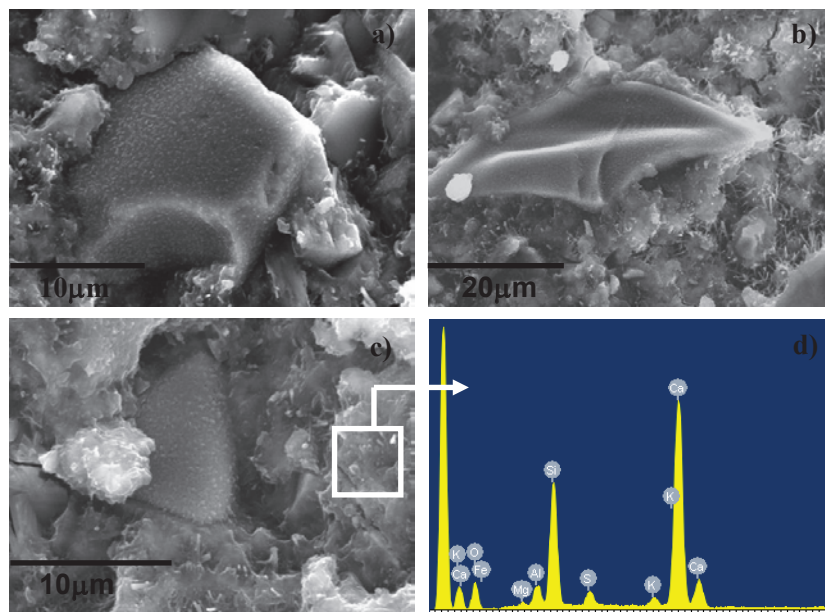
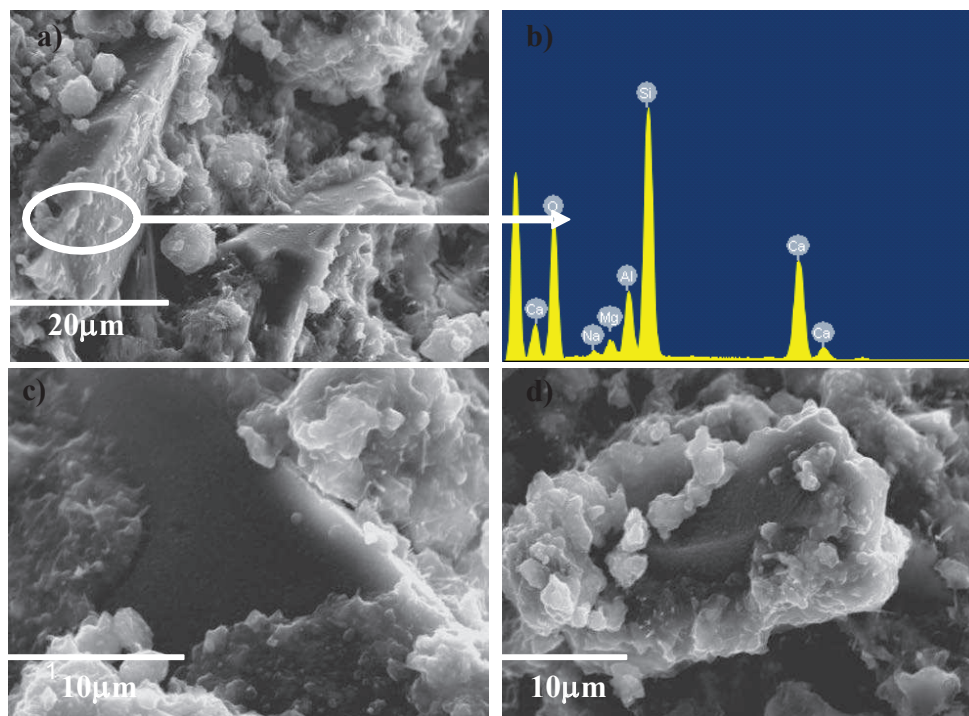


Figura 6.10. Micrografías de las pastas de cemento curadas a 28 días: a, b y c) pastas con 30% VCAS; d) EDS de la pasta.

Como se puede observar, las partículas de VCAS se encuentran embebidas en la matriz cementante, apreciándose el inicio de la formación de geles de CASH en su superficie. Estas micrografías fueron tomadas a los 28 días de curado, mostrando que la reacción puzolánica del VCAS se produce a tiempos medios y largos de curado y que no consume la totalidad de la adición mineral.

En contrapartida, cuando se analizan las micrografías obtenidas a los 91 días de curado (ver Figura 6.11), se puede observar claramente que las partículas de VCAS están prácticamente recubiertas por productos de hidratación procedentes de la reacción puzolánica. No obstante, parece ser que la reacción puzolánica se da solamente en la superficie del VCAS ya que la estructura y la forma de las partículas del VCAS se mantienen inalteradas.



**Figura 6.11. Micrografías de las pastas de cemento curadas a 28 días: a, c y d) pastas con 30% VCAS; b) EDS de la pasta.**

En base a los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta la elevada amorficidad y finura del VCAS, se evidencia que el desarrollo de la reactividad puzolánica del material es limitada, debido a su estructura muy compacta y poco soluble, que dificulta su reacción con el hidróxido de calcio.

### **6.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y pH DE SUSPENSIONES ACUOSAS**

Las primeras investigaciones para evaluar la actividad puzolánica a través de las medidas de conductividad eléctrica fueron realizadas por Raask y Bhaskar [11]. El método consistía en medir la cantidad de sílice disuelta en una solución de HF, de manera que partiendo de dicha medición, se procede a calcular la puzolanidad de la adición material de forma indirecta.

En 1977, Majumdar y Larner [12] propusieron algunas modificaciones al método propuesto por Raask y Bhaskar [11], puesto que dicho método no tenía en cuenta factores como el tamaño de las partículas o el grado de solubilidad del material en HF. Aún así, el método modificado presentaba una gran variación en los resultados, principalmente cuando se analizaba puzolanas naturales o tierras diatomeas.

En 1989, Luxán et al. [13] proponen un método para evaluar la actividad puzolánica de materiales naturales donde se determinaba la pérdida de conductividad de una *solución saturada* de hidróxido de calcio al añadir una puzolana. Esta técnica permite determinar la actividad puzolánica de materiales de carácter silíceo en poco más de 2 minutos a 40°C de temperatura. No obstante, es importante señalar que el método propuesto era aplicable únicamente a materiales puzolánicos naturales, ya que no ofreció buenos resultados para evaluar la actividad puzolánica de adiciones minerales artificiales, como las cenizas volantes.

Con el fin de abarcar los diversos tipos de adiciones minerales comúnmente utilizadas en la producción de morteros y hormigones, Payá et al. [14] añadieron a este método, nuevas variables experimentales que permitieron evaluar con éxito las puzolanas artificiales. Las principales diferencias en relación al método propuesto por Luxán fueron, por una parte, la utilización

de una *solución insaturada* de hidróxido de calcio debido a la dificultad de preparar una solución saturada, y por otra, a tener en cuenta la presencia de sales solubles en las adiciones minerales, ya que contribuían a la conductividad eléctrica y pH de las soluciones.

Más recientemente, Villar-Cociña et al. [4–6] propusieron un modelo cinético-difusivo que permitió caracterizar la actividad puzolánica de adiciones minerales en suspensiones cal/puzolana, como la ceniza de bagazo y la ceniza de paja de caña.

En la presente *Tesis Doctoral* se presenta una *nueva metodología* para analizar la actividad puzolánica de las adiciones minerales. Se trata de un método con la misma filosofía de trabajo que los métodos presentados anteriormente, pero con la diferencia de que en este caso, se utilizan *suspensiones* con un exceso de hidróxido de calcio. Con este tipo de suspensión se puede determinar el tiempo al cual se alcanza la insaturación respecto al hidróxido de calcio, así como monitorizar la reducción en la concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$ , debido a la reacción entre el hidróxido de calcio y la adición mineral, es decir, debido a la reacción puzolánica.

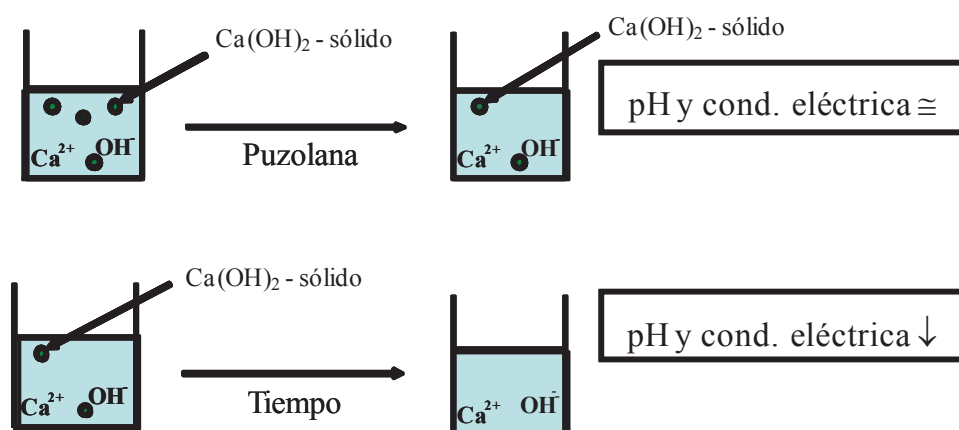
### 6.3.1. CONSIDERACIONES SOBRE EL MÉTODO

El nuevo método de ensayo para evaluar la actividad de las puzolanas consiste en la monitorización, mediante medidas de conductividad eléctrica y pH, de suspensiones acuosas cal/puzolana en distintas proporciones y distintas temperaturas de ensayo, a lo largo de 7 días.

En este tipo de ensayo, en general, se observa, a partir de un cierto tiempo de reacción, una reducción en los valores de conductividad eléctrica y de pH a lo largo del tiempo, indicando que el avance de la reacción puzolánica ha llegado a producir la insaturación de la disolución respecto al hidróxido de calcio. La disminución en estos valores se debe a la reacción entre los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  con las partículas de la puzolana, para formar compuestos cementantes. La presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sólido sin disolver hace que se mantengan más o menos constantes las concentraciones de este compuesto sólido en la suspensión (saturación), y que a medida que se consuman los

iones en la disolución, se irá produciendo una mayor solubilización del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente en forma de sólido.

Esto se cumplirá, hasta que se consuma todo el sólido, momento a partir del cual se podrá advertir un descenso significativo de los valores de pH y conductividad, puesto que el sistema estará insaturado con respecto a hidróxido cálcico. En la Figura 6.12 se representa la propuesta esquemática del ensayo para evaluar la actividad puzolánica a través de medidas de pH y conductividad eléctrica.



**Figura 6.12. Representación esquemática del ensayo de conductividad eléctrica y pH.**

Para la aplicación de este método se prepararon distintas proporciones, en masa, de cal:puzolana (2:8; 2,5:7,5; 3:7; 3,5:6,5; 4:6; 4,5:5,5) de modo que la masa total de sólido siempre fuera igual a 1,0g. Para preparar las suspensiones, 50mL de agua desionizada se añaden a un matraz Erlenmeyer de 100mL, el cual es tapado herméticamente y colocado en el baño termostático para que el agua alcance la temperatura de ensayo.

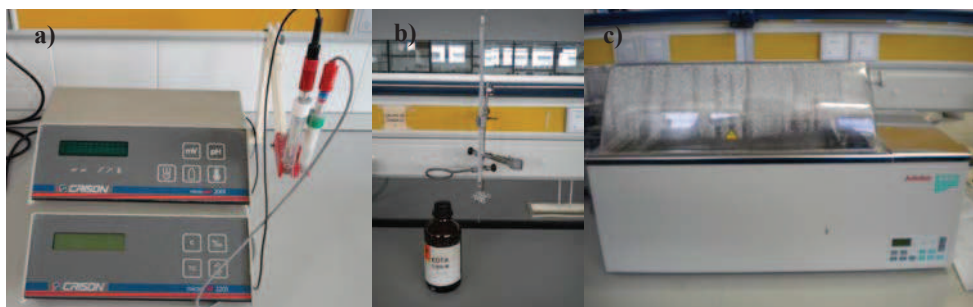
A continuación se añade el hidróxido de calcio para que éste se disuelva hasta saturación. Se toma el valor de conductividad y del pH para tener un control de la suspensión saturada en hidróxido cálcico y posteriormente se añade la puzolana. A partir de este momento comienza la toma de datos para

observar el avance de la reacción puzolánica, en función de los datos de conductividad eléctrica y pH.

Con estas experiencias se intenta conocer y analizar, por una parte, hasta qué proporciones cal:puzolana son capaces de reaccionar las distintas adiciones minerales consumiendo completamente el hidróxido cálcico en fase sólida. Por otra parte, se pretende averiguar cómo influye la temperatura del sistema en este tipo de reacción, dado que las reacciones químicas son habitualmente aceleradas con el aumento de la temperatura.

En el método propuesto se utiliza tres temperaturas distintas (40°C, 50°C y 60°C), y durante todo el periodo de ensayo (7 días) las suspensiones se encuentran en agitación continua para facilitar los procesos de la reacción puzolánica. Los matraces se mantienen tapados herméticamente para evitar cualquier tipo de problema en el ensayo, como puede ser la carbonatación, la pérdida de agua por evaporación, etc.

La toma de datos se lleva a cabo a cada 24 horas, y pasados los 7 días de ensayo las suspensiones son filtradas, separándose la parte sólida de la parte líquida. Con el sólido se realizaron ensayos de análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica (SEM) tanto para verificar la presencia de portlandita como para observar los productos hidratados formados por la reacción puzolánica. Con la parte líquida se determinó la concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  mediante valoraciones químicas con EDTA 0,05M. En la Figura 6.13 se muestran los equipos utilizados para la realización de este ensayo.



**Figura 6.13.** Equipos utilizados para en el ensayo de conductividad eléctrica y pH: a) pHmetro y conductímetro; b) bureta y EDTA 0,05M; c) baño térmico.

Al tratarse de un nuevo método para evaluar la actividad puzolánica, inicialmente fueron utilizadas puzolanas perfectamente caracterizadas y que presentaban comportamientos muy distintos (desde materiales muy reactivos hasta materiales muy poco reactivos), con la intención inicial de validar el método propuesto. Fueron testadas alrededor de 10 adiciones minerales distintas, y en algunos casos el ensayo fue realizado más de una vez para comprobar la reproducibilidad del mismo.

En la presente *Tesis doctoral* se presentan los resultados obtenidos de solamente algunas de las adiciones estudiadas, por ser éstas las más representativas. Cabe destacar que todas las adiciones minerales utilizadas en este ensayo fueron caracterizadas mediante otras técnicas instrumentales en investigaciones previas realizadas en el ICITECH, más específicamente por el grupo de investigación en química de los materiales – GIQUIMA. Las adiciones minerales estudiadas por medidas de conductividad eléctrica y pH fueron:

- Ceniza de cáscara de arroz – CCA-RS (obtenida por combustión no controlada, en laboratorio) [10,15].
- Ceniza de cáscara de arroz – CCA-J (obtenida en una nave sin control de temperatura) [16].
- Humo de sílice densificado – HSD [9].
- Metacaolín – MK [1,7].
- Catalizador de craqueo catalítico – FCC [1,7].
- Residuo de las fibras de vidrio - VCAS.

De esta manera, y para validar el método propuesto se utilizaron materiales de origen silíceo con diferentes grados de amorficidad: CCA-RS, CCA-J y HSD. La CCA-RS es una ceniza de cáscara de arroz que presenta un elevada reactividad, y donde aproximadamente el 95% de la sílice presente se encuentra en estado amorfo. Por otro lado, la CCA-J es un material cristalino con baja reactividad puzolánica. Su tamaño medio de partículas es similar a la CCA-RS, próximo a los 15µm. También fue analizado el humo de sílice densificado que presenta un porcentaje de SiO<sub>2</sub> superior al 90% en estado amorfo. Con los resultados obtenidos con estos materiales fue posible averiguar la viabilidad de uso de la metodología propuesta para caracterizar adiciones minerales activas. A partir de este momento, se extendió la



aplicación de este método para otras adiciones minerales de tipo silicoaluminosas, como pueden ser el FCC, MK y por supuesto el propio VCAS.

### 6.3.2. SUSPENSIONES ACUOSAS DE CAL:CCA-RS

Previamente a la realización de las medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones acuosas de cal:CCA-RS, fue cuantificado el aporte de iones proporcionado por la puzolana en las medidas de conductividad eléctrica. Para ello, se preparó una suspensión con 50mL de agua desionizada y 0,7g de CCA-RS. La suspensión fue colocada en el baño térmico a 60°C y fueron tomadas medidas de conductividad eléctrica para diferentes tiempos. En la Figura 6.14 se muestran la evolución de los valores de conductividad en función del tiempo. Como se puede apreciar, en las primeras horas de ensayo se observa un incremento significativo en los valores de conductividad eléctrica debido a presencia de sales solubles en la adición mineral. Cabe mencionar que este aporte a los valores de conductividad eléctrica proporcionado por la CCA-RS fue utilizado en la determinación de la pérdida de conductividad de las suspensiones acuosas cal/CCA-RS.

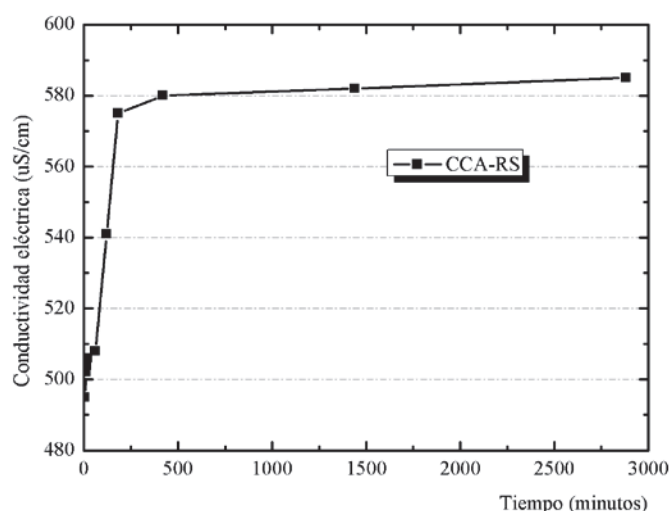


Figura 6.14. Medida de conductividad eléctrica para la CCA-RS.

### 6.3.2.1. TEMPERATURA DE ENSAYO: 40°C

En la Figura 6.15 se pueden observar los resultados para las suspensiones con CCA-RS ensayadas durante 7 días a 40°C. Para las suspensiones con poca cantidad de cal se aprecia una rápida reducción en los valores de conductividad eléctrica y pH. Para que se consuma todo el hidróxido de calcio sólido de la suspensión 2:8 se necesitan, aproximadamente, 48 horas (ver Figura 6.15).

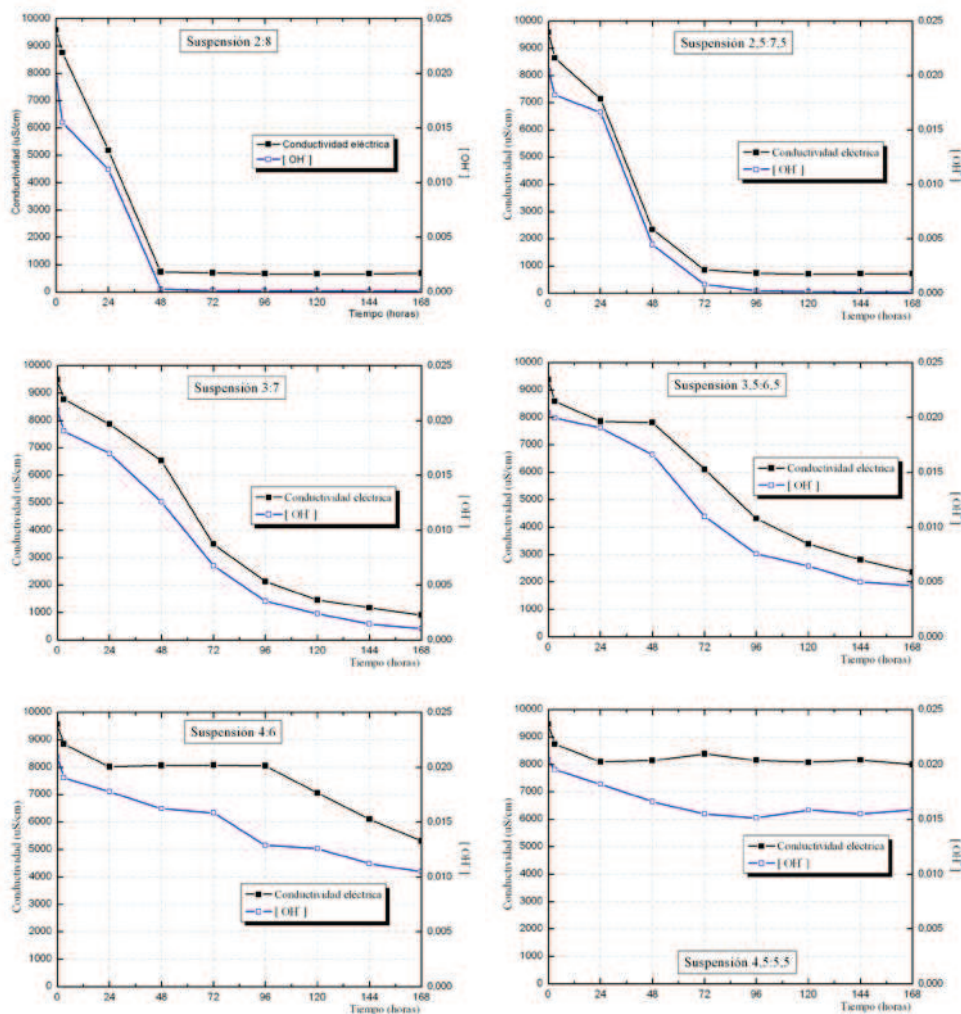


Figura 6.15. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CCA-RS a 40°C.

Para las suspensiones con un exceso de hidróxido de calcio se evidencia que la conductividad eléctrica y el pH se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el ensayo. Esto indica que para estas suspensiones, la cantidad de puzolana añadida no fue capaz de insaturar la suspensión durante los 7 días de ensayo (suspensión 4,5:5,5).

Sin embargo, en las situaciones intermedias se verifica que al inicio del ensayo la conductividad eléctrica se mantiene constante. Esto se debe a la presencia de hidróxido de calcio sin disolver, que mantiene la concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  más o menos constantes. Cuando se agota el hidróxido de calcio en fase sólida se observa un descenso significativo en la conductividad eléctrica y en el pH de la suspensión (ver Figura 6.15, suspensiones 3,5:6,5 y 4:6).

Este fenómeno observado es debido a la reacción entre el hidróxido de calcio y la CCA-RS, es decir, debido a la reacción puzolánica, que reduce la cantidad de iones disueltos en la suspensión, formando nuevos productos hidratados de tipo CSH. Los valores de pH se han representado como concentración de iones hidroxilo, a partir de dichos valores y teniendo en cuenta:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (\text{X})$$

Para una mejor interpretación de los resultados obtenidos, las curvas de conductividad eléctrica fueron representadas en términos de pérdida de conductividad. La pérdida de conductividad fue calculada en porcentaje según la siguiente ecuación:

$$Lc(\%)_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{XI})$$

$$C_i = C_t - C_{\text{puz}} \quad (\text{XII})$$

Donde  $C_0$  es la conductividad inicial de la suspensión de hidróxido cálcico antes de añadir la puzolana,  $C_t$  es el valor de conductividad medido en la mezcla cal/puzolana a un tiempo  $t$  y  $C_{\text{puz}}$  es la conductividad eléctrica de la

puzolana medida en agua. Con el valor de  $C_{\text{puz}}$  se intenta corregir la aportación de la puzolana a los valores de conductividad eléctrica, pues en algunos casos, existe una cierta contribución a la suspensión, por parte de las sales presentes en la adición mineral.

En la Figura 6.16 se puede observar las curvas de pérdida de conductividad ( $L_c$ ) en función del tiempo de ensayo. Excepto para la suspensión 4,5:5,5, todas las demás suspensiones presentaron una pérdida significativa en la conductividad eléctrica. En la suspensión 4,5:5,5 no se observó una reducción en la conductividad eléctrica debido a la gran cantidad de hidróxido de calcio sólido presente en la suspensión, lo que mantenía constante las medidas de conductividad eléctrica en suspensión acuosa.

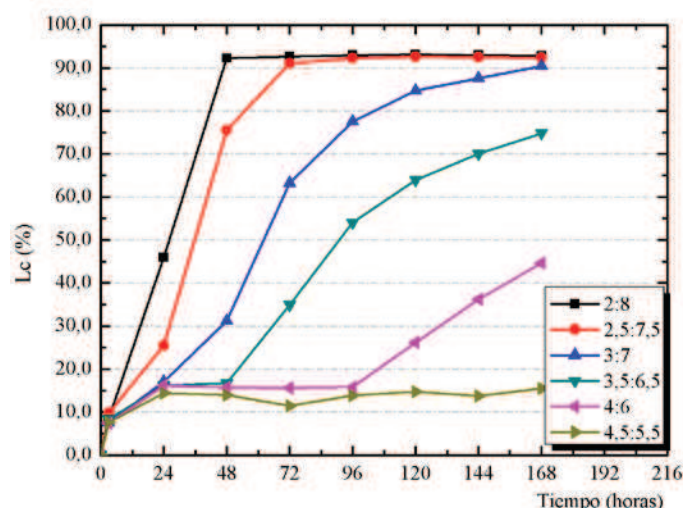


Figura 6.16. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-RS a 40°C.

Para las suspensiones con bajos porcentajes de cal (2:8 y 2,5:7,5) se observa que a las 48 horas de ensayo las pérdidas de conductividad son superiores al 75%, indicando una elevada reactividad por parte de la CCA-RS.

Tras realizar este tipo de ensayo con más de 10 materiales de naturaleza distinta, alcanzando un total de experimentos de aproximadamente 200 (lo que supone unos 2800 datos de pH y de conductividad eléctrica), se ha observado que la mayoría de las curvas de pérdida de conductividad frente

al tiempo, cambian su pendiente a partir de valores de pérdida de conductividad superiores a 30% ( $L_c=30\%$ ). Por lo tanto, se ha decidido tomar como criterio que las suspensiones con una pérdida de conductividad superior al 30%, se encuentran insaturadas respecto al hidróxido de calcio.

Por lo tanto, observando las suspensiones de CCA-RS ensayadas a 40°C se puede observar que solamente la suspensión 4,5:5,5 no fue capaz de insaturarse pasados los 7 días de ensayo (ver Figura 6.16).

Al final de los 7 días de ensayo, la suspensión fue filtrada, separándose la parte sólida de la parte líquida. Con la parte líquida fue realizada una valoración química con EDTA 0,05M para determinar la concentración de iones calcio. Para el sólido obtenido, fueron realizados ensayos de microscopía electrónica (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

En la Tabla 6.12, se muestran los tiempos de insaturación obtenidos para cada suspensión así como, la concentración de iones calcio y de OH<sup>-</sup> (calculados a partir de los valores de pH finales) de la parte líquida después de los 7 días de ensayo.

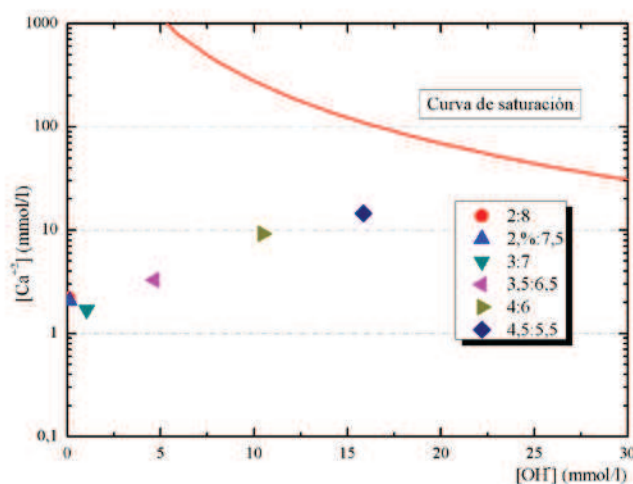
**Tabla 6.12. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones Ca<sup>+2</sup> y OH<sup>-</sup> para las distintas suspensiones.**

40°C	CCA-RS		
	[Ca <sup>+2</sup> ] (mmol/l)	[OH <sup>-</sup> ] (mmol/l)	T <sub>insat</sub> (h)
2:8	2,200	0,085	15,00
2,5:7,5	2,075	0,126	26,20
3:7	1,700	1,047	46,00
3,5:6,5	3,300	4,677	65,50
4:6	9,250	10,471	129,20
4,5:5,5	14,550	15,849	-

Como era de esperar, los tiempos de insaturación aumentan según aumenta la cantidad inicial de hidróxido de calcio presente en la suspensión. Para la suspensión 2:8 son necesarias solamente 15 horas de ensayo para que se insature la suspensión; por otra parte, la suspensión 4:6 necesita unos 5 días (129,2 horas) de ensayo para que se pueda observar una reducción

acentuada en su conductividad eléctrica. Asimismo, se puede apreciar que las suspensiones 4,5:5,5 no fueron capaces de insaturarse, después de 7 días de ensayo.

Por otro lado, también se puede apreciar que las concentraciones de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  en la parte líquida de la suspensión aumentan según se incrementa la cantidad de hidróxido inicial presente. Otro modo de analizar los datos obtenidos es utilizando los valores de  $[\text{Ca}^{+2}]$  y  $[\text{OH}^-]$  obtenidos al final de los 7 días de ensayo y comparar estos valores con la curva de saturación teórica del hidróxido de calcio. La curva de saturación del hidróxido de calcio utilizada fue calculada a partir de los valores teóricos de  $K_{ps}$  (coeficiente de solubilidad) para cada temperatura ensayada. En la Figura 6.17 se observa una curva en rojo que representa la curva de saturación teórica del hidróxido de calcio para la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , y cada suspensión en estudio es representada por un punto. Se nota claramente que todos los puntos están situados por debajo de la curva de saturación, indicando que todas las suspensiones están insaturadas en hidróxido de calcio, incluso para la suspensión 4,5:5,5.



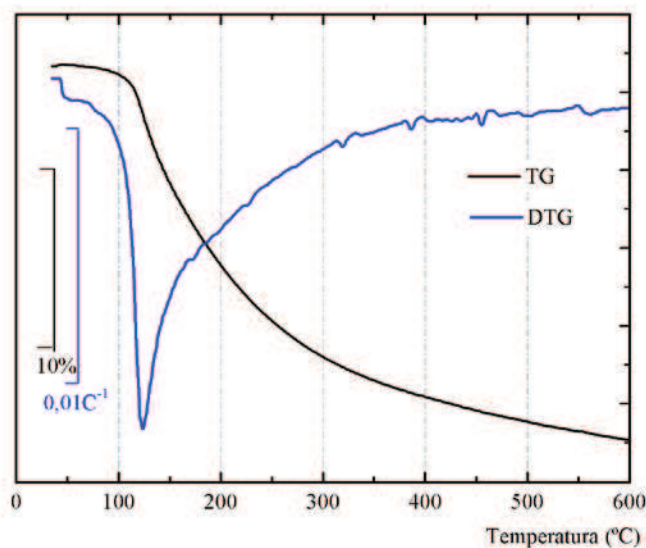
**Figura 6.17. Diagrama para evaluar la reactividad de las adiciones minerales a  $40^\circ\text{C}$ : dato a los 7 días de reacción.**

Cuanto más próximo de la curva está el punto, significa que la suspensión presenta una mayor concentración en iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$ , y por lo tanto menor

ha sido la cantidad de hidróxido consumido por la puzolana. Conforme a lo comentado anteriormente, la curva de saturación utilizada es teórica, y por lo tanto, puede presentar alguna desviación con respecto a los datos experimentales considerando la presencia de una adición mineral.

Seguramente si la curva de saturación hubiera sido representada a través de datos experimentales, el punto que representa la suspensión 4,5:5,5 estaría situado muy próximo a la curva de saturación o justo encima de ella.

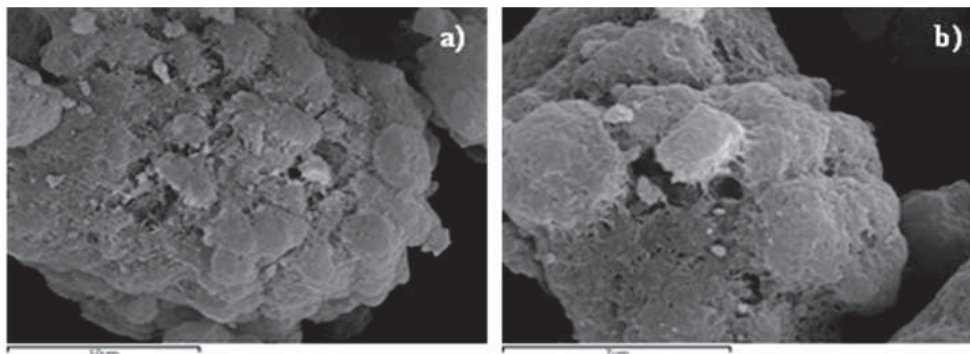
A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 6.18 las curvas TG y DTG obtenidas para la parte sólida de la suspensión 3:7. Como se puede constatar, para esta suspensión no se observa la presencia de hidróxido de calcio en el sólido (ausencia de un pico alrededor de 550°C). Eso indica que todo el hidróxido se encuentra disuelto en la parte líquida y/o ha reaccionado con la CCA-RS para formar compuestos cementantes. La presencia de productos de hidratación del tipo CSH en la pasta puede ser fácilmente identificada por la presencia de un pico en la curva DTG situado entre 120-150°C.



**Figura 6.18. Curvas TG/DTG para parte sólida de la suspensión 3:7.**

La presencia de geles de tipo CSH también fue comprobada por la técnica de SEM. En la Figura 6.19 se puede apreciar los hidratos formados para la

suspensión 4,5:5,5 cal:CCA-RS a 40°C. Como se observa, los hidratos formados poseen una estructura porosa y en forma de flóculos. Estructuras similares fueron encontradas por Q. Yu et al. [18] cuando analizaron mezclas de cal/CCA.



**Figura 6.19.** Micrografías de la suspensión 4,5:5,5 cal:CCA-RS a 40°C.

La ausencia de hidróxido de calcio en la parte sólida de la suspensión corrobora que todo este compuesto que inicialmente estaba en exceso ha sido consumido por la CCA-RS o se encuentra disuelto en la parte líquida de la suspensión.

### 6.3.2.2. TEMPERATURA DE ENSAYO: 50°C

En la Figura 6.20 se muestran las curvas de conductividad eléctrica y concentración de iones hidroxilo para las suspensiones acuosas cal:CCA-RS, sometidas a una temperatura de ensayo de 50°C. Cuando se incrementa la temperatura, la tendencia de las curvas de conductividad eléctrica y pH son similares a las curvas obtenidas para el ensayo de 40°C. La diferencia es que la reducción en los valores de conductividad eléctrica y en el pH ocurre a menor tiempo (ver Figura 6.20).

En el caso de las suspensiones con bajo contenido en hidróxido de calcio se necesitan 24 horas para que se consuma prácticamente todo el hidróxido de calcio (ver suspensiones 2:8 y 2,5:7,5).



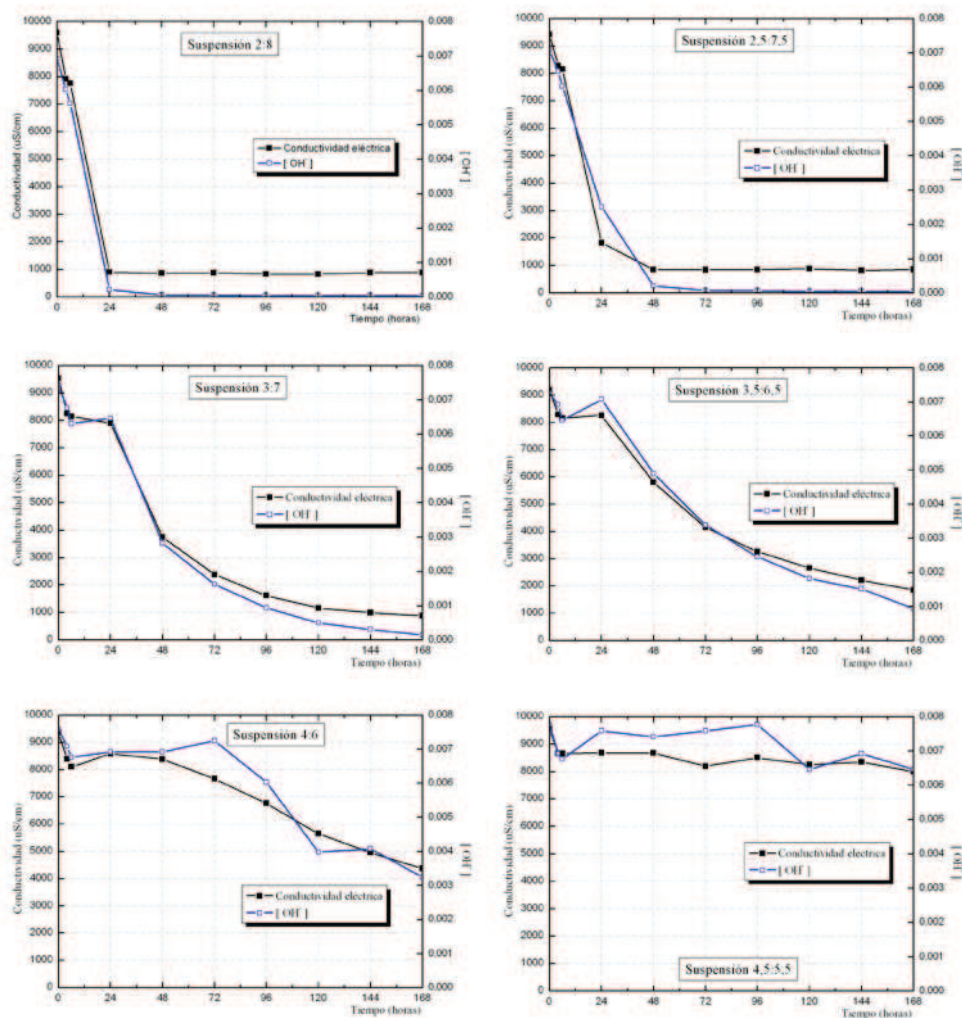


Figura 6.20. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CCA-RS a 50°C.

No obstante, la suspensión con mayor cantidad de hidróxido de calcio mantiene su conductividad prácticamente constante (suspensiones 4:6 y 4,5:5,5) en las primeras horas de ensayo. Observando la suspensión 4:6 (ver Figura 6.20) se puede comprobar claramente que la suspensión está saturada hasta las 48 horas de ensayo, momento en que la conductividad eléctrica de la suspensión acuosa comienza a disminuir, alcanzando la insaturación de la suspensión.

Los valores mínimos de conductividad eléctrica alcanzados para esta suspensión ( $4000\mu\text{S}/\text{cm}$ ) son significativamente mayores que en el caso de las suspensiones donde todo el hidróxido de calcio se ha consumido, lo que indica la presencia de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  disueltos en la suspensión.

En la Figura 6.21 se representan los valores de pérdida de conductividad para las distintas suspensiones a  $50^\circ\text{C}$ . La tendencia de las curvas es muy similar a las observadas en las suspensiones ensayadas a  $40^\circ\text{C}$ , si bien el incremento de temperatura provoca un aumento en la velocidad de las reacción entre la puzolana y el hidróxido de calcio, haciendo que este último reactivo sea consumido más rápidamente.

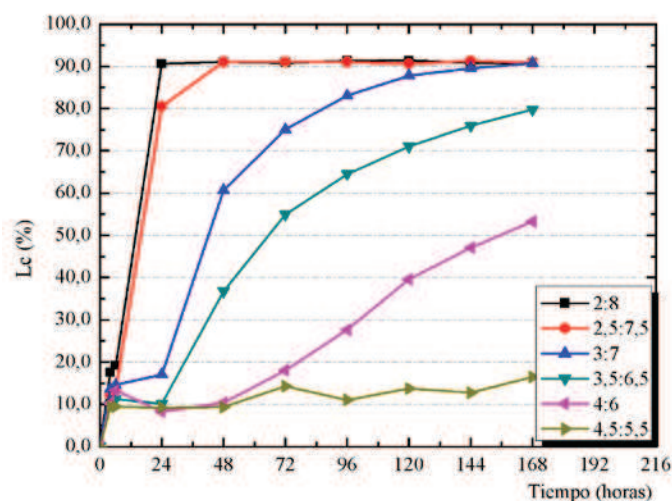


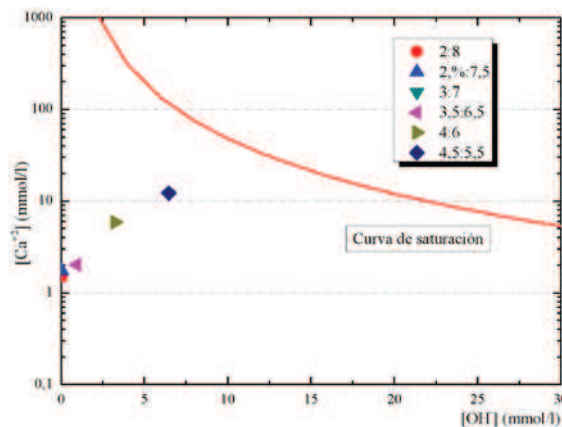
Figura 6.21. Pérdida de conductividad para suspensiones cal/CCA-RS a  $50^\circ\text{C}$ .

En la Tabla 6.13 se presentan los tiempos de insaturación obtenidos para las suspensiones ensayadas a  $50^\circ\text{C}$  de temperatura. De la misma forma que para el ensayo a  $40^\circ\text{C}$ , cuanto mayor es la cantidad inicial de hidróxido de calcio en la suspensión, mayor es el tiempo de insaturación de la suspensión acuosa, llegando, incluso, a la no insaturación de la suspensión en el caso de la mezcla 4,5:5,5.

**Tabla 6.13. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones calcio y OH<sup>-</sup> para las distintas suspensiones.**

50°C	CCA-RS		
	[Ca <sup>+2</sup> ] (mmol/l)	[OH <sup>-</sup> ] (mmol/l)	T <sub>insat</sub> (h)
2:8	1,500	0,033	8,70
2,5:7,5	1,725	0,038	10,40
3:7	1,550	0,141	31,10
3,5:6,5	2,025	0,933	41,90
4:6	5,900	3,236	100,60
4,5:5,5	12,225	6,457	-

Comparando los tiempos de insaturación de los ensayos a 40°C y 50°C de temperatura, se observa que a 50°C los tiempos de insaturación son menores para una misma suspensión, indicando que la temperatura acelera el proceso de reacción entre el hidróxido de calcio y la adición mineral. En la Figura 6.22 se muestran las suspensiones analizadas en el diagrama de saturación del hidróxido de calcio a 50°C. Se observa que las suspensiones con menos cantidad de cal inicial están prácticamente juntas en uno de los extremos de la gráfica. Nuevamente, la suspensión 4,5:5,5 se encuentra distante de la curva de saturación, indicando que sería necesario un ajuste de la curva teórica en las condiciones de ensayo.



**Figura 6.22. Diagrama para evaluar la reactividad de las adiciones minerales a 50°C de temperatura.**

### 6.3.2.3. TEMPERATURA DE ENSAYO: 60°C

En la Figura 6.23 se muestran las curvas de conductividad eléctrica y concentración de iones hidroxilo para las suspensiones acuosas cal:CCA-RS, sometidas a una temperatura de ensayo de 60°C.

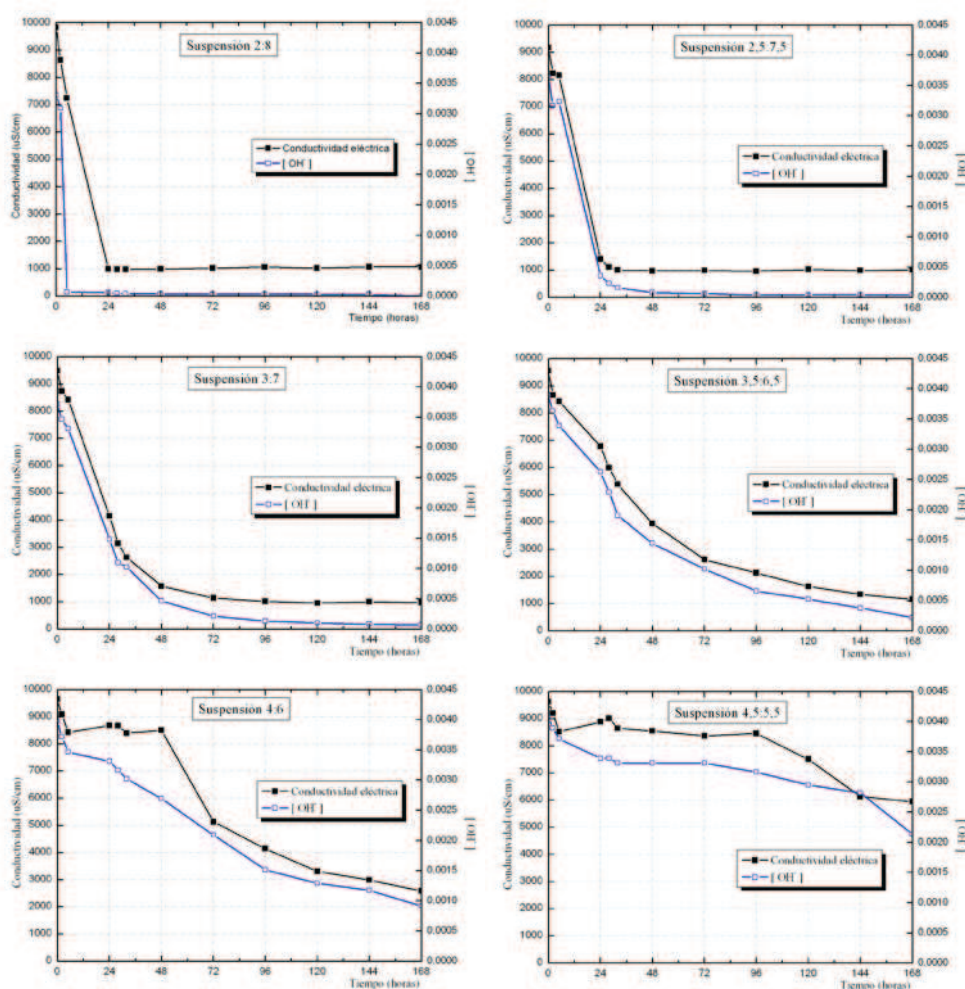


Figura 6.23. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CCA-RS a 60°C.

Se aprecia que, incluso para la suspensión 4,5:5,5 se observa una reducción en las medidas de conductividad eléctrica (ver Figura 6.23). En este caso son necesarias aproximadamente 96 horas para que se observe una reducción en los valores de conductividad eléctrica y pH. Cabe señalar que para las demás temperaturas de ensayo esta suspensión no presentaba variación importante en los valores de conductividad eléctrica.

Las suspensiones con poco hidróxido de calcio necesitan aproximadamente 24 horas para que todo el hidróxido sea consumido. Sin embargo, suspensiones intermedias presentan una reducción en el tiempo de insaturación de la suspensión, comparando con temperaturas inferiores. En la Figura 6.24 se representan las curvas de pérdidas de conductividad en función del tiempo para las distintas suspensiones ensayadas a 60°C de temperatura. Para las suspensiones con bajo contenido en hidróxido de calcio se aprecia que prácticamente todo el hidróxido de calcio fue consumido por la puzolana.

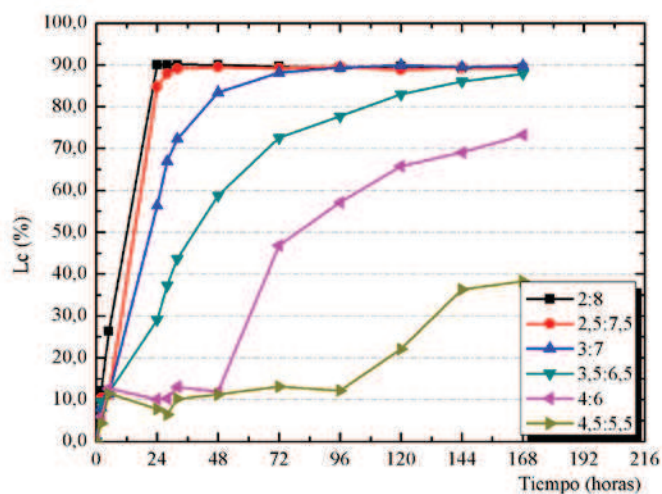


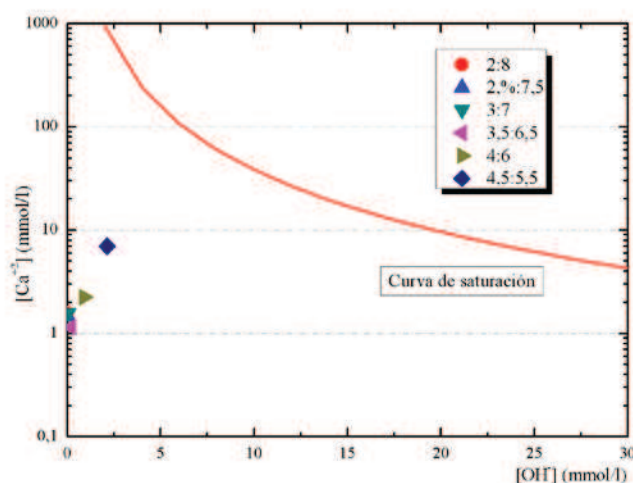
Figura 6.24. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-RS a 60°C.

En la Tabla 6.14 se puede observar los tiempos de insaturación para las suspensiones ensayadas a 60°C de temperatura. Como era de esperar, los tiempos de insaturación son menores que las suspensiones ensayadas a 50°C. También se verifica que la suspensión 4,5:5,5 fue capaz de insaturarse después de aproximadamente 133 horas.

**Tabla 6.14. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones calcio y OH para las distintas suspensiones.**

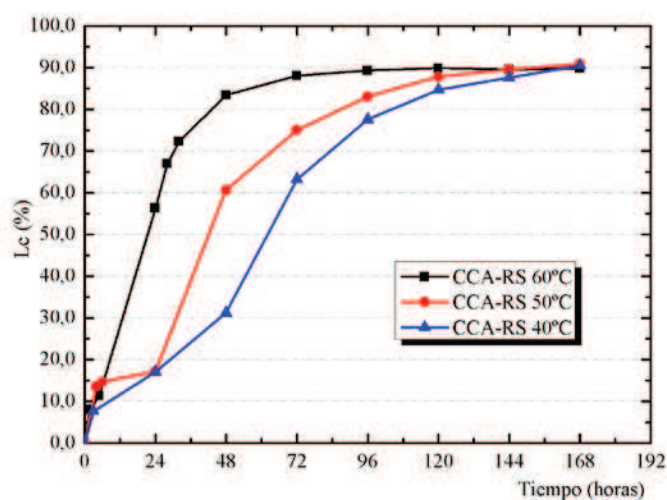
60°C	CCA-RS		
	[Ca <sup>+2</sup> ] (mmol/l)	[OH <sup>-</sup> ] (mmol/l)	T <sub>insat</sub> (h)
2:8	1,575	0,027	6,10
2,5:7,5	1,450	0,036	9,90
3:7	1,575	0,069	12,90
3,5:6,5	1,150	0,219	24,50
4:6	2,250	0,912	60,40
4,5:5,5	6,975	2,138	133,40

En la Figura 6.25 se muestra la curva de saturación para el hidróxido de calcio a 60°C de temperatura. Todas las suspensiones están muy por debajo de la curva, indicando que están insaturadas en hidróxido de calcio. El aumento en la temperatura hace con que los puntos se acerquen entre sí y, que las suspensiones presenten menores cantidades de iones calcio disueltos, debido al aumento en la velocidad de la reacción puzolánica y al aumento en la extensión de la reacción puzolánica.



**Figura 6.25. Diagrama para evaluar la reactividad de la CCA-RS a 60°C de temperatura.**

Comparando los datos obtenidos a distintas temperaturas de ensayo, se observa que, a mayores temperaturas, menor es el tiempo de insaturación. Es decir, la temperatura acelera los procesos de reacción entre la puzolana y el hidróxido de calcio. La Figura 6.26 muestra una comparación para la suspensión 3:7 a distintas temperaturas.



**Figura 6.26. Suspensiones CCA-RS 3:7 a distintas temperaturas.**

En base a los resultados obtenidos en el ensayo de medidas de conductividad eléctrica y pH de suspensiones se puede afirmar que la CCA-RS es una adición mineral muy reactiva, ya que es capaz de consumir una elevada cantidad de hidróxido de calcio.

Asimismo, fueron comparados los tiempos de insaturación para las distintas suspensiones ensayadas a distintas temperaturas. En la Figura 6.27 se representa los tiempos de insaturación para las distintas suspensiones analizadas. Como se puede observar, a medida que se incrementa la temperatura de ensayo, se disminuyen los tiempos de insaturación, indicando la influencia de la temperatura en este tipo de reacción. No obstante, cabe mencionar que la influencia de la temperatura está relacionada con las proporciones de la suspensión cal:CCA-RS, es decir, a medida que se incrementa la cantidad de hidróxido de calcio en la suspensión se observa que la temperatura presenta una mayor influencia en

el proceso de reacción, llegando incluso a obtener suspensiones que no son capaces de insaturarse, dependiendo de la temperatura de ensayo (suspensión 4,5:5,5).

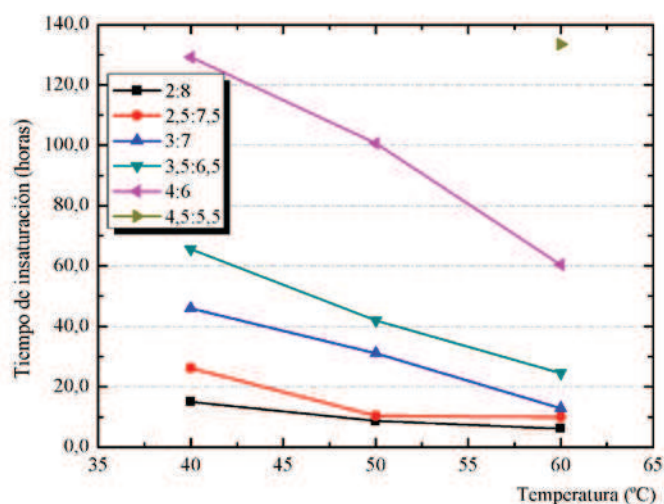


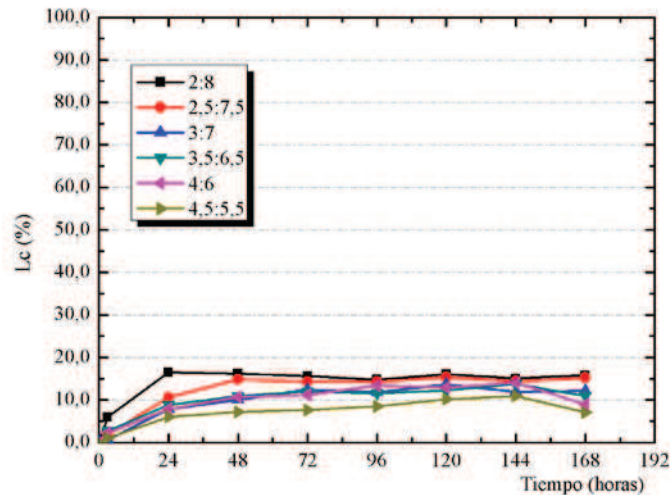
Figura 6.27. Tiempos de insaturación para las distintas temperaturas de ensayo.

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos para las otras adiciones minerales analizadas. En este sentido cabe mencionar que todos los datos experimentales que no son presentadas en este apartado se encuentran en el *Anexo I* de la presente *Tesis Doctoral*.

### 6.3.3. SUSPENSIONES ACUOSAS DE CAL:CCA – J

Como era de esperar, las suspensiones cal:CCA-J presentan muy pocas variaciones en las medidas de pH y conductividad a lo largo del ensayo. Esto es debido a la baja actividad puzolánica de dicha adición mineral. En la Figura 6.28 se representan los valores de pérdida de conductividad en función del tiempo para las suspensiones ensayadas a 40°C.





**Figura 6.28. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-J a 40°C.**

Como se puede apreciar, ninguna de las suspensiones analizadas fue capaz de insaturarse respecto al hidróxido de calcio. Todas las suspensiones presentan valores de pérdidas de conductividad inferiores a 20%, lo que sugiere una baja reactividad por parte de la CCA-J.

Por otra parte, en la Figura 6.29 se muestran las curvas de pérdida de conductividad para la temperatura de 60°C. Se observa que la suspensión 2:8 es capaz de reaccionar con el hidróxido de calcio y proporcionar una reducción en los valores de conductividad eléctrica de la suspensión. La suspensión 2,5:7,5 también parece presentar una ligera pérdida de conductividad a las 166,8 horas de ensayo, alcanzando en este momento la insaturación de la suspensión ( $L_c > 30\%$ ).

Todas las demás suspensiones siguen con sus valores de conductividad eléctrica en suspensión acuosa prácticamente constantes, indicando que no son capaces de consumir todo el hidróxido de calcio sólido presente en la suspensión.

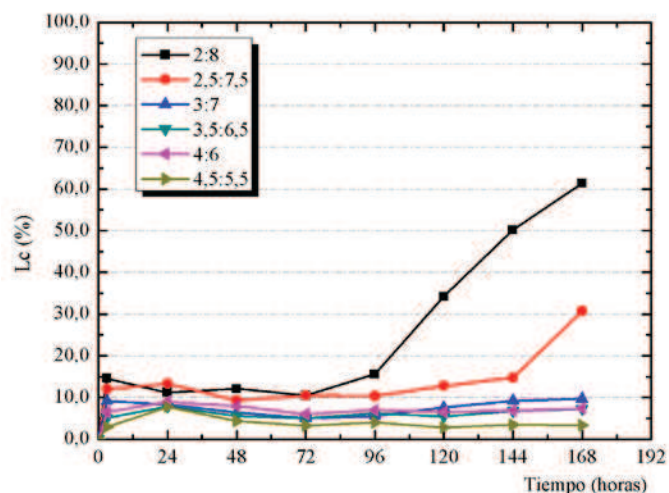


Figura 6.29. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-J a 60°C.

En la Figura 6.30 se puede apreciar perfectamente la influencia de la temperatura de ensayo para las suspensiones 2:8 de CCA-J. Para las temperaturas de 40°C y 50°C no se observó ninguna variación considerable en la pérdida de conductividad eléctrica de dicha suspensión.

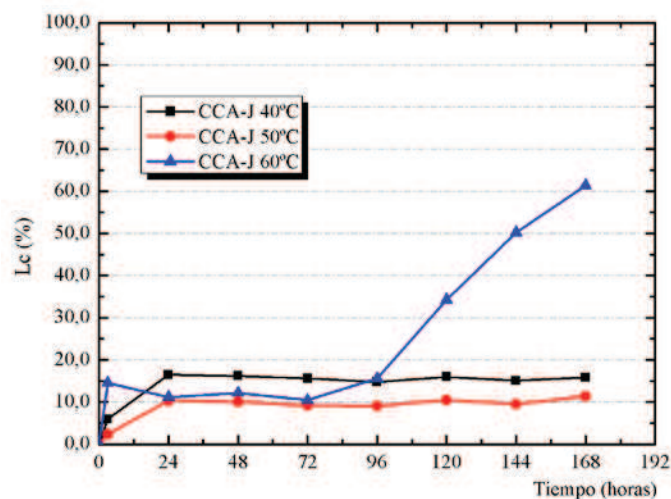


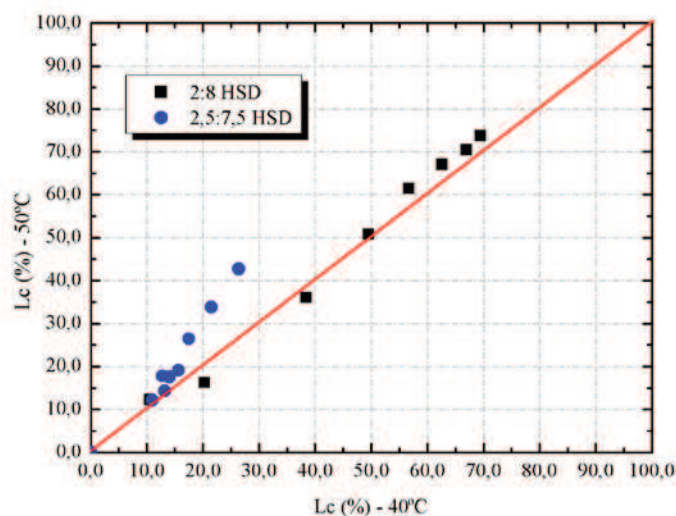
Figura 6.30. Pérdida de conductividad eléctrica para la suspensión 2:8 con CCA-J para distintas temperaturas de ensayo.

En cambio, para la temperatura de 60°C se aprecia que a partir de las 72 horas de ensayo los valores de la pérdida de conductividad eléctrica de la muestra empiezan a modificarse, llegando a insaturarse ( $L_c > 30\%$ ) a las 114 horas de ensayo, aproximadamente.

### 6.3.4. SUSPENSIONES CAL:HSD

Para las suspensiones cal:HSD se observaron resultados bastantes similares a los encontrados para la CCA-J. Las curvas de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa se recogen en el *Anexo I*.

En la Figura 6.31 se puede apreciar la relación entre las pérdidas de conductividad para las suspensiones 2:8 y 2,5:7,5 ensayadas a 40°C y 50°C. Cabe mencionar que solamente estas suspensiones fueron capaces de insaturarse.

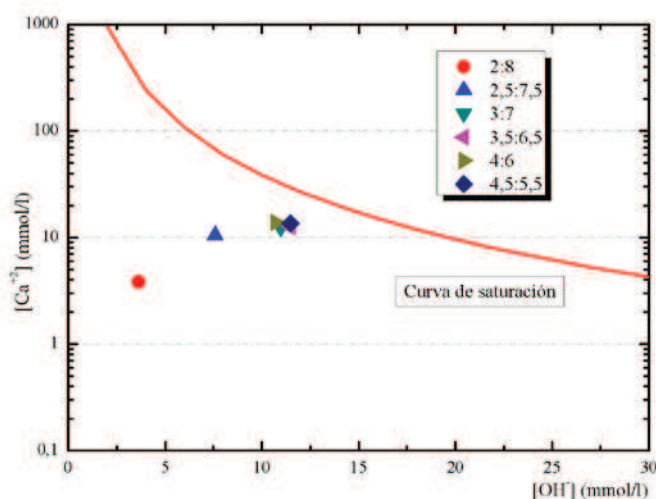


**Figura 6.31. Influencia de la temperatura de ensayo en las pérdidas de conductividad para las suspensiones 2:8 y 2,5:7,5.**

Se puede observar que para la suspensión 2:8 existe una relación prácticamente lineal entre los valores de conductividad eléctrica a 40 y 50°C, es decir, en este caso la temperatura de ensayo no afecta a la reactividad del

material. Sin embargo, para el caso de la suspensión 2,5:7,5 se puede observar claramente que la temperatura de ensayo afecta a la reactividad del material. En este caso, se puede decir que a mayores temperaturas, mayor es la reacción entre el HSD y el hidróxido de calcio.

A modo de ejemplo se presenta el diagrama de saturación para las suspensiones ensayadas a 60°C (ver Figura 6.32). Se puede apreciar que las suspensiones 2:8 y 2,5:7,5 se encuentran más distantes de la curva de saturación, indicando que dichas suspensiones se encuentran insaturadas de hidróxido de calcio, mientras que los demás puntos se encuentran todos muy cercanos y relativamente próximos a la curva de saturación teórica del hidróxido de calcio.



**Figura 6.32. Diagrama de saturación del hidróxido de calcio a 60°C para las suspensiones cal:HSD.**

Para comprobar la reactividad del HSD fueron realizados ensayos de microscopía electrónica en la fracción sólida, recogida después del ensayo. Se puede apreciar que los productos cementantes se forman alrededor de las partículas densificadas de HSD, lo que probablemente impide que la reacción progrese (ver Figura 6.33).

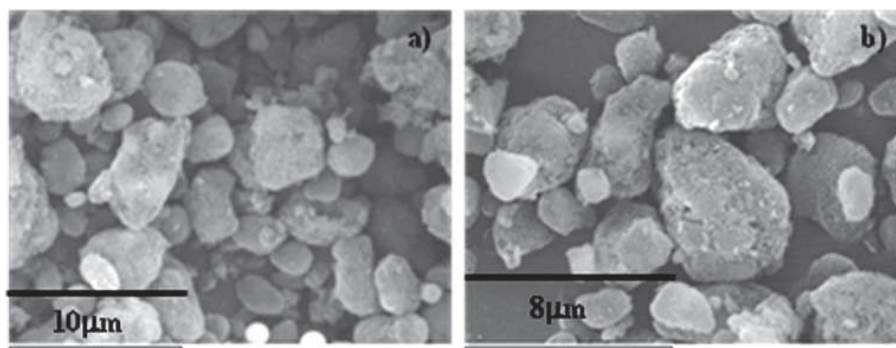


Figura 6.33. SEM de la fracción sólida de la suspensión 2,5:7,5 ensayada a 40°C.

### 6.3.5. SUSPENSIONES CAL:FCC Y CAL:MK

Para el caso de las adiciones minerales de origen silicoaluminoso, se puede mencionar que se conoce que tanto el MK como el FCC son materiales de elevada reactividad puzolánica [1,4] y, por lo tanto, se debería de esperar reducciones significativas en los valores de pH y conductividad eléctrica. Las curvas de conductividad eléctrica y pH se encuentran recogidas en el *Anexo I*.

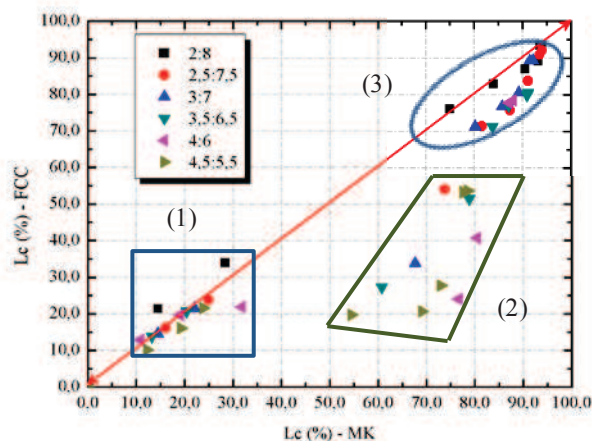


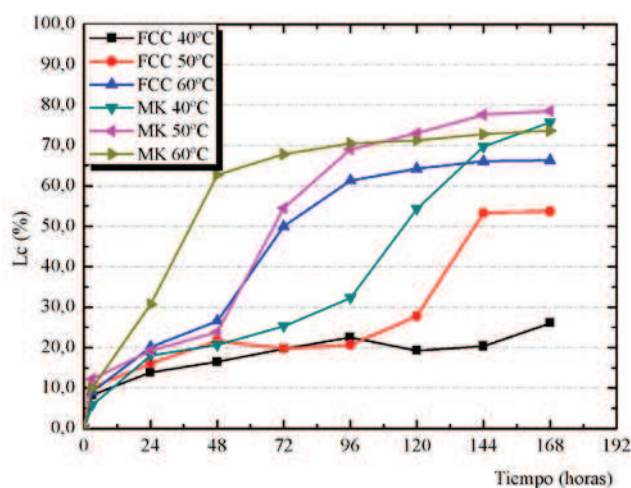
Figura 6.34. Comparación entre las pérdidas de conductividad para las suspensiones cal:MK y cal:FCC ensayadas a 50°C.

(1) y (3): bajos porcentajes de hidróxido de calcio o cortos tiempos de ensayo.

(2) elevados porcentajes de hidróxido de calcio y largos tiempos de ensayo.

En la Figura 6.34 se comparan las pérdidas de conductividad entre MK y FCC para la temperatura de 50°C a todos los tiempos y proporciones ensayadas. Se observa claramente que, para bajos porcentajes de hidróxido cálcico y cortos tiempos de ensayo, las pérdidas de conductividad eléctrica observadas son muy similares para el FCC y para el MK (marcados en la zona 1 y 3); sin embargo, para las suspensiones con elevadas cantidades de cal y largas tiempos de ensayo, se detecta que el comportamiento puzolánico del MK es superior respecto al FCC, en lo que se refiere al consumo hidróxido de calcio (zona 2).

Para facilitar la visualización del comentario anterior se presenta en la Figura 6.35 una comparación entre las pérdidas de conductividad eléctrica para las suspensiones 4,5:5,5, tanto para el MK como para el FCC, para todas las temperaturas de ensayo (40°C, 50°C y 60°C). En este caso, se puede apreciar que para una misma temperatura de ensayo las suspensiones 4,5:5,5 (tanto cal:MK como cal:FCC) presentan comportamientos similares a tiempos cortos de ensayo, es decir, para tiempos de ensayo inferiores a 48 horas. Sin embargo, para tiempos superiores a las 48 horas, se observa claramente que la reactividad del MK es superior al FCC, hecho demostrado por las notables diferencias en las pérdidas de conductividad eléctrica para una misma suspensión.



**Figura 6.35. Pérdida de conductividad eléctrica para la suspensión 4,5:5,5 tanto para el MK como para el FCC a distintas temperaturas de ensayo.**

Estos resultados indican que la velocidad de reacción del MK y del FCC son similares para bajas concentraciones de hidróxido de calcio, pero que en presencia de elevadas cantidades de cal, el MK presenta una mayor capacidad de consumo de cal.

### 6.3.6. SUSPENSIONES CAL:VCAS

Después de validar el método propuesto y verificar que los resultados obtenidos son coherentes con lo que se reporta en la literatura sobre la reactividad de estas adiciones minerales, se utilizó dicho ensayo para caracterizar la reactividad puzolánica del VCAS. De acuerdo con los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico, se observa que el carácter puzolánico del VCAS se ve potenciado a largas edades de curado. Por lo tanto, es de esperar que las suspensiones cal:VCAS no presenten grandes variaciones en las medidas de conductividad eléctrica a cortas edades de curado.

En la Figura 6.36 se presentan las curvas de pérdida de conductividad para las distintas suspensiones ensayadas a 40°C. Como se puede apreciar, solamente la suspensión 2:8 fue capaz de presentar una pérdida de conductividad significativa, alcanzando valores superiores al 40% de pérdida de conductividad eléctrica.

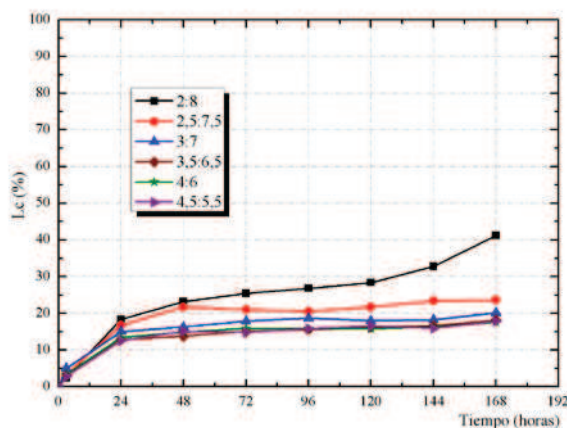
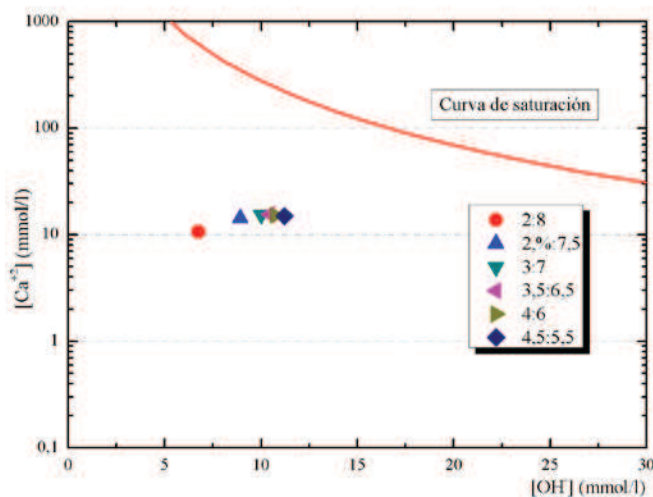


Figura 6.36. Pérdida de conductividad eléctrica para las suspensiones cal:VCAS ensayadas a 40°C.

Esa pérdida indica que dicha suspensión se encuentra insaturada de hidróxido de calcio. La insaturación de la suspensión se llevó a cabo pasados alrededor de 128 horas del inicio del ensayo ( $L_c=30\%$ ). En la Figura 6.37 se grafica la curva de saturación del hidróxido de calcio.



**Figura 6.37. Diagrama de saturación del hidróxido de calcio a 40°C para las suspensiones cal:VCAS.**

Se puede observar claramente que todos los puntos correspondientes a las suspensiones ensayadas se encuentran juntos, a excepción de la mezcla 2:8, que se encuentra más alejado de la curva de saturación. Eso indica que dicha suspensión se encuentra insaturada y que todas las demás están saturadas respecto al hidróxido de calcio. Para las otras temperaturas de ensayo, los resultados obtenidos fueron similares a los observados para la temperatura de 40°C (ver *Anexo I*).

Las pequeñas variaciones en los valores de pH y conductividad eléctrica observadas para las suspensiones cal:VCAS pueden ser explicados por la reactividad del VCAS, que se ve potenciada a largas edades de curado (conforme a lo observado en los ensayos de análisis termogravimétrico). Esto dificulta y/o impide la visualización de la insaturación de las suspensiones ya que los ensayos se finalizan a los 7 días.



Otro factor que puede dificultar la reducción en los valores de pH y conductividad es la presencia de CaO en la composición química del VCAS (alrededor del 23%) que probablemente reduce el consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  disuelto en la suspensión.

### 6.3.7. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LAS PUZOLANAS.

Para comparar la reactividad de las distintas adiciones minerales estudiadas, se ha seleccionado la temperatura de 40°C, puesto que con esta condición se pueden observar más claramente las diferencias de reactividad existentes entre las distintas puzolanas analizadas.

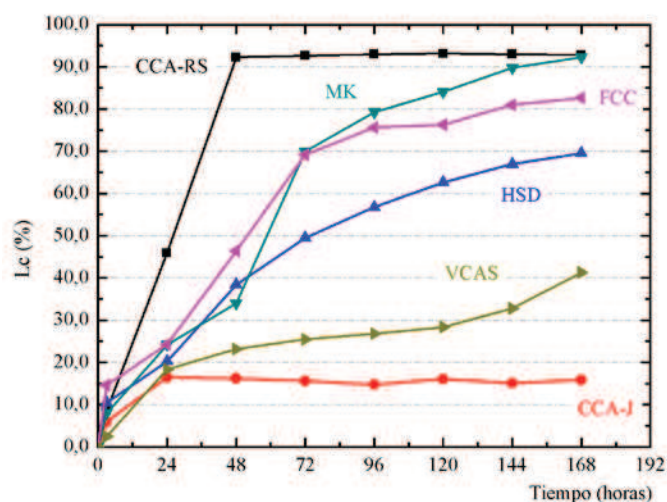
Para este análisis, las proporciones cal:puz fueron seleccionadas en función de la cantidad de hidróxido de calcio presente en la suspensión, eligiendo desde suspensiones con bajas cantidades de cal (2:8) donde se puede observar, sobre todo, la velocidad de reacción de las puzolanas, y la suspensión 4,5:5,5 se observa la capacidad de la puzolana de consumir la portlandita, es decir, se puede determinar, fundamentalmente, las puzolanas que presentan la capacidad de reaccionar con la mayor cantidad de hidróxido de calcio.

Por último, se ha elegido una situación intermedia, como por ejemplo la suspensión 3:7, donde se puede apreciar la influencia tanto de la velocidad de reacción como la cantidad fijada de hidróxido de calcio.

En la Figura 6.38 se representan los valores de pérdida de conductividad eléctrica para las suspensiones 2:8 ensayadas a 40°C. Para esta suspensión la cantidad de cal es muy baja, pudiéndose apreciar un incremento significativo en los valores de pérdida de conductividad, para todas las puzolanas estudiadas. En este caso, las diferencias existentes entre las distintas puzolanas se deben fundamentalmente a la velocidad de reacción de las adiciones minerales.

Se puede clasificar las puzolanas con respecto a su velocidad de reacción, en sistemas con bajos contenidos de cal, siendo colocadas en orden creciente

(de menor a mayor velocidad de reacción): CCA-J < VCAS < HSD < FCC < MK < CCA-RS.



**Figura 6.38.** Pérdida de conductividad para las suspensiones 2:8 ensayadas a 40°C.

Sin embargo, cuando se analizan los datos obtenidos para las suspensiones 4,5:5,5 (ver Figura 6.39), se observa que la puzolana con mayor capacidad de reaccionar con el hidróxido de calcio es el MK. Todas las demás puzolanas presentan mucha menor capacidad de reacción, pudiéndose ordenar desde la que presenta la menor extensión de la reacción hacia la de mayor extensión: CCA-J < HSD < CCA-RS < VCAS < FCC < MK.

Como se puede observar, la capacidad de consumir la mayor cantidad de hidróxido de calcio no está directamente relacionada con la velocidad de reacción de las puzolanas y, por lo tanto, se puede afirmar que el MK es la puzolana que presenta la capacidad de consumir la mayor cantidad de cal disponible.

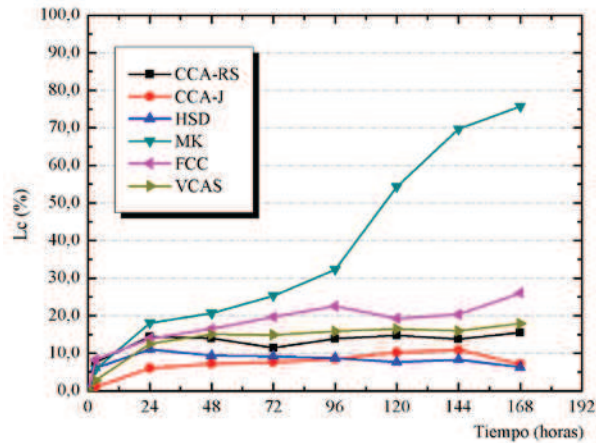


Figura 6.39. Pérdida de conductividad para las suspensiones 4,5:5,5 ensayadas a 40°C.

Cuando se analizan suspensiones intermedias (relación 3:7), donde se pueden observar el efecto combinado de la velocidad de reacción con la capacidad de consumir la mayor cantidad de hidróxido de calcio, se obtienen resultados bastante interesantes (ver Figura 6.40). Para las suspensiones 3:7 analizadas, se aprecia que el comportamiento de las suspensiones cal:MK, cal:CCA-RS y cal:FCC son muy similares.

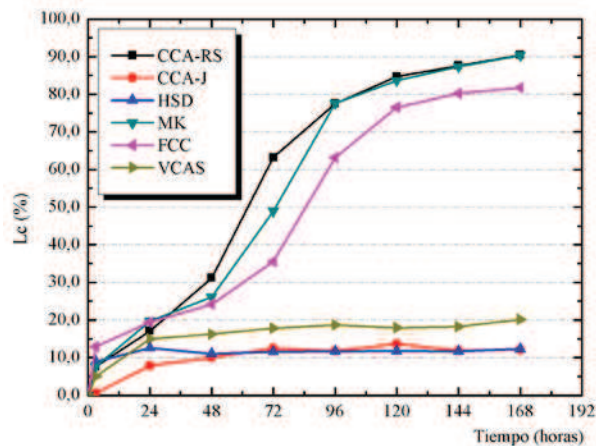


Figura 6.40. Pérdida de conductividad para las suspensiones 3:7 ensayadas a 40°C.

Eso evidencia que la reactividad de los materiales puzolánicos está influenciada tanto por su velocidad de reacción inicial como por la capacidad de consumir la máxima cantidad de hidróxido de calcio.

Para el caso de las suspensiones cal:HSD y cal:VCAS, no se observaron variaciones significativas en los valores de pérdida de conductividad para las suspensiones 3:7 ni tampoco para la 4,5:5,5. Sin embargo, para la suspensión 2:8 se puede observar claramente que dichos materiales presentan cierto carácter puzolánico puesto que son capaces de promover una reducción en los valores de pH y conductividad eléctrica de la suspensión.

Probablemente, la velocidad de reacción inicial de dichas puzolanas se ve obstaculizada por su baja capacidad de consumir grandes cantidades de hidróxido de calcio.

#### **6.4. CONCLUSIONES**

Para evaluar la reactividad puzolánica del VCAS fueron utilizados dos métodos: el análisis termogravimétrico y las medidas de conductividad eléctrica y pH.

En los ensayos de análisis termogravimétrico fue observado la capacidad de fijación de cal por parte del VCAS. La reactividad del VCAS prevalece para edades de curado superiores a 28 días, indicando que dicho material es un material puzolánico que presenta su reactividad potenciada para largas edades de curado. Tanto en pastas de cal/VCAS como en pastas cemento/VCAS fue posible observar el efecto puzolánico del VCAS.

En lo que se refiere a la nueva metodología propuesta para evaluar la reactividad de los materiales puzolánicos, se puede afirmar que el método consistente en la monitorización mediante medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones acuosas de cal:puz presenta resultados bastante interesantes, siendo posible identificar la reactividad de las puzolanas en solamente 7 días. Cabe mencionar que más estudios están siendo realizados con el objetivo de identificar otros factores que influyen en el proceso y también para comprobar las hipótesis derivadas de los estudios realizados.

Para este ensayo, se ha observado que el MK, FCC y la CCA-RS presentan un carácter puzolánico destacable, cuando son comparadas con las demás puzolanas estudiadas. En principio, la CCA-RS posee una mayor velocidad de reacción para sistemas con bajos contenidos en cal, es decir, para suspensiones prácticamente insaturadas. No obstante, el MK presenta la mayor capacidad de reacción para suspensiones saturadas en hidróxido de calcio.

### 6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Soriano, Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [2] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez, M. Bonilla, Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1085–1091.
- [3] M.M. Tashima, J.L. Akasaki, M.V. Borrachero, M. Bonilla, J. Payá, Nova metodologia para caracterização de materiais pozolânicos por medida de condutividade elétrica e pH, en: *Anais 50º Congresso Brasileiro do Concreto CBC2008*, bahia, 2008.
- [4] S. Velázquez, Aplicaciones del catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- [5] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez, Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 603–609.
- [6] D. Martínez Velandia, Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: el humo de sílice y su estado de densificación., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

- [7] M.M. Tashima, Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Pórtland., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2006.
- [8] E. Raask, M.C. Bhaskar, Pozzolanic activity of pulverized fuel ash, *Cement and Concrete Research*. 5 (1975) 363–375.
- [9] A.J. Majumdar, L.J. Larner, The measurement of pozzolanic activity, *Cement and Concrete Research*. 7 (1977) 209–210.
- [10] M.P. Luxán, F. Madruga, J. Saavedra, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cement and Concrete Research*. 19 (1989) 63–68.
- [11] J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, E. Peris-Mora, F. Amahjour, Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 41–49.
- [12] M. Frías, E. Villar-Cociña, M.I. Sánchez de Rojas, E. Valencia-Morales, The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 2137–2142.
- [13] E. Villar-Cociña, E. Valencia-Morales, R. González-Rodríguez, J. Hernández-Ruíz, Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 517–524.
- [14] E.V. Morales, E. Villar-Cociña, M. Frías, S.F. Santos, H. Savastano Jr., Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 22–28.

- [15] M.M. Tashima, Nuevas aportaciones al estudio de la ceniza de cáscara de arroz como material puzolánico., Trabajo de Investigación, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [16] L.M. Ordoñez, Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [17] Q. Yu, K. Sawayama, S. Sugita, M. Shoya, Y. Isojima, The reaction between rice husk ash and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution and the nature of its product, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 37–43.





**Capítulo VII - Propiedades mecánicas y microestructurales  
de morteros a base de cemento Pórtland con VCAS**





## **7. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MICROESTRUCTURALES DE MORTEROS A BASE DE CEMENTO PÓRTLAND CON VCAS**

### **7.1. ASPECTOS GENERALES**

La comprensión de los mecanismos de reacción existentes entre una adición mineral y el hidróxido de calcio liberado durante el proceso de hidratación del cemento Pórtland requieren de la utilización de distintas técnicas instrumentales. No obstante, la información indispensable para certificar la reactividad de una adición mineral se obtiene a través de los ensayos mecánicos en pastas, morteros u hormigones.

En los ensayos mecánicos, se observa la influencia global causada por la utilización de una adición mineral, es decir, se aprecia el incremento o disminución de las propiedades mecánicas del conglomerante con adición respecto al control (solo cemento). Este comportamiento está asociado a la sinergia de los efectos físicos y químicos generados por la adición mineral.

Según lo comentado anteriormente en el *Capítulo III*, los efectos físicos y químicos son responsables del comportamiento, debido principalmente al refinamiento de los poros del compuesto formado, promoviendo la formación de estructuras más densas, compactas, menos porosas, y por lo tanto, más resistentes desde el punto de vista mecánico y con una mayor durabilidad frente a agentes agresivos.

En el presente *Capítulo* se analizan los resultados de los estudios sobre las propiedades mecánicas de morteros a base de cemento Pórtland con y sin adición de VCAS, así como la microestructura y la porosidad de estos conglomerantes. Para ello, se tuvieron en cuenta diversas variables que pueden influir en las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes, tales como: porcentaje de VCAS, relación conglomerante/árido, relación agua/conglomerante, temperatura y edad de curado.

## 7.2. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE VCAS

Como se puede observar en la bibliografía [1-4], el uso de adiciones minerales en conglomerantes a base de cemento Pórtland está asociado a un porcentaje óptimo de utilización. Ese porcentaje óptimo depende de las características de la adición mineral estudiada, además de los efectos físicos y químicos generados por el uso de la adición en los conglomerantes a base de cemento Pórtland.

Para analizar la influencia del porcentaje de VCAS en las propiedades mecánicas, se fabricaron morteros a base de cemento Pórtland, con diferentes porcentajes de VCAS, comprendidos entre el 0% y el 30% de sustitución. Cabe señalar que el procedimiento de amasado, compactación, curado y rotura de los morteros se llevó a cabo conforme las especificaciones establecidas por la UNE 196-1 [5]. Las medidas de trabajabilidad para todos los morteros estudiados fueron tomadas siguiendo los procedimientos descritos en la UNE 83811 [6].

Tras el proceso de amasado y compactación, los morteros fueron curados en cámara húmeda a 20°C de temperatura y humedad relativa superior al 95%, estableciéndose las edades de ensayo en 7, 28 y 91 días de curado. En la Tabla 7.1 se pueden observar las dosificaciones realizadas para analizar la influencia del porcentaje de VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland. Como se observa en la Tabla 7.1, la relación agua/material cementante fue de 0,5 y la relación árido/material cementante fue de 3, para todos los casos.

**Tabla 7.1. Dosificaciones de los morteros de cemento Pórtland con VCAS.**

	<b>Cemento (g)</b>	<b>VCAS (g)</b>	<b>Agua (g)</b>	<b>Árido (g)</b>
<b>CA0%</b>	450,0	0,0	225,0	1350,0
<b>CA5%</b>	422,5	22,5	225,0	1350,0
<b>CA10%</b>	405,0	45,0	225,0	1350,0
<b>CA15%</b>	382,5	67,5	225,0	1350,0
<b>CA20%</b>	360,0	90,0	225,0	1350,0
<b>CA30%</b>	315,0	135,0	225,0	1350,0

Además de evaluar las propiedades mecánicas, también fue analizada la microestructura de los morteros con y sin adición de VCAS a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otra parte, fue estudiado el efecto que presenta la utilización del VCAS en la porosidad de los morteros a base de cemento Pórtland, mediante porosimetría por intrusión de mercurio (PIM).

### 7.2.1. MEDIDAS DE TRABAJABILIDAD

Conforme a lo comentado anteriormente, la influencia del porcentaje de VCAS en las propiedades de los morteros a base de cemento Pórtland en estado fresco fue evaluada a través de las medidas de consistencia por la mesa de sacudidas [6].

En la Tabla 7.2 se muestran los valores de consistencia obtenidos para los morteros con distintos porcentajes de VCAS. Se observa claramente que los morteros con VCAS no presentan pérdidas en la trabajabilidad. Por el contrario, en general, se aprecian mejoras en esta propiedad para todos los porcentajes de VCAS empleados. Los datos obtenidos en esta investigación son similares a los resultados obtenidos por Hossain et al. [7], quienes afirman que el uso del VCAS en la preparación de conglomerantes cementantes mejora la trabajabilidad de los hormigones.

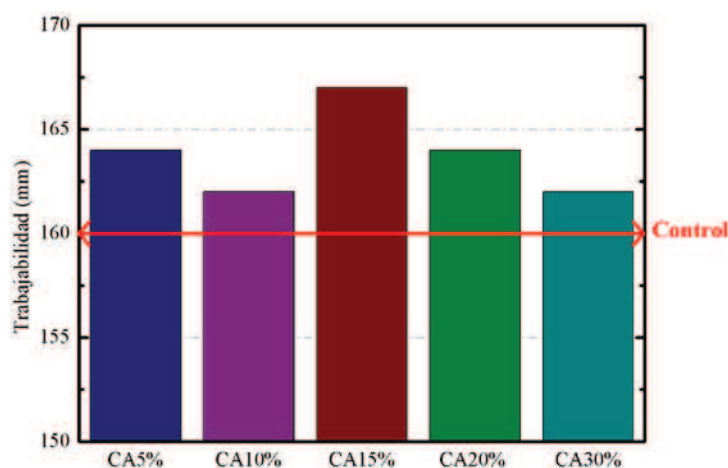
**Tabla 7.2. Influencia del porcentaje de VCAS en la trabajabilidad de morteros de cemento Pórtland (mm).**

CA0%	CA5%	CA10%	CA15%	CA20%	CA30%
159	163	161	165	162	158

En la Figura 7.1 puede apreciarse que la trabajabilidad de los morteros con VCAS mejora de forma sensible con respecto a la trabajabilidad del mortero control. En este sentido, es importante señalar que el comportamiento presentado por el VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland, en estado fresco, es distinto al comportamiento presentado por otras adiciones

minerales de elevada reactividad, como pueden ser el metacaolín, la ceniza de cáscara de arroz o el humo de sílice.

De un modo general, las adiciones minerales de elevada reactividad presentan elevada superficie específica, y por lo tanto, demandan una mayor cantidad de agua. En cambio el VCAS, aún presentando una elevada finura, no demanda una mayor cantidad de agua, lo que promueve un incremento en la trabajabilidad de los morteros. Una posible explicación para este hecho puede encontrarse en la morfología y textura superficial del VCAS la cual, al ser bastante densa, muy poco porosa y bastante lisa, hace que el material no demande agua. Como se puede observar en la Figura 7.1, los mayores valores en las medidas de trabajabilidad fueron obtenidos para el mortero con el 15% de VCAS.



**Figura 7.1. Trabajabilidad de los morteros de cemento Pórtland con sustitución parcial por VCAS.**

## 7.2.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, en la Tabla 7.3 se recogen los valores de resistencia a flexión y a compresión obtenidos para los morteros estudiados. En líneas generales, se puede decir que, a cortos tiempos de curado, los morteros con VCAS presentan valores de resistencia

ligeramente inferiores al mortero control. No obstante, el avance de la edad de curado hace que la resistencia mecánica de dichos morteros se incremente, de modo que a los 91 días de curado, superan la resistencia del mortero control. Ese comportamiento presentado por el VCAS muestra que dicho material se trata de una adición mineral reactiva, y que su reactividad se ve potenciada a largas edades de curado.

**Tabla 7.3. Propiedades mecánicas de morteros con distintos porcentajes de VCAS.**

	7d		28d		91d	
	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)
<b>CA0%</b>	7,15 ± 0,21	39,86 ± 0,94	7,69 ± 0,89	51,17 ± 1,75	8,40 ± 0,61	55,73 ± 1,53
<b>CA5%</b>	6,96 ± 0,05	41,06 ± 0,92	8,26 ± 0,24	48,08 ± 2,06	9,20 ± 1,08	60,18 ± 1,78
<b>CA10%</b>	6,96 ± 0,15	39,00 ± 0,83	9,05 ± 0,07	48,97 ± 1,79	9,11 ± 0,69	63,04 ± 2,40
<b>CA15%</b>	7,37 ± 0,62	37,29 ± 0,69	9,26 ± 0,48	50,48 ± 1,19	9,62 ± 0,49	63,29 ± 1,32
<b>CA20%</b>	6,60 ± 0,07	34,99 ± 1,19	8,77 ± 0,34	48,97 ± 1,16	10,26 ± 0,54	63,04 ± 1,93
<b>CA30%</b>	6,68 ± 0,24	31,72 ± 0,67	9,24 ± 0,22	48,72 ± 0,91	11,04 ± 0,10	60,84 ± 1,90

Conforme se observa en la Tabla 7.3, a los 7 días de curado, los valores de resistencia mecánica de los morteros con VCAS son, en general, ligeramente inferiores al mortero control. Esto se debe a la acción conjunta de dos factores: a la baja reactividad presentada por el VCAS a cortas edades de curado y a la presencia de una menor cantidad de cemento en dichos morteros, puesto que el VCAS sustituye a parte del cemento Pórtland.

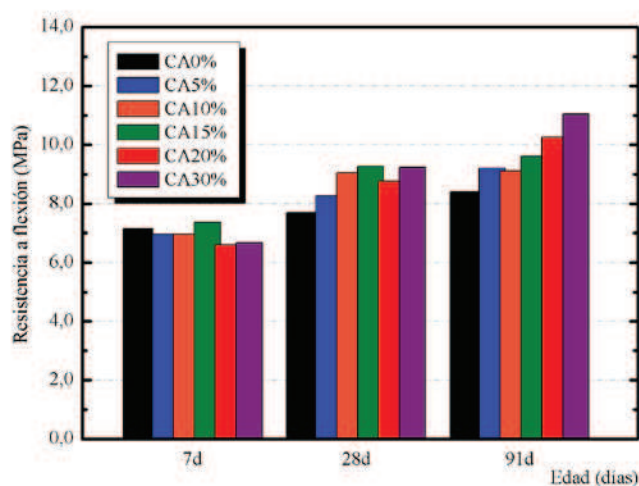
Dando continuidad a este análisis, a los 28 días de curado se observa que, independientemente del porcentaje de VCAS utilizado, los morteros con VCAS presentan resistencias muy similares al mortero control o ligeramente inferiores. Eso puede ser explicado por la reacción del VCAS con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento, es decir, debido a la reacción puzolánica.

A largas edades de curado, los morteros con VCAS muestran un incremento significativo en sus resistencias mecánicas respecto al mortero control debido al avance de la reacción puzolánica. A los 91 días de curado, las

resistencias mecánicas de todos los morteros con VCAS superan la resistencia del mortero control.

Cabe mencionar que el comportamiento presentado por el VCAS en lo que se refiere a las propiedades mecánicas, es similar a los resultados obtenidos en el estudio sobre la fijación de cal en pastas de cemento, donde se obtenían mayores valores de fijación con el avance de la edad de curado (ver *Capítulo VI* apartado 6.2.2).

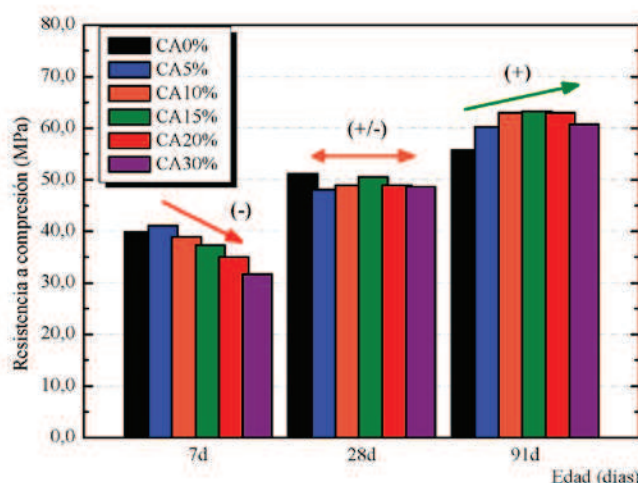
Centrando la atención en los valores de resistencia a flexión obtenidos para los distintos morteros con VCAS, éstos quedan representados en la Figura 7.2. Los datos obtenidos en el estudio muestran que a tiempos cortos de curado (7 días) el mortero control presenta valores ligeramente superiores a los morteros con VCAS. Sin embargo, a medida que avanza la edad de curado (28 y 91 días) esta tendencia se invierte, de forma que los morteros con VCAS alcanzan valores de resistencia a flexión superiores al mortero control, obteniéndose a 91 días de curado valores de resistencia a flexión superiores a 10,0MPa, mientras que el mortero control presenta valores de 8,4MPa.



**Figura 7.2. Influencia del porcentaje de VCAS en la resistencia a flexión de los morteros de cemento Pórtland.**



En lo que respecta a resistencia a compresión, los resultados siguen la misma tendencia presentada en el caso de resistencia a flexión. Así, para la edad de 28 días de curado, todos los morteros con VCAS adquieren resistencias muy similares al mortero control, mientras que a los 91 días de curado sus resistencias son superiores a las de éste (ver Figura 7.3). Es importante destacar que los morteros con un porcentaje de entre el 10% y el 20% de VCAS presentan, a los 91 días de curado, resistencias a compresión próximas a los 63,0MPa, lo que supone aproximadamente 8,0MPa por encima del mortero control.

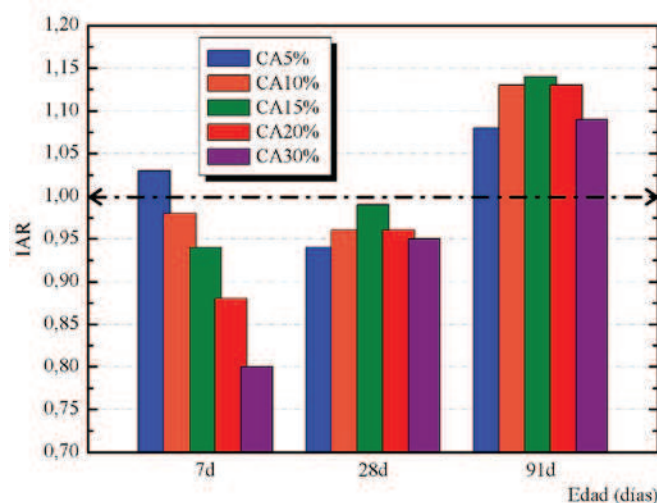


**Figura 7.3. Resistencia a compresión para los morteros con diferentes porcentajes de VCAS.**

Otro modo empleado para comparar las resistencias mecánicas de los morteros es el Índice de Actividad Resistente (IAR). Este índice es representado por el cociente entre la resistencia mecánica del mortero con adición mineral y el mortero control. Cuanto mayor resulta el IAR, mayor es la reactividad de la adición mineral, puesto que con una menor cantidad de cemento, el mortero con adición es capaz de presentar elevadas resistencias mecánicas.

En la Figura 7.4 se pueden apreciar los valores de IAR calculados a partir de los resultados de resistencia a compresión obtenidos para los morteros con VCAS a distintas edades de curado.

Como se observa en dicha gráfica, a los 7 días de curado los morteros con VCAS presentan un IAR inferior a 1,0. Sin embargo, a los 28 días de curado todos los morteros con VCAS estudiados presentan un IAR cercano a la unidad, aunque ligeramente por debajo. Esto indica que a los 28 días de curado los morteros con VCAS obtienen resistencias a compresión muy similares a la del mortero control. No obstante, a los 91 días de curado los morteros con VCAS presentan IAR superiores a la unidad, lo que revela que el VCAS es una adición mineral activa cuya reactividad tiene lugar, en mayor medida, a largas edades de curado.



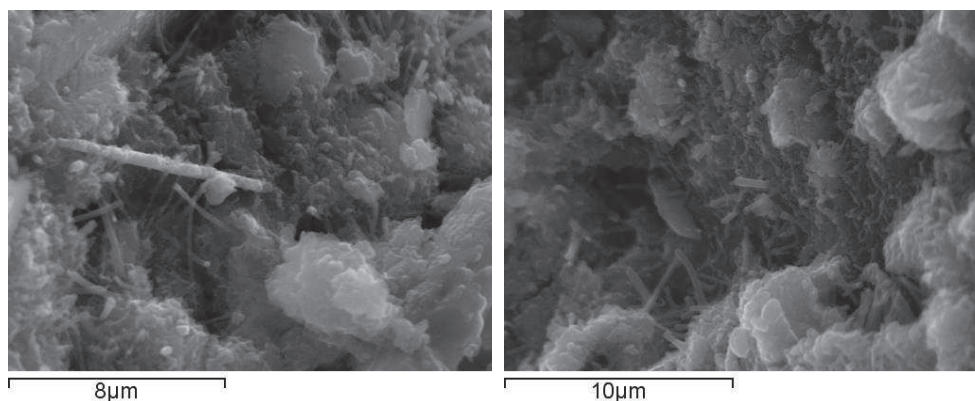
**Figura 7.4. Índice de actividad resistente para los diferentes morteros con VCAS.**

Por último, cabe mencionar que el uso del VCAS en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland presenta muy buenas resistencias mecánicas para todos los porcentajes de VCAS estudiados. No obstante, se puede decir que el 10% y el 20% podría ser el intervalo óptimo de utilización, donde las propiedades mecánicas de los morteros son muy similares, sobre todo a 91 días de curado. Sin embargo, se detecta que a 28 días el óptimo de sustitución se sitúa alrededor del 15%.

### 7.2.3. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

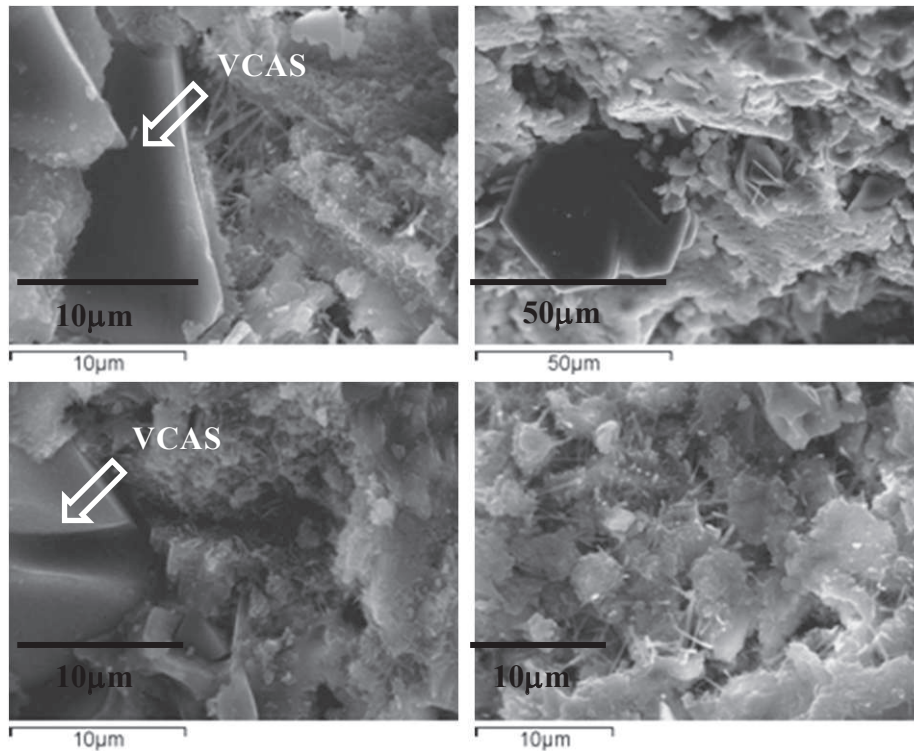
En el estudio sobre la influencia del porcentaje de VCAS en las propiedades mecánicas de morteros a base de cemento Pórtland, fue utilizada la microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar las diferencias existentes entre morteros con y sin VCAS, además de analizar el avance de la reacción puzolánica en dichos conglomerantes. Para ello, se ha seleccionado el mortero con mayor porcentaje de VCAS, es decir, el mortero CA30%.

Bajo este planteamiento, a continuación se muestra una serie de micrografías obtenidas por SEM que evidencian algunas diferencias entre los morteros con y sin adición del VCAS. En la Figura 7.5 se puede apreciar la estructura habitualmente presentada por un mortero de cemento Pórtland curado durante 7 días. En esta imagen puede identificarse la presencia de productos formados durante la hidratación del cemento Pórtland, como son la etringita (agujas), portlandita (laminillas) y gel C-S-H (estructura amorfa).



**Figura 7.5. Micrografías del mortero control obtenidas a 7 días de curado.**

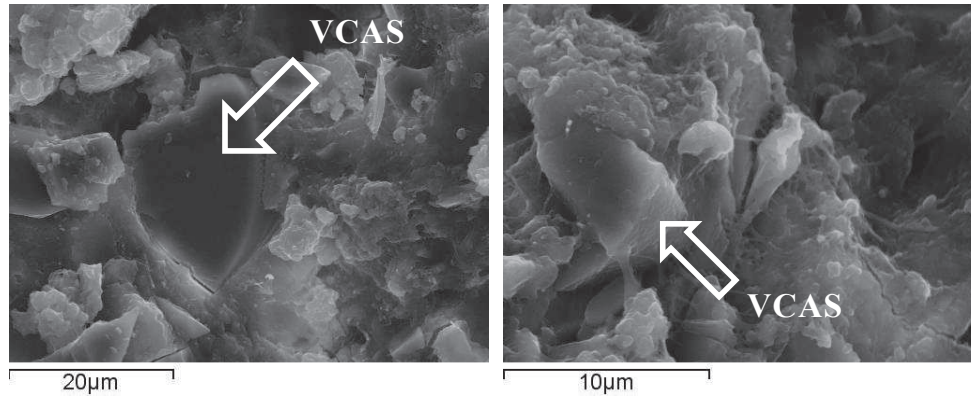
Por otra parte, la Figura 7.6 muestra la microestructura de morteros con un 30% de VCAS a los 7 días de curado. Los productos hidratados presentes en el mortero son los mismos encontrados que en el mortero control. Además, se observan partículas de VCAS embebidas en la matriz cementante. Como se puede constatar, las partículas de VCAS no presentan ningún indicio de reacción con el hidróxido de calcio, conservando así una superficie lisa y una estructura densa y muy compacta.



**Figura 7.6. Mortero con 30% de VCAS curado durante 7 días.**

Al analizar la microestructura de los morteros curados a 91 días se pueden encontrar partículas de adición mineral que están totalmente recubiertas por productos hidratados, probablemente debido a la reacción del VCAS con el hidróxido de calcio.

Aún así, se observan partículas prácticamente inalteradas con relación a su estado original, evidenciando la presencia de partículas de VCAS sin reaccionar o parcialmente reaccionadas (ver Figura 7.7). Probablemente, las partículas de VCAS presentan dificultades en reaccionar totalmente con la portlandita debido a la estructura muy densa y poco porosa del VCAS, que inhiben la disolución de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y, consecuentemente, reducen la reacción puzolánica del VCAS.



**Figura 7.7. Mortero con 30% de VCAS curado durante 91 días.**

Por otra parte, se ha determinado la porosidad de los morteros con y sin VCAS a través de la Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM). El ensayo fue realizado para la edad de 28 días de curado. En la Tabla 7.4 se pueden apreciar la porosidad total (%) y el volumen total de intrusión tanto para el mortero control como para el mortero con un 30% de VCAS.

**Tabla 7.4. Porosidad total de los morteros a base de cemento Pórtland.**

	Volumen total de intrusión (mL/g) porosidad total (%)	
CA0%	0,049	12,20
CA30%	0,042	9,66

Se puede observar que la porosidad total presentada por el mortero control es mayor que la del mortero con un 30% de VCAS, que presenta una porosidad total alrededor del 9,7%. El valor obtenido es, aproximadamente, un 25% inferior a la porosidad del mortero control. Este resultado corrobora que el uso del VCAS en la preparación de conglomerantes a base de cemento Pórtland contribuye de forma positiva en el refinamiento de los poros del conglomerante.

En la Figura 7.8 se representa la distribución de los poros para los morteros analizados. Se aprecia que la utilización de la adición mineral contribuye con el cierre de los poros de tamaño 100-1000nm de la matriz cementante,

aumentando así, la cantidad de poros entre 10-100nm, es decir, de los poros capilares.

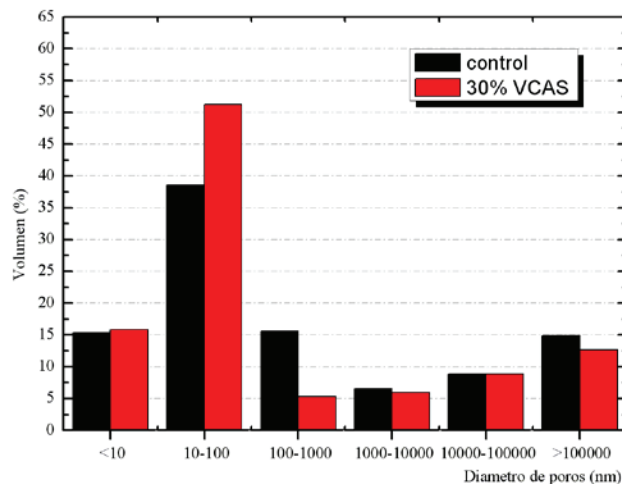


Figura 7.8. Distribución de los poros de los morteros curados a 28 días.

### 7.3. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN CONGLOMERANTE/ÁRIDO

En este apartado se analiza la influencia de la relación conglomerante/árido para los morteros producidos con VCAS. Para ello se han utilizado tres relaciones distintas, manteniendo fijo el porcentaje de sustitución de cemento Pórtland por VCAS. Los procedimientos de amasado, compactación y curado fueron realizados según la norma UNE-EN 196-1 [5].

En la Tabla 7.5 se listan las dosificaciones de los morteros estudiados. Como se puede apreciar, las mezclas estudiadas presentan una relación conglomerante/árido de 1:1, 1:2 y 1:3 en masa, y la sustitución de cemento por VCAS ha sido fijada en un 10%.

Conforme se puede observar en la Tabla 7.5, los morteros estudiados además de presentar relaciones conglomerante/árido diferentes, también presentan distintas relaciones agua/conglomerante. Esto es debido a que si

se mantenía constante la relación agua/conglomerante, se generaban problemas en la compactación de las mezclas. Por este motivo, se ha decidido variar la relación agua/conglomerante de modo que todas las mezclas estudiadas no presentasen ningún problema en la compactación de los morteros.

**Tabla 7.5. Dosificaciones para evaluar la influencia de la relación conglomerante/árido.**

	Agua/congl.	Cemento (g)	VCAS (g)	Agua (g)	Árido (g)
<b>1:3 - control</b>	0,50	450,0	0,0	225,0	1350,0
<b>1:3 - 10% VCAS</b>	0,50	405,0	45,0	225,0	1350,0
<b>1:2 - control</b>	0,40	700,0	0,0	280,0	1400,0
<b>1:2 - 10%VCAS</b>	0,40	630,0	70,0	280,0	1400,0
<b>1:1 - control</b>	0,35	1000,0	0,0	350,0	1000,0
<b>1:1 - 10%VCAS</b>	0,35	900,0	100,0	350,0	1000,0

### 7.3.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

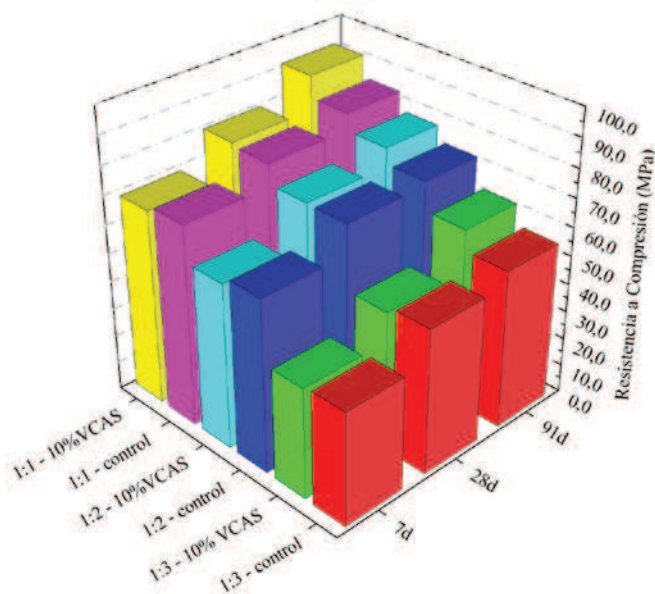
Los resultados de resistencias mecánicas obtenidos para estas mezclas son presentados en la Tabla 7.6. A medida que se incrementa la cantidad de conglomerante, se observa un aumento significativo en las resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros estudiados, tanto en los morteros control como en los que contienen VCAS.

En este caso, dicho incremento está asociado tanto a la cantidad de conglomerante como también a la reducción en la relación agua/conglomerante. Sin embargo, no se ha visto que el comportamiento del VCAS se vea influenciado por la cantidad de conglomerante empleado. Del mismo modo que en el estudio sobre la influencia del porcentaje de VCAS, los morteros con distintas relaciones conglomerante/árido presentan resistencias superiores al control solamente a largas edades de curado.

**Tabla 7.6. Resistencias mecánicas para las distintas relaciones conglomerante/árido.**

mezclas	7d		28d		91d	
	Rf (MPa)	Rc (MPa)	Rf (MPa)	Rc (MPa)	Rf (MPa)	Rc (MPa)
<b>1:3 - control</b>	7,15 ± 0,21	39,86 ± 0,94	7,69 ± 0,89	51,17 ± 1,75	8,40 ± 0,61	55,73 ± 1,53
<b>1:3 - 10% VCAS</b>	6,96 ± 0,15	39,00 ± 0,83	9,05 ± 0,07	48,97 ± 1,79	9,11 ± 0,69	63,04 ± 2,40
<b>1:2 - control</b>	8,93 ± 0,75	61,10 ± 2,46	10,78 ± 0,42	71,56 ± 1,17	9,60 ± 1,20	72,89 ± 3,00
<b>1:2 - 10% VCAS</b>	8,49 ± 0,41	58,29 ± 1,89	10,70 ± 0,51	71,71 ± 1,70	10,13 ± 0,69	78,14 ± 5,36
<b>1:1 - control</b>	10,19 ± 0,25	71,00 ± 2,51	11,27 ± 0,88	78,71 ± 3,34	11,60 ± 1,01	84,22 ± 1,73
<b>1:1 - 10% VCAS</b>	9,48 ± 0,12	68,91 ± 1,31	11,92 ± 0,71	79,87 ± 3,72	10,47 ± 0,71	91,72 ± 2,74

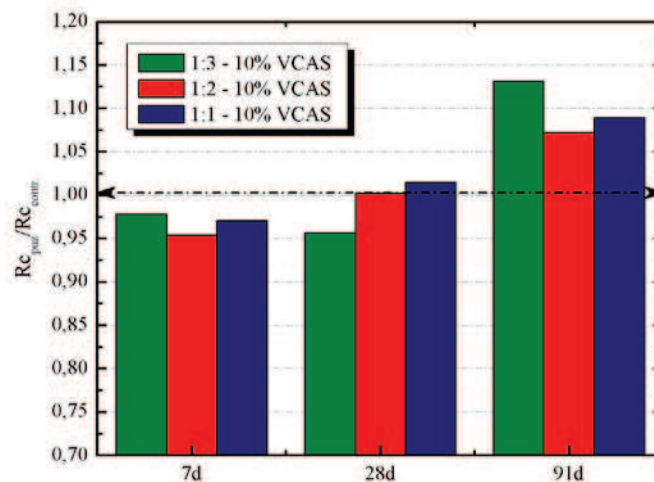
En la Figura 7.9 se puede apreciar más detalladamente la evolución de la resistencia a compresión para los morteros con distintas relaciones conglomerante/árido.



**Figura 7.9. Influencia de la relación conglomerante/árido en la resistencia de morteros con VCAS.**



Para los morteros con mayor cantidad de conglomerante, relación 1:1, se logra alcanzar valores de resistencia a compresión del orden de 90,0MPa a los 91 días de curado para el mortero con 10% de VCAS. Analizando los resultados para una misma relación conglomerante/árido, se observa que los morteros con VCAS presentan, a los 7 días de curado, resistencia a compresión ligeramente inferior a su respectivo control. Sin embargo, para la edad de 91 días de curado se aprecia que dichos morteros obtienen resistencias mecánicas superiores a su respectivo control. Para facilitar la visualización de estos datos, en la Figura 7.10 se representa los valores relativos del  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$ , obtenidos para las mezclas analizadas a distintas edades de curado.



**Figura 7.10. Valores de  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  para los morteros con distintas relaciones conglomerante/árido a distintas edades de curado.**

A través de la gráfica, se puede observar claramente que para los 7 días de curado, independientemente de la relación conglomerante/árido, los valores de resistencia obtenidos para los morteros con 10% VCAS son inferiores a los alcanzados por sus respectivos controles. A los 28 días de curado, en general, los valores de  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  se aproximan a 1,0 indicando que la resistencia alcanzada por los morteros con VCAS se igualan a la de los morteros controles. Incluso, para las mezclas con elevados contenidos en cemento, este valor es superior a la unidad.

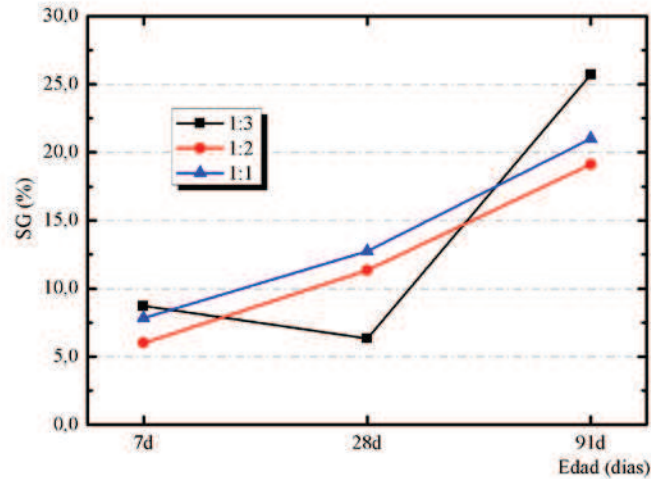
Sin embargo, cuando se analiza los valores de  $Rc_{puz}/Rc_{contr}$  para la edad de 91 días, se puede mencionar que para todas las relaciones conglomerante/árido se obtienen valores superiores a 1,0. El máximo valor encontrado fue para la relación 1:3, alcanzando un valor de aproximadamente 1,13.

Otro modo de visualizar el efecto que causa la incorporación de una adición mineral en los conglomerantes a base de cemento Pórtland es a través del porcentaje de ganancia de resistencia (SG), el cual tiene en cuenta la proporción de cemento utilizado en las mezclas. Este parámetro está definido por la ecuación siguiente [8]:

$$SG(\%) = \frac{|Rc_{puz} - (Rc_{control} * cem_{\%})|}{Rc_{control} * cem_{\%}} * 100 \quad (VII)$$

Donde  $Rc_{puz}$  es la resistencia a compresión del mortero con VCAS,  $Rc_{control}$  es la resistencia a compresión del mortero control y  $cem_{\%}$  es la proporción de cemento en el mortero con sustitución (en tanto por uno).

En la Figura 7.11 se muestran los valores de ganancia de resistencia para los morteros con distintas relaciones conglomerante/árido. Se observa que todos ellos, para cualquier edad de curado, presentan ganancias de resistencia positiva y que los morteros con mayor cantidad de conglomerante (1:2 y 1:1) presentan un comportamiento bastante similar. No obstante, el mortero con relación 1:3 presenta un comportamiento que varía con la edad de curado, ya que la ganancia disminuye ligeramente de 7 a 28 días de curado, mientras que a los 91 días de curado, dicho mortero es el que presenta la mayor ganancia de resistencia, alcanzando valores superiores al 25% de ganancia de resistencia.



**Figura 7.11. Porcentaje de ganancia de resistencia para morteros con distintas relaciones conglomerante/árido.**

#### 7.4. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN AGUA/CONGLOMERANTE Y DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Es sobradamente conocido que la relación agua/conglomerante juega un papel muy importante en las propiedades mecánicas y de durabilidad de los morteros y hormigones a base de cemento Pórtland. Así, cuanto mayor es esta relación, menores son las resistencias mecánicas de los morteros (además de la habitual pérdida de durabilidad, en general). Esto se debe a la formación de una estructura más porosa, y por lo tanto, menos resistente y durable.

No obstante, se debe tener en consideración que una reducción en la relación agua/conglomerante puede generar problemas durante el proceso de amasado y compactación de los conglomerantes. Normalmente, las mezclas con bajas relaciones agua/conglomerante poseen problemas en su trabajabilidad, y como consecuencia, presentan problemas en las propiedades mecánicas y en la durabilidad de los morteros y hormigones por falta de compactación. En estos casos, habitualmente se hace uso de aditivos plastificantes y/o superplastificantes que mejoran la trabajabilidad de las

mezclas sin alterar la relación agua/conglomerante. En este estudio se analizó la influencia del VCAS en las propiedades mecánicas de los conglomerantes a base de cemento Pórtland con distintas relaciones agua/conglomerante. Para ello, se utilizaron dos porcentajes de sustitución (15% y el 30%) de VCAS.

Otro factor analizado en este apartado de la *Tesis Doctoral* es la influencia de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas de los morteros con VCAS, puesto que la bibliografía consultada muestra que dicha adición mineral presenta elevada reactividad cuando los morteros son curados a alta temperatura [7,9].

#### 7.4.1. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN AGUA/CONGLOMERANTE

##### 7.4.1.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Para estudiar la influencia de la relación agua/conglomerante en las propiedades mecánicas de los morteros con VCAS, fueron preparados morteros con porcentajes del 15% y del 30% de VCAS, en sustitución al cemento Pórtland. En la Tabla 7.7 se presentan las dosificaciones de los morteros con distintas relaciones agua/conglomerante.

**Tabla 7.7. Dosificaciones para los morteros con distintas relaciones agua/conglomerante.**

	Agua/congl.	Cemento (g)	VCAS (g)	Agua (g)	Aditivo (g)	Árido (g)
<b>Control</b>		450,0	-	225,0	-	1350,0
<b>15% VCAS</b>	0,50	382,5	67,5	225,0	-	1350,0
<b>30% VCAS</b>		315,0	135,0	225,0	-	1350,0
<b>Control</b>		450,0	-	202,5	0,9	1350,0
<b>15% VCAS</b>	0,45	382,5	67,5	202,5	0,9	1350,0
<b>30% VCAS</b>		315,0	135,0	202,5	0,9	1350,0
<b>Control</b>		450,0	-	180,0	1,8	1350,0
<b>15% VCAS</b>	0,40	382,5	67,5	180,0	1,8	1350,0
<b>30% VCAS</b>		315,0	135,0	180,0	1,8	1350,0

Como se puede apreciar, para los morteros con bajas relaciones agua/conglomerante fueron adicionados una pequeña cantidad de aditivo superplastificante, puesto que se buscaba, mantener constante la trabajabilidad de todas las mezclas, entre 155-160mm, medida según la norma UNE 83811 [6] con la mesa de sacudidas, para evitar problemas durante el proceso de amasado y de compactación de los morteros.

Los morteros producidos con distintas relaciones agua/conglomerante fueron ensayados a 7, 28 y 91 días de curado en cámara húmeda, siendo los resultados de resistencia a flexión y compresión presentados en la Tabla 7.8.

**Tabla 7.8. Resistencias mecánicas de los morteros con distintas relaciones agua/conglomerante.**

	Agua/congl.	7 días		28 días		91 días	
		Rf(MPa)	Rc (MPa)	Rf(MPa)	Rc (MPa)	Rf(MPa)	Rc (MPa)
<b>Control</b>		9,72 ± 0,62	50,28 ± 1,00	10,21 ± 0,37	54,59 ± 1,01	10,13 ± 0,14	58,24 ± 1,40
<b>15% VCAS</b>	0,50	9,39 ± 0,51	44,61 ± 0,40	10,62 ± 0,37	51,27 ± 2,00	11,11 ± 0,37	66,10 ± 1,33
<b>30% VCAS</b>		8,09 ± 0,42	36,32 ± 1,39	9,72 ± 0,62	47,37 ± 1,65	12,01 ± 0,25	62,58 ± 2,09
<b>Control</b>		9,47 ± 0,14	56,76 ± 1,01	10,45 ± 0,14	56,58 ± 1,00	11,11 ± 0,37	67,12 ± 2,77
<b>15% VCAS</b>	0,45	9,72 ± 0,14	48,77 ± 1,24	11,03 ± 0,49	55,35 ± 1,44	11,52 ± 0,25	71,46 ± 3,42
<b>30% VCAS</b>		7,92 ± 0,51	41,47 ± 0,72	10,86 ± 0,37	55,53 ± 1,37	11,84 ± 0,28	72,17 ± 1,38
<b>Control</b>		10,13 ± 0,14	58,34 ± 1,09	10,70 ± 0,37	62,83 ± 1,50	10,94 ± 0,14	71,61 ± 2,59
<b>15% VCAS</b>	0,40	10,70 ± 0,28	53,19 ± 0,64	10,94 ± 0,62	62,50 ± 0,80	12,74 ± 0,98	74,67 ± 2,04
<b>30% VCAS</b>		10,21 ± 0,28	49,54 ± 1,15	12,09 ± 0,99	63,75 ± 1,94	13,15 ± 0,75	81,77 ± 3,21

Como era de esperar, a medida que se reduce la relación agua/conglomerante, se obtienen morteros con mayores resistencias mecánicas. Sin embargo, para todas las relaciones estudiadas se observó el mismo comportamiento mecánico, es decir, los morteros con VCAS alcanzan valores resistencias mecánicas superiores al control únicamente para la edad de 91 días. En la Figura 7.11 se muestran las resistencias mecánicas para todas las relaciones agua/conglomerante estudiadas. A los 7 días de curado, todos los morteros con VCAS presentan, en general, valores de resistencia mecánica inferiores a su respectivo control. A medida que se incrementa la edad de curado, se puede observar, por ejemplo, que el mortero con 30% de VCAS y relación agua/conglomerante 0,4 presenta aproximadamente 10,0MPa más que su respectivo control a los 91 días.

Centrando la atención en la influencia de la relación agua/conglomerante para los morteros con VCAS, se percibe un ligero incremento en las propiedades mecánicas de los morteros con menor relación agua/conglomerante. Esto es debido a que los morteros con menor cantidad de agua presentan una estructura menos porosa, y por lo tanto, el efecto filler y la reacción puzolánica por parte del VCAS son más pronunciados en estos morteros.

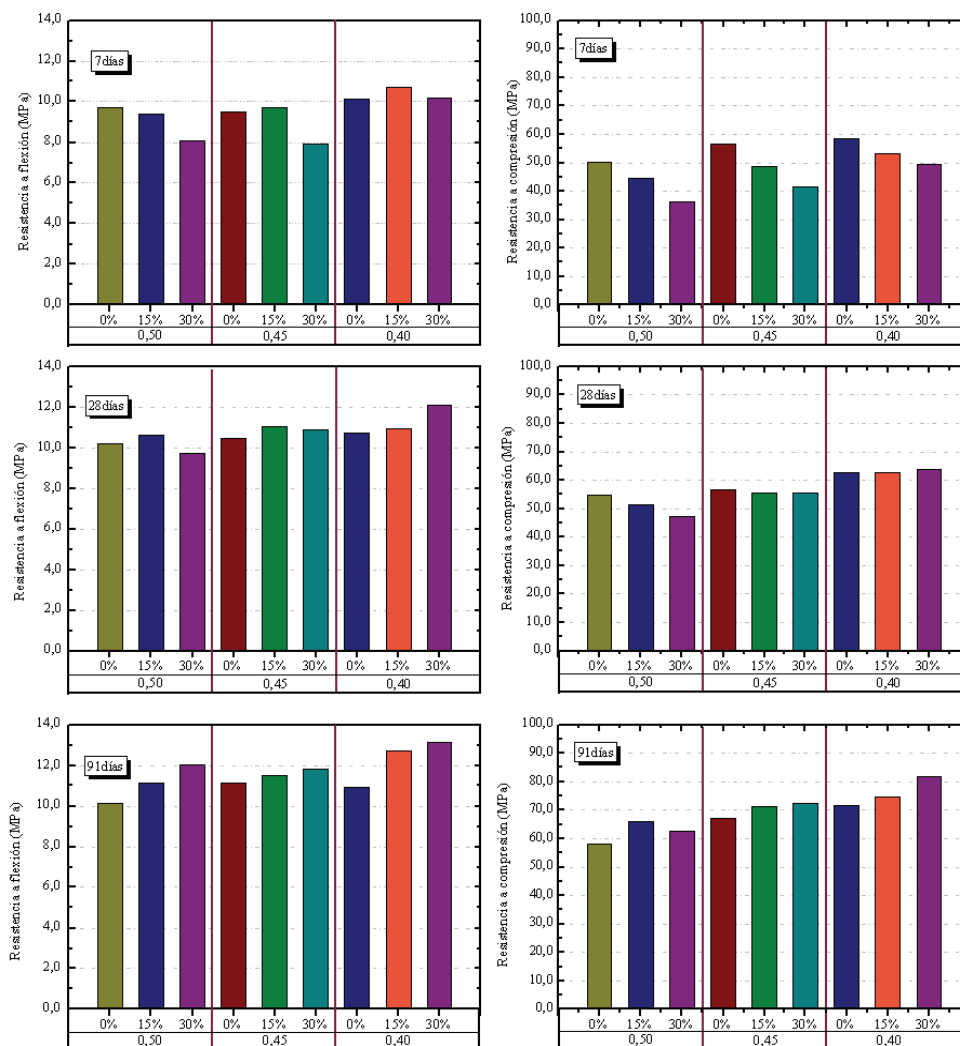
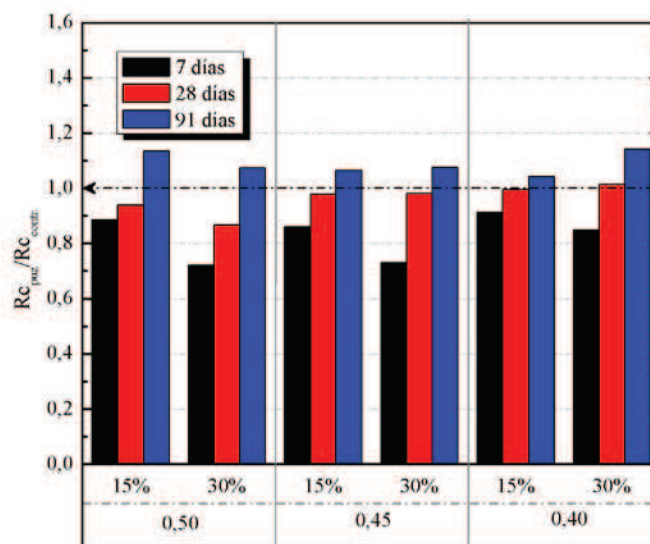


Figura 7.12. Resistencia mecánica de morteros con distintas relaciones agua/conglomerante.

Otro modo de visualizar los resultados, es mediante el valor de la ganancia de resistencia proporcionada por el VCAS, a través de la relación  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$ . En este sentido, la Figura 7.13 representa los datos obtenidos para los distintos morteros estudiados.

Tal y como se puede observar en esta figura, para todas las relaciones agua/conglomerante estudiadas, la relación  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  se incrementa con el aumento de tiempo de curado, lo que demuestra la contribución de la adición mineral durante todo el intervalo de estudio.



**Figura 7.13. Valores de  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  para morteros con distintas relaciones agua/conglomerante.**

Analizando la Figura 7.13, se puede observar que la gran diferencia existente entre los morteros con distintas relaciones agua/conglomerante ocurre para la edad de 28 días de curado. Los morteros con bajas relaciones, presentan, a esta edad de curado, valores  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  cercanos a 1,0.

No obstante, el mortero con relación agua/conglomerante 0,50 posee  $R_{c_{puz}}/R_{c_{contr.}}$  comprendido entre 0,92 y 0,88. Estos resultados evidencian que los incrementos en las propiedades mecánicas de los morteros con VCAS, son más pronunciados para bajas relaciones agua/conglomerante.

## 7.4.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CURADO

### 7.4.2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Otra variable estudiada en esta investigación fue la influencia de la temperatura de curado en los morteros con VCAS. Para ello los morteros con VCAS fueron curados en primer lugar 7 días a temperatura ambiente, y a continuación 7 días a 65°C y se compararon los resultados obtenidos con los morteros curados a 20°C durante 7 y 28 días. El objetivo de este curado combinado era acelerar la hidratación del conglomerante sin comprometer las propiedades finales del conglomerante ya que es conocido que la hidratación del cemento se ve afectada negativamente si el curado de los morteros se realiza, inicialmente, a elevadas temperaturas de curado [10].

Los resultados obtenidos para los morteros curados a 65°C son mostrados en la Tabla 7.9. Como se puede apreciar, estos valores fueron comparados con los morteros curados durante 7 y 28 días a 20°C de temperatura.

**Tabla 7.9. Resistencia mecánica para distintas temperaturas de curado.**

	Agua/congl.	7 días		28 días		7 días + 7d 65°C	
		Rf (MPa)	Rc (MPa)	Rf (MPa)	Rc (MPa)	Rf (MPa)	Rc (MPa)
<b>Control</b>		9,72 ± 0,62	50,28 ± 1,00	10,21 ± 0,37	54,59 ± 1,01	7,43 ± 0,37	50,56 ± 1,03
<b>15% VCAS</b>	0,50	9,39 ± 0,51	44,61 ± 0,40	10,62 ± 0,37	51,27 ± 2,00	10,21 ± 0,86	57,65 ± 1,94
<b>30% VCAS</b>		8,09 ± 0,42	36,32 ± 1,39	9,72 ± 0,62	47,37 ± 1,65	12,33 ± 0,14	58,26 ± 1,45
<b>Control</b>		9,47 ± 0,14	56,76 ± 1,01	10,45 ± 0,14	56,58 ± 1,00	8,98 ± 0,37	59,92 ± 1,55
<b>15% VCAS</b>	0,45	9,72 ± 0,14	48,77 ± 1,24	11,03 ± 0,49	55,35 ± 1,44	10,86 ± 0,28	63,75 ± 2,46
<b>30% VCAS</b>		7,92 ± 0,51	41,47 ± 0,72	10,86 ± 0,37	55,53 ± 1,37	13,23 ± 0,65	66,97 ± 1,29
<b>Control</b>		10,13 ± 0,14	58,34 ± 1,09	10,70 ± 0,37	62,83 ± 1,50	9,39 ± 0,14	64,11 ± 2,18
<b>15% VCAS</b>	0,40	10,70 ± 0,28	53,19 ± 0,64	10,94 ± 0,62	62,50 ± 0,80	13,39 ± 0,62	74,11 ± 1,53
<b>30% VCAS</b>		10,21 ± 0,28	49,54 ± 1,15	12,09 ± 0,99	63,75 ± 1,94	14,46 ± 1,27	77,28 ± 3,26

En general, los morteros control curados a 65°C de temperatura presentan un ligero aumento de su resistencia en comparación con los morteros curados a 7 y 28 días. Esto indica que el incremento en la temperatura de curado ha acelerado los procesos de hidratación del cemento Pórtland (aunque no llegan a alcanzarse los valores de los controles a 91 días y curados a temperatura ambiente, ver Tabla 7.8).



La Figura 7.14 muestra la evolución de la resistencia a compresión para los morteros curados a 65°C de temperatura. Además, se hace una comparación con los morteros curados 7 días a 20°C. El aumento de la temperatura de curado hace que los morteros con VCAS presenten aumentos en su resistencia mecánica del orden de 20MPa, comparados con los morteros curados a 7 días a temperatura ambiente.

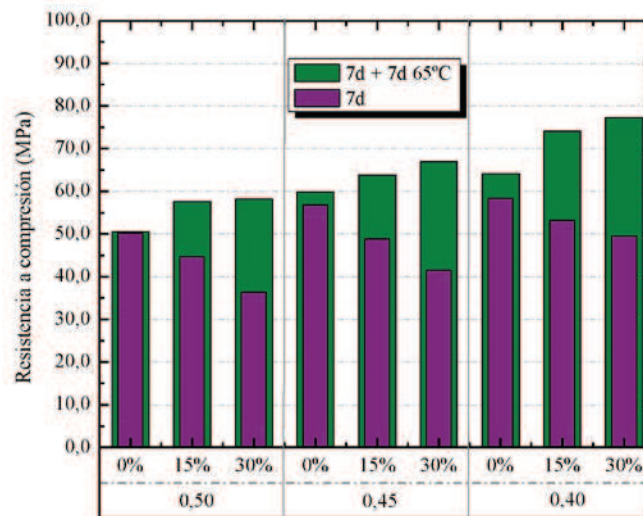


Figura 7.14. Resistencia a compresión para morteros curados a 65°C.

Los resultados evidencian que las propiedades puzolánicas del VCAS pueden manifestarse a cortas edades de curado cuando se realizan curados combinados a elevadas temperaturas. Estos resultados están de acuerdo con los valores presentados por otros investigadores [7,11] que afirman que a los 3 días de curado a 65°C, los morteros con VCAS muestran incrementos de resistencia respecto a sus respectivos controles.

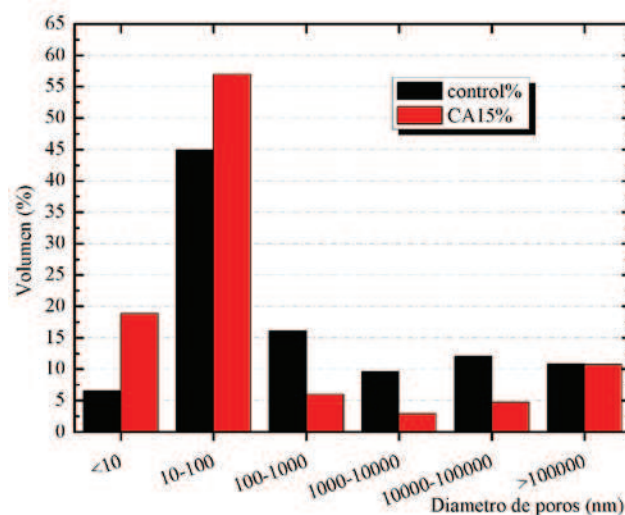
Además de los ensayos mecánicos, también fue determinada la porosidad de los morteros curados a 65°C mediante porosimetría por intrusión de mercurio. En la Tabla 7.10 son presentados los valores de porosidad total (%) y volumen total de intrusión (mL/g) para los morteros control y 30%VCAS.

**Tabla 7.10. Porosidad de los morteros curados a 65°C de temperatura durante 7 días (agua/conglomerante 0,4).**

	Volumen total de intrusión (mL/g) porosidad total (%)	
control	0,0372	8,99
30% VCAS	0,0329	8,44

Se puede observar una ligera reducción en la porosidad total del mortero con VCAS respecto al control, a pesar de presentar un 30% menos de cemento portland. Mencionar que los morteros analizados poseen relación agua/conglomerante igual a 0,40 y por lo tanto, presentan una menor porosidad total que los morteros con relación 0,50 (ver Tabla 7.4).

No obstante, la gran diferencia existente entre los morteros con y sin VCAS está en la distribución de los poros y no en la porosidad total (ver Figura 7.15). Se observa claramente que el mortero con VCAS presenta una mayor cantidad de poros pequeños (menores de 100nm) que el mortero control. Eso se debe a la sinergia de los efectos físicos y químicos causados por la incorporación del VCAS en la matriz de cemento, lo que conlleva a un refinamiento del tamaño de los poros.



**Figura 7.15. Distribución de los poros para los morteros con y sin VCAS curados a 65°C de temperatura.**

### 7.5. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos sobre la influencia del VCAS en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes a base de cemento Pórtland, se pueden mencionar algunas conclusiones:

- ✓ El uso del VCAS en morteros presenta un intervalo óptimo de utilización comprendido entre el 10% y el 20%.
- ✓ La reactividad puzolánica del VCAS se ve potenciada fundamentalmente a largas edades de curado.
- ✓ La utilización del VCAS en la preparación de morteros reduce notablemente la porosidad de los morteros, contribuyendo a la formación de una matriz más densa y compacta, y por lo tanto, más resistente y durable.
- ✓ El efecto del VCAS es más importante en morteros con bajas relaciones agua/conglomerante y curados a elevadas temperaturas.

### 7.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Martínez Velandia, Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: el humo de sílice y su estado de densificación., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
- [2] L.M. Ordoñez, Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [3] M.M. Tashima, Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Pórtland., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2006.

- [4] S. Velázquez, Aplicaciones del catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2002.
- [5] UNE-EN 196-1, Método de ensayos de cemento. Parte I: Determinación de resistencias mecánicas, (2005).
- [6] UNE- 83811, Cementos. Método de ensayos - morteros frescos: determinación de la consistencia mesa de sacudidas., (1992).
- [7] A. Hossain, S.A. Shirazi, Properties of concrete containing vitreous calcium aluminosilicate pozzolan, *Journal of the Transportation Research Board.* (2008) 32–38.
- [8] L. Soriano, Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [9] N. Neithalath, J. Persun, A. Hossain, Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume, *Cement and Concrete Research.* 39 (2009) 473–481.
- [10] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, F. Amahjour, Mechanical treatment of fly ashes: Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures, *Cement and Concrete Research.* 30 (2000) 543–551.
- [11] R.T. Hemmings, R.D. Nelson, P.L. Graves, B.J. Cornelius, White pozzolan composition and blended cements containing same, U.S. Patent US 6,776,838 B2, 2004.

**Parte III – Conglomerantes activados alcalinamente basados  
en VCAS**





En los siguientes *Capítulos* de la presente tesis se exponen los resultados obtenidos acerca del uso del VCAS como fuente de aluminosilicato para la producción de conglomerantes activados alcalinamente.

La activación alcalina puede ser definida como una reacción de polimerización, donde la mezcla de un material de origen silicoaluminoso en estado amorfo con una solución de elevada alcalinidad, polimerizan a bajas temperaturas (inferiores a 120°C), dando origen a un compuesto cementante, comúnmente denominado conglomerante activado alcalinamente o también conocido como “geopolímero”. Según la bibliografía consultada, los conglomerantes obtenidos por la activación alcalina de materiales silicoaluminosos son en general más resistentes desde el punto de vista mecánico y presentan mayor durabilidad-estabilidad, alcanzando además estos grados de comportamiento de manera más rápida que los conglomerantes a base de cemento Pórtland.

Señalar que, además de las evidentes ventajas en términos de comportamiento mecánico y de durabilidad, los estudios acerca de estos conglomerantes revelan innumerables ventajas en lo que se refiere a la preservación medioambiental, y en particular, a la reducción de las emisiones de gases de tipo invernadero. Asimismo, los materiales utilizados como fuente de aluminosilicato para la producción de dichos conglomerantes, son normalmente obtenidos como residuos de otros sectores productivos, como puede ser la agricultura o la industria. Este hecho genera un importante ahorro en los que respectan a la preservación de recursos naturales y, además, contribuye de forma positiva a la reutilización de residuos que, generalmente, son descartados de forma incontrolada causando serios daños al medio ambiente.

Respecto a las propiedades finales desarrolladas por los conglomerantes activados alcalinamente, los expertos son unánimes en afirmar que sus propiedades dependen esencialmente de las características de la fuente de aluminosilicato, de la naturaleza y concentración del activador alcalino y de las condiciones de preparación y curado del conglomerante formado.

En la presente tesis doctoral, se ha estudiado la posibilidad de uso del VCAS como fuente de aluminosilicato en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. Para ello, se han llevado a cabo estudios para

determinar las condiciones ideales para la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. A continuación, en los siguientes *Capítulos* pueden encontrarse los resultados acerca de las distintas variables que influyen en el proceso de geopolimerización del VCAS.

Cabe destacar que hasta el momento no se ha encontrado ninguna publicación en revista científica acerca de la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en este material (VCAS). Por lo tanto, se puede afirmar que la investigación desarrollada en esta etapa de la tesis doctoral es totalmente novedosa y con interesantes perspectivas para su aplicación en el ámbito de la construcción civil.



**Capítulo VIII – Influencia de la concentración del hidróxido  
alcalino**





## 8. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL HIDRÓXIDO ALCALINO

### 8.1. ASPECTOS GENERALES

En este *Capítulo*, se estudia la influencia del tipo y concentración del hidróxido alcalino, como activador en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.

Como es sobradamente conocido, el activador alcalino juega un papel muy importante en el proceso de geopolimerización, pudiendo obtenerse conglomerantes de excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad en función de la naturaleza del activador y de la concentración del mismo. La principal función del activador alcalino es proporcionar un ambiente de elevada alcalinidad que acelere el proceso de disolución de la fuente de aluminosilicato para la posterior formación de estructuras geopoliméricas de tipo gel (N,K)-A-S-H.

Según la bibliografía [1], cualquier tipo de solución alcalina puede ser utilizada en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente. Sin embargo, la mayor parte de las investigaciones hacen uso de soluciones a base de hidróxidos de sodio y/o potasio. Comparando la efectividad de dichas soluciones alcalinas, la bibliografía muestra que, en términos generales, los conglomerantes activados con hidróxido de potasio presentan propiedades mecánicas superiores a los conglomerantes activados con hidróxido de sodio [2].

No obstante, algunos investigadores demuestran que la eficacia del activador está asociada con la afinidad entre el material silicoaluminoso y el activador alcalino, pudiendo existir casos donde los conglomerantes activados con hidróxido de sodio presenten mejores prestaciones mecánicas que los conglomerantes activados con disoluciones de potasio [3,4]. Por lo tanto, el primer paso en la preparación de geopolímeros es comprobar la afinidad de cada material silicoaluminoso con los activadores alcalinos.

En lo que respecta a la concentración del hidróxido alcalino, se suelen utilizar disoluciones alcalinas entre 5,0 y 18,0 molar. En este sentido, algunas investigaciones muestran la existencia de una concentración óptima para las soluciones alcalinas [5], puesto que la presencia de álcalis en exceso puede generar problemas de carbonatación y eflorescencias en dichos conglomerantes. Esto produce como consecuencia, una posible disminución en las propiedades mecánicas y/o de durabilidad del conglomerante formado.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre la utilización de disoluciones alcalinas de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Resaltar que en este estudio no se ha utilizado silicatos solubles en la preparación de la solución activadora, puesto esta variable será analizada en el *Capítulo IX* de la *Tesis Doctoral*.

Por otro lado, cabe mencionar que se ha realizado intentos utilizando disoluciones a base de hidróxido de litio (LiOH) para la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. No obstante, los resultados obtenidos en este estudio no aparecen reflejados en la presente *Tesis*, debido a que la solubilidad presentada por el hidróxido de litio en agua (12,8g/100mL) impedía la preparación de disoluciones fuertemente concentradas.

## **8.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO**

En la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, se analizó la influencia de la concentración del hidróxido de sodio en las propiedades mecánicas y microestructurales de dichos conglomerantes, empleándose para ello 5 concentraciones distintas de NaOH.

Como se puede apreciar en la Tabla 8.1, la concentración de las disoluciones de NaOH utilizadas en este estudio estuvo comprendida entre 2,5 y 12,5 molal. La razón que llevó a decidirse por el uso de este tipo de expresión de concentración (molalidad, en vez de la habitual molaridad) fue el hecho de que en esta expresión, la masa del disolvente (el agua) se

mantiene fija, variando únicamente el número de moles del soluto, mientras que en el caso de la concentración molar, comúnmente utilizada en la preparación de las soluciones alcalinas, además de variar los moles del soluto, se produce una modificación en el volumen del disolvente (agua). Eso implica la presencia de dos variables, puesto que el agua también juega un importante papel en lo que se refiere a las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente [6].

Para averiguar la influencia de las soluciones de NaOH en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente, se prepararon morteros activados con las distintas concentraciones de NaOH, utilizándose, para ello, los procedimientos de amasado, compactación y curado descrito en el *Capítulo IV*. Resaltar que los morteros fueron preparados utilizando una relación en masa de árido/VCAS igual a 3 y fueron curados a 65°C durante 3 días. Además de los morteros activados con soluciones de NaOH, también fueron preparadas pastas con las mismas concentraciones de activador, para la caracterización microestructural de los compuestos formados durante el proceso de geopolimerización.

**Tabla 8.1. Disoluciones alcalinas de NaOH utilizadas.**

	agua/VCAS	Molalidad ( <i>m</i> )
<b>ma2,5</b>	0,45	2,5
<b>ma5,0</b>	0,45	5,0
<b>ma7,5</b>	0,45	7,5
<b>ma10,0</b>	0,45	10,0
<b>ma12,5</b>	0,45	12,5

En la Tabla 8.1 se muestra la composición de las distintas soluciones alcalinas de NaOH utilizadas en el estudio, resaltando que la relación en masa agua/VCAS utilizada en este estudio fue de 0,45 para todos los morteros analizados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos sobre la influencia del hidróxido de sodio en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.

### 8.2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los ensayos de resistencia mecánica son empleados habitualmente para comprobar la viabilidad de producción de los conglomerantes activados alcalinamente. Este tipo de ensayo permite identificar las posibles aplicaciones para dicho material en el ámbito de la construcción civil [7].

En la Tabla 8.2 se presentan los valores de resistencias mecánicas obtenidos para los morteros activados con distintas concentraciones de NaOH curados a 65°C de temperatura durante 3 días. Cabe mencionar que dichos morteros no presentaron la capacidad de fraguar y endurecer a temperatura ambiente, es decir, necesitaron de un curado térmico para desarrollar sus propiedades mecánicas.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que, en general, el incremento en la concentración de NaOH promueve un aumento en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Los resultados obtenidos en este estudio están en consonancia con los estudios realizados por Katz [8], quien observó un incremento en las propiedades mecánicas de pastas de escorias activadas alcalinamente al incrementar la concentración del activador.

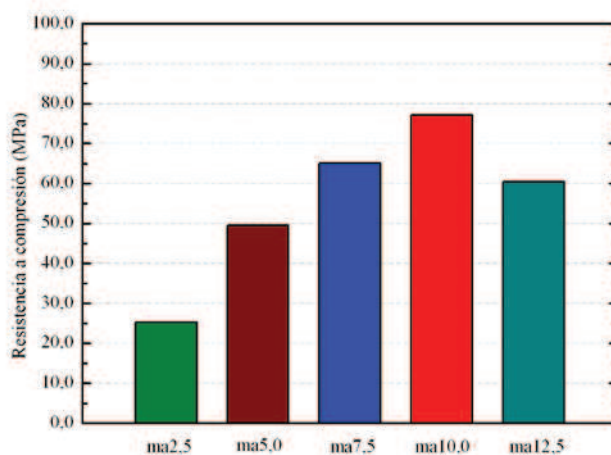
**Tabla 8.2. Resistencias mecánicas de los morteros activados con distintas concentraciones de NaOH y curados a 65°C durante 3 días.**

	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>ma2,5</b>	$3,61 \pm 0,25$	$25,24 \pm 2,52$
<b>ma5,0</b>	$4,92 \pm 0,07$	$49,51 \pm 1,88$
<b>ma7,5</b>	$8,25 \pm 1,57$	$65,08 \pm 2,50$
<b>ma10,0</b>	$7,61 \pm 0,46$	$77,18 \pm 2,25$
<b>ma12,5</b>	$5,42 \pm 0,37$	$60,06 \pm 2,05$

Centrando la atención en los valores de la resistencia a flexión, se observa la existencia de un valor máximo de resistencia, estando éste influenciado por la concentración de la solución alcalina (ver Tabla 8.2). Otro punto a ser observado es que la mayor resistencia a flexión obtenida para los morteros

activados con hidróxido de sodio, es de 8,25MPa, valor muy próximo a los habitualmente obtenidos para los morteros a base de cemento Pórtland a la edad de 28 días de curado [9].

En la Figura 8.1 se presentan los valores de la resistencia a compresión en función de la concentración del activador alcalino. Se puede observar que, dependiendo de la concentración del activador alcalino los morteros activados con soluciones de NaOH presentan valores de resistencia a compresión comprendidos entre 25,24MPa y 77,18MPa. Esto evidencia la importancia de este parámetro, puesto que se observan diferencias superiores a 50MPa, variando únicamente la concentración de la solución de NaOH.



**Figura 8.1. Resistencia a compresión de los morteros activados con distintas concentraciones de NaOH curados a 65°C durante 3 días.**

Además, cabe señalar que para la concentración de 10,0 molal se obtuvieron las mayores resistencias a compresión, alcanzando valores de 77,18MPa a los 3 días de curado a 65°C. Por tanto, otro factor a tener en cuenta es la existencia de una concentración óptima para las soluciones de NaOH, puesto que a partir de la concentración de 10,0 molal, las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes disminuyen sensiblemente. La existencia de una concentración óptima también fue reportada por Palomo et al. [5] en la producción de conglomerantes activados alcalinamente basados en cenizas volantes.

Siguiendo esta misma lógica, Barbosa [10] afirma que las propiedades óptimas para los conglomerantes activados alcalinamente son obtenidas cuando la concentración del activador es suficiente para promover el equilibrio de las cargas en los tetraedros de Si y Al, pero no es adecuado un exceso puesto que existe la posibilidad de formar carbonato sódico y/o potásico por la carbonatación atmosférica.

### **8.2.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES**

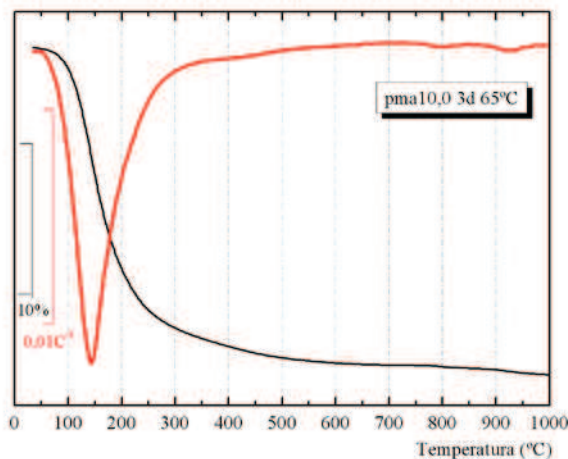
Además de verificar la influencia de la concentración de NaOH en las propiedades mecánicas de los morteros activados alcalinamente, se ha llevado a cabo un estudio en pastas para analizar la microestructura de los compuestos formados. Para ello, se han utilizado distintas técnicas instrumentales (SEM, FTIR, TGA, DRX). A continuación se muestran los resultados obtenidos sobre la caracterización microestructural de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS mediante la aplicación de cada una de las técnicas mencionadas. Conforme a lo comentado anteriormente, las caracterizaciones microestructurales se han llevado a cabo sobre pastas y no sobre morteros; de ese modo se hace referencia a las pastas con la nomenclatura *pmaxx*, mientras que para los morteros mantendremos la nomenclatura *maxx* (siendo *xx* la concentración de la disolución alcalina, en molalidad).

#### **8.2.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

La termogravimetría es una técnica instrumental utilizada en este estudio para cuantificar la formación de los productos hidratados formados en el proceso de geopolimerización. Asimismo, el análisis termogravimétrico fue empleado para verificar la posible carbonatación de los conglomerantes formados, debido a la reacción de la solución alcalina con el CO<sub>2</sub>.

Para evaluar la posible carbonatación de las muestras, se ha decidido analizar una pasta con elevada concentración de NaOH mediante análisis termogravimétrico hasta la temperatura de 1000°C, en crisol de alúmina.



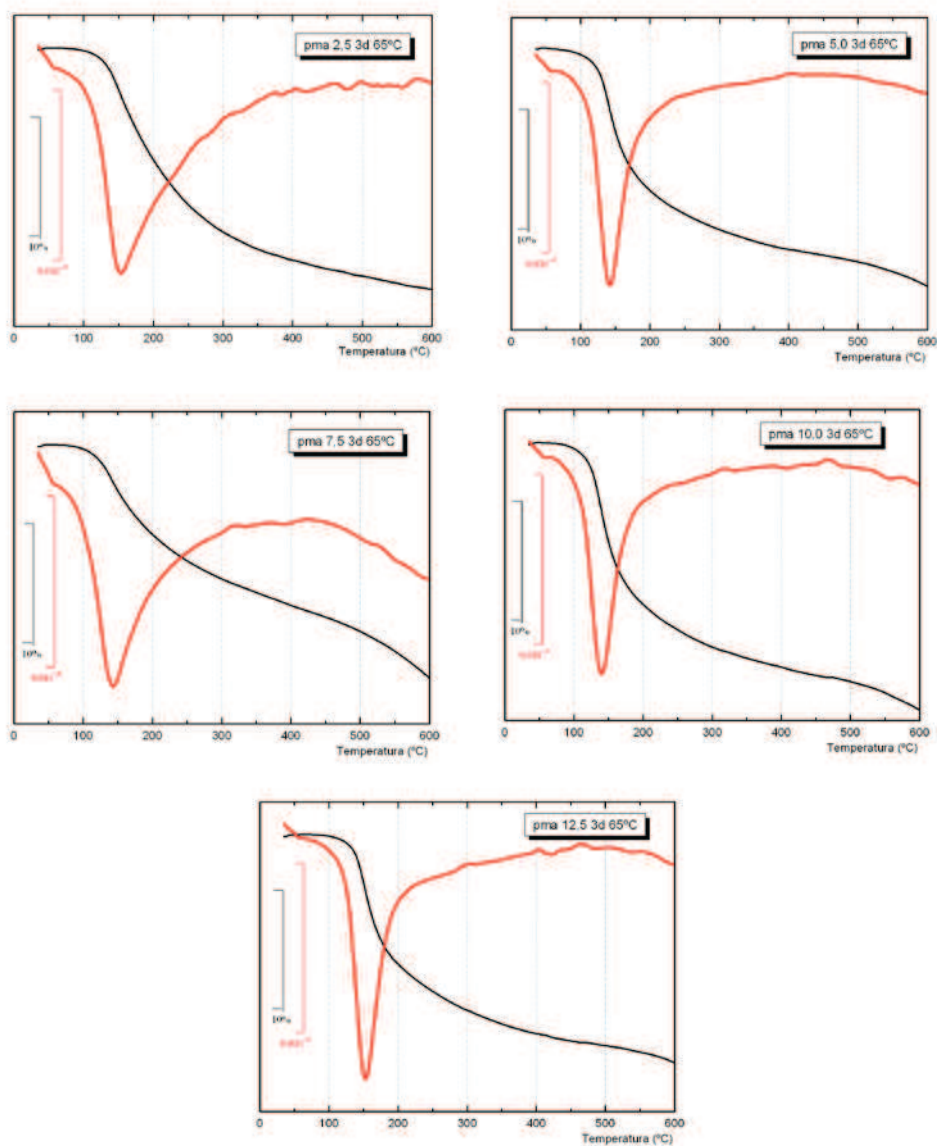


**Figura 8.2. Curvas TG y DTG para pasta pma10,0 curada durante 3 días a 65°C.**

En la Figura 8.2, se puede apreciar las curvas TG y DTG para la pasta pma10,0 curada a 65°C durante 3 días. Analizando los datos obtenidos se observa un pico entre 140-155°C en la curva DTG, atribuido a la descomposición de los productos hidratados formados durante el proceso de geopolimerización. Por otra parte, en el intervalo de temperatura 800-900°C se puede observar una pequeña desviación en la línea base, indicando la descomposición de los carbonatos de sodio y/o calcio presentes en la muestra. No obstante, la cantidad de carbonatos presentes en los conglomerantes formados es despreciable (ver curva DTG, Figura 8.2), pudiendo ser atribuida tanto a las impurezas presentes en los materiales de partida (VCAS y/o activador alcalino) como a la pequeña carbonatación de los conglomerantes activados alcalinamente ocurrido durante su proceso de amasado, compactación y/o curado.

A la vista del resultado obtenido, se decidió despreciar la posible carbonatación de las muestras y analizar solamente la formación de los productos hidratados. Por lo tanto, todos los análisis fueron realizados en el intervalo de 35-600°C, intervalo donde se dan los procesos de deshidratación de los productos formados durante el proceso de geopolimerización. Cabe señalar que el VCAS puro analizado en el intervalo de 35-600°C de temperatura no presenta ninguna pérdida de masa.

Por ello, todas las pérdidas de masa ocurridas en este intervalo van a estar asociadas a la descomposición de los productos hidratados formados durante el proceso de geopolimerización.



**Figura 8.3. Curvas TG y DTG para las pastas con distintas concentraciones de NaOH curadas durante 3 días a 65°C.**

En la Figura 8.3 se muestran las curvas TG y DTG para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH. Se puede visualizar claramente que todas las muestras presentan una pérdida de masa continua en el intervalo de temperatura analizado, presentando su curva DTG, un pico alrededor de 140-155°C de temperatura. Los valores de pérdida total (%) en el intervalo de 35-600°C y la temperatura del pico de la deshidratación (curva DTG) de los compuestos formados en el proceso de geopolimerización son mostrados en la Tabla 8.3.

**Tabla 8.3. Pérdida de masa total (%) y temperatura del pico DTG para las distintas pastas activadas con NaOH.**

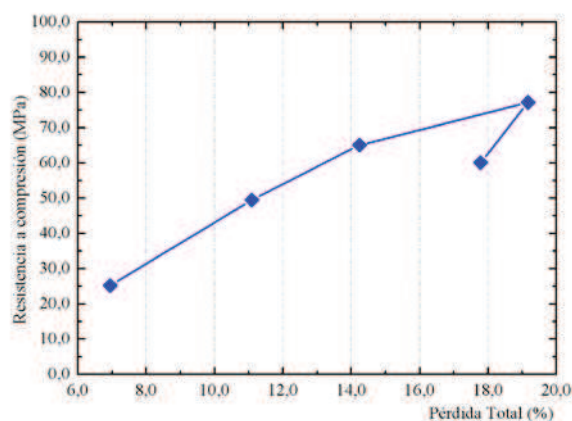
	pma2,5	pma5,0	pma7,5	pma10,0	pma12,5
<b>pérdida total (%)</b>	6,95	11,09	14,24	19,17	17,78
<b>temperatura de pico (°C)</b>	153	142	143	140	153

Analizando los datos de pérdida de masa total (%) se puede apreciar que al incrementar la concentración de NaOH se aumenta la pérdida de masa, hasta un cierto límite. A partir de la concentración de 10 molal, se observa una reducción en la pérdida total (%).

Estudios realizados por diversos investigadores muestran que un exceso en la concentración de iones  $\text{Na}^+$  contribuye al proceso de disolución de la materia prima. No obstante, estos investigadores afirman que el exceso de álcalis es perjudicial para el proceso de geopolimerización, y por lo tanto, se generan menos productos cementantes [10].

En la Figura 8.4 se representa la pérdida total (%) en función de la resistencia a compresión de los morteros activados con distintas concentraciones de NaOH. Se puede constatar, claramente, que el incremento en la pérdida total (%) está asociado a un aumento en las propiedades mecánicas de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.

Sin embargo, la matriz activada con 12,5*m* de NaOH presenta una reducción tanto en la pérdida total observada por el análisis termogravimétrico, como en la resistencia a compresión. En este caso, esta reducción puede ser atribuida, probablemente, al proceso de cristalización de los productos formados durante el proceso de geopolimerización o a la generación de una menor cantidad de productos cementantes, debido al exceso de álcalis en la muestra, lo que dificulta la formación de compuestos cementantes [11].



**Figura 8.4. Representación de la pérdida total (%) en función de la resistencia a compresión.**

Según la bibliografía, los conglomerantes activados alcalinamente pueden presentar en la temperatura de 140-155°C la deshidratación de geles del tipo C-S-H y/o N-A-S-H [12–14]. No obstante, identificar el tipo de producto mediante el análisis termogravimétrico puede ser una tarea bastante complicada, puesto que dichos productos presentan prácticamente la misma temperatura de deshidratación, apareciendo sus picos solapados en la curva DTG.

Por otra parte, es importante mencionar la ausencia del pico característico de la deshidroxilación del hidróxido de calcio, a pesar de que el VCAS presenta en su composición elevados contenidos de CaO. Eso hace creer que el calcio presente en el VCAS está químicamente combinado con otros elementos, formando parte de la microestructura de los productos formados durante el proceso de geopolimerización.

Por lo tanto, se debería pensar que el conglomerante formado podría contener geles del tipo CSH conjuntamente con geles del tipo N-A-S-H, o incluso se puede pensar en la formación de un gel mixto del tipo (N,C)-A-S-H.

Aspirando a obtener más información sobre el proceso de reacción de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, se ha realizado el ensayo de análisis termogravimétrico en pastas con otras edades de curado, intentando estudiar el comportamiento de dichas pastas frente al tiempo de curado. Todas las pastas fueron curadas bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura, siendo el tiempo de curado la única variable modificada. En la Tabla 8.4 se observan los resultados obtenidos para las edades de 3 horas, 3 días y 7 días de curado a 65°C de temperatura.

Para las pastas con bajas concentraciones de NaOH se observa que el aumento en los tiempos de curado provoca un incremento en las pérdidas de masa total (%), lo que demuestra que la reacción no ha sido concluida a los 3 días de curado, existiendo una evolución posterior importante.

**Tabla 8.4. Pérdida total (%) a distintos tiempos de curado para pastas de VCAS activadas con NaOH.**

pérdida total (%)	pma2,5	pma5,0	pma7,5	pma10,0	pma12,5
3 horas	3,89	7,54	6,55	7,63	6,57
3 días	6,95	11,09	14,24	19,17	17,78
7 días	9,85	13,66	17,55	18,04	16,87

No obstante, para las pastas con elevadas concentraciones de NaOH (pma10,0 y pma12,5), se observa una ligera disminución en la pérdida de masa al pasar de 3 a 7 días de curado a 65°C. Estos resultados podrían indicar que el tiempo de curado es otro factor muy importante para la obtención de los conglomerantes activados alcalinamente y que debe ser estudiado para poder optimizar las condiciones de preparación de dichos conglomerantes.

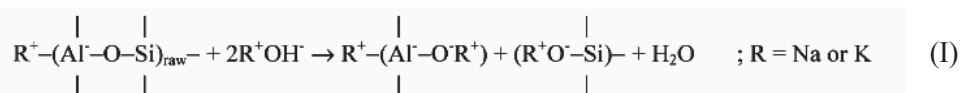
La reducción en los valores de pérdida de masa total (%) a 7 días de curado para los conglomerantes preparados con elevadas concentraciones de NaOH, podría ser atribuida a la cristalización de los geles N-A-S-H y/o (N,C)-A-S-H, formando productos tipo zeolitas o bien a una reorganización de la

estructura interna de los compuestos formados, lo que liberaría H<sub>2</sub>O y grupos OH<sup>-</sup>, generando así, productos geopoliméricos con una menor cantidad de H<sub>2</sub>O y grupos OH<sup>-</sup> formando parte de la estructura.

### 8.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier fue utilizada con el propósito de proporcionar información acerca de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, a nivel atómico. Estudios sobre la caracterización de conglomerantes activados alcalinamente utilizando los espectros de IR han sido realizados por diversos investigadores [15–17], siendo esta técnica bastante útil en la observación del avance del proceso de geopolimerización.

Según Lee y van Deventer [15], el proceso de disolución de los aluminosilicatos está caracterizado por formar compuestos neutros químicamente balanceados debido a la presencia de los álcalis (Na<sup>+</sup> y/o K<sup>+</sup>) disueltos en la solución activadora. En la Ecuación (I) se observa una representación esquemática del proceso de disolución al que está sometido el material silicoaluminoso.



Debido a la rotura de los enlaces químicos del material silicoaluminoso, la presencia de TO<sub>4</sub> (T= Si o Al) en la estructura del conglomerante disminuye, principalmente a mayores concentraciones de álcalis. En este sentido, se reduce las vibraciones causadas por los enlaces de tipo T-O. Este fenómeno se ve reflejado en los espectros de IR, donde se pueden constatar ligeros desplazamientos de las bandas de vibración simétricas, atribuidas a los enlaces del tipo Si-O-Si o Si-O-Al [15] a valores de menor energía.

Conforme se ha visto en el *Capítulo V*, el VCAS presenta en su espectro de IR una banda ancha centrada en 3440cm<sup>-1</sup>, asociada a las vibraciones de

valencia  $\text{OH}^-$ , tanto asimétrica como simétrica. Asimismo, a  $1650\text{cm}^{-1}$  se detectan las deformaciones de los enlaces H-O-H. La banda centrada en  $1450\text{cm}^{-1}$  corresponde a la tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ .

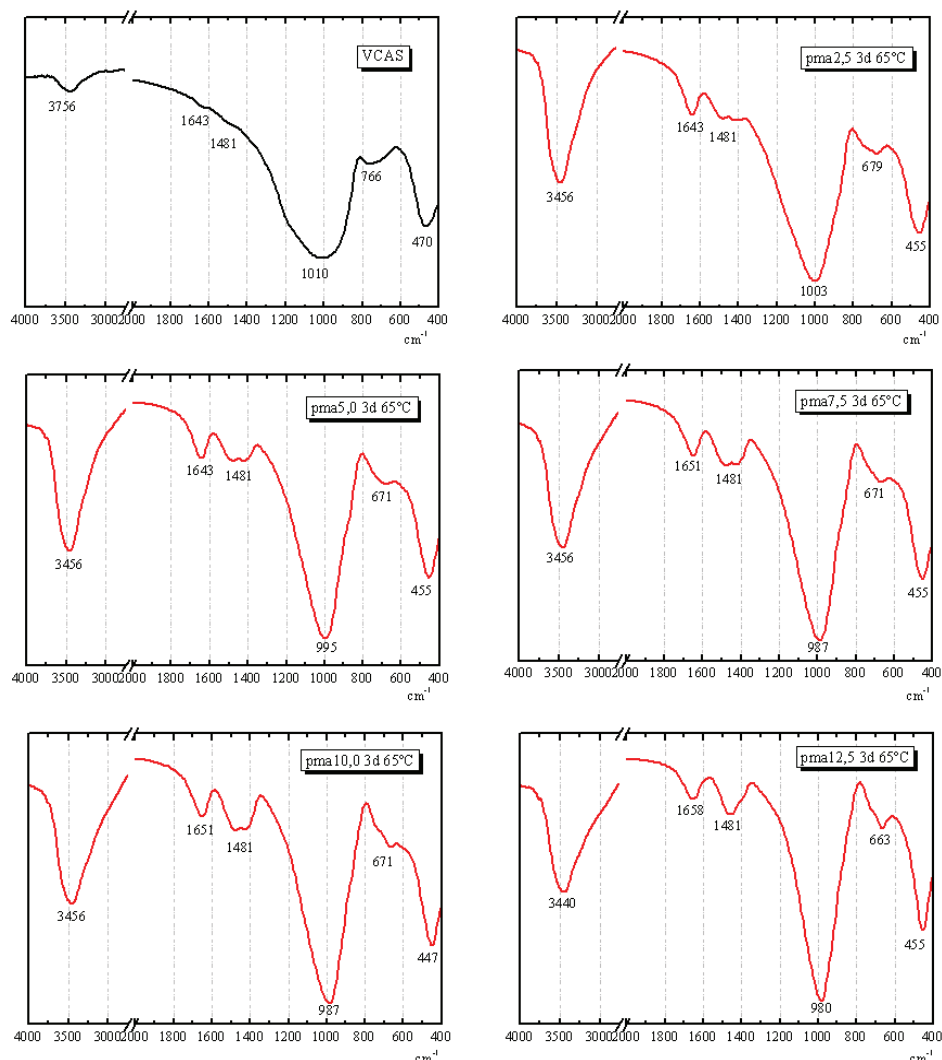
Por otra parte, la banda ancha centrada sobre  $1010\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones asimétricas del Si-O-Si y Si-O-Al. Finalmente, el pico localizado en  $470\text{cm}^{-1}$  es característico de las vibraciones por deformación interna de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al presentes en la estructura del VCAS.

En la Figura 8.5 se representan los espectros de IR del VCAS original con las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH, curadas 3 días a  $65^\circ\text{C}$ . Los principales cambios en dichas pastas se observan en las bandas situadas a  $1010\text{cm}^{-1}$  y  $470\text{cm}^{-1}$ , respecto del VCAS puro.

Como se puede apreciar, las pastas activadas alcalinamente con distintas concentraciones de NaOH presentan picos similares a los obtenidos para el VCAS puro (ver Figura 8.5). No obstante, se puede observar un ligero desplazamiento de las bandas características, siendo más pronunciado para las pastas con mayores concentraciones de NaOH, es decir, aquellas que ya se ha comprobado que han polimerizado en mayor extensión. Estos desplazamientos son indicativos de la polimerización del VCAS y formación de nuevos compuestos cementantes [16].

La banda centrada en  $470\text{cm}^{-1}$ , que antes se podía observar para el VCAS puro, se ha desplazado a valores de bajas frecuencias después del proceso de geopolimerización, alcanzando valores de  $447\text{cm}^{-1}$  para la muestra pma10,0. Ese desplazamiento de la banda ocurre para todas las concentraciones de activador, indicando la formación de nuevos compuestos.

Asimismo, la banda ancha situada sobre  $1010\text{cm}^{-1}$  para el VCAS puro, también ha sufrido un desplazamiento hacia a valores de menor frecuencia, pudiendo atribuirse dicho desplazamiento a la formación de geles alcalinos producidos durante el proceso de geopolimerización. Probablemente, el gel formado en dicha reacción debe ser un silicoaluminato alcalino, pudiendo presentar en su estructura tanto iones  $\text{Na}^+$  como iones  $\text{Ca}^{+2}$ , esenciales para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura.



**Figura 8.5.** FTIR para las pastas con distintas concentraciones de NaOH.

Sin embargo, cabe mencionar que para las muestras activadas alcalinamente, la banda situada aproximadamente a  $1480\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  se ve más evidenciada que en la muestra de VCAS puro. Eso indica un posible proceso de carbonatación de la muestra. No obstante, según los resultados obtenidos



por análisis termogravimétrico, el proceso de carbonatación existente en la muestra es muy pequeño, siendo despreciado en este estudio.

### 8.2.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

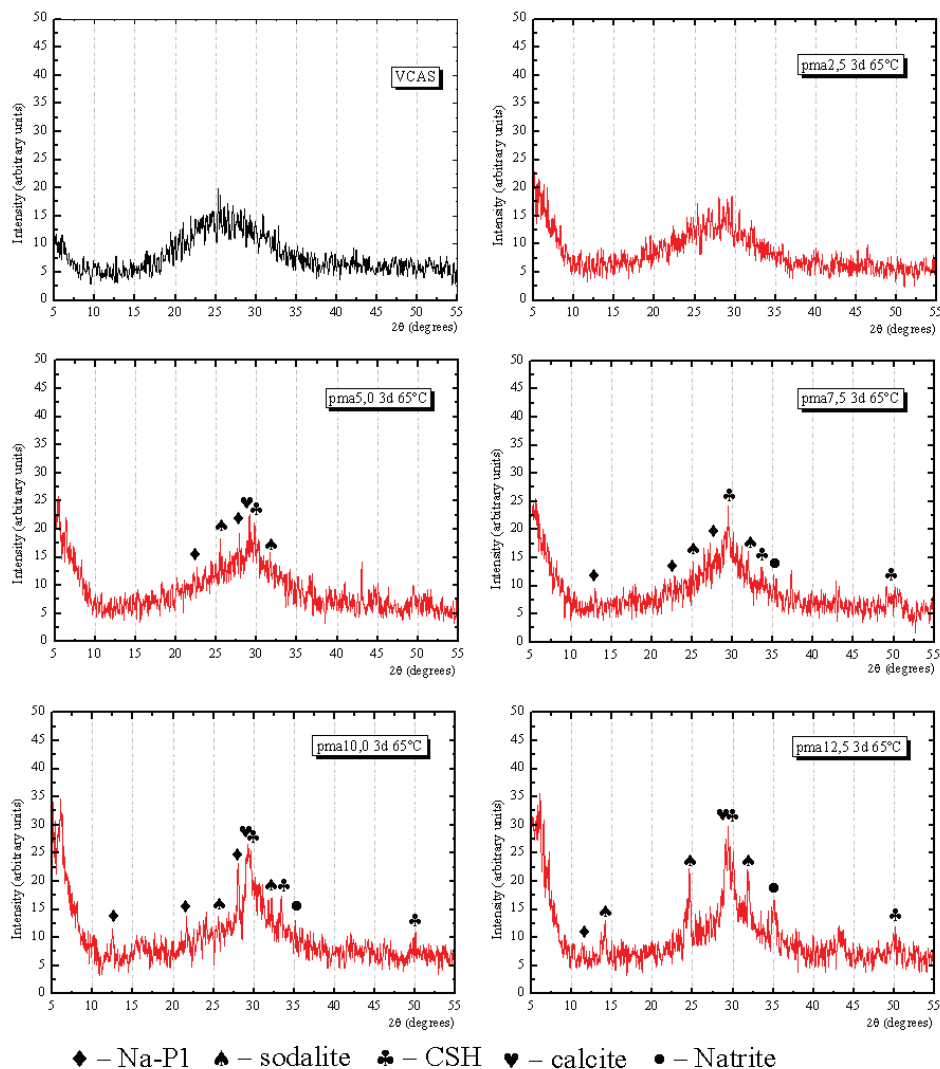
A través de la difracción de rayos X se puede observar la mineralogía de los productos formados durante el proceso de geopolimerización. En la Figura 8.6 se presentan los difractogramas de las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH juntamente con el difractograma del VCAS puro.

Como era de esperar, los difractogramas obtenidos para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS muestran un elevado grado de amorficidad, demostrado por las muy bajas intensidades en los difractogramas de rayos X y por la presencia de una banda ancha situada entre 17-37° grados. Comparando dichos difractogramas con el obtenido para el VCAS puro, se observa un ligero desplazamiento de dicha banda (para el VCAS puro se situaba entre 15-35°). Este fenómeno también ha sido observado por Provis et al. [7]. Estos investigadores atribuyen dicho desplazamiento a la formación de productos geopoliméricos.

La identificación de picos característicos de materiales cristalinos en los difractogramas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS es bastante complicada. No obstante, se ha encontrado indicios de la presencia de materiales zeolíticos del tipo Na-P1 y sodalita, fases cristalinas comúnmente halladas en los compuestos geopoliméricos [1,18].

Además de las estructuras zeolíticas, también fueron encontrados indicios de la presencia de carbonatos de calcio y/o sodio, probablemente presentes en las materias primas como impureza, o incluso formados durante la preparación de las muestras.

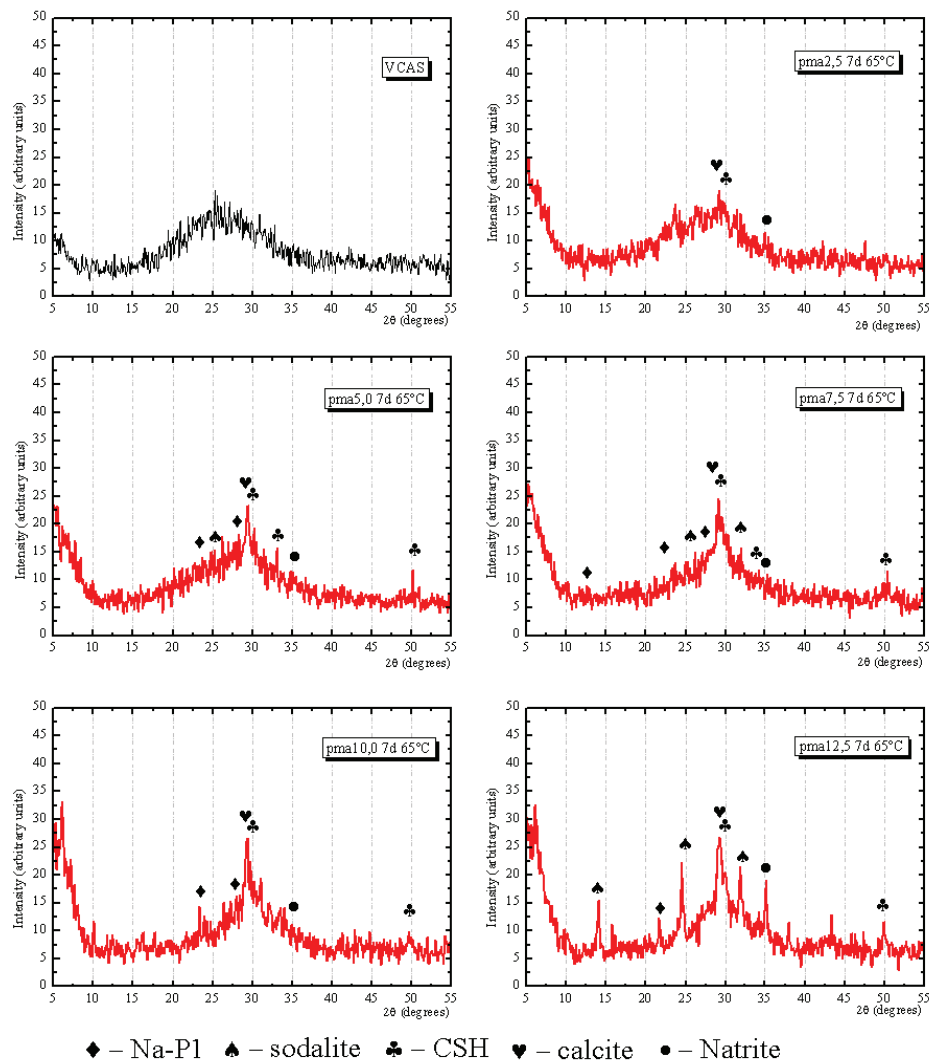
Asimismo, estructuras del tipo CSH parecen estar presentes en los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, siendo evidenciados por la aparición de un pico alrededor de 29,7° grados.



**Figura 8.6.** DRX para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH curadas a 65°C durante 3 días.

Para analizar cualitativamente la posible evolución del proceso de cristalización de los conglomerantes, se ha planteado realizar la difracción de rayos X a las pastas curadas a 7 días de curado, 65°C de temperatura,

para observar si existe algún progreso en la cristalización de los compuestos formados. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 8.7.



**Figura 8.7. DRX para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH curadas a 65°C durante 7 días.**

De igual modo que para los conglomerantes curados durante 3 días a 65°C de temperatura, los conglomerantes activados alcalinamente curados durante 7 días presentan un elevado grado de amorficidad. No se ha observado la aparición de ningún nuevo tipo de compuesto cristalino, pudiendo solamente destacar el aumento en el grado de cristalización de las estructuras zeolíticas ya existentes, siendo más notable en las pastas con elevadas concentraciones de NaOH. Sin embargo, no se ha evidenciado una evolución cristalina destacable a nivel cualitativo.

#### 8.2.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica instrumental que fue utilizada para visualizar la microestructura de los conglomerantes formados durante el proceso de activación alcalina. De un modo general, se pueden comprobar los cambios que se pueden producir en la microestructura del conglomerante a medida que se incrementa la concentración de NaOH.

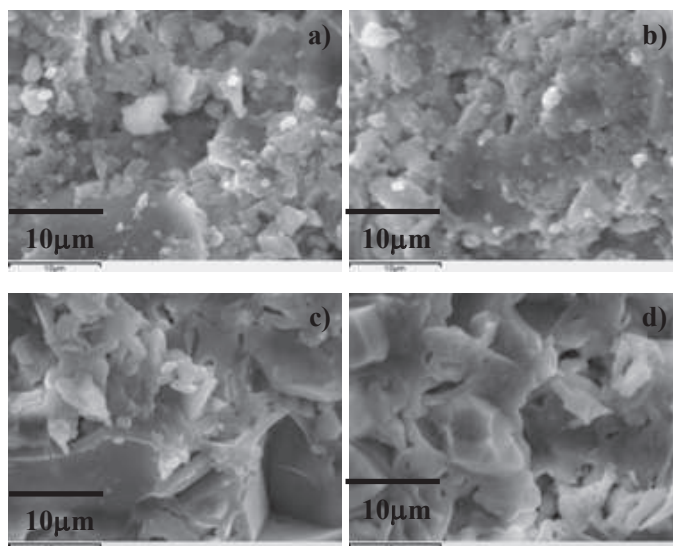
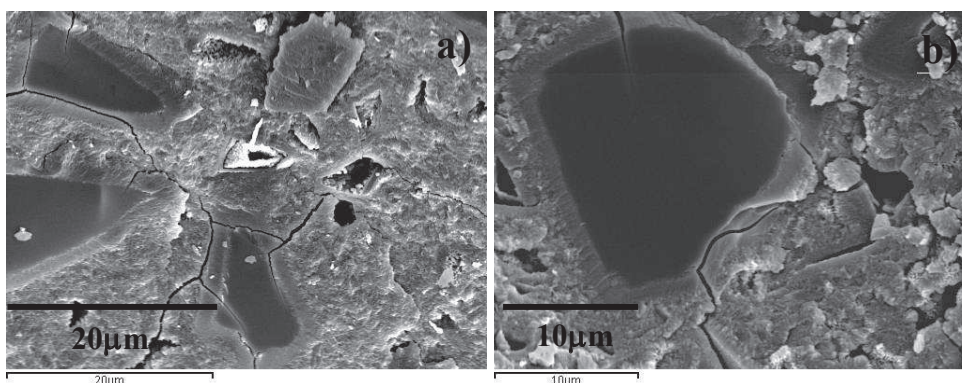


Figura 8.8. Micrografías de pastas activadas con soluciones de NaOH: pma2,5 (a;b); pma5,0 (c;d).

En la Figura 8.8 se muestran las micrografías de pastas activadas con 2,5 molal (pma2,5) y 5,0 molal (pma5,0) de hidróxido de sodio curadas durante 3 días a 65°C de temperatura. En las pastas pma2,5 se observa una microestructura poco polimerizada y bastante porosa. Además, se puede constatar la presencia de partículas de VCAS sin reaccionar o que han reaccionado levemente con la solución alcalina. Eso evidencia la necesidad de una mayor concentración en la solución alcalina para que el proceso de geopolimerización se produzca en mayor medida.

No obstante, la pasta pm5,0 presenta la formación de una estructura más polimerizada. Aún así, se sigue observando una microestructura porosa con la presencia de muchas partículas de VCAS parcialmente reaccionadas (ver Figura 8.8).

En Figura 8.9 se recogen algunas micrografías de las muestras pma10,0 y pma12,5. En este caso se observa una gran diferencia en su microestructura. Dichas pastas presentan una matriz densa y compacta y una estructura muy poco porosa. Cabe resaltar además la presencia de partículas de VCAS parcialmente disueltas por la solución activadora. Se detecta también claramente la existencia de un halo alrededor de dichas partículas, indicando que el proceso de disolución del VCAS se da desde fuera hacia dentro de la partícula.



**Figura 8.9.** Micrografías de pastas activadas con elevadas concentraciones de NaOH curadas durante 3 días a 65°C de temperatura: a) pma10,0; b) pma12,5.

En este sentido, este hecho es bastante similar a lo que ocurre en la activación alcalina de cenizas volantes. Cabe mencionar que en este caso, se produce también una disolución de la parte exterior de la ceniza, haciendo que las cenizas de menor tamaño que se encuentran en el interior (plenosferas) queden expuestas a su vez también al ataque de la disolución alcalina. Este hecho está reportado en estudios realizados por Fernández-Jiménez et al. [19].

Para caracterizar los compuestos formados durante el proceso de geopolimerización, se ha realizado un microanálisis de las muestras mediante EDS. Los geles encontrados para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH fueron identificados como geles del tipo (N,C)-A-S-H. La diferencia observada en la composición de dichos geles varía con la concentración del activador alcalino empleado. Cabe mencionar que no fue posible identificar la presencia de geles de tipo CSH en la matriz geopolimérica formada.

En la Tabla 8.5 se presentan los resultados de los microanálisis realizados en las distintas pastas activadas con NaOH. Cabe mencionar que los microanálisis fueron realizados en tres puntos distintos de la muestra siendo los resultados encontrados muy similares para todos los puntos analizados.

**Tabla 8.5. Microanálisis para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH curadas a 65°C durante 7 días.**

Oxidos (%)	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
<b>pma2,5</b>	3,11	9,90	55,53	28,01
<b>pma5,0</b>	6,30	9,11	53,22	27,52
<b>pma7,5</b>	8,60	8,45	53,46	26,39
<b>pma10,0</b>	10,82	8,81	51,78	24,61
<b>pma12,5</b>	12,33	11,03	49,17	25,08

A partir de la Tabla 8.5, se puede observar que la composición química de los geles formados utilizando distintas concentraciones de NaOH varía ligeramente al incrementar la concentración de sodio de la solución alcalina.

A medida que se incrementa la concentración de sodio se observa una ligera disminución en el porcentaje de CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 8.2.3. CONCLUSIONES

En el estudio sobre la activación alcalina del VCAS utilizando como activador alcalino distintas concentraciones de disoluciones de NaOH, se ha podido obtener información de gran importancia para la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Se puede observar claramente la influencia de la concentración de la solución alcalina en las propiedades mecánicas de los conglomerantes, obteniéndose valores de resistencia a compresión que varían entre 25,24MPa y 77,18MPa. Sumándose a eso, se ha verificado la existencia de una concentración óptima para las soluciones de NaOH. Los resultados obtenidos muestran que los morteros activados con 10,0 molal de NaOH son los que poseen las mejores propiedades mecánicas, alcanzando valores de 77,18MPa a los 3 días de curado a 65°C de temperatura.

En lo que respecta a la microestructura de dichos conglomerantes, se puede concluir que está formada por una estructura predominantemente amorfa, con la presencia de algunas estructuras cristalinas tipo zeolitas, como pueden ser el Na-P1 y la sodalita. Además, fue detectado por DRX y en los espectros de IR la presencia de carbonatos de sodio y/o calcio en las muestras, probablemente formado durante el proceso de preparación y curado de las muestras. Resaltar que dichos carbonatos se encuentran en cantidades despreciables en las muestras activadas alcalinamente.

El microanálisis realizado por EDS en las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH muestra que el compuesto formado durante el proceso de geopolimerización presenta una composición del tipo (N,C)-A-S-H. No ha sido posible identificar la formación de productos hidratados de tipo CSH, como habitualmente se puede encontrar para los conglomerantes activados alcalinamente basados en materiales ricos en calcio.

Otra importante observación a tener en cuenta es el proceso de preparación, compactación y curado de las muestras. El procedimiento empleado resultó bastante satisfactorio puesto que se ha logrado producir conglomerantes con buenas propiedades mecánicas. No obstante, se ha observado que las condiciones de curado influyen significativamente en las propiedades mecánicas y en la microestructura de los conglomerantes formados durante el proceso de activación alcalina. Estas condiciones de curado serán analizadas en *Capítulos* posteriores de esta Tesis Doctoral.

### 8.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE POTASIO

En este estudio se ha utilizado el hidróxido de potasio como activador alcalino en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. La concentración de las soluciones empleadas fueron las mismas utilizadas en el estudio con soluciones de NaOH, a fin de poder comparar el comportamiento mecánico y microestructural de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. En la Tabla 8.6 se puede apreciar la composición de los conglomerantes estudiados.

**Tabla 8.6. Dosificación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS activados con KOH.**

	agua/VCAS	Molalidad ( <i>m</i> )
<b>mb2,5</b>	0,45	2,5
<b>mb5,0</b>	0,45	5,0
<b>mb7,5</b>	0,45	7,5
<b>mb10,0</b>	0,45	10,0
<b>mb12,5</b>	0,45	12,5

Cabe mencionar que en la preparación de las soluciones alcalinas se ha tenido en cuenta el grado de pureza del hidróxido de potasio (85% de pureza). Por otro lado, destacar que el uso de soluciones de hidróxido de



potasio en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente mejora significativamente la trabajabilidad de los conglomerantes en estado fresco.

### 8.3.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de morteros activados con KOH basados en VCAS fueron determinadas tras el curado a 65°C de temperatura durante 3 días. Los valores de resistencia a flexión y a compresión, para los distintos morteros se presentan en la Tabla 8.7.

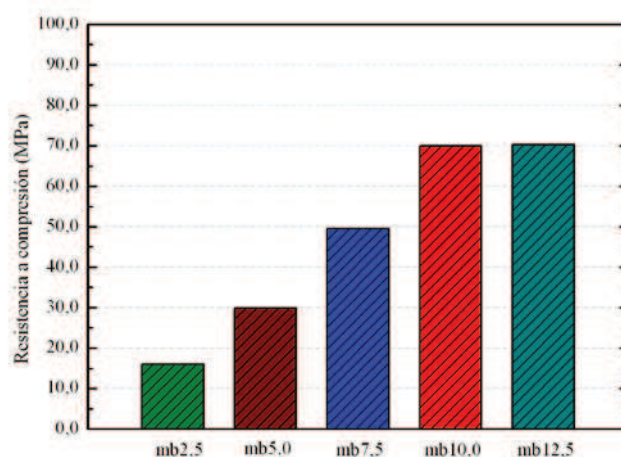
**Tabla 8.7. Propiedades mecánicas de los conglomerantes activados con distintas concentraciones de KOH curados durante 3 días a 65°C.**

	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>mb2,5</b>	3,06 ± 0,17	15,96 ± 0,76
<b>mb5,0</b>	4,05 ± 0,23	29,88 ± 0,71
<b>mb7,5</b>	6,21 ± 0,44	49,61 ± 0,89
<b>mb10,0</b>	6,22 ± 0,22	70,03 ± 3,67
<b>mb12,5</b>	4,87 ± 0,88	70,28 ± 3,10

Se puede observar que el incremento en la concentración del activador alcalino genera un aumento en las propiedades mecánicas de los morteros. La resistencia a flexión se ve influenciada por la concentración del activador, presentando un valor máximo de 6,22MPa para el mortero pmb10,0. Aunque el conglomerante con concentración de 7,5 molal también posee un valor de resistencia a flexión similar al obtenido para la mezcla pmb10,0. Por otro lado, destacar que para concentraciones superiores a 10,0 molal, la resistencia a flexión de los morteros disminuye notablemente, alcanzando valores de 4,87MPa para la mezcla pmb12,5.

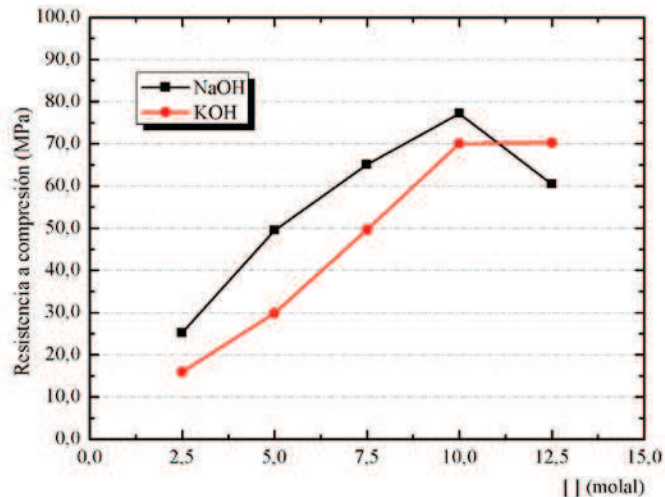
En la Figura 8.10 se puede apreciar la influencia de la concentración de KOH en la resistencia a compresión de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS. Cabe mencionar la existencia de una concentración óptima para los conglomerantes activados con KOH, valor a partir del cual

en incremento en la concentración no altera significativamente los valores de la resistencia a compresión. En este sentido, señalar el valor límite de resistencia a compresión fue obtenido para los morteros activados con soluciones de 10,0 molal en KOH, alcanzando valores de 70,03 MPa a 3 días de curado a 65°C de temperatura. Un aumento en la concentración de KOH no supuso una modificación significativa de la resistencia mecánica, alcanzando 70,28MPa para la solución de 12,5 molal. Por tanto se puede concluir que en este caso también se constata la importancia de la concentración del activador, puesto que dependiendo de la misma, se pueden obtener incrementos de resistencia de aproximadamente 55,0MPa para los morteros activados con soluciones de KOH.



**Figura 8.10. Influencia de la concentración de KOH en la resistencia a compresión de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.**

Comparando los resultados obtenidos en este estudio con los morteros activados con soluciones de NaOH, se puede mencionar que para una misma concentración, los conglomerantes activados con KOH presentan valores de resistencia a compresión inferiores a los morteros activados con soluciones de NaOH. En la Figura 8.11 se puede apreciar las diferencias en los valores de resistencia para una misma concentración de activador alcalino. Para bajas concentraciones de activador, las diferencias de resistencia observadas pueden alcanzar valores de hasta 20MPa. No obstante, a medida que se incrementa la concentración del activador las diferencias se ven menos acentuadas.



**Figura 8.11. Gráfico comparativo de la resistencia a compresión para las distintas concentraciones de NaOH y KOH.**

Resultados similares fueron obtenidos por Pinto [4] en un estudio sobre la activación del metacaolín. También, en un estudio sobre la influencia del activador alcalino en las propiedades mecánicas de conglomerantes a base de cenizas volantes realizado por Fernández-Jiménez et al. [20], los resultados mostraron que los activadores a base de  $K^+$ , por su mayor tamaño frente al  $Na^+$ , induce a una evolución más lenta de los geles zeolíticos, lo que a su vez genera matrices cementantes con estructuras más porosas y, por lo tanto, menos resistentes desde el punto de vista mecánico.

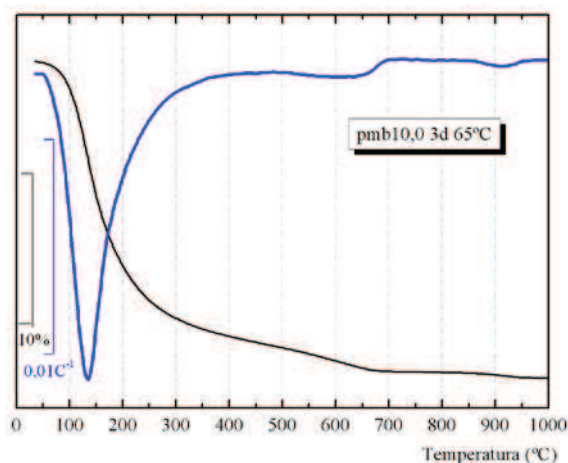
No obstante, la mayoría de las investigaciones de este tipo, apuntan a que los conglomerantes activados con soluciones de KOH presentan resistencias mecánicas superiores a los conglomerantes producidos con soluciones de NaOH. Eso también puede ser explicado porque el potasio presenta una mayor basicidad y tamaño, promoviendo un mayor grado de condensación (formación de gel) y, por lo tanto, proporcionando la formación de conglomerantes más resistentes desde el punto de vista mecánico [1–3,21].

### 8.3.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

Las propiedades microestructurales de los conglomerantes activados con soluciones de KOH fueron analizadas también mediante técnicas instrumentales como: TGA, DRX, FTIR, SEM. A continuación se presentan los resultados de la caracterización microestructural de los conglomerantes activados con soluciones de KOH.

#### 8.3.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

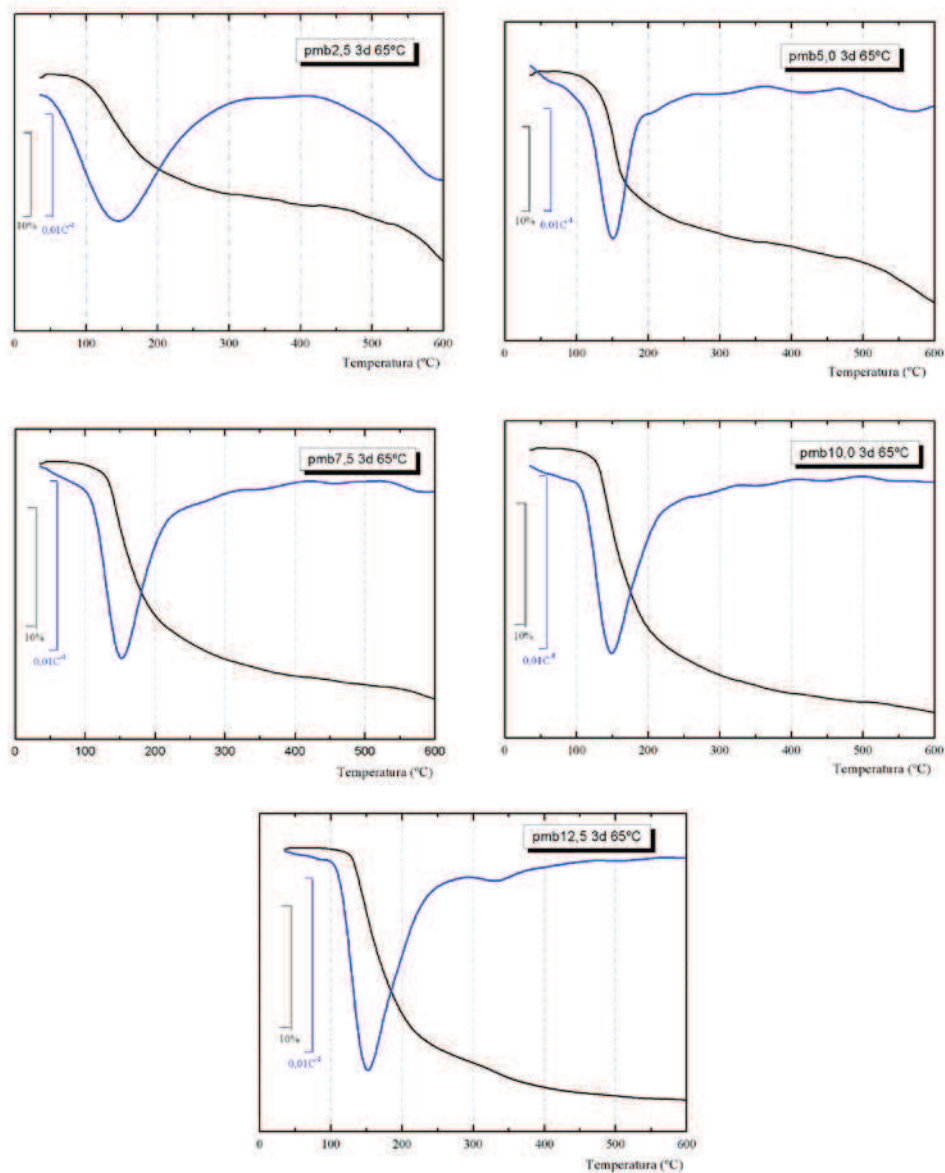
Para comprobar que las muestras activadas con soluciones de KOH tampoco sufren un proceso de carbonatación excesivo, se ha seleccionado la muestra pmb10,0 curada a 65°C durante 3 días para la realización del análisis termogravimétrico a 1000°C de temperatura.



**Figura 8.12. Curvas TG y DTG de la muestra pmb10,0 ensayada a 1000°C de temperatura.**

Como se puede apreciar en la Figura 8.12, la presencia de carbonatos en la muestra es muy pequeña, y por lo tanto, se ha decidido despreciarla, al igual que para las muestras activadas con soluciones de NaOH.

En la Figura 8.13 se muestran las curvas TG y DTG para las pastas activadas con distintas soluciones de KOH ensayadas hasta la temperatura de 600°C.



**Figura 8.13. Curvas TG y DTG para las pastas activadas con distintas soluciones de KOH.**

Se observa, para todas las muestras, una pérdida de masa continua en todo el intervalo de temperatura analizado. Alrededor de 140-155°C de temperatura, en la curva DTG se puede observar un pico asignado a la pérdida de masa debido a la deshidratación de los productos formados durante el proceso de geopolimerización.

En la curva DTG se observa un pico muy ancho, probablemente resultado del solapamiento de la deshidratación de distintos productos o incluso debido a la dificultad de que el H<sub>2</sub>O y los grupos OH<sup>-</sup> se liberen de la matriz cementante a la cual están enlazados. En la Tabla 8.8 se presentan las pérdidas de masa total (%) para el intervalo de 35-600°C, así como la temperatura del pico de deshidratación de la curva DTG.

**Tabla 8.8. Pérdida total (%) para las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH a 65°C durante 3 días curado.**

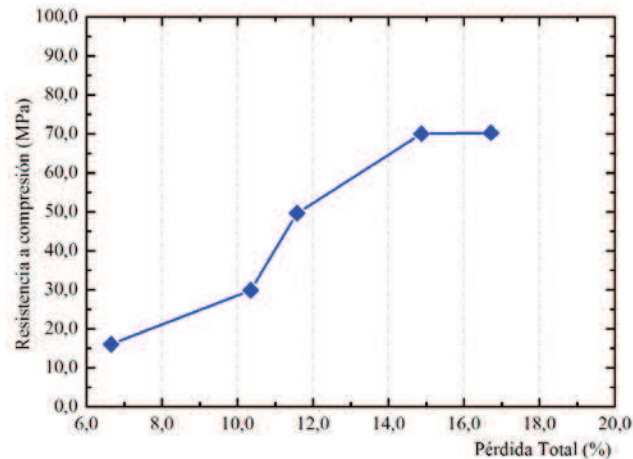
	pmb2,5	pmb5,0	pmb7,5	pmb10,0	pmb12,5
<b>pérdida total (%)</b>	6,65	10,35	11,58	14,87	16,71
<b>temperatura de pico (°C)</b>	145	151	152	149	152

A medida que se incrementa la concentración de KOH en las soluciones activadoras, se observa un aumento en las pérdidas de masa de los conglomerantes formados. En este caso, no se ha observado el mismo comportamiento que para las pastas activadas con NaOH, puesto que en aquellas pastas se observó la existencia de una concentración óptima intermedia (10,0 molal).

Por otro lado, cabe destacar que las pérdidas de masa total (%) presentadas en las pastas activadas con soluciones de KOH son ligeramente inferiores a las pérdidas observadas para las pastas activadas con NaOH, lo que puede justificar la disminución en las propiedades mecánicas para estos conglomerantes (ver Tabla 8.3).

En la Figura 8.14 se representa los valores de resistencia a compresión en función de la pérdida de total (%) presentada por las distintas mezclas estudiadas. Como se puede observar, a medida que se incrementan los valores de pérdidas de masa total, los valores de resistencia a compresión

aumentan considerablemente. Para los conglomerantes activados con elevadas concentraciones de KOH se puede apreciar que a pesar de que el incremento en la pérdida total es elevado, los valores de resistencia a compresión se mantienen prácticamente constantes.



**Figura 8.14.** Representación de la resistencia a compresión en función de la pérdida total (%).

Para analizar la evolución del proceso de geopolimerización de los conglomerantes activados con soluciones de KOH, se ha realizado el análisis termogravimétrico para las pastas a distintos tiempos de curado. En la Tabla 8.9 se muestran los valores de pérdida total (%) para las edades de 3 horas, 3 días y 7 días de curado a 65°C de temperatura.

**Tabla 8.9.** Influencia del tiempo de curado en la pérdida total de masa en TG para las pastas activadas con soluciones de KOH.

pérdida total (%)	pmb2,5	pmb5,0	pmb7,5	pmb10,0	pmb12,5
3 horas	3,36	4,26	6,82	9,12	14,24
3 días	6,65	10,35	11,58	14,87	16,71
7 días	9,59	11,12	12,60	15,42	17,62

A partir de los datos obtenidos por análisis termogravimétrico, se puede concluir que las pastas activadas con soluciones de KOH presentan mayores pérdidas de masa a medida que se incrementa el tiempo de curado, hecho que confirma la evolución del proceso de geopolimerización con el tiempo de reacción. Otra observación importante a tener en cuenta es que para una misma edad de curado, cuanto mayor es la concentración de KOH en la solución activadora mayor es la pérdida total (%) obtenida en el análisis termogravimétrico. Probablemente, esto se debe al hecho de que los conglomerantes obtenidos a través de soluciones de KOH presentan una mayor facilidad en la formación del gel [21].

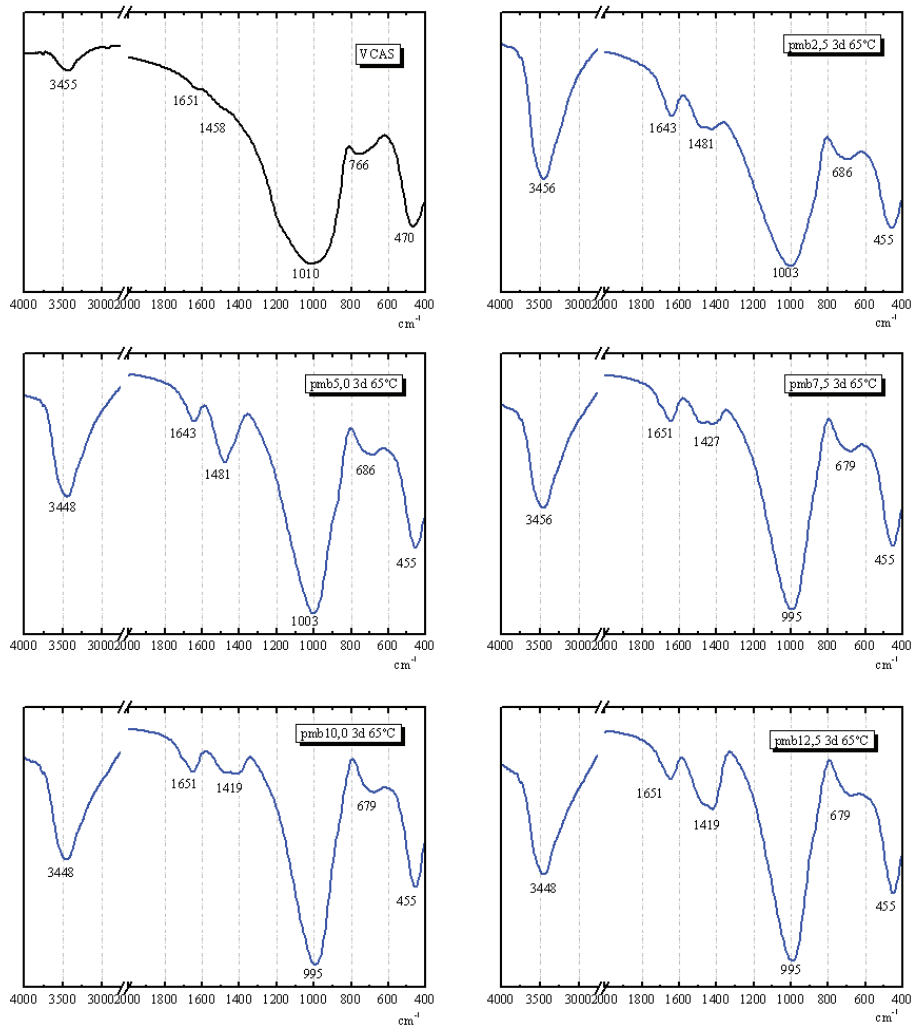
### 8.3.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En la espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier se ha obtenido información sobre tipos de enlaces químicos presentes en los conglomerantes formados a partir de la activación alcalina del VCAS con soluciones de KOH. Conforme lo comentado anteriormente, la modificación en las bandas anchas respecto a la materia prima es un indicativo de la formación de nuevas estructuras. En la Figura 8.15 se muestran los espectros de FTIR para las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH.

Al igual que para las pastas activadas con soluciones de NaOH, la principal alteración observada en las pastas activadas con KOH respecto al espectro de IR del VCAS puro es el desplazamiento de la bandas anchas situada a  $470\text{cm}^{-1}$  y  $1000\text{cm}^{-1}$ . Esas modificaciones y/o desplazamientos de estas bandas respecto del IR del VCAS original indica la formación de nuevos compuestos, probablemente geles del tipo K-A-S-H y/o (K,C)-A-S-H.

La banda centrada en  $1010\text{cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones asimétricas del Si-O-Si y Si-O-Al presentes en el VCAS puro se ve desplazadas a valores de menor frecuencia alcanzando  $995\text{cm}^{-1}$  para los materiales activados con elevadas concentraciones de KOH. Por otro lado, el pico localizado en  $470\text{cm}^{-1}$ , característico de las vibraciones por deformación interna de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al se desplaza a valores de  $445\text{cm}^{-1}$ , debido a la formación de nuevas estructuras.





**Figura 8.15. FTIR para las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH.**

Comparando los espectros de IR obtenidos para las muestras activadas con KOH y los conglomerantes activados con NaOH, se observan ligeras diferencias respecto a la localización de los picos característicos. Los resultados indican que los conglomerantes activados con NaOH presentan un mayor desplazamiento de los picos con relación a los conglomerantes

activados con KOH. En Tabla 8.10 se muestran los principales picos característicos de los materiales estudiados.

**Tabla 8.10. Frecuencias de FTIR para los distintos conglomerantes analizados.**

	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<b>VCAS</b>	1010	766	470
<b>pma2,5</b>	1003	679	455
<b>pma5,0</b>	995	671	455
<b>pma7,5</b>	987	671	455
<b>pma10,0</b>	987	671	447
<b>pma12,5</b>	980	663	455
<b>pmb2,5</b>	1003	686	455
<b>pmb5,0</b>	1003	686	455
<b>pmb7,5</b>	995	679	455
<b>pmb10,0</b>	995	679	455
<b>pmb12,5</b>	995	679	455

Como se puede observar en la Tabla 8.10, todos los materiales activados alcalinamente, independientemente del tipo de activador, presentan variaciones en las frecuencias de vibración respecto al VCAS puro. Estas variaciones sugieren la formación de nuevos enlaces químicos, es decir, la formación de productos geopoliméricos. Comparando las bandas de frecuencias para los materiales activados con NaOH y KOH, se observa claramente que los conglomerantes activados con soluciones de NaOH presentan un mayor desplazamiento de las bandas de frecuencia, indicando un mayor grado de geopolimerización del sistema.

### 8.3.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A través de la difracción de rayos X se intenta obtener información sobre la mineralogía de los productos formados durante el proceso de geopolimerización de los conglomerantes activados con KOH.

En la Figura 8.16 se muestran los espectros de rayos X para las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH curadas a 65°C durante 3 días. En este caso, se obtienen difractogramas de muy baja intensidad y con la presencia de una banda ancha situada entre 17-37° de  $2\theta$ , indicando el elevado grado de amorficidad de los compuestos formados (ver Figura 8.16). En algunos casos se puede observar la presencia de pequeños picos en el difractograma, indicando la posible aparición de fases cristalinas tipo calcita (carbonato cálcico) y también la formación de silicatos cálcicos hidratados. Cabe resaltar que la identificación de dichos picos es muy complicada puesto que al tener muy poca intensidad, éstos se confunden con el ruido presentado por la línea base.

Cuando se comparan los difractogramas de las pastas activadas con KOH y los obtenidos para las pastas activadas con NaOH se observa claramente que los productos formados en las pastas activadas con KOH son menos cristalinos. La bibliografía consultada muestra que los conglomerantes activados con soluciones de KOH presentan un mayor grado de amorficidad que los conglomerantes activados con NaOH [20], hecho que está en consonancia con los resultados obtenidos en la presente tesis.

Intentando evaluar la influencia del tiempo de curado en la mineralogía de los productos formados, se ha realizado el ensayo de difracción de rayos X para la edad de curado de 7 días a 65°C. En este caso, no se ha observado ninguna diferencia respecto a las pastas curadas durante 3 días a 65°C de temperatura (ver Figura 8.17), lo que sugiere que el sistema con KOH tiene menos tendencia a cristalizar con el avance del tiempo de curado.

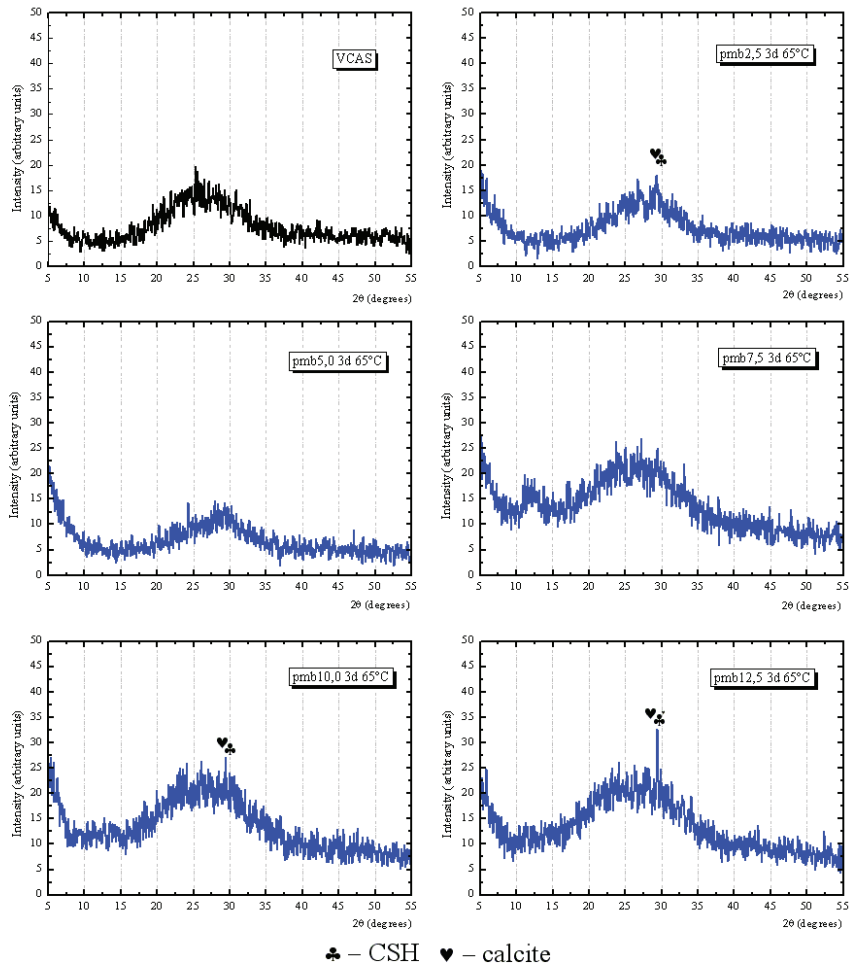
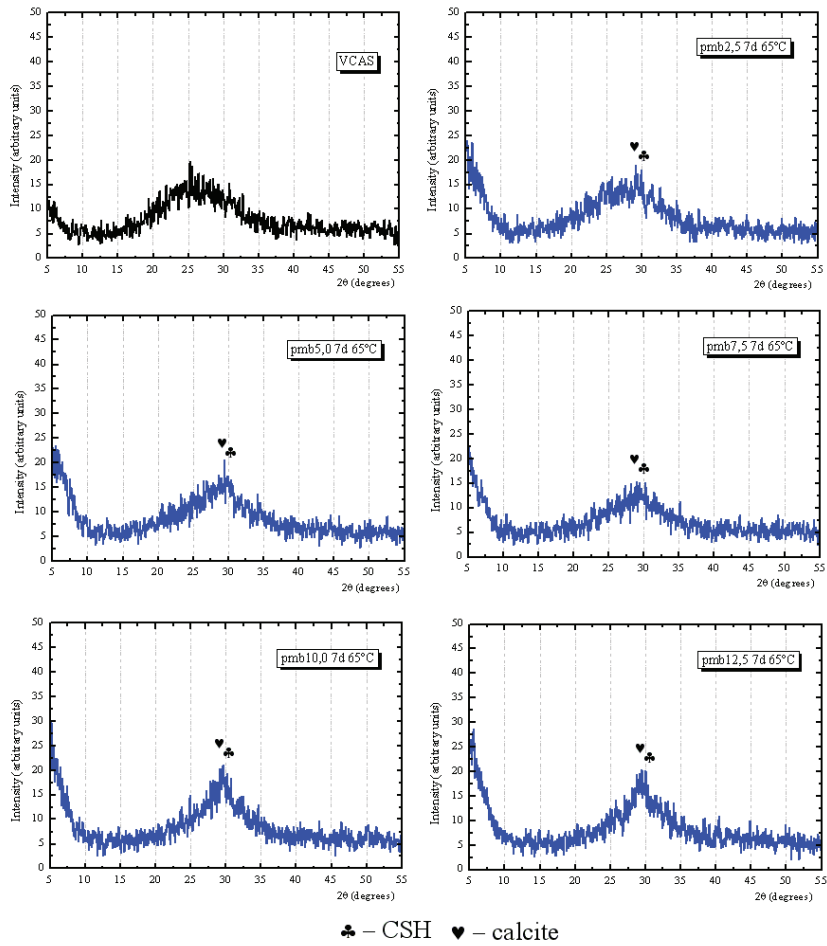


Figura 8.16. Difractogramas de rayos X para las pastas activadas con KOH curadas durante 3 días a 65°C de temperatura.

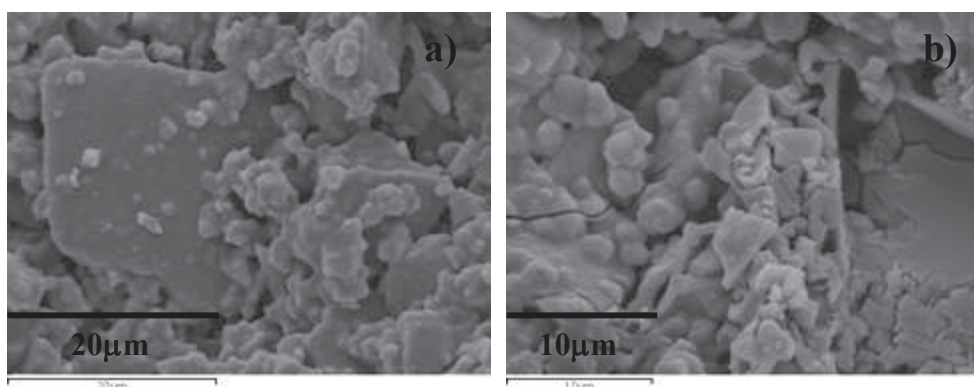


**Figura 8.17. Difractogramas de rayos X para las pastas activadas con KOH curadas durante 7 días a 65°C de temperatura.**

### 8.3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Utilizando la microscopía electrónica de barrido (SEM), fue posible visualizar la microestructura de los conglomerantes basados en VCAS activados con distintas concentraciones de KOH.

En la Figura 8.18 se puede apreciar la microestructura de las pastas activada con bajas concentraciones de KOH. Se observa claramente la presencia de partículas de VCAS que están parcialmente reaccionadas, formando una microestructura amorfa y bastante porosa.

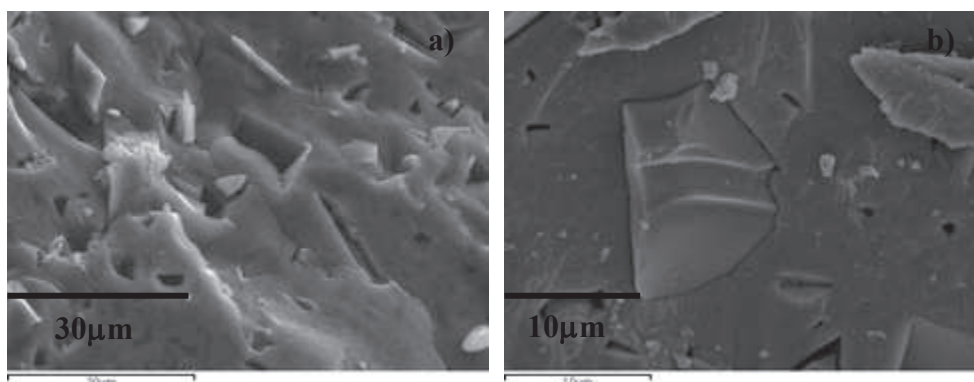


**Figura 8.18. Micrografías de pastas activadas con soluciones de KOH: a) pmb2,5; b) pmb5,0.**

En la Figura 8.19 se muestran las micrografías para las pastas activadas con 10,0 molal y 12,5 molal en KOH. Como se puede apreciar, la microestructura de estos conglomerantes es totalmente distinta a los activados con bajas concentraciones de KOH. Se observa una microestructura bastante polimerizada, densa y compacta, evidenciando la efectividad del proceso de geopolimerización.

Cabe mencionar que para los conglomerantes activados con KOH se pueden observar partículas de VCAS embebidas en la matriz cementante. En este sentido, se aprecia una gran diferencia respecto a las muestras activadas con NaOH. No se observan los halos que se formaban alrededor de las partículas de VCAS.

Eso es un indicativo de que la formación de geles (productos geopoliméricos) es más lenta para los conglomerantes activados con soluciones de NaOH.



**Figura 8.19. Micrografías pastas: a) 10,0 molal de KOH; b) 12,5 molal de KOH.**

Para todas las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH fue realizado un microanálisis por EDS de los conglomerantes formados con el objetivo de determinar la composición química de dichos compuestos. En la Tabla 8.11 se puede apreciar los resultados obtenidos, resaltando que el microanálisis fue realizado en tres puntos distintos de la muestra y que la dispersión de los resultados es despreciable.

**Tabla 8.11. Microanálisis de las pastas activadas con distintas concentraciones de KOH.**

óxidos (%)	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
<b>pma2,5</b>	17,88	6,96	40,94	30,51
<b>pma5,0</b>	23,32	7,84	45,81	19,86
<b>pma7,5</b>	23,96	8,58	45,29	17,03
<b>pma10,0</b>	33,72	6,15	37,22	17,7
<b>pma12,5</b>	35,41	6,59	37,62	17,69

Se puede apreciar que las pastas con elevadas concentraciones de KOH presentan una matriz cementante con elevado contenido en  $K_2O$ . Sin embargo, a medida que se incrementa el  $K_2O$ , se evidencia una reducción en el porcentaje de CaO presente en el conglomerante formado. Cabe mencionar que para los conglomerantes activados con soluciones de KOH tampoco fue posible identificar la presencia de geles de tipo CSH a través del SEM/EDS.

### **8.3.3. CONCLUSIONES**

Se puede observar que la utilización de soluciones de KOH en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS es bastante efectiva. Se ha detectado una pequeña reducción en las propiedades mecánicas de los morteros cuando son comparados con los morteros activados con soluciones de NaOH. No obstante, los morteros activados con soluciones de KOH pueden presentar valores de resistencia mecánica de hasta 70,28MPa a los 3 días de curado a 65°C.

Respecto a la microestructura de los conglomerantes activados con KOH se puede afirmar que son estructuras amorfas, compuestas esencialmente de geles del tipo (K,C)-A-S-H. Resaltar que estos materiales presentan una microestructura ligeramente más amorfa que los conglomerantes activados con soluciones de NaOH, evidenciado por la ausencia de fases cristalinas tipo zeolitas.

### **8.4. MEZCLAS DE HIDRÓXIDO DE SODIO Y POTASIO**

A la vista de los resultados obtenidos para las soluciones de hidróxido de sodio y de potasio, se planteó mezclar los activadores para comprobar un posible efecto sinérgico entre los mismos, y como consecuencia, una posible mejora en las propiedades de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.



En este sentido, se ha decidido utilizar una concentración total de 10,0 molal, puesto que para ambos activadores alcalinos, esta concentración fue la que presentó mejores prestaciones mecánicas. En la Tabla 8.12 se detallan las dosificaciones estudiadas.

Como se puede observar, los activadores alcalinos utilizados en este estudio están compuestos por mezclas de hidróxido de sodio y potasio. La preparación de las soluciones alcalinas fue realizada del mismo modo que para las soluciones previamente estudiadas. A partir de las dosificaciones presentadas en la Tabla 8.12, se prepararon las soluciones para la producción de morteros y pastas.

**Tabla 8.12. Dosificación de los morteros activados con mezclas de activadores de sodio y potasio.**

	agua/VCAS	[NaOH] (m)	[KOH] (m)
<b>ma10,0</b>	0,45	10,0	-
<b>m7,5a2,5b</b>	0,45	7,5	2,5
<b>m5,0a5,0b</b>	0,45	5,0	5,0
<b>m2,5a7,5b</b>	0,45	2,5	7,5
<b>mb10,0</b>	0,45	-	10,0

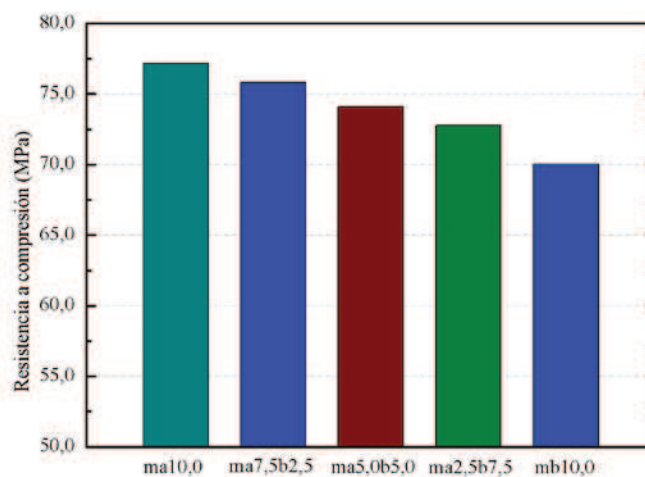
#### 8.4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 8.13 se muestran las resistencias mecánicas obtenidas para los morteros basados en VCAS activados con mezclas de soluciones de NaOH y KOH. A modo comparativo, fueron colocados los valores de resistencia mecánica de los morteros activados con 10,0 molal de soluciones simples de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Destacar que todos los morteros fueron curados a 65°C durante 3 días.

**Tabla 8.13. Resistencias mecánicas de los morteros activados con mezclas de NaOH y KOH.**

	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>ma10,0</b>	$7,61 \pm 0,46$	$77,18 \pm 2,25$
<b>ma7,5b2,5</b>	$8,95 \pm 0,71$	$75,80 \pm 3,51$
<b>ma5,0b5,0</b>	$8,22 \pm 0,10$	$74,11 \pm 1,90$
<b>ma2,5b7,5</b>	$8,18 \pm 0,67$	$72,79 \pm 3,24$
<b>mb10,0</b>	$6,22 \pm 0,22$	$70,03 \pm 3,67$

Como se puede apreciar en la Tabla 8.13, a medida que se incrementa la concentración de KOH en las soluciones activadoras, sus respectivos morteros presentan una ligera disminución en la resistencia a compresión. Ese efecto puede ser mejor visualizado en la Figura 8.20.



**Figura 8.20. Influencia de la mezcla de activadores NaOH/KOH en la resistencia a compresión de los morteros activados basados en VCAS.**

En la Figura 8.20 se puede observar que la mezcla de activadores alcalinos no presenta ningún tipo de efecto sinérgico positivo en la mejora de las propiedades mecánicas de los morteros basados en VCAS. A medida que se

incrementa la concentración de KOH se observa una ligera disminución en las propiedades mecánicas de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.

#### 8.4.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos sobre la influencia de las mezclas de hidróxido de sodio y potasio como activador alcalino en las propiedades microestructurales de pastas activadas alcalinamente basadas en VCAS.

##### 8.4.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En la Figura 8.21, se ha graficado la pérdida total (en el intervalo de temperaturas 35-600°C) obtenida por análisis termogravimétrico, para cada una de las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH/KOH.

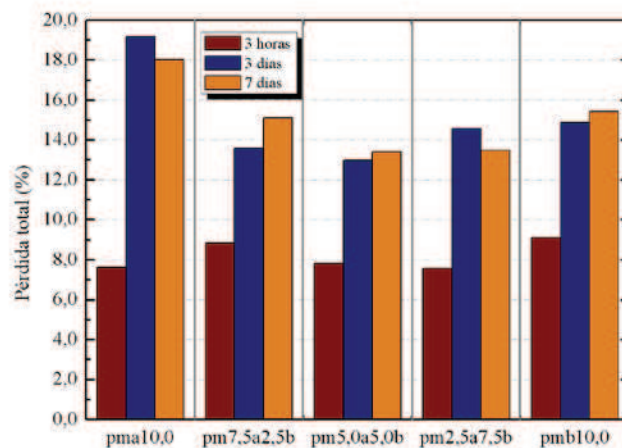


Figura 8.21. Pérdida total (%) para las pastas activadas con mezclas de activadores curadas a 65°C durante 3 días.

En este caso, se observa que la mezcla de activadores promueve una disminución en la formación de productos de hidratación. Parece existir un cierto efecto negativo al mezclar distintos tipos de cationes, puesto que las pérdidas de masa observadas son incluso menores que las detectadas en las pastas activadas solamente con solución de KOH. En lo que se refiere a la influencia del tiempo de curado, los conglomerantes a base de mezclas de NaOH/KOH presentan comportamientos similares, a los observados en los conglomerantes activados con soluciones simples de NaOH o KOH.

#### **8.4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

En los difractogramas de rayos X se puede apreciar que la mezcla de activadores NaOH/KOH interfiere en el proceso de cristalización de los conglomerantes activados alcalinamente. En la Figura 8.22 se presentan los difractogramas de rayos X para los conglomerantes curados a 65°C durante 3 días.

En las pastas que contienen mezclas de activadores, se puede observar una estructura amorfa caracterizada por la desviación de la línea base situada entre 17-35°. Además, el elevado ruido de fondo de las muestras también es un indicativo de la amorficidad del material.

La identificación de fases cristalinas en los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS activados con soluciones mixtas de NaOH/KOH es bastante complicada. La no formación de fases cristalinas en estos conglomerantes puede ser atribuida a la presencia del KOH que dificulta la formación de fases cristalinas.

Asimismo, fue realizado el ensayo de difracción de rayos X para la edad de curado de 7 días a 65°C con el objetivo de verificar posibles evoluciones en la formación de fases cristalinas en la matriz geopolimérica. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 8.23 demuestran que estos conglomerantes mantienen su estructura amorfa después del curado durante 7 días a 65°C.

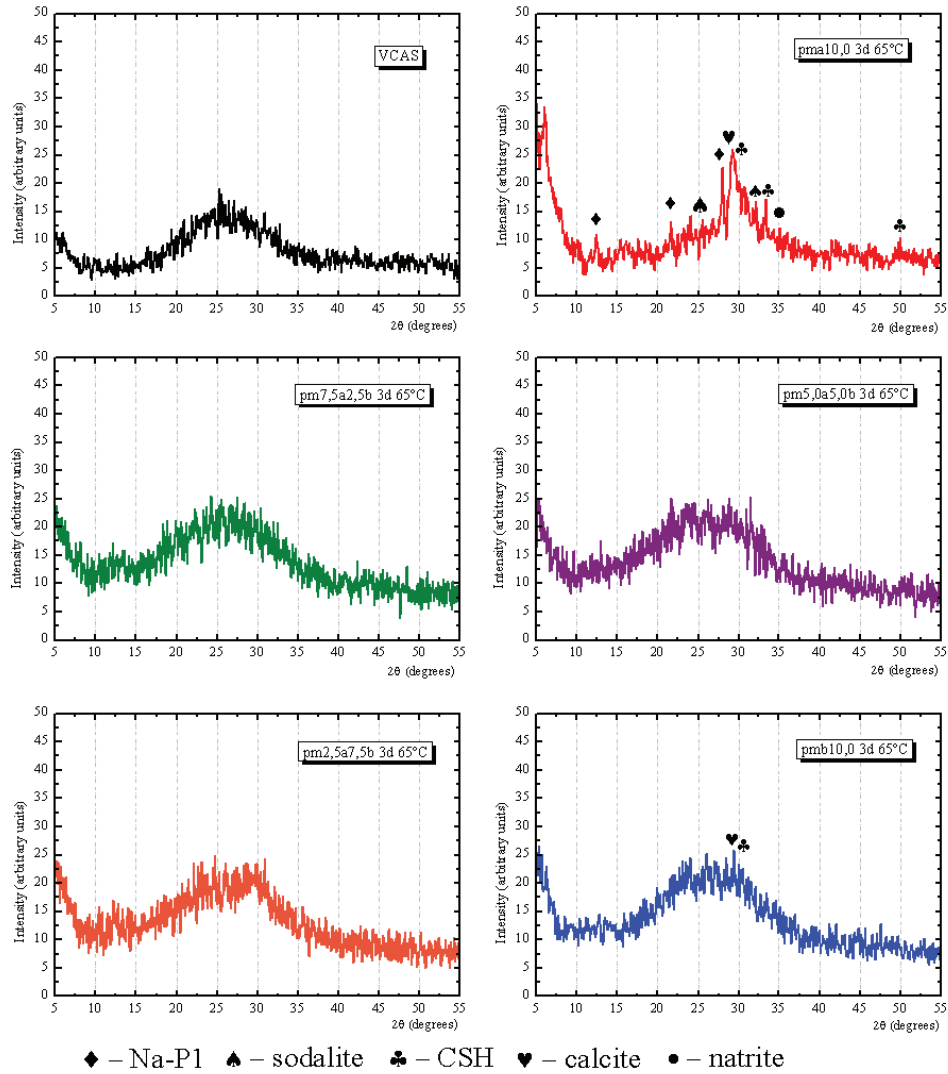
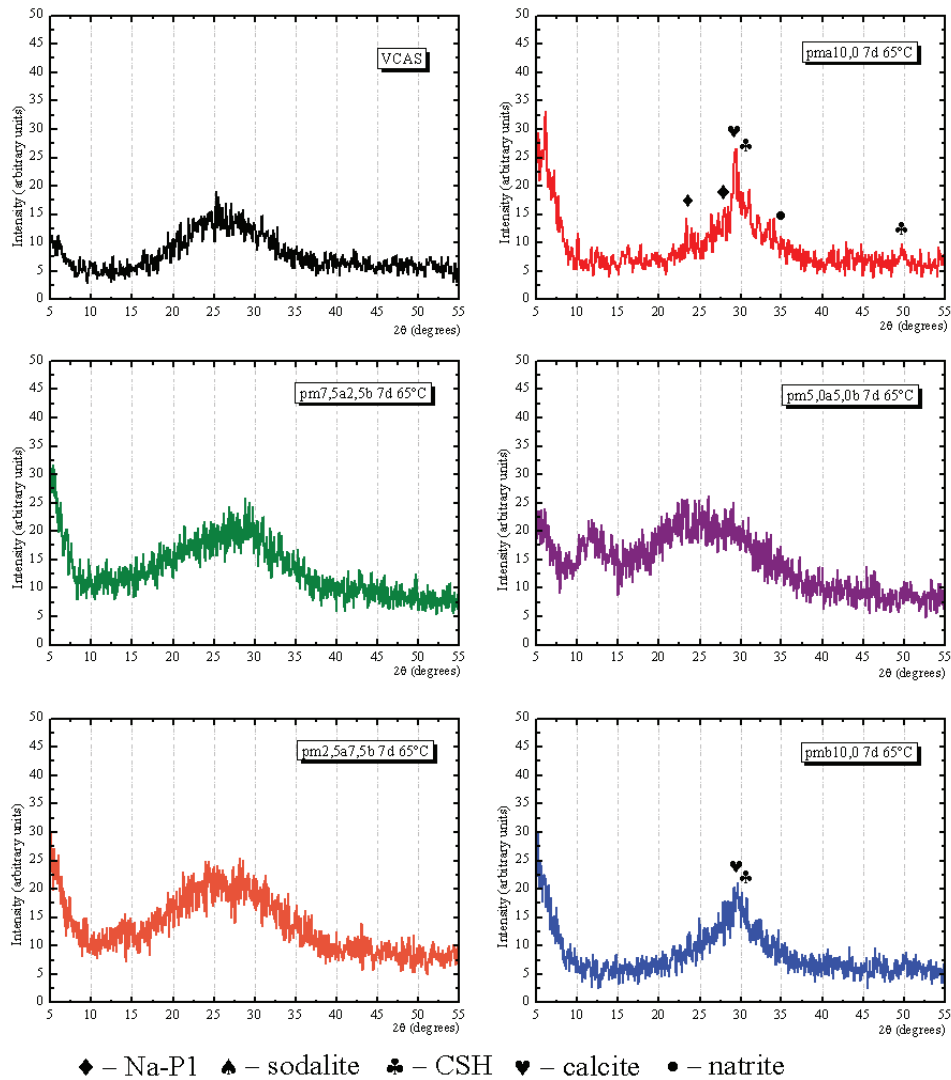


Figura 8.22. Difractogramas de rayos X para las pastas activadas con mezclas de activadores NaOH/KOH durante 3 días de curado a 65°C.



**Figura 8.23.** Difractogramas de rayos X para las pastas activadas con mezclas de activadores NaOH/KOH a 65°C durante 7 días.

### 8.4.3. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio sobre la influencia de la mezcla de hidróxidos sódicos y potásicos, en la activación alcalina de VCAS se puede afirmar que la mezcla de activadores dificulta la formación de estructuras cristalinas. La mezcla de activadores genera una reducción en la formación de productos hidratados, además de disminuir ligeramente las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Por tanto, no se ha observado ningún tipo de efecto sinérgico positivo para los conglomerantes activados con soluciones de NaOH/KOH.

### 8.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1261–1277.
- [2] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *International Journal of Mineral Processing*. 66 (2002) 121–143.
- [3] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38 (1999) 3932–3941.
- [4] A.T. Pinto, Sistemas ligantes obtenido por activação alcalina do metacaulino., tese de doutorado, 2004.
- [5] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1323–1329.
- [6] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*. 2 (2000) 309–317.

- [7] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 3075–3085.
- [8] A. Katz, Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash, Cement and Concrete Research. 28 (1998) 197–208.
- [9] M.M. Tashima, Nuevas aportaciones al estudio de la ceniza de cáscara de arroz como material puzolánico., Trabajo de Investigación, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [10] V.F.F. Barbosa, Síntese e caracterização de polissialatos., Tese de doutorado, Instituto militar de engenharia - IME, 1999.
- [11] D. Panyas, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 301 (2007) 246–254.
- [12] S. Chandrasekhar, P.N. Pramada, Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*. 27 (2001) 105–114.
- [13] E.D. Martinez, Efecto de las relaciones Si/Al/Na/Ca en materiales geopoliméricos basados en metacaolín., (2008).
- [14] W.D.A. Rickard, A. van Riessen, P. Walls, Thermal Character of Geopolymers Synthesized from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and  $\alpha$ -Quartz, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 7 (2010) 81–88.
- [15] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates, *Langmuir*. 19 (2003) 8726–8734.
- [16] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation, *Langmuir*. 23 (2007) 9076–9082.



- [17] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 45 (2008) 63–72.
- [18] K. Komnitsas, D. Zaharaki, V. Perdikatsis, Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 3073–3082.
- [19] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1204–1209.
- [20] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos, *Mater. construcc.* 56 (2006) 51–65.
- [21] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933.



**Capítulo IX - Efecto del silicato sódico en los conglomerantes  
activados alcalinamente**





## 9. EFECTO DEL SILICATO SÓDICO EN LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE

### 9.1. ASPECTOS GENERALES

En el *Capítulo VIII* se ha observado la influencia de la concentración de los hidróxidos alcalinos en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Cabe recordar que los datos obtenidos en dicho estudio presentan perspectivas muy interesantes para la utilización de estos conglomerantes en la construcción civil, siendo necesario optimizar la composición de las soluciones activadoras y también de las condiciones de curado de los compuestos formados.

No obstante, hay que destacar que la mayoría de las investigaciones realizadas en el ámbito de los conglomerantes activados alcalinamente hacen uso de soluciones alcalinas a base de silicatos solubles. Según la bibliografía consultada [1–3], la utilización de silicatos solubles en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente contribuye de forma positiva al desarrollo de las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes. Esto se debe fundamentalmente al incremento en la relación Si/Al de los compuestos formados, lo que permite un incremento en la velocidad del proceso de geopolimerización, puesto que habitualmente el silicio presente en el material silicoaluminoso es menos soluble que el aluminio; de esta forma se incrementa la relación Si/Al en disolución y se favorece la polimerización.

Por otra parte, se debe tener en cuenta que la presencia de silicatos solubles en los conglomerantes activados alcalinamente genera una disminución en el pH de la solución alcalina, reduciendo así, la capacidad de disolución de la materia prima [4]. Eso puede ocasionar, fundamentalmente, una menor cantidad de productos geopoliméricos derivados de la reacción entre el material silicoaluminoso y el activador alcalino. El presente Capítulo de la tesis, analiza la influencia del uso del silicato sódico en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Para ello, se han estudiado soluciones a base de silicato sódico con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , detallándose la composición de las soluciones alcalinas en la Tabla 9.1.

**Tabla 9.1. Composición de las soluciones alcalinas basadas soluciones de silicato sódico.**

	[Na <sup>+</sup> ] (m)	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O
mSi10/0	10	11,11	0
mSi10/25	10	11,11	0,36
mSi10/50	10	11,11	0,73
mSi10/75	10	11,11	1,09
mSi10/100	10	11,11	1,46

Todos los morteros preparados en este estudio presentan una relación agua/VCAS constante e igual a 0,45. Asimismo, en la Tabla 9.1 se puede apreciar que la relación H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O se mantiene constante, variando únicamente la relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O. Cabe mencionar también que, en todos los caso se ha utilizado una concentración de 10 molal en Na<sup>+</sup>, puesto que con esta concentración se obtuvieron los mejores resultados en el estudio sobre la influencia de la concentración de NaOH.

La nomenclatura dada a los morteros y pastas producidos con activadores alcalinos a base de silicatos solubles está relacionada con la concentración total de Na<sup>+</sup> y en el porcentaje de silicato sódico utilizado. Dicho porcentaje se refiere a la máxima cantidad de silicato sódico que se podría añadir a la solución activadora sin alterar la relación agua/VCAS y tampoco la concentración total de Na<sup>+</sup>. Además en la nomenclatura nos referimos a morteros con la nomenclatura *mSixx/yy* y a las pastas como *pmSixx/yy* (siendo *xx* la concentración total de Na<sup>+</sup> en la disolución alcalina, expresada en molalidad, e *yy* el porcentaje (%) de silicato sódico utilizado en la preparación de la solución).

A continuación se presentan los resultados referentes a los estudios realizados sobre la influencia del silicato sódico en las propiedades mecánicas y microestructurales de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Resaltar que los procedimientos de preparación, amasado y curado de los conglomerantes fueron descritos en el *Capítulo IV* de la presente *Tesis Doctoral*.

## 9.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 9.2 se puede observar las resistencias mecánicas obtenidas para los morteros activados con soluciones de silicato sódico, curados durante 3 días a 65°C de temperatura.

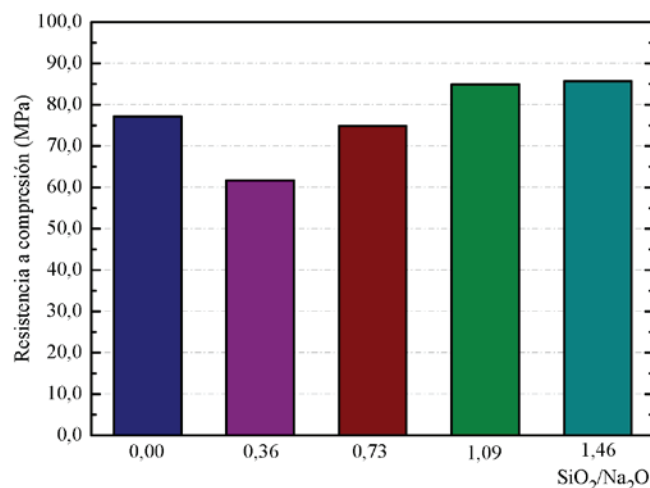
Analizando los datos de resistencia mecánica obtenidos en este estudio, se puede afirmar, en términos generales, que el uso del silicato sódico en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS mejora ligeramente el comportamiento mecánico de dichos conglomerantes cuando son comparados con los morteros activados con soluciones de NaOH.

Esta afirmación está en consonancia con los resultados obtenidos por Criado et al. [6]. Dichos investigadores afirman que el uso del silicato sódico contribuye a la obtención de conglomerantes con mayores contenidos de Si y más resistentes desde el punto de vista mecánico.

**Tabla 9.2. Resistencias mecánicas de los morteros activados soluciones de silicato sódico.**

	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>mSi10/0</b>	7,61 ± 0,46	77,18 ± 2,25
<b>mSi10/25</b>	5,98 ± 0,08	61,71 ± 3,75
<b>mSi10/50</b>	9,18 ± 0,94	74,83 ± 3,65
<b>mSi10/75</b>	6,83 ± 0,79	84,89 ± 4,14
<b>mSi10/100</b>	9,07 ± 0,58	85,65 ± 2,35

Centrando la atención en los valores de resistencia a flexión, se puede apreciar que los morteros con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 1,46 (mSi10/100) presentan una resistencia a flexión de 9,07MPa. Este valor es superior al máximo valor obtenido para los morteros activados con soluciones simples de NaOH (7,61MPa). En lo que respecta a los datos de resistencia a compresión, se puede afirmar que el incremento en el porcentaje de silicato soluble favorece al aumento de la resistencia a compresión. En la Figura 9.1 están representados los valores de resistencia a compresión frente a la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .



**Figura 9.1. Resistencia a compresión de los morteros activados con soluciones de silicato sódico, curados durante 3 días a 65°C.**

A partir de los resultados expuestos, se puede observar que comparando la resistencia a compresión con el mortero activado con solución simple de NaOH (mSi10/0), se aprecia que la adición del silicato sódico en bajas proporciones (mSi10/25) disminuye sensiblemente la resistencia a compresión de dichos morteros. No obstante, a medida que se incrementa la cantidad de silicatos solubles, se observa un aumento en las propiedades mecánicas de dichos morteros, alcanzando incluso valores de resistencia a compresión superiores al mortero activado solamente con disolución de hidróxido de sodio.

Una posible explicación para este hecho es que la presencia de silicatos solubles modifica la relación Si/Al de la disolución, proporcionando así, un aumento en la velocidad de formación de geles y consecuentemente, un incremento en las propiedades mecánicas del compuesto formado. Cabe señalar que los mayores valores de resistencia a compresión fueron obtenidos para la mezcla mSi10/100, donde se alcanzaron valores de 85,65MPa a los 3 días de curado a 65°C. El valor obtenido para esta mezcla presenta, aproximadamente, 8MPa más que el mortero activado con solución simple de NaOH.



En este sentido, se puede observar que la adición del silicato sódico en los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS presenta un porcentaje mínimo de utilización (50-75%), puesto que porcentajes inferiores a este valor pueden generar una disminución en los valores de resistencia mecánica.

### 9.3. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

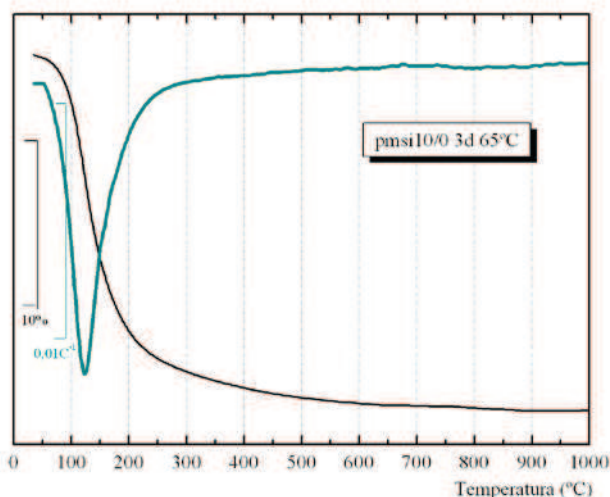
De igual modo que para los conglomerantes activados con soluciones de hidróxidos alcalinos, la microestructura de los conglomerantes activados con silicato sódico fue analizada mediante técnicas instrumentales como: TGA, DRX, FTIR, SEM. A continuación se presentan los resultados de la caracterización microestructural de dichos conglomerantes.

#### 9.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los conglomerantes activados con soluciones de silicato sódico fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico para cuantificar e identificar la formación de los compuestos geopoliméricos. Por otra parte, utilizando esta misma técnica, se calculó la formación de productos carbonatados durante el proceso de preparación, amasado y curado de los conglomerantes activados con silicato sódico. En Figura 9.2 se puede apreciar las curvas TG y DTG para la pasta pmSi10/100 ensayada hasta la temperatura de 1000°C en crisol de alúmina.

Se observa, en la curva DTG, únicamente un pico situado entre 35-155°C de temperatura, que corresponde a la descomposición (liberación de H<sub>2</sub>O y de grupos OH<sup>-</sup>) de los productos formados durante el proceso de geopolimerización. No se ha detectado la presencia de carbonatos sódico y/o cálcico que normalmente se descomponen a temperaturas alrededor de 700-900°C.

Debido a la ausencia de carbonatos en la muestra, se ha decidido analizar las muestras en el intervalo entre 35-600°C, intervalo donde se dan los procesos de descomposición de los productos formados durante la geopolimerización.



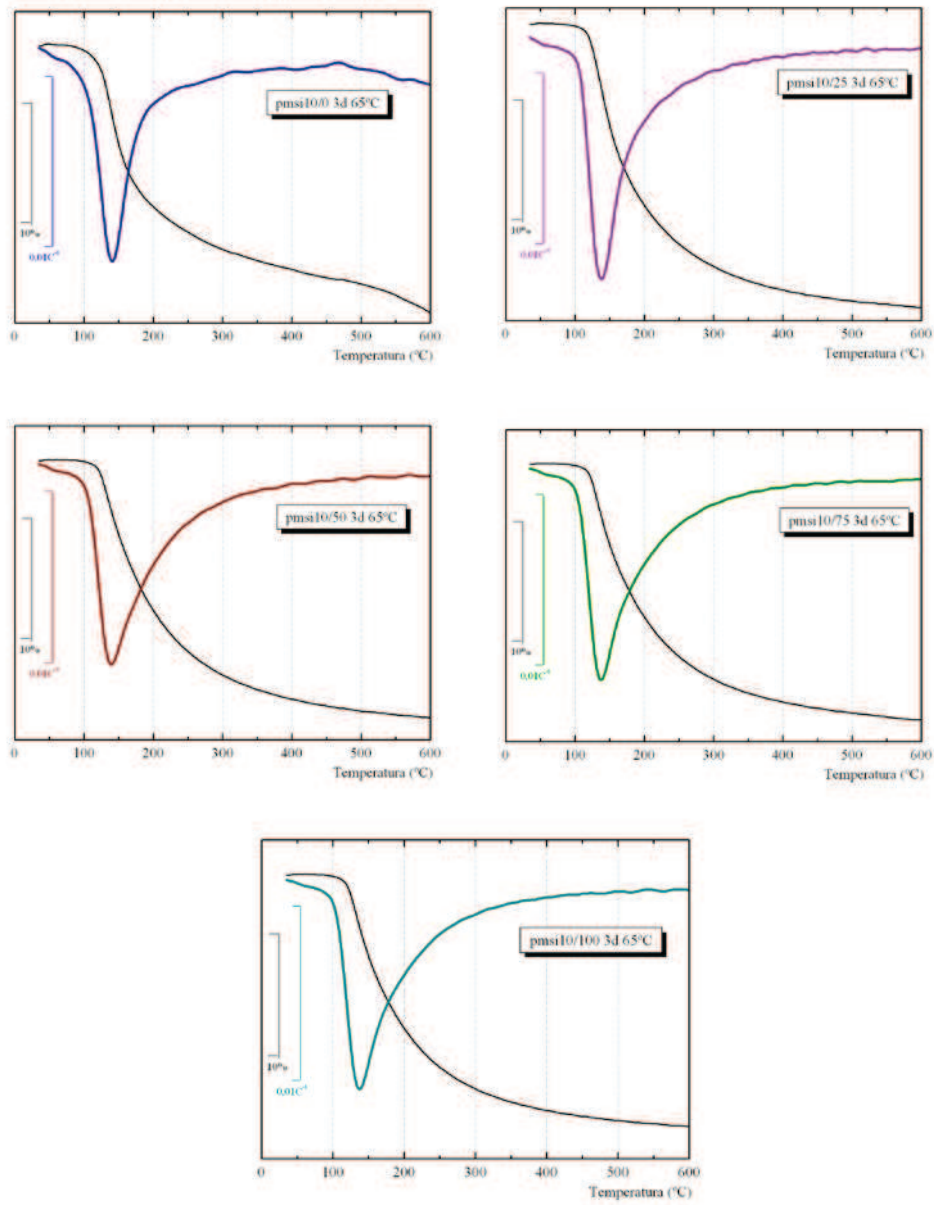
**Figura 9.2.** Curvas TG y DTG para pasta pmSi10/100 curada durante 3 días a 65°C.

En la Figura 9.3 se puede apreciar las curvas TG y DTG para las distintas pastas estudiadas a 3 días de curado a 65°C de temperatura. Cabe mencionar que todas las mezclas analizadas presentan una única banda centrada entre 135-145°C. A medida que aumenta el porcentaje de silicato sódico en la muestra, el pico de la curva DTG se desplaza ligeramente a temperaturas inferiores. Además, el incremento en el porcentaje de silicato sódico hace que la banda característica de la descomposición de los productos geopoliméricos sea ligeramente más ancha (ver Figura 9.3 y tabla 9.3).

La temperatura de pico, así como la pérdida de masa total (%) para las distintas pastas activadas con soluciones de silicato e hidróxido sódico son listadas en la Tabla 9.3.

**Tabla 9.3.** Pérdida total (%) y temperatura de pico para las pastas activadas con distintas relaciones  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .

	pmSi10/0	pmSi10/25	pmSi10/50	pmSi10/75	pmSi10/100
<b>pérdida total (%)</b>	19,17	17,21	14,75	14,78	14,18
<b>temperatura de pico (°C)</b>	140	138	139	138	137



**Figura 9.3. Curvas TG y DTG para las pastas activadas con distintos porcentajes de silicato sódico curadas a 65°C durante 3 días.**

Se puede constatar que el incremento en el porcentaje de silicato sódico provoca una disminución en los valores de pérdida total (%) de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Los resultados están en consonancia con los de otros investigadores, que afirman que la adición de silicatos solubles reduce el pH de las soluciones y, como consecuencia, disminuye la cantidad de productos geopoliméricos formados [4,5].

Vemos por tanto que no existe una relación directa entre la pérdida total (%) y el desarrollo de resistencias mecánicas. Dado que el proceso de geopolimerización da lugar a estructuras tridimensionales con grupos OH<sup>-</sup> y moléculas de H<sub>2</sub>O asociadas a su estructura, parece que la inclusión del silicato reduce la cantidad de estos grupos (H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>) debido al incremento en el grado de polimerización del conglomerante. Como consecuencia, se puede observar que el aumento en el grado de polimerización del conglomerante activado alcalinamente mejora sensiblemente las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes.

A continuación se presentan los valores de las pérdidas de masa obtenidas para distintas edades de curado con el objetivo de analizar el comportamiento de los conglomerantes a distintas edades de curado. En la Tabla 9.4 se aprecian los valores de pérdida total (%) para las edades de 3 horas, 3 días y 7 días de curado a 65°C de temperatura.

**Tabla 9.4. Pérdida total (%) en TG para las distintas edades de curado.**

	pmSi10/0	pmSi10/25	pmSi10/50	pmSi10/75	pmSi10/100
<b>3 horas</b>	7,63	7,70	9,19	9,39	9,55
<b>3 días</b>	19,17	17,21	14,75	14,78	14,18
<b>7 días</b>	18,04	17,52	16,39	15,83	15,06

Analizando los datos obtenidos se puede concluir que para la edad de 3 horas de curado a 65°C, las pastas que poseen mayor porcentaje de silicato sódico presentan una mayor pérdida de masa. En este caso, se puede decir que la presencia de silicatos en las mezclas genera un incremento en la velocidad del proceso de geopolimerización, puesto que una gran parte del silicio se encuentra disuelto en la solución, lo que favorece la precipitación

de los productos formados. Esos productos formados contienen gran cantidad de H<sub>2</sub>O y grupos OH<sup>-</sup> a esas edades de reacción.

No obstante, para las edades de 3 y 7 días de curado a 65°C las pastas que presentan la menor pérdida son aquellas con mayor porcentaje de silicato sódico. Eso podría ser asociado a un menor poder de disolución de la fuente de aluminosilicato y consecuente reducción en la formación de productos geopoliméricos: sin embargo, eso no es coherente con las mejores resistencias mecánicas. Otra posible causa para las menores pérdidas obtenidas para los 3 y 7 días de curado es un aumento en el grado de polimerización del conglomerante, lo que conlleva a que una menor cantidad de H<sub>2</sub>O y de grupos OH<sup>-</sup> atrapados en la microestructura del conglomerante: en este caso, un mayor grado de polimerización sería coherente con una mejora en las resistencias mecánicas.

Centrando la atención en una misma pasta analizada a distintas edades de curado, se aprecia que existe un gran aumento en la pérdida de masa comparando las edades de 3 horas y 3 días. No obstante, cuando se analiza los datos de 7 días de curado, no se observan diferencias significativas respecto a la edad de 3 días.

### 9.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizado para detectar los tipos de enlaces existentes en los conglomerantes activados alcalinamente mediante el análisis de las vibraciones/deformaciones características de los enlaces presentes en los compuestos de los conglomerantes geopoliméricos.

En la Figura 9.4 se pueden observar los espectros de FTIR para los conglomerantes activados con distintos porcentajes de silicato soluble. Mencionar que también se muestra el espectro de FTIR para la muestra de VCAS puro, puesto que dicho espectro se utiliza a modo de comparación. Las bandas centradas en 1450cm<sup>-1</sup>, 1650cm<sup>-1</sup> y 3450cm<sup>-1</sup> correspondientes a la tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de los grupos CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, a las vibraciones de valencia OH<sup>-</sup>, tanto asimétrica como simétrica y a las

deformaciones de los enlaces H-O-H, respectivamente, presentan ligeros desplazamientos en sus frecuencias. Por otro lado, la aparición de una banda más intensa atribuible a enlaces de tipo O-C-O se debe a los procesos de carbonatación que sufre la muestra durante su proceso de preparación y curado, aunque como se ha visto en análisis termogravimétrico el carbonato formado es despreciable.

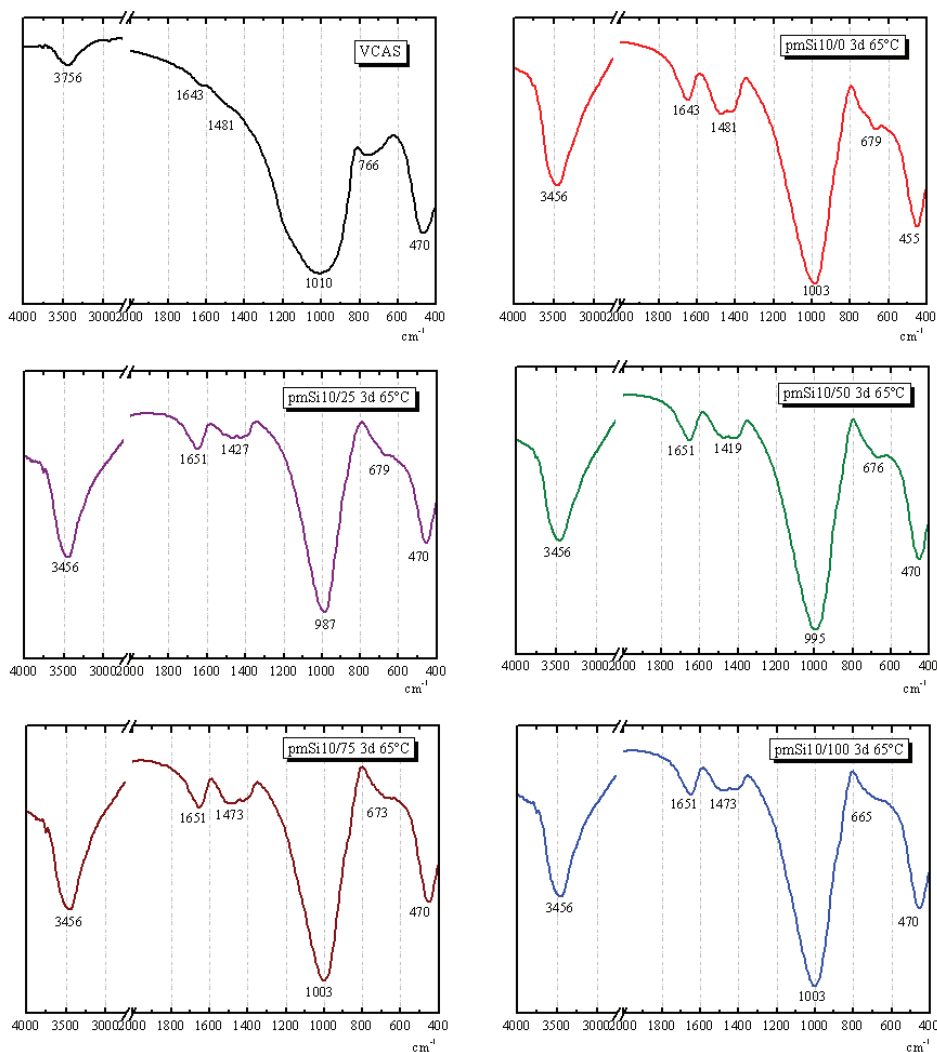


Figura 9.4. FTIR para las pastas activadas con distintos porcentajes de silicato sódico curadas a 65°C durante 3 días.

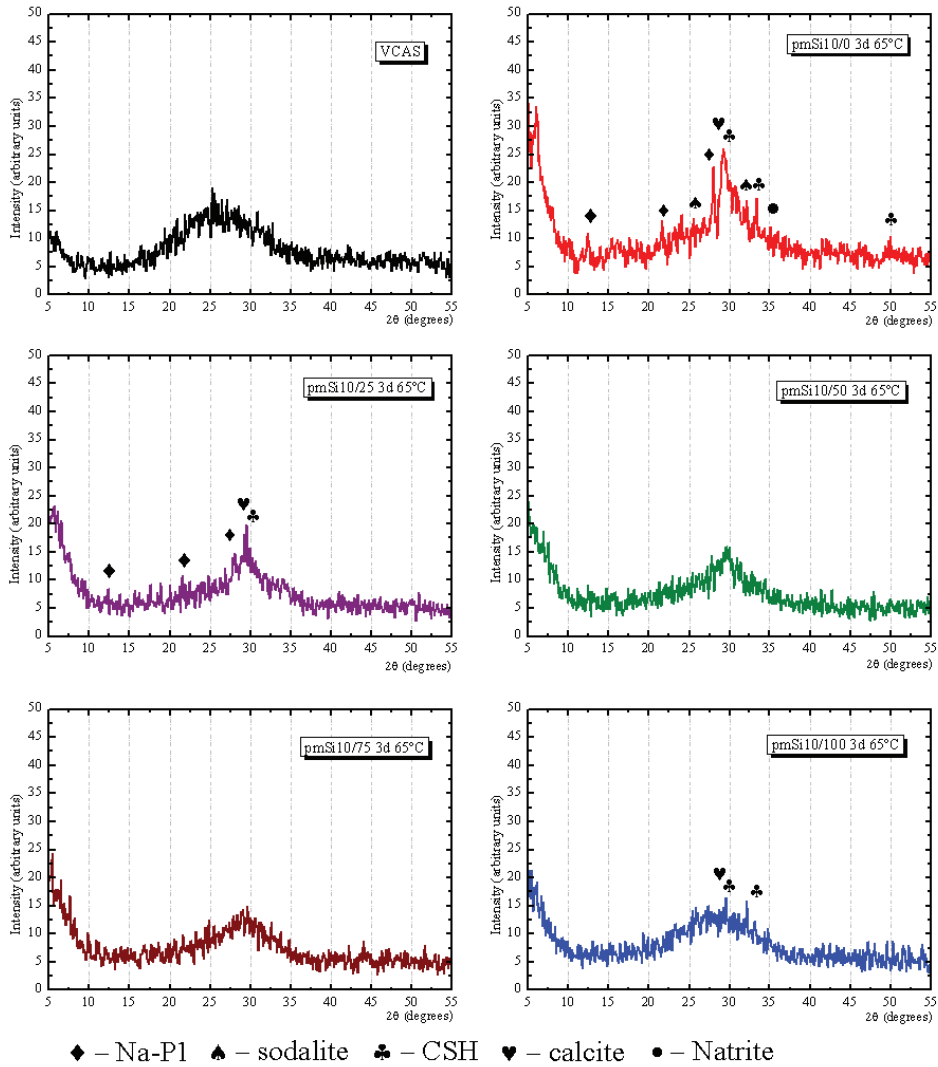
No obstante, para las bandas correspondientes a las vibraciones/deformaciones de los enlaces de tipo Si-O-Si o Si-O-Al, no se observan desplazamientos tan marcados como los observados en las muestras activadas con soluciones de hidróxidos alcalinos. En la banda centrada en  $470\text{cm}^{-1}$  no se observa ningún tipo de desplazamiento. Para la banda centrada en  $1010\text{cm}^{-1}$  se observan ligeros desplazamientos hacia frecuencias de menor valor. Destacar que a medida que se incrementa el porcentaje de silicato soluble en la muestra, los desplazamientos son menos evidentes, alcanzando valores de  $1003\text{cm}^{-1}$  para dicha banda.

### 9.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X fue utilizada para detectar los compuestos cristalinos que eventualmente pueden formarse en los procesos de activación alcalina de aluminosilicatos. En la Figura 9.5 se pueden apreciar los difractogramas de rayos X obtenidos para las distintas mezclas analizadas.

Fundamentalmente, se puede observar una desviación de la línea base, característica de materiales amorfos, estando presente para todas las muestras analizadas. Comparando con el difractograma del VCAS puro, se aprecia un ligero desplazamiento de dicha desviación hacia valores más altos de  $2\theta$ . Esto indica la formación de nuevos productos amorfos.

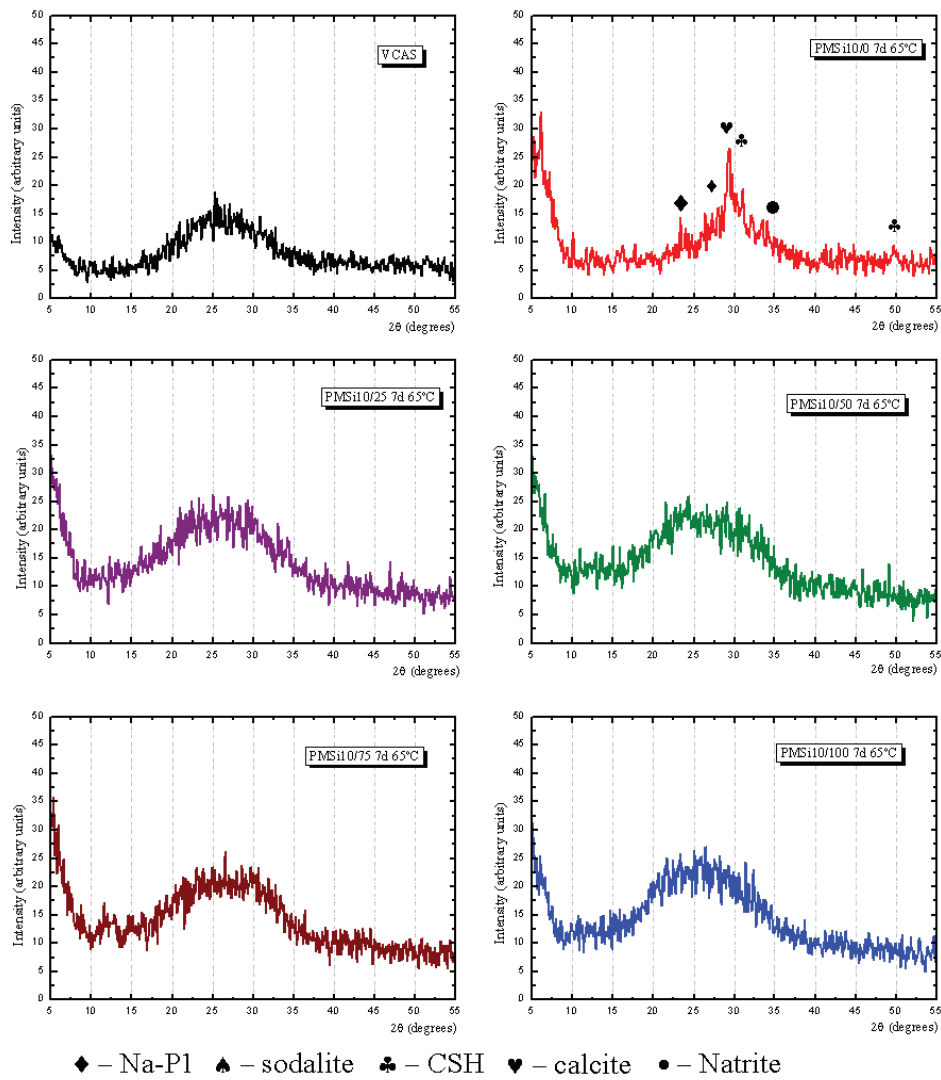
La identificación de fases cristalinas en este tipo de muestras es bastante complicada debido a su elevado grado de amorficidad. Se observa indicios de la presencia de carbonatos, CSH, Na-P1 y sodalita en la muestra pmSi10/25. Hay que tener en cuenta que la identificación de dichos picos cristalinos es mucho más complicada que para los conglomerantes activados con soluciones simples de NaOH. Eso se debe a que la presencia de silicatos solubles dificulta el proceso de cristalización de las fases zeolíticas [1].



**Figura 9.5. Difractogramas de rayos X para las distintas pastas curadas a 65°C durante 3 días.**



Para determinar si el tiempo de curado afecta el proceso de cristalización de los conglomerantes geopoliméricos formados, se han analizado también mediante difracción de rayos X, las muestras curadas durante 7 días a 65°C de temperatura (ver Figura 9.6).



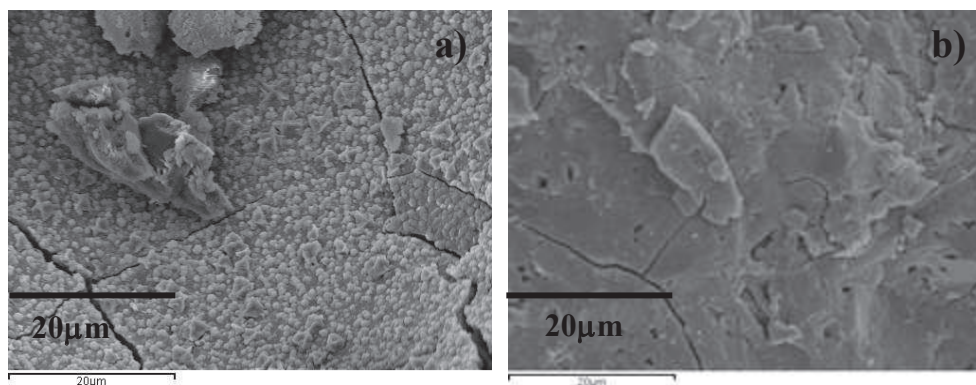
**Figura 9.6. Difractogramas de rayos X para las distintas pastas curadas a 65°C durante 7 días.**

Una vez más se ha observado que la microestructura de los conglomerantes activados con soluciones de silicato sódico es predominantemente amorfa. Cabe mencionar que las bandas características de materiales amorfos son más anchas que las obtenidas para las muestras curadas durante 3 días a 65°C. Eso se debe, principalmente, a la formación de productos geopoliméricos ricos en Si, puesto que la presencia de silicatos solubles contribuye con la formación de este tipo de estructuras [7,8].

Comparando los difractogramas de las pastas activadas con silicato sódico con las muestras activadas con hidróxido de sodio, se puede apreciar que estas últimas presentan un microestructura amorfa con la presencia de algunas fases cristalinas de tipo zeolitas. No obstante, la adición de silicatos solubles reduce significativamente el grado de cristalización de las muestras, obteniéndose conglomerantes muy amorfos.

#### 9.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

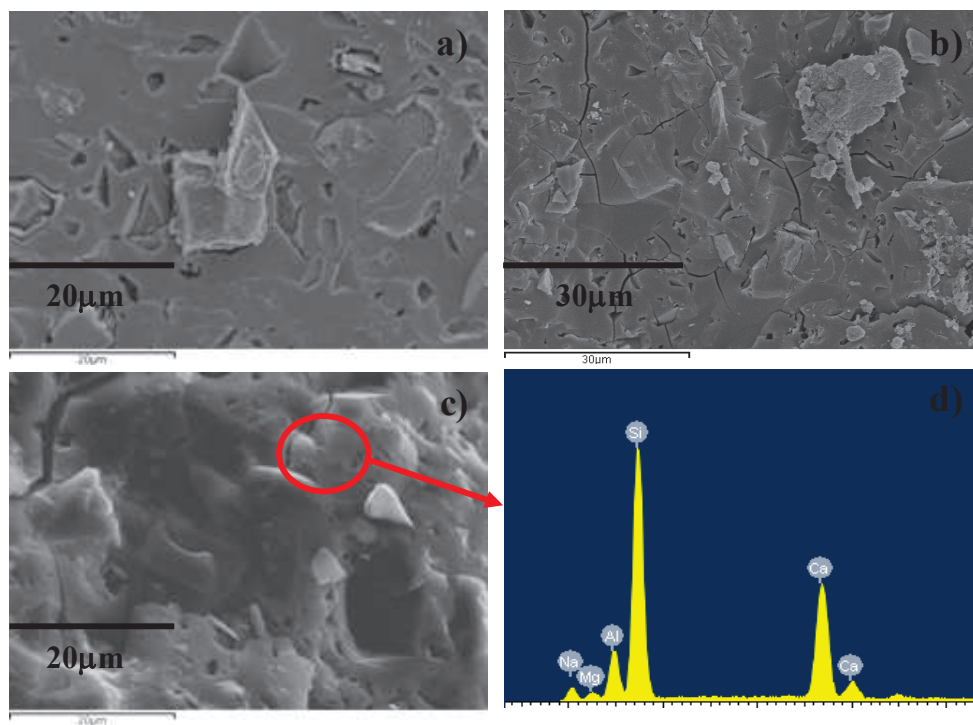
La microestructura de los conglomerantes basados en VCAS activados con distintos porcentajes de silicato sódico fue analizada a través de la microscopía electrónica de barrido (ver Figura 9.7).



**Figura 9.7.** Microestructura de las pastas activadas con distintos porcentajes de silicato sódico curadas a 65°C durante 3 días: (a) pmSi10/0; (b) pmSi10/25.

En la Figura 9.7 se puede apreciar la microestructura de las pastas activadas con bajos porcentajes de silicato sódico (0% y 25%, respectivamente). Aparentemente las pastas presentan una microestructura bastante similar, pudiendo observarse la presencia de partículas de VCAS parcialmente reaccionadas que se encuentran embebidas en una matriz amorfa, densa y compacta.

El incremento en el porcentaje de silicatos solubles en la solución alcalina no supone un cambio aparente en la microestructura del conglomerante (ver Figura 9.8). Se observan, igualmente, partículas de VCAS embebidas en una matriz amorfa y densa-compacta. Quizás, la única diferencia con matrices activadas con NaOH es que, posiblemente, se podría identificar de forma cualitativa es un incremento en la cantidad de partículas de VCAS parcialmente reaccionadas.



**Figura 9.8.** Micrografías SEM de las pastas activadas con silicato sódico: (a) pmSi10/50; (b) pmSi10/75; (c) pmSi10/100; d) EDS para pmSi10/100.

En este sentido, se puede afirmar que la presencia de una mayor cantidad de partículas parcialmente reaccionadas está asociada a la disminución del pH de la solución activadora, lo que reduce el proceso de disolución de la fuente de aluminosilicato.

En la Figura 9.8(d) se muestra en espectro obtenido por EDS en la muestra pmSi10/100 curada a 65°C durante 3 días. Se puede apreciar en este espectro, la presencia mayoritaria de los elementos Si, Al, Ca, y Na por lo que podríamos afirmar que los compuestos formados son del tipo (N,C)-A-S-H.

Asimismo, en las micrografías realizadas no fue observadas la presencia de fases cristalinas tipo zeolitas. Tampoco se identificaron cristales de carbonato de calcio y/o sodio, lo que evidencia que la presencia de carbonatos parece estar en cantidades despreciables.

En la Tabla 9.5 se muestran los resultados de microanálisis por EDS realizados para las muestras activadas con distintas concentraciones de silicato sódico. Se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje de silicato soluble en la disolución, se observa una reducción en la presencia de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eso comprueba que los conglomerantes formados a base de disoluciones de silicato sódico presentan una mayor cantidad de enlaces de tipo Si-O-Si, y como consecuencia, se observa un aumento en las propiedades mecánicas.

**Tabla 9.5. Microanálisis de las pastas activadas con distintos porcentajes de silicato sódico.**

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$
<b>pmSi10/0</b>	10,82	8,81	51,78	24,61
<b>pmSi10/25</b>	9,21	9,56	55,93	21,86
<b>pmSi10/50</b>	12,00	9,34	57,93	17,98
<b>pmSi10/75</b>	8,43	7,36	57,94	23,05
<b>pmSi10/100</b>	6,10	5,75	59,99	25,47

#### 9.4. CONCLUSIONES

En el estudio sobre la influencia del porcentaje de silicato sódico en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS se ha podido observar la importancia que tiene el uso de silicatos solubles en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes basados en VCAS. Se concluye que dependiendo del porcentaje de silicato sódico empleado, se pueden obtener valores de resistencia a compresión superiores a los obtenidos para los conglomerantes activados con solo disoluciones alcalinas, alcanzando valores de hasta 85MPa.

En lo que respecta a la microestructura de dichos conglomerantes, se observa que la presencia de silicatos solubles dificulta la formación de estructuras cristalinas tipo zeolita.

Por otra parte, la presencia de silicatos solubles dificulta el proceso de disolución de los silicoaluminatos del material, debido a la reducción en el pH de la solución activadora. Esa observación fue confirmada por las micrografías tomadas de las pastas, comprobando que para las preparadas con elevados porcentajes de silicato sódico existen mayores cantidades de partículas de VCAS sin disolver. En lo que respecta a la matriz geopolimérica formada, se puede afirmar que ésta presenta una microestructura tipo (N,C)-A-S-H.

#### 9.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933.
- [2] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1261–1277.
- [3] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1315–1322.

- [4] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry, *Chemical Engineering Science*. 62 (2007) 2309–2317.
- [5] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*. 84 (2005) 2048–2054.
- [6] P.D. Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 512–518.
- [7] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, <sup>29</sup>Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels, *Langmuir*. 21 (2005) 3028–3036.
- [8] J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Statistical Thermodynamic Model for Si/Al Ordering in Amorphous Aluminosilicates, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 2976–2986.

**Capítulo X - Influencia de las condiciones de curado en los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS**







## 10. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CURADO EN LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE BASADOS EN VCAS

### 10.1. ASPECTOS GENERALES

En este *Capítulo* se muestran los resultados obtenidos sobre la influencia de las condiciones de curado en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Cabe destacar que el curado de los conglomerantes activados alcalinamente es un factor que influye directamente en las propiedades finales de dichos conglomerantes.

Según la bibliografía consultada [1–4], variables como la temperatura, el tiempo y la humedad relativa en las condiciones de curado son factores que influyen en las propiedades mecánicas y de durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente. En el caso de la humedad relativa, la mayoría de las investigaciones realizadas hasta el momento apuntan un curado con elevada humedad relativa (RH~100%), debido a los posibles problemas de retracción que pueden aparecer en estos conglomerantes, cuando se realizan curados en atmósfera seca o con baja humedad relativa [5,6]. En este trabajo, todos los procesos de curado fueron llevados a cabo en ambientes con elevada humedad relativa (RH~100%).

Como se puede observar, el presente *Capítulo* está dividido en 4 partes, donde en las tres primeras etapas se analizan las distintas variables que pueden influir en el proceso de curado de los conglomerantes activados alcalinamente y, la última parte presenta un estudio sobre la producción de conglomerantes activados alcalinamente de elevadas resistencias mecánicas, utilizándose para ello, las condiciones de curado óptimas, determinadas en los tres primeros subapartados de este *Capítulo*.

En primer lugar, se analiza la estabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente frente al tiempo. Para ello, fueron preparados morteros inicialmente curados a 65°C durante 3 días y, a continuación, fueron mantenidos en cámara húmeda hasta la edad de ensayo: 7, 28, 91 y 180 días.

En segundo lugar, se estudió la influencia del tiempo de curado en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. En este caso, se buscaba encontrar el tiempo de curado necesario para que las probetas pudieran alcanzar valores de resistencias mecánicas aceptables.

En tercer lugar, se ha planteado investigar la influencia de la temperatura de curado en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente 45°C, 55°C, 65°C y 75°C. Cabe mencionar que la mayoría de las investigaciones sobre la activación alcalina de aluminosilicatos utilizan curados con temperaturas comprendidas en el intervalo entre 40°C y 80°C [5,7–9].

En cuarto lugar y para finalizar el *Capítulo X*, se incluye un estudio para la producción de morteros activados alcalinamente basados en VCAS de elevadas resistencias mecánicas. En este caso, el incremento en las propiedades mecánicas fue obtenido haciendo uso de las condiciones óptimas de curado y también a partir de pequeñas variaciones en la dosificación del activador alcalino, lo que incluye modificaciones en la relación agua/VCAS.

Cabe mencionar que las dosificaciones de los conglomerantes utilizados en el estudio sobre las condiciones de curado fueron las mismas analizadas en los estudios anteriores sobre la influencia de los hidróxidos alcalinos y en los estudios sobre el efecto de los silicatos soluble ver (Tabla 10.1). Destacar que todos los conglomerantes poseen una relación agua/VCAS de 0,45 y una relación árido/VCAS de 3, para el caso de los morteros.

**Tabla 10.1. Dosificaciones de las disoluciones utilizadas en los estudios sobre la influencia de las condiciones de curado**

	[Na <sup>+</sup> ] (m)	[K <sup>+</sup> ] (m)	H <sub>2</sub> O/M <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /M <sub>2</sub> O
<b>ma5,0</b>	5,0	-	22,22	-
<b>ma10,0</b>	10,0	-	11,11	-
<b>mb5,0</b>	-	5,0	22,22	-
<b>mb10,0</b>	-	10,0	11,11	-
<b>mSi10/100</b>	10,0	-	11,11	1,46

## **10.2. ESTABILIDAD MECÁNICA DE LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE**

En este apartado de la tesis se ha estudiado la estabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS frente al tiempo. El objetivo del estudio fue averiguar la estabilidad mecánica de dichos conglomerantes, puesto que dicha propiedad es una característica fundamental en la producción de nuevos conglomerantes cementantes.

Inicialmente los morteros fueron curados a 65°C durante 3 días, y a continuación, fueron llevados a la cámara húmeda a 20°C, hasta el momento del ensayo: 7, 28, 91 y 180 días de curado, siendo la edad de ensayo contada a partir de la preparación de las muestras.

Las dosificaciones analizadas en este apartado fueron seleccionadas a partir de los resultados obtenidos en los estudios sobre la influencia de la concentración del hidróxido alcalino y también en el estudio sobre el efecto de los silicatos solubles en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Por lo tanto, las dosificaciones estudiadas fueron: ma5,0; ma10,0; mb5,0; mb10,0 y mSi10/100. Los detalles sobre la dosificación de los morteros analizados pueden ser encontrados en la Tabla 10.1.

### **10.2.1. PROPIEDADES MECÁNICAS**

A continuación se presentan los resultados de resistencia mecánica de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. En la Tabla 10.2 se muestran los valores de resistencia mecánica obtenidos para los morteros activados con soluciones de hidróxido de sodio, es decir, los morteros ma5,0 y ma10,0.

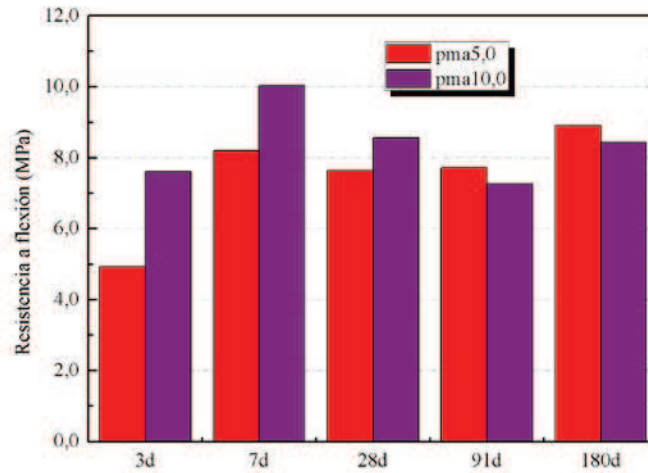
En líneas generales, se puede afirmar que dichos morteros presentan una gran estabilidad mecánica frente al tiempo ya que no fueron observadas pérdidas de resistencia mecánica a lo largo del tiempo.

**Tabla 10.2. Valores de resistencia mecánicas obtenidos para morteros activados con soluciones de NaOH.**

Edad (días)	ma5,0		ma10,0	
	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)
<b>3d 65°C</b>	4,92 ± 0,07	49,51 ± 1,88	7,61 ± 0,46	77,18 ± 2,25
<b>7d</b>	8,20 ± 0,19	56,45 ± 2,09	10,03 ± 0,45	76,10 ± 1,21
<b>28d</b>	7,64 ± 0,26	56,76 ± 1,05	8,56 ± 0,46	84,78 ± 1,54
<b>91d</b>	7,71 ± 1,24	55,94 ± 1,97	7,27 ± 0,71	79,68 ± 2,34
<b>180d</b>	8,90 ± 0,42	62,19 ± 2,29	8,43 ± 0,18	88,30 ± 1,41

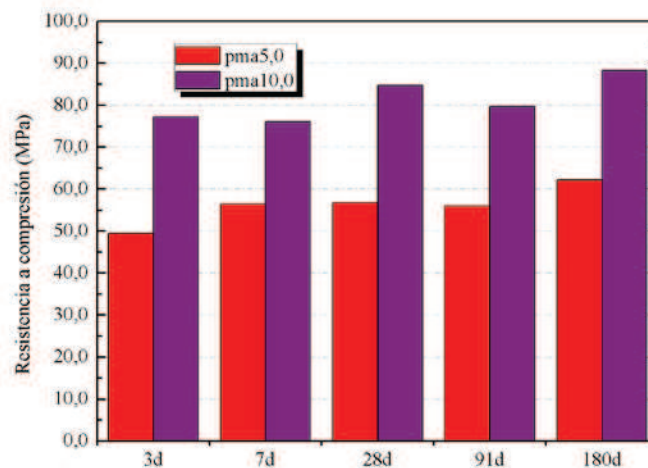
Como se puede observar en la Tabla 10.2, para todas las edades de ensayo, el mortero ma10,0 presenta una mayor resistencia mecánica que el mortero ma5,0. Asimismo, se puede constatar que, en general, ambos morteros presentan un ligero incremento en su resistencia a medida que se aumenta el tiempo de ensayo.

En la Figura 10.1 se muestran los valores de resistencia a flexión para las distintas edades de curado. Se puede apreciar que a los 3 días de curado a 65°C de temperatura, el mortero ma5,0 presenta valores de resistencia a flexión de 4,92MPa. El avance del tiempo proporciona un aumento significativo en los valores de resistencia a flexión, alcanzando 8,90MPa a los 180 días, es decir, incrementos del 80% en los valores de resistencia a flexión. Los morteros ma10,0 no presentan una tendencia marcada con el tiempo (ver Figura 10.1).



**Figura 10.1. Resistencia a flexión para los morteros activados con NaOH a largos tiempos de curado.**

En lo que se refiere a los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros activados con soluciones de NaOH, se puede afirmar que los morteros presentan una gran estabilidad mecánica a lo largo del tiempo. Incluso se puede observar ligeras ganancias de resistencia a medida que se incrementa el tiempo de curado. En la Figura 10.2 se observan los valores de resistencia a compresión para los conglomerantes activados con NaOH.



**Figura 10.2. Valores de resistencia a compresión para los morteros activados con soluciones de NaOH curados a distintas edades.**

Para el mortero ma10,0 se han medido valores de resistencia a compresión de aproximadamente 88MPa a los 180 días. Este valor es muy superior al obtenido para la mezcla ma5,0 (62MPa), lo que corrobora la necesidad de utilizar soluciones con altas concentraciones de NaOH para la obtención de morteros con elevadas resistencias mecánicas.

En cuanto al incremento de la resistencia a compresión con el tiempo, podemos concluir que una vez se ha formado la matriz cementante a los 3 días de curado a 65°C, la evolución es pequeña, con incrementos de 11-12MPa a los 180 días. En definitiva, la reacción más importante de geopolimerización ya está prácticamente concluida con el tratamiento térmico previo. Sin embargo, no se observa ninguna caída significativa de la resistencia, lo cual sugiere que la matriz formada es muy estable con el tiempo.

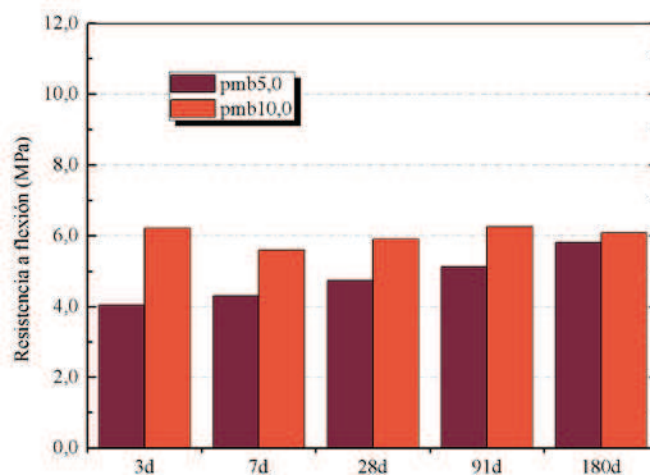
Por otra parte, los valores de resistencia mecánica obtenidos para los morteros activados con soluciones de hidróxido de potasio (mb5,0 y mb10,0) son presentados en la Tabla 10.3. En líneas generales, el comportamiento presentado por los morteros activados con soluciones de KOH es muy similar a los conglomerantes activados con NaOH, es decir, son morteros que presentan una gran estabilidad mecánica y valores de resistencia elevados frente al tiempo de curado.

**Tabla 10.3. Valores de resistencia mecánica obtenidos para morteros activados con soluciones de KOH.**

Edad (días)	mb5,0		mb10,0	
	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)
<b>3d 65°C</b>	4,05 ± 0,23	29,88 ± 0,71 <sup>l</sup>	6,22 ± 0,22	70,03 ± 3,67
<b>7d</b>	4,31 ± 0,10	30,98 ± 2,00 <sup>l</sup>	5,60 ± 0,54	67,12 ± 1,54
<b>28d</b>	4,74 ± 0,37	35,58 ± 1,39 <sup>l</sup>	5,91 ± 0,59	67,27 ± 2,97
<b>91d</b>	5,13 ± 0,64	37,57 ± 2,79 <sup>l</sup>	6,26 ± 0,11	67,63 ± 3,16
<b>180d</b>	5,81 ± 0,44	40,60 ± 3,90 <sup>l</sup>	6,08 ± 0,21	72,28 ± 2,95

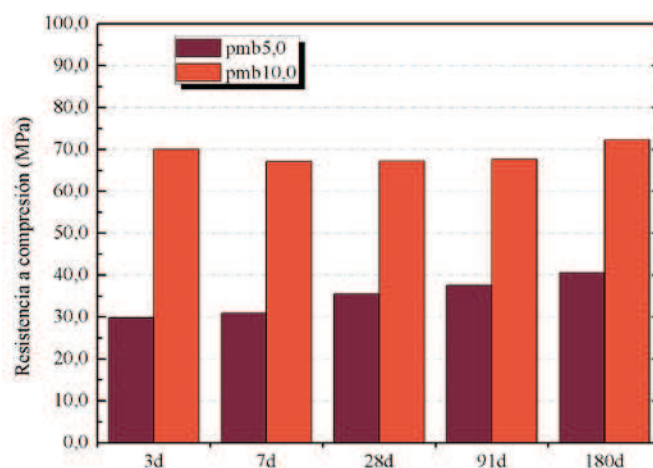
En la Figura 10.3 se presentan los valores de resistencia a flexión obtenidos para los morteros activados con KOH. Los morteros activados con 10,0 molal presentan valores de resistencia a flexión superiores a los activados con 5,0 molal para todas las edades analizadas. No obstante, se puede apreciar que los morteros mb5,0 presentan un ligero incremento en su resistencia a flexión, lo que hace con que su resistencia se aproxime al mortero mb10,0 a los 180 días.

Comparando dichos valores con los obtenidos para los conglomerantes activados con soluciones de NaOH, se observa claramente que los morteros activados con KOH presentan valores de resistencia a flexión inferiores a los morteros activados con NaOH, para todas las edades analizadas.



**Figura 10.3. Valores de resistencia a flexión para los morteros activados con KOH**

Analizando los valores de resistencia a compresión obtenidos para los conglomerantes activados con KOH, se puede mencionar que el mortero mb5,0 presenta una ganancia de resistencia bastante significativa al largo del tiempo, alcanzando valores de 40MPa a los 180 días, lo que representa un incremento de 26,4% en su resistencia a compresión, respecto del mortero curado durante 3 días a 65°C. En la Figura 10.4 se muestran los valores de resistencia a compresión para los morteros activados con soluciones de KOH.



**Figura 10.4. Resistencia a compresión para largas edades de curado para los morteros activados con soluciones de KOH.**

Para los morteros mb10,0 se puede constatar que los valores de resistencia a compresión permanecen prácticamente constantes con el avance del tiempo (alrededor de 70MPa). Una vez más se observa, que los morteros activados con soluciones de KOH presentan menores resistencias mecánicas que los morteros activados con NaOH.

Finalmente, se presentan los resultados para los morteros activados con soluciones de silicato sódico. En este estudio, se ha seleccionado el mortero que presentaba las mejores prestaciones mecánicas obtenidas en el estudio anterior, sobre la influencia de la concentración del silicato soluble (mSi10/100).

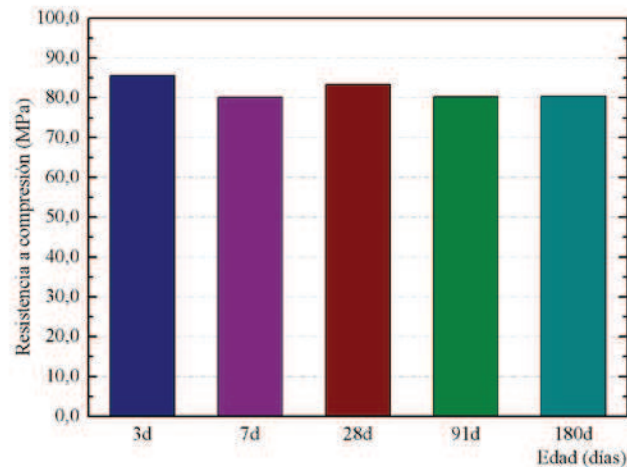
En la Tabla 10.4 se muestran los valores de resistencia mecánica para los morteros activados con silicato sódico a distintas edades de curado. Tanto para la resistencia a flexión como para la resistencia a compresión, se observa que dichas propiedades se mantienen prácticamente constantes a lo largo del tiempo.



**Tabla 10.4. Valores de resistencia mecánica para los morteros activados con silicato sódico.**

Edad (días)	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>3d 65°C</b>	9,07 ± 0,58	85,65 ± 2,35
<b>7d</b>	8,80 ± 0,64	80,18 ± 1,00
<b>28d</b>	7,87 ± 0,38	83,30 ± 3,33
<b>91d</b>	8,22 ± 0,89	80,24 ± 1,71
<b>180d</b>	8,87 ± 0,45	80,34 ± 1,77

En la Figura 10.5 se muestran los valores de resistencia a compresión para los morteros mSi10/100. Se observa una ligera reducción en los valores de resistencia a compresión. No obstante, como la reducción en las resistencias no presenta una tendencia progresiva, se considera que la disminución en dicha propiedad está relacionada con las desviaciones experimentales, que normalmente se observan en los conglomerantes con elevadas resistencias mecánicas.



**Figura 10.5. Resistencia a compresión para los morteros mSi10/100 para distintas edades de curado.**

Comparando los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros mSi10/100 a largas edades de curado, se puede afirmar que las resistencias alcanzadas por estos morteros son similares a las obtenidas por los morteros activados con soluciones de hidróxido de sodio de concentración similar (ver Figura 10.2). La presencia de silicatos solubles en el activador alcalino no ha generado ninguna mejora significativa en las propiedades mecánicas finales de los conglomerantes activados alcalinamente.

### 10.2.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

La microestructura de los morteros activados alcalinamente curados a largas edades de curado fue analizada mediante SEM/EDS. Las muestras analizadas en este apartado fueron embutidas en resina con el objetivo de realizar un análisis semi-cuantitativo de los elementos que forman la matriz conglomerante.

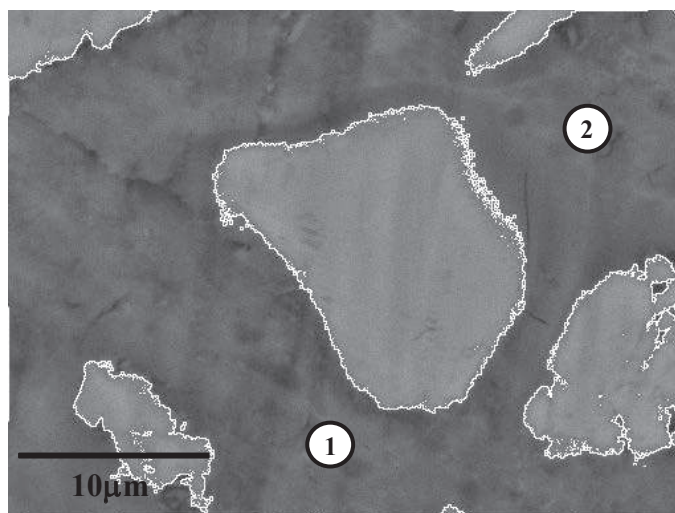


Figura 10.6. Micrografía del mortero ma10,0 curado durante 180 días.

En la Figura 10.6 se observa una micrografía del mortero ma10,0 curado durante 180 días. Se puede apreciar en la imagen, zonas de coloración más claras que corresponden a la presencia de partículas de VCAS parcialmente

reaccionadas. También se han encontrado partículas de VCAS con diámetro de aproximadamente  $15\mu\text{m}$  después de largos períodos, mostrando la necesidad de uso de materiales con elevada finura, que favorezcan el proceso de disolución-precipitación, es decir, el proceso de geopolimerización. También se concluye que aunque se utiliza en soluciones alcalinamente altamente concentradas, no se logra disolver todo el VCAS presente en la matriz.

En la Tabla 10.5 se presentan los porcentajes atómicos obtenidos por microanálisis EDS. En este caso, el análisis fue realizado en 2 puntos distintos de la matriz, siendo los valores obtenidos muy similares. En vista de los resultados obtenidos para el mortero ma10,0 se puede afirmar que la matriz conglomerante en este mortero está formada por una estructura de tipo (N,C)-A-S-H. No fue posible identificar la presencia de geles de tipo CSH, comúnmente encontrados en conglomerantes activados alcalinamente con elevados contenidos de calcio.

Se puede observar que el porcentaje atómico de Ca presente es bastante elevado, siendo incluso superior al porcentaje de Na. Además del microanálisis realizado en algunos puntos de la matriz, fue realizado un “mapping” de la imagen obtenida, presentándose los resultados en la Figura 10.7.

**Tabla 10.5. Microanálisis por EDS para el mortero ma10,0 a 180 días (porcentaje atómico).**

	O	Na	Mg	Ca	Al	Si
<b>Punto 1</b>	60,83	5,48	0,86	10,05	3,55	19,22
<b>Punto 2</b>	60,25	5,82	0,79	10,38	3,01	19,75

A través del “mapping” se puede apreciar la distribución de los elementos químicos presentes en la matriz conglomerante. Se observa que tanto el Na y el Ca se encuentran uniformemente distribuido por la matriz conglomerante.

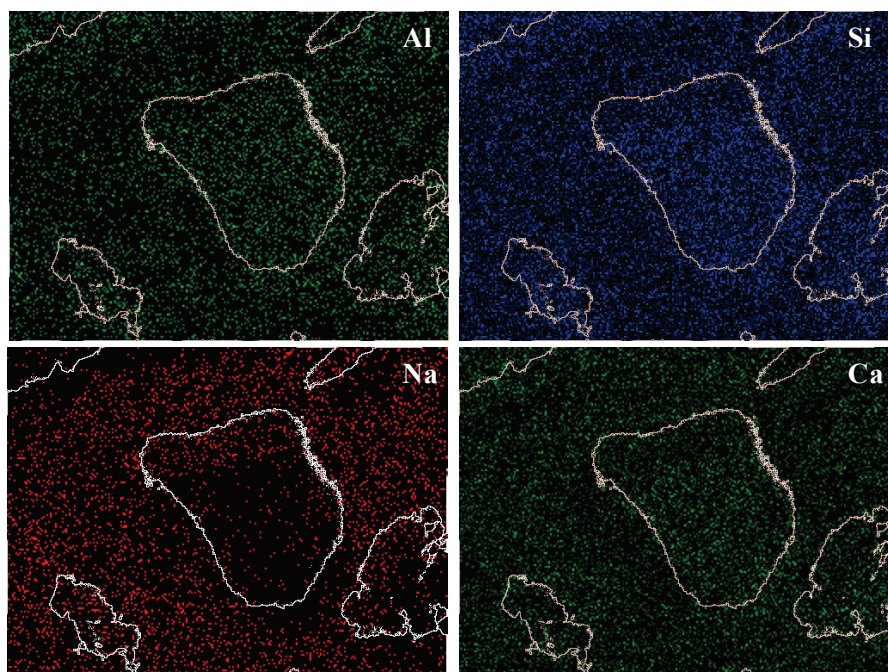
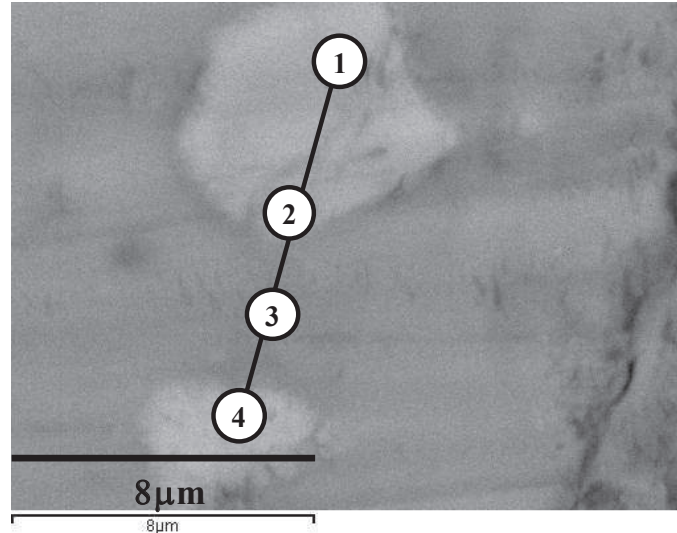


Figura 10.7. Distribución de los elementos químicos presentes en la matriz conglomerante.

Para el caso de los morteros activados con soluciones de KOH, la presencia de partículas parcialmente reaccionadas también es evidente. En la Figura 10.8 se muestra una micrografía del mortero mb10,0 curado a 180 días. Fueron realizados 4 espectros por EDS en distintos puntos de la muestra, evidenciando la formación de productos geopoliméricos (ver Tabla 10.6 y Figura 10.8).

Tabla 10.6. Microanálisis por EDS para el mortero mb10,0 a 180 días (porcentaje atómico).

	O	Na	K	Mg	Ca	Al	Si
<b>Punto 1</b>	58,69	0,39	2,5	1,54	8,48	5,57	22,82
<b>Punto 2</b>	59,29	0,37	10,04	1,40	5,64	4,81	18,44
<b>Punto 3</b>	63,05	-	10,24	0,96	5,94	3,81	16,01
<b>Punto 4</b>	60,69	-	10,21	1,21	5,88	4,28	17,73



**Figura 10.8. Micrografía del mortero mb10,0 curado a 180 días.**

Se puede apreciar, a través de los análisis de EDS, que la matriz formada para los conglomerantes activados con soluciones de KOH presentan un composición del tipo (K,C)-A-S-H. En este caso, el porcentaje de K es superior al de Ca. Hay que tener en cuenta que el espectro 1 presentado en la Tabla 10.5 se ha realizado para una partícula de VCAS.

Por eso, se pueden observar mayores porcentajes de Si y Ca, así como bajos porcentajes de K. En la Figura 10.9 se muestra otra imagen obtenida para la muestra mb10,0, presentándose su respectivo “mapping” en la Figura 10.10. En esta imagen se puede observar un árido silíceo presente en el mortero y también se pueden ver partículas de VCAS parcialmente reaccionadas.

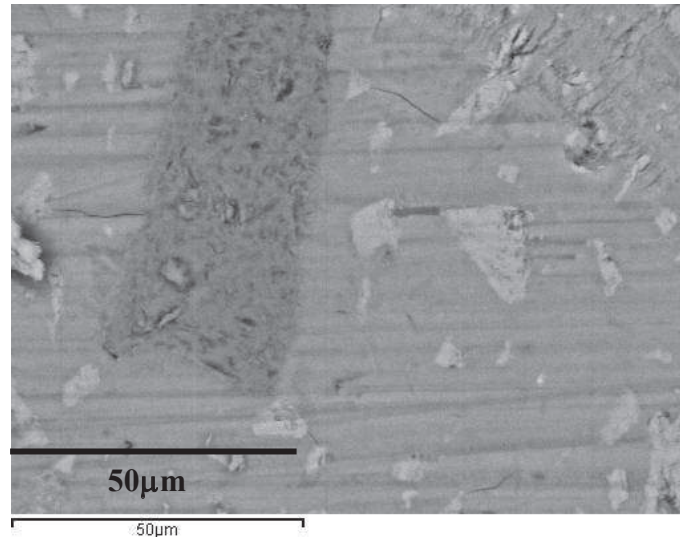


Figura 10.9. Micrografía obtenida por SEM para el mortero mb10,0.

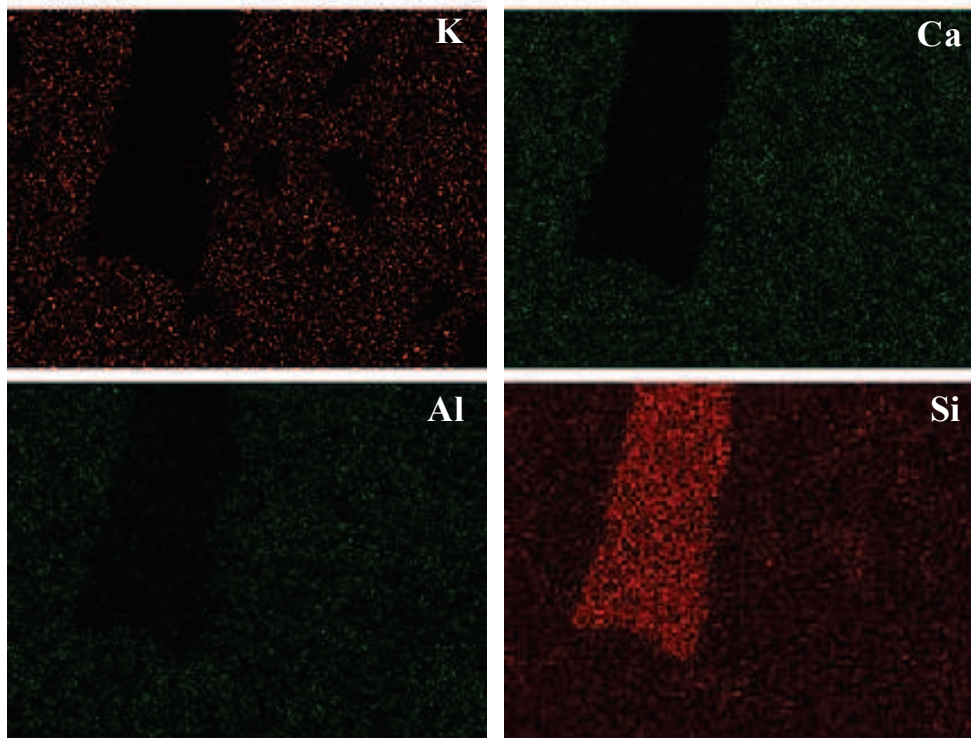
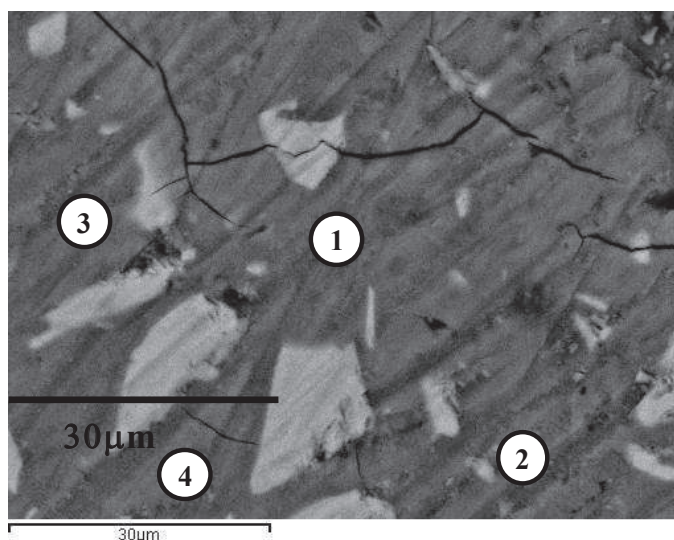


Figura 10.10. Mapping para el mortero mb10,0 curado a 180 días.

Analizando la microestructura del mortero mSi10/100 (Figura 10.11), también se puede mencionar la presencia de partículas de VCAS parcialmente reaccionadas. Los microanálisis por EDS son presentados en la Tabla 10.6, indicando un ligero incremento en el porcentaje de Si, cuando es comparado con morteros activados con soluciones de hidróxidos alcalinos.

Por otra parte, se observa que los porcentajes de Na y Ca se aproximan entre ellos, hecho que no ocurría para los morteros activados con soluciones simples de NaOH. Parece ser que la presencia de silicatos solubles en la solución activadora modifica la composición química de las matrices activadas alcalinamente.



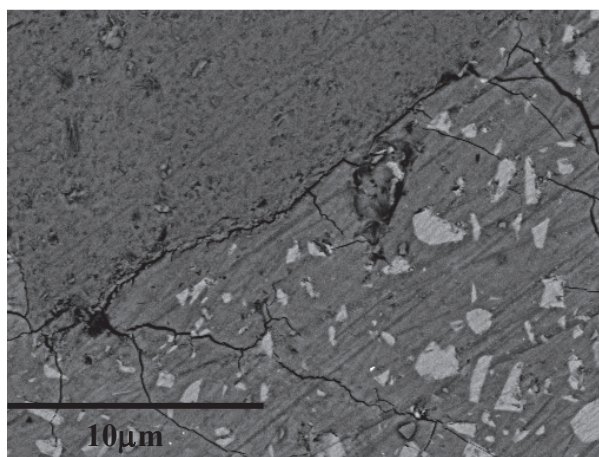
**Figura 10.11. Micrografía del mortero mSi10/100 curado a 180 días.**

Para todos los puntos analizados, se observa una gran similitud en la composición, evidenciando la homogeneidad de la matriz. Una vez más queda evidente la presencia de Ca en toda la matriz conglomerante. En este caso, la relación Na/Ca (porcentaje atómico) es prácticamente igual a la unidad. Además, se aprecia un ligero incremento en el porcentaje de Si presente en la matriz conglomerante.

**Tabla 10.7. Microanálisis por EDS del mSi10/100 curados a 180 días.**

	O	Na	Ca	Al	Si
Punto 1	57,40	7,81	8,45	4,16	22,18
Punto 2	58,75	7,80	8,90	3,82	20,71
Punto 3	59,97	7,53	8,37	4,03	20,11
Punto 4	60,40	7,82	8,77	3,42	19,59

Para la muestra mSi10/100 también fue realizado un “mapping” de la muestra, presentándose la micrografía en la Figura 10.12 y su respectivo “mapping” en la Figura 10.13.

**Figura 10.12. Micrografía para el mortero mSi10/100.**

La presencia de áridos en la mezcla es fácilmente detectada debido a la elevada concentración de Si. Una vez más se observa que el Na y el Ca se encuentran uniformemente distribuidos por la matriz geopolimérica.



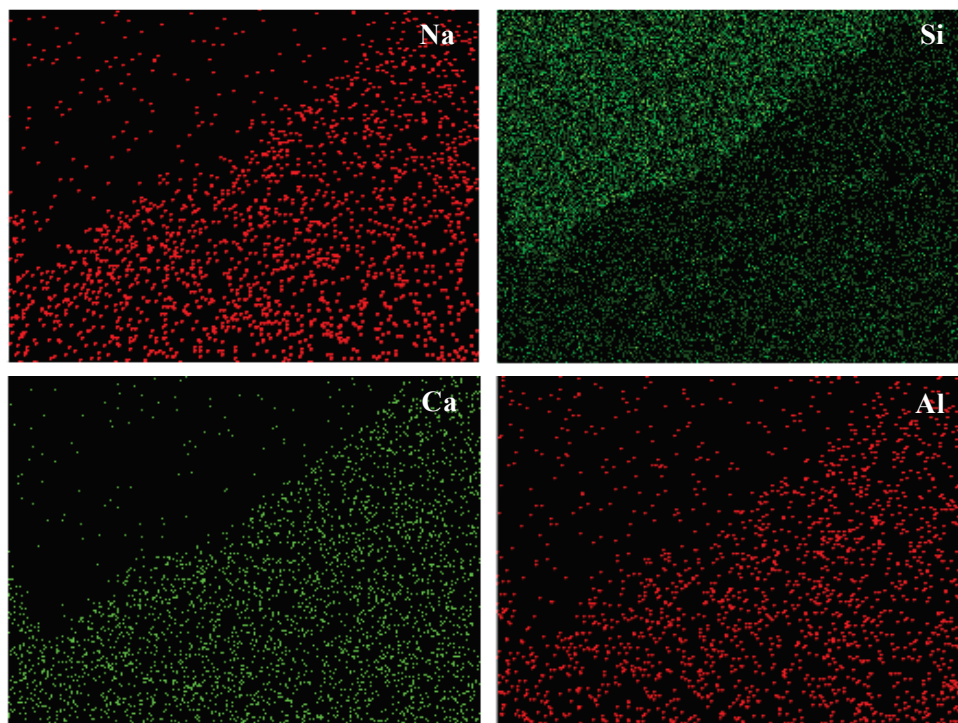


Figura 10.13. Mapping para el mortero mSi10/100.

### 10.3. TIEMPOS CORTOS DE CURADO

En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre la influencia del tiempo de curado para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Este estudio fue realizado para averiguar el tiempo de curado necesario para que los morteros curados a 65°C de temperatura puedan alcanzar valores de resistencia tipo.

Para ello, fueron realizados distintos tipos de análisis, con el objeto de evaluar el avance del proceso de geopolimerización: TGA, y medidas de pH y conductividad eléctrica de suspensiones acuosas. Además, fueron realizados ensayos mecánicos a distintos tiempos de reacción con el objetivo de definir el tiempo de curado necesario para estos conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.

### **10.3.1. AVANCE DEL PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN**

El avance del proceso de geopolimerización para los conglomerantes basados en VCAS fue realizado mediante el análisis termogravimétrico de pastas y también por medio de medidas de pH y de conductividad eléctrica de suspensiones acuosas. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

#### **10.3.1.1. MEDIDAS DE pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA**

Las medidas de pH y conductividad eléctrica de suspensiones acuosas de pastas fueron utilizadas con el objetivo de evaluar en avance del proceso de geopolimerización, para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. En este estudio, fueron utilizadas todas las mezclas analizadas en los estudios anteriores, buscando obtener alguna información complementaria, sobre los procesos de reacción que se llevan a cabo durante la geopolimerización.

El ensayo consiste en medir la evolución de los valores de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa en función del tiempo de curado. Mencionar que el curado de las pastas fue realizado a 65°C con humedad relativa superior al 95%. Las edades de ensayo fueron fijadas en: 3, 8, 24, 48, 72 (3 días) y 168 (7días) horas. Las medidas se realizaron preparando una suspensión que contenía 1g de pasta geopolimérica, previamente molida y 10mL de agua desionizada. La suspensión era sometida a una agitación continua durante 10 minutos, seguidos de la toma de datos. En la Tabla 10.8 se muestran los datos obtenidos para las pastas activadas con distintas concentraciones de NaOH.

**Tabla 10.8. Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas activadas con NaOH.**

Tiempo (h)	pma2,5		pma5,0		pma7,5		pma10,0		pma12,5	
	pH	cond (μS/cm)	pH	cond (μS/cm)	pH	cond (μS/cm)	pH	cond (μS/cm)	pH	cond (μS/cm)
0	12,90	13250	13,15	24500	13,26	33700	13,35	42800	13,51	66900
3	12,33	6900	12,85	16530	13,05	26000	13,21	38400	13,26	44500
8	11,96	4740	12,49	9560	12,88	19190	13,04	28200	13,16	38600
24	11,73	2350	12,23	5450	12,54	9920	12,80	14650	12,87	17960
48	11,70	2150	12,20	4450	12,49	7510	12,69	9430	12,87	15230
72	11,68	2030	12,18	4310	12,45	7220	12,59	9140	12,82	15680
168	11,67	1947	12,18	4280	12,45	6640	12,59	7290	12,79	12080

A partir de estos datos, se puede afirmar que a medida que se incrementa la concentración inicial del NaOH, se obtienen valores más elevados de pH y conductividad eléctrica. Este comportamiento es sencillo de interpretar puesto que el incremento en la concentración implica un aumento en la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Na}^+$  que influyen directamente en las medidas de pH y conductividad eléctrica de las suspensiones de las matrices conglomerantes.

Para facilitar la interpretación de los datos obtenidos puesto, que los valores iniciales de pH y conductividad son variables, dependiendo de la concentración del activador, los datos fueron analizados en términos relativos, haciéndose uso de las siguientes expresiones:

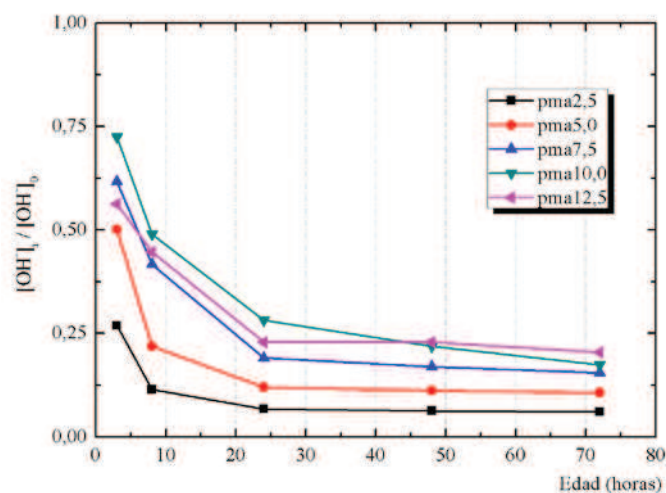
$$[\text{OH}^-]_i / [\text{OH}^-]_0 \quad (\text{I})$$

$$\text{Cond}_i / \text{Cond}_0 \quad (\text{II})$$

Éstos índices representan los valores de la concentración de  $\text{OH}^-$  y la conductividad eléctrica para un tiempo determinado respecto al valor tomado pasados 5min de la preparación de la muestra (los tomados a tiempo  $t=0$  horas).

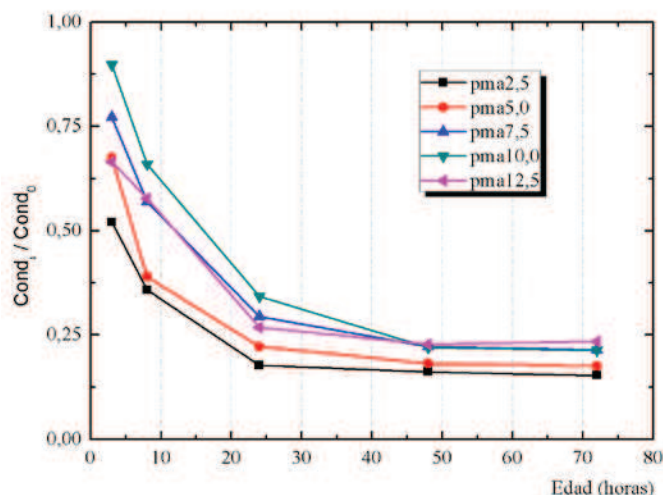
En las Figura 10.14 y Figura 10.15 se muestran los índices obtenidos para las pastas activadas con soluciones de NaOH. Con relación al índice

obtenido a través de los datos de pH se observa que para concentraciones elevadas de NaOH (7,5, 10 y 12,5 molal) el valor del índice es próximo a 0,17 (0,15-0,20). En ese caso, se observa que existe una tendencia a consumir cantidades crecientes de iones  $\text{OH}^-$ , pero el consumo relativo es similar. Para bajas concentraciones de NaOH (2,5 y 5 molal), se observa que el consumo relativo es más importante (valores inferiores a 0,12).



**Figura 10.14. Valores relativos de pH para las mezclas activadas con soluciones de NaOH.**

Para los valores de conductividad eléctrica (ver Figura 10.15), se puede observar una tendencia muy similar a la presentada por los valores de pH. Sin embargo, para las medidas de conductividad todas las muestras presentan la misma tendencia, es decir, todas las relaciones convergen a valores situados entre 0,15 y 0,20. Eso muestra que la reducción en los valores de pH y los de conductividad eléctrica está directamente relacionada.



**Figura 10.15. Valores relativos de conductividad eléctrica para las mezclas activadas con soluciones de NaOH.**

Para el caso de los conglomerantes activados con soluciones de KOH, en la Tabla 10.9 se presentan los datos experimentales obtenidos. En la Figura 10.16 y Figura 10.17 se muestran los índices obtenidos para las distintas concentraciones de KOH. Los conglomerantes activados con soluciones de KOH presentan índices finales de pH en el intervalo de 0,17 y 0,24 para todas las muestras analizadas a los 7 días de ensayo. Parece que la menor reactividad observada a través de los datos mecánicos (menos resistencia a compresión que las mezclas homólogas con NaOH), también se corresponde con menores consumos de ión  $\text{OH}^-$ .

**Tabla 10.9. Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas activadas con KOH.**

Tiempo (h)	pmb2,5		pmb5,0		pmb7,5		pmb10,0		pmb12,5	
	pH	cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
0	12,86	13500	13,15	27900	13,35	39800	13,47	54900	13,57	67500
3	12,8	11200	12,8	21100	13,1	29200	13,3	41100	13,40	49100
8	12,6	10760	12,9	17380	13	24700	13,2	34300	13,4	47100
24	12,45	9780	12,61	16180	12,76	22530	12,92	32000	13,02	46000
48	12,39	7140	12,57	13070	12,71	19290	12,89	27600	12,97	38400
72	12,2	5230	12,6	9130	12,7	16350	12,8	23700	12,9	33400
168	12,10	2880	12,53	6230	12,62	11070	12,80	17140	12,89	18640

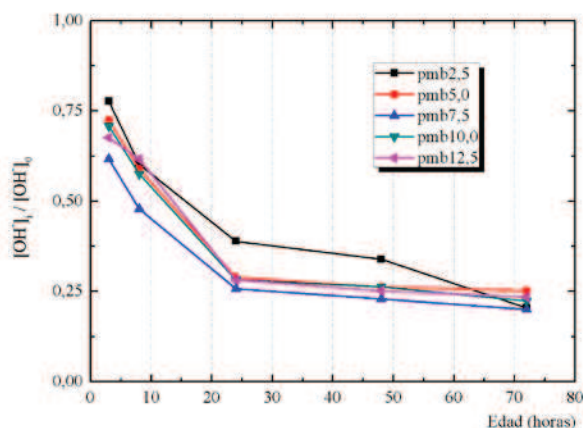


Figura 10.16. Valores relativos de pH para las mezclas activadas con soluciones de KOH.

Paralelamente, los valores de conductividad eléctrica de las mezclas con elevadas concentraciones de KOH presentan valores claramente superiores a 0,27. Comparando los índices obtenidos para los conglomerantes activados con soluciones de KOH con las mezclas activadas con NaOH, se puede afirmar que las mezclas activadas con NaOH presentan un mayor consumo de iones, lo que supone una mayor reactividad y, por lo tanto, un mayor proceso de geopolimerización.

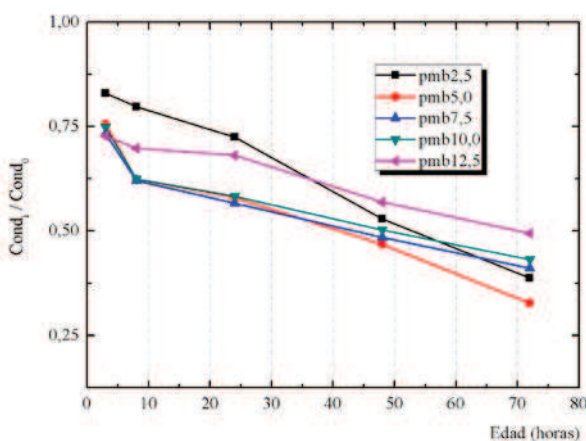


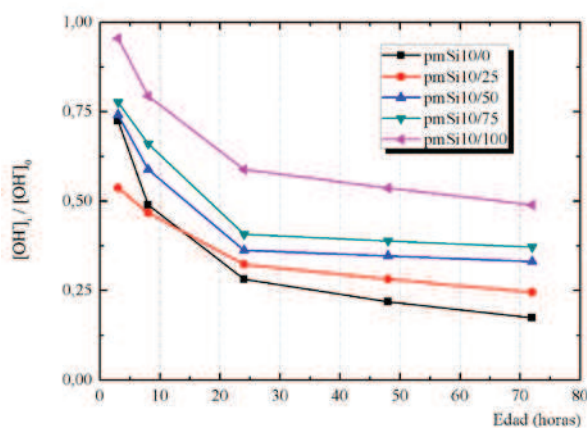
Figura 10.17. Valores relativos de conductividad eléctrica para las mezclas activadas con soluciones de KOH.

En lo que respecta a las medidas de pH y conductividad eléctrica para las pastas activadas con soluciones de silicato sódico, los valores obtenidos experimentalmente son presentados en la Tabla 10.10. Para facilitar la interpretación de los datos, también fueron calculados los índices de pH y conductividad eléctrica.

**Tabla 10.10. Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas activadas con silicato sódico.**

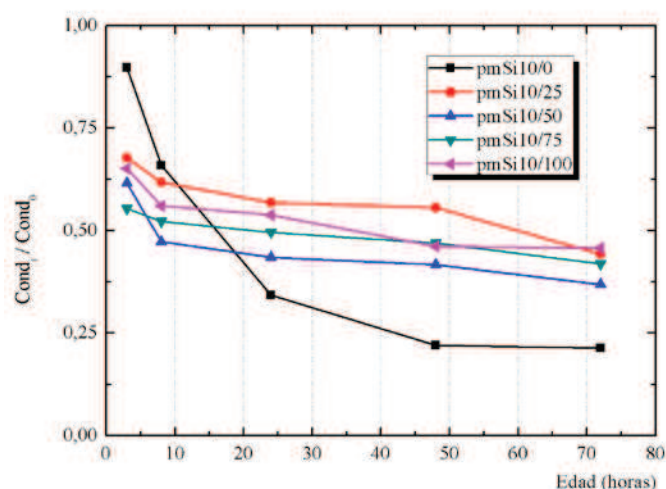
Tiempo (h)	pmSi10/0		pmSi10/25		pmSi10/50		pmSi10/75		pmSi10/100	
	pH	cond (mS/cm)	pH	cond (mS/cm)	pH	cond (mS/cm)	pH	cond (mS/cm)	pH	cond (mS/cm)
0	13,35	42800	13,23	40300	13,04	35900	12,93	28900	12,76	22900
3	13,21	38400	12,96	27300	12,91	22100	12,82	16000	12,74	14930
8	13,04	28200	12,9	24900	12,81	16960	12,75	15090	12,66	12840
24	12,80	14650	12,74	22900	12,60	15610	12,54	14330	12,53	12310
48	12,69	9430	12,68	22400	12,58	14970	12,52	13580	12,49	10580
72	12,59	9140	12,62	17840	12,56	13230	12,5	12100	12,45	10480
168	12,59	7290	12,59	14890	12,52	9200	12,47	9340	12,39	8530

Analizando los datos para las mezclas activadas con soluciones de silicato sódico se observa que para la relación  $\text{OH}_i/\text{OH}_0$ , a medida que se incrementa la cantidad de silicatos solubles en la solución, los valores relativos de pH aumentan (ver Figura 10.18). Esto puede ser explicado por la adición del silicato soluble, que genera una reducción en los valores de pH.



**Figura 10.18. Valores relativos de pH para las mezclas activadas con soluciones de silicato sódico.**

Resultados similares también fueron obtenidos para los índices de conductividad eléctrica (ver Figura 10.19). Estos resultados muestran que la adición de silicatos solubles a la solución activadora promueve una reducción en el consumo de iones en la reacción de geopolimerización. No obstante, ello no implica una menor resistencia mecánica.



**Figura 10.19.** Valores relativos de conductividad eléctrica para las mezclas activadas con soluciones de silicato sódico.

### 10.3.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría fue utilizada para analizar el avance del proceso de geopolimerización de los conglomerantes basados en VCAS. En este caso, se intentó observar la formación de una mayor cantidad de productos hidratados a medida que se incrementaba el tiempo de curado.

Las muestras seleccionadas fueron: pma10,0; pmb10,0 y pmSi10/100. Estas son las muestras que presentaron los mejores resultados mecánicos en los estudios sobre la influencia de la concentración del hidróxido alcalino y en la influencia de los silicatos solubles.

El ensayo consistió en evaluar la reacción de geopolimerización de las pastas a través de la termogravimetría a distintas edades de curado: 3, 12, 24,



48,72 y 168 horas de curado a 65°C de temperatura. En la Tabla 10.8 se muestran los valores de pérdida de masa total obtenidos para las distintas muestras analizadas.

**Tabla 10.11 Pérdida de masa total (%) para los conglomerantes activados alcalinamente curados a distintas edades.**

	3horas	12 horas	24 horas	48 horas	72 horas	168 horas
<b>pma10,0</b>	7,71	11,09	13,42	15,79	19,17	18,06
<b>pmb10,0</b>	9,13	13,82	15,68	13,55	14,87	15,48
<b>pmSi10/100</b>	9,55	12,86	13,87	14,71	14,21	15,06

Para la muestra pma10,0 se observa que el aumento del tiempo de curado contribuye con el avance de la reacción, formando más productos hidratados. Se pueden observar pérdidas de masa de hasta 19,17% para la edad de 72 horas de curado a 65°C. Cabe mencionar que para las 168 horas de curado ocurre una ligera reducción en la pérdida de masa, indicando una posible reorganización de la microestructura del material.

Las mezclas activadas con soluciones de KOH presentan un comportamiento similar al observado para las soluciones de NaOH. Sin embargo, a partir de las 24 horas de curado se observan variaciones en las pérdidas de masa debido al efecto sinérgico entre la formación de nuevos productos hidratados y la reorganización de la microestructura del conglomerante.

Para el caso de las mezclas activadas con soluciones de silicato sódico, se alcanzan valores máximos de pérdida de masa de 15,06%. Este valor es ligeramente inferior al obtenido para las mezclas activadas con soluciones de hidróxido de sodio, indicando que la presencia de silicatos solubles dificulta la disolución del VCAS y, por lo tanto, reduce el proceso de geopolimerización o bien debido a que los productos formados están más polimerizados y presentan una menor cantidad de agua de hidratación. Esto explicaría la menor reducción en el pH y de conductividad eléctrica, y la menor pérdida total de TG y consecuentemente, una mayor resistencia mecánica de estas matrices.

### 10.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En este apartado se presenta los resultados del estudio de la influencia del tiempo de curado en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Fueron analizados tres morteros: ma10,0; mb10,0 y mSi10/100. Dichos morteros fueron curados a 65°C, a distintos tiempos, y con una humedad relativa superior al 95%.

En la Tabla 10.9 se presentan los valores de resistencia mecánica obtenidos para los morteros activados con soluciones de 10,0 molal en NaOH. Como se puede apreciar, a medida que se incrementa el tiempo de curado se obtienen significativos aumentos en las propiedades mecánicas.

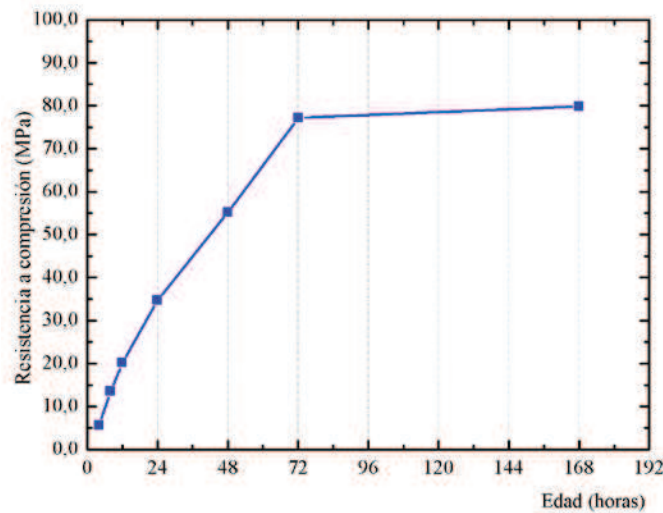
**Tabla 10.12. Propiedades mecánicas del mortero ma10,0 a distintas edades de curado.**

Tiempo	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)
4h	0,87 ± 0,20	5,60 ± 0,44
8h	2,19 ± 0,16	13,63 ± 0,61
12h	2,52 ± 0,03	20,21 ± 1,11
24h	3,99 ± 0,46	34,73 ± 1,69
48h	7,68 ± 0,87	55,23 ± 1,90
72h	7,61 ± 0,46	77,18 ± 2,25
168h	7,94 ± 0,32	79,83 ± 2,05

La resistencia a flexión presenta valores bastante aceptables a partir de las 48 horas de curado, cuando alcanzan valores de 7,68MPa. Cabe mencionar que en las primeras 48 horas, la resistencia a flexión presenta un crecimiento de 0,16MPa/hora y, a partir de este periodo de tiempo, sus valores apenas varían con el incremento del tiempo de curado.

Asimismo, los valores de resistencia a compresión también presentan incrementos significativos al aumentar el tiempo de curado (ver Figura 10.20). En este caso, el incremento ocurre hasta las 72 horas de curado, cuando el mortero alcanza 77,18MPa. El aumento en la resistencia a compresión se da con una velocidad de 1,07MPa/hora. A partir de esta edad

de curado no se observan incrementos significativos en la resistencia a compresión del mortero.



**Figura 10.20. Resistencia a compresión del mortero ma10,0 a distintas edades de curado.**

En vista de los resultados obtenidos, fue realizado un ajuste matemático para la curva de resistencia a compresión frente al tiempo, siendo descartado el último punto de la curva, es decir, la resistencia a las 168 horas de curado. De este modo, se puede ajustar los datos experimentales a una ecuación de tipo lineal:

$$R_c = a + b \cdot t \quad (\text{III})$$

Donde  $t$  es el tiempo de curado, para el intervalo de 0 a 72 horas;  $a$  y  $b$  son constantes iguales a 6,06MPa y 1,01MPa/h, respectivamente;  $R^2 = 0,98$ .

Para el caso de los morteros activados con soluciones de hidróxido de potasio, se puede observar que los valores de resistencia obtenidos presentan un comportamiento muy similar al de los morteros activados con soluciones de NaOH. En la Tabla 10.10 se puede apreciar las resistencias mecánicas obtenidas para los morteros a distintas edades de curado.

**Tabla 10.13. Propiedades mecánicas del mortero mb10,0 a distintas edades de curado.**

Tiempo	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)
4h	0,44 ± 0,05	2,74 ± 0,11
8h	1,29 ± 0,07	8,73 ± 0,45
12h	1,70 ± 0,23	20,90 ± 0,74
24h	2,55 ± 0,15	26,98 ± 1,34
48h	5,44 ± 0,39	46,50 ± 3,65
72h	6,22 ± 0,22	70,03 ± 3,67
168h	6,94 ± 0,84	67,32 ± 4,09

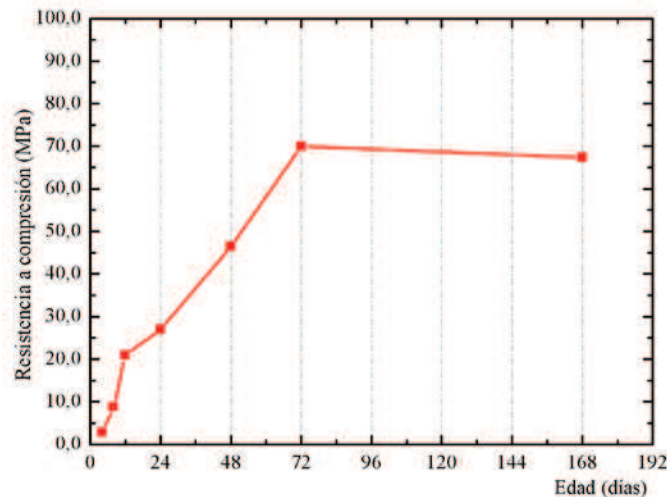
Los valores de resistencia a flexión alcanzan su máximo valor a las 168 horas de curado, es decir, alcanzan valores de 6,94MPa. Para edades muy cortas se observa que las resistencias a flexión obtenidas son muy bajas. Sin embargo, las resistencias a compresión obtenidas para los morteros activados con KOH presentan a las 72 horas de curado una resistencia de 70,03MPa. Esto implica en una ganancia de resistencia de 0,97MPa/hora en los primeros 3 días de curado. Al aumentar el tiempo de curado para 7 días, se observa una ligera reducción en la resistencia a compresión que puede ser justificada por la reorganización de la microestructura del conglomerante.

En la Figura 10.21 se aprecia los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros activados con KOH curados a distintas edades. En función de los datos obtenidos y despreciando el valor obtenido a las 168 horas de curado, se ha realizado un ajuste de los datos experimentales a través de una ecuación matemática:

$$R_c = a + b \cdot t \quad (IV)$$

En este caso, los valores de “a y b” son 3,31MPa y 0,93MPa/h, respectivamente, y con  $R^2 = 0,97$ . Comparando las curvas de ajustes para los conglomerantes activados con soluciones de hidróxidos alcalinos, se observa que los conglomerantes activados con NaOH presentan un mayor

valor de  $b$ , lo que supone un mayor incremento de resistencia mecánica para el tiempo analizado.



**Figura 10.21. Resistencia a compresión del mortero mb10,0 a distintas edades de curado.**

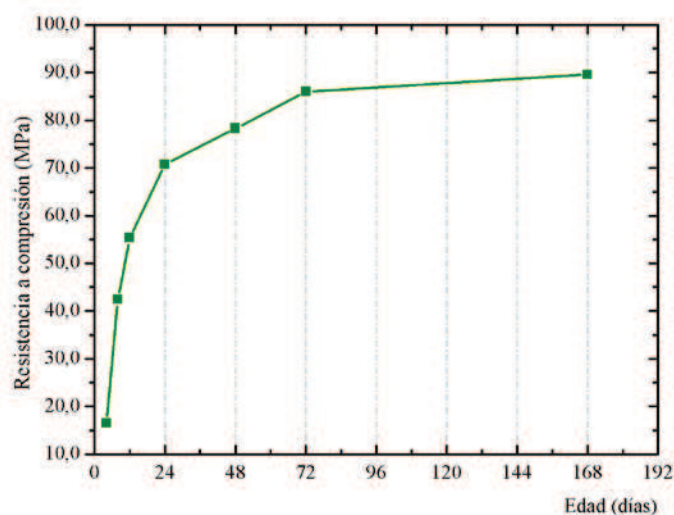
Para los morteros activados con soluciones de silicato sódico, también se puede apreciar un gran aumento en los valores de resistencia en las primeras horas de curado. En este caso, los valores de resistencia obtenidos son superiores a los alcanzados por los morteros activados con soluciones de hidróxidos alcalinos. Los resultados están en consonancia con la bibliografía consultada [1–3] que afirma que la presencia de silicatos solubles mejora sensiblemente la resistencia mecánica de los conglomerantes activados alcalinamente a cortas edades de curado.

Este hecho puede ser justificado porque la presencia de silicatos solubles facilita la formación de precursores zeolíticos, es decir, de productos hidratados resultantes de la reacción de geopolimerización.

**Tabla 10.14. Propiedades mecánicas del mortero mSi10/100 a distintas edades de curado.**

	$R_f$ (MPa)	$R_c$ (MPa)
<b>4h</b>	$2,48 \pm 0,10$	$16,51 \pm 1,64$
<b>8h</b>	$3,25 \pm 0,16$	$42,49 \pm 1,81$
<b>12h</b>	$4,34 \pm 0,48$	$55,35 \pm 2,54$
<b>24h</b>	$6,93 \pm 0,99$	$70,74 \pm 3,52$
<b>48h</b>	$6,81 \pm 0,60$	$78,25 \pm 4,10$
<b>72h</b>	$9,07 \pm 0,58$	$86,00 \pm 2,44$
<b>168h</b>	$7,64 \pm 0,29$	$89,58 \pm 3,53$

En la Figura 10.22 se puede apreciar la evolución de los valores de resistencia a compresión de los morteros activados con silicato sódico. Se observa un incremento de resistencia en prácticamente todo el periodo de curado estudiado, siendo menos pronunciado en el intervalo de 72 horas a 168 horas donde ocurre un aumento de solamente 3,58MPa en un periodo de 96 horas.



**Figura 10.22. Resistencia a compresión del mortero mSi10/100 curado a distintas edades de curado.**

Observando los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros activados soluciones de silicato sódico, se ha realizado un ajuste de los datos experimentales a través de una ecuación matemática del tipo logarítmico:

$$R_c = b \cdot \ln(t-a) \quad (V)$$

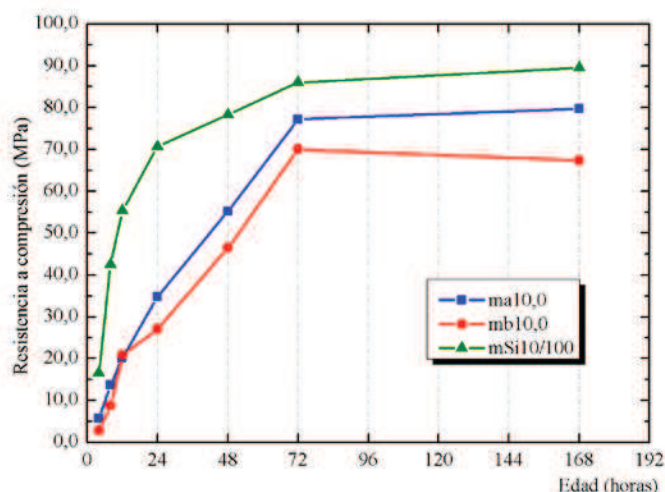
En este caso, los valores de “a y b” son 1,5397MPa y 21,2294MPa/h, respectivamente, y con  $R^2 = 0,96$ . Como se puede constatar, el incremento de resistencia para los morteros activados con soluciones de silicato sódico no presentar un comportamiento lineal como las demás mezclas estudiadas, alcanzando valores resistencia a compresión muy elevados a cortas edades de curado.

En las primeras 4 horas de curado se observa un incremento de aproximadamente 4,13MPa/hora, lo que revela la efectividad de los silicatos solubles en las primeras edades de curado. A las 8 horas de curado se alcanzan valores de más de 40MPa a compresión. Comparando este valor con los obtenidos para los morteros activados con soluciones de hidróxido alcalino, la diferencia de resistencia a compresión es muy significativa.

En la Figura 10.23 se puede apreciar claramente las diferencias de resistencia a compresión para los distintos morteros. Para edades muy cortas de curado, se observa que los morteros activados con soluciones de hidróxidos alcalinos presentan una evolución en la resistencia a compresión muy similar. Sin embargo, el mortero mSi10/100 presenta valores de resistencia muy superiores a los obtenidos para los demás morteros, alcanzado resistencia 3 veces mayores que las observadas para los morteros activados con soluciones de hidróxidos alcalinos. A medida que se incrementa el tiempo de curado, se observa que las diferencias en los valores de resistencia disminuyen notoriamente.

Además de los ensayos mecánicos, fueron realizados ensayos de porosimetría de mercurio en los morteros curados durante 3 días a 65°C ensayos para determinar la porosidad de los conglomerantes. En este tipo de ensayo se puede obtener información sobre la porosidad total de los conglomerantes así como la distribución de sus respectivos poros. La

porosidad total (%) de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS es mostrada en la Tabla 10.15.



**Figura 10.23.**Comparativo del incremento de las resistencias a compresión para los distintos conglomerantes estudiados.

Se puede observar que los valores de porosidad total obtenidos para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS son bastante bajos, comparando con los valores habituales de los morteros de cemento Pórtland (ver Capítulo VII). El mortero mb10,0 es el que presenta la mayor porosidad total (8,30%), probablemente debido a su menor capacidad de reacción y, consecuente, reducción en la formación de productos hidratados.

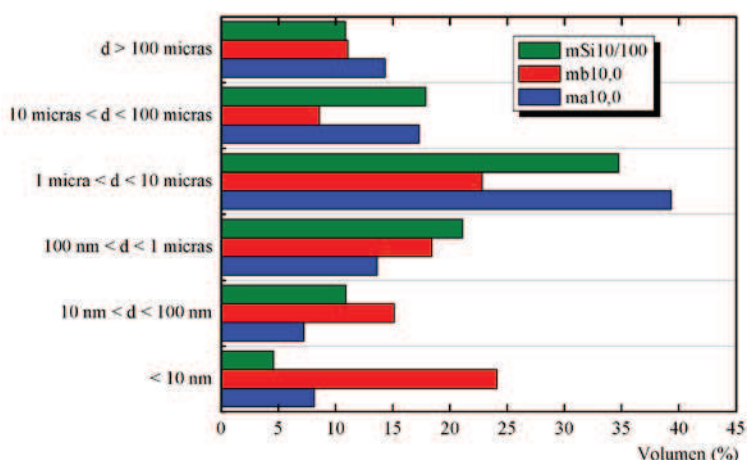
**Tabla 10.15.** Porosidad total (%) para los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.

	ma10,0	mb10,0	mSi10/100
<b>Porosidad total (%)</b>	6,23	8,30	6,38

En la Figura 10.24 se muestra la distribución de los poros para los conglomerantes activados alcalinamente. Se puede mencionar que los morteros activados alcalinamente presentan una gran parte de sus poros en el intervalo de 1 micra y 100 micras. Los poros de menos de 10nm suponen



una fracción en volumen muy importante en el caso del mortero activado con KOH, lo que sugiere que el gel formado es muy poroso, a diferencia de los otros dos casos. Contrariamente, los volúmenes entre 1 y 10 micras y de 10 a 100 micras suponen para el mortero con KOH una menor proporción si se compara con los de NaOH y silicato sódico. Probablemente, estas diferencias tienen que estar relacionadas con el comportamiento mecánico observado.



**Figura 10.24. Distribución de los poros para los morteros activados alcalinamente.**

#### 10.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CURADO

Como se puede constatar en la literatura existente, la temperatura de curado es uno de los factores que juegan un importante papel en las propiedades finales de los conglomerantes activados alcalinamente. La mayoría de los estudios referentes a los conglomerantes activados alcalinamente utilizan temperaturas de curado que varían entre 40°C y 80°C. No obstante, se pueden encontrar estudios que aplican temperaturas superiores a los 100°C o incluso temperaturas inferiores a 20°C.

En líneas generales, la mayoría de los expertos en el tema afirman que el incremento en la temperatura de curado favorece el aumento de las propiedades mecánicas de los conglomerantes formados, puesto que una

mayor temperatura acelera el proceso de geopolimerización. No obstante, es importante tener en cuenta que un excesivo tiempo de exposición a elevadas temperaturas puede causar una disminución en las propiedades mecánicas, debido a la cristalización de los productos cementantes formados o también debido a problemas de fisuración causados por una pérdida de agua excesiva por evaporación.

Para analizar la influencia de la temperatura de curado en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, y por tanto, para evaluar la reactividad de VCAS en la geopolimerización y su dependencia con la temperatura, se ha decidido utilizar los morteros que presentaron las mejores prestaciones mecánicas en los estudios anteriores. Los morteros seleccionados fueron: ma10,0; mb10,0 y mSi10/100 (ver Tabla 10.1).

Las temperaturas de curado estudiadas fueron de 45°C, 55°C, 65°C y 75°C, manteniendo fijo el tiempo de curado en 3 días. Todos los procedimientos de amasado, compactación, curado y rotura fueron realizados del mismo modo que en los estudios anteriores.

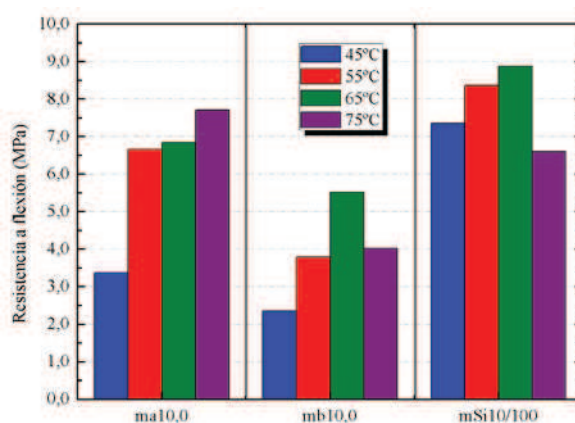
En la Tabla 10.13 se muestran los valores de resistencia mecánicas obtenidas para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS curados a distintas temperaturas.

**Tabla 10.16. Resistencias mecánicas para los morteros activados alcalinamente curados a distintas temperaturas.**

		ma10,0	mb10,0	mSi10/100
45°C	R <sub>f</sub> (MPa)	3,38 ± 0,25	2,35 ± 0,29	7,35 ± 0,22
	R <sub>c</sub> (MPa)	20,31 ± 1,37	18,68 ± 1,62	49,67 ± 1,68
55°C	R <sub>f</sub> (MPa)	6,66 ± 0,14	3,79 ± 0,58	8,36 ± 0,41
	R <sub>c</sub> (MPa)	45,30 ± 1,64	40,71 ± 1,34	79,50 ± 1,39
65°C	R <sub>f</sub> (MPa)	6,85 ± 0,10	5,52 ± 0,46	8,88 ± 0,16
	R <sub>c</sub> (MPa)	68,50 ± 1,49	63,20 ± 2,53	85,75 ± 1,67
75°C	R <sub>f</sub> (MPa)	7,71 ± 0,42	4,03 ± 0,45	6,60 ± 0,45
	R <sub>c</sub> (MPa)	66,00 ± 2,13	58,50 ± 2,31	81,40 ± 2,15

En resumen, y como tendencia general, se puede afirmar que el incremento en la temperatura de curado aumenta las propiedades mecánicas de los conglomerantes basados en VCAS. Este comportamiento está de acuerdo con el incremento en la velocidad de reacción de geopolimerización con la temperatura. No obstante, cabe mencionar que para la temperatura de 75°C se ha observado un ligero descenso en las propiedades mecánicas de los tres tipos de morteros; y además, en el caso de los morteros activados con silicato, el incremento de resistencias a flexión y a compresión solamente es importante para el paso de 45 a 55°C, mostrando aparentemente que la reacción a 55°C y 3 días está muy avanzada.

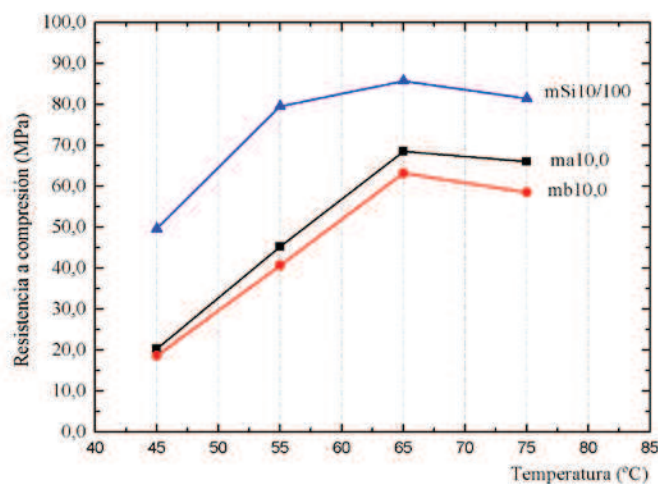
Para facilitar la visualización de los resultados obtenidos, en la Figura 10.25 se presentan los valores de resistencia a flexión para las distintas temperaturas de curado. Se puede constatar que, para todos los morteros estudiados, el incremento de la temperatura de curado contribuye con el aumento de la resistencia a flexión de dichos morteros. Sin embargo, al pasar de 65°C a 75°C de temperatura, se observa una ligera disminución en esta propiedad. Comparando las diferentes dosificaciones estudiadas, se puede afirmar que los morteros activados con soluciones de silicato sódico presentan mayores resistencias a flexión que los morteros activados con soluciones simples de hidróxido de sodio y/o potasio. Los mayores valores de resistencia a flexión fueron obtenidos para los morteros mSi10/100 curados a 65°C, alcanzando valores de aproximadamente 9.0MPa.



**Figura 10.25. Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a flexión de morteros activados alcalinamente basados en VCAS.**

Al analizar los datos de resistencia a compresión de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS (ver Figura 10.26), se puede comprobar que esta propiedad se ve incrementada por el aumento de la temperatura de curado. No obstante, fijando el tiempo de curado en 3 días, se observa que la temperatura ideal para el curado de dichos morteros es de 65°C, puesto que temperaturas superiores a ésta pueden provocar ligeras pérdidas de resistencia. En este sentido, la pérdida de resistencia probablemente está asociada a la cristalización de los productos hidratados formados, o incluso puede ser atribuida a los procesos de fisuración causados por la retracción de las probetas, pese a la elevada humedad del ambiente de curado.

En la Figura 10.26 se puede apreciar el papel fundamental que juega la temperatura de curado en la resistencia a compresión de los morteros activados alcalinamente, produciéndose un incremento muy importante de dicha resistencia al ir aumentando paulatinamente la temperatura de curado. Así, se observa que para los morteros fabricados con activadores simples, es decir soluciones de NaOH o KOH, el incremento de resistencia puede alcanzar valores de 50,0MPa al aumentar la temperatura de 45°C a 65°C. Ese incremento de resistencia es ligeramente menor cuando se utilizan como activador alcalino soluciones de silicato sódico. En ese caso, el incremento alcanza valores de aproximadamente 35,0MPa.



**Figura 10.26. Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a compresión de los morteros de VCAS activados alcalinamente.**

Otro factor importante a destacar es el hecho de que los morteros activados con NaOH siempre presentan una resistencia a compresión ligeramente superior a los morteros activados con KOH. Por otra parte, se observa claramente que la utilización de una fuente de silicio adicional mejora las propiedades mecánicas de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.

### 10.5. CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE DE ELEVADA RESISTENCIA MECÁNICA

En este apartado se presenta un estudio sobre la preparación de morteros activados alcalinamente basados en VCAS de elevada resistencia mecánica. Para ello, fueron utilizadas las condiciones óptimas de curado determinadas en los apartados anteriores, es decir, 65°C de temperatura durante 3 días con humedad relativa de aproximadamente 100%.

Las diferencias respecto a los morteros producidos anteriormente está básicamente asociada al activador alcalino, más específicamente a su concentración y también a la relación agua/VCAS (ver Tabla 10.17). Cabe mencionar que la relación árido/conglomerante se ha mantenido constante en 3. Como parámetro de referencia para este estudio, se ha tomado el mortero mSi10/100, que en este estudio corresponde a la dosificación HPC1.

**Tabla 10.17. Dosificaciones de los morteros de elevada resistencia mecánica.**

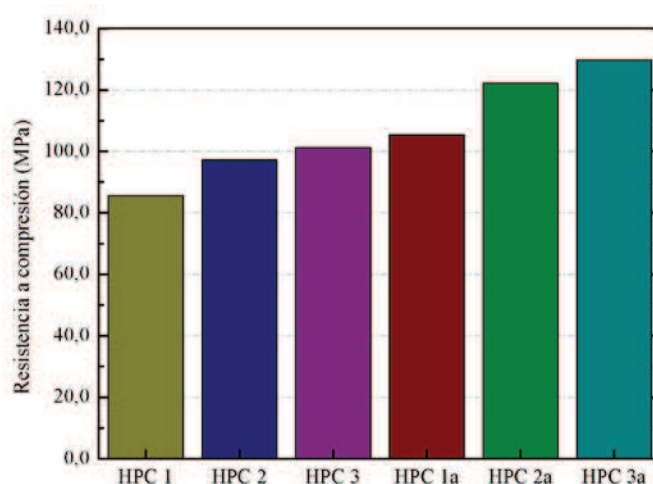
	agua/VCAS	% Na <sub>2</sub> O	% SiO <sub>2</sub>
<b>HPC 1</b>	0,45	13,95	19,69
<b>HPC 2</b>	0,45	15,35	19,69
<b>HPC 3</b>	0,45	16,74	19,69
<b>HPC 1a</b>	0,40	13,33	17,5
<b>HPC 2a</b>	0,40	14,72	17,5
<b>HPC 3a</b>	0,40	16,12	17,5

Como se puede observar, las dosificaciones son proporcionadas en %Na<sub>2</sub>O y %SiO<sub>2</sub>, respecto la masa de VCAS. Los morteros con relación agua/VCAS de 0,45 tienen la máxima cantidad de silicato que se puede incorporar de acuerdo con el reactivo utilizado, incrementándose la cantidad de sodio a lo largo de la serie HPC-X. En las dosificaciones con agua/VCAS 0,40, y dadas las limitaciones de la concentración de silicato, contienen menos SiO<sub>2</sub> en la disolución activadora, mientras que la cantidad de sodio también se va incrementando a lo largo de la serie HPC-Xa. El proceso de mezclado, compactación y curado fue el mismo utilizado a lo largo de la presente tesis. Los valores de resistencia mecánica son mostrados en la Tabla 10.18.

**Tabla 10.18. Valores de resistencia mecánica para los morteros activados alcalinamente de elevada resistencia mecánica.**

	<b>R<sub>f</sub> (MPa)</b>	<b>R<sub>c</sub> (MPa)</b>
<b>HPC 1</b>	9,07 ± 0,58	85,65 ± 2,35
<b>HPC 2</b>	9,15 ± 0,28	97,27 ± 4,43
<b>HPC 3</b>	8,02 ± 0,15	101,19 ± 3,98
<b>HPC 1a</b>	10,86 ± 1,10	105,45 ± 2,94
<b>HPC 2a</b>	12,66 ± 0,51	122,19 ± 2,90
<b>HPC 3a</b>	13,39 ± 0,51	129,75 ± 3,45

Como se puede apreciar, los valores de resistencia mecánica alcanzados por estos morteros son bastante elevados, pudiendo ser considerados morteros de muy elevada resistencia mecánica. Tanto la resistencia a flexión como la resistencia a compresión presentan valores muy superiores a los que se puede obtener cuando se utiliza el cemento Pórtland como conglomerante y para esas mismas relaciones agua/conglomerante. En la Figura 10.27 se puede apreciar los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.



**Figura 10.27. Resistencia a compresión de los morteros de elevada resistencia mecánica activados alcalinamente y basados en VCAS.**

Los morteros de la serie HPC-X presentan resistencias en el intervalo 85-100 MPa. Para todos los casos de la serie HPC-Xa, las resistencias alcanzadas son superiores a 100MPa. Para el mortero HPC 3a se obtuvo 129,75MPa a los 3 días de curado a 65°C. Estas elevadas resistencias mecánicas alcanzadas por estos conglomerantes confirma la viabilidad de uso de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, en la preparación de conglomerantes de elevadas resistencias mecánicas.

## 10.6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos sobre la influencia de las condiciones de curado en las propiedades mecánicas y microestructurales de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS se puede afirmar que los conglomerantes producidos presentan una gran estabilidad mecánica y permiten la obtención de materiales de altas prestaciones mecánicas.

Se ha demostrado que los materiales geopoliméricos, una vez desarrollada en gran extensión la matriz (3 días a 65°C), presentan una gran estabilidad mecánica y no se observan degradaciones con el tiempo a temperatura ambiente.

Respecto al tiempo de curado necesario para que los conglomerantes alcancen los máximos valores de resistencia, se ha encontrado que para la temperatura de 65°C es adecuado un tiempo de curado de 3 días. El incremento del tiempo de curado hasta 7 días no proporciona ningún indicio de mejora en las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes, mostrando incluso ligeras pérdidas de resistencia. En el caso del activador con silicato, se requieren tiempos más cortos, lo que demuestra la mayor efectividad de dicho medio. Las medidas de valores relativos de pH y de conductividad eléctrica de suspensiones acuosas de matrices activadas alcalinamente ofrecen una información valiosa sobre la evolución de la geopolimerización a través del consumo de las especies alcalinas/iónicas.

Con respecto a la influencia de la temperatura de curado, se observó que para la edad de 3 días de curado, a medida que se incrementaba la temperatura se podía claramente observar un aumento en la resistencia mecánica. Sin embargo, al pasar de 65°C a 75°C, ocurrió una ligera reducción en los valores de resistencia lo cual sugiere no sobrepasar los 65°C. Los datos a 45°C revelan que la geopolimerización es posible a temperaturas moderadas, aunque requerirán períodos de tiempo más prolongados. En el caso del activador con silicato, las temperaturas requeridas para el buen desarrollo de la geopolimerización son significativamente más bajas.

Finalmente se ha demostrado la viabilidad de preparación de conglomerantes activados alcalinamente de elevada resistencia, a partir del uso del VCAS como fuente de aluminosilicato. Fueron alcanzados valores de resistencia a compresión superiores a 100MPa para diversas mezclas analizadas, siendo el máximo valor obtenido de 129MPa a los 3 días de curado a 65°C, con una relación agua/VCAS de 0,40 y unos contenidos (con respecto al peso de VCAS) de Na<sub>2</sub>O =16.12% y de SiO<sub>2</sub> = 17.5% en el activador, respectivamente.



### 10.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1315–1322.
- [2] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933.
- [3] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1261–1277.
- [4] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 750–763.
- [5] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, *Chemical Engineering Journal*. 89 (2002) 63–73.
- [6] M. Criado, A. Fernández Jiménez, I. Sobrados, A. Palomo, J. Sanz, Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash, *Journal of the European Ceramic Society*. (s. f.).
- [7] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*. 17 (2002) 1143–1148.
- [8] K. Wang, S.P. Shah, A. Mishulovich, Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 299–309.
- [9] Sindhunata, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu, Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (2006) 3559–3568.



**Capítulo XI – Conglomerantes activados alcalinamente  
basados en VCAS curados a temperatura ambiente**





## **11. CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE BASADOS EN VCAS, CURADOS A TEMPERATURA AMBIENTE**

### **11.1. ASPECTOS GENERALES**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre los estudios realizados en la preparación de los conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente. En este sentido, cabe señalar que la capacidad de fraguar, endurecer y presentar un mínimo de resistencia mecánica de los conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente, depende tanto del tipo y de la concentración del activador alcalino como de la materia prima a ser activada.

Los primeros estudios sobre la preparación de conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente fueron realizados utilizando, como fuente de aluminosilicato, las escorias de alto horno. Dicho trabajo fue desarrollado por Purdon en 1940 [1]. Actualmente, se conoce que la capacidad de fraguar y endurecer a temperatura ambiente por parte de las escorias se debe a su carácter hidráulico. En este sentido, innumerables investigaciones están siendo realizadas sobre la activación alcalina de escorias [2–11], pudiendo destacar los estudios efectuados por Shi y Quian [12] donde se obtuvieron resistencias mecánicas del orden de 150MPa.

No obstante, en los últimos años, se ha observado que otros tipos de conglomerantes activados alcalinamente también son capaces de fraguar a temperatura ambiente [13,14]. Temuujin et al. [14] obtuvieron valores de resistencia a compresión de 45MPa para morteros con cenizas volantes molidas activadas con silicato sódico a 28 días de curado y temperatura ambiente. Asimismo, Somna et al. [13] presentan una investigación realizada con cenizas volantes molidas y sin moler activadas con distintas concentraciones de NaOH. Los resultados muestran que existe una evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de curado, pudiendo alcanzar valores de aproximadamente 25MPa a 60 días de curado.

Probablemente, otros tipos de conglomerantes activados alcalinamente también deben presentar la capacidad de fraguar a temperatura ambiente, sin embargo, la falta de resultados sobre estas condiciones demuestra la dificultad en la obtención de conglomerantes con resistencias mínimas aceptables. Por lo tanto, lo que se recoge en la bibliografía son estudios donde se utilizan como materia prima mezclas de escorias y otras adiciones minerales como pueden ser el metacaolín y/o la ceniza volante [15].

En el presente trabajo se propone estudiar la producción de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente. Cabe mencionar que este estudio fue realizado partir de los resultados obtenidos sobre la influencia del silicato sódico en los conglomerantes basados en VCAS (*Capítulo IX*). En dicho estudio, se observó que dependiendo del porcentaje de silicato sódico empleado, los conglomerantes formados presentaban una ligera tendencia a fraguar a temperatura ambiente. Por lo tanto, se ha decidido analizar esta capacidad de fraguado de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Para ello, se prepararon varias dosificaciones que se presentan en la Tabla 11.1. Todas ellas tienen la capacidad de fraguar a temperatura ambiente.

**Tabla 11.1. Dosificación de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente.**

	SiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O
<b>mSi10/60</b>	11,81	13,95	11,11	0,88
<b>mSi10/50</b>	9,84	13,95	11,11	0,73
<b>mSi10/40</b>	7,88	13,95	11,11	0,58
<b>mSi10/30</b>	5,91	13,95	11,11	0,44
<b>mSi10/20</b>	3,94	13,95	11,11	0,29

Como se puede apreciar, las mezclas analizadas en este estudio presentan relación molares de SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O comprendidas entre 0.29-0.88. La nomenclatura dada a los morteros es similar a la proporcionada a los morteros activados con silicato sódico curados a 65°C de temperatura.

Por lo tanto, nos referimos a los morteros con la nomenclatura  $mSixx/yy$  y a las pastas como  $pmSixx/yy$  (siendo  $xx$  la concentración total de  $\text{Na}^+$  en la disolución alcalina, expresada en molalidad;  $yy$  el porcentaje de silicato sódico utilizado en la preparación de la solución). En todos los morteros la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{VCAS}$  fue de 0,45 y la relación árido/VCAS de 3.

Para estas mezclas se observó que era posible obtener conglomerantes curados a temperatura ambiente debido a su fraguado relativamente rápido. Cabe mencionar que en los procesos de preparación de las soluciones activadoras, el proceso de amasado y compactación de estos conglomerantes se siguieron los procedimientos descritos en el *Capítulo IV*.

Asimismo, hay que recordar que los morteros curados a temperatura ambiente después de compactados, eran recubiertos con un film plástico y llevados a cámara húmeda a  $20^\circ\text{C}$ . Pasadas 72 horas de curado, es decir, 3 días de curado, se llevaba a cabo el proceso de desmoldeo de las probetas, y a continuación, las probetas eran envueltas en un film plástico y colocadas en cámara húmeda hasta la edad de ensayo. Los morteros fueron ensayados a 28, 91, 180 y 360 días de curado a temperatura ambiente.

Del mismo modo, fueron preparadas pastas activadas con las mismas relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{VCAS}$  para analizar la microestructura de los conglomerantes formados. Por otra parte, cabe mencionar que para la edad de 360 días de curado a temperatura ambiente, solamente fueron preparados morteros con tres porcentajes de silicato sódico:  $m\text{Si}10/50$ ,  $m\text{Si}10/40$  y  $m\text{Si}10/30$ .

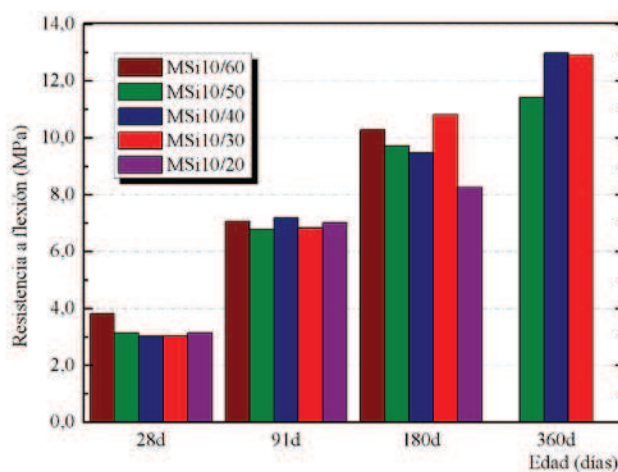
## 11.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 11.2 se reflejan los valores de resistencia a flexión obtenidos para los morteros activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente. Se puede apreciar un incremento en los valores de resistencia a flexión a medida que se aumenta el tiempo de curado. Eso indica que el proceso de geopolimerización va desarrollándose a lo largo del tiempo.

**Tabla 11.2. Resistencia a flexión (MPa) de los conglomerantes basados en VCAS curados a temperatura ambiente.**

	28d	91d	180d	360d
<b>mSi10/60</b>	3,82 ± 0,25	7,07 ± 0,33	10,29 ± 0,30	n.d
<b>mSi10/50</b>	3,14 ± 0,08	6,78 ± 0,44	9,73 ± 0,43	11,43 ± 0,37
<b>mSi10/40</b>	3,02 ± 0,23	7,19 ± 0,19	9,47 ± 0,25	12,99 ± 1,49
<b>mSi10/30</b>	3,02 ± 0,12	6,84 ± 0,42	10,81 ± 0,22	12,9 ± 1,13
<b>mSi10/20</b>	3,14 ± 0,08	7,02 ± 0,49	8,26 ± 1,03	n.d

Para facilitar la visualización de los datos, estos se han graficado en la Figura 11.1. Se puede observar que a los 360 días de curado, los morteros presentan valores de resistencia a flexión del orden de 12-13MPa. Comparando este valor con los datos obtenidos para 28 días de curado a temperatura ambiente, se observa un incremento de aproximadamente un 300%.



**Figura 11.1. Evolución de la resistencia a flexión de los morteros activados alcalinamente curados a temperatura ambiente.**



Este hecho corrobora que la evolución en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, curados a temperatura ambiente es relativamente lenta, pero que las resistencias a flexión finales son similares y/o incluso superiores a los morteros curados a elevadas temperaturas.

Por otra parte, en la Tabla 11.3 se listan los resultados de resistencia a compresión. Como se puede verificar, los valores de resistencia a compresión a los 28 días de curado están comprendidos entre 20,1MPa y 43,3MPa. En este sentido, cabe recordar que los datos presentados por Temuujin et al. [14] y Somna et al. [13] para cenizas volantes curadas a temperatura ambiente presentaban valores de resistencia similares a los obtenidos en el presente trabajo.

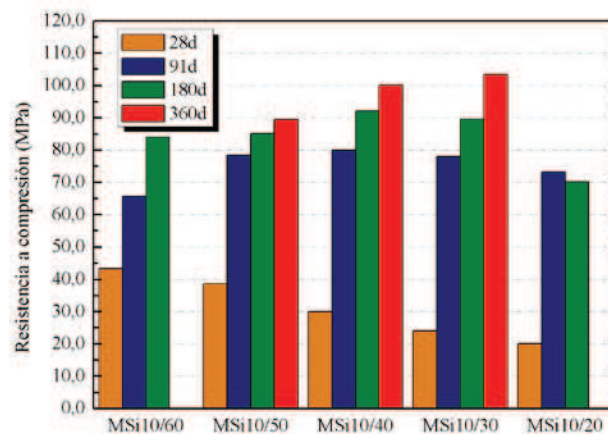
A medida que se disminuye la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , se observa claramente un descenso en los valores de resistencia a compresión, a los 28 días de curado. Eso se debe a que la presencia de silicatos solubles en la disolución contribuye al incremento de las propiedades mecánicas a cortos plazos, debido al incremento en la relación Si/Al.

**Tabla 11.3. Resistencia a compresión (MPa) para los morteros basados en VCAS curados a temperatura ambiente.**

	28d	91d	180d	360d
<b>mSi10/60</b>	43,27 ± 1,43	65,74 ± 4,77	84,17 ± 3,41	n.d
<b>mSi10/50</b>	38,59 ± 0,71	78,50 ± 1,42	85,26 ± 2,00	89,50 ± 6,19
<b>mSi10/40</b>	30,01 ± 0,64	79,93 ± 1,63	92,12 ± 5,30	100,07 ± 2,31
<b>mSi10/30</b>	24,09 ± 0,78	77,99 ± 1,87	89,68 ± 4,43	103,36 ± 1,26
<b>mSi10/20</b>	20,11 ± 0,50	73,19 ± 4,75	70,28 ± 3,90	n.d

Se intentaron fabricar morteros con porcentajes de silicato sódico, superiores al 60%, pero se comprobó que no se producía el fraguado del mortero a temperatura ambiente. Este hecho corrobora la teoría de que la relación Si/Al es la responsable del fraguado de dichos conglomerantes.

Por otra parte, los morteros activados alcalinamente basados en VCAS presentan los máximos valores de resistencia a compresión a los 360 días de curado, alcanzando valores superiores a 100MPa. En la Figura 11.2 se presenta la evolución de los valores de resistencia a compresión en función del tiempo de curado.



**Figura 11.2. Resistencia a compresión de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente.**

Se puede apreciar claramente que los mayores incrementos de resistencia para los conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente ocurren en el intervalo de 28 a 91 días de curado. Dependiendo de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  utilizada, se pueden verificar incrementos de resistencia del orden de 50MPa en este intervalo de tiempo, es decir, incrementos superiores a 300% en la resistencia. Para las demás edades estudiadas, también se pueden observar aumentos en los valores de resistencia a compresión para los conglomerantes activados alcalinamente, curados a temperatura ambiente.

A partir de los datos de resistencia a compresión obtenidos para las distintas edades de curado, se ha calculado matemáticamente una ecuación de ajuste para los valores de resistencia a compresión frente al tiempo para las muestras mSi10/50; mSi10/40 y mSi10/30. El modelo que mejor se ajusta a las curvas obtenidas para estas muestras es una ecuación exponencial de tipo:

$$R_c = a + b * e^{c*t} \quad (I)$$

Donde “t” es el tiempo de curado (en días) y “a”, “b” y “c” son constantes que dependen de las mezclas analizadas.

En la Tabla 11.4 se presentan los parámetros para las ecuaciones de ajuste de resistencia a compresión frente al tiempo de curado. Se observa que en todos los casos, los valores de  $R^2$  son superiores al 95%, indicando un buen ajuste experimental para estas ecuaciones.

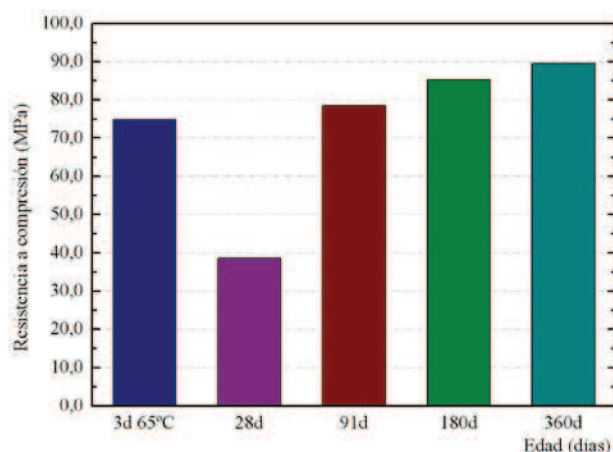
**Tabla 11.4. Parámetros de ajuste para las curvas de resistencia a compresión vs tiempo.**

	mSi10/60	mSi10/50	mSi10/40
<b>a</b>	88,11	98,26	100,22
<b>b</b>	-100,41	-118,78	-124,23
<b>c</b>	-0,025	-0,02	-0,018
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,99	0,96

En la Figura 11.3 se puede apreciar una comparación entre los valores de resistencia a compresión para la mezcla mSi10/50, sometida a curado a temperatura ambiente y a 65°C durante 3 días. Comparando estos valores, se puede observar que la resistencia alcanzada por el mortero curado a 65°C es de 74,8MPa, valor muy superior al obtenido a los 28 días de curado a temperatura ambiente (38,6MPa).

Sin embargo, cuando se compara con los morteros curados a temperatura ambiente a largas edades de curado (a partir de los 91 días), se aprecia que los valores de resistencia a compresión son similares o incluso superiores a los obtenidos en curado a 65°C de temperatura (ver Figura 12.3). Eso indica que los morteros curados a temperatura ambiente necesitan largos tiempos curado para alcanzar elevadas resistencias mecánicas. Otra observación importante es que los conglomerantes curados a elevadas temperaturas presentan elevadas resistencias a cortos tiempos de curado, pero la

resistencia final alcanzada con curado térmico es inferior a la resistencia obtenida para el conglomerante curado a temperatura ambiente.



**Figura 11.3. Comparación entre curado a 65°C de temperatura y curado a temperatura ambiente para mSi10/50.**

Un comportamiento similar se ha observado en los conglomerantes a base de cemento Pórtland que presentan elevadas resistencias iniciales cuando están curados a temperaturas elevadas, pero este valor es generalmente inferior al obtenido por esos mismos morteros a tiempos muy largos, curados a temperatura ambiente [16].

### 11.3. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

La caracterización microestructural de los conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente fue realizada a través del análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

### 11.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En la Figura 11.4 se muestran las curvas TG y DTG de las pastas activadas alcalinamente basadas en VCAS curadas durante 28 días.

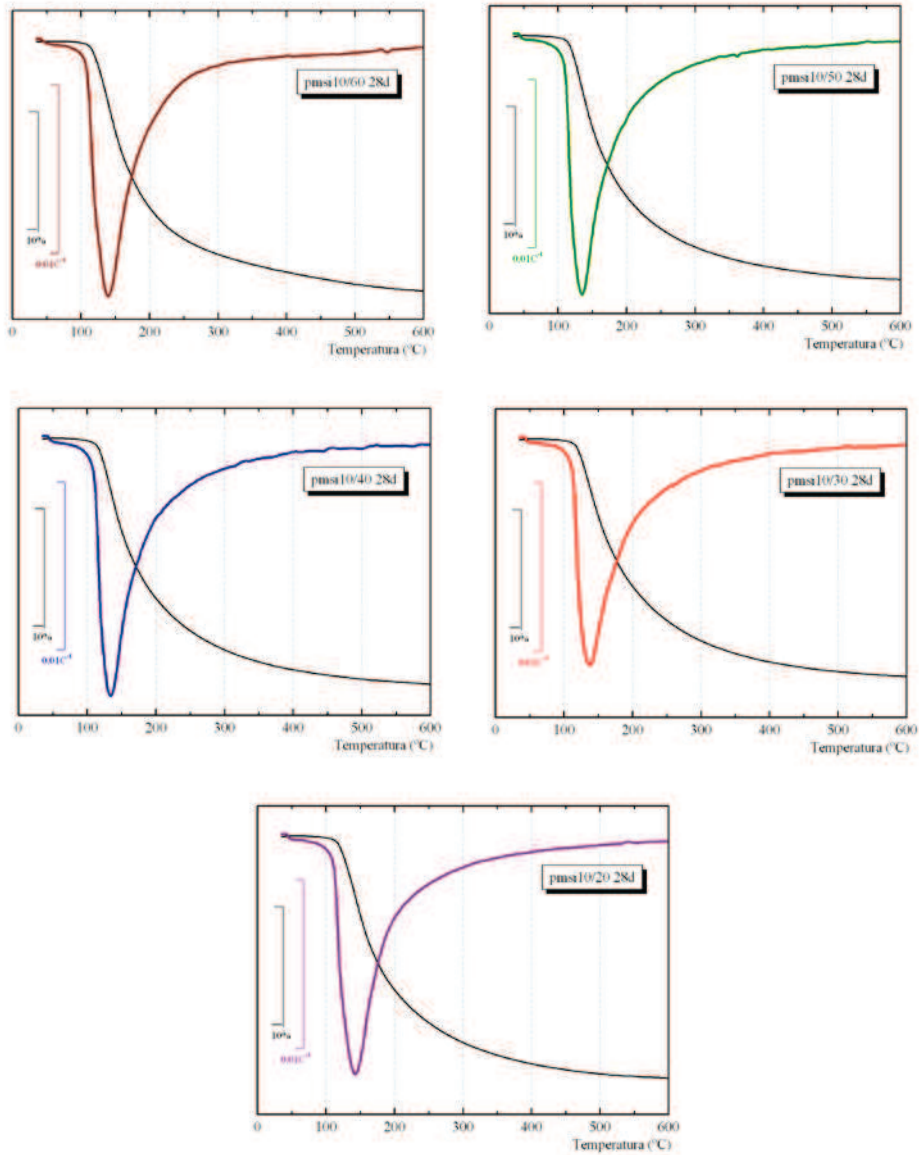


Figura 11.4. Curvas TG y DTG para las pastas curadas 28 días a temperatura ambiente.

Todas las muestras analizadas presentan en las curvas DTG un único pico alrededor de 135-145°C, que corresponde a la descomposición de los productos formados durante el proceso de geopolimerización. En la Tabla 11.5 se pueden apreciar las pérdidas de masa total (%) para las pastas activadas alcalinamente curadas a temperatura ambiente a distintas edades.

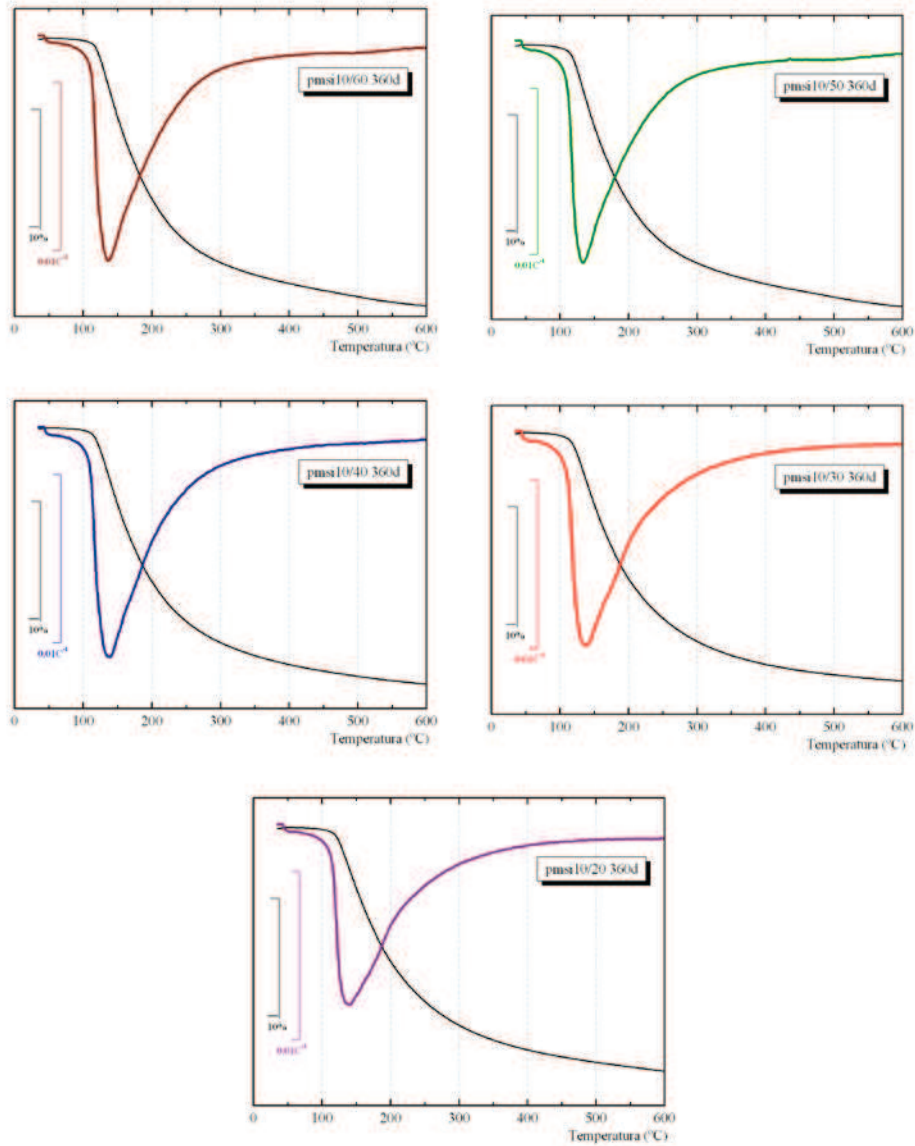
**Tabla 11.5. Pérdidas de masa (TG) para las distintas pastas curadas a temperatura ambiente.**

	<b>28d</b>	<b>91d</b>	<b>360d</b>
<b>pmSi10/60</b>	16,16	18,20	17,33
<b>pmSi10/50</b>	15,83	17,58	17,17
<b>pmSi10/40</b>	16,00	18,53	18,25
<b>pmSi10/30</b>	15,38	18,23	17,66
<b>pmSi10/20</b>	15,68	17,36	15,79

Para una misma edad de curado, se observa que todas las pastas analizadas presentan pérdidas de masa bastante similares. No obstante, cuando se evalúa la pérdida de masa en función del tiempo para una misma pasta, se puede concluir que hasta los 91 días de curado las pastas presentan una pérdida de masa creciente. Sin embargo, a los 360 días de curado se puede observar un ligero descenso en las pérdidas de masa total para todas las pastas analizadas. Este comportamiento estaría de acuerdo con el hecho de que, hasta los 91 días, lo que se produce es una disolución importante de la adición mineral y un progreso de la polimerización, y, a partir de 91 días lo que se produce básicamente es una polimerización, que reduce el contenido de  $H_2O/OH^-$  en la matriz geopolimérica.

Esa reducción en la pérdida de masa total se debe, probablemente, al cambio de fases causado por la reacción de geopolimerización o también por la incorporación de silicatos solubles a la matriz conglomerante. Cabe señalar que este fenómeno también fue observado en los conglomerantes curados a elevadas temperaturas, a 7 días de curado a 65°C (ver *Capítulo IX*, apartado 9.3.1).

En la Figura 11.5 se puede apreciar las curvas TG y DTG para las pastas curadas durante 360 días a temperatura ambiente.



**Figura 11.5. Curvas TG y DTG para las pastas curadas 360 días a temperatura ambiente.**

Comparando con las pastas curadas a 28 días, se puede observar que los picos en las curvas DTG, para las pastas curadas a 360 días, son mucho más anchos. Ello significa que los grupos  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  presentes en la matriz polimerizada están mucho más fuertemente unidos a la estructura, y por ende se requiere una mayor temperatura para su eliminación.

### 11.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura 11.6 se puede observar los difractogramas de rayos X de las pastas activadas alcalinamente basadas en VCAS curadas 28 días a temperatura ambiente. Como se puede apreciar, todas las muestras presentan una desviación de la línea base entre  $15\text{-}35^\circ$  de  $2\theta$ , característico de materiales amorfos.

La identificación de fases cristalinas a partir de estos difractogramas es una tarea bastante complicada debido a la baja intensidad de los picos que muchas veces se confunden con el ruido de fondo. Sin embargo, parecen existir indicios de la presencia de carbonatos de tipo natrita, calcita y también estructuras de tipo zeolitas como Na-P1 y sodalita. La presencia de CSH también puede ser detectada por DRX.

Analizando las distintas pastas geopoliméricas, se puede afirmar que no se ha visto diferencias importantes en la mineralogía de los productos formados al cambiar la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Asimismo, cuando se compara los resultados obtenidos en el presente estudio con las pastas curadas a  $65^\circ\text{C}$  de temperatura (ver *Capítulo IX*, apartado 9.3.3), no se pueden detectar diferencias significativas en las fases cristalinas formadas.



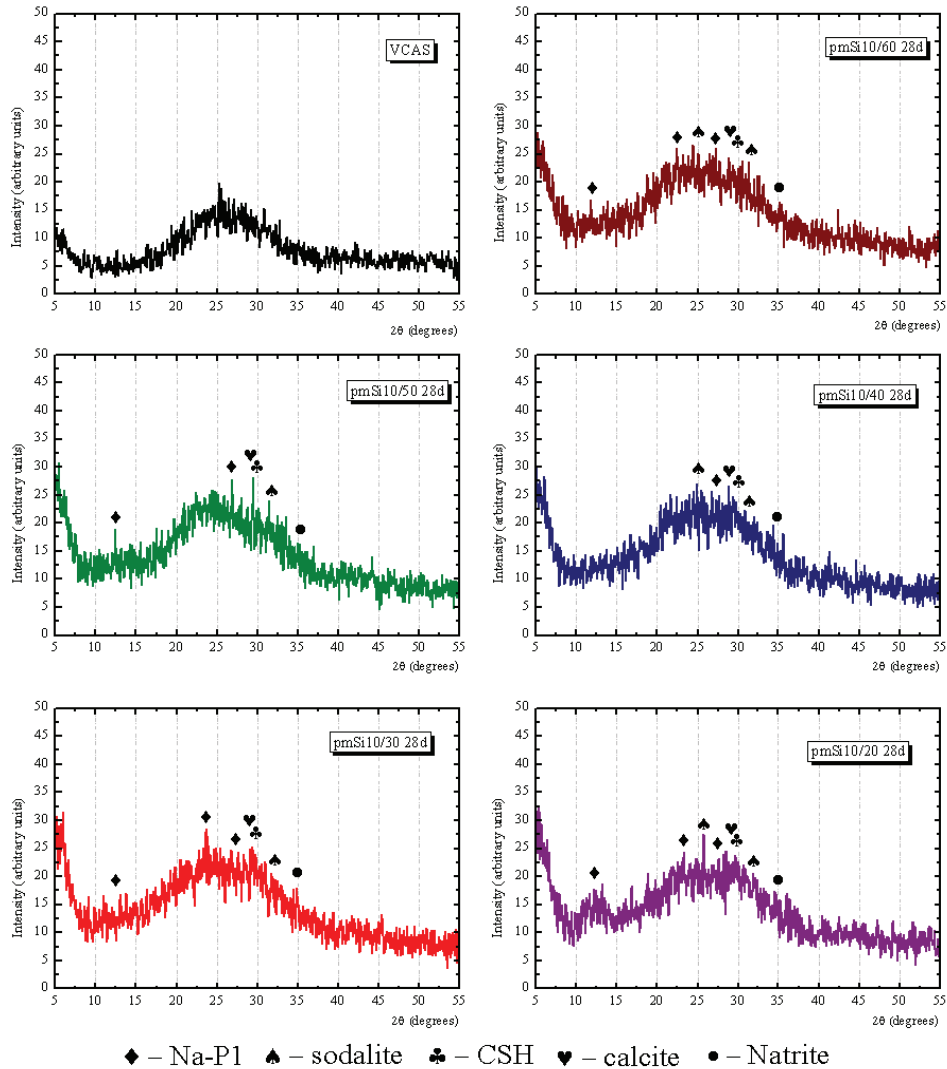


Figura 11.6. DRX para las pastas curadas 28 días a temperatura ambiente.

Además, también fue realizado el ensayo de difracción de rayos X para las pastas curadas a 91 días. Comparando los difractogramas entre ambas edades de curado no se ha podido observar ninguna diferencia significativa, resultando el hecho de que no se ha detectado la formación de nuevos productos cristalinos.

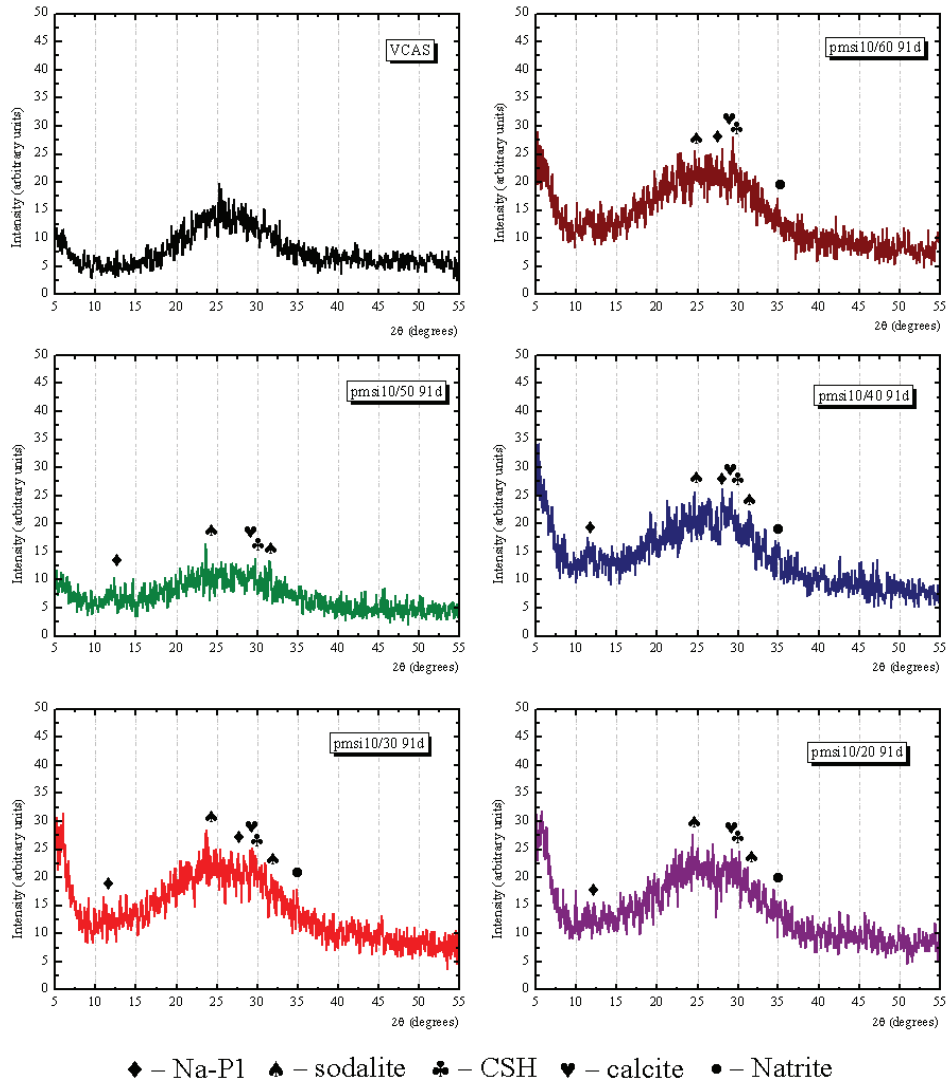
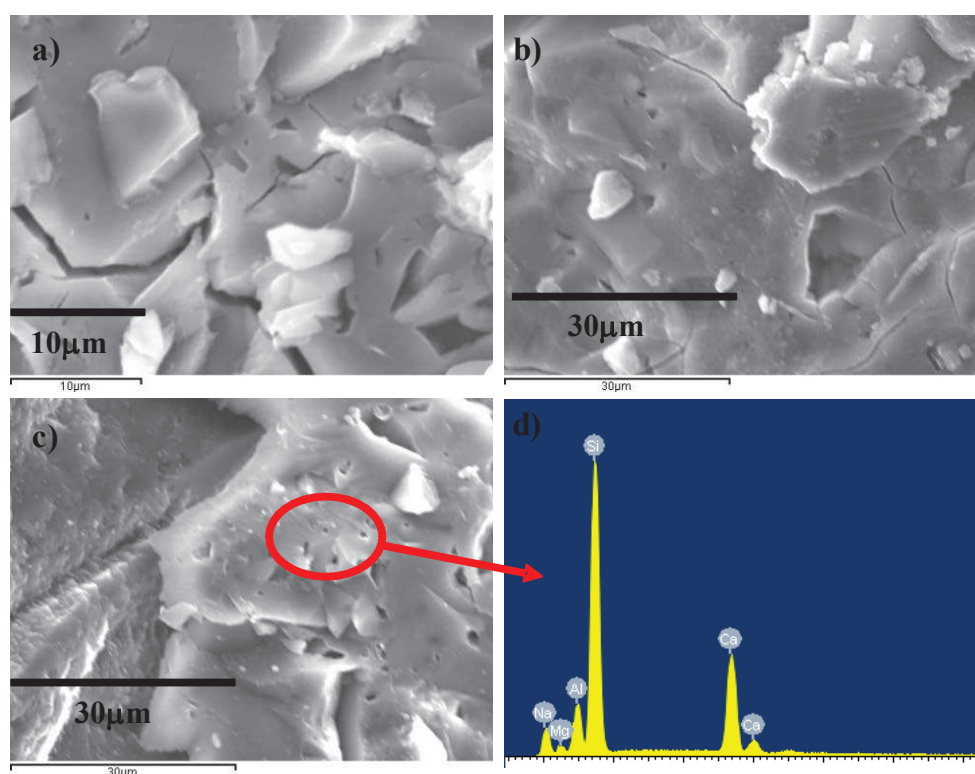


Figura 11.7. DRX para las pastas curadas 91 días a temperatura ambiente.

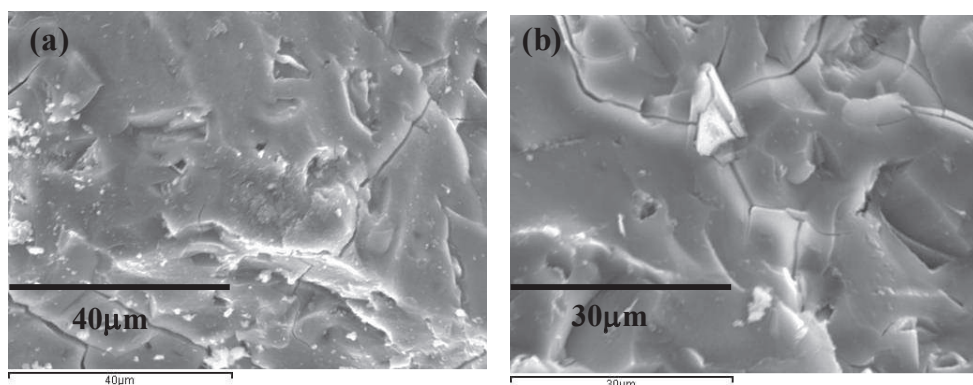
### 11.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

A continuación se muestran las micrografías de las pastas activadas alcalinamente curadas a temperatura ambiente. En la Figura 11.8 se observan algunas de las pastas curadas a temperatura ambiente durante 28 días.

Como se puede constatar, las pastas presentan una estructura bastante densa y compacta. También es posible identificar la presencia de partículas de VCAS parcialmente reaccionadas embebidas en la matriz geopolimérica. Mediante los espectros EDS se caracterizó la matriz amorfa como un gel del tipo (N,C)-A-S-H, siendo el porcentaje de calcio superior al de sodio.



**Figura 11.8.** Micrografías SEM de las pastas curadas a 28 días a temperatura ambiente: a) pmsi10/20; b) pmsi10/40; c) pmsi10/60; d) EDS de la pasta pmSi10/60.



**Figura 11.9. Micrografías de las pastas curadas a 360 días a temperatura ambiente: (a) pmsi10/30; (b) pmsi10/50.**

Las pastas curadas durante 360 días presentan una microestructura bastante más compacta, pero también con la presencia de algunas partículas parcialmente reaccionadas (Figura 11.9). Probablemente, estas partículas son las que poseen un mayor diámetro medio, y que por lo tanto, no han sido disueltas totalmente por la solución alcalina.

#### 11.4. CONCLUSIONES

La preparación de conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente es perfectamente factible desde el punto de vista mecánico y microestructural, pero depende fuertemente de la concentración y tipo de activador. Como era de esperar, el incremento en la resistencia mecánica de dichos conglomerantes se da a largas edades de curado, pero a los 28 días de curado ya se obtienen valores de resistencia a compresión de alrededor de 40MPa.

También cabe destacar que a la edad de 360 días de curado, los morteros activados alcalinamente basados en VCAS pueden alcanzar valores de resistencia a compresión superiores a 100MPa. La microestructura de dichos conglomerantes es similar a la de los conglomerantes activados a elevadas temperaturas. La viabilidad de preparación de conglomerantes activados

alcalinamente basados en VCAS curados a temperatura ambiente abre puertas para diversas aplicaciones en el ámbito de la construcción civil.

### 11.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.. Purdon, The action of alkalis on blast furnace slag, *J Soc Chem Ind.* (1940) 191–202.
- [2] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Influencia de la concentración del activador sobre la cinética del proceso de activación alcalina de una escoria de alto horno, *Mater. construcc.* 47 (1997) 31–42.
- [3] A. Fernández Jiménez, F. Puertas, L. Fernández-Carrasco, Procesos de activación alcalino-sulfáticos de una escoria española de alto horno, *Mater. construcc.* 46 (1996) 53–65.
- [4] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Alkali-activated slag cements: Kinetic studies, *Cement and Concrete Research.* 27 (1997) 359–368.
- [5] D.M. Roy, Alkali-activated cements Opportunities and challenges, *Cement and Concrete Research.* 29 (1999) 249–254.
- [6] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Alkali activation of Australian slag cements, *Cement and Concrete Research.* 29 (1999) 113–120.
- [7] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete, *Cement and Concrete Research.* 30 (2000) 1367–1374.
- [8] M. Palacios, F. Puertas, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, *Journal of the American Ceramic Society.* 89 (2006) 3211–3221.
- [9] A.A. Melo Neto, M.A. Cincotto, W. Repette, Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement, *Cement and Concrete Research.* 38 (2008) 565–574.

- [10] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, *Construction and Building Materials*. 24 (2010) 208–214.
- [11] S.A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, A.L. Pedraza, J.L. Provis, E.D. Rodriguez, S. Delvasto, Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1–8.
- [12] C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags - a review, *Resources, Conservation and Recycling*. 29 (2000) 195–207.
- [13] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*. 90 (2011) 2118-2124.
- [14] J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen, Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 5276–5280.
- [15] S.A. Bernal, J.L. Provis, V. Rose, R. Mejía de Gutierrez, Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends, *Cement and Concrete Composites*. 33 (2011) 46–54.
- [16] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, F. Amahjour, Mechanical treatment of fly ashes: Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 543–551.

**Capítulo XII - Durabilidad de los conglomerantes activados  
alcalinamente basados en VCAS**







## 12. DURABILIDAD DE LOS CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE BASADOS EN VCAS

### 12.1. ASPECTOS GENERALES

La durabilidad de un conglomerante puede definirse como la capacidad que presenta éste para resistir la acción del ambiente, a ataques químicos, físicos, biológicos, o frente a cualquier proceso que intente deteriorarlo. Por lo tanto, un conglomerante durable es el que conserva su forma y propiedades originales, cuando se encuentra expuesto a la acción de agentes agresivos.

La durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente es un tema escasamente investigado hasta el presente momento debido, principalmente, al reciente desarrollo y aplicación de dichos conglomerantes. Los estudios sobre la durabilidad de estos conglomerantes están enfocados a la utilización de métodos acelerados comúnmente utilizados para la caracterización de conglomerantes a base de cemento Pórtland, que pueden dar una idea sobre el comportamiento de los conglomerantes activados alcalinamente. No obstante, algunos investigadores afirman que dichos métodos experimentales pueden proporcionar resultados erróneos sobre el comportamiento de estos materiales [1], puesto que dichos métodos fueron desarrollados para predecir el comportamiento de morteros y hormigones a base de cemento Pórtland y no el comportamiento de los conglomerantes activados alcalinamente.

Conforme se puede constatar en la bibliografía, dependiendo del ambiente a que está expuesto el conglomerante activado alcalinamente, se pueden observar indicios de degradación por parte de estos conglomerantes. Cabe mencionar que la mayoría de los problemas de durabilidad a que están sometidos los conglomerantes activados alcalinamente se deben, en gran medida, al activador alcalino empleado en el proceso de geopolimerización. Entre estos problemas se puede destacar: eflorescencias [2], carbonatación [3–5], y retracción [6,7].

En este sentido, Barbosa [8] afirma que la cantidad de activador alcalino debe ser lo suficientemente elevada (altas concentraciones en disolución) para que se promueva el balance de cargas en la sustitución del tetraedro de  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4$ , pero no en exceso para que se produzca una reacción con el

aire atmosférico, y consecuente formación de carbonato sódico. En este caso, también se pueden observar fenómenos tipo eflorescencia y/o retracción debido al exceso de activador alcalino. Según la bibliografía consultada [6], los conglomerantes activados alcalinamente pueden presentar variaciones dimensionales bastante elevadas.

En la presente *Tesis Doctoral*, se ha decidido realizar un estudio sobre la variación dimensional de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, utilizándose para ello, los procedimientos descritos en la UNE – 80112 [12] y UNE – 80113 [13].

Cuando se trata de la durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente frente a ataques ácidos, los investigadores afirman que dichos conglomerantes presentan un excelente comportamiento comparados con conglomerantes a base de cemento Pórtland. Esto se debe a que los productos formados durante el proceso de geopolimerización son resistentes a los ácidos, mientras que los productos de hidratación del cemento Pórtland, que presentan mayoritariamente calcio en su composición, son bastante susceptibles a la acción de estos medios ácidos.

En este momento cabe mencionar, que los productos formados durante el proceso de geopolimerización del VCAS fueron caracterizados como geles del tipo (N,C)-A-S-H (ver *Capítulos VIII y IX*). Eso genera una cierta preocupación en lo que se refiere a los ataques ácidos, puesto que compuestos a base de calcio son más solubles en medio ácido [9,10].

En el presente estudio, se analizó el comportamiento de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS frente al ataque de soluciones ácidas de HCl 0,1M (pH~1) y NH<sub>4</sub>Cl 1,0M (pH~5,0). De acuerdo con la bibliografía consultada [11], el NH<sub>4</sub>Cl es un agresivo químico muy selectivo hacia el calcio y tiene efectos de lixiviación muy notorios. A modo de comparación, y como controles de referencia, también fue preparada una serie de probetas que fueron inmersas en agua desionizada (ambiente no agresivo).

Todos los estudios de durabilidad para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS fueron realizados en los morteros mSi10/100, es decir, en los morteros con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 1,46,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,11$  y  $\text{agua}/\text{VCAS} = 0,45$ . Asimismo, fueron preparados morteros a base de cemento Pórtland con la misma relación agua/conglomerante (0,45), curados durante 28 días en cámara húmeda. La comparación de los conglomerantes activados alcalinamente con los morteros de cemento Pórtland permite elaborar una idea del comportamiento de los geopolímeros frente a estos ataques o ambientes.

## 12.2. ESTUDIO SOBRE LA VARIACIÓN DIMENSIONAL

Los ensayos sobre la variación dimensional de los conglomerantes activados alcalinamente fueron realizados siguiendo los procedimientos descritos en la UNE – 80112 [12] y UNE – 80113 [13]. La preparación de las probetas se hizo utilizando los mismos procedimientos de amasado descritos en el *Capítulo IV*. Los conglomerantes activados alcalinamente fueron curados a 65°C durante 3 días, y posteriormente, se llevó a cabo el inicio de las medidas. Además de los conglomerantes activados alcalinamente, fueron realizados ensayos en morteros de cemento Pórtland para que poder comparar los valores obtenidos.

El ensayo de variación dimensional fue dividido en dos etapas: En la primera etapa las probetas son envueltas en un film plástico para evitar la pérdida de agua por evaporación y se mantienen en la cámara húmeda a una temperatura de 20°C, con humedad relativa superior al 95%.

En la segunda etapa del estudio, a la mitad de las probetas, les fue retirado el film plástico que las protegía y, además, dichas probetas fueron retiradas de la cámara húmeda y dejadas en ambiente de laboratorio, con una humedad relativa media de aproximadamente 60%, mientras que la otra mitad de las probetas se mantenían en las condiciones de curado originales (cámara húmeda, 20°C).

### 12.2.1. PROBETAS CON FILM PLÁSTICO

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los estudios de variación dimensional para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS envueltos en film plástico. En la Figura 12.1 se presentan las variaciones dimensionales (%) obtenidas para los morteros activados alcalinamente.

Como se puede apreciar, para cada mezcla analizada son presentadas cuatro curvas que muestran la variación dimensional en función del tiempo. Cada una de las curvas representa los valores obtenidos para una probeta, indicando que las medidas realizadas poseen una dispersión muy pequeña. Es importante mencionar que las variaciones dimensionales presentadas tienen valores negativos, por lo que corresponden a reducciones en el tamaño de la probeta, es decir, indican que las probetas sufren procesos de retracción.

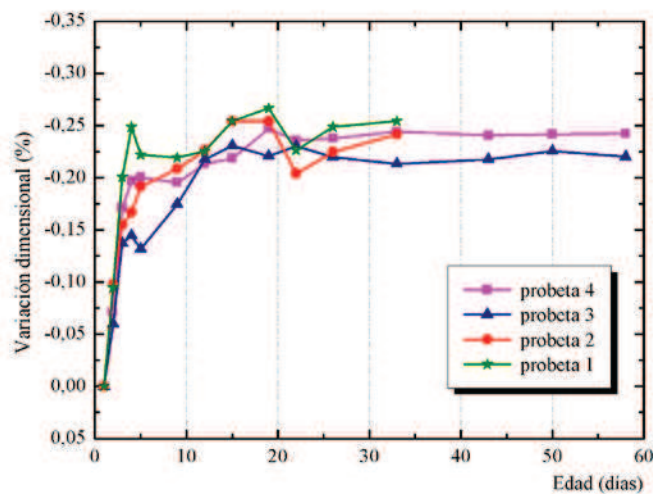
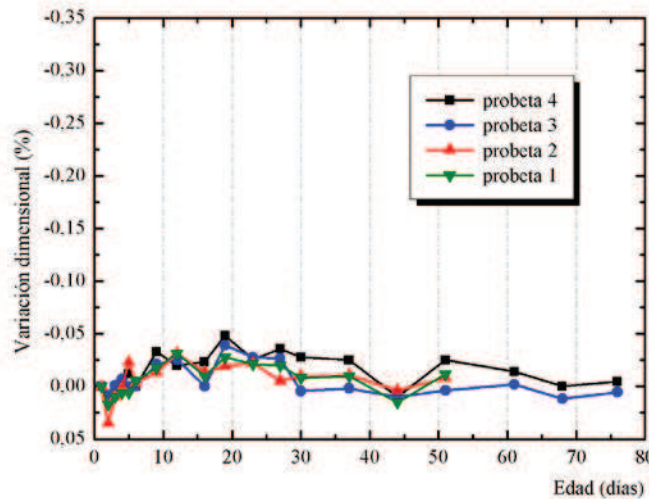


Figura 12.1. Medidas de variación dimensional para los morteros activados alcalinamente basados en VCAS.

Para el caso de los conglomerantes activados alcalinamente se puede observar claramente un incremento en la retracción del conglomerante en los primeros días de ensayo.

A los 15 días de ensayo, se observa que las retracciones de las probetas están prácticamente estabilizadas, manteniéndose constantes hasta el final del ensayo. Los máximos valores de retracción alcanzados para los conglomerantes activados alcalinamente son de aproximadamente el 0,25%, lo que supone un incremento en el porcentaje de retracción del orden de 0,017%/día, en los 15 primeros días de ensayo.

Para los morteros de cemento Pórtland se puede mencionar que las variaciones dimensionales observadas para dichas probetas no son significativas, pudiéndose atribuir a las pequeñas variaciones experimentales en las medidas realizadas (ver Figura 12.2).



**Figura 12.2. Medidas de variación dimensional para los morteros a base de cemento Pórtland.**

Los resultados obtenidos para los morteros de cemento Portland son similares a los que se pueden encontrar en la bibliografía cuando se analiza la variación dimensional de morteros de cemento Pórtland en ambientes saturados (RH~100%) [6,11].

Además de las medidas de la variación dimensional, también fueron evaluadas las variaciones de la masa de cada una de las probetas analizadas. En la Tabla 12.1 se muestran las variaciones porcentuales de la masa (%) de las probetas activadas alcalinamente en función del tiempo de ensayo.

**Tabla 12.1. Variación porcentual de la masa (%) de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.**

Edad (días)	probeta 1	probeta 2	probeta 3	probeta 4
1	100,0	100,0	100,0	100,0
2	100,0	100,0	100,0	100,0
3	100,0	100,0	100,0	100,0
4	100,0	100,0	100,0	100,0
5	100,0	100,0	100,0	100,0
9	100,0	100,0	100,0	100,0
12	100,0	100,0	100,0	100,0
15	100,0	100,0	100,0	100,0
19	100,0	100,0	100,0	100,0
22	100,0	100,0	100,0	100,0
26	100,0	100,0	100,0	100,0
33	100,0	100,0	100,0	100,0
43	-	-	99,9	100,0
50	-	-	99,9	100,0
58	-	-	99,9	99,9

Como se puede observar, las variaciones porcentuales de la masa (%) de los morteros mSi10/100 se mantienen prácticamente inalteradas durante todo el periodo de ensayo. En vista de estos resultados, se puede afirmar que las variaciones dimensionales observadas para los conglomerantes activados alcalinamente no están asociadas a variaciones en la masa del conglomerante, es decir, la retracción observada en las probetas no está asociada a la pérdida de agua por evaporación. En este sentido, cabe

mencionar que para los morteros a base de cemento Pórtland tampoco fueron observadas variaciones en la masa de las probetas.

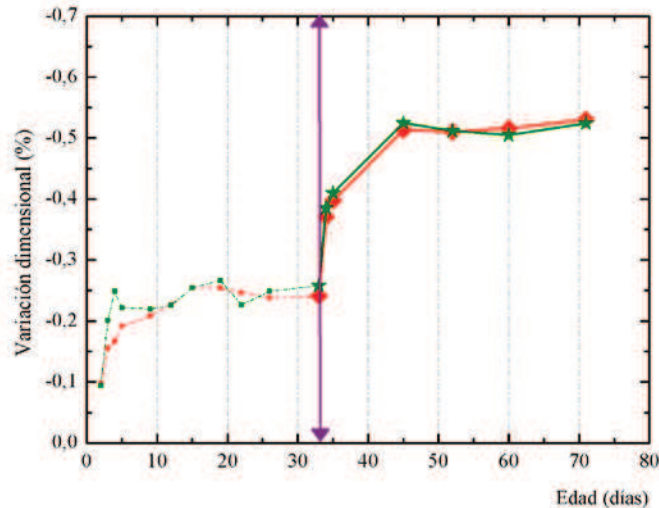
Comparando los datos obtenidos con los encontrados en la bibliografía [6], se puede afirmar que los morteros de VCAS presentan mayores retracciones que los conglomerantes activados alcalinamente basados en escorias, puesto que un estudio hecho por Palacios et al. presentaron valores de retracción del orden de 0,12%, cuando dichas probetas fueron expuestas en ambientes saturados (RH~99%).

Teniendo en cuenta que las medidas de retracción de los conglomerantes activados alcalinamente prácticamente se estabilizan a los 15 días de ensayo, se ha decidido retirar el film plástico para la mitad de las probetas. Además, dichas probetas fueron colocadas en ambiente de laboratorio con humedad relativa de aproximadamente el 60%. De este modo, se buscaba observar posibles retracciones debido a pérdidas de masa asociadas a la evaporación del agua.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las probetas sin protección del film plástico y con humedad ambiente de aproximadamente el 60%.

### **12.2.2. PROBETAS SIN FILM PLÁSTICO**

En este apartado se muestran los valores de retracción alcanzados para las probetas sin protección del film plástico y expuestas al ambiente de laboratorio, con una humedad relativa media del orden del 60%. En la Figura 12.3 se presentan los resultados obtenidos para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS.



**Figura 12.3. Retracción de los morteros mSi10/100 expuestos al aire sin film plástico.**

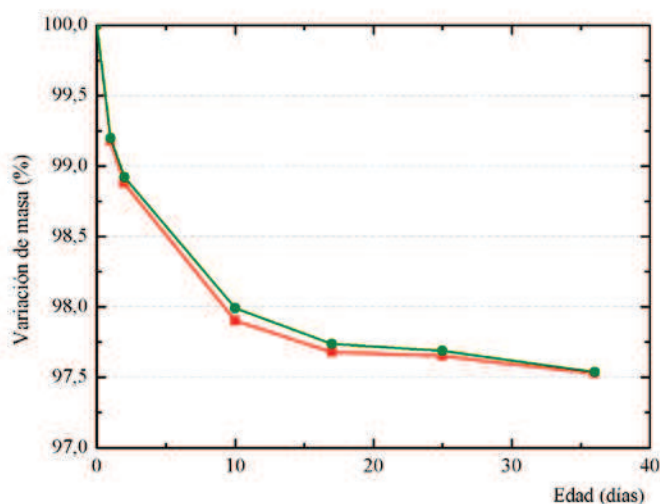
La Figura 12.3 muestra la evolución de la retracción de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS. Hasta los 33 días de ensayo, las probetas estaban envueltas en film plástico, presentando valores de retracción del orden de 0,25% (líneas discontinuas). Al retirar la protección del film plástico (datos presentados después de la línea continua vertical) y exponer las probetas a un ambiente con humedad relativa del 60%, se observa claramente un aumento en los valores de retracción en los primeros 12 días de ensayo. No obstante, estos valores de retracción vuelven a estabilizarse, alcanzando valores de 0,53% a los 45 días de ensayo. En este caso, se observa un incremento de 0,023%/día en la retracción de las probetas en los 12 primeros días después de la retirada del film plástico.

Comparando los resultados obtenidos con los valores encontrados en la bibliografía [6], se observa que los valores de retracción obtenidos para los morteros activados alcalinamente a base de VCAS son ligeramente superiores a los obtenidos para morteros con escorias activadas alcalinamente, que pueden alcanzar valores de retracción de aproximadamente el 0,42%, cuando son expuestos a ambientes con humedad relativa de aproximadamente el 50% [6].



Por otra parte, estudios realizados sobre la retracción de geopolímeros basados en metacaolín demuestran que estos conglomerantes presentan valores de retracción muy elevados, alcanzando retracciones de hasta el 9% [7].

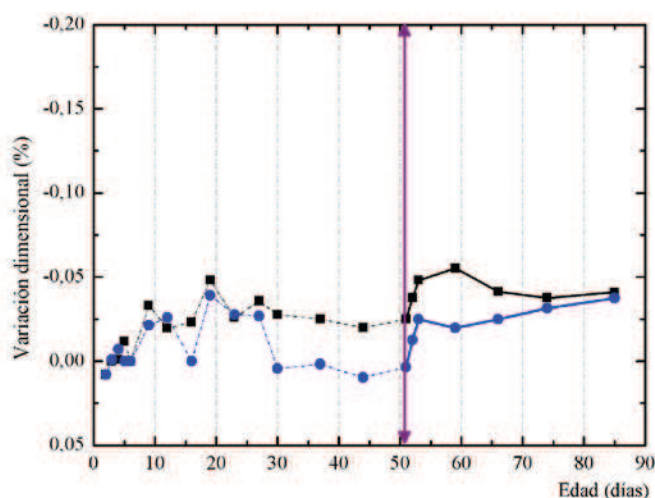
Al retirar el film plástico de las probetas, se observa además del incremento en las medidas de retracción, variaciones en la masa de las probetas, asociadas, con toda probabilidad, a la evaporación del agua. En la Figura 12.4 se representa la pérdida de masa (%) en función de la edad de ensayo para los conglomerantes activados alcalinamente después de la retirada del film plástico. Se puede apreciar que las mayores pérdidas de masa ocurren en los 17 primeros días, posteriormente a la retirada del film plástico. En este sentido, se puede decir que el aumento de la retracción observado está relacionado con la pérdida de agua por evaporación debido a la retirada del film plástico. Cabe mencionar que las pérdidas de masa observadas para estos sistemas pueden alcanzar valores del 2,5%.



**Figura 12.4. Variación de masa (%) debido a la evaporación del agua en los conglomerantes activados alcalinamente sin film plástico.**

Respecto a los morteros de cemento Portland, se puede observar, que asimismo, cuando se retira el film plástico también se detecta una ligera tendencia al incremento en las medidas de retracción (datos presentados

después de la línea vertical continua). No obstante, ese aumento es muy pequeño, no alcanzando valores superiores a 0,05% (ver Figura 12.5).



**Figura 12.5. Medidas de retracción para los morteros de cemento Portland sin film plástico.**

En la Figura 12.6 se muestran las variaciones de masa observadas para los morteros a base de cemento Portland. La variación en la masa de los conglomerantes a base de cemento Portland es bastante significativa, midiéndose una variación de hasta un 2,2% en su masa, respecto a la masa inicial. En este caso, no se observa una correlación directa entre la variación de masa y las medidas de retracción (%) de las probetas.

Los valores de retracción alcanzados por los morteros de cemento Portland son muy inferiores a los obtenidos para los conglomerantes activados alcalinamente. Eso genera indicios de un posible problema de durabilidad que puede ocurrir con los conglomerantes activados alcalinamente. En este sentido, Palacios et al. [6] muestran un estudio utilizando distintos porcentajes de aditivos reductores de retracción (SRA) basados en polipropileno-glicol, demostrando la efectividad de estos aditivos en mezclas a base de escorias activadas alcalinamente.

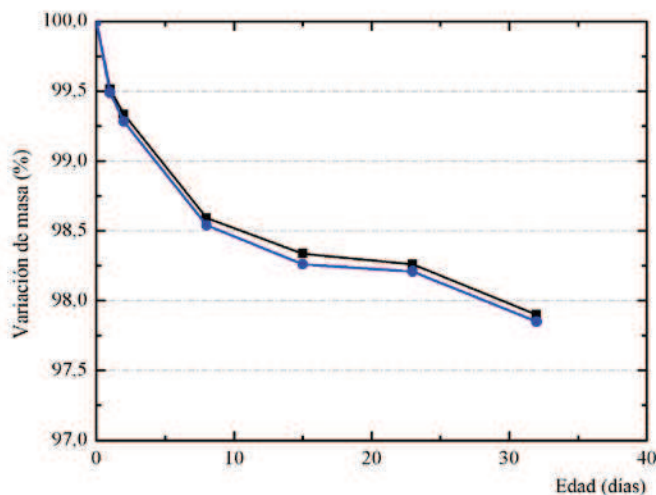


Figura 12.6. Pérdida de masa para los conglomerantes de cemento Pórtland.

### 12.3. ATAQUES DE SOLUCIONES ÁCIDAS

El deterioro de los conglomerantes a base de cemento Pórtland debido a la acción de agentes ácidos es conocido desde hace mucho tiempo [11]. Se ha observado que el proceso de deterioro empieza con una reacción entre los ácidos y la portlandita generada durante la hidratación del cemento que se puede extender también a los silicatos y aluminatos cálcicos hidratados (CSH y CAH). Cabe mencionar que la agresividad de las soluciones ácidas depende del tipo de ácido empleado y del pH de la disolución. La primera reacción de ataque de la portlandita tiene como resultado la formación de sales cálcicas y agua.

Para los ensayos de ataques con soluciones ácidas fueron preparadas dos tipos de soluciones:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,0M y  $\text{HCl}$  0,1M. El ensayo consistió en preparar probetas de mortero de  $4 \times 4 \times 16 \text{cm}^3$  y sumergirlas en soluciones ácidas durante un período de aproximadamente 3 meses. A lo largo del ensayo, se renovaba la solución ácida para que el ataque a las probetas fuese efectivo. Además, cada 15 días de ensayo se procedía a la rotura de una probeta para evaluar posibles pérdidas de resistencia debido al ataque ácido, así como cuantificar el avance del frente de ataque a través del revelado con fenolftaleína. También se controlaba periódicamente el ataque de las

soluciones a través de las variaciones en las medidas de pH de las soluciones ácidas. Además, se pesaban las probetas para determinar posibles pérdidas de masa debido a la corrosión/disolución de la probeta.

Para el caso de las soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , inicialmente presentaban un pH alrededor de 5,0. Cuando se alcanzaban valores de pH de aproximadamente 8,0, se llevaba a cabo el cambio de todas las soluciones. En los primeros días de ensayo eso ocurría aproximadamente a cada dos días y, con la evolución del proceso, el cambio de soluciones se daba en intervalos mayores. Del mismo modo, para las soluciones de  $\text{HCl}$  0,1M el cambio de soluciones se llevaba a cabo cuando se alcanzaban valores de pH próximos a 1,5 para las probetas de cemento Pórtland, y al mismo tiempo se procedía a la sustitución para los conglomerantes activados alcalinamente.

Para la realización del ensayo, las probetas fueron colocadas individualmente en envases plásticos herméticamente tapados, donde el volumen de solución en el que estaba inmersa cada probeta era de 1536mL, es decir, un volumen seis veces superior al volumen ocupado por la probeta (256mL).

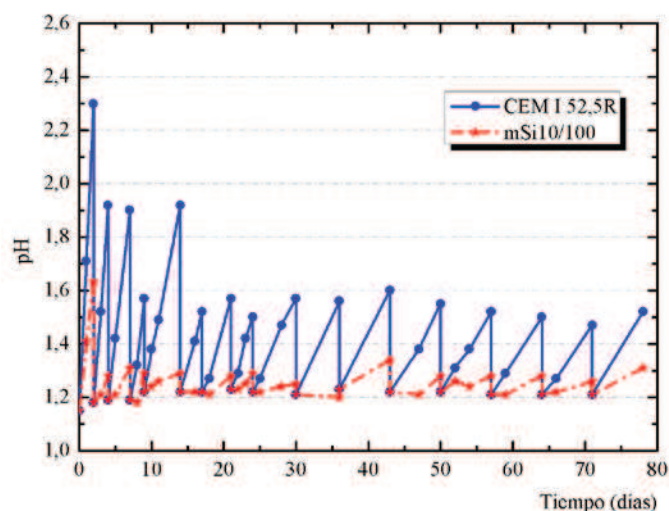
Antes de proceder al inicio del ensayo, los morteros activados alcalinamente fueron curados a 65°C de temperatura durante 3 días. A continuación, fueron inmersos en agua destilada durante 24 horas con el objetivo de garantizar que las probetas estuviesen totalmente saturadas. A modo de comparación, fueron preparados morteros de cemento Pórtland con la misma relación agua/conglomerante utilizada para los conglomerantes activados alcalinamente (agua/conglomerante = 0,45). Estos morteros de cemento fueron curados durante 28 días a 20°C con humedad relativa del 100%, y posteriormente al proceso de curado, se llevó a cabo el inicio del ensayo.

Además de las soluciones ácidas, fueron sumergidas probetas de ambos tipos en envases plásticos con agua desionizada, a fin de tener una referencia sobre el comportamiento de dichos materiales en ambientes no agresivos. Asimismo, una serie de probetas fue ensayada a flexión y a compresión antes del inicio del ensayo para tener un valor de referencia previo a los ataques ácidos.

### 12.3.1. ATAQUE CON SOLUCIONES DE HCl

Según la bibliografía [11], las soluciones de HCl son altamente corrosivas para los conglomerantes a base de cemento Pórtland. Eso se debe al hecho de que el cemento hidratado presenta un carácter alcalino, generado principalmente por la portlandita formada en la hidratación del cemento, que reacciona con las soluciones ácidas formando sales solubles (cloruro cálcico) y agua.

Los resultados encontrados en la bibliografía hasta el presente momento muestran que los conglomerantes activados alcalinamente presentan un buen comportamiento frente a ataques de tipo ácidos [10,14,15]. Sin embargo, existe una gran preocupación sobre el comportamiento de los conglomerantes basados en VCAS, debido a que los productos formados durante el proceso de geopolimerización presentan calcio su composición (geles de tipo (C,N)-A-S-H). En la Figura 12.7 se muestran los cambios en los valores de pH de las soluciones ácidas utilizadas en el ensayo de durabilidad para los conglomerantes activados alcalinamente así como para los morteros de cemento Pórtland.



**Figura 12.7. Valores de pH de las soluciones de HCl en contacto con las probetas.**

Como se puede observar, los valores de pH alcanzados por las probetas de cemento Pórtland son muy superiores a los alcanzados por los conglomerantes activados alcalinamente. Eso indica que las probetas de cemento son más susceptibles a los ataques de las soluciones de HCl que los conglomerantes activados alcalinamente, y por ello consumen una mayor cantidad de protones. En general, el máximo valor de pH alcanzado en las soluciones que contienen las probetas de cemento presenta un pH igual a 1,6, mientras que las soluciones con los conglomerantes activados alcalinamente alcanzan valores máximos de pH de 1,25.

También es posible observar, que en los primeros días de ensayo, se detecta un mayor aumento en los valores de pH y, a medida que avanza en tiempo de ensayo, estos valores tienden a disminuir. Eso indica que el avance de la reacción es mayor para edades más tempranas, lo que puede ser justificado por la dificultad de acceso de los ácidos hacia los constituyentes del cemento debido a la formación de una capa de productos de reacción (por ejemplo, sal de Friedel) y la difusión del ácido dentro de la matriz porosa del conglomerante.

Cuando se analizan las variaciones de masa presentadas por las probetas, se puede observar una correlación directa con los valores de pH (ver Figura 12.8). Es decir, para los conglomerantes de cemento Pórtland se observa una mayor pérdida de masa que para los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Este hecho muestra que dicho material es más resistente a la acción del HCl que los conglomerantes con cemento Pórtland.

A modo de ejemplo se observa que para las probetas de cemento se observan pérdidas de masa alrededor del 13%: en contrapartida, los conglomerantes activados alcalinamente presentan pérdidas de masa solamente de 3%. En la Figura 12.9 se muestran imágenes de las probetas después del quinto test (70 días).

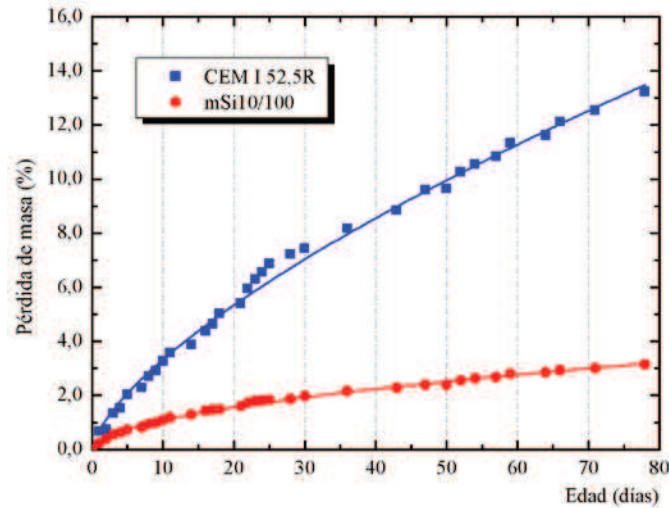


Figura 12.8. Pérdidas de masa (%) para los conglomerantes estudiados.

A partir de los datos obtenidos fue realizado un ajuste matemático (línea continua) para la pérdida de masa en función del tiempo. La ecuación que mejor describe dicho comportamiento es:

$$y = a \cdot x^b \quad (I)$$

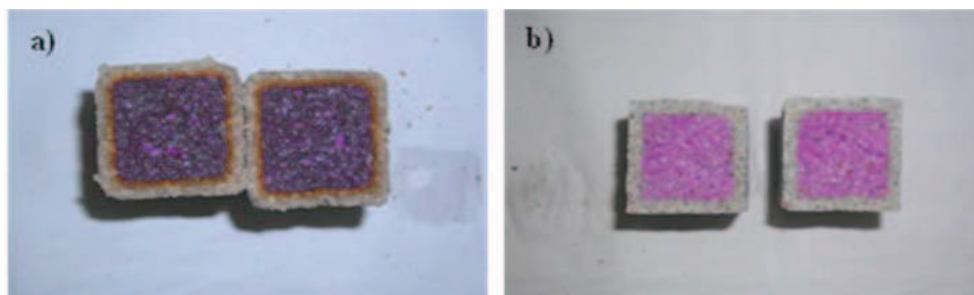
Donde “*a* y *b*” son constantes que dependen del material estudiado y “*x*” es la variable tiempo.

En la Tabla 12.2 se puede apreciar los valores de las constantes de dicha ecuación así como el valor de  $R^2$ . Los valores de  $R^2$  son cercanos a la unidad indicando que la ecuación se ajusta perfectamente a los datos obtenidos en el trabajo experimental.

Tabla 12.2. Parámetros de ajuste para la determinación de la pérdida de masa (%).

	a	b	$R^2$
CEM I 52,5R	0,6940	0,6809	0,99
mSi10/100	0,3256	0,5224	0,99

Por otra parte, se puede apreciar que las probetas fueron reveladas con fenolftaleína evidenciando el frente de ataque. Para el caso del conglomerante mSi10/100 (ver Figura 12.9b) se observa un frente de ataque uniforme en la probeta alcanzando un avance de aproximadamente 5-6mm.



**Figura 12.9. Imágenes de las probetas atacadas con soluciones de HCl después del 5 test: a) CEM I 52,5R; b) mSi10/100.**

Por el contrario, la probeta a base de cemento Pórtland también presenta un frente de ataque muy bien definido, pudiéndose incluso observar una línea de color marrón alrededor de la matriz no atacada. Ese color es indicativo de la presencia de óxidos de hierro presentes en el cemento.

Cabe mencionar que la probeta de cemento Pórtland presenta una reducción en su sección transversal causada por la corrosión de la matriz cementante. En este sentido, la medida del avance del frente de ataque fue realizada restando la parte no atacada del total de la sección transversal (40mm).

Además de las diferencias significativas en las pérdidas de masa y en los valores de pH de las disoluciones en contacto, se puede observar que las propiedades mecánicas también se ven influenciadas por los ataques ácidos. En la Tabla 12.3 se muestran los valores de resistencia mecánica para los morteros sometidos al ataque de HCl. Cabe mencionar que los ensayos de resistencia mecánica fueron realizados cada 2 semanas (se han realizado 5 tests, lo que significa que el ensayo se ha prolongado durante 10 semanas). Asimismo, se presenta el grado de avance del ataque en las probetas, determinado con el revelado con fenolftaleína, para cada test realizado.



Como se puede observar en la Tabla 12.3, a medida que el ensayo de durabilidad avanza, las propiedades mecánicas de los conglomerantes disminuyen. El avance de la reacción es prácticamente igual para los dos tipos de conglomerantes analizados de acuerdo con el frente de ataque (ver Tabla 12.3). Cabe mencionar que las probetas a base de cemento Pórtland presentaron una reducción en su sección debido a la destrucción de la matriz cementante.

**Tabla 12.3. Propiedades mecánicas de los conglomerantes sometidos al ataque de HCl 0,1M, y grado de avance del ataque.**

	CEM I 52,5R			mSi10/100		
	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	avance (mm)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	avance (mm)
<b>Inicio</b>	8,93	56,61	-	9,15	71,56	-
<b>1 test</b>	6,81	38,43	3-4	6,87	61,24	2-3
<b>2 test</b>	5,68	25,04	3-4	4,95	59,72	2-3
<b>3 test</b>	4,95	17,61	4-5	5,88	59,11	3-4
<b>4 test</b>	4,46	18,53	4-5	4,85	53,75	5-6
<b>5 test</b>	3,43	12,86	7-8	3,72	41,50	5-6

En líneas generales, se puede afirmar que a medida que se aumenta el tiempo de ensayo, disminuyen las propiedades mecánicas de los conglomerantes analizados. En la Figura 12.10 se puede apreciar la variación porcentual (%) ( $R_i/R_0 \cdot 100$ ) de la resistencia a compresión para los distintos tiempos de ensayo.

Como era de esperar, los conglomerantes a base de cemento presentan una gran susceptibilidad al ataque de HCl. Después de 2 semanas inmersos en HCl 0,1M los morteros de cemento presentan un 33% menos de resistencia, alcanzando pérdidas de resistencia de aproximadamente el 80% después de los 10 semanas de ensayo.

Asimismo, se observa que el comportamiento mecánico de los conglomerantes activados alcalinamente es muy superior al presentando por los conglomerantes a base de cemento. Después de 10 semanas de ensayo, la resistencia de los conglomerantes activados alcalinamente es prácticamente un 40% menor que su resistencia antes del inicio del ensayo.

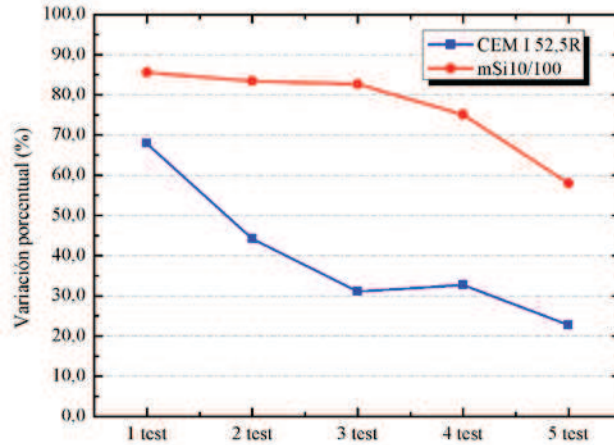


Figura 12.10. Variación porcentual de la resistencia a compresión de los morteros sometidos al ataque de HCl.

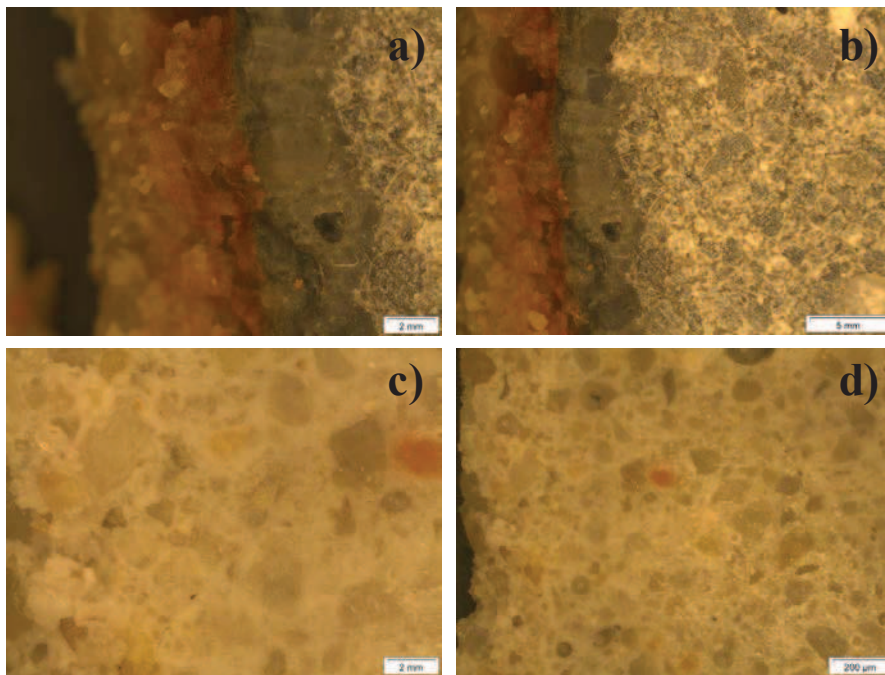


Figura 12.11. Avance del ataque por HCl para las distintas probetas analizadas después de 75 días de ensayo: (a y b) morteros de cemento Pórtland; (c y d) mSi10/100.

En la Figura 12.11 se pueden apreciar algunas imágenes, obtenidas por microscopio óptico de las probetas atacadas con soluciones de HCl. En la Figura 12.11a y en la Figura 12.11b se puede observar el avance de la reacción en los morteros de cemento Pórtland. Se aprecia claramente el deterioro de la matriz conglomerante. En el borde de las probetas prácticamente no se observa la presencia de cemento. La coloración amarillo oscuro es un indicativo de la presencia de óxidos/hidróxidos de hierro adheridos a las partículas de árido.

Por otro lado, los morteros activados alcalinamente presentan una microestructura bastante compacta, no siendo posible identificar con claridad el avance del frente de la reacción.

### 12.3.2. ATAQUE CON SOLUCIONES DE $\text{NH}_4\text{Cl}$

El ataque con soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a matrices a base de cemento Pórtland es bastante agresivo debido principalmente al elevado poder lixivante de esta solución. En este caso se tomó como referencia el  $\text{pH}=8$  en las soluciones en contacto con las probetas de cemento portland, como criterio de cambio de la solución agresiva. A esas mismas edades, se sustituyó también la solución en contacto con el mortero de activación alcalina.

En la Figura 12.12 se puede apreciar los valores de  $\text{pH}$  para las soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en contacto con los morteros. Se observa que las soluciones que contienen probetas activadas alcalinamente presentan una ligera variación en los valores de  $\text{pH}$  que las soluciones que contienen los morteros de cemento. Asimismo, se advierte que los cambios de solución se alargan en tiempo a medida que transcurre el ensayo.

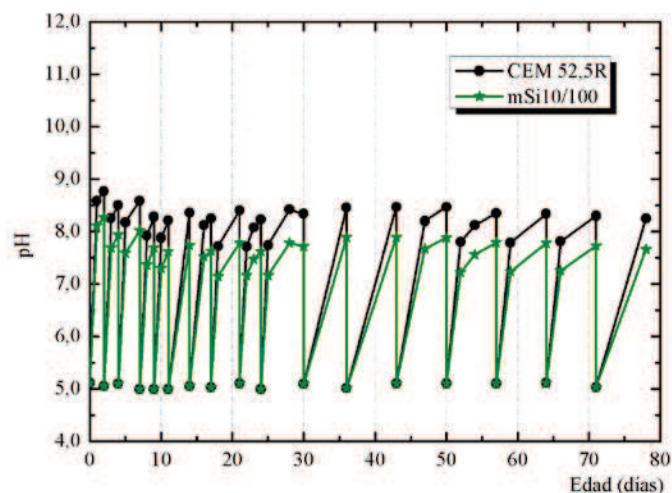


Figura 12.12. Valores de pH de las soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en contacto con las probetas de mortero.

Las variaciones de masa debido al ataque de las soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,0M pueden ser observadas en la Figura 12.13. Para los conglomerantes activados alcalinamente se observan variaciones de masa inferiores al 2,0%.

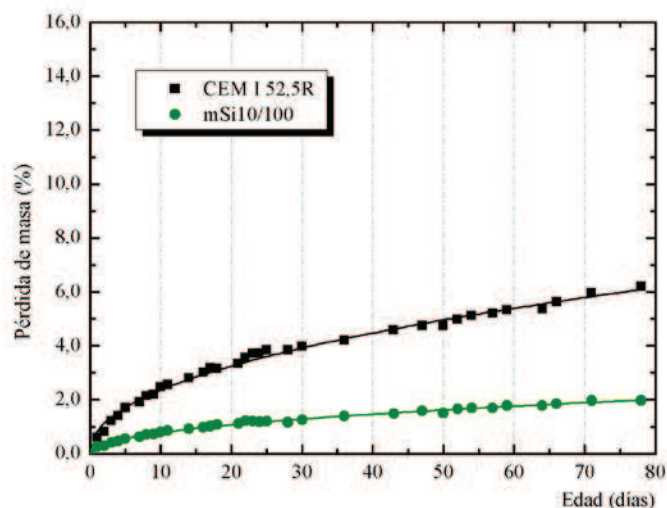


Figura 12.13. Pérdida de masa para los morteros debido al ataque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

No obstante, para los morteros a base de cemento se pueden alcanzar variaciones de masa superiores al 6,0%. Comparando las pérdidas de masa alcanzadas para los conglomerantes atacados con HCl, se puede observar que para el caso del ataque con NH<sub>4</sub>Cl las pérdidas de masa son bastante inferiores a las observadas en el estudio anterior. A partir de los datos de pérdida de masa (%) obtenidos en el ensayo con ataque de NH<sub>4</sub>Cl, se ha realizado un ajuste matemático similar al presentado para las muestras atacadas con HCl.

**Tabla 12.4. Parámetros de ajuste para la determinación de la pérdida de masa (%).**

	a	b	R <sup>2</sup>
<b>CEM I 52,5R</b>	0,8148	0,4616	0,99
<b>mSi10/100</b>	0,2698	0,4576	0,99

Las diferencias observadas en la pérdida de masa también se ven reflejadas en las propiedades mecánicas de dichos conglomerantes. Los valores de resistencia para los distintos test (1 test cada 2 semanas) de NH<sub>4</sub>Cl son mostrados en la Tabla 12.5.

**Tabla 12.5. Propiedades mecánicas de los conglomerantes sometidos al ataque de NH<sub>4</sub>Cl 1,0M.**

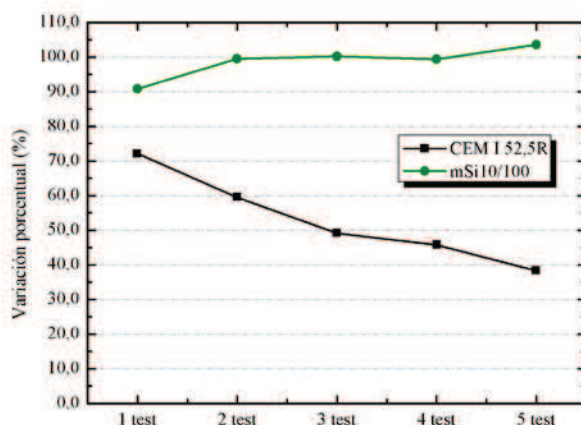
	CEM I 52,5R			mSi10/100		
	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	avance (mm)	R <sub>f</sub> (MPa)	R <sub>c</sub> (MPa)	avance (mm)
<b>Inicio</b>	8,93	56,61	-	9,15	71,56	-
<b>1 test</b>	5,59	40,81	2-3	8,25	64,93	5-6
<b>2 test</b>	6,08	33,69	4-5	7,67	71,20	7-8
<b>3 test</b>	4,17	27,79	5-6	8,09	71,66	8-9
<b>4 test</b>	3,92	25,88	6-7	6,47	71,05	10-11
<b>5 test</b>	3,72	21,67	6-7	5,83	74,11	11-12

Los morteros de cemento Pórtland presentan pérdidas de resistencia significativas a medida que avanza el ensayo. Destacar que la resistencia

final del mortero es de solamente de 21,7MPa, cuando inicialmente su valor era de 56,6MPa.

Sin embargo, los conglomerantes activados alcalinamente presentan un comportamiento muy diferente, ya que no se observan pérdidas de resistencia a compresión a lo largo del ensayo, demostrando la gran estabilidad del conglomerante frente el ataque de soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

En la Figura 12.14 se pueden apreciar las variaciones porcentuales de las resistencias respecto a la resistencia del mortero antes del ataque ácido. Se observa que los morteros de cemento presentan una reducción de hasta un 60% de su resistencia. No obstante, los conglomerantes activados alcalinamente no muestran pérdidas de resistencia debido a la acción del  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Figura 12.14. Variación porcentual (%) de la resistencia a compresión para los morteros sometidos al ataque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

Sin embargo, centrando la atención en el frente de ataque (ver Tabla 12.5), el mortero activado alcalinamente presenta un frente muy superior al mortero de cemento. Eso genera una cierta preocupación en lo que se refiere a la utilización de este tipo de conglomerante en la preparación de morteros y hormigones armados. Probablemente, el agente ácido puede penetrar fácilmente en los materiales activados alcalinamente, neutralizando la matriz, aunque parece que no existe un ataque a la estabilidad mecánica de la misma, dado que la resistencia a compresión apenas se ve afectada. Esta

penetración del frente en morteros activados alcalinamente puede explicar las pérdidas de resistencia a flexión observadas.

En la Figura 12.15 se pueden apreciar algunas micrografías de los conglomerantes no sometidos a ataques ácidos. La Figura 12.15a y Figura 12.15b muestran imágenes de la matriz del conglomerante activado alcalinamente basado en VCAS. Se observa una matriz densa y poco porosa, pudiéndose incluso observar la presencia de partículas de VCAS parcialmente reaccionadas. Por otro lado, en la Figura 12.15c y Figura 12.15d se muestran la matriz del mortero de cemento Pórtland. Se puede apreciar que la matriz está formada por productos amorfos de tipo CSH.

Después de ser atacadas en solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se pueden detectar cambios en la matriz de los conglomerantes, principalmente en los morteros a base de cemento Pórtland.

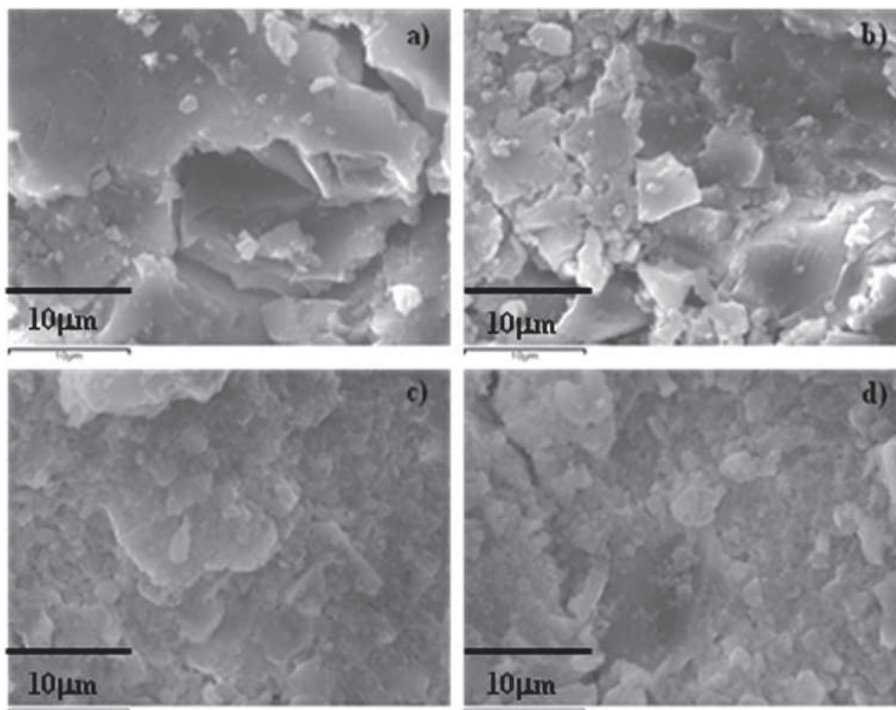
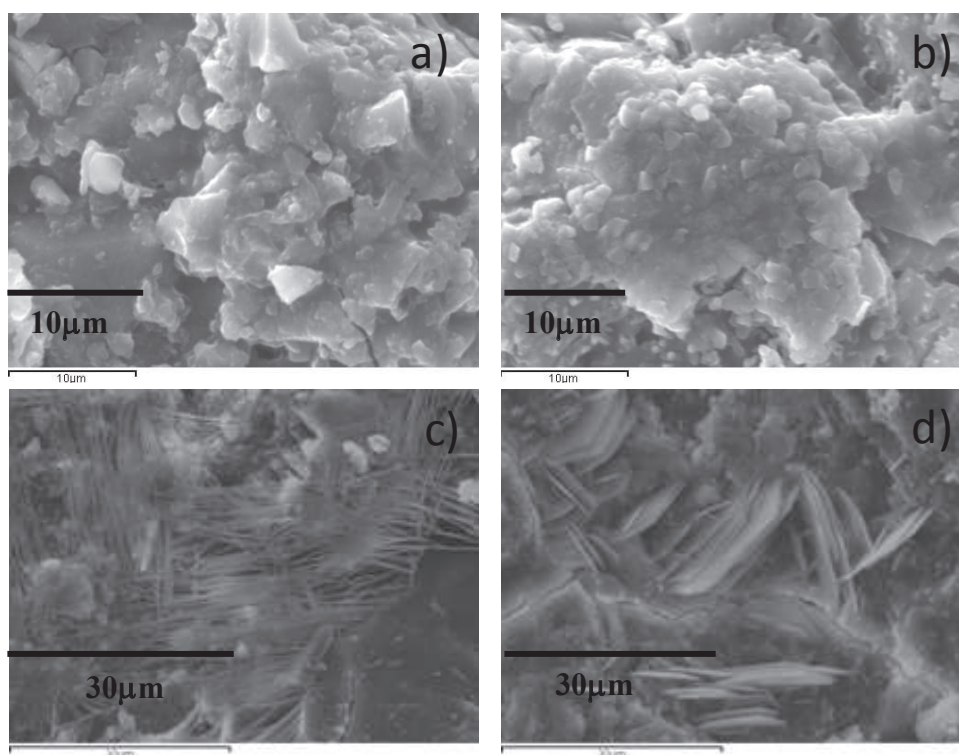


Figura 12.15. Micrografías de los morteros inmersos en agua desionizada: a;b) mSi10/100; c;d) cemento Pórtland.

En la Figura 12.16 se pueden observar algunas micrografías de los morteros atacados con soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La Figura 12.16a y Figura 12.16b presentan la imagen de la matriz del conglomerante activada alcalinamente. Se puede apreciar que la matriz conglomerante permanece prácticamente inalterada después del ataque si se compara con el mortero sin atacar.

No obstante, en las Figura 12.16c y Figura 12.16d se puede observar la formación de estructuras cristalinas en la matriz cementante del mortero a base de cemento Pórtland. Estos cristales fueron caracterizados como sales cálcicas del tipo sal de Friedel.



**Figura 12.16. Micrografías de los morteros atacados con soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : a;b) mSi10/100; c;d) cemento Pórtland.**



#### 12.4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado que los morteros de activación alcalina sufren retracción después del proceso de geopolimerización, además de una retracción adicional por evaporación de agua cuando se someten a un ambiente con baja humedad. La retracción de los conglomerantes activados alcalinamente debe ser tenida en cuenta y necesita ser estudiada con mayor profundidad puesto que puede alcanzar valores bastante elevados. Estos valores son próximos a los alcanzados por las escorias activadas alcalinamente y muy inferiores a los valores de retracción obtenidos por los conglomerantes basados en MK que pueden alcanzar hasta 9% de retracción.

Se ha observado que los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS tienen una resistencia al ataque con HCl muy superior a la observada por morteros de cemento portland. Dichos morteros presentan pérdidas de resistencia mecánica y de masa muy bajas.

Los morteros de activación alcalina expuestos a ambiente de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mantienen prácticamente constante su resistencia a compresión lo largo de todo el tiempo de ensayo. El efecto lixiviante del cloruro amónico no tiene consecuencias significativas con respecto a la resistencia de la matriz. Sin embargo, sí se ha detectado un importante avance de la neutralización, superior incluso a la encontrada en los morteros de cemento portland. Este comportamiento debe ser tenido en cuenta en el caso de aplicación en hormigones armados.

#### 12.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Lloyd, The durability of inorganic polymer cements., Doctoral thesis, University of Melbourne, 2008.
- [2] E. Najafi Kani, A. Allahverdi, J.L. Provis, Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan, Cement and Concrete Composites. 34 (2012) 25-33.

- [3] W. Aperador, R. Mejía de Gutiérrez, D.M. Bastidas, Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2027–2033.
- [4] S. Al-Otaibi, Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass, *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 2059–2067.
- [5] M. Palacios, F. Puertas, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 3211–3221.
- [6] M. Palacios, F. Puertas, Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes, *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 691–702.
- [7] C. Kuenzel, C. R. Cheeseman, L. Vandeperre, S. Donatello, A.R. Boccaccini, Drying shrinkage in metakaolin based geopolymers mortars, en: 31st Cement and Concrete Science Conference, London, 2011.
- [8] V.F.F. Barbosa, Síntese e caracterização de polissialatos., Tese de doutorado, Instituto militar de engenharia - IME, 1999.
- [9] V. Pavlík, Effect of carbonates on the corrosion rate of cement mortars in nitric acid, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 481–489.
- [10] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding, Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?, *Construction and Building Materials*. 30 (2012) 400–405.
- [11] I.C. Girbés, Evaluación del uso de subproductos industriales de carácter puzolánico en conglomerantes de cemento Pórtland. Influencia de su utilización sobre la durabilidad de los materiales., Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2004.

- [12] UNE - 80112, Métodos de ensayos de cementos - Ensayos físicos: Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua, (1989).
- [13] UNE - 80113, Métodos de ensayos de cementos - Ensayos físicos Determinación de la expansión en autoclave, (1986).
- [14] A.T. Pinto, Sistemas ligantes obtenido por activação alcalina do metacaulino., tese de doutorado, 2004.
- [15] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, Cement and Concrete Research. 29 (1999) 997–1004.



## **Capítulo XIII – Conclusiones y consideraciones finales**





### 13. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

En el presente *Capítulo* se presentan las consideraciones y conclusiones finales obtenidas sobre la producción y caracterización de materiales cementantes a partir del VCAS. Asimismo, son señaladas las principales contribuciones proporcionadas por este trabajo de investigación al ámbito científico. Finalmente, son presentadas algunas propuestas para la continuación de los estudios sobre el tema abordado.

#### 13.1. CONCLUSIONES FINALES

El estudio realizado sobre la producción y caracterización de conglomerantes a partir del VCAS fue realizado de forma metódica siendo posible obtener respuestas para los objetivos planteados en la presente *Tesis Doctoral*.

La reactividad puzolánica del VCAS fue analizada a través del análisis termogravimétrico, y además, por medio de un nuevo método basado en la monitorización de las medidas de pH y de conductividad eléctrica. A partir de la termogravimetría fue observado que el VCAS es una puzolana reactiva que, además de contribuir con la formación de nuevos productos hidratados, proporciona un incremento en la velocidad de hidratación del cemento.

La fijación de cal fue determinada tanto para pastas de cal/VCAS como para pastas de cemento/VCAS. Los resultados mostraron que la actividad puzolánica del VCAS se ve potenciada a largas edades de curado, alcanzando fijaciones de cal de aproximadamente el 80% en pastas de cal con relación 1:1 a los 91 días de curado. Asimismo, para las pastas de cemento Pórtland se obtuvieron valores de fijación de alrededor del 25% para las pastas curadas a 91 días.

El nuevo método creado para determinar la reactividad puzolánica de las adiciones minerales presentó resultados muy satisfactorios e interesantes. La monitorización de suspensiones de cal/puzolana, a través de medidas de pH y conductividad eléctrica durante 7 días de ensayo, permitió identificar y diferenciar la reactividad de diversos materiales. Se propuso como parámetro de medida el tiempo de insaturación, el cual fue determinado para una pérdida de conductividad del 30% ( $L_c=30\%$ ). Sin embargo, para materiales que presentan su reactividad a largas edades de curado, como es el caso del VCAS, el método no presentó resultados totalmente satisfactorios.

En los estudios sobre la producción de conglomerantes a base de cemento Pórtland, se ha observado que el uso del VCAS proporciona una mejora en la trabajabilidad de los morteros en estado fresco. La utilización del VCAS en la preparación de morteros disminuye significativamente la porosidad del conglomerante, contribuyendo con la formación de una matriz más densa y compacta, y por lo tanto, genera una matriz más resistente del punto de vista mecánico y con menos problemas de durabilidad. La reducción en el tamaño de los poros es debido a la sinergia entre los efectos físicos y químicos, proporcionados por el uso del VCAS en conglomerantes a base de cemento Pórtland. Se puede afirmar que el porcentaje óptimo de sustitución de cemento por VCAS está comprendido entre el 10% y el 20%.

Con relación a la utilización del VCAS como fuente de aluminosilicato en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente se puede mencionar que dicho material presenta perspectivas futuras muy interesantes para su aplicación en este campo de investigación y aplicación. En este sentido, cabe destacar:

Las condiciones de curado y el tipo y concentración del activador alcalino juegan un papel muy importante en las propiedades mecánicas de los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS. Fue posible producir conglomerantes con buenas resistencias mecánicas utilizando como solución, solamente hidróxidos alcalinos (NaOH o KOH). Cuando se prepararon soluciones con silicato de sodio, se observó un incremento significativo en las propiedades mecánicas, principalmente a cortos tiempos de curado.



Haciéndose uso de las condiciones óptimas de curado, se ha podido producir conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS de elevadas resistencias mecánicas, con valores de casi 130MPa de resistencia a compresión, a los 3 días de curado a 65°C (condiciones ideales de curado).

Asimismo, se ha logrado producir conglomerantes activados alcalinamente curados a temperatura ambiente con resistencias mecánicas bastante elevadas. En este sentido cabe mencionar que no todas las dosificaciones estudiadas para preparar este tipo de conglomerantes, presentan la capacidad de fraguar y endurecer a temperatura ambiente. El efecto de la presencia de silicato en el agente activador permite obtener muy buenas resistencias mecánicas en los primeros meses de curado.

La durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente fue estudiada por medidas de retracción y también a través de ataques ácidos (HCl y NH<sub>4</sub>Cl). La retracción es uno de los problemas que presentan los conglomerantes activados alcalinamente ya que son superiores a las alcanzadas por los morteros a base de cemento Pórtland.

En lo que se refiere al ataque ácido, se observó que los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS presentaron un comportamiento muy superior al cemento Pórtland, llegando incluso a no presentar pérdidas de resistencia a compresión cuando eran expuestos a soluciones de NH<sub>4</sub>Cl. Para el caso del ataque con HCl se observó un ligero descenso en las propiedades mecánicas de los morteros activados alcalinamente basados en VCAS, pero un comportamiento mucho mejor si se compara con lo que ocurre con los morteros de cemento Pórtland que pierden más del 70% de su resistencia.

### **13.2. PROPUESTAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

Como se puede constatar, el trabajo desarrollado en la presente *Tesis Doctoral* genera muchas líneas de investigación que pueden y deben ser exploradas en trabajos futuros. Además, solamente el hecho de que este trabajo es pionero en la producción y caracterización de conglomerantes activados alcalinamente dentro del ICITECH – Instituto de Ciencia y

Tecnología del Hormigón, por lo que muchos otros trabajos, que están siendo realizados por el ICITECH, están tomando como referencia, los conocimientos generados en la presente *Tesis Doctoral*.

A continuación se listan algunas de las posibles líneas de investigación que pueden ser desarrolladas para dar continuidad al trabajo:

- Caracterización del comportamiento del VCAS en hormigones a base de cemento Pórtland. Cabe mencionar la posibilidad de producción de hormigones blancos;
- Caracterización de otros materiales a través del nuevo método basado en las medidas de conductividad eléctrica y pH. En este caso, se puede extender el estudio para mezclas de cemento/puzolana;
- En lo que se refiere a los conglomerantes activados alcalinamente basados en VCAS, se puede analizar la utilización de sistemas binarios con ceniza volante o bien con escoria de alto horno.
- También es necesario la realización de estudios para minimizar las retracciones de estos conglomerantes;
- Otros aspectos relacionados con la durabilidad de estos conglomerantes como son la carbonatación y la eflorescencias deben ser investigados;
- Adicionalmente, en el ámbito de la durabilidad, son necesarios estudios paralelos sobre la corrosión de armaduras embebidas en morteros activados con VCAS y estudios de difusión de cloruros;
- La producción de hormigones a partir de estos conglomerantes;
- Estudios frente a las altas temperaturas.

**Anexo I**





## Suspensiones cal:CCA-J

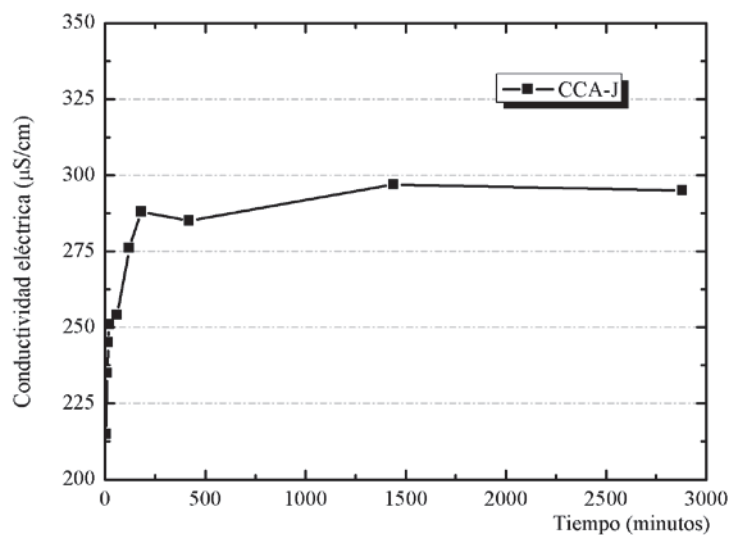


Figura 1. Medida de conductividad eléctrica para la CCA-J.

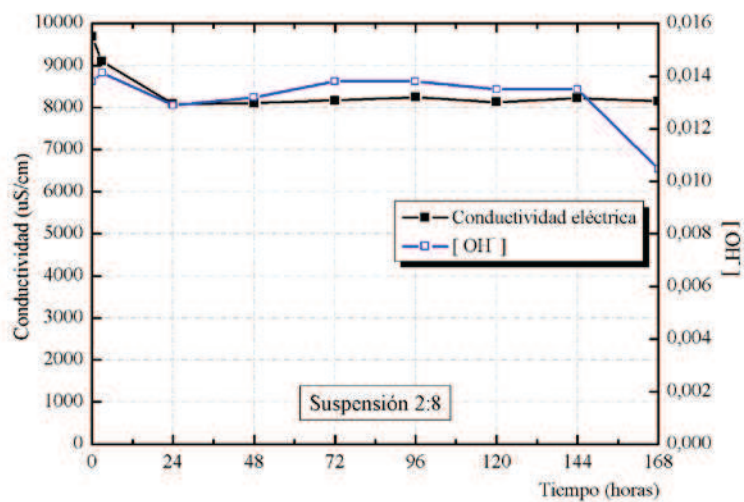


Figura 2. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:CCA-J a 40°C.

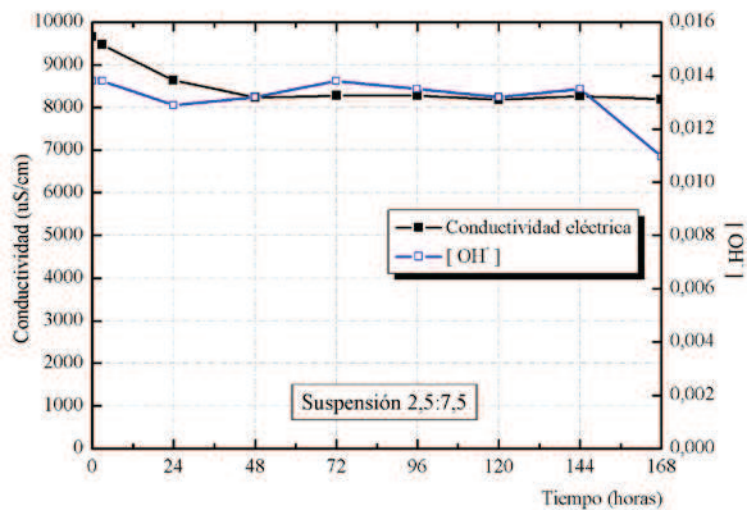


Figura 3. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:CCA-J a 40°C.

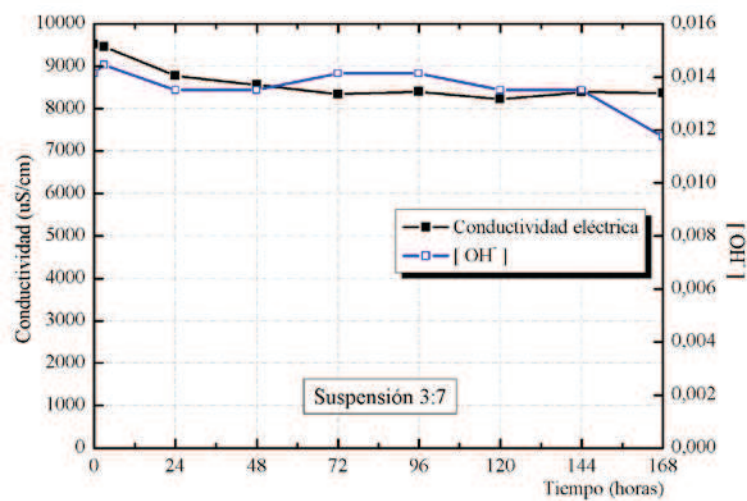


Figura 4. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:CCA-J a 40°C.

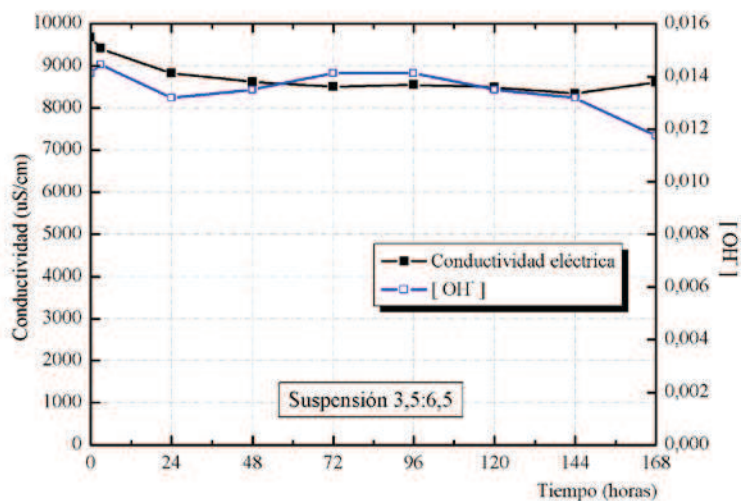


Figura 5. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:CCA-J a 40°C.

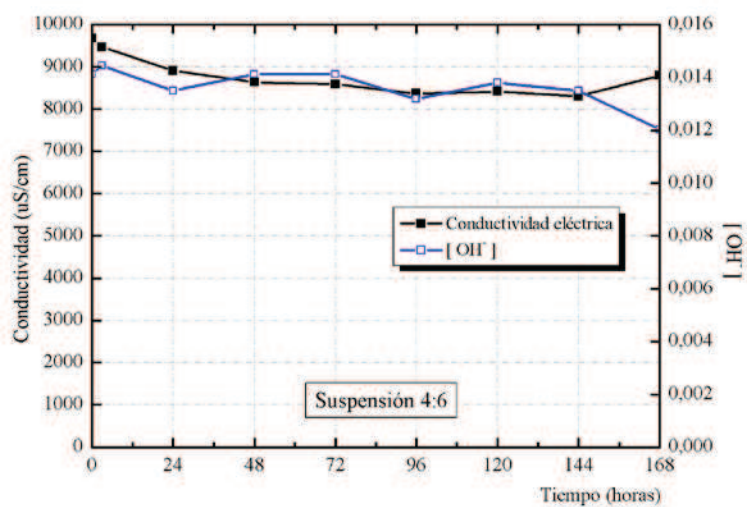


Figura 6. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:CCA-J a 40°C.

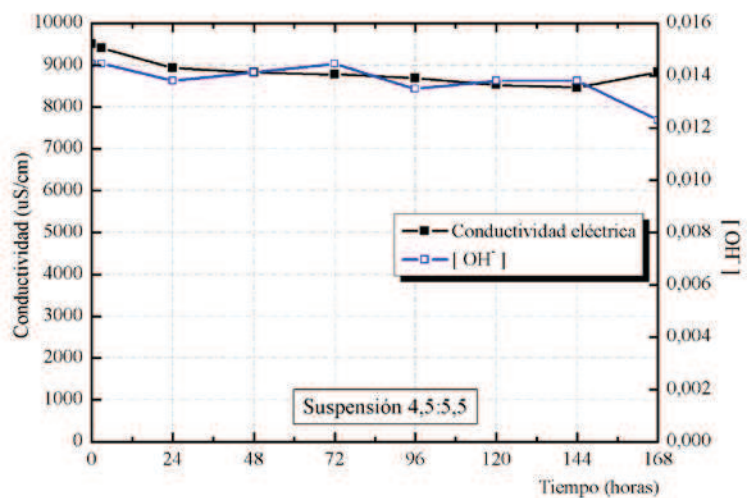


Figura 7. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:CCA-J a 40°C.

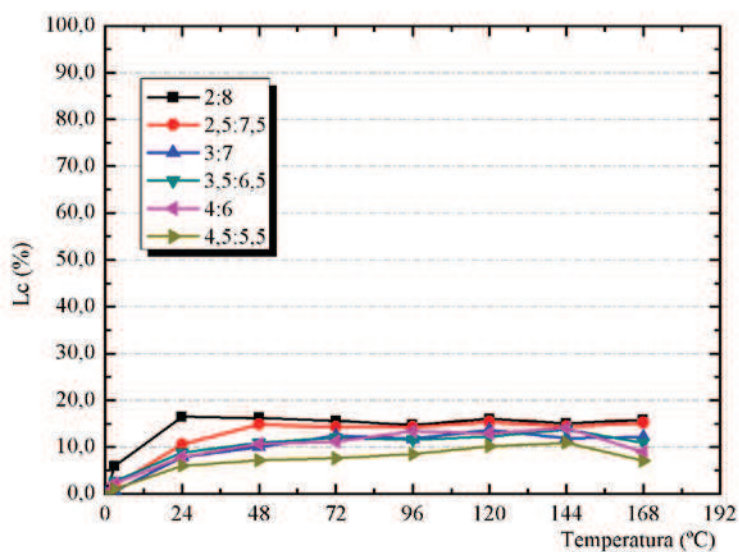
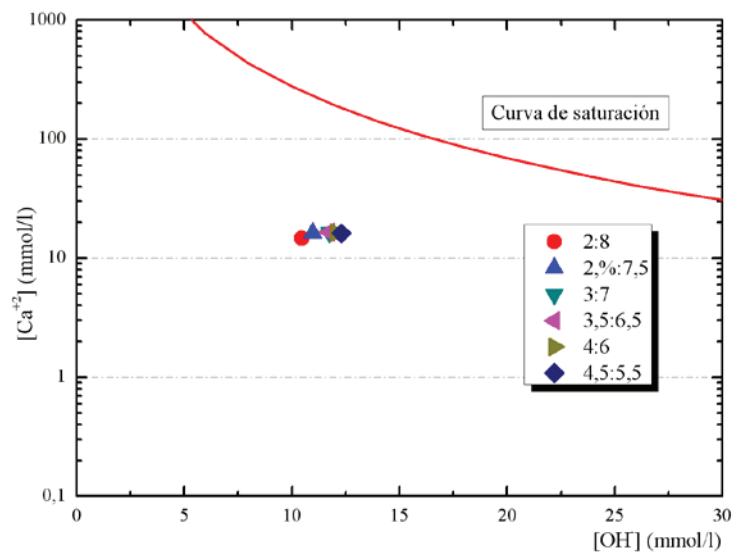


Figura 8. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-J a 40°C.



**Tabla 1. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $40^\circ\text{C}$ .**

40°C	CCA-J		
	[Ca <sup>+2</sup> ] (mmol/l)	[OH <sup>-</sup> ] (mmol/l)	T <sub>insat</sub> (h)
2:8	14,530	10,470	-
2,5:7,5	14,480	10,965	-
3:7	14,65	11,749	-
3,5:6,5	14,58	11,749	-
4:6	14,60	12,022	-
4,5:5,5	14,65	12,303	-



**Figura 9. Diagrama para evaluar la reactividad de la CCA-J a  $40^\circ\text{C}$ .**

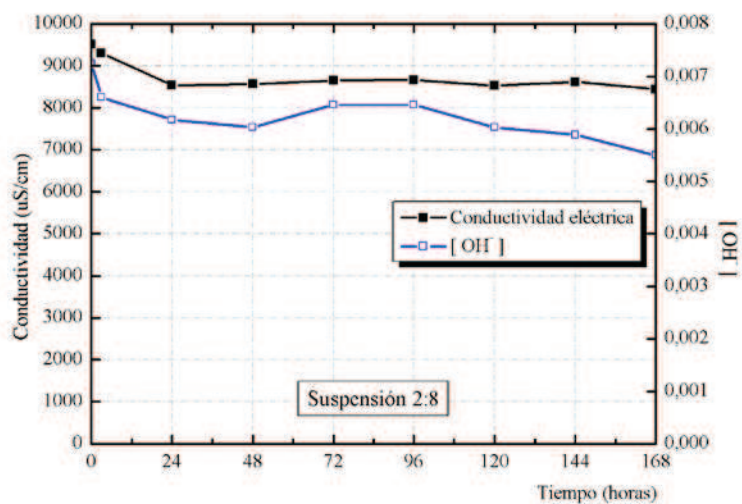


Figura 10. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:CCA-J a 50°C.

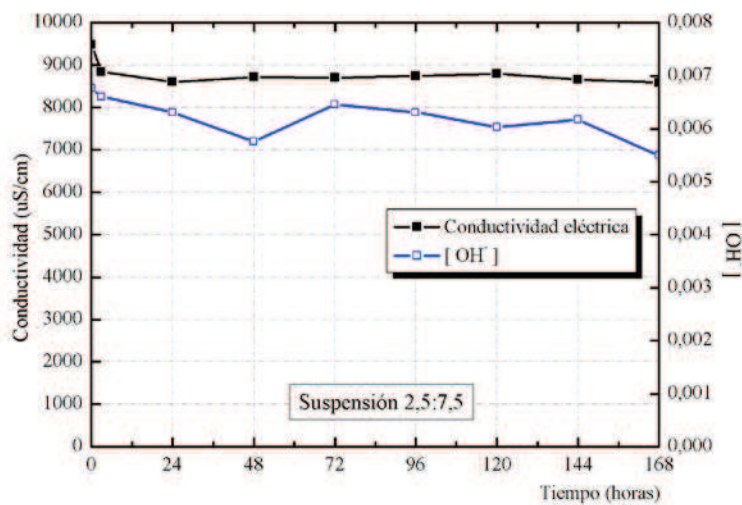


Figura 11. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:CCA-J a 50°C.

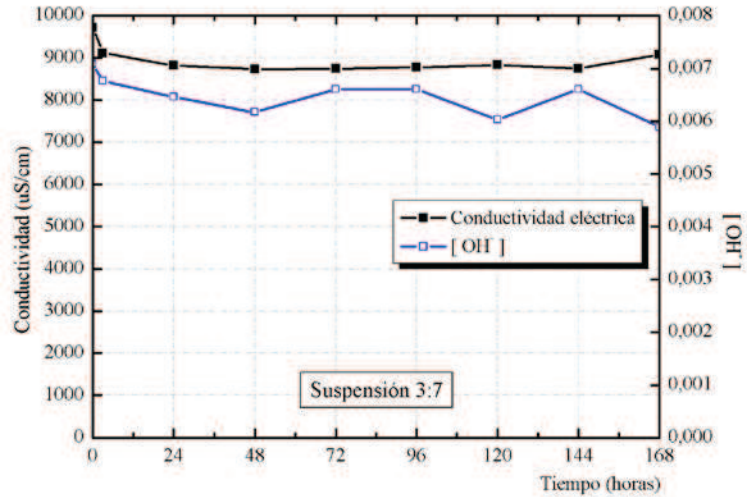


Figura 12. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:CCA-J a 50°C.

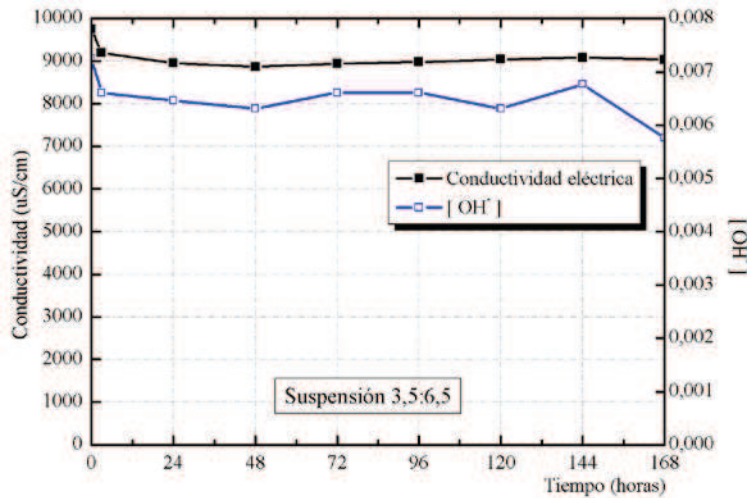


Figura 13. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:CCA-J a 50°C.

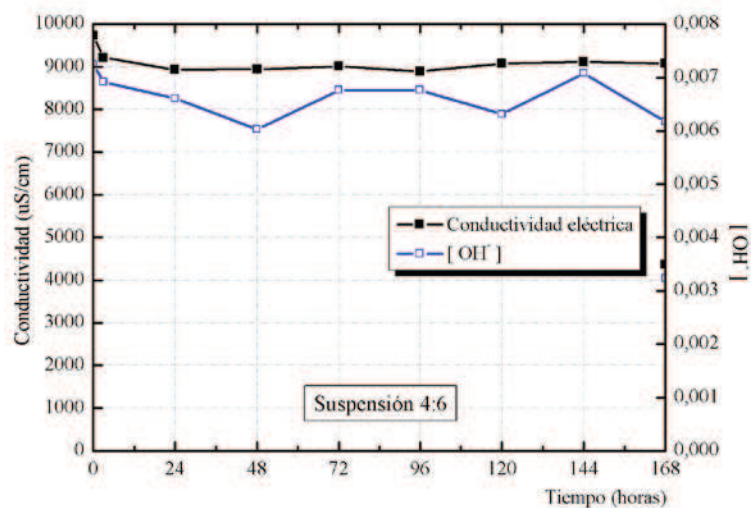


Figura 14. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:CCA-J a 50°C.

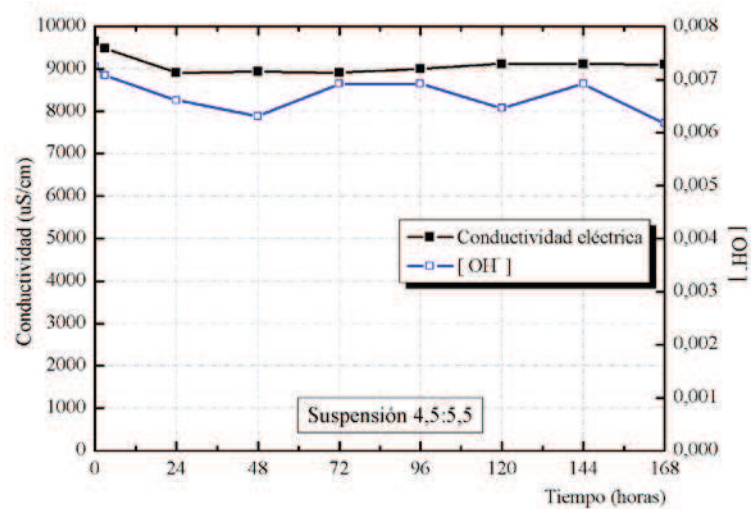


Figura 15. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:CCA-J a 50°C.

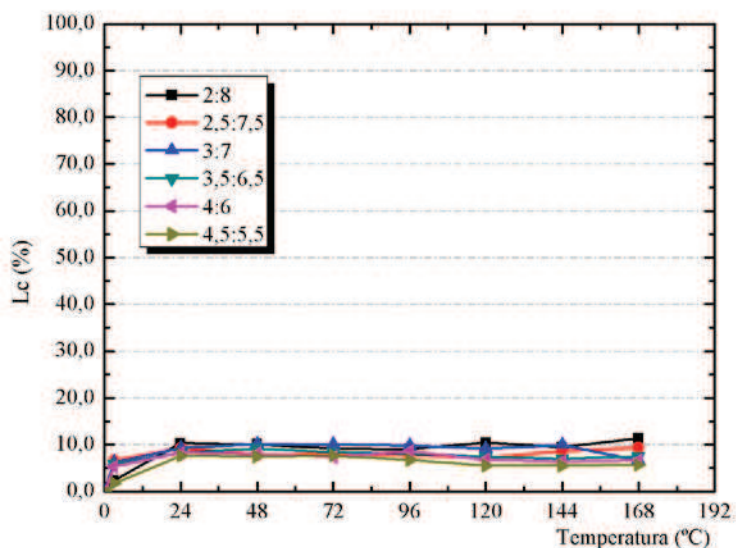


Figura 16. Pérdida de conductividad eléctrica para CCA-J a 50°C.

Tabla 2. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 50°C.

50°C	CCA-J		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	12,350	5,495	-
2,5:7,5	13,200	5,495	-
3:7	13,100	5,888	-
3,5:6,5	13,575	5,754	-
4:6	13,125	6,166	-
4,5:5,5	13,100	6,166	-

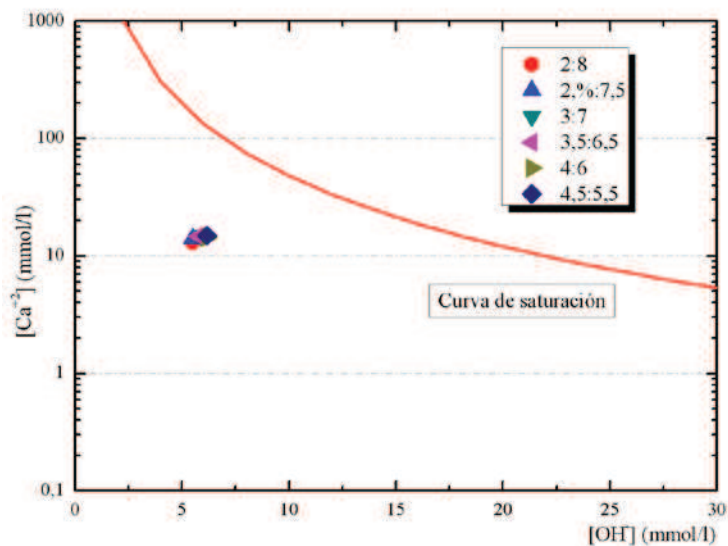


Figura 17. Diagrama para evaluar la reactividad de la CCA-J a 50°C.

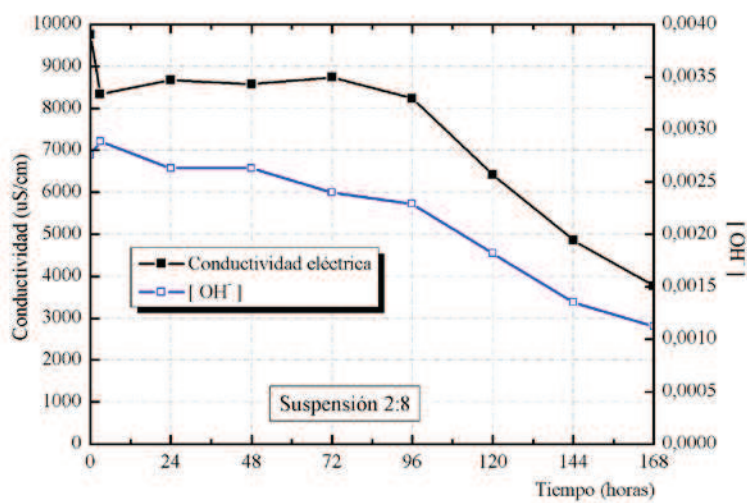


Figura 18. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:CCA-J a 60°C.

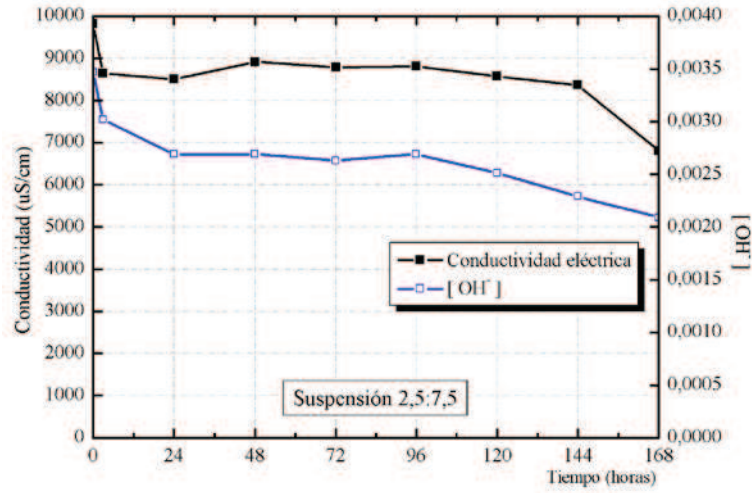


Figura 19. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:CCA-J a 60°C.

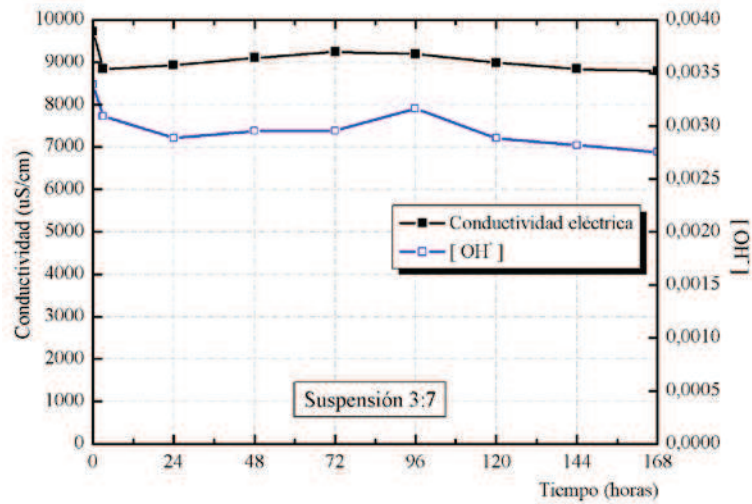


Figura 20. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:CCA-J a 60°C.

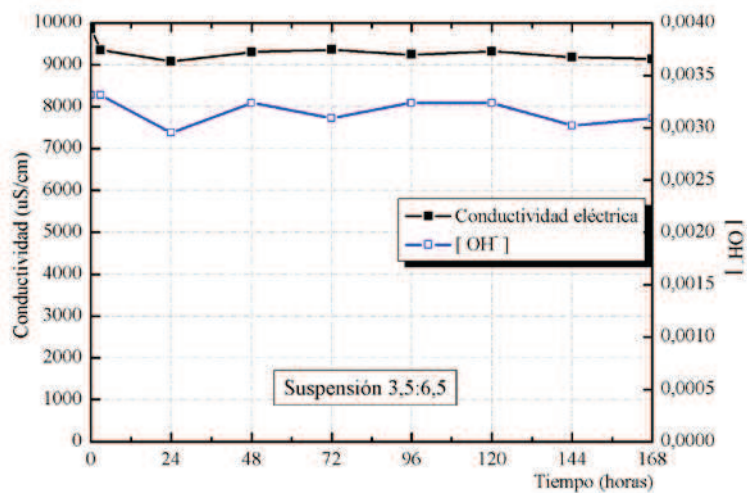


Figura 21. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:CCA-J a 60°C.

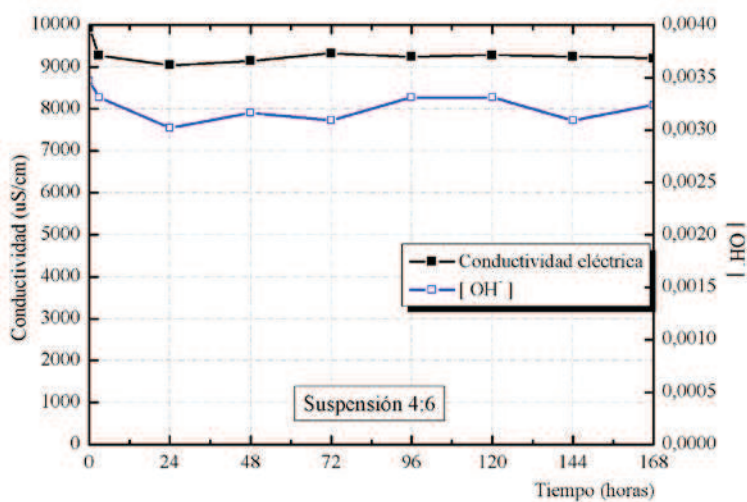


Figura 22. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:CCA-J a 60°C.



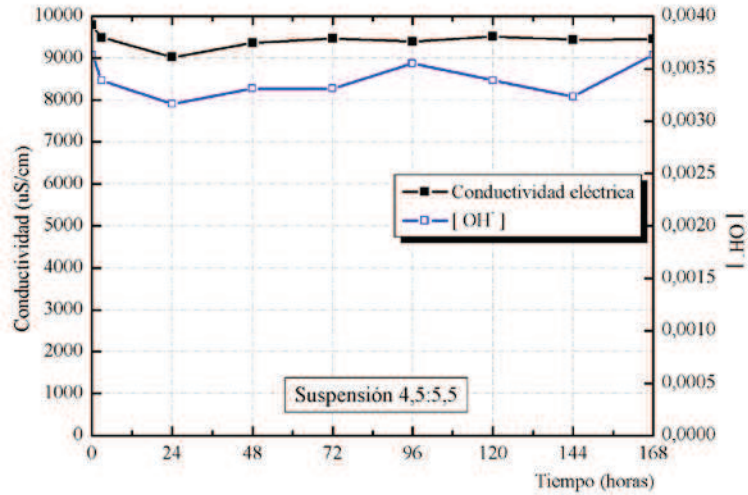


Figura 23. Medida de conductividad elèctrica y pH para suspensi3n 4,5:5,5 cal:CCA-J a 60°C.

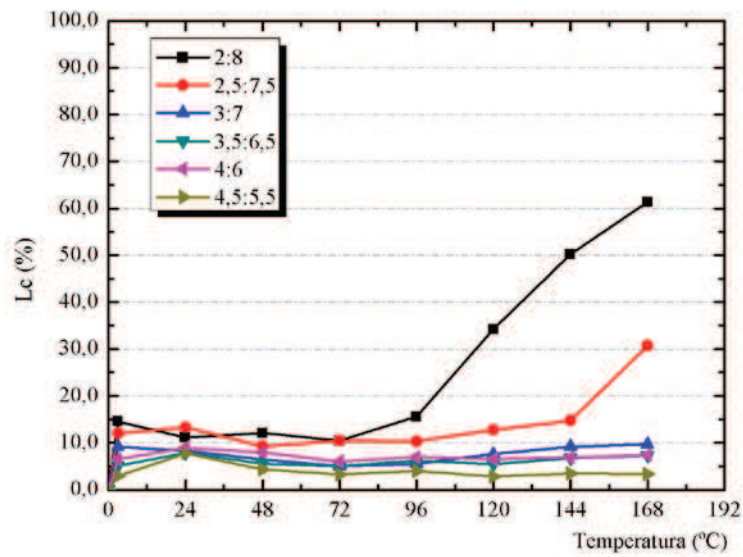
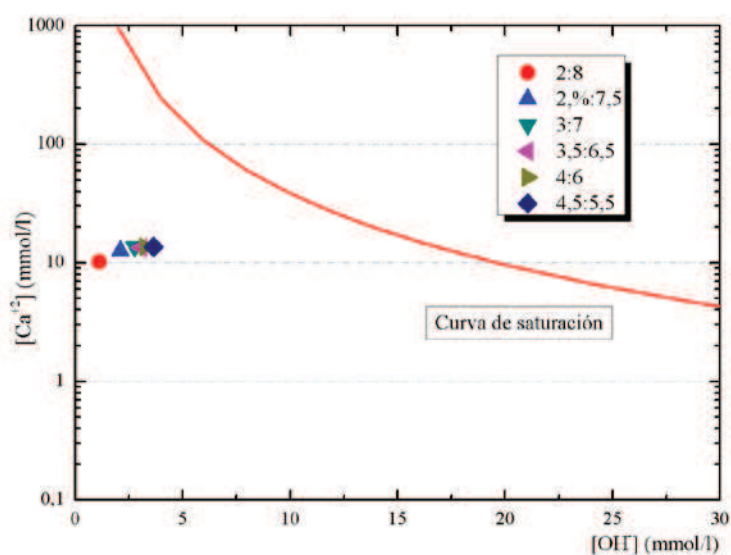


Figura 24. Pèrdida de conductividad elèctrica para CCA-J a 60°C.

**Tabla 3. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 60°C.**

60°C	CCA-J		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	8,940	1,122	114,60
2,5:7,5	10,780	2,089	-
3:7	13,410	2,754	-
3,5:6,5	13,850	3,090	-
4:6	13,810	3,236	-
4,5:5,5	13,780	3,631	-



**Figura 25. Diagrama para evaluar la reactividad de la CCA-J a 60°C.**

## Suspensiones cal:HSD

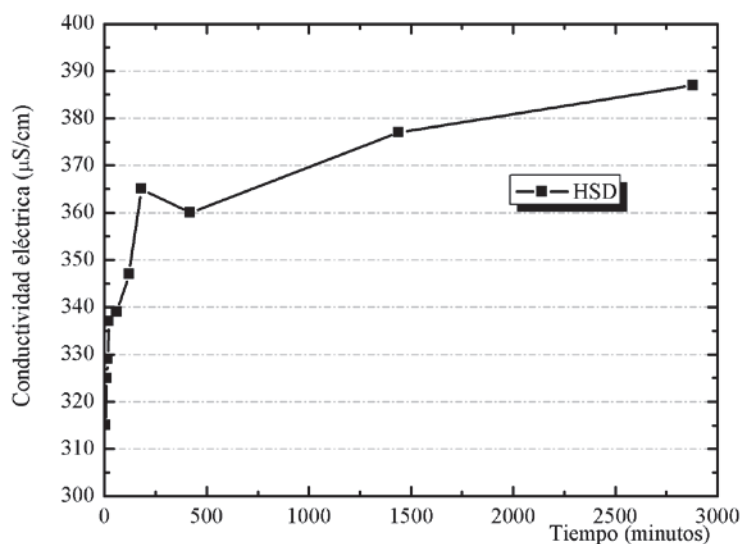


Figura 26. Medida de conductividad eléctrica para la HSD.

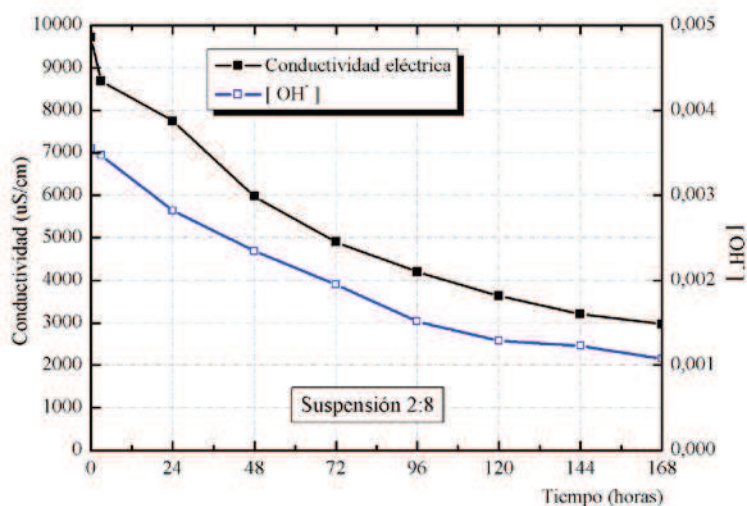


Figura 27. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:HSD a 40°C.

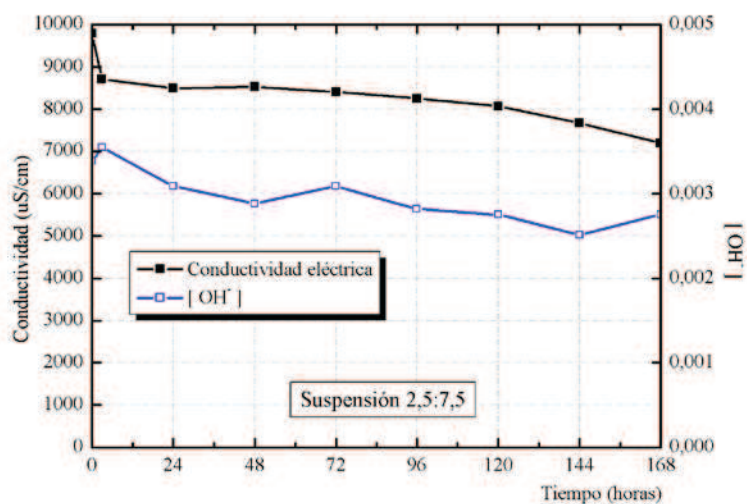


Figura 28. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:HSD a 40°C.

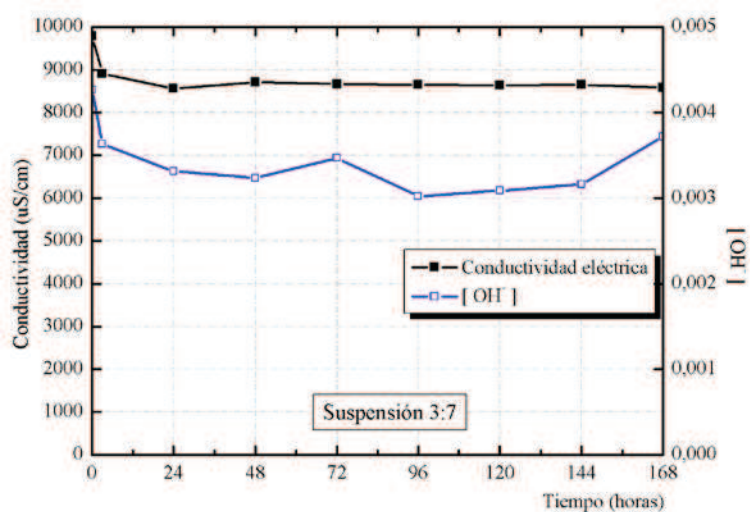


Figura 29. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:HSD a 40°C.

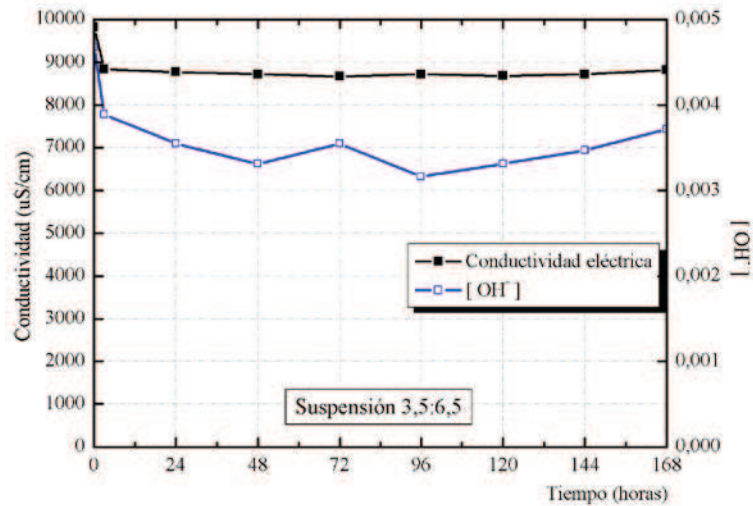


Figura 30. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:HSD a 40°C.

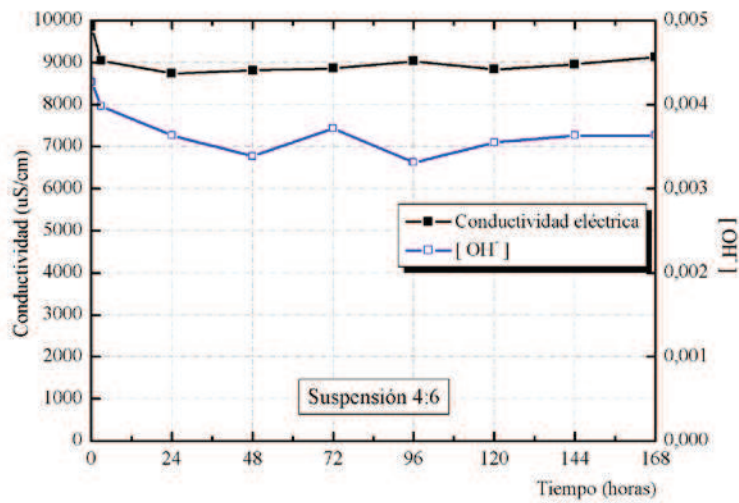


Figura 31. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:HSD a 40°C.

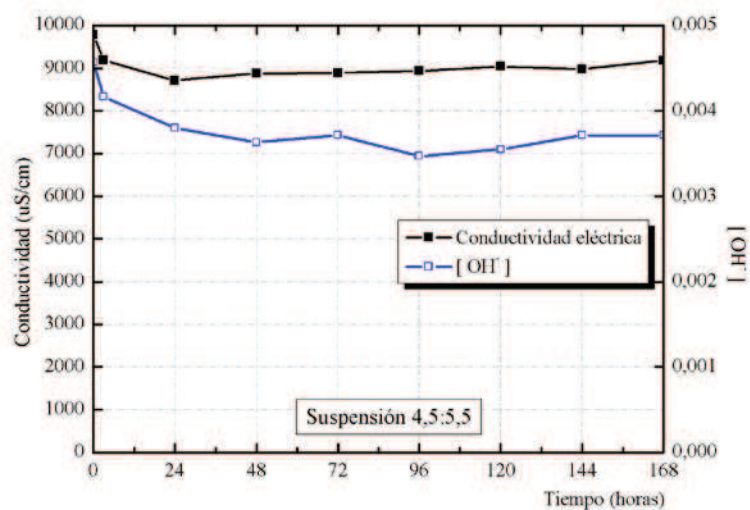


Figura 32. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:HSD a 40°C.

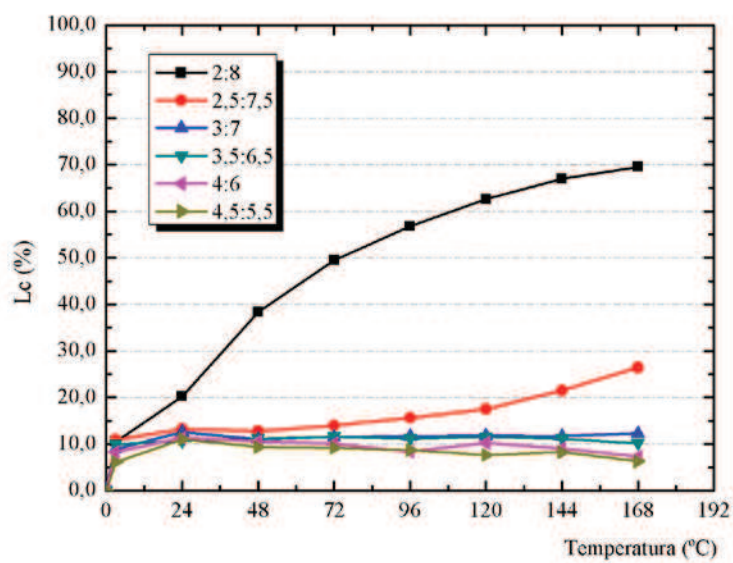
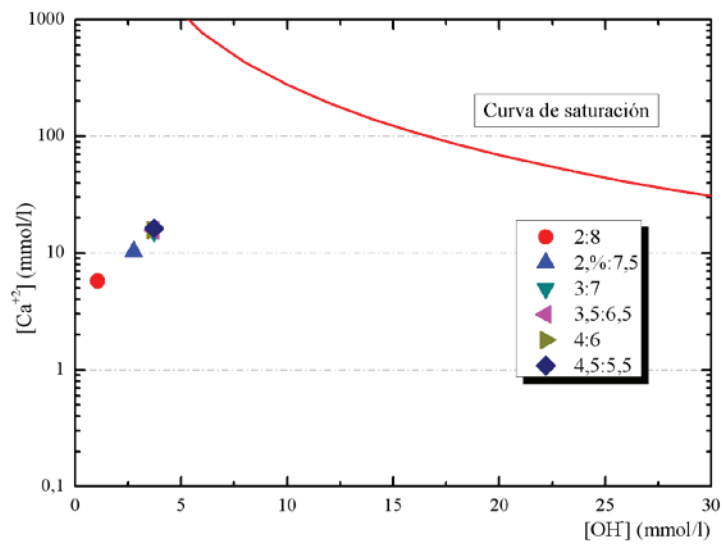


Figura 33. Pérdida de conductividad eléctrica para HSD a 40°C.

**Tabla 4. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $40^\circ\text{C}$ .**

40°C	HSD		$T_{\text{insat}}$ (h)
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	
2:8	5,750	1,072	36,90
2,5:7,5	10,325	2,754	-
3:7	15,175	3,715	-
3,5:6,5	15,700	3,715	-
4:6	15,750	3,631	-
4,5:5,5	16,300	3,715	-



**Figura 34. Diagrama para evaluar la reactividad del HSD a  $40^\circ\text{C}$ .**

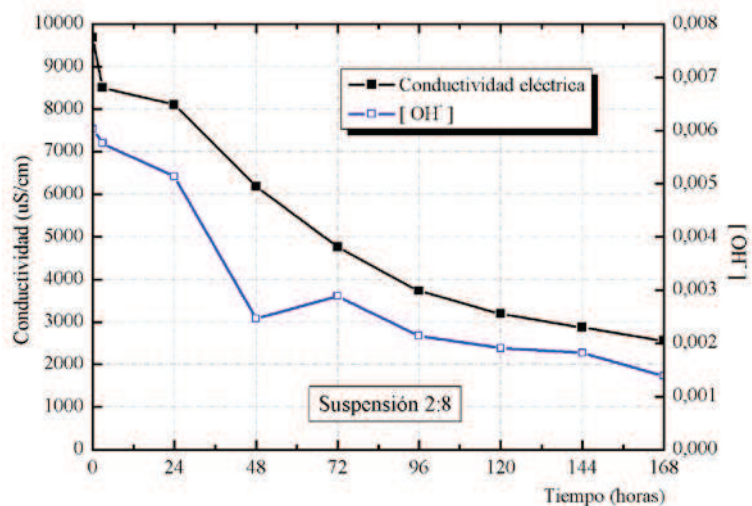


Figura 35. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:HSD a 50°C.

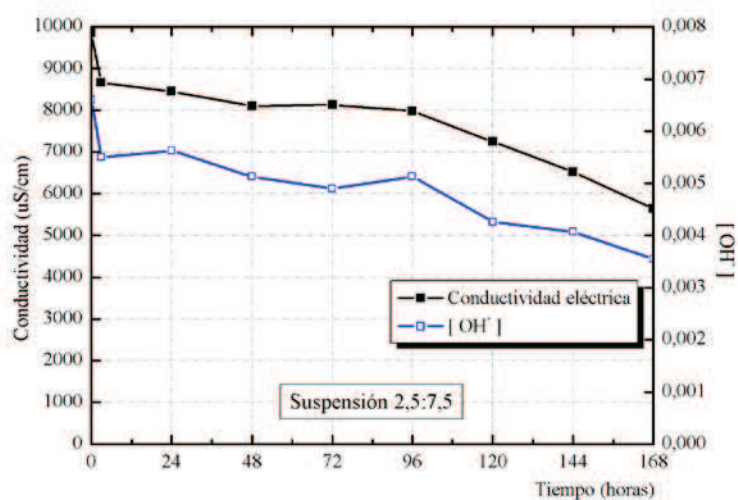


Figura 36. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:HSD a 50°C.



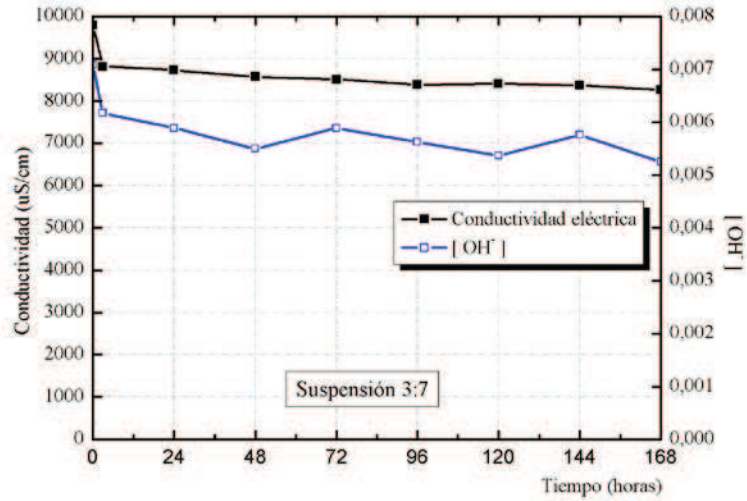


Figura 37. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:HSD a 50°C.

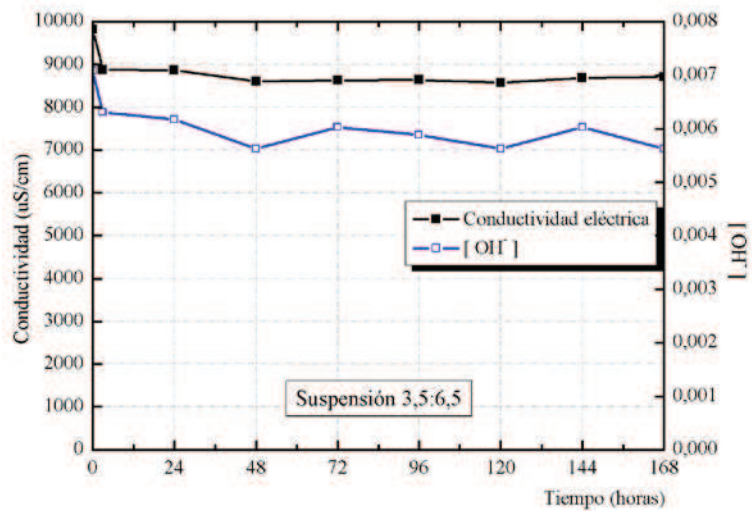


Figura 38. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:HSD a 50°C.

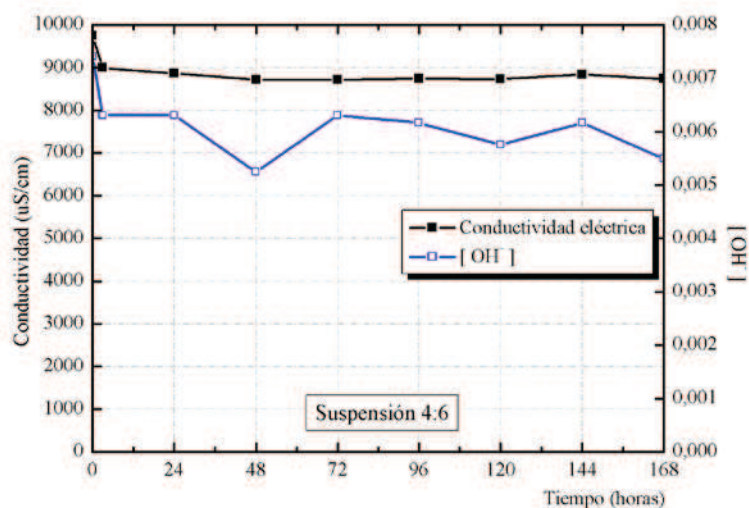


Figura 39. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:HSD a 50°C.

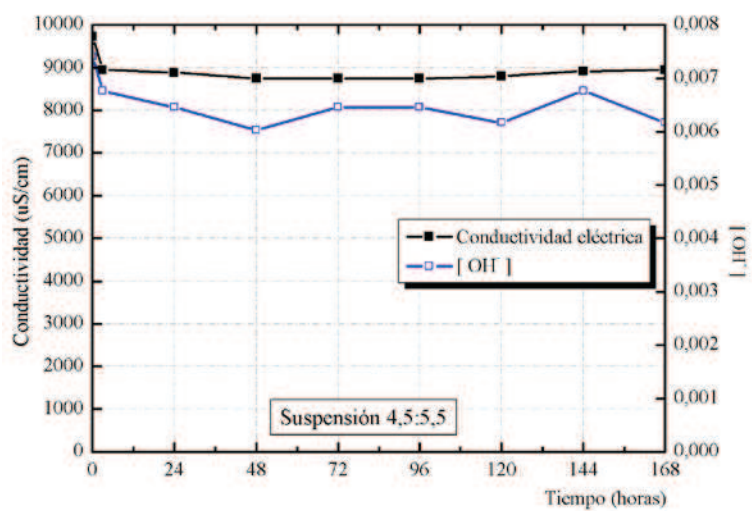


Figura 40. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:HSD a 50°C.

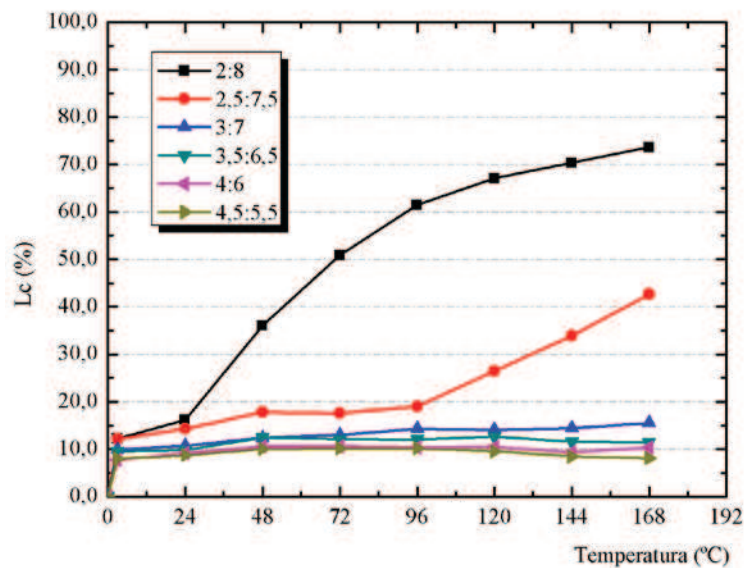


Figura 41. Pérdida de conductividad eléctrica para HSD a 50°C.

Tabla 5. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 50°C.

50°C	HSD		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	4,350	1,380	40,70
2,5:7,5	8,88	3,548	131,40
3:7	14,200	5,248	-
3,5:6,5	14,900	5,623	-
4:6	14,750	5,495	-
4,5:5,5	14,800	6,166	-

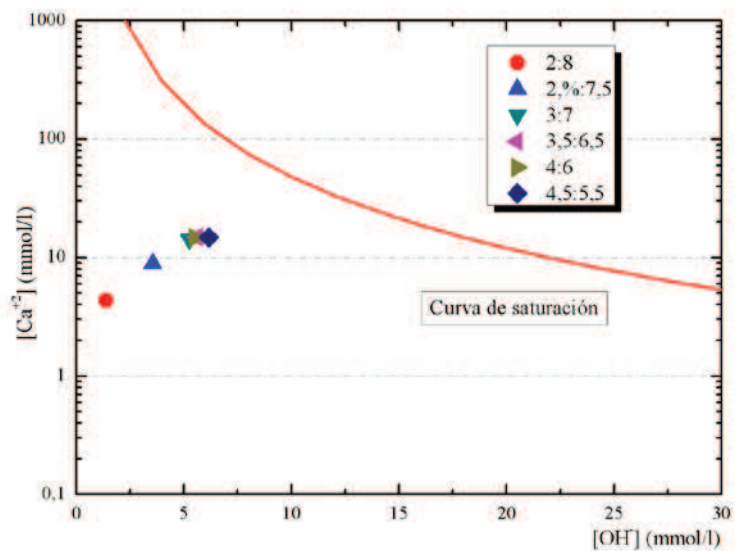


Figura 42. Diagrama para evaluar la reactividad del HSD a 50°C.

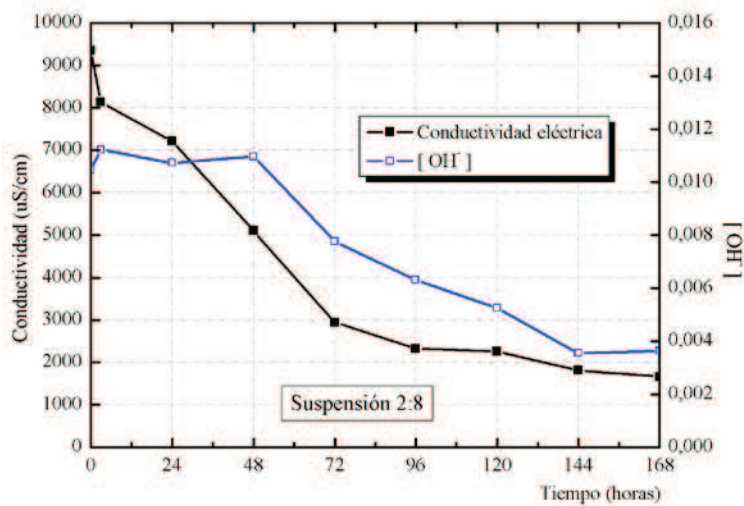


Figura 43. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:HSD a 60°C.

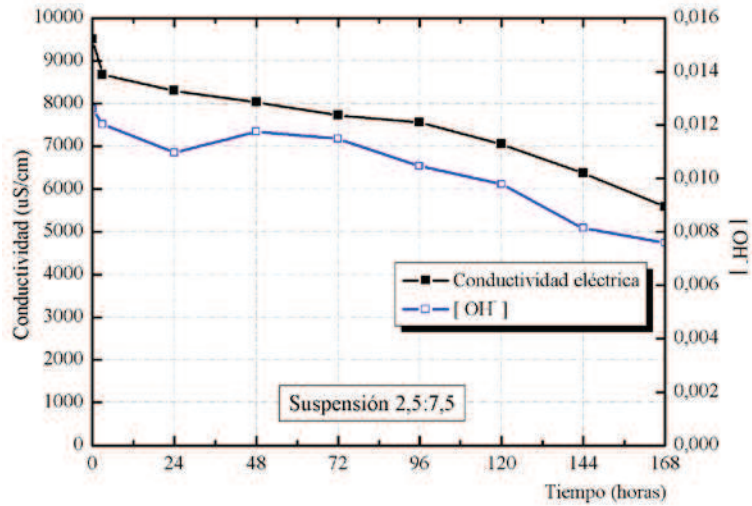


Figura 44. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:HSD a 60°C.

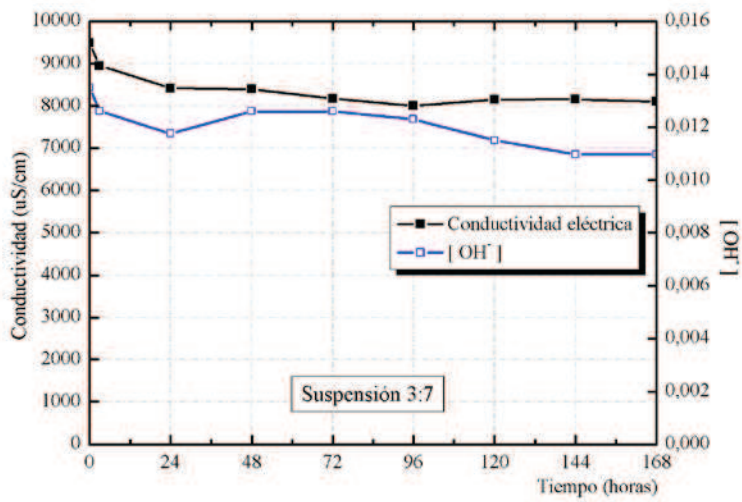


Figura 45. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:HSD a 60°C.

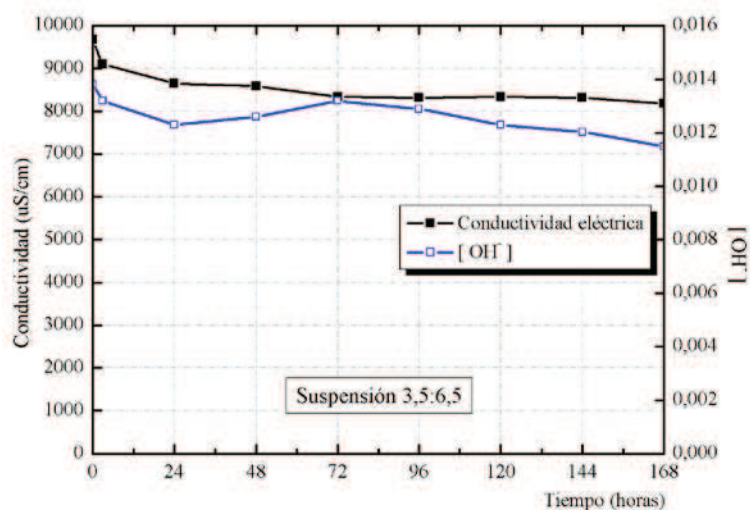


Figura 46. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:HSD a 60°C.

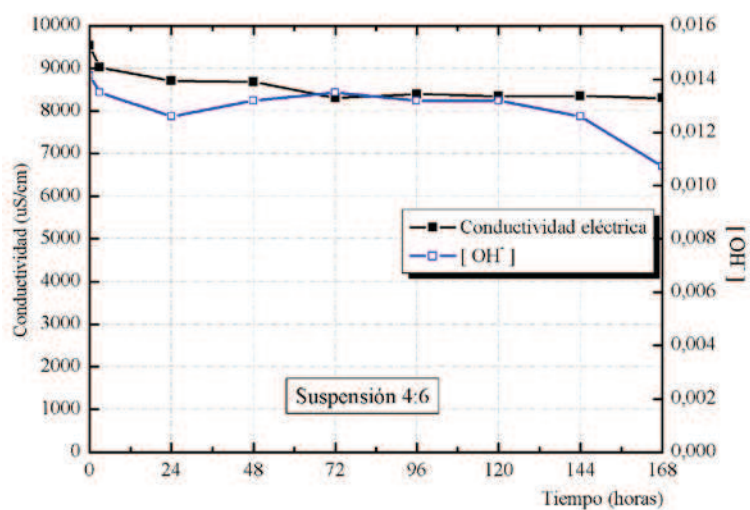


Figura 47. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:HSD a 60°C.

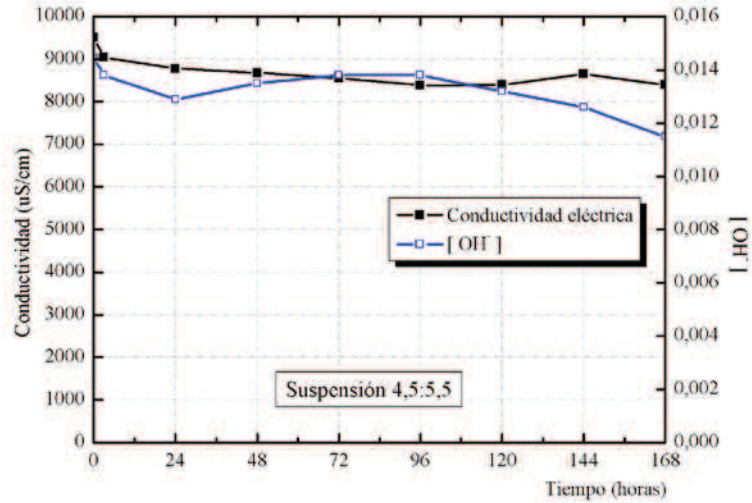


Figura 48. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:HSD a 60°C.

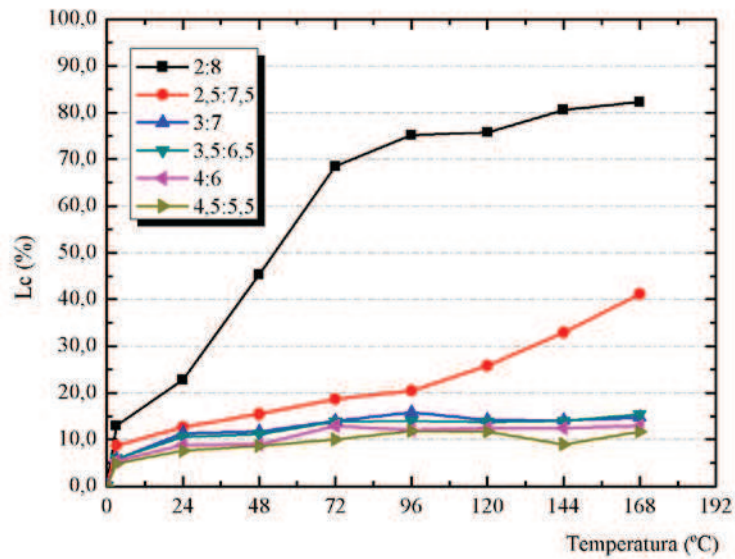
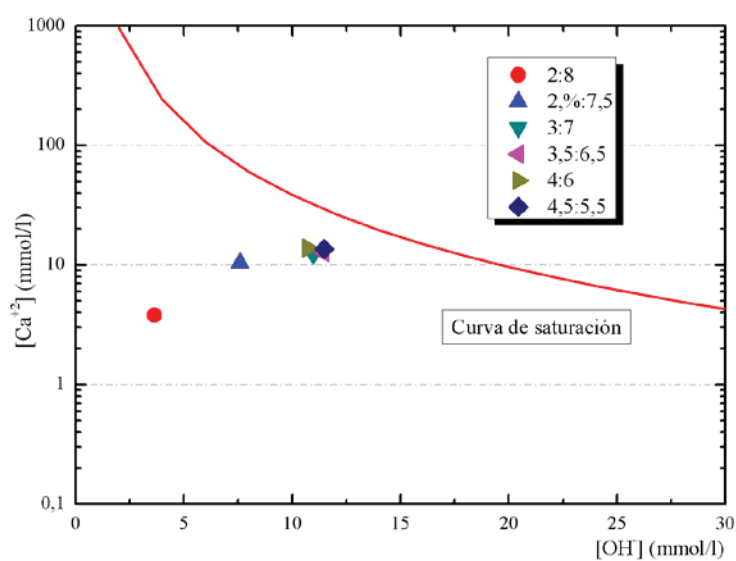


Figura 49. Pérdida de conductividad eléctrica para HSD a 60°C.

**Tabla 6. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $60^\circ\text{C}$ .**

$60^\circ\text{C}$	HSD		$T_{\text{insat}} \text{ (h)}$
	$[\text{Ca}^{+2}] \text{ (mmol/l)}$	$[\text{OH}^-] \text{ (mmol/l)}$	
2:8	3,800	3,631	31,60
2,5:7,5	10,475	7,586	134,10
3:7	12,300	10,965	-
3,5:6,5	12,600	11,481	-
4:6	13,850	10,715	-
4,5:5,5	13,550	11,481	-



**Figura 50. Diagrama para evaluar la reactividad del HSD a  $60^\circ\text{C}$ .**



## Suspensiones cal:MK

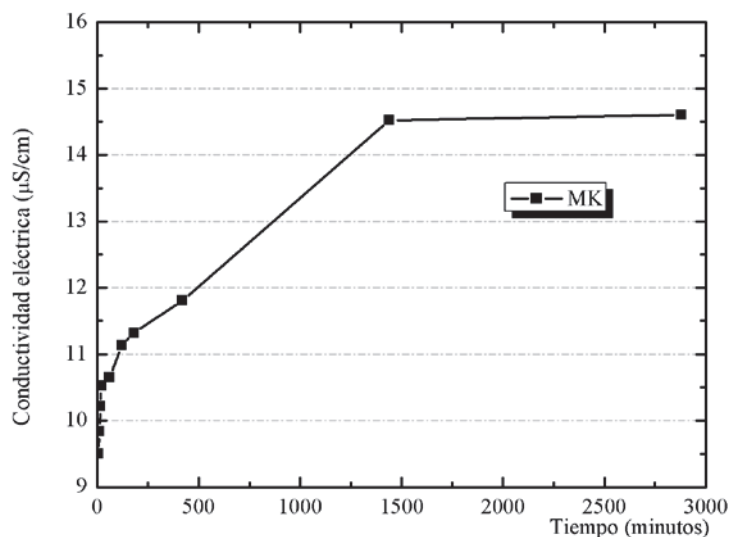


Figura 51. Medida de conductividad eléctrica para el MK.

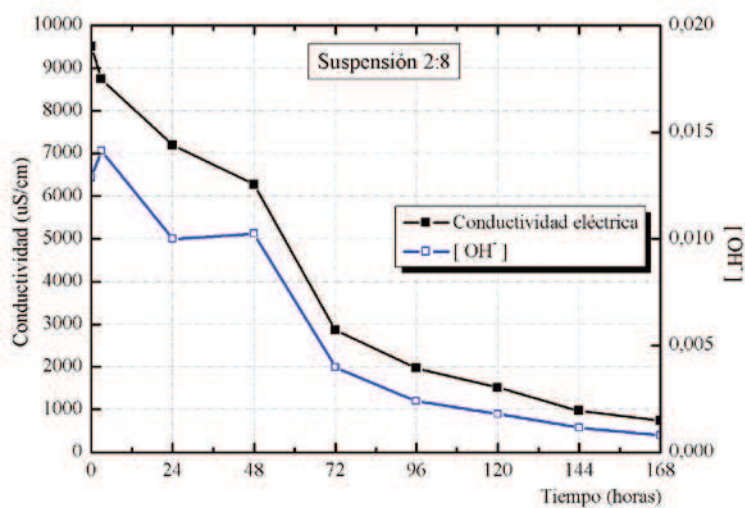


Figura 52. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:MK a 40°C.

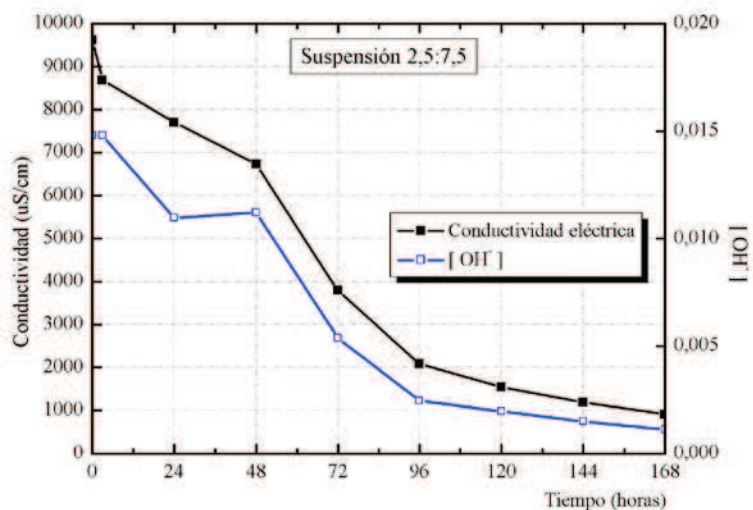


Figura 53. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:MK a 40°C.

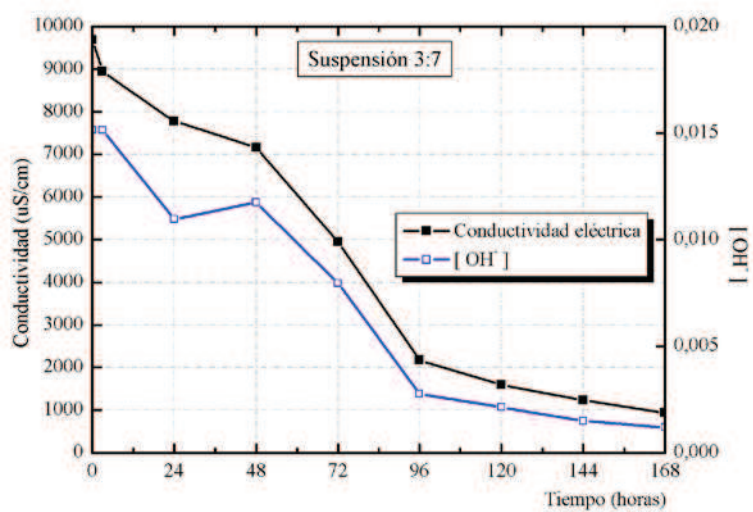


Figura 54. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:MK a 40°C.

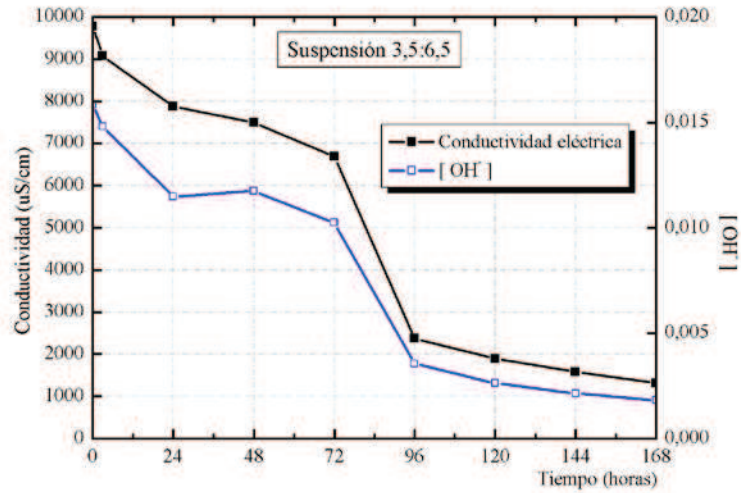


Figura 55. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:MK a 40°C.

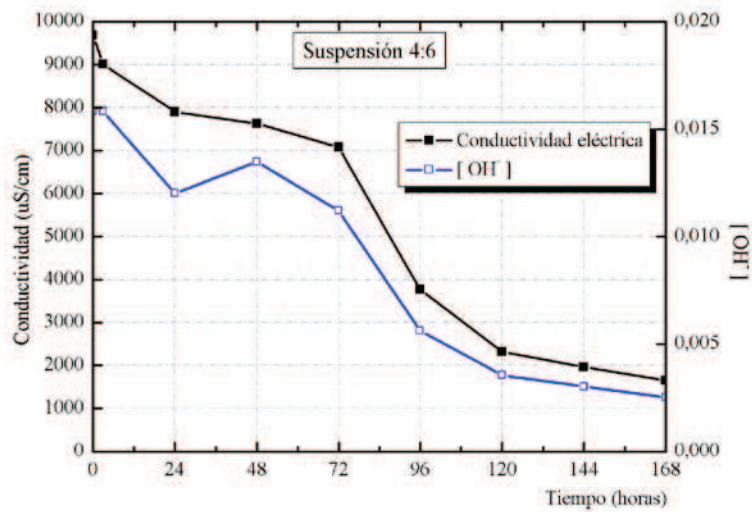


Figura 56. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:MK a 40°C.

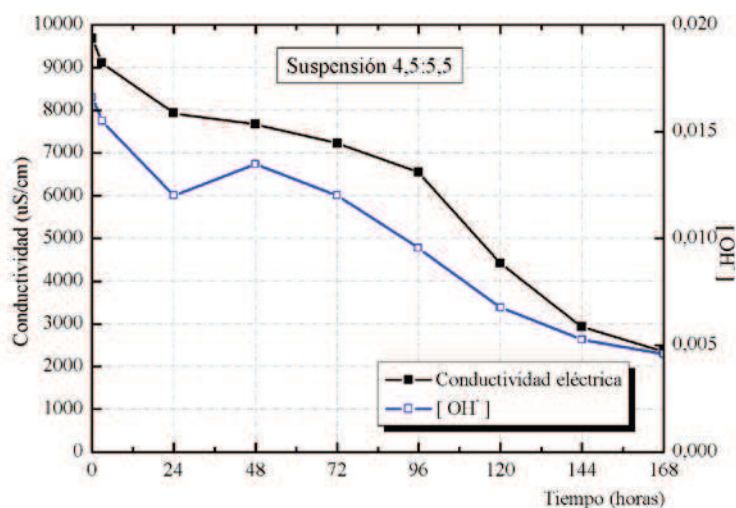


Figura 57. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:MK a 40°C.

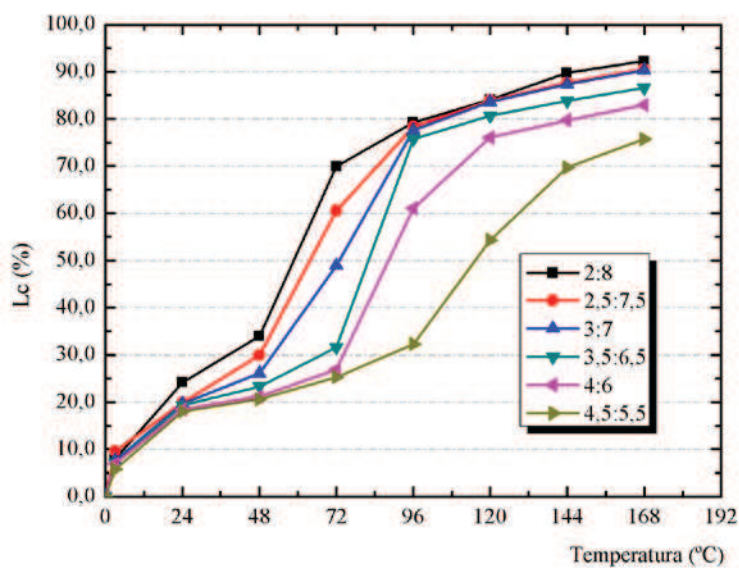
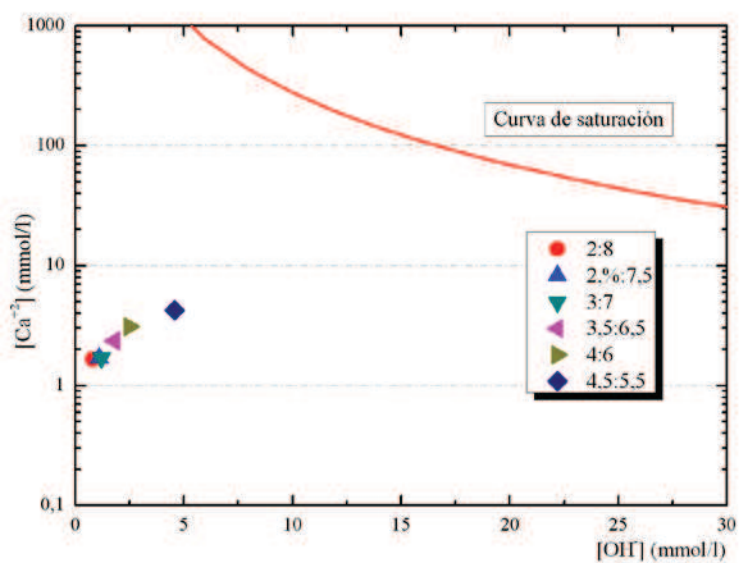


Figura 58. Pérdida de conductividad eléctrica para MK a 40°C.

**Tabla 7. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $40^\circ\text{C}$ .**

40°C	MK		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	1,625	0,794	38,20
2,5:7,5	1,700	1,096	48,00
3:7	1,675	1,202	52,10
3,5:6,5	2,350	1,820	67,30
4:6	3,075	2,512	74,20
4,5:5,5	4,225	4,571	88,00



**Tabla 8. Diagrama para evaluar la reactividad del MK a  $40^\circ\text{C}$ .**

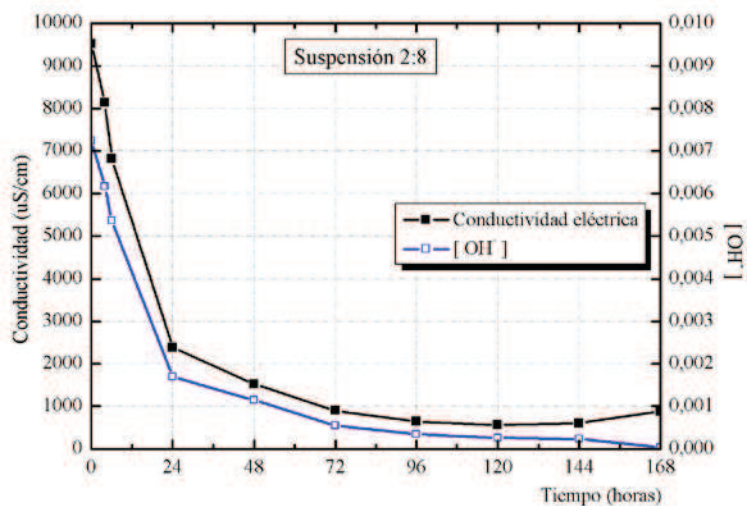


Figura 59. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:MK a 50°C.

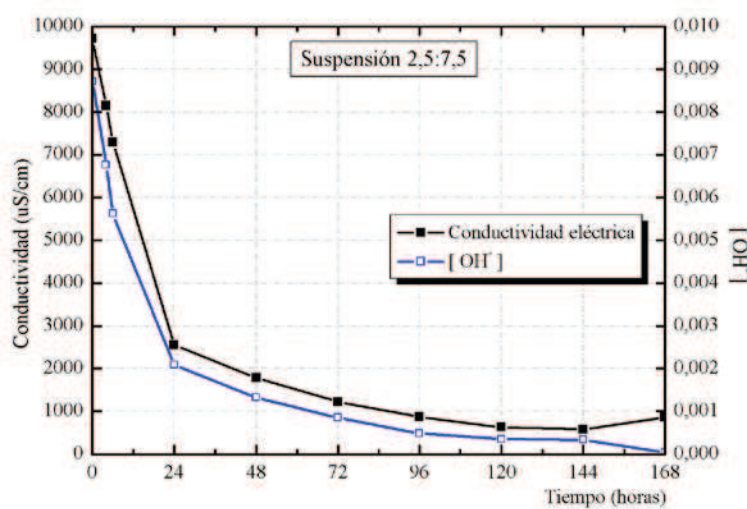


Figura 60. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:MK a 50°C.

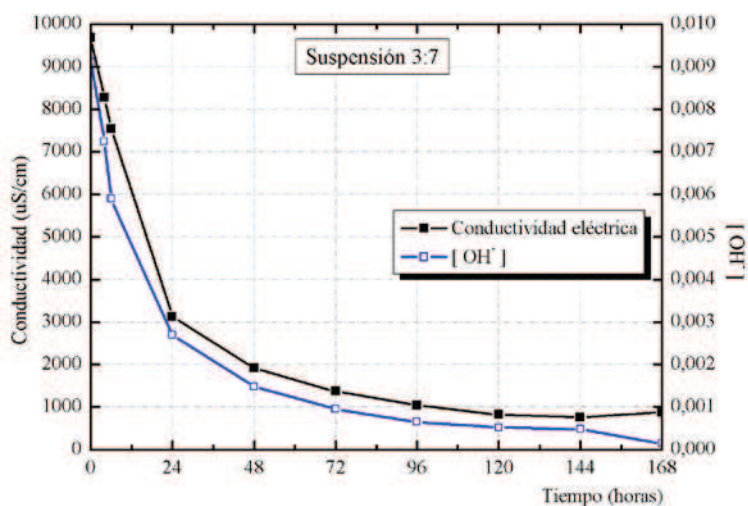


Figura 61. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:MK a 50°C.

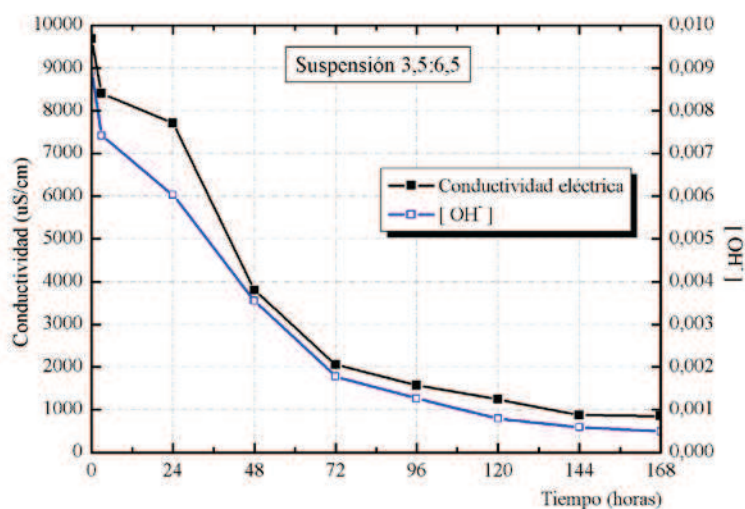


Figura 62. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:MK a 50°C.

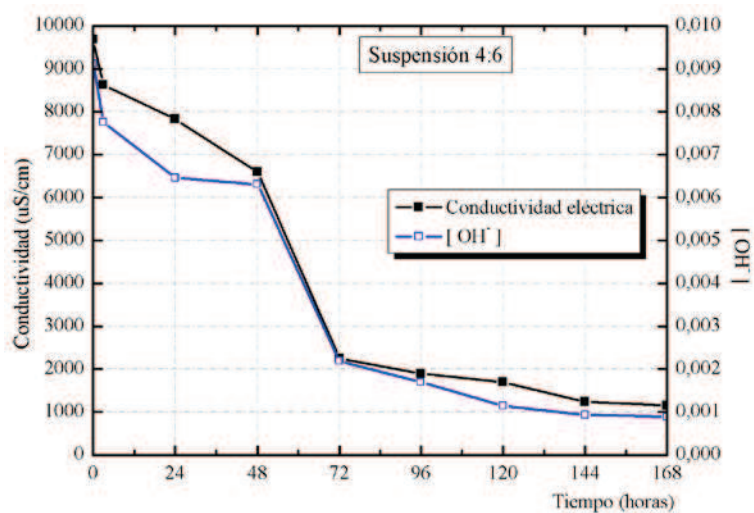


Figura 63. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:MK a 50°C.

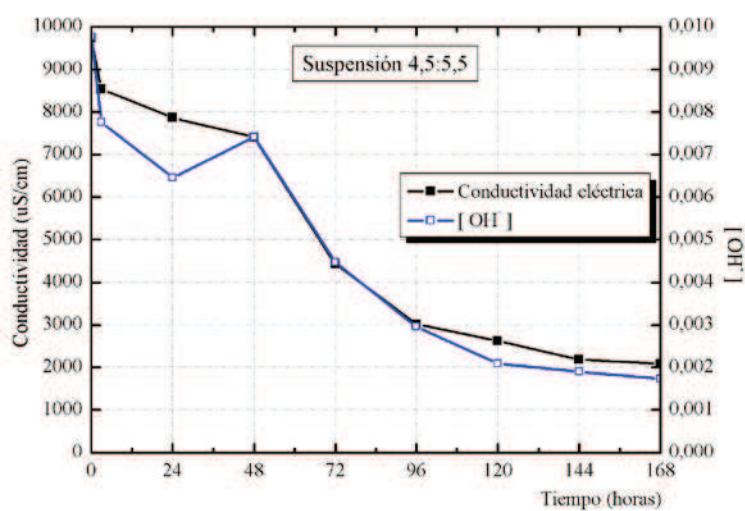


Figura 64. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:MK a 50°C.



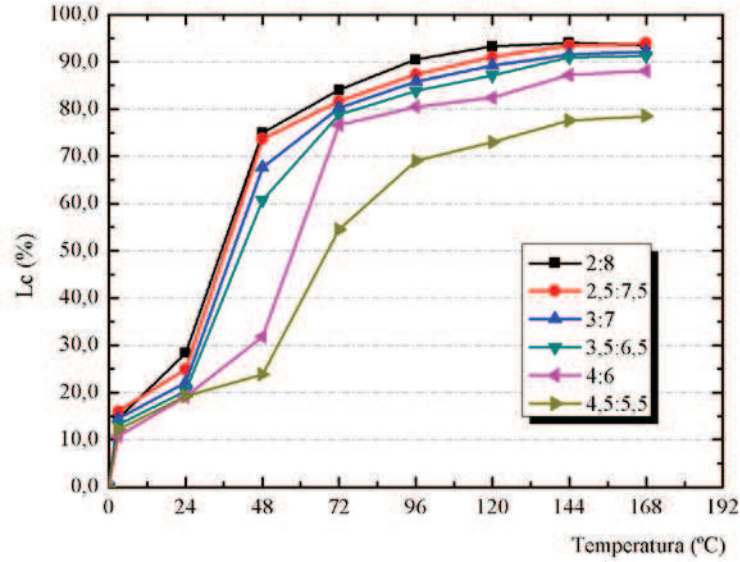


Figura 65. Pérdida de conductividad eléctrica para MK a 50°C.

Tabla 9. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 50°C.

50°C	MK		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	0,825	0,234	24,80
2,5:7,5	0,850	0,339	26,50
3:7	0,825	0,479	28,20
3,5:6,5	0,950	0,490	29,70
4:6	1,325	0,891	44,60
4,5:5,5	2,500	1,738	52,80

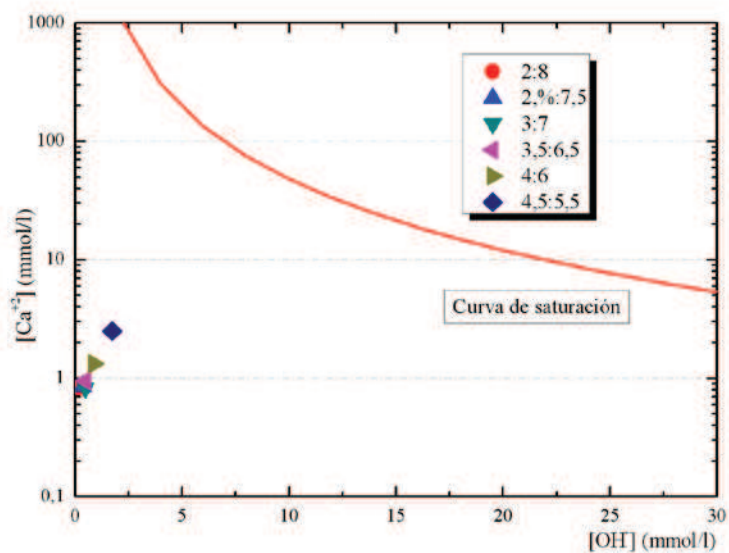


Figura 66. Diagrama para evaluar la reactividad del MK a 50°C.

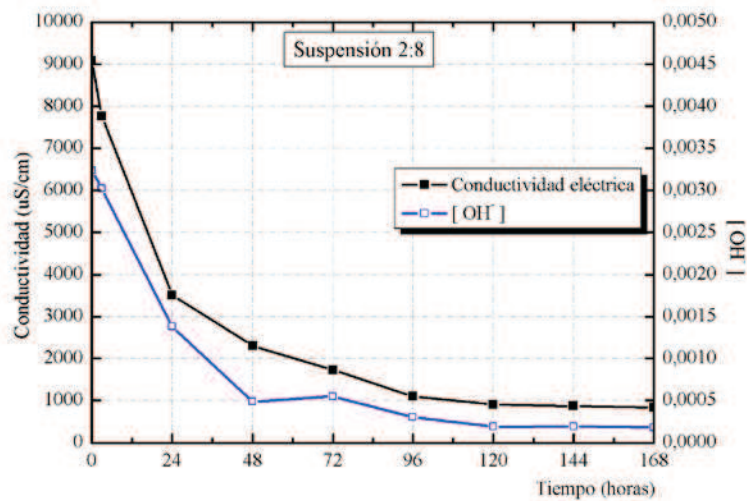


Figura 67. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:MK a 60°C.

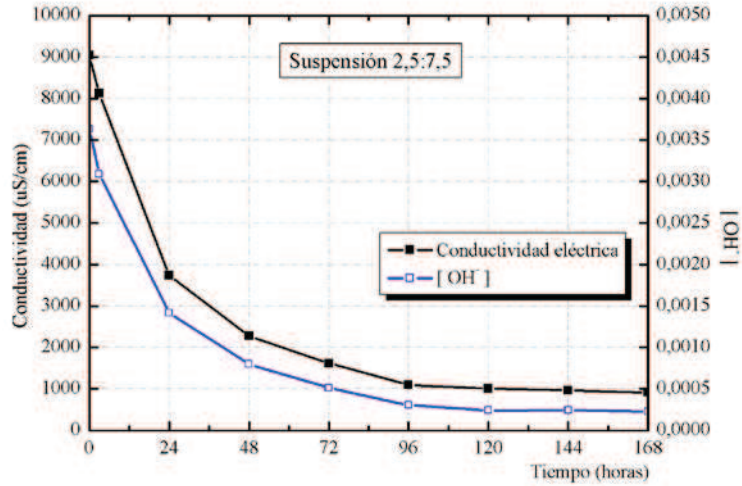


Figura 68. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:MK a 60°C.

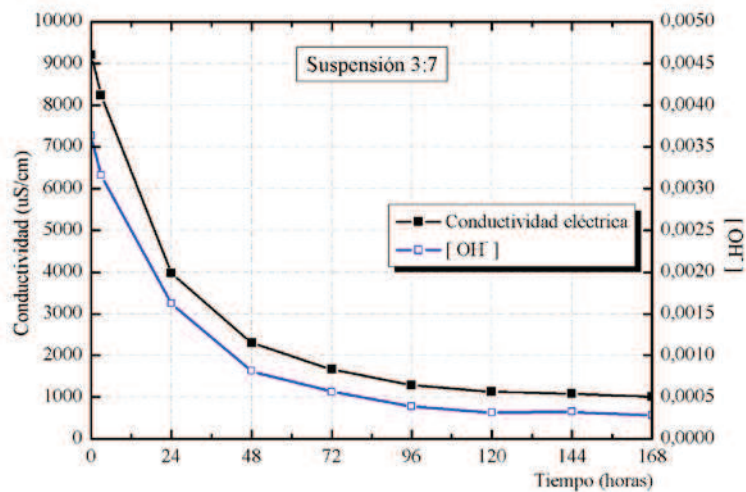


Figura 69. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:MK a 60°C.

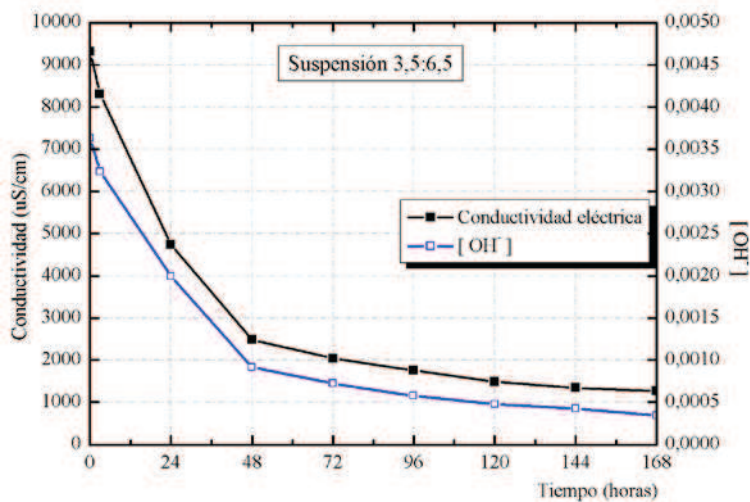


Figura 70. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:MK a 60°C.

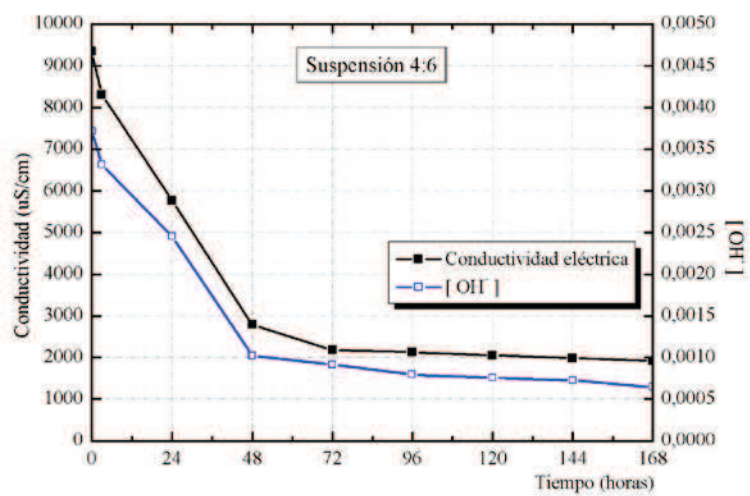


Figura 71. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:MK a 60°C.

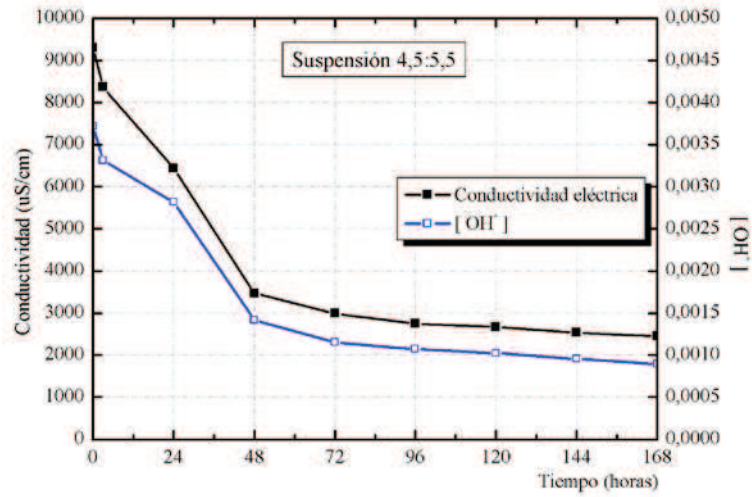


Figura 72. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:MK a 60°C.

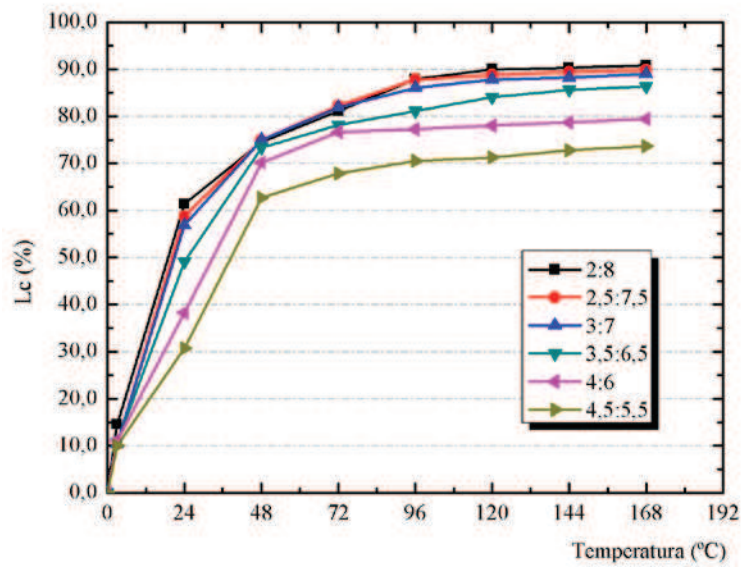
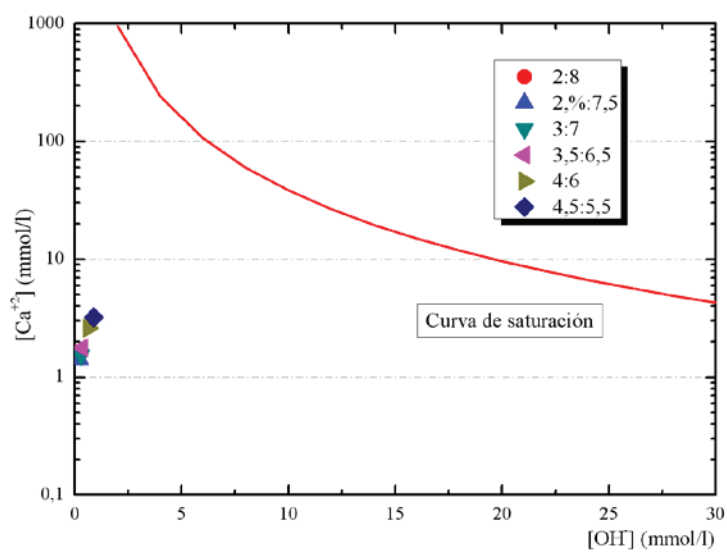


Figura 73. Pérdida de conductividad eléctrica para MK a 60°C.

**Tabla 10. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $60^\circ\text{C}$ .**

$60^\circ\text{C}$	MK		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	1,625	0,182	9,90
2,5:7,5	1,400	0,229	11,50
3:7	1,525	0,282	11,80
3,5:6,5	1,775	0,347	13,50
4:6	2,600	0,646	17,60
4,5:5,5	3,225	0,891	23,20



**Figura 74. Diagrama para evaluar la reactividad del MK a  $60^\circ\text{C}$ .**

## Suspensiones cal:FCC

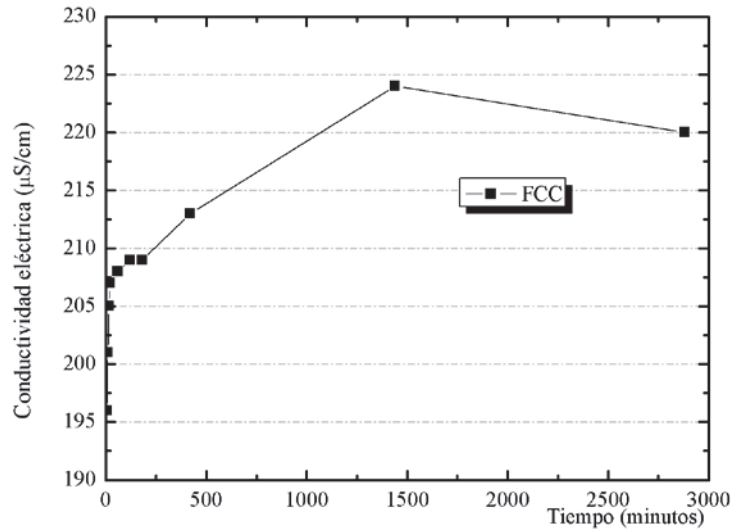


Figura 75. Medida de conductividad eléctrica para el FCC.

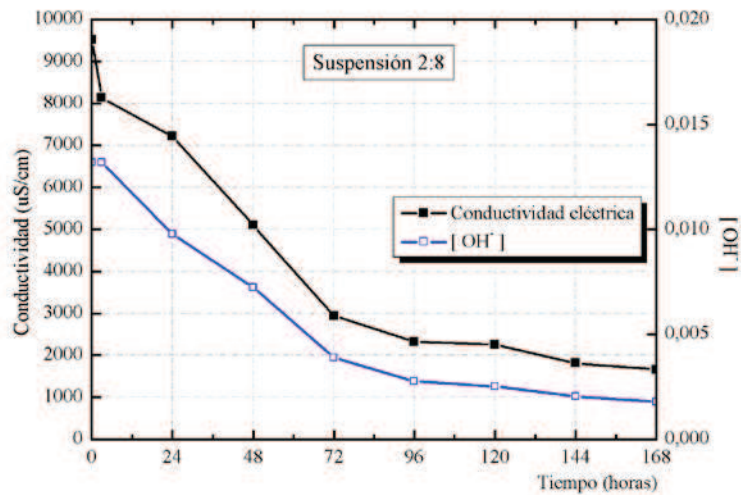


Figura 76. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:FCC a 40°C.

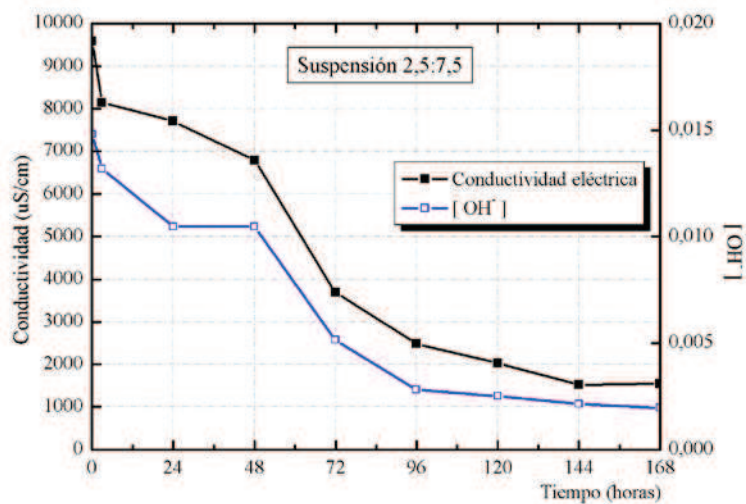


Figura 77. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:FCC a 40°C.

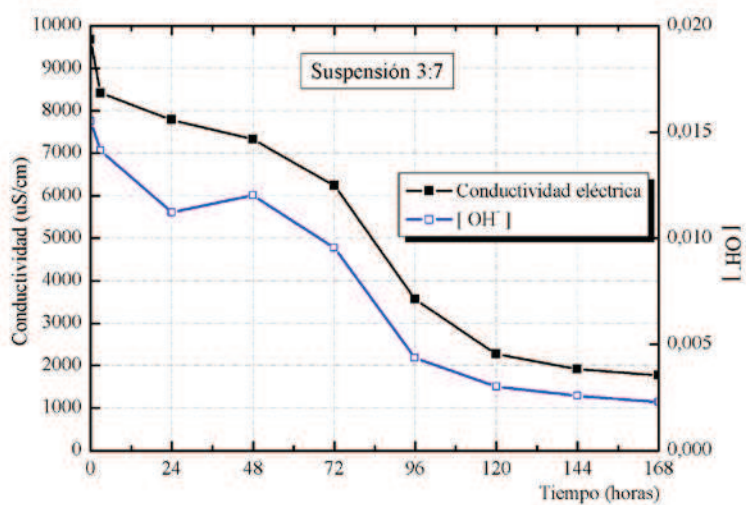


Figura 78. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:FCC a 40°C.



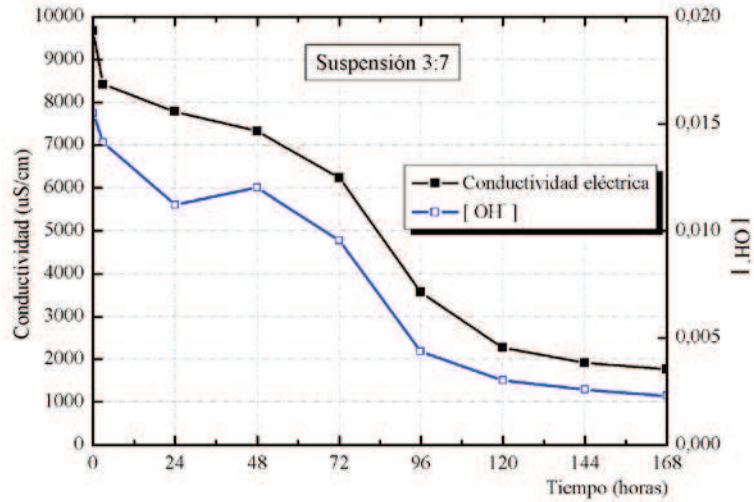


Figura 79. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:FCC a 40°C.

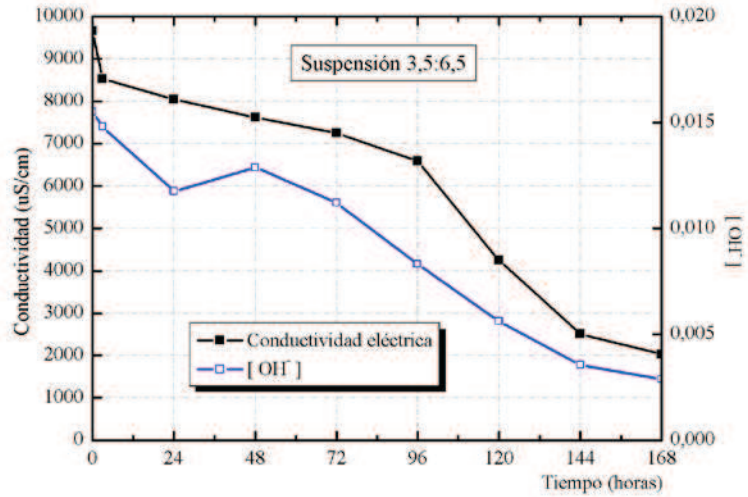


Figura 80. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:FCC a 40°C.

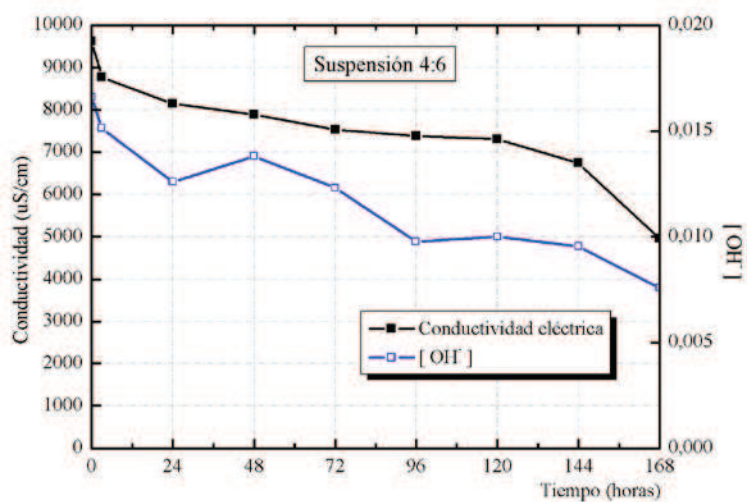


Figura 81. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:FCC a 40°C.

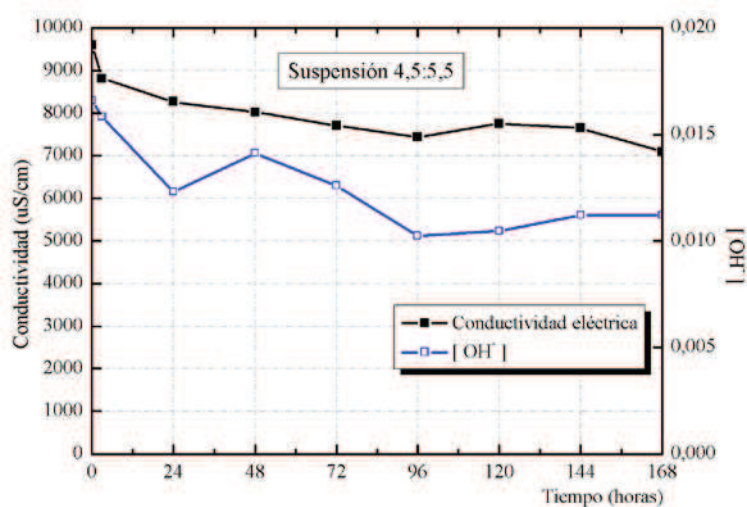


Figura 82. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:FCC a 40°C.

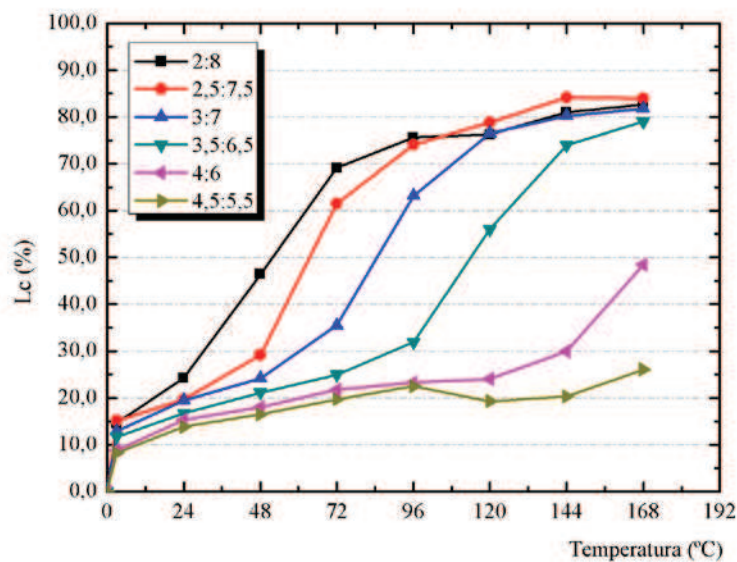


Figura 83. Pérdida de conductividad eléctrica para FCC a 40°C.

Tabla 11. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 40°C.

40°C	FCC		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	2,875	1,778	30,20
2,5:7,5	3,000	1,950	48,60
3:7	3,025	2,291	60,40
3,5:6,5	3,050	2,884	89,50
4:6	8,525	7,586	144,10
4,5:5,5	12,675	11,220	-

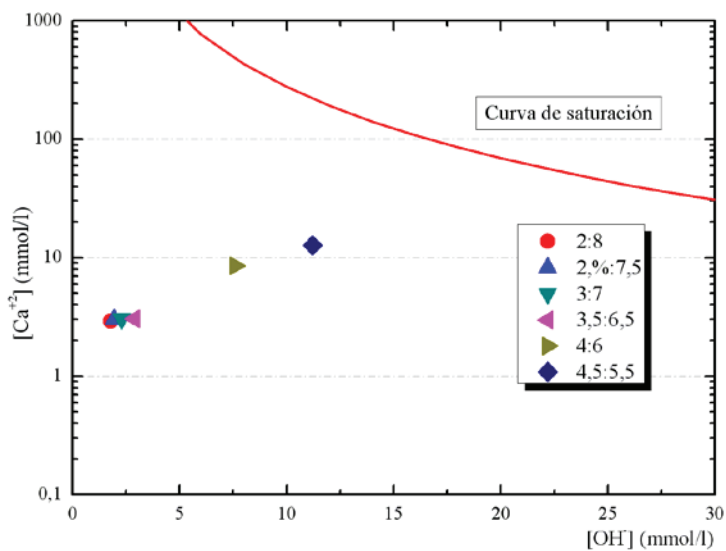


Figura 84. Diagrama para evaluar la reactividad del FCC a 40°C.

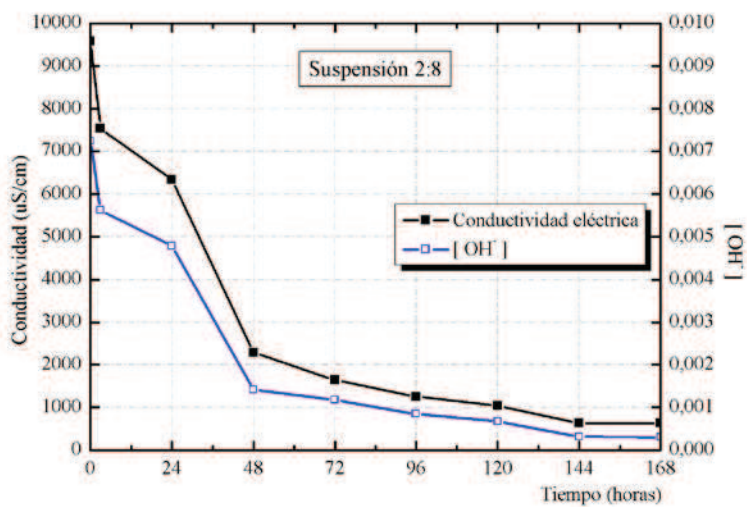


Figura 85. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:FCC a 50°C.

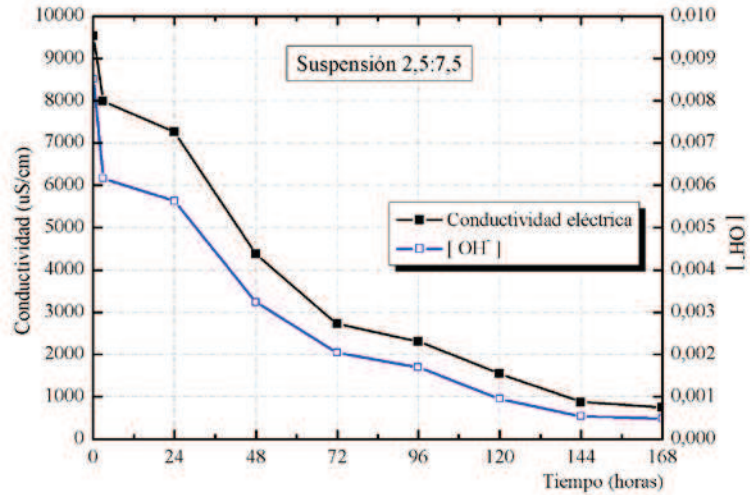


Figura 86. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:FCC a 50°C.

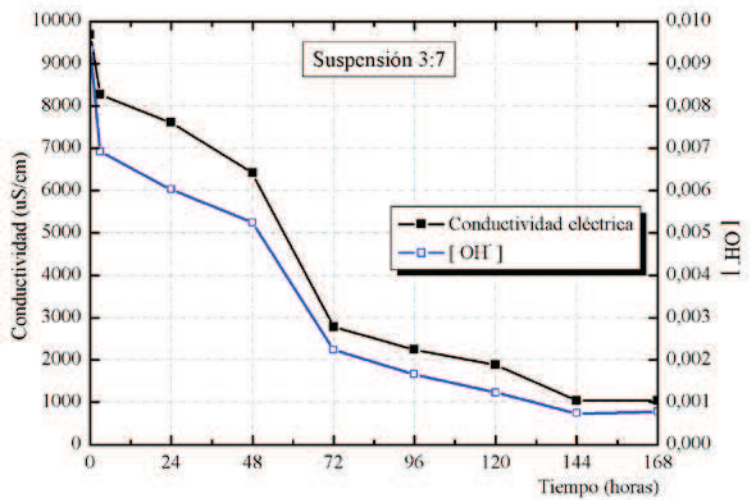


Figura 87. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:FCC a 50°C.

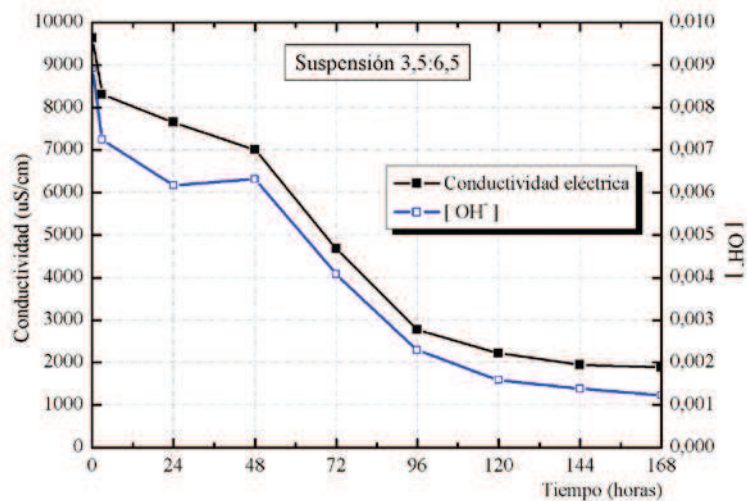


Figura 88. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:FCC a 50°C.

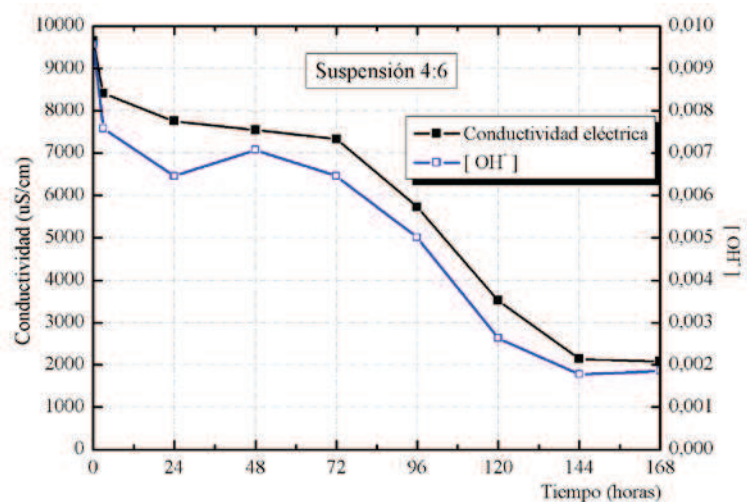


Figura 89. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:FCC a 50°C.

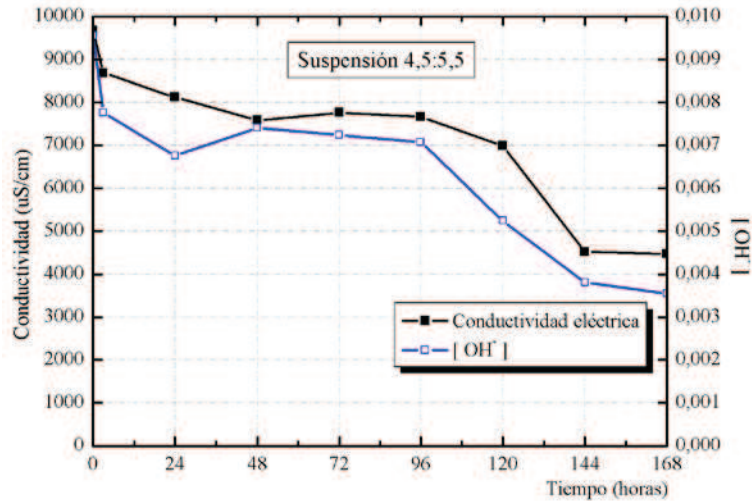


Figura 90. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:FCC a 50°C.

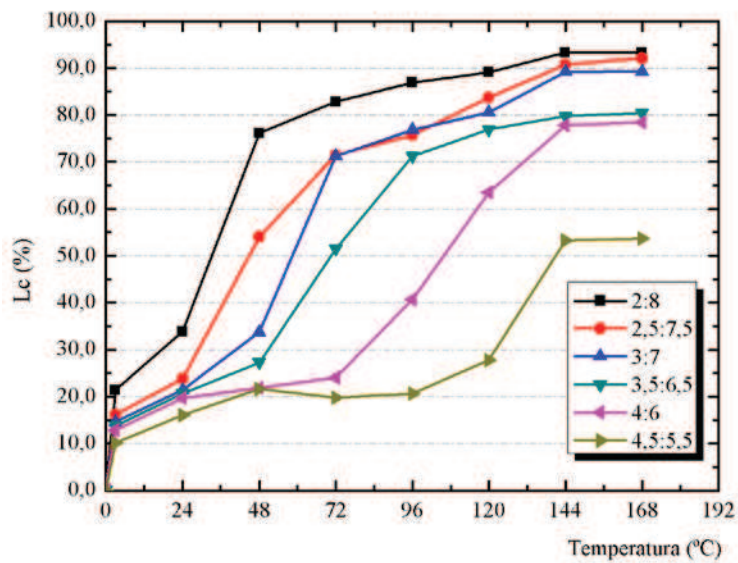
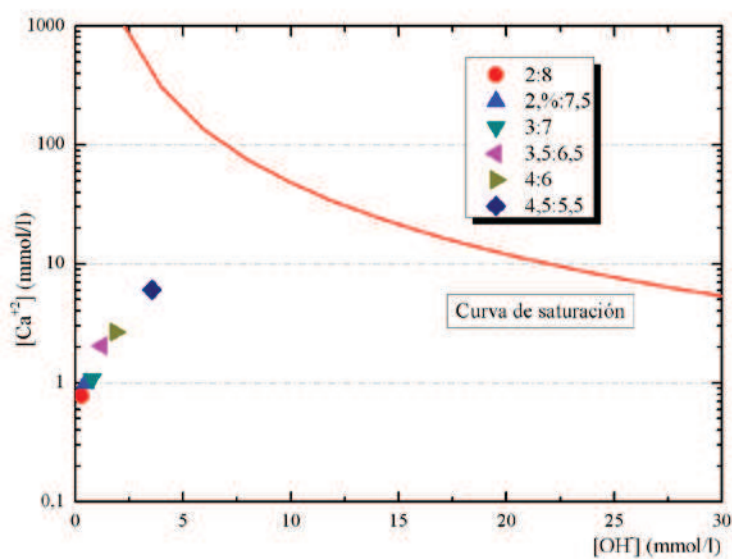


Figura 91. Pérdida de conductividad eléctrica para FCC a 50°C.

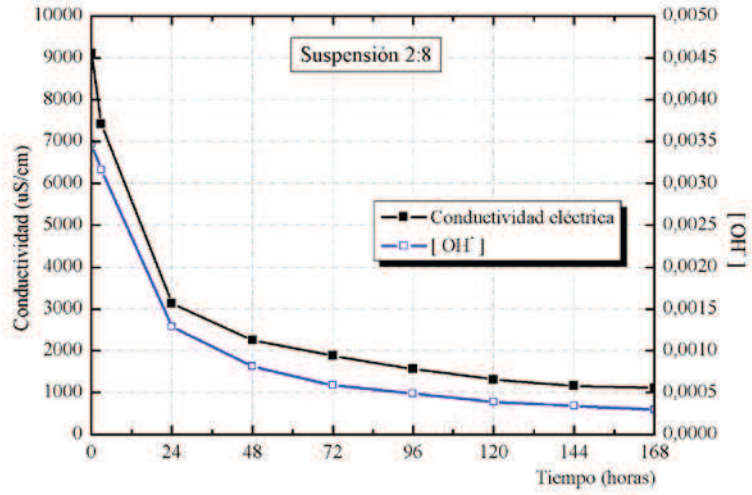
**Tabla 12. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $50^\circ\text{C}$ .**

50°C	FCC		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	0,775	0,302	17,50
2,5:7,5	1,000	0,479	28,90
3:7	1,075	0,776	40,70
3,5:6,5	2,050	1,230	50,70
4:6	2,675	1,862	80,60
4,5:5,5	6,050	3,548	122,20

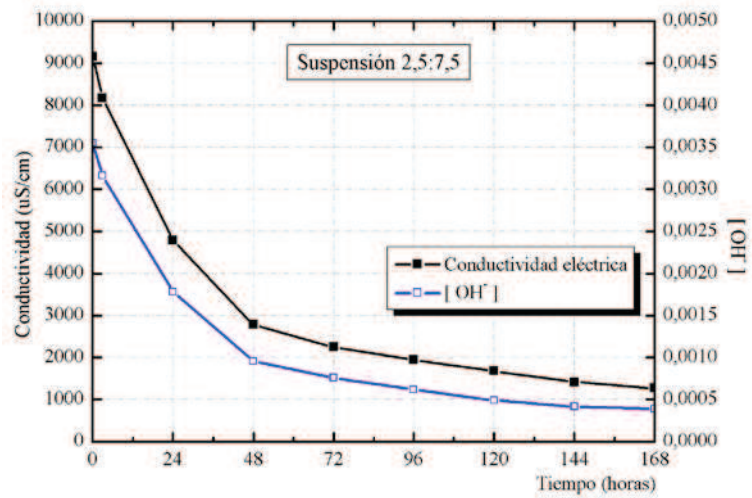


**Figura 92. Diagrama para evaluar la reactividad del FCC a  $50^\circ\text{C}$ .**





**Figura 93. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:FCC a 60°C.**



**Figura 94. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:FCC a 60°C.**

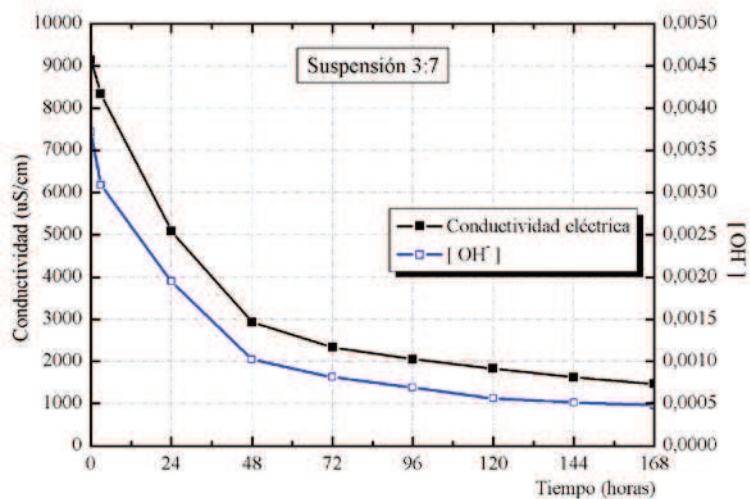


Figura 95. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:FCC a 60°C.

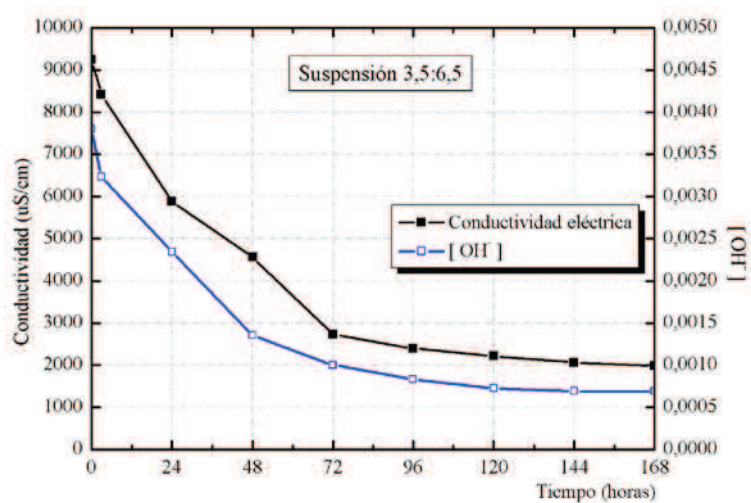


Figura 96. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:FCC a 60°C.

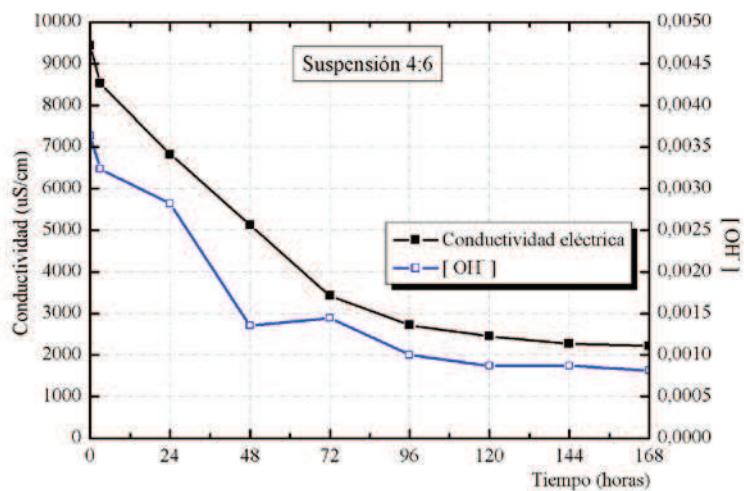


Figura 97. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:FCC a 60°C.

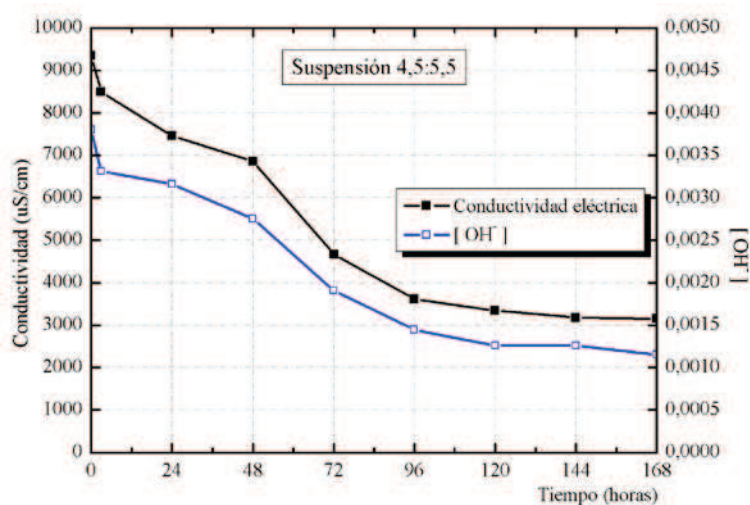


Figura 98. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:FCC a 60°C.

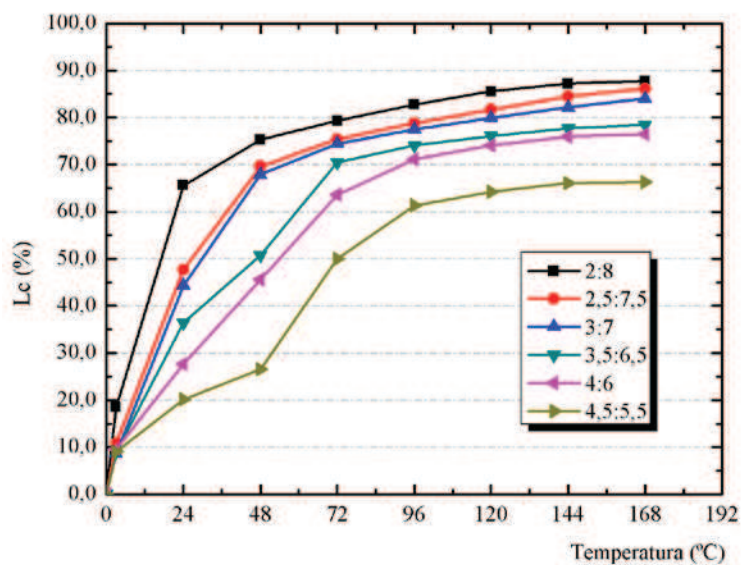


Figura 99. Pérdida de conductividad eléctrica para FCC a 60°C.

Tabla 13. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 60°C.

60°C	FCC		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	1,650	0,295	8,10
2,5:7,5	1,725	0,389	14,00
3:7	2,075	0,479	15,60
3,5:6,5	2,725	0,692	19,10
4:6	2,900	0,813	27,10
4,5:5,5	3,775	1,142	51,50

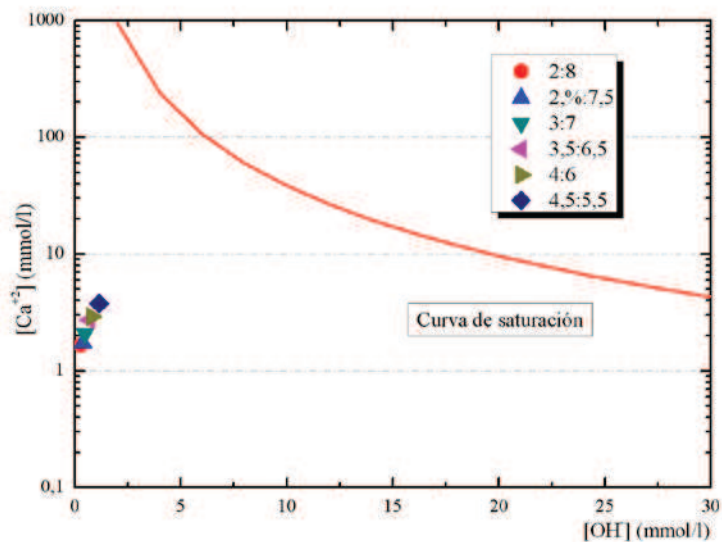


Figura 100. Diagrama para evaluar la reactividad del FCC a 60°C.

### Suspensiones cal:VCAS

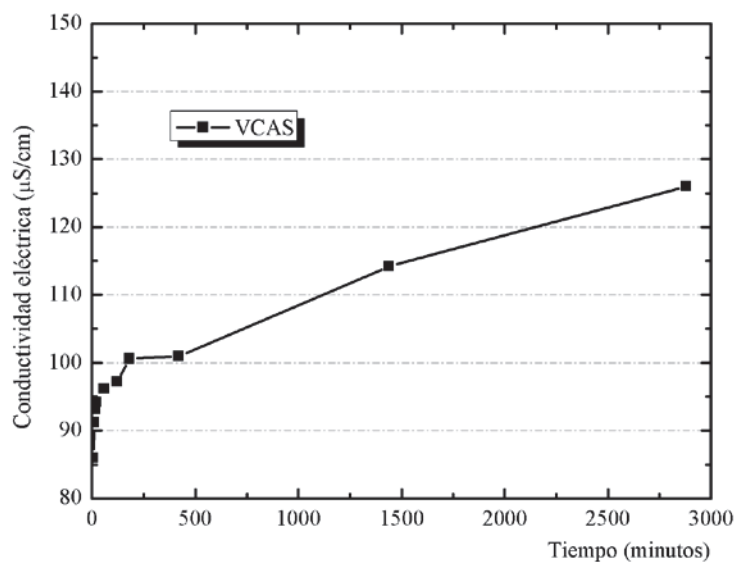


Figura 101. Medida de conductividad eléctrica para la VCAS.

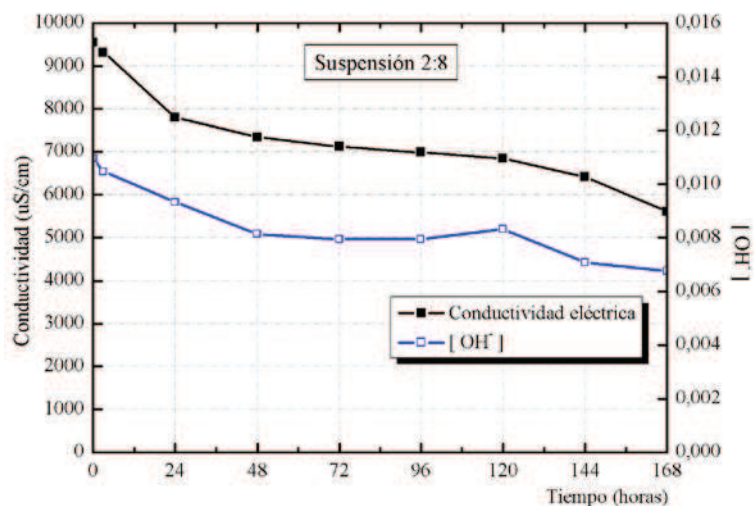


Figura 102. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:VCAS a 40°C.

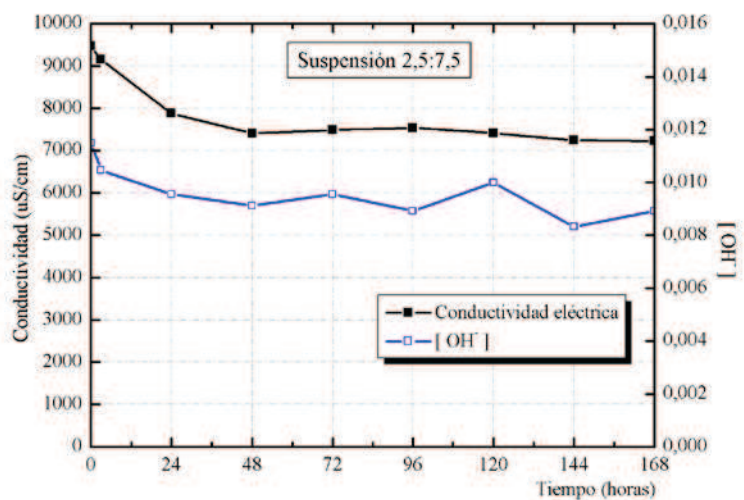


Figura 103. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:VCAS a 40°C.

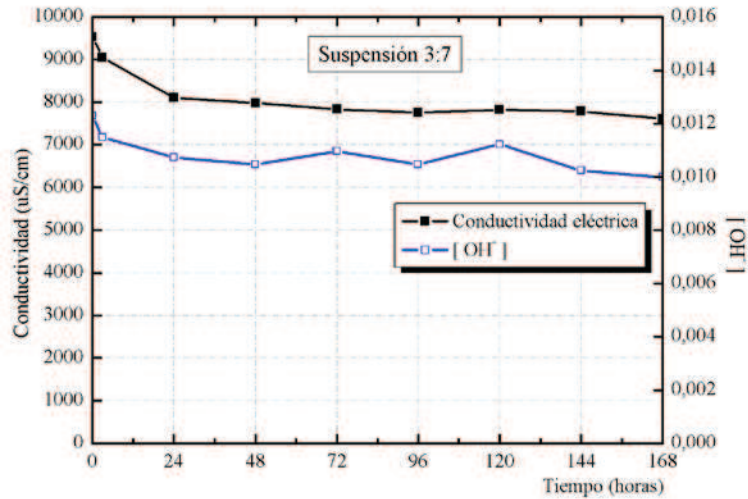


Figura 104. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:VCAS a 40°C.

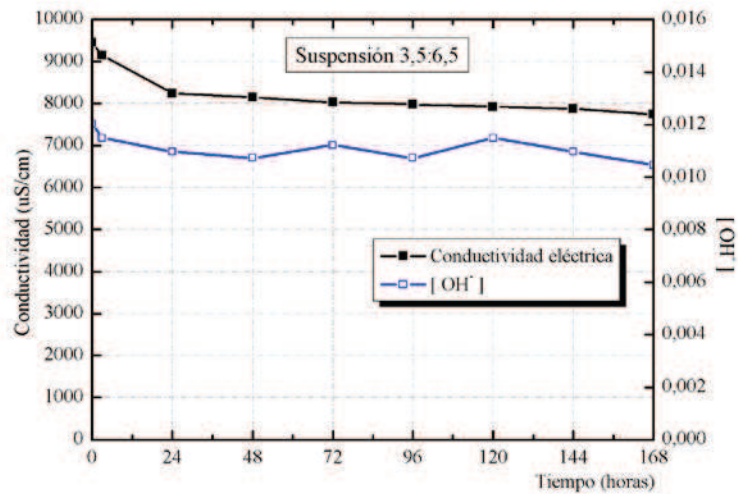


Figura 105. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:VCAS a 40°C.

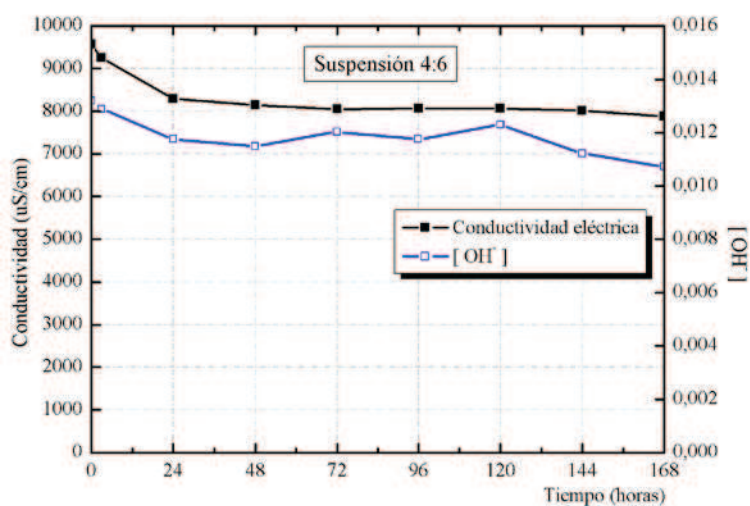


Figura 106. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:VCAS a 40°C.

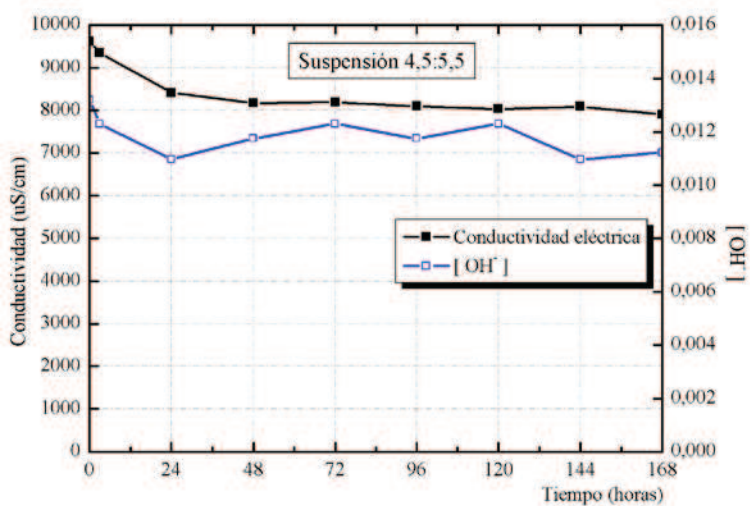


Figura 107. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:VCAS a 40°C.



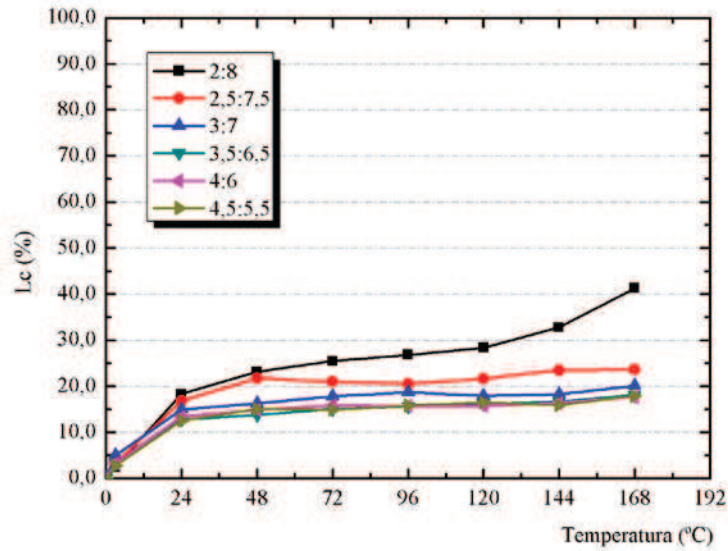


Figura 108. Pérdida de conductividad eléctrica para VCAS a 40°C.

Tabla 14. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 40°C.

40°C	VCAS		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	10,080	6,761	128,80
2,5:7,5	14,630	8,912	-
3:7	14,938	10,000	-
3,5:6,5	14,336	10,471	-
4:6	14,602	10,715	-
4,5:5,5	14,518	11,220	-

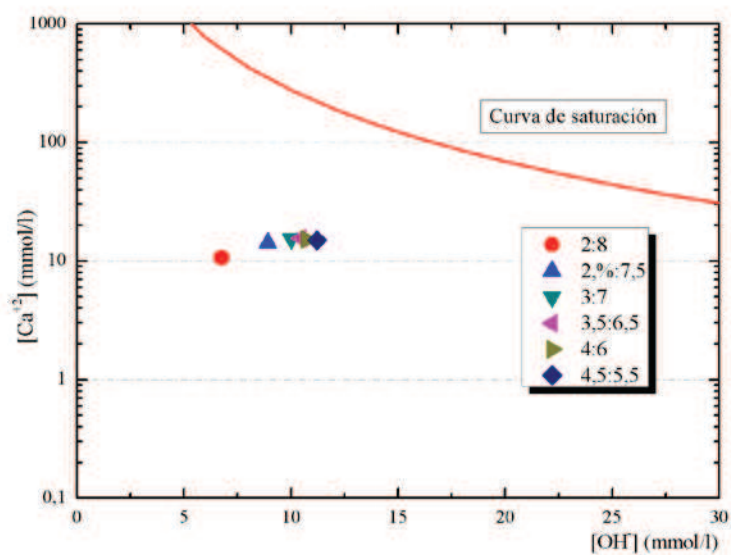


Figura 109. Diagrama para evaluar la reactividad del VCAS a 40°C.

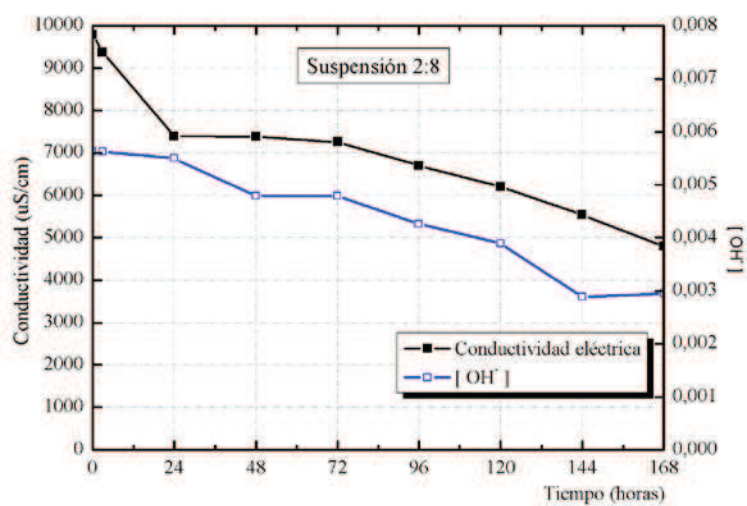


Figura 110. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2:8 cal:VCAS a 50°C.

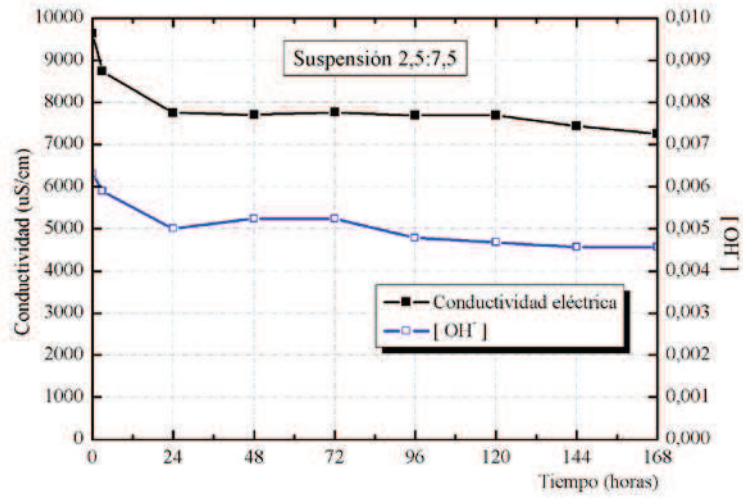


Figura 111. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 2,5:7,5 cal:VCAS a 50°C.

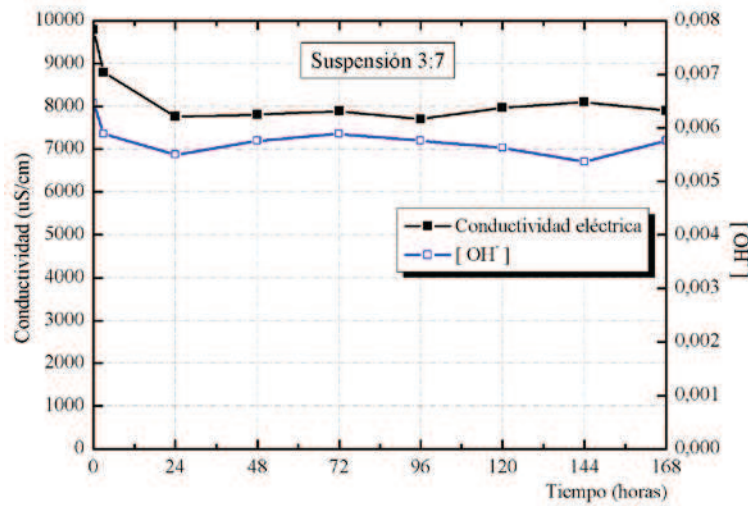


Figura 112. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:VCAS a 50°C.

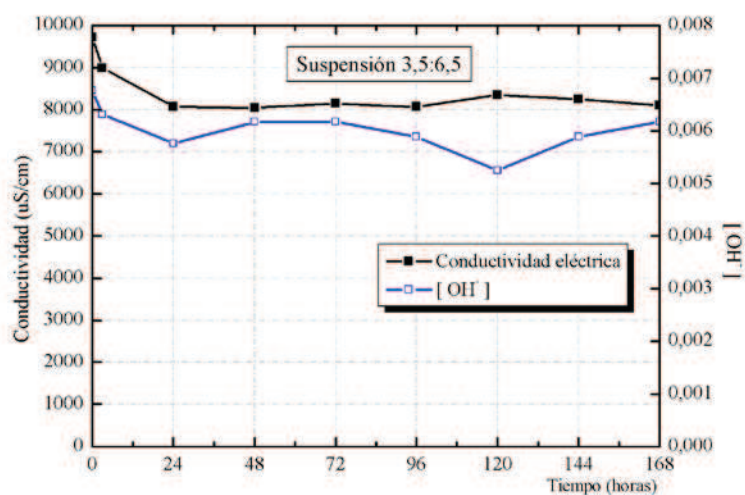


Figura 113. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:VCAS a 50°C.

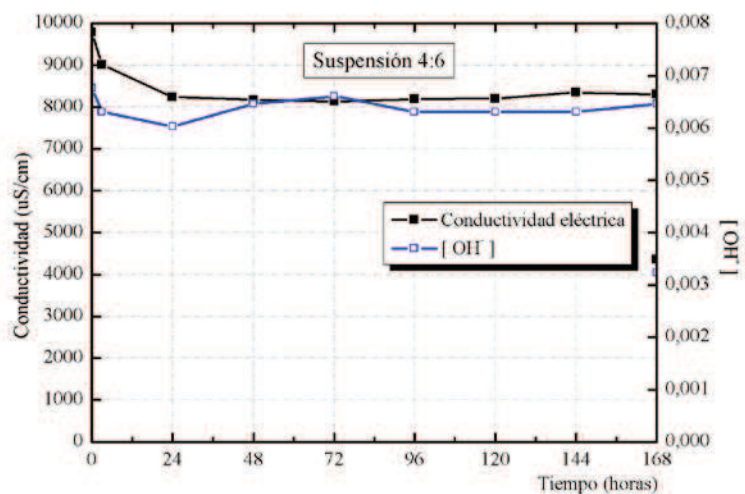


Figura 114. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:VCAS a 50°C.

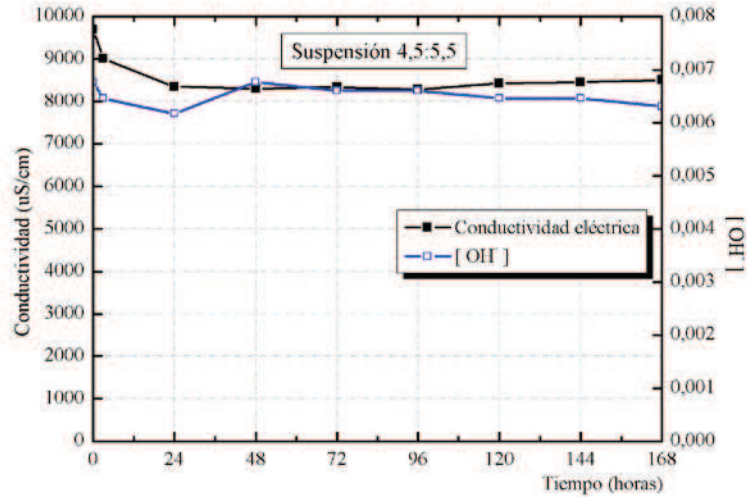


Figura 115. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:VCAS a 50°C.

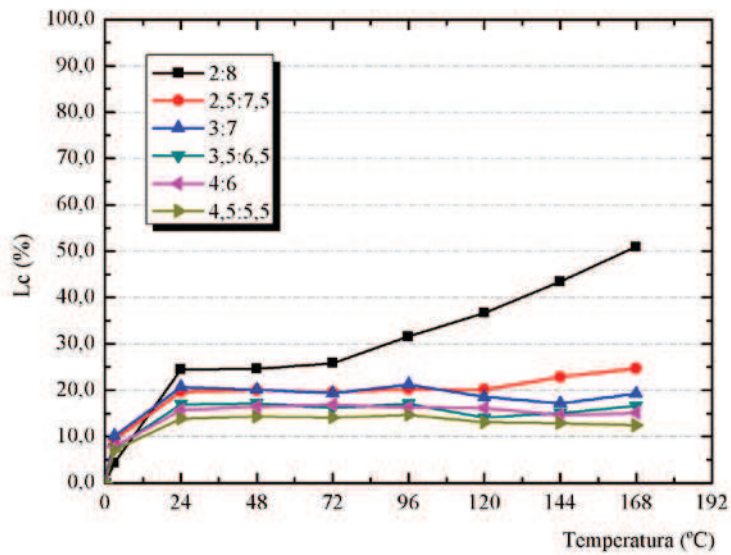
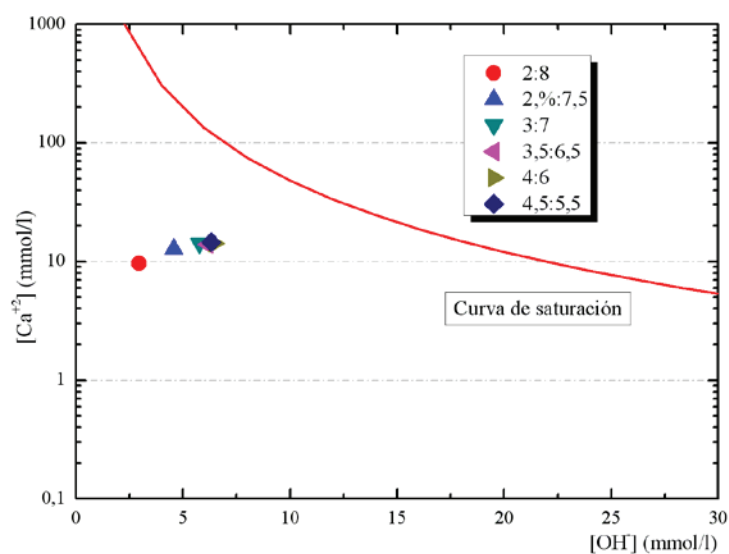


Figura 116. Pérdida de conductividad eléctrica para VCAS a 50°C.

**Tabla 15. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a  $50^\circ\text{C}$ .**

50°C	VCAS		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	9,618	2,951	89,50
2,5:7,5	13,258	4,571	-
3:7	13,146	5,754	-
3,5:6,5	13,454	6,166	-
4:6	13,328	6,456	-
4,5:5,5	13,300	6,310	-



**Figura 117. Diagrama para evaluar la reactividad del VCAS a  $50^\circ\text{C}$ .**

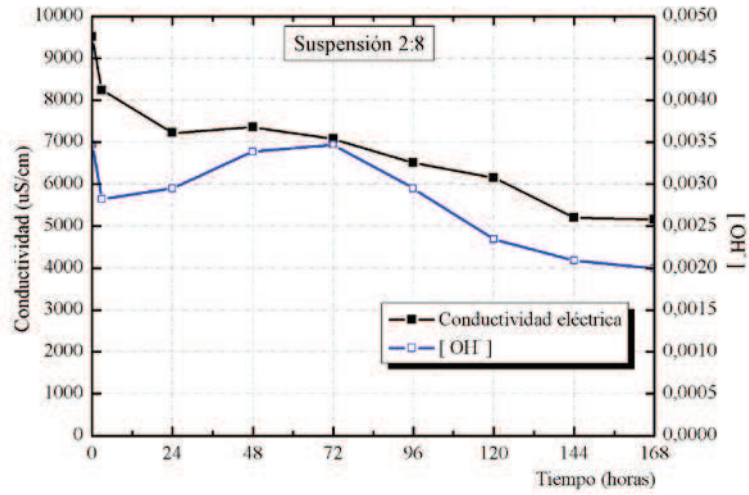


Figura 118. Medida de conductividad el3ctrica y pH para suspensi3n 2:8 cal:VCAS a 60°C.

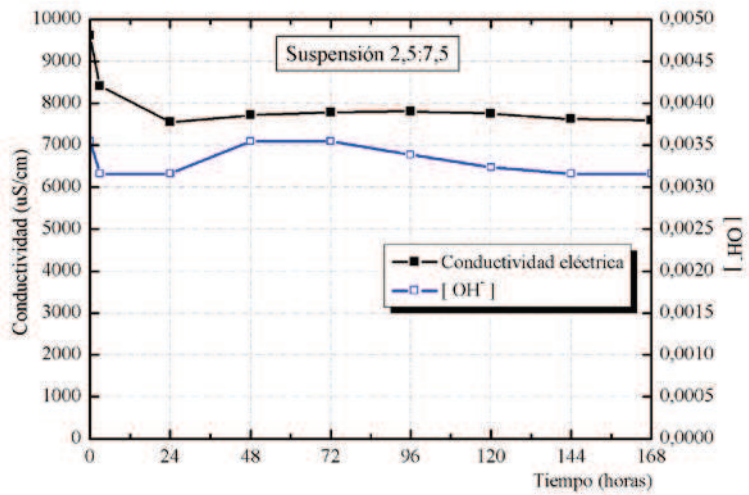


Figura 119. Medida de conductividad el3ctrica y pH para suspensi3n 2,5:7,5 cal:VCAS a 60°C.

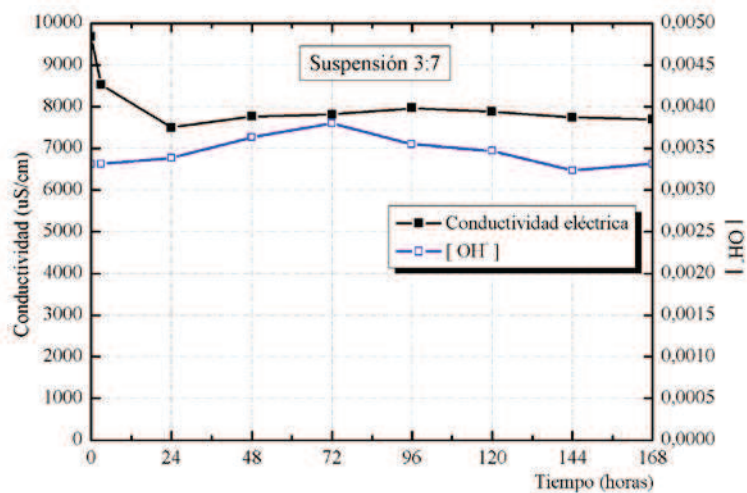


Figura 120. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3:7 cal:VCAS a 60°C.

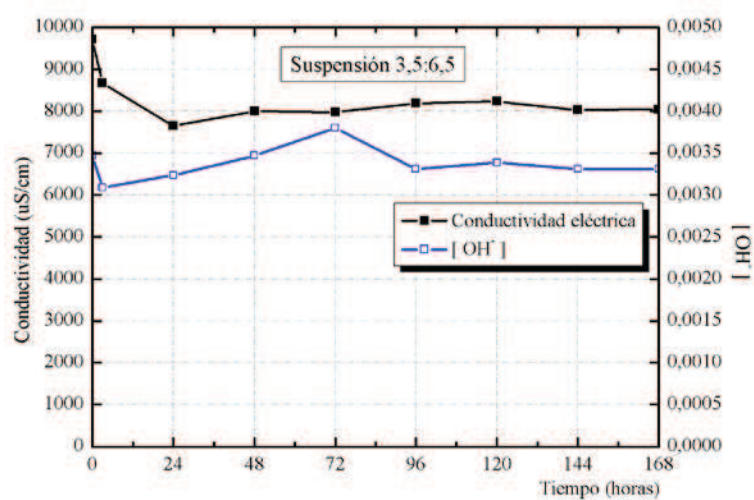


Figura 121. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 3,5:6,5 cal:VCAS a 60°C.



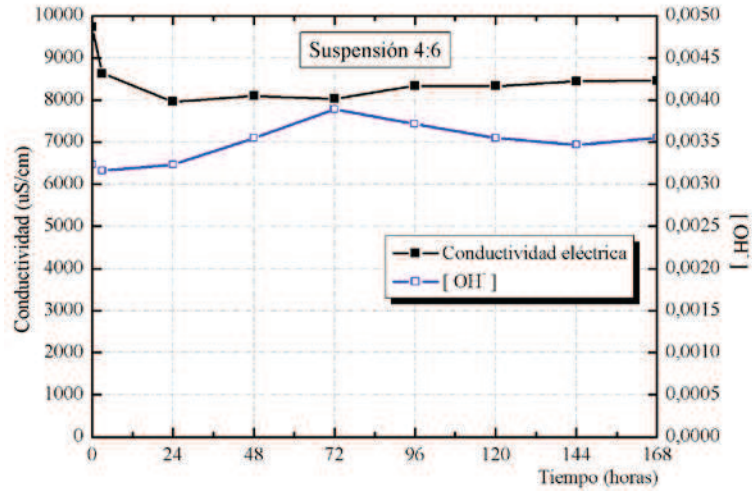


Figura 122. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4:6 cal:VCAS a 60°C.

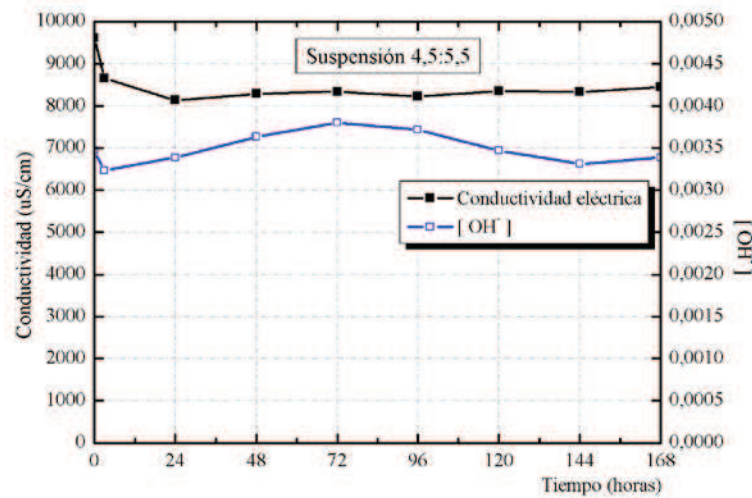


Figura 123. Medida de conductividad eléctrica y pH para suspensión 4,5:5,5 cal:VCAS a 60°C.

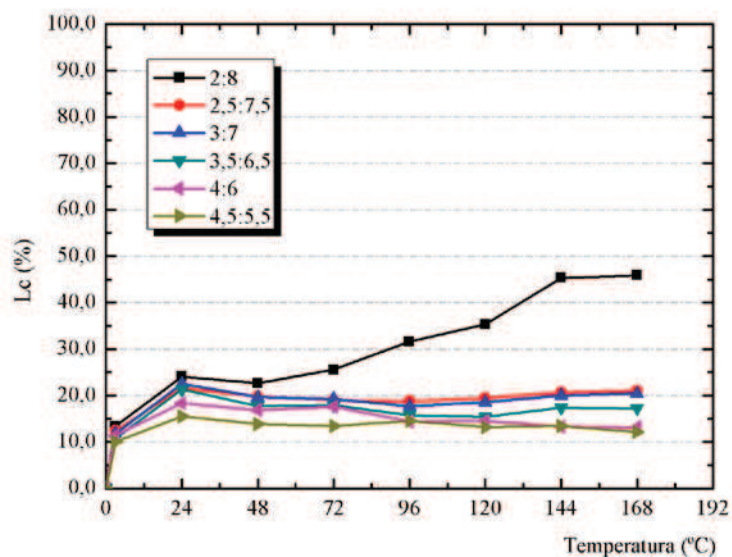


Figura 124. Pérdida de conductividad eléctrica para VCAS a 60°C.

Tabla 16. Tiempo de insaturación y valores de concentración de iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  para las distintas suspensiones ensayadas a 60°C.

60°C	VCAS		
	$[\text{Ca}^{+2}]$ (mmol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mmol/l)	$T_{\text{insat}}$ (h)
2:8	9,140	1,995	89,80
2,5:7,5	12,712	3,162	-
3:7	13,034	3,311	-
3,5:6,5	12,978	3,311	-
4:6	12,810	3,548	-
4,5:5,5	12,880	3,388	-

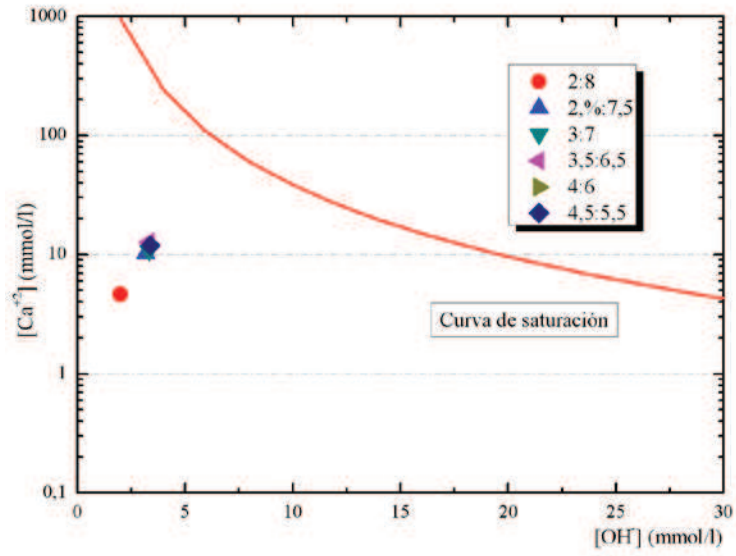


Figura 125. Diagrama para evaluar la reactividad del VCAS a 60°C.





