

eISSN: 2007-6835

Volumen 5

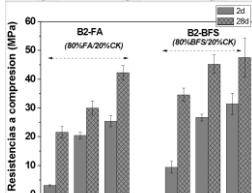
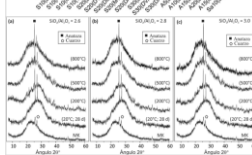
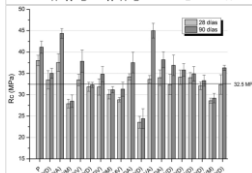
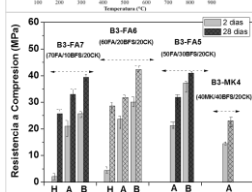
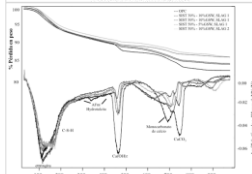
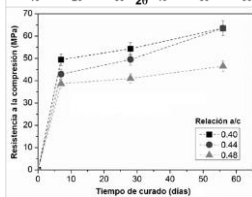
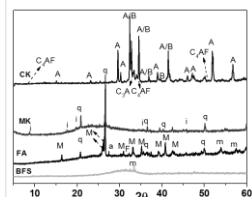
Enero – Abril 2015

Número 1

CONTENIDO

Página

- I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo:** Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker. 1
- L. Y. Gómez-Zamorano, C. A. Iñiguez-Sánchez, B. Lothenbach:** Microestructura y propiedades mecánicas de cementos compuestos: Efecto de la reactividad de adiciones puzolánicas e hidráulicas. 18
- S. A. Bernal, R. San Nicolas, J. S. J. van Deventer, J. L. Provis:** El contenido de agua modifica el desarrollo estructural de cementantes de escoria activada con metasilicato de sodio. 31
- F. Baeza Brotons, P. Garcés Terradillos, J. Payá Bernabeu, O. Galao Malo:** Valorización de cenizas de lodo de depuradora como componente de hormigones para prefabricados. 44
- O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-Garcia, R. X. Magallanes-Rivera:** Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. 58
- C. Britez, J. Pacheco, S. Levy, P. Helene:** Uso del hormigón de altas prestaciones en columnas estructurales con vistas a la sostenibilidad. 73



ALCONPAT Internacional

Miembros Fundadores:

Liana Arrieta de Bustillos – **Venezuela**
Antonio Carmona Filho - **Brasil**
Dante Domene – **Argentina**
Manuel Fernández Cánovas – **España**
José Calavera Ruiz – **España**
Paulo Helene, **Brasil**

Junta Directiva Internacional:

Presidente de Honor

Paulo Do Lago Helene, **Brasil**

Presidente

Angélica Ayala Piola, **Paraguay**

Director General

Pedro Castro Borges, **México**

Secretario Ejecutivo

José Manuel Mendoza Rangel, **México**

Vicepresidente Técnico

Pedro Garcés Terradillos, **España**

Vicepresidente Administrativo

Margita Kliewer, **Paraguay**

Gestor

Bernardo Tutikian, **Brasil**

Revista ALCONPAT

Editor en Jefe:

Dr. Pedro Castro Borges
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida
(CINVESTAV IPN – Mérida)
Mérida, Yucatán, **México**

Co-Editor en Jefe:

MSc. Sergio Raúl Espejo Niño
PhD en Estructuras UPM, Gestión Civil Ingeniero
Bogotá, **Colombia**

Editor Ejecutivo:

Dr. José Manuel Mendoza Rangel
Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de
Ingeniería Civil
Monterrey, Nuevo León, **México**

Editores Asociados:

Dr. Manuel Fernandez Canovas
Universidad Politécnica de Madrid.
Madrid, **España**

Ing. Raúl Husni

Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires.
Buenos Aires, **Argentina**

Dr. Paulo Roberto do Lago Helene

Universidade de São Paulo.

São Paulo, **Brasil**

Dr. José Iván Escalante García

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional (Unidad Saltillo)
Saltillo, Coahuila, **México**.

Dr. Mauricio López.

Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción,
Escuela de Ingeniería,
Pontificia Universidad Católica de Chile
Santiago de Chile, **Chile**

Dra. Oladis Troconis de Rincón

Centro de Estudios de Corrosión
Universidad de Zulia
Maracaibo, **Venezuela**

Dr. Fernando Branco

Universidade Técnica de Lisboa
Lisboa, **Portugal**

RAV5N1, Enero - Abril 2015

Mensaje del Editor en Jefe y del Editor invitado

REVISTA LATINOAMERICANA DE CONTROL DE CALIDAD, PATOLOGÍA Y RECUPERACIÓN DE LA CONSTRUCCIÓN

<http://www.revistaalconpat.org>

Es motivo de satisfacción y alegría para el equipo de la Revista ALCONPAT ver publicado el primer número de nuestro quinto año.

El objetivo de la Revista ALCONPAT (RA) es la publicación de casos de estudio relacionados con los temas de nuestra asociación, o sea control de calidad, patología y recuperación de las construcciones motivando desde luego la presentación de investigaciones básicas o aplicadas, revisiones o investigación documental.

Este número presenta nuestra tercera edición especial, esta vez dedicada a los **Cementos y Concretos Sustentables**.

Esta edición V5N1, inicia con un trabajo procedente de **España**, donde García-Lodeiro y colegas hablan sobre el desarrollo resistente y los productos de reacción generados en diferentes cementos híbridos, constituidos por diversos subproductos industriales y muy bajos contenidos en Clinker. Una de sus conclusiones es que el empleo de activadores sólidos permite desarrollar materiales cementantes con muy bajo contenido en clínker (20%)

En el segundo trabajo, procedente de **México y Suiza**, L.Y. Gómez-Zamorano y colegas tratan sobre el uso de adiciones puzolánicas e hidráulicas como sustituto parcial del cemento Portland y evaluaron las propiedades mecánicas, microestructurales y reacciones de hidratación de los cementos compuestos. Los materiales cementos suplementarios empleados como como sustitutos de cemento Portland fueron: escoria granulada de alto horno, ceniza volante, metacaolín y sílice geotérmica. Algunos de sus resultados indicaron un alto grado de reactividad de los materiales de reemplazo y un incremento en las propiedades mecánicas hasta en un 200% en comparación con el cemento puro

En el tercer artículo procedente de **Inglaterra y Australia**, S. A. Bernal y colegas presentan una evaluación sobre el efecto del contenido de agua en un cemento de escoria activada alcalinamente, en términos de la cinética de reacción, y su desarrollo estructural. Algunos de sus resultados muestran que no hay una correlación sistemática entre el contenido de agua, el desarrollo de propiedades mecánicas y la velocidad de reacción, indicativo que hay un valor óptimo que favorece la disolución de la escoria y la precipitación de productos de reacción, en estos cementantes.

El cuarto artículo, de F Baeza Brotons y colegas, proviene de **España**; en este plantean la combinación binaria y ternaria de cenizas de lodo de depuradora (CLD) con ceniza volante, polvo de mármol y ceniza de cáscara de arroz, como sustitución parcial o como adición respecto al cemento Portland en concretos, con una dosificación similar a la utilizada en la prefabricación de bloques (consistencia muy seca). Comprobaron que la sustitución de cemento por CLD supone una disminución de la densidad y de la resistencia respecto a la muestra patrón, sin embargo, las combinaciones con otros residuos mejoraron notablemente las características de los materiales cementantes.

El quinto trabajo de este número lo escriben O. Burciaga Díaz y colegas de **México**, quienes presentan resultados de resistencia a la compresión y evolución microestructural de pastas de geopolímero expuestas a alta temperatura. Algunos de sus resultados de Difracción de rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y Microscopía sugieren que la reorganización del gel de sílice y evaporación de agua de las microestructuras, reducen la estabilidad mecánica de los geopolímeros expuestos a alta temperatura.

El artículo que cierra la edición especial es de C. Britz y colegas de **Brasil**, hablan sobre el concepto de construcción sostenible que se ha abordado en varios proyectos de ingeniería en el mundo. Dado que muchos investigadores no consideran aún al hormigón un material atractivo desde el punto de vista de la construcción sostenible, este artículo intenta cambiar esta percepción y presentar una aplicación de hormigón de altas prestaciones en columnas estructurales de un edificio de Sao Paulo con un enfoque a los aspectos de sostenibilidad.

Tenemos la seguridad de que los artículos de este número constituirán una referencia importante para aquellos lectores involucrados con cuestiones de propiedades, estructura y durabilidad de Cementos y Concretos Sustentables. Agradecemos a los autores participantes en este número por su voluntad y esfuerzo para presentar artículos de calidad y cumplir con los tiempos establecidos

Cabe señalar que el esfuerzo y dedicación de nuestros autores, revisores y Consejo Editorial durante estos 5 años, han permitido posicionar a la RA en importantes índices como el de Conacyt, Latindex y Scielo. Adicionalmente, este quinto año es especial pues marca el inicio de nuestra RA en idioma Inglés.

Por el Consejo Editorial



Pedro Castro Borges
Editor en Jefe



José I. Escalante García
Editor Invitado



Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker

I. García-Lodeiro¹, A. Fernández-Jiménez¹, A. Palomo¹

¹Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales, Instituto Eduardo Torroja (CSIC), España.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i1.73>

Artículo recibido el 14 de Noviembre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 09 de Enero de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

La problemática medioambiental en torno a la fabricación de cemento portland, ha llevado a la comunidad científica a buscar nuevos materiales cementantes alternativos, mas ecoeficientes, y con las mismas prestaciones tecnológicas que las del cemento portland tradicional, en este sentido se han desarrollado los cementos híbridos. Los cementos híbridos alcalinos son interesantes sistemas multicomponente que incorporan elevados contenidos de adiciones minerales (cenizas (FA), metacaolín (MK), escorias (BFS)...) y bajos contenidos de clinker portland (CK) (< 30 %), junto con activadores de moderada alcalinidad. El desarrollo de estos cementos permite una importante reducción en el factor clinker, con el beneficio tanto económico como medioambiental que ello supone. En el presente trabajo se investiga tanto el desarrollo resistente como los productos de reacción generados en diferentes cementos híbridos, constituidos por diversos subproductos industriales y muy bajos contenidos en clinker portland.

Palabras clave: activación alcalina; geopolimero; cementos híbridos; resistencia mecánica; RMN.

ABSTRACT

The environmental problems posed by Portland cement manufacture have prompted the scientific committee to seek more eco-efficient binders with the same technological features as OPC; hybrid cements are among such alternative materials. Hybrid alkaline cements are multi-component systems containing a high mineral addition (fly ash (FA), metakaolin (MK), blast furnace slag (BFS)) content, low proportions (<30 %) of portland clinker and moderately alkaline activators. The substantially lower amount of clinker needed to manufacture these binders than ordinary Portland cement is both economically and ecologically beneficial. The present study explored strength development and the reaction products generated by several hybrid cements, consisting of a number of industrial by-products and very low Portland clinker contents.

Keywords: alkaline activation; geopolimer; hybrid cements; mechanical strength; NMR.

RESUMO

A questão ambiental em torno da fabricação do cimento Portland levou a comunidade científica a buscar por novos materiais cimentícios alternativos, porém ecoeficientes e com prestações tecnológicas semelhantes às do cimento Portland tradicional. Uma alternativa, nesse sentido se desenvolveram os cimentos híbridos. Os cimentos híbridos alcalinos são interessantes sistemas multicomponentes que incorporam elevados conteúdos de adições minerais (cinzas (FA), metacaulim (MK), escórias (BFS)...) e baixos conteúdos de clínquer Portland (CK) (<30%), junto com ativadores de moderada alcalinidade. O desenvolvimento destes cimentos permite uma importante redução do fator clínquer, com benefício econômico e também ambiental. Neste presente trabalho é investigado tanto o desenvolvimento da resistência como os produtos das reações gerados dos cimentos híbridos, constituídos por diferentes produtos industriais e conteúdos baixos de clínquer Portland.

Palavras-chave: ativação alcalina; geopolimero; cimento híbrido; resistência mecânica; RMN.

Autor de correspondencia: Inés García Lodeiro (iglodeiro@ietcc.csic.es)

1. INTRODUCCION

Hoy en día el cemento portland es el principal material cementante usado en la construcción. Sin embargo la masiva producción de cemento portland implica importantes problemas, energéticos (para su fabricación se necesitan alcanzar temperaturas superiores a 1400-1500°C) y medioambientales (la obtención de materias primas ocasiona la destrucción de canteras naturales y la fabricación del clínker da lugar a la emisión de diferentes gases -CO₂, NO_x, etc.- a la atmósfera). Así la producción de una tonelada de cemento da lugar a la emisión de aproximadamente 0.8 toneladas de CO₂ contribuyendo sustancialmente a la contaminación atmosférica global (entre el 7 y el 8% del total de las emisiones de CO₂ de hoy día se debe a la industria cementera) (Gartner 2001).

Para dar solución a estos problemas al tiempo que contribuir a un mejor equilibrio medioambiental (dando salida a subproductos o residuos industriales cuyo almacenamiento es costoso y contaminante) una de las opciones, ampliamente aceptada hoy día, es la de incorporar adiciones activas (de naturaleza mineral o subproductos industriales) al clínker del cemento Portland, lo cual da lugar a los diferentes tipos de cemento comunes que aparecen recogidos en la normativa europea EN 197-1:2000 donde se especifica tanto el tipo como la cantidad máxima de adición que puede llegar a contener. Otra posible opción, más innovadora, consiste en el desarrollo de cementos alternativos, cementos a ser posible más respetuosos con el medio ambiente (por disminuir las emisiones de CO₂, aprovechar subproductos industriales, etc.), más económicos, y que presenten características y/o prestaciones similares o incluso superiores a las de los cementos Portland comunes (OPC). Dentro de esta opción se encuentra una serie de materiales con propiedades aglomerantes a los que genéricamente se les denomina “*cementos alcalinos*” (Palomo et al 1999, Shi et al 2006, Provis et al 2009).

Los *cementos alcalinos* son un tipo de materiales cementantes, formados como consecuencia de la disolución en un medio alcalino de materiales silicoaluminosos de origen natural o procedente de residuos industriales (que presentan estructuras amorfas o vítreas). Estos materiales al ser mezclados con activadores alcalinos fraguan y endurecen para dar lugar a un material con buenas propiedades conglomerantes. En general se distinguen dos grandes modelos de activación alcalina basados en diferentes condiciones en la situación de partida:

-**1º Modelo:** Activación de materiales especialmente *ricos en calcio y silicio* (sistema Me₂O-MeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O); Como ejemplo a este modelo se puede citar la activación de *escorias de alto horno* (SiO₂+CaO > 70%), en condiciones de alcalinidad relativamente suaves. En este caso se forma como principal producto de reacción un gel **C-S-H** (silicato cálcico hidratado), similar al obtenido en la hidratación de un cemento Portland que incorpora un pequeño porcentaje de Al en su estructura (Gel C-(A)-S-H) (Fernández-Jiménez et al 2003).

-**2º Modelo:** Activación de materiales compuestos fundamentalmente por *aluminio y silicio* (sistema Me₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O). Este segundo gran modelo de activación alcalina se centra en materiales con bajos contenidos en CaO, como puede ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F (procedentes de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible). En este caso se requieren condiciones más enérgicas (disoluciones de elevada alcalinidad y temperaturas de curado entre 60-150°C). Como producto principal de la reacción en este caso se forma un polímero inorgánico alcalino de estructura tridimensional; un gel **N-A-S-H** (silicoaluminato alcalino hidratado) que puede ser considerado como un *precursor zeolítico* (Palomo et al. 2004, Fernández-Jiménez et al. 2006, Duxson et al. 2007)

Actualmente se puede hablar de un tercer modelo que resultaría de la mezcla de los dos anteriores. En investigaciones recientes se ha comprobado que la presencia de una cierta cantidad de calcio reactivo (en forma de clínker Portland) en la mezcla de partida permite que el material endurezca a

temperatura ambiente sin necesidad de emplear una activación térmica inicial. A estos cementos activados alcalinamente con porcentajes de clínker de cemento Portland inferiores al 30 % se les denomina “*Cementos híbridos*” (Palomo et al. 2007). La enorme versatilidad de estas mezclas en cuanto a las materias primas que lo componen (admiten elevadas cantidades de subproductos como las cenizas volantes, escorias, metacaolín...) les hace ser objeto de elevado interés científico y tecnológico.

Según algunos autores lo que se forma es una mezcla de ambos geles (C-S-H + N-A-S-H) (Palomo et al 2007, García-Lodeiro et al 2010a, 2010b and 2011), aunque otros aseguran que lo que se forma es un gel diferente a los anteriores (Yip et al 2005).

En el presente trabajo se pone en evidencia la gran versatilidad de los cementos híbridos, sistemas multicomponente de bajo contenido en clínker (20 %), que permiten desarrollar materiales cementantes con buenos comportamientos mecánico resistentes. Además se analiza las características mineralógicas y microestructurales de estos *cementos híbridos* tras emplear diferentes activadores sólidos capaces de generar las condiciones necesarias de alcalinidad para activar los diferentes sistemas cementantes en tiempos tecnológicamente viables.

2. EXPERIMENTAL

Las materias primas empleadas fueron un clínker comercial (CK), una escoria granulada de horno alto (BFS) y un metacaolín (MK) (ambos procedentes de Argelia) y una ceniza volante tipo F (FA) (Eslovaquia). El metacaolín fue obtenido por calcinación del caolín durante 2 horas a 750°C. La composición química de dichos materiales (determinada por FRX empleando un equipo PHILIPS PW-1004 X-RAY) se muestra en la Tabla 1. La caracterización mineralógica de estos materiales (DRX) se presenta en la Fig. 1.

Tabla 1. Composición química de las materias primas empleadas (FRX, % en peso de óxidos)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | SO ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | LoI* |
|------------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
| Clinker (CK) | 21.83 | 4.85 | 61.19 | 3.20 | 2.03 | 0.69 | 1.11 | 1.76 | 0.15 | 0.48 | 2.65 |
| Fly ash (FA) | 56.51 | 21.42 | 3.78 | 8.57 | 2.19 | 0.63 | 0.99 | 2.59 | 0.87 | 0.15 | 2.21 |
| Slag (BFS) | 36.63 | 7.25 | 38.09 | 0.46 | 8.51 | 0.53 | 2.13 | 0.62 | 0.27 | 0.06 | 4.88 |
| Metacaolin (MK) | 55.03 | 37.69 | 0.04 | 2.89 | 0.44 | 0.02 | 0.02 | 3.20 | 0.26 | 0.24 | -- |

*Pérdida al fuego a 1000 °C, 1 hora.

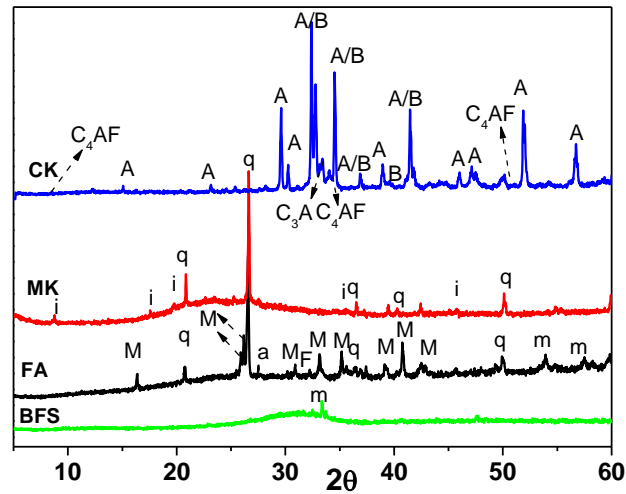


Figura 1. Difractogramas correspondientes a las materias primas empleadas; BFS (escoria), FA (ceniza volante); MK: metacaolín; CK: clínker (*Leyenda: q=cuarzo (SiO₂); a=anorthita; M=mullita (3Al₂O₃.2SiO₂); F=hematite (Fe₂O₃); m=merwinite (Ca₃Mg (SiO₄)₂; A= Alita (C₃S); B=Belita (C₂S); C₃A= aluminato tricálcico; C₄AF= fase ferrítica)*)

A partir de estos materiales se prepararon distintos sistemas cementantes (Binders (B)) (Ver Tabla 2); mezclas binarias (B2) consistentes en mezclas de clínker con ceniza volante o escoria (en proporción 20 % clínker /80 % de adición) y mezclas ternarias (B3) constituidas por mezclas de ceniza (FA) + escoria (BFS) + Clínker (CK) (con diferentes proporciones de adiciones, pero siempre un 20 % de clínker) y mezclas de metacaolín (MK) + escoria (BFS) + Clínker (CK).

Tabla 2. Mezclas binarias y ternarias objeto de estudio (Binders)

| | FA | BFS | MK | CK | Activador* | a/c** | Nomenclatura |
|-------------------------------|----|-----|----|----|------------|-----------------|------------------|
| Mezclas Binarias (B2) | 80 | -- | -- | 20 | -- | 0.40 | B2-FA-H |
| | 80 | -- | -- | 20 | A | 0.38 | B2-FA-A |
| | 80 | -- | -- | 20 | B | 0.38 | B2-FA-B |
| | -- | 80 | -- | 20 | -- | 0.26 | B2-BFS-H |
| | -- | 80 | -- | 20 | A | 0.26 | B2-BFS-A |
| | -- | 80 | -- | 20 | B | 0.26 | B2-BFS-B |
| Mezclas ternarias (B3) | 70 | 10 | -- | 20 | -- | 0.35 | B3-FA7 -H |
| | 70 | 10 | -- | 20 | A | 0.35 | B3-FA7 -A |
| | 70 | 10 | -- | 20 | B | 0.36 | B3-FA7-B |
| | 60 | 20 | -- | 20 | -- | 0.36 | B3-FA6-H |
| | 60 | 20 | -- | 20 | A | 0.35 | B3-FA6-A |
| | 60 | 20 | -- | 20 | B | 0.35 | B3-FA6-B |
| | 50 | 30 | -- | 20 | A | 0.35 | B3-FA5-A |
| | 50 | 30 | -- | 20 | B | 0.35 | B3-FA5-B |
| -- | 40 | 40 | 20 | A | 0.5 | B3-MK4-A | |

* En todas las mezclas se incorporó un 4% de producto activador (aditivo) de manera que el cemento final contenía 96 % de mezcla binaria/ternaria y un 4 % de aditivo

** relación agua/cemento

Con las pastas obtenidas tras hidratar el “binder” con agua se elaboraron 6 probetas prismáticas de 1cm x 1cm x 6 cm, que se curaron durante 24 horas en la cámara de curado (22°C y 99% de humedad relativa); transcurrido ese tiempo los prismas se desmoldaron y se guardaron en la cámara hasta la edad de ensayo (2 y 28 días). La relación l/s de cada sistema fue elegida de manera que todos los sistemas tuvieran trabajabilidades similares. Tanto en las mezclas binarias como en las ternarias siempre se reservó una muestra de mezcla sin activador que fueron empleadas como referencia.

A las edades de ensayo, las probetas (1cm x 1cm x 6cm) fueron rotas a compresión con una prensa Ibertest (Autotest –200/10-SW). Muestras representativas de los diferentes sistemas cementantes activados fueron seleccionadas para su caracterización posterior por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDX) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (^{29}Si y ^{27}Al). En el análisis de DRX el difractor utilizado fue un *BRUKER AXS D8 ADVANCE* que consta de un generador de alta tensión de 4kW, tubo de rayos X con ánodo de Cu, y que trabaja habitualmente a 40 KV y 50 mA. Los análisis SEM fueron realizados con un microscopio electrónico *JEOL 5400* equipado con un analizador de rayos X *OXFORD ISIS*. Los análisis de RMN fueron realizados con un equipo *BRUKER* modelo *AVANCE-400* (^{27}Al ; 104.3 MHz, velocidad de rotación 10KHz, 200 adquisiciones, patrón de referencia $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; ^{29}Si ; 79.5 MHz, de rotación 10KHz, 1000 adquisiciones, patrón de referencia TMS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia Mecánica.

En la Figura 2 (a) y (b) se presentan respectivamente los resultados de las resistencias a compresión (MPa) de las mezclas binarias (B2) y ternarias (B3) a las edades de 2 y 28 días.

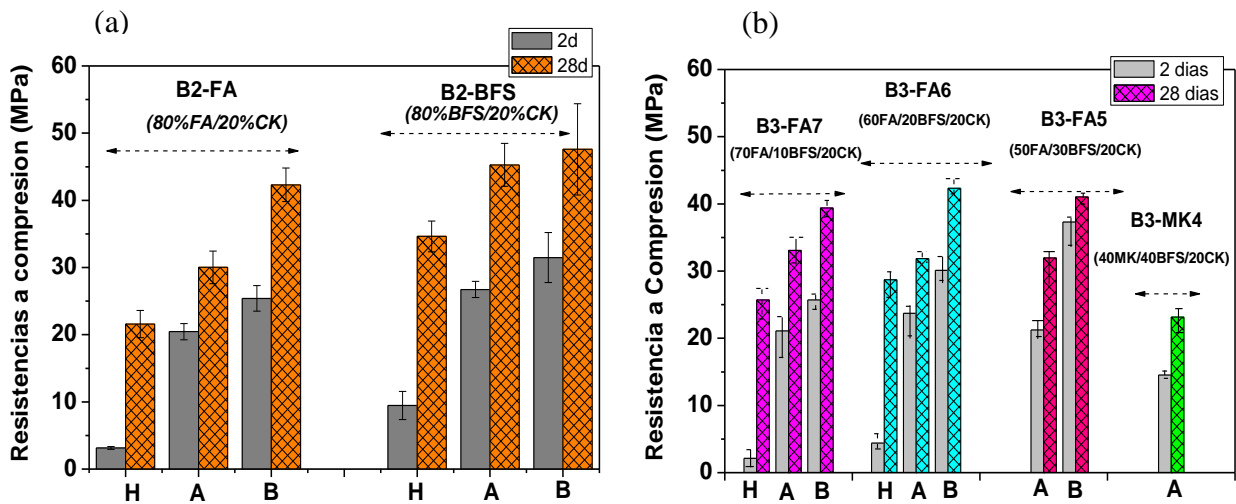


Figura 2. Valores de resistencia a compresión (MPa) a 2 y 28 días obtenidos en (a) Mezclas binarias (B2) (b) Mezclas ternarias (B3) (Leyenda: H: Muestras hidratadas sin activador; A: Muestras activadas con el activador A; B: Muestras activadas con el activador B)

Si se centra la atención en la Figura 2(a) se comprueba como la presencia de activador alcalino (tanto usando el activador A como el B) incrementa notablemente el desarrollo de resistencias mecánicas del binder. Este incremento es especialmente relevante cuando se usa el activador B. El proceso de activación alcalina de estos cementos híbridos permite la sustitución de hasta un 80 %

de clínker sin mermar el comportamiento mecánico-resistente (tanto para el caso de las cenizas como el de las escorias se superan los 30 MPa a los 28 días de hidratación).

Cuando el binder constituido por mezcla de elevados contenidos de ceniza y bajo de clínker se hidrata con agua en ausencia de activadores, primero reacciona el clínker (20% del material) y posteriormente reacciona la ceniza (por reacción puzolánica) con el Ca(OH)_2 precipitado en la hidratación del clínker ($\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{gel C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$) (Taylor 1997). Debido a la baja proporción de clínker y elevada proporción de ceniza, este proceso es lento. Esto justifica los menores valores de resistencia iniciales que presenta el material. La disolución del activador alcalino tras su contacto con el agua genera un aumento en los valores de pH de la fase acuosa lo cual acelera los procesos de disolución de la ceniza volante. El aumento en los valores de pH supone una notable mejora de su reactividad, haciendo que se obtengan mayores resistencias iniciales (García-Lodeiro et al. 2013a).

El proceso para el caso del sistema constituido por mezcla de escoria y ceniza es similar; la escoria además no requiere de condiciones de activación tan enérgicas como para el caso de la ceniza, por ello se obtiene en todos los casos valores de resistencia mecánica ligeramente superiores que en los cementos híbridos elaborados con ceniza. El medio alcalino permite la activación de la escoria para generar un gel tipo C-A-S-H que contribuye al desarrollo mecánico-resistente del sistema (Fernández-Jiménez et al. 2003).

Los cementos híbridos multicomponente (mezclas ternarias) también desarrollan buenas propiedades cementantes (Ver Fig. 2(b)). Para los sistemas constituidos por cantidades variables de ceniza con escoria y un 20 % de clínker y activados alcalinamente, se observa como la resistencia mecánica supera los 20 MPa tras dos días de hidratación, resistencia que sigue aumentando hasta los 28 días superando los 32.5 MPa (valor requerido para un cemento portland comercial 32.5). De nuevo se observan los máximos valores de resistencia cuando se emplea el activador “B”. El sistema constituido por mezclas de metacaolín con escoria y clínker, si bien posee propiedades cementantes, desarrolla menor resistencia que los anteriores.

Estos resultados confirman que los activadores empleados en el presente trabajo potencian la reacción de la ceniza volante y de la escoria para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de gel cementante, responsable de las buenas propiedades mecánicas de estos materiales.

3.2 Caracterización Mineralógica y Microestructural.

Con el fin de analizar los productos de reacción generados en los diferentes sistemas, se seleccionaron muestras representativas tanto de las mezclas binarias como de las ternarias para su análisis por DRX, SEM/EDX y RMN.

3.2.1 Caracterización de mezclas binarias.

En la Figura 3(a) se muestran los difractogramas de las pastas a 2 y 28 días de hidratación del sistema B2-FA. Así mismo en la Figura 3(b) se presentan los difractogramas análogos correspondientes al sistema B2- BFS.

Si se centra la atención en los sistemas B2-FA)–(Fig. 3(a)) se comprueba que en todos los difractogramas se detectan además de los picos correspondientes al cuarzo y a los óxidos de hierro (fases mineralógicas minoritarias presentes en la ceniza), picos asociados a la precipitación de calcita. La señal correspondiente a la alita (Clínker) desaparece prácticamente en todos los sistema con el tiempo de hidratación.

Las pastas hidratadas con agua, en ausencia de activador (B2-FA-H), presentan el comportamiento que cabía esperar; a los 2 días se identifica picos asociados a la portlandita, fase mineralógica que se va consumiendo llegando a desaparecer a los 28 días como consecuencia de la reacción puzolánica.

Sin embargo, la presencia del activador alcalino (independientemente si es A o B) inhibe la formación de portlandita, no detectándose esta fase a ninguna edad de estudio. Además se observa la precipitación de etringita, esta última mucho más significativa en los sistemas que contienen el activador B.

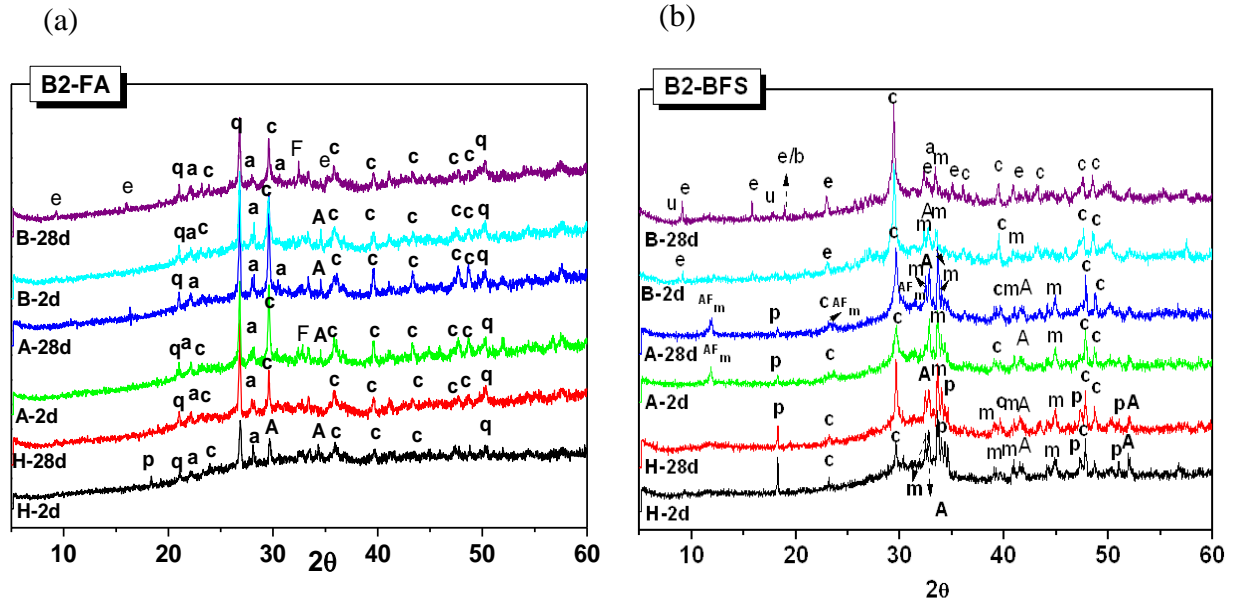


Figura 3. Difractogramas a los 2 y 28 días de (a) pastas B2-FA (b) pastas B2-BFS (H: Sin activador; A: Activador A; B: Activador B (Leyenda: q=cuarzo (SiO_2); c=calcita ($CaCO_3$); a=anorthita; M=mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); F=hematite (Fe_2O_3); m=merwinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$); p=portlandita ($Ca(OH)_2$); e: etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$); AFm = monocarboaluminato (C_4ACH_{11}), "fase u" = ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 0.5Na_2SO_4 \cdot 15H_2O$)).

En las pastas mezclas de clínker y escoria (B2-BFS) (ver Fig. 3(b)), se observa, tanto en la muestra hidratada en ausencia de activadores (B2-BFS-H), como en aquella activada con el activador A ((B2-BFS-A), la presencia de clínker sin reaccionar. Se identifica en ambos sistemas la presencia de portlandita, aunque en menor cantidad que la detectada en el sistema hidratado en ausencia de álcalis. El sistema activado con el activador A presenta además una serie de picos que se asocian con la precipitación de un carboaluminato cálcico hidratado tanto a 2 como a 28 días, observado normalmente en las pastas de escoria activada alcalinamente (Fernández- Jimenez et al 2013, García -Lodeiro et al 2013b). En ambos sistemas se identifica la precipitación de calcita. Los difractogramas correspondientes al sistema B2-BFS hidratados en presencia del activador B presentan ciertas diferencias con respecto a los anteriores (Ver Fig. 3(b)). Se observa cómo además de la formación de calcita y etringita aparece una fase correspondiente a otro tipo de sulfoaluminatos cálcicos hidratado, ("fase u") (Arbi et al 2013, Li et al 1996).

De cualquier manera, los productos secundarios que se identifican en los sistemas hidratados en presencia de activadores alcalinos no son muy diferentes de los que tradicionalmente se han identificado en la hidratación normal de cemento portland (Lea 1974, Taylor 1997).

El último hecho a destacar en el análisis por XRD es que en todos los difractogramas se detecta un halo a valores de 2θ entre $25-35^\circ$ asociado a la formación de un gel, principal responsable de las propiedades mecánicas de estos cementos híbridos. Puesto que esta técnica apenas aporta información en lo que respecta a la composición y estructura del gel se seleccionaron unas mezclas para el análisis por SEM/EDX y RMN-MAS (^{29}Si y ^{27}Al).

En la Figura 4(a) se presenta una micrografía de la mezcla B2-FA hidratada en presencia del activador A, junto con sus respectivos análisis EDX a la edad de 28 días. En la Fig. 4 (b) se presentan una micrografía del sistema B2-BFS en presencia del activador B a la misma edad que el anterior.

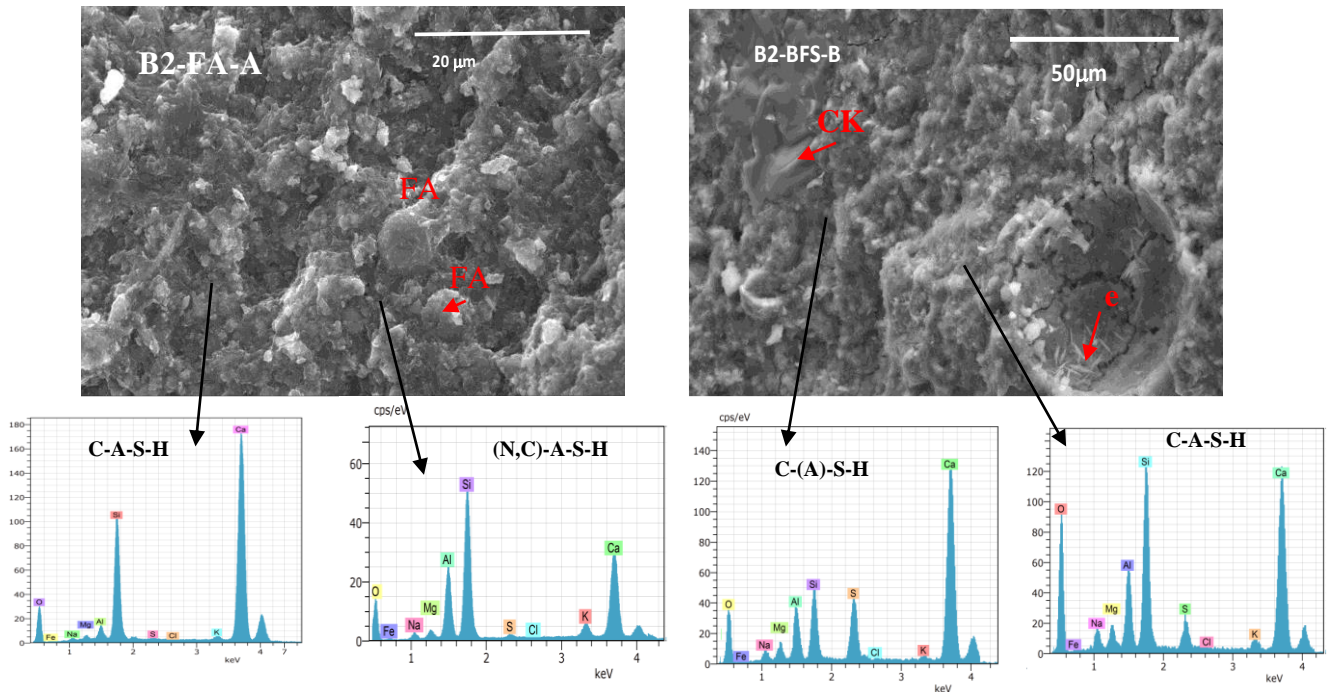


Figura 4. Micrografías SEM junto análisis EDX de (a) Sistema B2-FA-A y (b) Sistema B2-BFS-B, donde se identifican la formación de diferentes geles cementantes (Geles tipo C-(A)-S-H, C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) (leyenda: FA (Ceniza Volante); FA at. (Ceniza Volante atacada); CK (clínker OPC); e (etringita)

Si se centra la atención en el sistema B2-FA se observa la presencia de una matriz compacta donde se identifican tanto partículas de cenizas atacadas como sin atacar (recubiertas de producto de reacción). De manera general se observa la precipitación masiva de diferentes geles, no diferenciables desde el punto de vista morfológico, pero que presentan diferencias en cuanto a composición química (ver microanálisis EDX, Fig. 4(a)). Básicamente existen dos tipos de geles, un gel rico en Ca, Si y Al (gel tipo C-A-S-H, similar al comúnmente identificado en la hidratación normal del cemento) y un gel rico en Si y Al que incorpora Ca y Na en su composición (gel tipo (N,C)-A-S-H) similar al que se genera en la activación alcalina de cenizas volantes, gel cuya precipitación es aparentemente más abundante que en el caso del primero.

El sistema constituido por escoria y clínker e hidratado en presencia del activador B (B2-BFS) también muestra una matriz compacta (Fig. 4 (b)). Sin embargo en este sistema a diferencia del anterior, se distingue fundamentalmente la precipitación de un gel tipo C-A-S-H, con relaciones C/S cercanas a la unidad (ver microanálisis EDX, Fig., 4(b)) detentándose de manera puntual geles con menores contenidos en aluminio (tipo C-(A)-S-H). Se observa además la presencia de partículas de clínker sin reaccionar y una serie de cristales precipitando en un poro asociados con la formación de agujas de etringita (fase previamente identificada por XRD, Ver Fig. 3(b)).

Todo parece indicar que la precipitación de los diferentes geles y su composición química viene condicionada en gran medida por la composición química de los materiales de partida; se generaran geles más ricos en calcio en aquellos sistemas que parten de contenidos de calcio más

elevados (como el caso del sistema B2-BFS), y geles más ricos en silicio en el sistema de mayores contenidos en sílice (como el sistema B2-FA).

En la Figura 5 (a) y (b) se presentan los espectros de ^{29}Si MAS-NMR y ^{27}Al MAS-NMR a la edad de 28 días correspondientes al sistema B2-FA (tanto hidratado con agua como hidratado en presencia de los activadores A y B). En las mismas figuras se presentan respectivamente los espectros de ^{27}Al y ^{29}Si correspondientes al sistema B2-BFS hidratado en presencia del activador B (B2-BFS-B).

Si se centra la atención en los espectros de ^{27}Al asociados al sistema B2-FA (Fig.4(a)), se observa una señal ancha localizada en torno a +52.7 ppm asociada a Al tetraédrico (Al_T) principalmente de la ceniza volante (Palomo et al 2004, Fernández-Jiménez et al 2006, Duxson et al 2007). La contribución a esta señal por parte del clínker Portland de la mezcla es prácticamente nula, debido al efecto de dilución (la mezcla contiene únicamente un 20% clínker con un 4.85% Al_2O_3 , ver Tabla 1). Tras la hidratación, tanto en ausencia como en presencia de activadores, se observa un ligero desplazamiento de la señal de Al_T hacia +58 ppm y la formación de una señal entorno a +5-+10 ppm asociada a Aluminio octaédrico (Al_O). La técnica de MAS-NMR presenta una alta sensibilidad para los núcleos de ^{27}Al con lo que permite identificar fases que por su pequeña cantidad o mala cristalización son difíciles de identificar por otras técnicas como DRX. Así esta señal localizada en torno a los +10 ppm podría estar asociada con la formación de aluminatos cálcicos hidratados como consecuencia de la hidratación del C_3A presente en el clínker (naturalmente en ausencia de sulfatos). Sin embargo para la muestra B2-BF-B la señal correspondiente al aluminio octaédrico (Al_O) aparece desplazada a +13.9 ppm, posición que coincide con la señal que da el aluminio presente en la etringita, fase observada por DRX (ver Figura 3(a)). En lo que respecta a la señal de Al_T el desplazamiento y estrechamiento observado en los materiales hidratados puede asociarse a que parte del Al presente en la ceniza volante se está disolviendo y pasando a formar parte de los productos de reacción. La posición entorno a +58 ppm indicaría que este aluminio sigue siendo tetraédrico y que va a estar rodeado por 3 o 4 átomos de Silicio.

El espectro de ^{27}Al correspondiente al sistema con escoria (B2-BFS-B) difiere de los anteriores. En este caso se observa que la señal asociada con el Al_T aparece desplazada hacia valores más positivos, en torno a +62 ppm, valor que se asocia con el aluminio presente el gel C-A-S-H (Richardson et al. 1997, Fernández-Jiménez et al. 2003). Se observa también una señal muy intensa asociada al Al_O localizada a +12.7 ppm, que de nuevo se asocia con la precipitación de etringita previamente identificada por XRD (Ver Fig. 3(b)).

La interpretación de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR (Fig. 5(b)) correspondiente al sistema B2-FA es mucho más compleja. Se observa que en todos los materiales hidratados la intensidad de la señal de -71.7 ppm (asociada a la presencia de alita + belita en el clínker, unidades Q^0) disminuye lo cual confirma que los silicatos cálcicos del clínker están reaccionando. La ceniza volante da lugar a una señal ancha centrada hacia -100 ppm. Esta señal presenta una serie de picos hacia -88 ppm, -100 ppm, -103 ppm y -107 ppm que se asocian a las distintas formas en que aparecen los silicatos en la ceniza volante (mullita, fase vítrea, cuarzo.....) (Palomo et al 2004, Fernández-Jiménez et al 2006, Duxson et al 2007). En los espectros de los materiales hidratados se observa además de una disminución considerable de la intensidad de las señales asociadas a las fases anhidras la presencia de nuevas señales (intensas señales) en la zona comprendida entre -80 ppm y -100 ppm. En concreto se observa en todas las muestras la presencia de una fuerte señal hacia -85 ppm que podría asociarse a unidades Q^2 (Andersen et al. 2003).

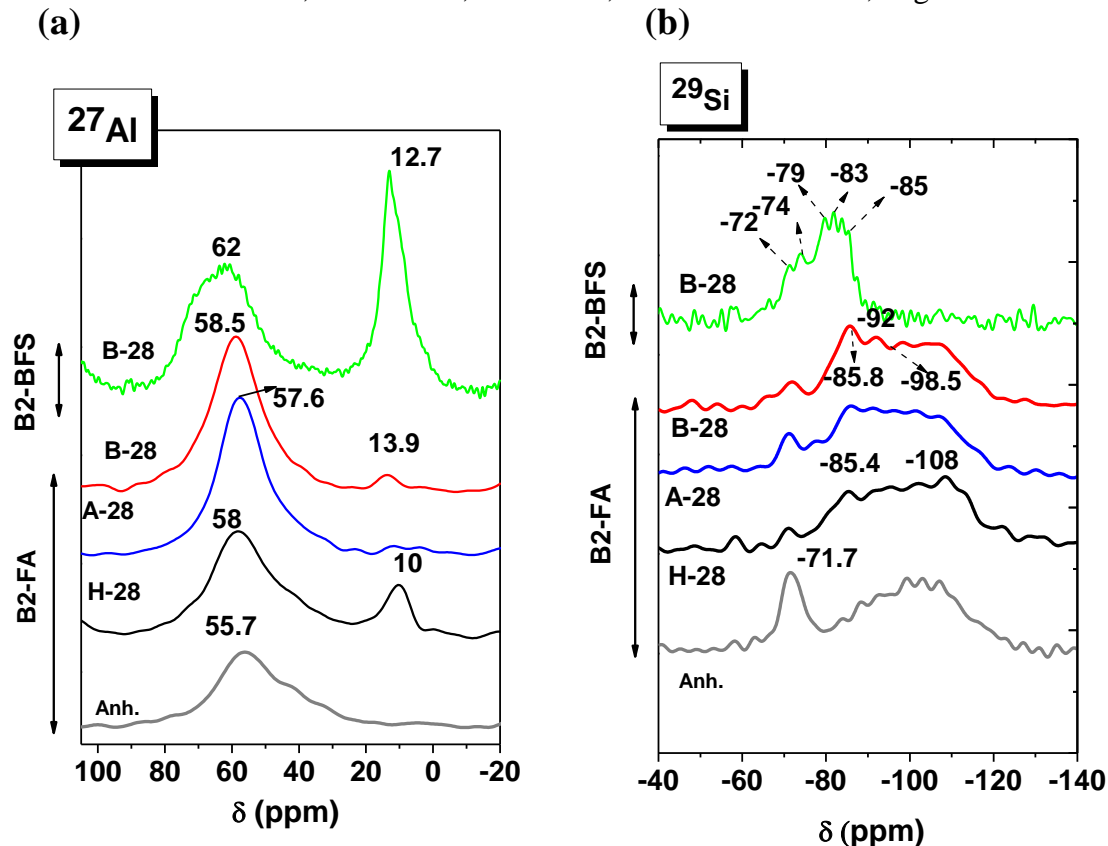


Figura 5. Espectros de MAS-NMR (a) ^{27}Al y (b) ^{29}Si del sistema B2-FA tanto anhidro como hidratado en ausencia (H) y en presencia de los activadores sólidos (A y B) como del sistema B2-BFS hidratado en presencia del activador B

Con respecto al espectro correspondiente al material hidratado en ausencia de activador alcalino sólido (material B2-FA), la componente asociada a la presencia de ceniza volante sin reaccionar es intensa (ver pico -108ppm) (Fig. 5(b)) lo cual indica que en estas condiciones la reactividad de la ceniza es escasa y por tanto se justifican las menores resistencias mecánicas observadas en este material. Cuando se emplean activadores alcalinos sólidos (sistemas B2-FA-A y B2-FA-B) se observa con mayor nitidez la presencia de las señales de -85 ppm, junto a otras hacia -92 ppm y -98.5 ppm, especialmente para el material B2-FA-B. De hecho estos espectros son muy parecidos a los obtenidos en mezclas similares activadas alcalinamente con activadores alcalinos líquidos (Palomo et al 2007). El incremento de la señal de -85 ppm junto a estas nuevas señales indican la formación de un gel más polimerizado formado por unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$ o $\text{Q}^4(\text{nAl})$; la presencia de Al en posiciones en torno a +58 ppm sugiere especialmente la posibilidad de unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$ y $\text{Q}^4(2\text{Al})$. No obstante no se puede excluir la posibilidad de un solapamiento de señales (unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$ y $\text{Q}^4(\text{nAl})$).

El espectro de ^{29}Si correspondiente al sistema B2-BFS-B presenta ciertas diferencias con respecto a los anteriores; en este caso además de las componentes que aparecen a -72 ppm y -74 ppm que se asocian con las unidades Q^0 del clinker y Q^1 la escoria respectivamente (Richardson et al. 1997), se observa con claridad la presencia de las señales a -79 ppm, -83 ppm y -85 ppm, asociadas respectivamente a unidades Q^1 , $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y Q^2 de un gel tipo C-A-S-H (Andersen et al. 2003). No se detecta señales correspondientes a unidades más polimerizadas, lo cual coincide con la formación de un gel tipo C-A-S-H en el sistema.

A raíz de los resultados obtenidos parece claro que en los sistemas hidratados en presencia del activador sólido los productos que precipitan son altamente dependientes de las materias primas que los constituyen. En los sistemas constituidos por mezcla de ceniza y clínker se forman dos tipos de geles: i) un gel C-S-H que incorpora Aluminio en su estructura como consecuencia de la reacción del clínker; ii) un Gel N-A-S-H que incorpora Ca en su estructura como consecuencia de la activación alcalina de la ceniza. En el caso de los sistemas constituidos por mezcla de escoria y clínker se forma de manera mayoritaria un gel tipo C-A-S-H. La presencia de activadores sólidos aumenta la reactividad de la ceniza y de la escoria potenciando la precipitación de geles cementantes, responsables del buen comportamiento mecánico-resistente del sistema.

3.2.2 Caracterización de mezclas ternarias.

Con el fin de analizar los productos de reacción generados en los sistemas multicomponente (mezclas ternarias de diferentes materias primas) se seleccionaron muestras representativas para su análisis. Los sistemas seleccionados fueron la mezcla B3-FA6 (constituida por 60% FA + 20 % BFS + 20 % CK) y la mezcla B3-MK4 (constituida por 40% MK + 40 % BFS + 20 % CK).

En la Figura 6(a) se presentan los difractogramas correspondientes al sistema B3-FA6 hidratado en ausencia y en presencia de los activadores sólidos alcalinos (A y B) a las edades de 2 y 28 días.

En el sistema hidratado con agua se distinguen las fases cristalinas presentes en la materia prima original (escoria y ceniza) no hidráulicas como el cuarzo, la anorthita y los óxidos de hierro. A los 2 días se detecta la presencia de portlandita, y apenas se detectan las fases cristalinas correspondientes a la alita y belita, anhídros del clínker; este hecho es indicativo de que la reacción de hidratación del clínker portland está ocurriendo con normalidad. A la edad de 28 días la portlandita desaparece, probablemente por la reacción puzolánica anteriormente explicada sin embargo no podemos descartar que experimente un proceso de carbonatación ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$). A ambas edades se detecta la presencia de carbonato cálcico.

Los difractogramas correspondientes a las muestras hidratadas en presencia de los activadores sólidos A y B presentan ciertas diferencias con respecto a los anteriores (Fig. 6(a)). Además de los picos correspondientes al cuarzo, hematite y anorthita, se identifican algunos picos correspondientes a la belita, especialmente en las muestras hidratadas en presencia del activador A. Estos picos disminuyen en intensidad con el tiempo de hidratación. No se identifica en ninguno de los sistemas la presencia de portlandita y sin embargo se observa la precipitación de una fase tipo AFm en el sistema hidratado con “A” (B3-FA6-A-2) y etringita en presencia del activador B. Al igual que en los sistemas binarios (B2) se observa en todos los difractogramas la presencia de un halo amorfo (25-45 2θ) que se asocia con la formación de un gel.

En la Figura 6(b) se presenta los difractogramas del sistema B3-MK4 constituido por una mezcla de 40% metacaolín + 40 % escoria+ 20 % clínker, tanto de la mezcla anhidra como de las pastas obtenidas tras la hidratación en presencia de los 2 activadores A y B (a las edades de 2 y 28 días).

Si se centra la atención en los sistemas hidratados en presencia del activador A se observa una serie de picos asociados al cuarzo y a la illita procedentes del metacaolín. Se detecta también como los picos correspondientes a la alita y belita del clínker (presentes en el CK anhidro) disminuyen mucho en intensidad llegando incluso a desaparecer a la edad de 28 días. Se detecta la presencia de carbonato cálcico en dos formas polimórficas diferentes, la calcita y la vaterita y se identifica de nuevo la formación de fases tipo AFm previamente identificadas en otras mezclas (ver Fig. 6(a) y Fig. 3(b)) cuando se emplea el mismo activador.

El empleo del activador B de nuevo origina la formación de fases secundarias diferentes, en este caso se detecta la formación de etringita y otros sulfoaluminatos cálcicos (Ver Fig. 6(b)). Se identifica junto con el resto de fases mineralógicas no hidráulicas (ilita y cuarzo) la precipitación de carbonato cálcico.

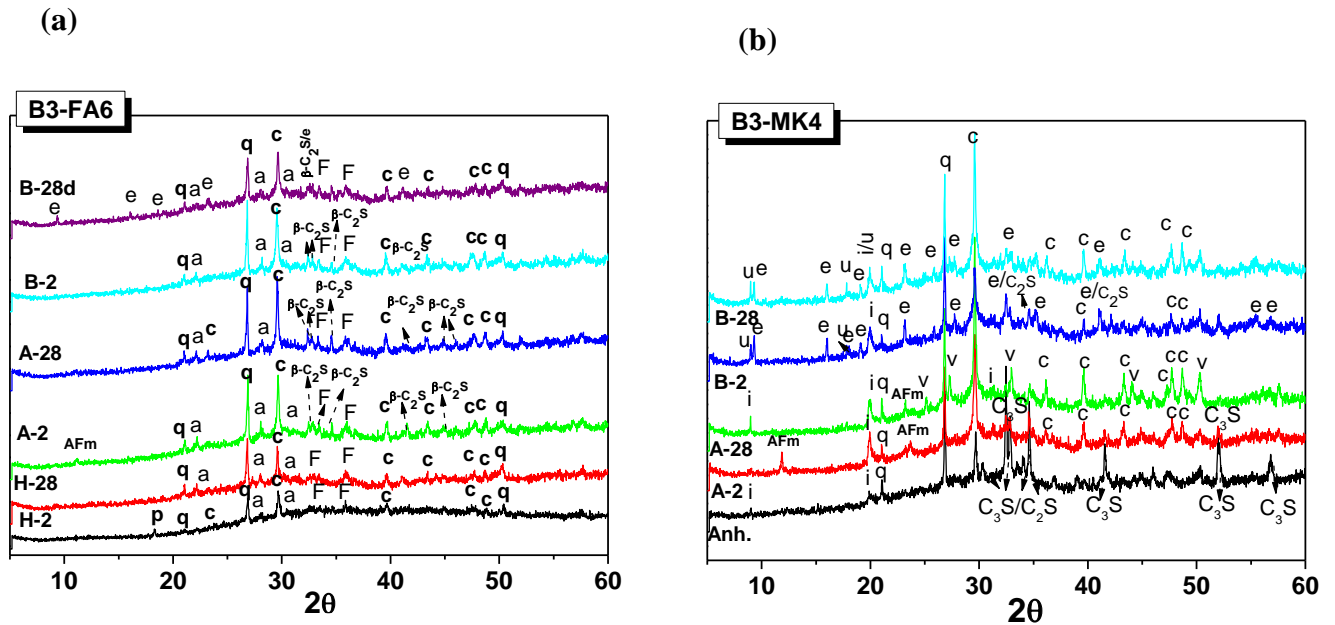


Figura 6. Difractogramas a los 2 y 28 días de (a) pastas B3-FA6 (b) pastas B3-MK4 (*H*: Sin activador; *A*: Activador A; *B*: Activador B (Leyenda: *q*=cuarzo (SiO_2); *c*=calcita ($CaCO_3$); *a*=anorthita; *F*=hematite (Fe_2O_3); *i*=illita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$); *p*=portlandita ($Ca(OH)_2$); *e*: etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$); *AFm* = ($Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$); C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$); C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$); *v*: vaterita ($CaCO_3$); *u* ($NaCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1.5} \cdot 15H_2O$))

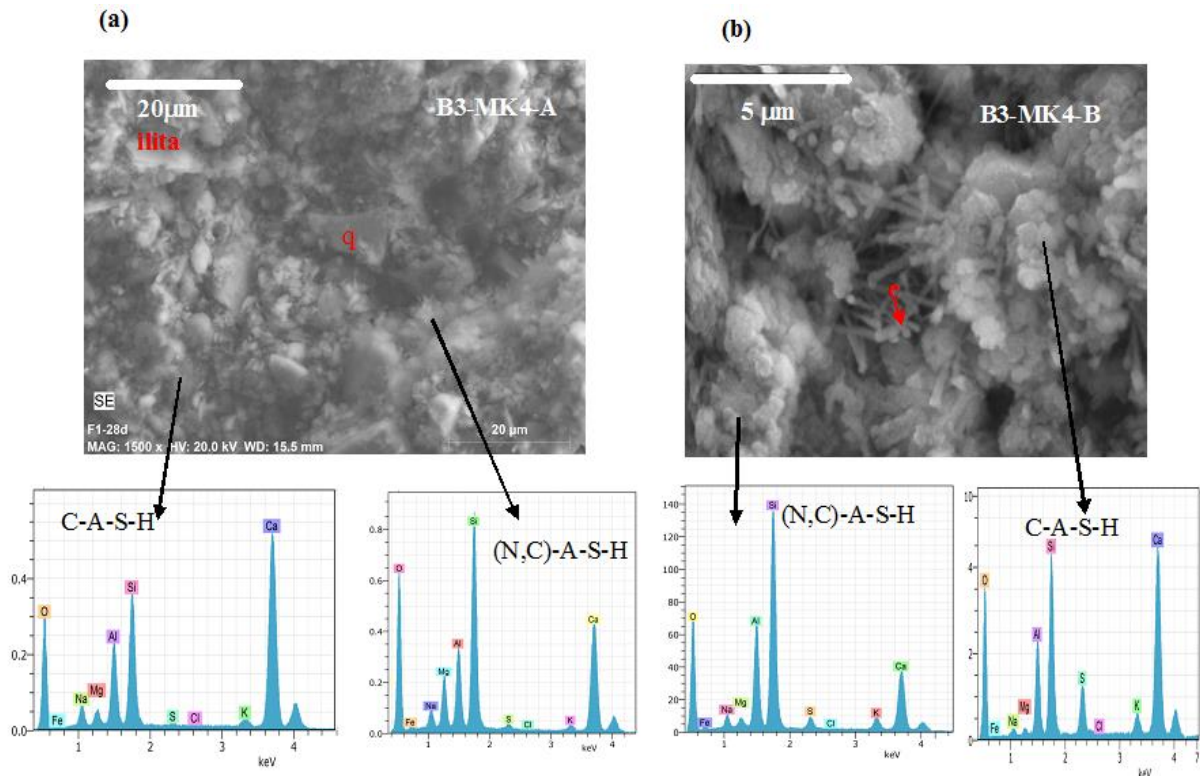


Figura 7. Micrografías SEM junto análisis EDX de (a) Sistema B3-MK-A y (b) Sistema B3-MK-B donde se identifican la formación de diferentes geles cementantes (geles tipo C-A-S-H y tipo (N,C)-A-S-H). (Leyenda, *q*: cuarzo, *e*: etringita)

De nuevo aparece un halo amorfo asociado a la formación de la fase gel. Con el fin de analizar la naturaleza de los geles generados en estos sistemas multicomponente se seleccionó la muestra B3-MK4 hidratada en presencia de los dos activadores A y B para su análisis por SEM/EDX a la edad de 28 días (Ver Fig. 7(a) y (b) respectivamente).

La micrografía correspondiente al sistema B3-MK4 -A (Fig. 7(a)) muestra la precipitación masiva de una fase gel de aspecto globular, que de nuevo a través del análisis composicional por EDX, revela que se trata de mezcla de geles de diferente composición, geles tipo C-A-S-H y geles tipo (N,C)-A-S-H. En la matriz se detectan partículas correspondientes a la illita y cuarzo, no observándose las fases anhidras correspondientes a la alita y la belita.

En la micrografía correspondiente al sistema B3-MK4 hidratado en presencia del activador B (Fig. 7(b)) se muestra con más detalle la morfología de los geles que precipitan; al igual que en el sistema anterior, de nuevo se identifican tanto geles tipo (N,C)-A-S-H como geles tipo C-A-S-H. Se observa también a lo largo de la muestra la presencia de agujas de etringita (e), fase secundaria previamente identificada en la DRX (Ver Fig. 6(b)). Los resultados obtenidos sugieren que la presencia del activador “A” o “B” condiciona la presencia de diferentes fases secundarias en los sistemas hidratados (fases tipo AFm en el caso de emplear el activador A y etringita en el “B”), pero en ambos casos como producto principal de reacción se genera una mezcla de geles: geles tipo (N, C)-A-S-H y geles C-A-S-H.

La nanoestructura de los geles generados en estos sistemas multicomponente fue analizada por RNM-MAS (^{27}Al y ^{29}Si). Los sistemas representativos escogidos para su análisis fueron un sistema integrado por mezcla de FA + BFS + CK (sistema B3-FA6) y un sistema integrado por mezcla de MK+ BFS + CK (sistema B3-MK4).

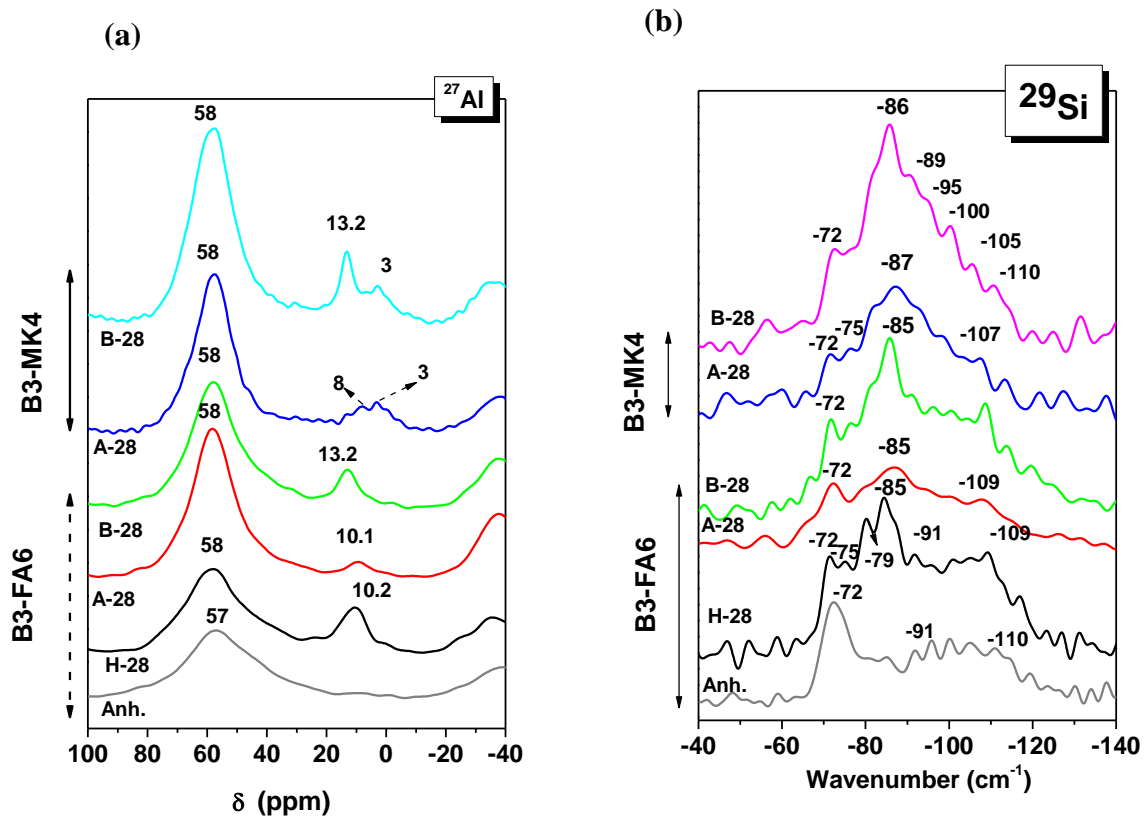


Figura 8. Espectros de MAS-NMR (a) ^{27}Al y (b) ^{29}Si de los sistemas B3-FA6 y B3-MK4 (Anh. Anhidro; H: Hidratado en ausencia de activador; A: Activador A; B: Activador B) a la edad de 28 días

El espectro de aluminio correspondiente a la mezcla anhidra del binder B3-FA6 (Ver Fig. 8(a)), muestra una única señal localizada hacia +57 ppm correspondiente al aluminio tetraédrico presente tanto en la ceniza como en la escoria anhidra. La contribución de la señal de ^{27}Al del clínker es prácticamente nula por un efecto de dilución. Tras hidratar la muestra, tanto en ausencia como en presencia del activador, la señal se hace más estrecha y se desplaza hacia +58 ppm. La señal del Al_T que aparece desplazada con respecto al anhidro se asocia con él Al de la fase gel (mezcla de C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) detectada por SEM (Ver Fig. 7(a)). Aparece también una señal localizada en torno a + 10 ppm correspondiente al Aluminio octaédrico (Al_o) asociada a la formación de carboaluminatos. En el caso de emplear el activador B la señal aparece hacia + 13.2 ppm, posición que coincide con la señal que da el aluminio presente en la etringita, fase identificada por DRX (ver Figura 3(a)).

Para el sistema que contiene metacaolín (B3-MK4) hidratado tanto en presencia del activador A como del B, se observan básicamente dos grupos de señales; un primer grupo localizado en torno a los +58 ppm, señal asociada de nuevo al Al_T (aluminio presente en el gel producto de reacción, en la mezcla de geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) y un grupo de señales localizadas hacia valores de desplazamiento químico menores correspondientes con Al_o . Cuando el material se hidrata en presencia del activador A, se observan dos señales de Al_o , una localizada hacia + 3-+4 ppm y la otra hacia +7/+8 ppm que de acuerdo con la literatura se asocian respectivamente con la formación de carboaluminatos (fases AFm detectadas previamente por XRD) y el Al_o de restos de metacaolín anhidro. El metacaolín anhidro normalmente presenta tres señales localizadas a +55, +30 y +3 ppm, asociadas respectivamente con aluminio tetra, penta y octaédrico, las dos primeras prácticamente desaparecen tras los procesos de hidratación (Fernández Jimenez et al. 2013).

En presencia del activador B, las señales de Al_o se localiza en dos posiciones, entorno a + 13 ppm y en torno a +3-4 ppm, señales que de nuevo se asocian respectivamente con la precipitación de etringita y restos de metacaolín sin reaccionar.

La interpretación de los espectros de ^{29}Si (Fig. 8(b)) entraña mayor dificultad, fundamentalmente debido al solapamiento de bandas por la multitud de componentes que constituyen estos sistemas, tanto material anhidro sin reaccionar como productos de hidratación. El espectro ^{29}Si correspondiente a la mezcla B3-FA6 anhidra presenta un pico intenso localizado a -72 ppm, señal que corresponden a las unidades Q^0 del clínker. Además se observa una serie de señales localizadas en el intervalo de -91 a -110 ppm que corresponden a las diferentes componentes presentes en la ceniza (fase vítrea, cuarzo, mullita...) ya discutidas anteriormente para las mezclas binarias. La señal típica de la escoria anhidra que aparece en torno a los -74 ppm y que corresponde con las unidades Q^1 se encuentra solapada con la señal que proporciona el clínker (localizada a -72 ppm) (Cong et al 1996).

Tras la hidratación los espectros experimentan modificaciones con respecto al anhidro. La muestra hidratada exclusivamente con agua presenta las señales típicas características de un gel C-S-H localizadas a -79 y -85 ppm que se asocian respectivamente a unidades Q^1 y Q^2 (Andersen et al. 2003). Además se detecta una componente a -75 ppm, correspondiente a las unidades Q^1 de la escoria sin reaccionar y un grupo de señales localizadas entre -91 y -109 ppm asignadas a la ceniza sin reaccionar. También se detecta la señal de -72 ppm correspondiente al clínker indicando que la hidratación de sus silicatos cálcicos (alita y belita) no ha sido completa.

La hidratación en presencia de activadores (A y B) modifica los espectros de ^{29}Si , especialmente el hidratado en presencia del activador B. La señal correspondiente al clínker (-72 ppm) disminuye en intensidad mientras que otras señales como la de -85 ppm y las localizadas en el intervalo de -90 a -110 ppm se intensifican, de nuevo sugiriendo la formación de un gel/geles más polimerizado formado por unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$ o $\text{Q}^4(\text{nAl})$ (hecho que está de acuerdo con el desplazamiento de la señal del Al_T en las muestras hidratadas).

Los espectros generados en las muestras que contiene metacaolín (B3-MK4) presentan ciertas diferencias con los anteriores. En ambas muestras (A-28 y B-28) se detecta la presencia de restos de clínker y escoria sin reaccionar, sin embargo la señal más intensa se localiza hacia -86/-87 ppm sugiriendo la presencia de unidades más polimerizadas $Q^3(nAl)$ o $Q^4(nAl)$ (Engelhardt et al 1987). La interpretación de las señales que aparecen en el intervalos de desplazamiento químico de -86 a -110 ppm) es muy complicada por el solapamiento de las diferentes componentes (el metacaolín presenta también una banda muy ancha y asimétrica localizada en torno a los -108 ppm (Fernández-Jimenez et al. 2013), pero de nuevo la señal de Al_T localizada a + 58 ppm sugiere la presencia de unidades $Q^4(nAl)$ asociadas con la fase gel.

Estos resultados de nuevo confirman que los activadores empleados en este trabajo están potenciando la reacción de los materiales cementantes suplementarios empleados (ceniza volante, escoria y metacaolín) para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de geles cementante, C-A-S-H + (C,N)-A-S-H, responsable de las buenas propiedades mecánicas que presenta estos materiales.

4. CONCLUSIONES

El empleo de activadores sólidos permite desarrollar materiales cementantes con muy bajo contenido en clínker (20%)

El proceso de activación alcalina propuesto permite diseñar materiales muy versátiles tanto en el tipo de materias primas empleadas como a su proporción desarrollando materiales con buenas propiedades cementantes

El producto principal de reacción generado en los sistemas(fase gel) es altamente dependiente de la composición química de las materias de partida; para aquellos sistemas ricos en calcio (i.e mezclas B2-BFS) se generara principalmente un gel tipo C-A-S-H. Para aquellos sistemas más ricos en sílice y alúmina (i.e B2-FA, B3-FA6 y B3-MK4) el principal producto de reacción es una mezcla de geles; C-A-S-H + (N,C)-A-S-H.

El empleo de uno u otro activador no ejerce una influencia directa en el tipo de geles precipitados, sin embargo si condiciona la formación de los productos secundarios de reacción.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno Español a través del proyecto BIA 2010-17530. Los autores agradecen la concesión del contrato Postdoctoral JAE DOC 2011 cofinanciado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y el Fondo Social Europeo (FSE).

6. REFERENCIAS

Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. (2003), *Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study*. Inorganic Chemistry Vol. 42 pp. 2280-2287.

Arbi, K., Palomo, A., Fernández-Jimenez, A. (2013), *Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite*, Ceramic International Vol. 39 pp. 9237-9245

Duxon, P, Fernández-Jiménez, A, Provis, J. L, Lukey, G. C, Palomo, A., Van Deventer, J. S. J. (2007), *Geopolymer technology: The current state of the art*. Journal of Materials Science Vol. 42, pp 2917-2933

- Cong, X., Kirkpartrick, R. J. (1996), *²⁹Si NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*, Advance in Cement Based Materials Vol. 3 pp. 144-156
- Engelhardt, G., Michel, D. (1987), *High resolution solid state RMN of silicates and zeolites*, Ed. Wiley and Sons, New Delhi, India
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sanz, J., Sobrados, I. (2003), *Structure of calcium silicate hydrated formed in alkali-activated slag pastes. Influence of the type of alkaline-activator*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 86, pp 1389-1394.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. (2006), *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 91, pp. 111-119.
- Fernández-Jiménez, A., Zibouche, F., Boudissa, N., García-Lodeiro, I., Abadlia, M. T., Palomo, A. (2013), *Metakaolin-Slag-Clinker Blends.” The role of Na⁺ or K⁺ as Alkaline activators of ternary blends*, Journal of the American Ceramic Society Vol.96 pp.1991-1998
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Macphee, D. E. (2010a), *Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium*. Cement and Concrete Research Vol. 40, pp 27-32.
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D. E., Palomo, A. (2010b), *Effects of calcium addition on N-A-S-H cementitious gels*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93 pp. 1934-1940
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D. E. (2011), *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H Gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O*, Cement and Concrete Research Vol. 41 pp. 923-931
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013a), *Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends*, Cement and Concrete Research Vol. 52 pp.112-122
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013b), *Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages*. Cement and Concrete Composites Vol. 39 pp. 82-92
- Gartner E. (2004), *Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements*, Cement and Concrete Research Vol. 34 pp. 1489–1498.
- Li, G., LeBescop, P., Moranville, M. (1996), *The U phase formation in cement based systems containing high amounts of Na₂SO₄*, Cement and Concrete Research Vol.26 pp. 23-33
- Lea, F. M. (1974), *The chemistry of cement and concrete*. 3rd edn. Edward Arnold. Glasgow, UK.
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. (1999), *Alkali-activated fly ashes. A cement for the future*, Cement and Concrete Research Vol. 29 pp. 1323-1329.
- Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz J. (2004), *Alkali activated of fly ashes. A NMR study of the reaction products*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 87 pp. 1141-1145.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., Ordoñez, L. M., Naranjo, M. C. (2007), *OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration*. Journal of Materials Science Vol. 42 pp. 2958–2966.
- Provis, J. L., And Deventer, J. S. J. (2009), *Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-449-4.
- Richardson, I. G., Groves, G. W. (1997), *The structure of calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast furnace slag blends*. Journal of Materials Science Vol. 32 pp. 4793-4802
- Shi, C., Day, R. L. (2000), *Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II. Reaction products and mechanism*. Cement and Concrete Research Vol. 30 pp 607-613.

Shi, C., Roy, D. M., Krivenko, P. V. (2006), *Alkali-activated Cements and Concretes*, Ed. Taylor & Francis, London, U.K.

Taylor, H. F. W. (1997), *Cement Chemistry* (2nd Ed.), Thomas Telford, London,

Yip, C. K., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. (2005), *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation*, *Cement and Concrete Research* Vol. 35 pp. 1683-1697



Microestructura y propiedades mecánicas de cementos compuestos: Efecto de la reactividad de adiciones puzolánicas e hidráulicas

L. Y. Gómez-Zamorano¹, C. A. Iñiguez-Sánchez¹, B. Lothenbach²

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66450.

²EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Laboratory for Concrete and Construction Chemistry, Switzerland

Información del artículo

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i1.74>

Artículo recibido el 02 de septiembre de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 04 de Diciembre de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centró en el uso de adiciones puzolánicas e hidráulicas como sustituto parcial del cemento Portland. Con la finalidad de evaluar las propiedades mecánicas, microestructurales y reacciones de hidratación de los cementos compuestos, se emplearon como sustitutos de cemento Portland: escoria granulada de alto horno, ceniza volante, metacaolín y sílice geotérmica. Se utilizaron niveles de reemplazo de 50, 40 y 30% de los materiales anteriormente mencionados, una relación agua/material cementante de 0.4, temperaturas de curado de 20 y 50°C, por un periodo de hasta 180 días. Los resultados indicaron un alto grado de reactividad de los materiales de reemplazo y un incremento en las propiedades mecánicas hasta en un 200% en comparación con el cemento puro, lo que impactó en una matriz de productos de reacción más densa y por tanto en una reducción en la porosidad.

Palabras clave: microestructura; reactividad; propiedades mecánicas; subproductos industriales.

ABSTRACT

This research was focused on the use of pozzolanic and hydraulic additions as partial replacement of Portland cement. In order to evaluate the mechanical properties, microstructure and hydration reactions of the composite cements phases, granulated blast furnace slag, fly ash, metakaolin, and geothermal silica were used as replacement materials. The following conditions were utilized: replacement levels of 50, 40 and 30% of the mentioned materials, a water/cementitious materials ratio of 0.4, curing temperatures of 20 and 50°C and curing intervals from 3 to 180 days. The results indicated a high degree of reactivity of replacement materials and an increase in the mechanical properties up to 200% compared to pure cement, resulting in a matrix of more dense reaction products and thus a reduction in porosity.

Keywords: microstructure; reactivity; mechanical properties; industrial byproducts.

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo a análise do uso de adições puzolánicas e hidráulicas como substituto parcial do cimento Portland. Com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas, microestrutura e as reações de hidratação dos cimentos compostos, utilizou-se como elemento substituinte do cimento: escória de alto forno, cinza volante, metacaulim e sílica ativa.

Foi utilizadas proporções de 50, 40 e 30% dos materiais anteriormente citados, com uma relação água/material cimentício de 0,40, temperaturas de cura de 20°C a 50°C, por um período de até 180 dias. Os resultados indicaram um alto grau de reatividade dos materiais de substituição e um incremento das propriedades mecânicas de até 200% em comparação com o cimento puro, resultando em uma matriz mais densa e, portanto uma redução na porosidade.

Palavras-chave: microestrutura; reatividade; propriedade mecânica; subprodutos industriais.

Autor de correspondencia: Lauren Y. Gómez Zamorano (lauren.gomezzm@uanl.edu.mx)

1. INTRODUCCIÓN

La industria del cemento Portland, ha experimentado una expansión considerable en los últimos años como consecuencia del crecimiento de la civilización y del proceso de desarrollo industrial y tecnológico.

El consumo de cemento Portland Ordinario (OPC) ha aumentado de forma muy importante en los últimos años: en 1998 fue de cerca de 1.5 mil millones de toneladas (Global Cement Information System), en el 2000 de 1.66 mil millones de toneladas (IMCYC) y en el 2013 de 3.4 mil millones de toneladas aproximadamente (Global Cement Report). Si la producción mundial de cemento continúa con esta tendencia al incremento se estima que para el primer cuarto del siglo XXI las emisiones de CO₂ procedentes de esta industria, pudieran llegar a alcanzar 3,000 millones de toneladas (Global Cement Report).

La industria cementera ha establecido como enfoque primordial la sustentabilidad alcanzando la prosperidad económica, la responsabilidad social y el cuidado del medioambiental. Hoy en día, es una preocupación a nivel mundial la investigación de nuevas formas de reducir las cantidades de gases contaminantes generados por la producción de OPC. Una de las vías principales de desarrollo es la combinación de cemento o sustitución del clínker por materiales de reemplazo, como las puzolanas o los materiales hidráulicos latentes que reduzcan de manera significativa el deterioro causado al medio ambiente, específicamente el 7% correspondiente a las emisiones de CO₂.

El empleo de materiales alternativos en la industria cementera; entre los cuales se pueden mencionar materias primas silicoaluminosas, desechos provenientes de plantas metalúrgicas, residuos agrícolas y de plantas generadoras de energía, ha demostrado ser un medio muy efectivo para alcanzar en gran parte su sustentabilidad.

Por otra parte, de acuerdo a que existen diversas publicaciones e informes sobre el buen funcionamiento de las pastas, morteros y concretos sustituidos con diversos materiales de reemplazo ricos en sílice, tales como el humo de sílice (SF), la ceniza volante (FA) clase F o la ceniza de cáscara de arroz, los cuales además de proporcionar comportamiento puzolánico, favorecen en la aceleración de las reacciones de hidratación inicial del cemento y mejoran sus propiedades mecánicas (Gómez-Zamorano y Escalante-García, 2009), se decidió trabajar con la sílice geotérmica (GSW) ya que presenta propiedades y características similares a estos materiales puzolánicos y con un campo de investigación poco desarrollado.

Thomas y cols. (1999) estudiaron la durabilidad de concreto con mezclas ternarias de cemento Portland, SF y un amplio rango de FA. Ellos reportaron que las FA con alto contenido de CaO son generalmente menos efectivas en la inhibición de la reacción álcali sílice y al ataque por los sulfatos en comparación con la FA clase F. Además, en este estudio se mostró que para niveles de reemplazo superiores al 60%, se requiere controlar la expansión debido a la reacción álcali sílice, ya que adiciones de cantidades relativamente pequeñas de SF (3 a 6%) fueron efectivas en la reducción de la expansión. Se demostró con este estudio que existe un efecto sinérgico entre la FA y el SF; la FA ayuda en los problemas de trabajabilidad asociados con altos contenidos de SF, mientras que el SF compensa la resistencia temprana relativamente baja de la ceniza volante. Los resultados indicaron que el concreto producido con mezclas ternarias cementantes tienen una muy alta resistencia a la penetración de los iones cloruro, característica especialmente importante debido a las condiciones ambientales a las que los concretos en servicio son sometidos.

Bijen (1996) resaltó el uso de la escoria de alto horno y la FA como reemplazo en el cemento, juntos y por separado.

El autor reportó que la mezcla de subproductos presenta mejores propiedades que utilizando sólo OPC; mejorando el desempeño con respecto a la corrosión, a la reacción álcali sílice y ataque por sulfatos en estructuras reforzadas. Lo más importante fue la enorme reducción de la velocidad de penetración de los iones cloruro en el concreto.

Adicionalmente, Gesoglu y cols. (2009) reportaron que un aumento en la cantidad de reemplazo de FA disminuyó la resistencia a la compresión de concretos auto-compactables hechos de caliza con FA y escoria de alto horno, en cambio en los concretos auto-compactables hechos con escoria y SF se mejoró la resistencia mecánica.

Gutteridge y Dalziel (1990), al igual que Taylor y Mohan (1985) estudiaron el proceso de hidratación de pastas de OPC reemplazadas con escoria y FA, y reportaron que el tamaño de partícula fino de la FA y la escoria beneficiaron la hidratación del cemento Portland, favorecimiento debido a la nucleación heterogénea de los productos de hidratación. Esto disminuyó la energía de activación y aceleró la reacción de todo el sistema.

Talero y Rahhal (2009) realizaron un estudio sobre el efecto que el SF y dos tipos de metacaolín (MK) tienen en el calor de hidratación de cementos compuestos con diferentes composiciones de C_3A y C_3S . Ellos mencionaron que la actividad puzolánica de los dos MK era dependiente de su estructura amorfa y de su composición química con respecto al contenido de Al_2O_3 . La razón por la que las pastas de OPC con SF mostraron una hidratación inicial elevada se debió a su naturaleza vítrea. Por el contrario, para las pastas de OPC con los dos MK, esta aceleración fue dependiente del contenido de Al_2O_3 . Adicionalmente, la cantidad de calor producido por gramo de cemento fue mayor para aquellos que contenían una mayor cantidad de C_3A .

Snelson y cols. (2008), investigaron el efecto en la evolución de calor liberado en muestras de OPC reemplazado con MK y FA. El proceso de hidratación de las pastas de OPC reemplazadas con FA cambió con el nivel de reemplazo, pues con el incremento en el contenido de FA el calor de hidratación disminuyó. Los resultados en pastas de OPC con MK sugirieron que el MK reducía la velocidad de hidratación inicial del OPC. Para ambos sistemas el factor principal de control de la cinética de hidratación del OPC fue el requerimiento de agua de la puzolana. Cuando se combinó MK y FA en pastas de OPC, la actividad puzolánica del MK incrementó el calor total liberado.

Cabe destacar que existe poca información respecto al uso del residuo de sílice geotérmica como material de reemplazo del cemento Portland y se estima (Patente USA, 1990) que más del 80% de las plantas geotérmicas en el mundo presentan problemas por la generación y acumulación de desechos de este tipo. Además, este material posee un enorme potencial para ser utilizado como material de reemplazo de cementos Portland, de acuerdo con trabajos precedentes, y no se utiliza actualmente de forma sistemática (Gomez-Zamorano y cols, 2004; Íñiguez, 2008).

De esta manera, en base a los resultados obtenidos, concernientes al desarrollo de cementos Portland substituidos con altos niveles de materiales puzolánicos e hidráulicos y curados a temperaturas moderadas y altas (Gomez-Zamorano, 2004, Battagin y cols, 1997), se decidió enfocar este proyecto a evaluar el comportamiento y funcionamiento de dichos materiales como reemplazo parcial del cemento, modificando los niveles de sustitución. En este artículo se presentan los resultados de un estudio experimental de muestras de pastas de cemento puro y compuesto curadas a 20 y 50°C por 180 días. Se utilizaron reemplazos de 50, 40 y 30%p de escoria de alto horno, ceniza volante, metacaolín y sílice geotérmica y una relación agua/material cementante de 0.4.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales seleccionados para el desarrollo de este proyecto fueron el cemento Portland que se obtuvo de Cemex México y cuatro materiales de sustitución: (a) dos tipos diferentes de escoria de alto horno granulada (SLAG1 y SLAG2) con composición química, índice hidráulico y porcentaje de fracción amorfa diferentes, (b) sílice geotérmica obtenida de la Comisión Federal de Electricidad en Baja California, México, (c) ceniza volante tipo F y (d) metacaolín. Las principales características de la GSW son: composición química rica en sílice amorfa, con trazas de cloruros de sodio y potasio, tamaño de partícula en el intervalo de 10-50nm (véase la figura 2), color blanco y densidad de 2.1g/cm³. La composición química analizada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) se presenta en la Tabla 1. Las escorias de alto horno se caracterizaron mediante DRX cuantitativa para analizar el porcentaje de fracción amorfa; para el caso de la SLAG1 fue de un 97% y para la SLAG 2 de un 82%.

Se prepararon diferentes sistemas de pastas de cemento puro y sustituido, con relación a/c de 0.40 y 0.4% de superplastificante, curados hasta 180 días, a 20 y 50 ° C. Los niveles de sustitución utilizados fueron de hasta el 50% de OPC, como se puede ver en la Tabla 1. La GSW se añadió a los sistemas como una suspensión alcalina, para modificar el pH en las mezclas y el contenido de iones de Ca y Si en la solución de los poros, lo que afectó directamente la composición de la fase sólida y acuosa final de los cementos sustituidos. Después de los períodos de hidratación de entre 3 y 180 días, las muestras se caracterizaron mediante resistencia a la compresión; fracciones sólidas de las muestras se sumergieron en acetona y fueron secadas en vacío a 50°C durante 24h, con el fin de detener las reacciones de hidratación. Las muestras fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), utilizando un flujo constante de helio, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta 980°C. Se utilizó además difracción de rayos X para evaluar la composición mineralógica de las muestras y su microestructura fue analizada mediante el uso de imágenes de electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido.

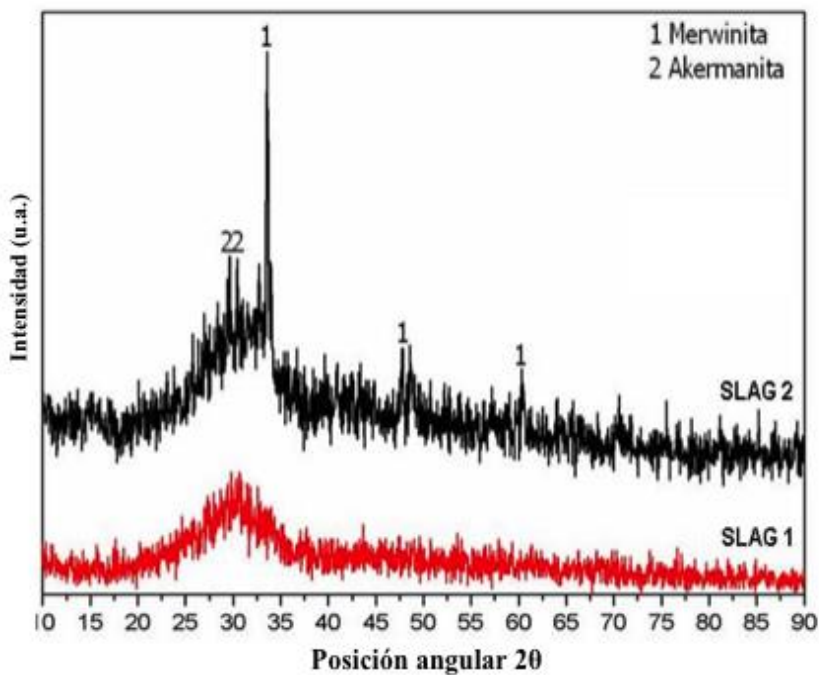


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los dos tipos de escorias. (SLAG 1 y 2)

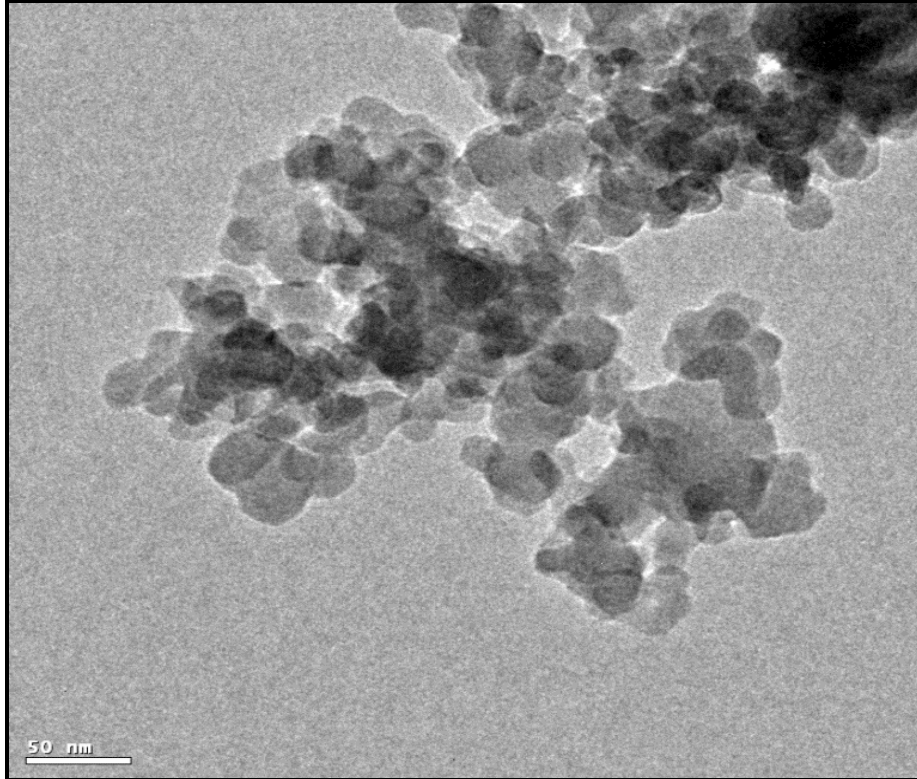


Figura 2. Micrografía de la sílice geotérmica mediante microscopía electrónica de transmisión, 50000X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resistencia a la compresión.

Los resultados de resistencia a la compresión para todos los cementos con los dos tipos de escorias curados a 20 y 50°C se presentan en la figura 3. Todos los cementos sustituidos mostraron una reducción en el desarrollo de la resistencia a la compresión a edades tempranas en comparación con el OPC. Sin embargo, en períodos largos de hidratación, la evolución de la resistencia a la compresión muestra diferencias significativas. Las resistencias más altas fueron las mostradas por los cementos con 50% de sustitución, 10% GSW, SLAG1 y curados a 20°C. Este comportamiento va de acuerdo con lo reportado por Verbeck y Helmuth (1968) quienes afirmaron que a temperaturas menores, los productos de hidratación tienen tiempo suficiente para difundir y precipitar uniformemente en la pasta de cemento formando una matriz relativamente compacta de productos de hidratación. Sin embargo, a temperaturas elevadas de hidratación, como puede observarse en la figura 3, la velocidad de reacción es mayor que la velocidad de difusión y la mayoría de los productos de hidratación permanecen cerca de los granos de cemento anhidros, dejando espacios intersticiales relativamente abiertos.

Debido a esto, después de 28 días de hidratación, la resistencia del cemento puro curado a 50°C es menor, este fenómeno se ha publicado anteriormente para los cementos puros y sustituidos con GSW (De León Malacara, 2007 y Gómez-Zamorano y cols., 2004). De manera general, las adiciones de la GSW aceleraron la hidratación del OPC, generando sitios de nucleación al comienzo de las reacciones de hidratación y luego mediante la producción de C-S-H por el consumo del CH, este comportamiento de la GSW ha sido previamente reportado (Gomez-

Zamorano y cols., 2004, Iñiguez-Sanchez y cols. 2012). Sin embargo, es importante considerar que reemplazos mayores al 30% de humo de sílice, que posee características similares a la GSW, con tamaño de partícula pequeño podrían ser perjudiciales en las propiedades mecánicas y la hidratación del cemento Portland (Mehta, P.K., 1989).

Tabla 1. (a) Composición química y área superficial (BET) de los materiales usados, (b) sistemas experimentales.

(a)

| Óxido (%p) | OPC | SLAG1 | SLAG2 | FA | GSW | MK |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| iO ₂ | 18.69 | 35.55 | 31.49 | 60.67 | 94.76 | 58.71 |
| Al ₂ O ₃ | 4.73 | 9.97 | 9.41 | 26.08 | 0.17 | 23.54 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.17 | 1.06 | 0.51 | 5.47 | 0.03 | 1.86 |
| CaO | 64.55 | 38.84 | 43.45 | 2.68 | 0.41 | 7.18 |
| MgO | 1.77 | 7.86 | 8.78 | 0.74 | - | 0.14 |
| TiO ₂ | 0.21 | 2.38 | 1.42 | 1.23 | - | 0.36 |
| Na ₂ O | 0.25 | 0.42 | 0.32 | 0.72 | 0.29 | 0.58 |
| K ₂ O | 0.69 | 0.57 | 0.44 | 1.8 | 0.22 | 0.81 |
| MnO | 0.07 | 0.89 | 1.26 | - | 0.04 | - |
| P ₂ O ₅ | 0.12 | - | - | - | - | 0.5 |
| Cl | - | - | - | - | 0.05 | - |
| SO ₃ | 4.12 | 2.41 | 2.89 | 0.53 | - | 1.68 |
| PPI | 3.60 | - | - | - | 4.96 | 2.89 |
| BET* (m ² /kg) | 523 | 494 | - | 446 | 665 | - |

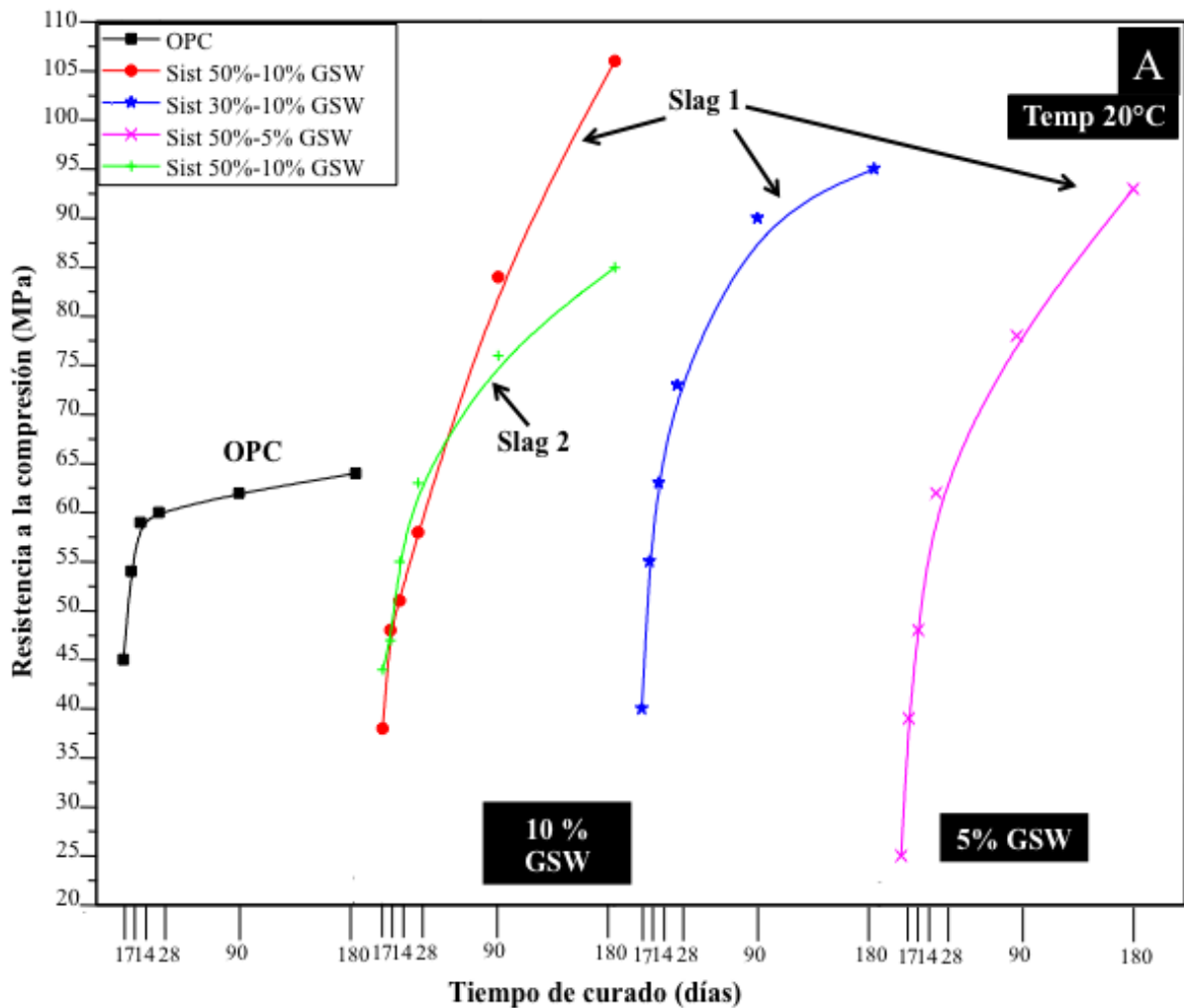
(b)

| Sistema | Nivel de reemplazo (%) | | | | | | TEMP |
|---------|------------------------|-------|-------|----|-----|----|------|
| | OPC | SLAG1 | SLAG2 | FA | GSW | MK | |
| T1 | 100 | - | - | - | - | - | 20°C |
| S1 | 50 | 30 | - | 5 | 10 | 5 | |
| S3 | 70 | 10 | - | 5 | 10 | 5 | |
| S4 | 50 | 30 | - | 10 | 5 | 5 | |
| S7 | 50 | - | 30 | 5 | 10 | 5 | |
| T7 | 100 | - | - | - | - | - | 50°C |
| S13 | 50 | 30 | - | 5 | 10 | 5 | |

* Área superficial

En el sistema con la menor cantidad de GSW y la cantidad más elevada de FA (ver S4) la ganancia temprana de la resistencia a la compresión presentó una reducción en comparación con el resto de los sistemas. Este comportamiento podría estar relacionado con la pobre reacción de la FA, que en las etapas iniciales sólo podría estar ayudando en la reología de las pastas, pero que no contribuye en la aceleración de las reacciones de cemento, lo que podría provocar una disminución de los valores de resistencia a la compresión en edades tempranas. Es importante destacar que, los valores finales de los tres sistemas con SLAG1 presentaron un aumento considerable en las

propiedades mecánicas en comparación con el cemento puro (véase S1 y S3). La escoria SLAG2 también mostró una menor resistencia mecánica en comparación con SLAG1, aunque, como el resto de los sistemas sustituidos, sus propiedades mecánicas fueron superiores a las del cemento puro. Este comportamiento es debido a que la SLAG2 presentó un menor porcentaje de fracción amorfa, disminuyendo su reactividad en el sistema, esto ha sido previamente reportado para estudios similares (Escalante y cols. 2001). La figura 3b presenta una comparación entre el OPC y cementos sustituidos curados a 50°C, en donde se puede observar que a edades tempranas, las propiedades mecánicas son superiores para el OPC curado a alta temperatura en comparación con aquél curado a 20°C, sin embargo, después de 28 días este comportamiento se revirtió, lo cual podría ser debido al fenómeno explicado anteriormente.



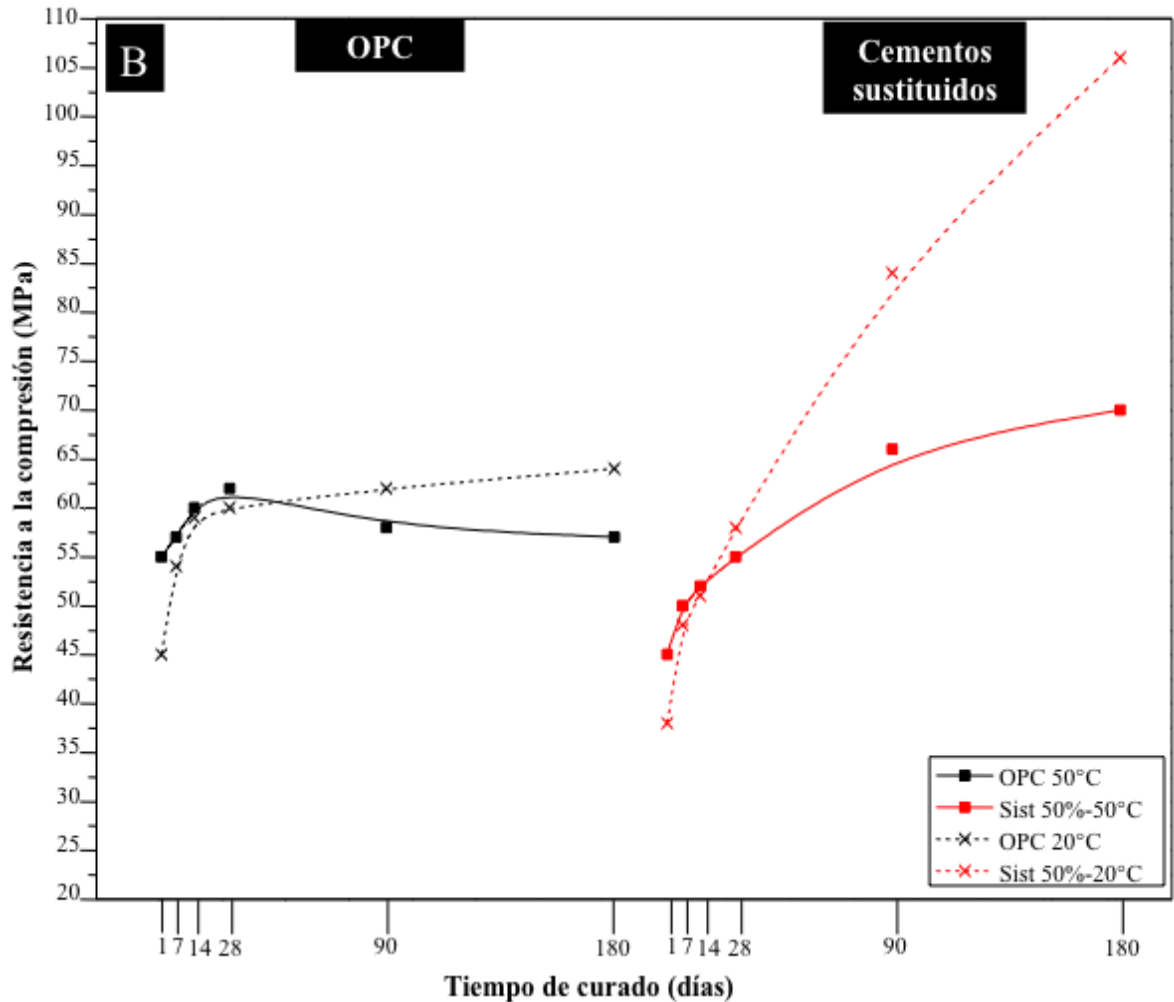


Figura 3. Resistencia a la compresión de: (a) muestras curadas a temperatura ambiente y (b) comparativa con el incremento en la temperatura.

3.2 Análisis por difracción de rayos X.

La hidratación del cemento fue seguida por medio de la estimación de los cambios en la intensidad de las reflexiones de las fases cristalinas en los patrones de difracción de rayos X y los cambios observados en el análisis TGA.

La figura 4 muestra los patrones de difracción de rayos X de los cementos puros y sustituidos en un 50 y 30%, curados a 20°C por 28 días. Es posible observar que los productos de hidratación formados son similares en todas las muestras. Sin embargo, la principal diferencia entre los cementos puros y sustituidos fue la intensidad en la reflexión del hidróxido de calcio (CH), presentándose una disminución para el caso de los cementos sustituidos debido a la reacción puzolánica, lo cual está relacionado con el aumento en los valores de resistencia a la compresión. Cabe mencionar que el comportamiento puzolánico se vio afectado por la cantidad de GSW utilizada (Sistema S1 el 10% de GSW y Sistema S4 con un 5% de GSW) y la temperatura de curado; observando el mayor consumo de CH en el sistema S13 (10% de GSW y 50°C). Lo anterior corrobora el comportamiento puzolánico de la GSW, que es similar al reportado por otros autores con diferentes materiales puzolánicos (Yogendran y cols, 1991).

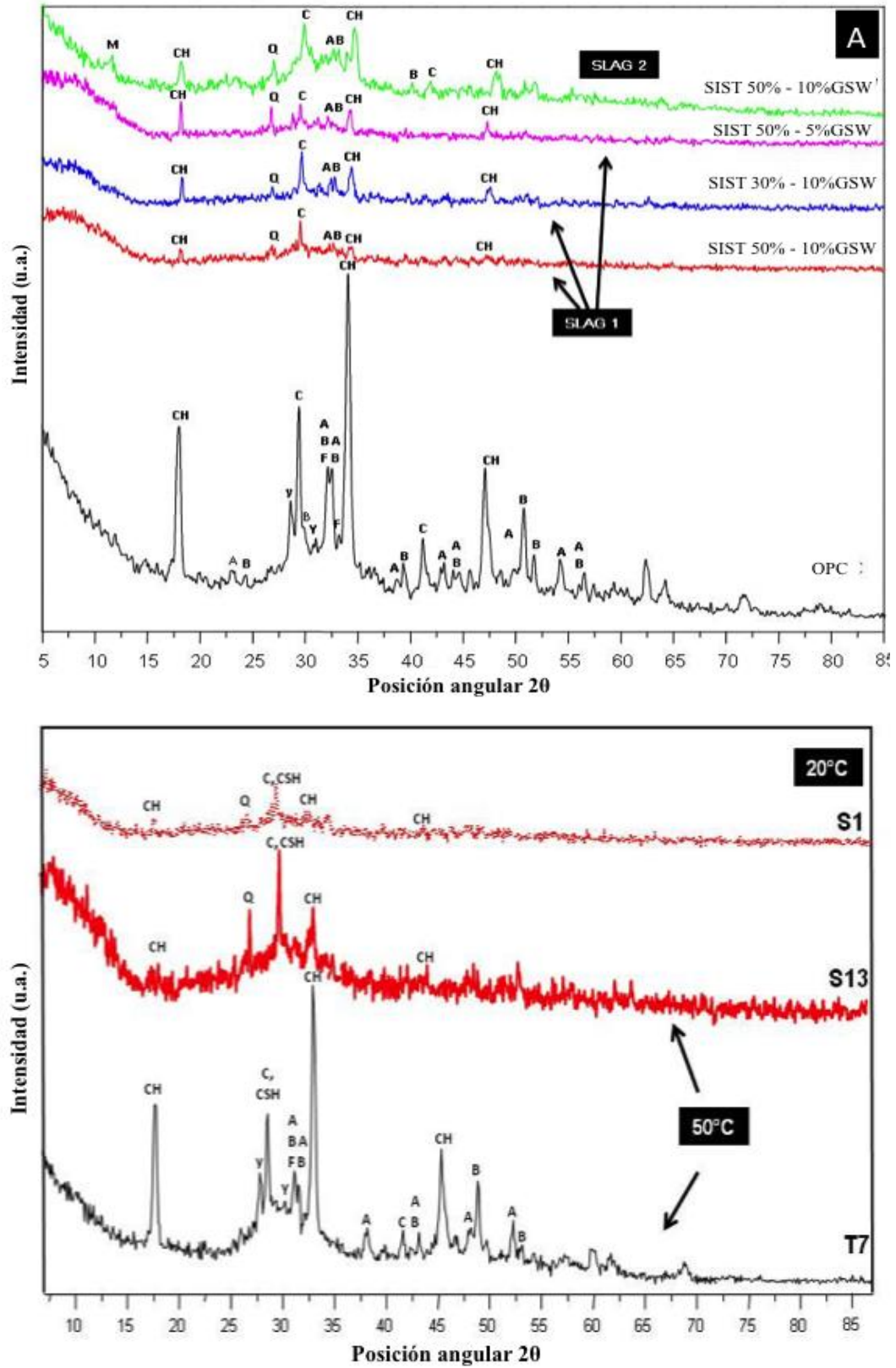


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para todos los sistemas curados a (a) 20°C y (b) 50°C; M=monosulfoaluminato, A=alita, B=belita, Q=Cuarzo, C=calcita, CH=hidróxido de calcio, Y=yeso, F=ferrita

3.3 Análisis térmico.

Los análisis térmicos fueron llevados a cabo para dar seguimiento a la hidratación de los cementos puros y sustituidos. Las cantidades de etringita, yeso e hidróxido de calcio se estimaron a partir de la pérdida de peso entre 50-110, 110-140 y 450-550°C, respectivamente. Además, el análisis térmico diferencial mostró la formación de gel C-S-H, AFm, hidrotalcita e hidróxido de calcio como se observa en la Fig. 5. Los datos indican una disminución de la calcita, y la formación de monocarbonato de calcio (C_4AcH_{11}) en todos los cementos sustituidos en comparación con el OPC. Kuzel y cols. (1996) reportó la formación de monocarboaluminatos en presencia de carbonatos, lo que impide la formación de etringita, y la generación de monosulfoaluminato, como se indica en el sistema S7. Este comportamiento también fue observado en los resultados de DRX en la figura 4.

La reactividad puzolánica e hidráulica de todos los sistemas sustituidos se refleja en el aumento de las cantidades de gel C-S-H en el rango de 105 a 200°C y la disminución de CH en el rango de 450 a 550°C, indicando un fuerte comportamiento puzolánico de dichos materiales. La presencia de calcita también fue observada a aproximadamente 750°C, al mismo tiempo, la aparición de un segundo pico a 700°C, que se refiere de la liberación de CO_2 , indicando la formación de monocarboaluminato de calcio, como se mencionó previamente. Es posible además establecer mediante estos resultados la reducción en el contenido AFt para todos los cementos sustituidos.

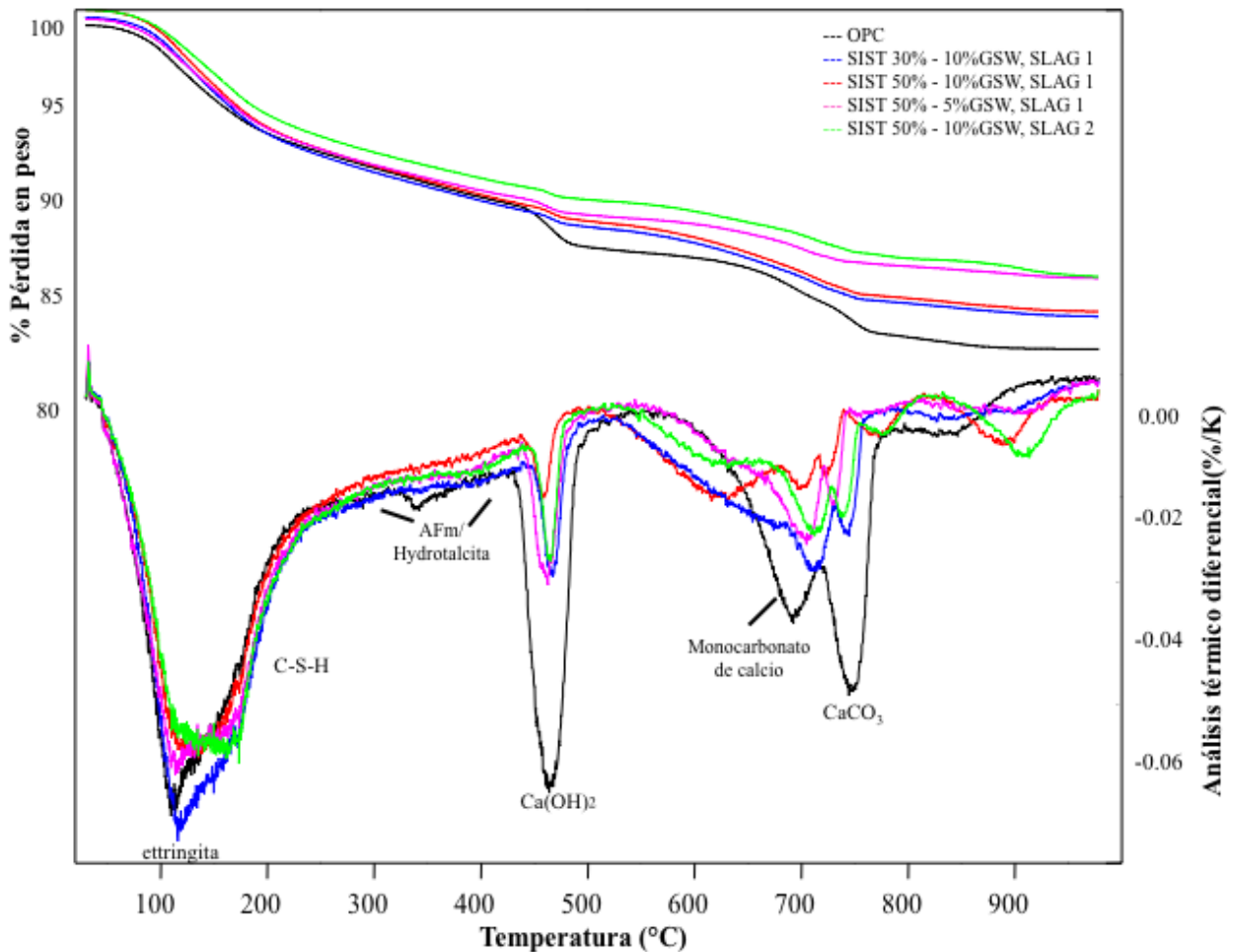


Figura 5: Resultados del análisis térmico de los sistemas con ambas escorias curados a 20°C.

3.4 Microscopía electrónica de barrido.

Las muestras hidratadas durante 90 días a 20°C se analizaron mediante imágenes por electrones retrodispersados (ver Fig. 6). Las características principales observadas fueron las que comúnmente se presentan en las pastas de cemento con relación a/c de 0.40, con una fracción de cemento sin reaccionar, con cristales de hidróxido de calcio (para el cemento puro) y porosidad dispersa en la microestructura. Todos los cementos sustituidos (Fig. 6.S1, 6.S7 y 6.S13) mostraron una microestructura y evolución química similar, con granos de cemento ya reaccionados y una matriz más compacta, en donde estos sistemas generaron mayores sitios de nucleación favorables para las reacciones de hidratación, desarrollando una matriz rica en C-S-H debido al consumo del CH, en comparación con el cemento puro (Fig. 6.T1), lo cual va ligado al incremento en las propiedades mecánicas. La reducción en la porosidad puede ser debida a: A) el efecto de microrellenado de la FA y GSW, la formación de nuevos sitios de nucleación por parte de la GSW, debido a su tamaño de partícula nanométrico, y B) el consumo de hidróxido de calcio por la reacción puzolánica, ocasionando la formación de nuevos productos de hidratación. En la fig. 6, S13 muestra la microestructura de un cemento sustituido (sistema 13) curado a 50°C, donde es posible observar algunos granos de cemento parcialmente reaccionados, con bordes irregulares debido a la rápida reacción inicial a temperatura elevada lo que impidió la generación de una mayor cantidad de productos de reacción, incrementando la porosidad, sin ser comparable con la de un cemento puro. En el caso de la SLAG2 (figura 6.S7), se observó un patrón similar al presentado por la SLAG1 con productos de hidratación similares y una reducción en la porosidad.

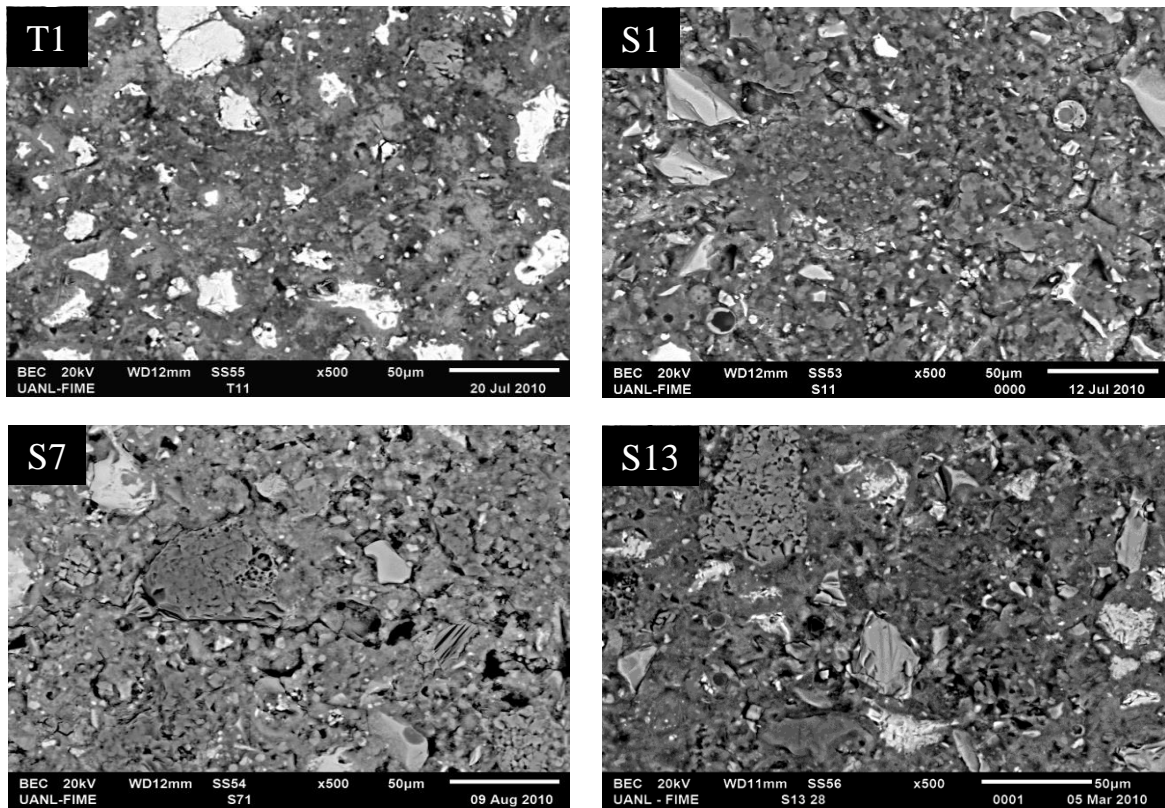


Figura 6: Imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados por microscopía electrónica de barrido mostrando la microestructura del cemento puro curado a temperatura ambiente (T1), cemento con 50% de reemplazo y escoria SLAG 1 (S1), cemento con 50% de reemplazo y escoria SLAG 2 (S7) y cemento con 50% de reemplazo y escoria SLAG 1 curado a 50°C (S13).

4. CONCLUSIONES

Según los resultados, la reactividad en los cementos sustituidos fue fuertemente afectada por el estado amorfo de la SLAG 1, proporcionando mejores propiedades de resistencia mecánica en los sistemas con altos niveles de sustitución.

Al mismo tiempo, el uso de GSW en forma de suspensión demostró una evolución favorable en la formación de los productos de hidratación, debido a la nucleación heterogénea de los mismos, así como la obtención de una matriz de productos de reacción más compacta, mejorando en general la microestructura de los cementos compuestos.

El fuerte comportamiento puzolánico de la GSW se evidenció por el consumo de CH y la generación de una mayor cantidad de gel C-S-H, como se muestra en los resultados de DRX y TGA. La alta reactividad de este material es debida a su composición, su finura y su estado amorfo; sin embargo, el utilizar este material como una suspensión promovió excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas.

En general, el uso de altas cantidades de materiales puzolánicos e hidráulicos en la formación de cementos cuaternarios produce un aumento en las propiedades mecánicas de los sistemas, así como en las reacciones de hidratación mejorando la microestructura final mediante de la reducción de la porosidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece ampliamente el soporte financiero de CONACYT - Mexico para la realización de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- Battagin, A. F., Camarini, G., Cincotto, M. A. (1997), “*A study of early hydration of slag cement pastes subjected to thermal curing*”, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, p.3.
- Bijen, J., (1996). “*Benefits of slag and fly ash*”, Construction and building materials. 10, p. 309.
- De León Malacara, B. (2007), “*Efecto de los perfiles de concentración de cloro y azufre en la estabilidad mecánica y dimensional de morteros de cemento Pórtland sustituido con desecho geotérmico*”, Tesis de Maestría, Cinvestav-Mexico.
- Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H., Mendez, J.; *Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions*, Cement and Concrete Research 31 (10), 1403-1409.
- Gesoglu, M., Guneyisi, E., Özbay, E. (2009), “*Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume*”, Construction and Building Materials, 23, p. 1847.
- Global Cement Information System (<http://www.global-cement.dk>)
- Global Cement Report: <http://www.cemnet.com/members/companies/Global-Cement-Report>
- Gómez-Zamorano, L. Y. (2004), “*Geothermal waste as a replacement material of Portland cement pastes*”, Tesis de Doctorado. Cinvestav-Mexico.
- Gómez-Zamorano, L. Y., Escalante-García, J. I., Mendoza-Suárez, G. (2004), “*Geothermal Waste: An Alternative Replacement Material Of Portland Cement*”, Journal of Materials Science 39, p. 4021-4025.

- Gómez-Zamorano, L. Y., Escalante-García, J. I. (2009), “*Hidratación y microestructura de cemento Portland sustituido parcialmente con sílice ultrafina*”, *Materiales de construcción* 59, p. 5.
- Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A. (1990), “*The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders*”; *Cement and Concrete Research*, 20, p. 853.
IMCYC: <http://www.imcyc.com/cyt/junio04/siglo.htm>
- Íñiguez-Sánchez, C. A. (2008) “*Análisis de la solución de los poros en pastas de Cemento Portland Ordinario parcialmente reemplazado con desecho geotérmico*”. Tesis de Maestría. UANL-Mexico.
- Kuzel, H. J. (1996), *Initial hydration reactions and mechanism of delay ettingite formation in Portland cements*. *Cement and Concrete Composites* 18, pp. 195-203.
- Mehta, P. K. (1983), “*Pozzolanic and Cementitious By-Products as mineral admixture for concrete – A crystal Review.*” *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral by-products in concrete*. ACI SP, pp. 1-46.
- Mehta, P. K. (1989), “*Pozzolanic and Cementitious By-Products in concrete – Another look.*” *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural pozzolanic in concrete* pp.114 (1) 1-43.
- Patente (1990): “*Process for Using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition*”, Número de patente: 4900360, Inventores: Olin D. Whitescarver, Indian Wells; Jonathan T. Kwan, Santa Maria; M. Kenneth Chan, Los Angeles; Daniel P. Hoyer, Palm Desert, California, E. U.
- Snelson, D. G., Wild, S., O’Farrel, M. (2008), “*Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends*”, *Cement and Concrete Research*, 38, p. 832.
- Talero, R., Rahhal, V. (2009), “*Calorimetric comparison of Portland cements containing silica fume and metakaolin*”; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, p. 383.
- Taylor, H. W. F., Mohan, K. (1985), “*Analytical study of pure and extended Portland cement pastes: II fly ash and slag-cement pastes*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 68, p. 685.
- Thomas, M. D. A., Shehata, M. H, Shashiprakash, S. G., Hopkins, D. S, Cali K. (1999), “*Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash concrete*”, *Cement and concrete research* 29, p. 1207.
- Verbeck, G. J., Helmuth, R. H. (1968), “*Structures and Physical Properties Of Cement Paste*”, *Proceedings of the 5th Intl. Symposium on the Chemistry of Cement*”, Tokyo, pp. 1-32.
- Yogendran, V., Langan, B. W., Ward, M. A. (1991), *Hydration of cement and silica fume paste*, *Cement and Concrete Research* 21, pp.691-708.



El contenido de agua modifica el desarrollo estructural de cementantes de escoria activada con metasilicato de sodio

S. A. Bernal¹, R. San Nicolas², J. S. J. van Deventer^{3,4}, J. L. Provis¹

¹Department of Materials Science & Engineering, The University of Sheffield, Sheffield S1 3JD, United Kingdom

²Department of Infrastructure Engineering, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

³Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

⁴Zeobond Pty Ltd, P.O. Box 23450, Docklands, Victoria 8012, Australia

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i1.75>

Artículo recibido el 11 de octubre de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 05 de diciembre de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

En este estudio se evaluó el efecto de modificar el contenido de agua en un cemento de escoria activada alcalinamente, en términos de la cinética de reacción, y su desarrollo estructural. Los resultados muestran que no hay una correlación sistemática entre el contenido de agua y la velocidad de reacción, indicativo que hay un valor óptimo que favorece la disolución de la escoria y la precipitación de productos de reacción, en estos cementantes. Un contenido de agua elevado redujo la cristalinidad y densidad de los productos de reacción, especialmente a edades avanzadas. Cambios menores en el contenido de agua pueden impactar el desarrollo de la resistencia a la compresión de morteros de escoria activada alcalinamente, lo que sugiere que cuando se producen materiales con cementantes de activación alcalina, es esencial controlar los contenidos de agua en la mezcla.

Palabras clave: escoria activada alcalinamente; contenido de agua; calorimetría; difracción de rayos X.

ABSTRACT

In this study the effect of modifying the water content of an alkali-activated slag binder was assessed, in terms of the kinetics of reaction and the structural development of the material. The results reveal that there is not a systematic correlation between the water content of the mix and the rate of reaction, indicating that there is an optimal value that favours dissolution of the slag and precipitation of reaction products in these binders. A higher water content reduced the crystallinity and density of the reaction products, especially at advanced age. Small changes in the water content can have a significant impact on the compressive strength development of alkali-silicate activated slag mortars, suggesting that when producing materials based on alkali-activated binders, it is essential to carefully control the water content.

Keywords: alkali-activated slag; water content; calorimetry; X-ray diffraction.

RESUMO

Neste estudo foi avaliado o efeito de modificar o conteúdo de água em um cimento de escória ativada de forma alcalina, em termos de cinética da reação, e seu desenvolvimento estrutural. Os resultados mostram que não existe uma correlação sistemática entre o teor de água e a velocidade de reação, o que indica que há um valor óptimo que favorece a dissolução da escória e a precipitação de produtos de reação nestes cimentos. Um elevado teor de água reduz a cristalinidade e densidade dos produtos da reação, especialmente em idades mais avançadas. Pequenas mudanças no conteúdo de água podem ter impacto no desenvolvimento de resistência à compressão de argamassas de escória ativadas, sugerindo que quando são produzidos os materiais cimentícios com ativação alcalina, é essencial controlar o teor de água da mistura.

Palavras-chave: escória ativada; teor de água; calorimetria; difração de raios-X.

Autor de contacto: Susan Bernal (s.bernal@sheffield.ac.uk)

1. INTRODUCCIÓN

La activación alcalina de sub-productos industriales tales como escoria siderúrgica de alto horno, derivada de manufactura del acero, y cenizas volantes derivadas del proceso de combustión de carbón en estaciones termoeléctricas, ha sido objetivo de mucho estudio durante el último siglo (Provis and Bernal, 2014, Provis and van Deventer, 2014). Estos materiales son producidos a través de la reacción química entre un precursor de tipo aluminosilicato y un activador alcalino para producir un material sólido. Cuando estos materiales son formulados y curados de manera adecuada, los cementos de escoria activada alcalinamente pueden desarrollar propiedades ventajosas tales como resistencia mecánica alta, permeabilidad baja, y una resistencia a ambientes agresivos alta (Shi et al., 2011, Bernal and Provis, 2014); sin embargo, ha sido identificado que estas propiedades varían entre estudios, lo cual es asociado principalmente a las diferencias químicas entre materias primas de diferentes fuentes, la dosificación y el tipo del activador alcalino usado, y las condiciones de curado, entre otros factores que pueden afectar de manera significativa la reactividad de los precursores, y el tipo de fases presentes en los cementos endurecidos (Provis, 2014).

La mayoría de estudios en esta área se han enfocado en la optimización de las condiciones de activación de un precursor específico, y en la selección de un activador alcalino que permita obtener los mejores resultados posibles, en términos de resistencia y durabilidad. Poca atención se le ha dado al efecto potencial de la modificación del contenido de agua en la química y mineralogía de estos cementantes. El contenido de agua de la mezcla es uno de los factores más relevantes cuando se desea escalar la producción de estos materiales a nivel industrial, ya que este es uno de los parámetros que es generalmente fijado a un valor que promueve una trabajabilidad aceptable de la mezcla fresca, con poca consideración en el impacto que el contenido de agua pueda tener en las propiedades físico-químicas en los cementantes endurecidos. La trabajabilidad de morteros y concretos es uno de los criterios principales que definen si es posible la utilización a gran escala de cualquier tipo de cementante, y es controlada generalmente a través de la manipulación del contenido de agua de la mezcla.

En los cementos de activación alcalina, el papel del agua difiere de lo que se sabe para cemento Portland, ya que la reacción no es gobernada únicamente por un mecanismo de hidratación. En su lugar, la solución activadora alcalina promueve la disolución y la consecuente policondensación de los productos de reacción, lo que conlleva al endurecimiento de estos cementantes (Provis and Bernal, 2014). El contenido de agua en estos sistemas modifica la concentración del activador alcalino, lo cual puede potencialmente afectar el tipo y la estructura de los productos de reacción formados, y la cinética a la cual las principales reacciones químicas tienen lugar (Provis and van Deventer, 2007). Como consecuencia de ello, los materiales formulados con diferentes contenidos de agua pueden desarrollar diferentes propiedades mecánicas y de transporte, para un tipo y concentración de activador alcalino dados, lo cual puede afectar de manera significativa el desempeño a largo plazo de estos materiales (Ismail et al., 2011).

Ha sido reportado (Wang et al., 1994) que, similar al caso de cemento Portland, el incremento del contenido de agua conlleva a la reducción de la resistencia mecánica de cementantes de escoria activada alcalinamente. Un incremento en la relación líquido (solución activadora)/ escoria resulta en una mayor concentración de álcalis, ya que una mayor cantidad del componente alcalino es adicionado al sistema. Esto simultáneamente conlleva a una mayor permeabilidad, ya que una mayor cantidad de agua está presente (Wang et al., 1994). Por lo tanto, un buen balance entre el contenido de la solución activante y la cantidad escoria debe ser encontrado para favorecer una

resistencia a la compresión elevada a edades tempranas, una buena resistencia mecánica a edades avanzadas y una porosidad reducida, a través del control de las características microestructurales de los cementantes producidos. Sin embargo, la reducción del contenido de agua en la solución activadora puede causar el incremento de la viscosidad de la paste fresca, lo cual podría ser problemático en términos de la reología de morteros y concretos (Provis and Bernal, 2014).

Ruiz-Santaquiteria et al. (Ruiz-Santaquiteria et al., 2012) evaluó el efecto de la relación entre el activador alcalino/ cementante en la activación de ceniza volante y un precursor de tipo arcilloso, e identificó que la cantidad de agua disponible, junto con la concentración del cation alcalino, influyen la composición y estructura de los productos de reacción formados. En este estudio, una mayor concentración de álcalis y de agua en el sistema promovió la formación de especies poco polimerizadas, y dificultó la polimerización de los productos de reacción. Esto elucidó que el contenido de agua en materiales de activación alcalina, adicionalmente al bien conocido efecto de crear un volumen adicional de poros en los cementantes endurecidos, puede modificar la durabilidad química y las propiedades de la estructura local de estos cementantes. Esto influenciará el desempeño de durabilidad, modificando la microestructura y composición de los cementantes activados alcalinamente.

En este estudio se evaluó una escoria activada con un metasilicato alcalino, dosificada con un contenido constante de activador y variando la relación agua/cementante. Los resultados de calorimetría isotérmica y difracción de rayos X, y la examinación microscópica de estos cementantes, muestran diferencias en la química de los cementantes como función del contenido de agua y duración de curado. Esto influencia los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en los morteros producidos con formulaciones similares a las de los cementantes.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y preparación de especímenes.

Como materia prima principal se utilizó una escoria siderúrgica de alto horno (GBFS) con una composición de óxidos que se muestra en la Tabla 1. Su gravedad específica fue 2800 kg/m³, su finura Blaine fue 410±10 m²/kg, y tuvo un tamaño medio de partícula d₅₀ of 15 µm.

Tabla 1. Composición química de la GBFS utilizada. LOI es pérdida al fuego a 1000°C

| Componente (%peso como óxido) | GBFS |
|----------------------------------|------|
| SiO ₂ | 33,8 |
| Al ₂ O ₃ | 13,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,4 |
| CaO | 42,6 |
| MgO | 5,3 |
| Na ₂ O | 0,1 |
| K ₂ O | 0,4 |
| Otros | 1,9 |
| LOI | 1,8 |

Las pasta fueron preparadas usando una mezcla de pellets de NaOH y un silicato comercial (PQ grado D), para alcanzar una relación molar de SiO₂/Na₂O de 1.0, una dosificación de activador de

8 g de Na_2SiO_3 por cada 100 g de escoria, y una relación de agua/ cementante (escoria + activador anhidro) (a/c) 0,40, 0,44, 0,48. Todas las pasta fueron curadas en tubos de centrifuga a 23°C hasta que fueron evaluados. Cubos de mortero de 50 mm de tamaño fueron usados para la evaluación de la resistencia a la compresión. Estos morteros fueron formulados con una relación arena: cementante de 2.75:1, y una formulación de cementante similar al de las pasta.

Experimentos de calorimetría isotérmica fueron llevados a cabo utilizando un calorímetro isotérmico TAM Air a una temperatura base de $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$. La pasta fresca fue mezclada fuera del calorímetro, pesada en una ampolla e inmediatamente colocada en el calorímetro. El flujo de calor fue colectado durante las primeras 40 h de reacción. Todos los valores de la tasa de calor liberado fueron normalizados por el peso total de la muestra.

2.2. Ensayos realizados.

Los especímenes endurecidos fueron analizadas posterior a un periodo de curado de hasta 180 días, a través de:

- Difracción de rayos X (DRX), usando un instrumento Bruker D8 Advance con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un filtro de níquel. Los ensayos fueron llevados a cabo con un tamaño de paso de 0.020° , en un rango de 2θ entre 5° y 70°
- Termogravimetría fue llevada a cabo en un instrumento Perkin Elmer Diamond, usando una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 40°C y 1000°C
- Microscopia electrónica de barrido ambiental (MEBA) fue llevado a cabo usando un instrumento FEI Quanta con una voltaje de aceleración 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm. Se evaluaron muestras pulidas en el modo de bajo vacío, usando un detector de electrones retrodispersados para no tener que recubrir las muestras con carbono.
- Resistencia a la compresión se determinó usando un ELE International Universal Tester, a una velocidad de carga de 1.0 kN/S en cubos de 50 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Calorimetría isotérmica.

En todos los casos, la forma de las curvas de evolución de calor obtenidas a través de calorimetría isotérmica (Figura 1A) son consistentes con lo que ha sido reportado previamente para escorias activadas con silicatos (Fernández-Jiménez and Puertas, 1997, Shi, 1997, Bernal et al., 2014). Un periodo de pre-inducción (el primer pico) es observado durante las primeras horas de reacción (<2.5 h), seguido por un corto periodo de inducción, y un periodo de aceleración y desaceleración de intensidad elevada (el segundo pico), correspondiente a la nucleación, crecimiento y precipitación de los productos de reacción. El contenido de agua de la mezcla claramente modifica el tiempo inicial, la intensidad y la duración del pico asignado al periodo de aceleración y desaceleración, de manera que una relación $a/c = 0,44$ promueve la liberación de calor más alta durante el tiempo del ensayo, seguida por las pastas formuladas con una relación $a/c = 0,48$ y $0,40$, respectivamente.

Los calores de reacción identificados (Figura 1B) en pastas con relaciones $a/c = 0,40$ y $0,48$, fueron similares durante las primeras 7 horas de ensayo. A todos los tiempos de reacción posteriores a 4 horas (el inicio del periodo de aceleración para las muestras con una relación $a/c = 0,44$), se observaron diferencias significativas en el calor acumulado de reacción en función del contenido de agua, de manera que el calor de reacción más elevado es identificado a todos los tiempos de ensayo en pastas con una relación $a/c = 0,44$, seguido por las pastas con una relación $a/c = 0,48$. Las pastas con una relación $a/c = 0,40$ presentaron la menor liberación de calor. Esto es

particularmente notable cuando se considera que los resultados de calor liberado son normalizados por el peso total de las pastas, lo que significa que el calor liberado como función del peso de escoria en las muestras es de hecho mucho menor en las pastas con el menor contenido de agua, lo que indica un menor grado de reacción de estos sistemas. Las muestras con una relación $a/c = 0,44$ aún muestran un mayor calor liberado y un mayor calor de reacción que pastas con una relación $a/c = 0,48$, cuando estos resultados son comparados con base en el peso de escoria, indicando que este fenómeno debe ser asociado a un efecto químico.

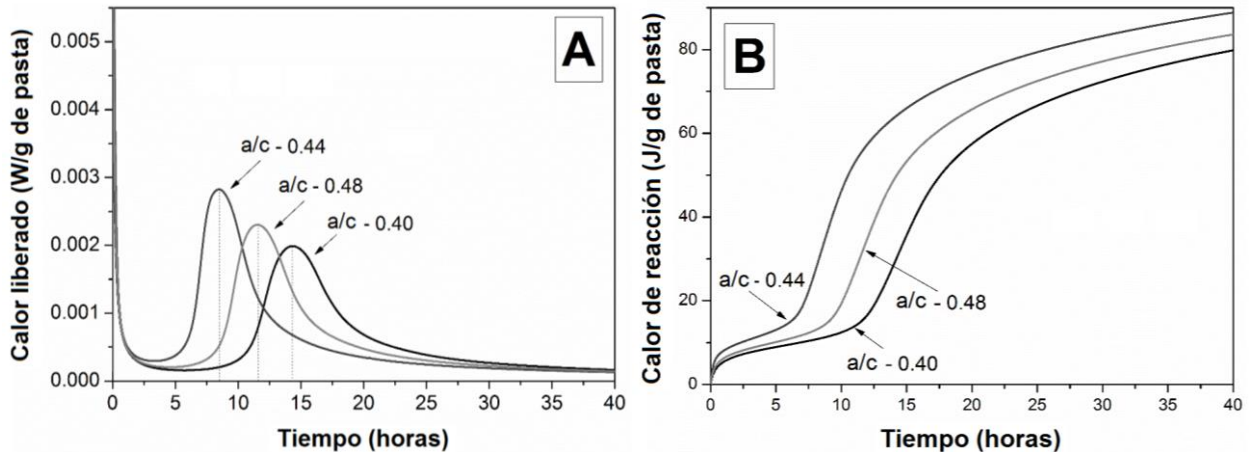


Figure 1. (A) Curvas de calorimetría isotérmica y (B) curvas de calor de reacción acumulado de cementantes de escoria activada alcalinamente con metasilicato alcalino, en función del contenido de agua.

En cemento Portland se ha identificado que la relación agua/cementante influye la cinética de reacción (Lin and Meyer, 2009), y determina el grado de reacción a edades tempranas, de manera que tasas más altas o más bajas de reacción son identificadas cuando el contenido de agua incrementa, dependiendo del contenido de C_3A y C_2S en el clínker. Esto es coherente con el hecho que el endurecimiento de cemento Portland es gobernado por una reacción de hidratación, lo que difiere de cementantes de activación alcalina (Lecomte et al., 2006). Adicionalmente, los efectos de auto-deshidratación que pueden tener lugar en cemento Portland son significativos a bajos contenidos de agua, ya que no todas las fases del clínker se hidratan de manera similar a diferentes humedades relativas internas. Por ejemplo, alita puede parar de hidratarse a humedades relativas menores al 80% (Flatt et al., 2011), lo que es asociado con los cambios en la actividad del agua a valores negativos de la presión capilar, a medida que la hidratación continúa. Los posibles efectos de auto-deshidratación en cementantes de activación alcalina no son bien entendidos aún, pero el hecho que los productos de reacción de activación alcalina generalmente parecen tener el agua más débilmente enlazada que en sistemas de cemento Portland, lo que podría indicar que su grado de auto-deshidratación podría ser limitado, reduciendo el impacto de este fenómeno en la tasa de reacción a bajas relaciones de a/c en estos cementantes.

La tasa de disolución de los componentes de clínker Portland en soluciones acuosas concentradas, los cuales representan el ambiente en una pasta fresca, no siguen una relación con el estado de saturación de la solución, de manera que diferentes mecanismos de disolución pueden controlar esta tasa dependiendo de la saturación de la solución (Bullard et al., 2011). Sin embargo, el tiempo inicial del periodo de aceleración en cemento Portland depende de la disponibilidad de suficientes regiones para la nucleación y crecimiento de los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) para dar una

tasa de hidratación apreciable que pueda ser detectable a través calorimetría isotérmica. Resultados de resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN) han indicado (Bellmann et al., 2010) que la polimerización de las especies de silicatos puede ser un mecanismo importante en la cinética de transición entre nucleación y crecimiento, de manera que la formación de dímeros en los productos C-S-H has sido asociados con el inicio del periodo de aceleración. A medida que la reacción continúa, el periodo de desaceleración comienza, el cual es desencadenado por factores que aún son objeto de investigación, pero posiblemente incluyen el consumo de las partículas de menor tamaño dejando únicamente disponible para reaccionar las partículas de mayor tamaño, la falta de espacio y/o la falta de agua en el sistema (Bullard et al., 2011).

Los resultados obtenidos en pastas de escoria activada alcalinamente difieren de lo que se ha discutido previamente para cemento Portland, y parece que no son controlados simplemente por la química (composición y concentración) de la solución activadora. Esto podría ser una consecuencia combinada del efecto de la concentración de álcalis determinando la polimerización de los productos de reacción formados, como sugirió Ruiz-Santaquiteria et al. (Ruiz-Santaquiteria et al., 2012), y la velocidad de nucleación y crecimiento de las fases del tipo C-S-H, y otros productos cementantes en cementantes activados alcalinamente. En este estudio se identificó que los cementantes de escoria activada alcalinamente formulados con el menor contenido de agua (a/c 0,40) presentan un inicio del pico de aceleración en un punto posterior en el tiempo, comparado con lo que se observa en las pastas con mayores relaciones a/c. Esto podría ser una consecuencia de un aumento significativo en la alcalinidad de la solución de poro de la pasta fresca, lo que dificulta la disolución inicial de calcio y retrasar la formación de productos de reacción. En muestras con un alto contenido de agua (a/c = 0,48) el período de aceleración inicia más rápidamente, lo que podría indicar que las condiciones menos alcalinas alcanzadas en este sistema promueven la formación más rápida de los productos de reacción, ya sea como consecuencia de un cambio en la concentración de los álcalis y el silicato en la solución de poro, o esto podría ser relacionado con el aumento del espacio disponible para la nucleación y el crecimiento de los productos de reacción. Se identificó una reacción más rápida de la escoria cuando se utilizó una relación a/c de 0,44, lo que indica que esta cantidad de solución activante es suficiente para promover tanto la disolución de la escoria como la nucleación y crecimiento de los productos de reacción, durante los primeros tiempos de reacción.

3.2. Difracción de rayos X.

En cementantes de escoria activada alcalinamente, independiente del contenido de agua en la mezcla, el principal producto de reacción identificado a través de XRD (Figura 2) es una fase del tipo silicato cálcico hidratado con sustitución de aluminio (C-S-H) (carta de difracción de polvos, PDF, #045-1480) parecido a un tipo desordenado de tobermorita 11Å. Adicionalmente, un hidróxido doble laminar del grupo de la hidrotalcita (similar a $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$, PDF #014-0191, pero potencialmente con variaciones en las relaciones Mg/Al y CO_3^{2-}/OH^-) fue observado. Hidrotalcita es uno de los principales productos de reacción en la mayoría de pastas de escoria activada alcalinamente, cuando un contenido suficiente de MgO está disponible en la escoria (Bernal et al., 2014), independiente del activador usado (Ben Haha et al., 2011, Escalante-Garcia et al., 2003, Fernández-Jiménez et al., 2003). También se identificaron los polimorfos de carbonato de calcio ($CaCO_3$) calcita (PDF #005-0586), vaterita (PDF #002-0261) y aragonita (PDF #04-013-9616). La formación de carbonatos en estos especímenes es asociada con la carbonatación superficial de las muestras durante el manejo, trituración y/o análisis.

CS - C-S-H H - hidrotalcita C - calcita V - vaterita A - aragonita

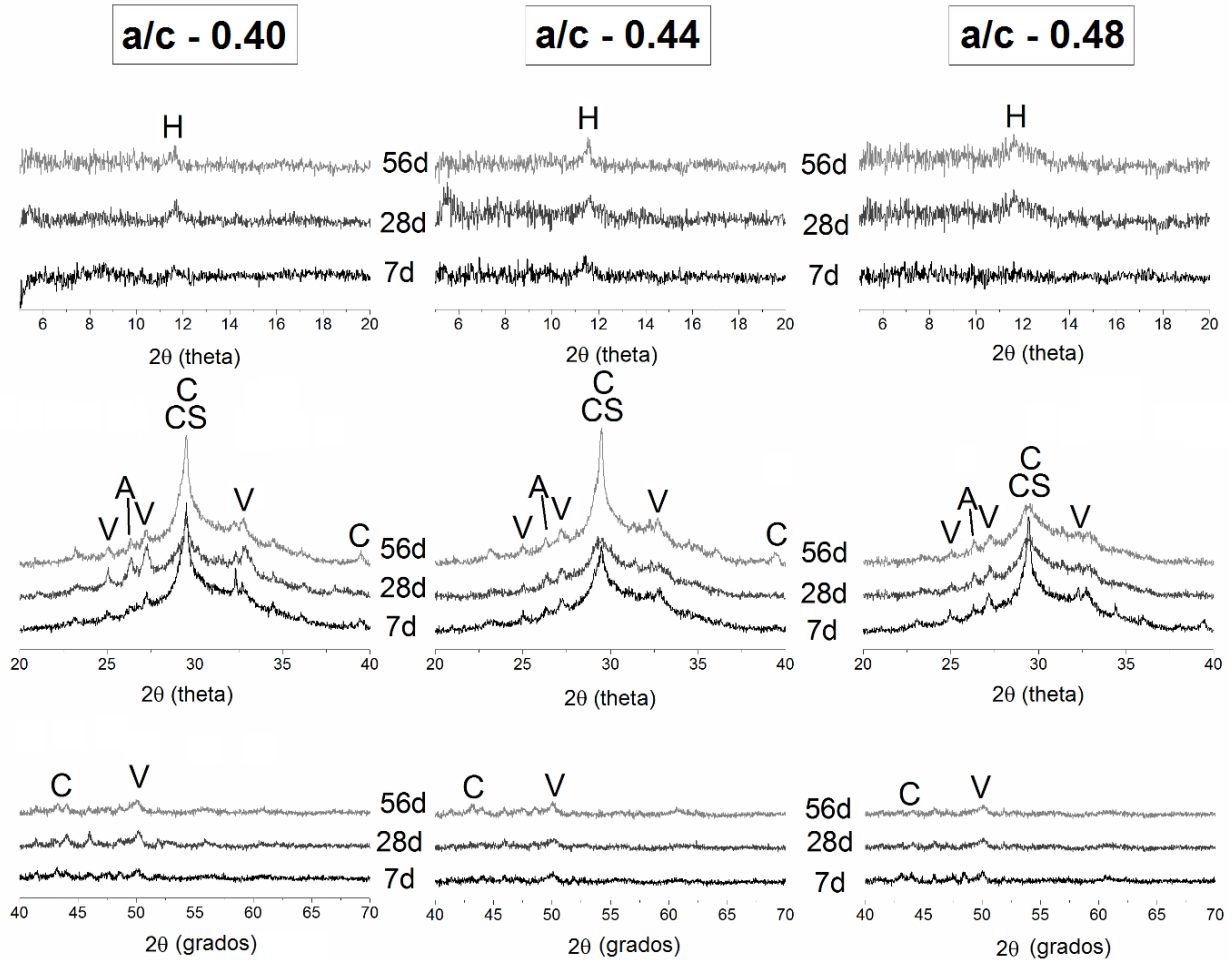


Figura 2. Difractogramas de rayos X de cementantes de escoria activada con metasilicato alcalino formuladas con una relación a/c= 0,40, 0,44, 0,48

Las diferencias principales en los difractogramas en la Figura 2, en función del contenido de agua y el tiempo de curado, se identifican en la amplitud e intensidad del pico a 2θ $11,3^\circ$ asociado con la reflexión principal de la fase de tipo hidrotalcita, y el pico a 2θ $29,4^\circ$ asignado a la reflexión principal del producto del tipo C-S-H y calcita. Ambos picos son más intensos a un curado por mayor tiempo, pero menos intenso y ancho con la adición de más agua a la mezcla. Es importante mencionar que las reflexiones secundarias de calcita (2θ $39,4^\circ$, $43,2^\circ$, $47,5^\circ$, $48,5^\circ$) no cambian significativamente durante el tiempo de curado, o en función del contenido de agua. Por lo tanto, cualquier cambio en el pico 2θ $29,5^\circ$ pueden ser principalmente asociados con los cambios estructurales de los C-S-H. La agudización e intensificación de este pico, en función del tiempo en cada mezcla, se atribuye a un mayor grado de ordenamiento estructural del producto del tipo C-S-H a medida que avanza la reacción, y en particular tiempos avanzados de reacción. La mezcla con el mayor contenido de agua ($a/c = 0,48$) muestra un pico mucho menos intenso en esta región, lo

que podría reflejar ya sea un menor grado de ordenamiento estructural en el C-S-H, y/o un menor grado de formación de esta fase, que en los otros sistemas estudiados.

Los resultados de calorimetría en la Figura 1 mostraron un grado de liberación de calor es sólo ligeramente más bajo (diferencia <20%) en cementantes con una relación $a/c = 0,48$ comparado con las mezclas con una relación $a/c = 0,40$ o $0,44$, mientras que la intensidad de la picos de C-S-H para las diferentes mezclas en la Figura 2 difieren significativamente (teniendo en cuenta también las diferencias en la intensidad debido al contenido de calcita variable). Esto demuestra que debe haber diferencias en el ordenamiento estructural de C-S-H, así como diferencias en la cinética de la reacción de los cementantes de escoria activada alcalinamente, al modificar el contenido de agua en la mezcla.

3.3. Termogravimetría.

La pérdida en peso de pastas de escoria activada alcalinamente (Figura 3) tiene lugar principalmente por debajo de los 300°C , independientemente del tiempo de curado y el contenido de agua. Esto corresponde a la liberación de agua molecular que se encuentra en la estructura porosa del material. El hombro identificado cerca de los 170°C corresponde a la deshidratación térmica de la hidrotalcita [33, 34], la cual fue identificada a través de XRD (Figure 2). La notable pérdida de peso progresiva en la región entre $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$ se asigna a la deshidratación de otras fases del tipo aluminato cálcico, las cuales se descomponen en este rango de temperaturas [36]. La hidratación de los geles C-S-H en estos cementantes son entonces identificados como una pérdida en peso progresiva por debajo de los 380°C [14, 37]. Pérdidas en peso entre 400°C y 700°C corresponden a la descomposición térmica de calcita [14], junto con la descomposición térmica de fases menores del tipo carbonato vaterita y aragonita [40], identificadas por XRD. Pastas formuladas con una relación a/c elevada (Figure 3B) mostraron una mayor pérdida en peso a temperaturas por debajo de los 250°C , coherente con una mayor contenido de agua libre en las muestras. Sin embargo, a tiempos avanzados de curado, la pérdida en peso de las pastas formuladas con una relación $a/c = 0,48$ es mucho más alta que la pérdida en pastas con una relación $a/c = 0,40$, lo cual podría sugerir que la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación tuvo lugar en pastas con altos contenidos de agua, a medida que la reacción progresa. Esto es de alguna manera coherente con los resultados de calorimetría (Figura 1), los cuales indicaron un mayor grado de reacción en las muestras con una relación $a/c = 0,48$, que aquellas formuladas con una relación $a/c = 0,40$.

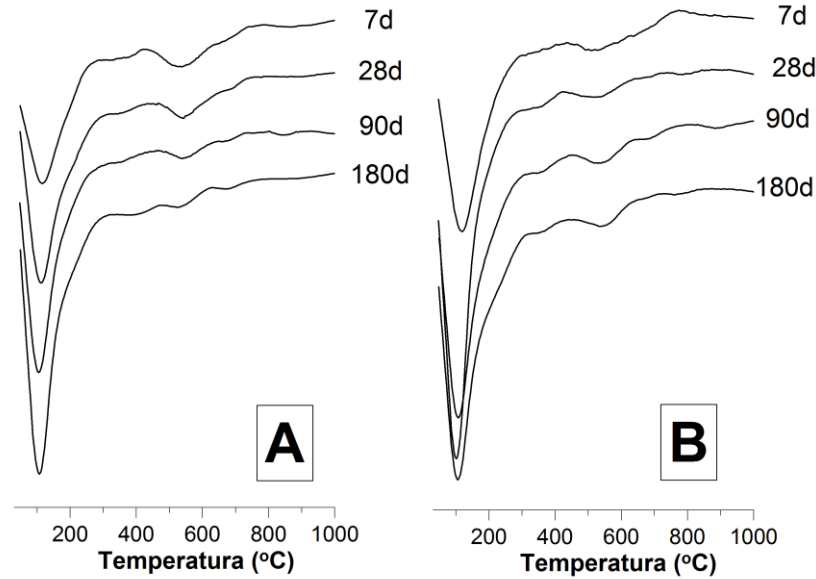


Figura 3. Derivadas de los termogramas (pérdida en peso hacia abajo) de pastas de escoria activada alcalinamente formuladas con una relación a/c (A) 0,40, (B) 0,48), en función del tiempo de curado

3.4. Microscopía electrónica de barrido.

Micrográficas de electrones retrodispersados de pastas de escoria activada alcalinamente son presentadas en la Figura 4. Estas micrografías muestran que todos los materiales evaluados desarrollaron una matriz cohesiva y relativamente continua y homogénea, coherente con la formación de productos de reacción que llenan espacios tales como los geles del tipo C-(A)-S-H (región principal de color gris), como se identificó a través de difracción de rayos X (Figure 2). Las partículas angulares largas (gris claro) embebidas en la matriz corresponden a escoria sin reaccionar. A medida que el contenido de agua de los cementantes cambia, se observan diferencias en la intensidad de la escala de grises (relacionado con la densidad del material), de manera que un color gris oscuro es observado en los especímenes formulados con altos contenidos de agua. En materiales cementantes esto es atribuido a cambios en la composición de los productos de reacción, donde menores contenidos de Ca conllevan a colores más oscuros, ya que este es el elemento más pesado presente en la gel, o a los cambios en la densidad aparente (Ben Haha et al., 2011, Zhang et al., 2002, Kjellsen, 1996, Famy et al., 2002), de manera que colores más oscuros son relacionados con materiales más porosos.

En cementos de activación alcalina típicamente han sido identificados dos tipos de geles en el cementante, correspondiendo a geles del tipo C-A-S-H “internas” y “externas” (Ben Haha et al., 2011, Bernal et al., 2013, San Nicolas et al., 2014). Los productos internos son observados en áreas inmediatamente alrededor de las partículas de escoria sin reaccionar, los cuales tienen una coloración gris más clara, que la de las geles cementantes, lo cual es asociado con una relación Ca/Si más elevada que la de los geles de tipo externo que se forman más alejadas de las partículas de escoria en estos sistemas (Bernal et al., 2013, Brough and Atkinson, 2002); se espera que un material con altos contenidos de a/c presente principalmente productos del tipo gel externo como resultado del espacio libre adicional disponible. En un estudio llevado a cabo por los autores (San Nicolas et al., 2014), solo diferencias menores en la relación Ca/Si fueron observadas entre los productos internos y externos en concretos de escoria activada alcalinamente formulados con

relaciones de a/c variante (San Nicolas et al., 2014), y por lo tanto los cambios en la intensidad de la escala de grises de los especímenes examinados en este estudio son más probablemente asociados con los cambios en la densidad aparente (y por lo tanto en la porosidad) de las fases cementantes formándose en estos sistema.

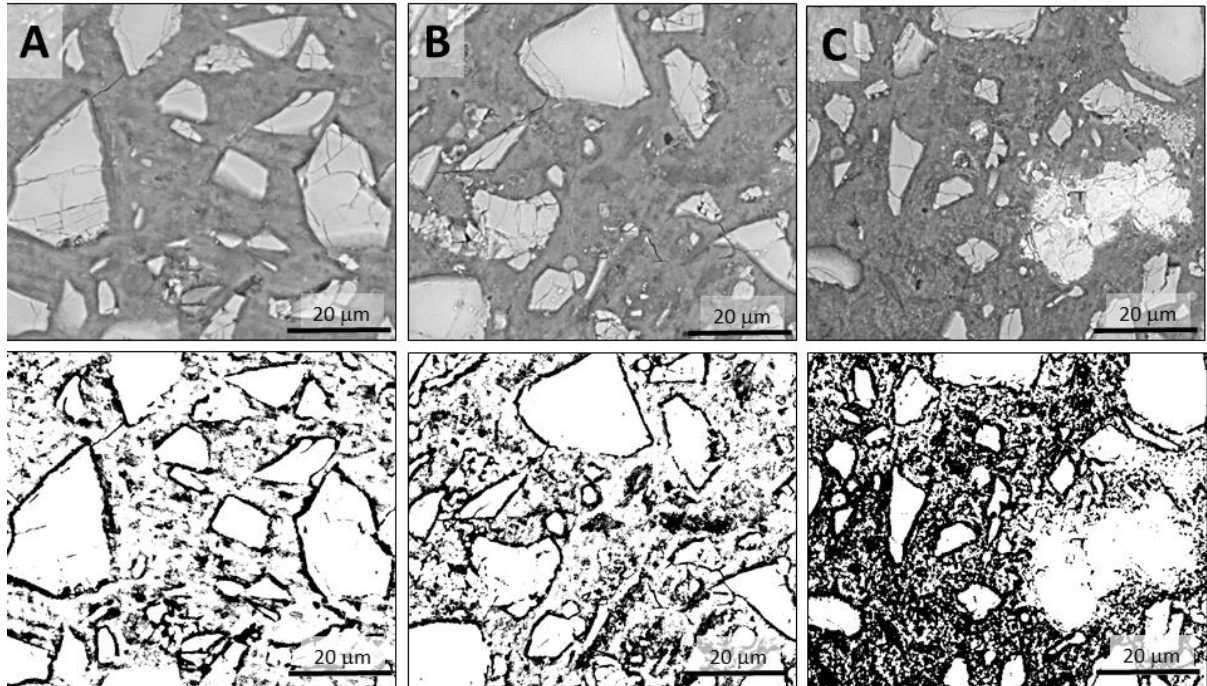


Figura 4. Imágenes de electrones retrodispersados (arriba) de cementantes de escoria activada con metasilicato alcalino, después de 56 días de curado, formulados con una relación a/c igual a (A) 0,40, (B) 0,44 y (C) 0,48. Debajo de cada imagen se presentan los resultados de la segmentación de las imágenes en regiones solidas (blanco) y poros (negro) usando un método simple del valor umbral (el mismo valor umbral se utilizó para todas las imágenes)

Para la identificación de cualquier diferencia en la porosidad es los cementantes producidos, se llevó a cabo la segmentación de las imágenes de electrones retrodispersados. Este procedimiento involucra la selección de un valor umbral permitiendo la discriminación entre espacios porosos y fases cementantes (sólidos). La selección del valor umbral se basa en la forma de los histogramas de cada imagen, los cuales muestran los picos con valores altos y bajos de la escala de grises, donde los pixeles en la escala de grises bajos son asignados a espacios internos vacíos (Wong et al., 2006, Scrivener, 2004). En la segmentación de las imágenes (Figura 4) es posible identificar una mayor fracción de las áreas porosas a medida que la relación agua/ cementante es incrementada, consistente con lo que se espera en materiales de cemento Portland.

3.5. Resistencia a la compresión.

La resistencia a la compresión de los morteros producidos se presenta en la Figura 5. Después de 7 días de curado, la resistencia es menor en muestras formuladas con una relación a/c = 0,44 y 0,48, consistente con una mayor porosidad identificada en los cementantes con contenidos de agua elevados. Sin embargo, a medida que la reacción progresa la resistencia la compresión de los morteros con una relación a/c de 0,40 y 0,44 alcanzan valores similares, de manera que a edades avanzadas de curado (56 días) ambos morteros presentaron valores de resistencia alrededor de 60

MPa. El incremento del contenido de agua en los morteros también modifica el desarrollo de resistencia a la compresión de las muestras, de manera que morteros con la mayor relación a/c evaluada, 0,48, no presenta ganancias significativas de resistencia entre 7 y 56 días de curado, a diferencia de la tendencia observada en los especímenes producidos con menores contenidos de agua, donde un incremento en la resistencia fue identificado.

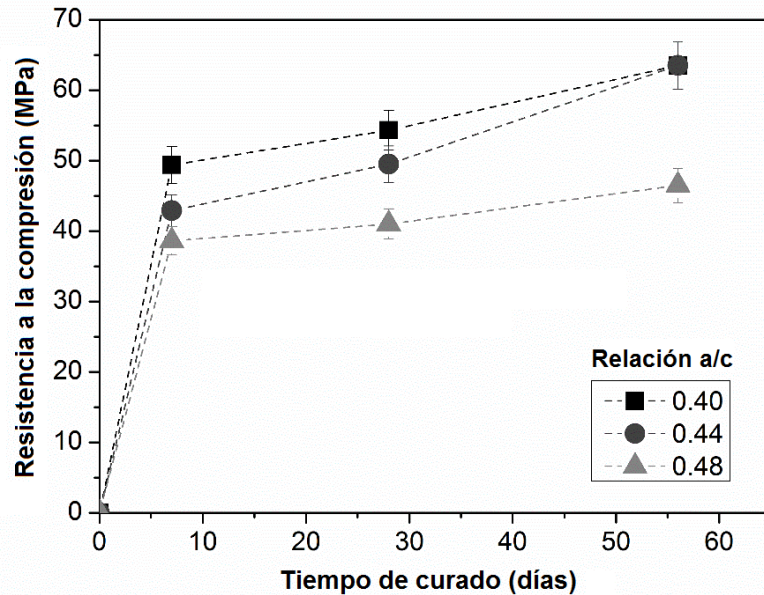


Figura 5. Desarrollo de resistencia a la compresión de morteros de escoria activada alcalinamente, en función del contenido de agua

A pesar de la pequeña reducción en el grado de reacción que se identificó en las muestras formuladas con una relación a/c = 0,40, comprado con los cementantes dosificados con una relación a/c = 0,44 (Figura 1), los resultados de microscopia y resistencia indica que hay una posible relación indirecta entre el desarrollo estructural de los cementantes y las propiedades macroscópicas de materiales de activación alcalina.

4. CONCLUSIONES

El contenido de agua en cementos de escoria activada alcalinamente tiene un efecto significativo en la cinética de reacción y en la estructura de los productos de reacción formados, de manera que una reacción más rápida es alcanzada cuando las pastas son formuladas con una relación a/c igual a 0,44, comparado con pastas con relaciones a/c iguales a 0,40 y 0,48. La cristalinidad de los productos de reacción también es reducida cuando el contenido de agua de la mezcla es aumentada. No se identifica una correlación directa entre el desarrollo de resistencia mecánica y la velocidad de reacción de estos cementos, con la relación a/c. Sin embargo, a medida que el contenido de agua se incrementa más allá de 0,44, en las mezclas estudiadas, es evidente que hay un efecto negativo a los niveles más altos de adición de agua, lo cual retrasa la precipitación de los productos de reacción y obstaculiza la ganancia de resistencia a la compresión durante el tiempo de curado. Estos resultados elucidan que la modificación del contenido de agua en materiales de activación alcalina tendrá un efecto combinado debido a las variaciones en la alcalinidad de la solución activadora y el desarrollo microestructural del material, y por lo tanto, en la cinética de reacción, la cristalinidad

de los productos de reacción, y la porosidad, lo cual modifica la evolución del desempeño mecánico, en función del tiempo. Por lo tanto, se le debe de dar una atención especial al modificar el contenido de agua de la mezcla para ajustar las propiedades de trabajabilidad de estos cementantes, ya que la influencia de la adición de agua en las propiedades de la pastas en estado endurecido, no es siempre predecible de manera directa.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue patrocinado por *the Australian Research Council*, a través de un *Linkage Project* co-financiado por Zeobond Pty Ltd, incluyendo financiación parcial del *Particulate Fluids Processing Centre*. JLP y SAB recibieron financiación del *European Research Council* a través del programa *European Union's Seventh Framework (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement no. 335928 (GeopolyConc)*.

6. REFERENCIAS

- Bellmann F., Damidot, D., Möser, B., Skibsted, J. (2010), *Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research 40, pp. 875-884.
- Ben Haha M., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B. (2011), *Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags*, Cement and Concrete Research 41, pp. 301-310.
- Bernal S. A. & Provis, J. L. (2014), *Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives*, Journal of the American Ceramic Society 97, pp. 997-1008.
- Bernal S. A., Provis, J. L., Rose, V., Mejía De Gutiérrez, R. (2013), *High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders*, Journal of the American Ceramic Society 96 pp. 1951-1957.
- Bernal S. A., San Nicolas, R., Myers, R. J., Mejía De Gutiérrez, R., Puertas, F., Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L. (2014), *MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders*, Cement and Concrete Research 57, pp. 33-43.
- Brough A. R. & Atkinson, A. (2002), *Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure*, Cement and Concrete Research 32, pp. 865-879.
- Bullard J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K., Thomas, J. J. (2011), *Mechanisms of cement hydration*, Cement and Concrete Research 41, pp. 1208-1223.
- Escalante-García J., Fuentes, A. F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P. E., Mendoza-Suarez, G. (2003), *Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis.*, Journal of the American Ceramic Society 86, pp. 2148-2153.
- Famy C., Scrivener, K. L., Crumbie, A. K. (2002), *What causes differences of C-S-H gel grey levels in backscattered electron images?*, Cement and Concrete Research 32, pp. 1465-1471.
- Fernández-Jiménez A. & Puertas, F. (1997), *Alkali-activated slag cements: Kinetic studies*, Cement and Concrete Research 27, pp. 359-368.
- Fernández-Jiménez A., Puertas, F., Sobrados, I., Sanz, J. (2003), *Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator*, Journal of the American Ceramic Society 86, pp. 1389-1394.

- Flatt R. J., Scherer, G. W., Bullard, J. W. (2011), *Why alite stops hydrating below 80% relative humidity*, Cement and Concrete Research 41, pp. 987-992.
- Ismail I., Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J., Hamdan, S. (2011), *The effect of water content on compressive strength of geopolymer mortars*. AES-ATEMA' 2011 International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications, 4-8 Jul, Milan, Italy. CD-ROM proceedings.
- Kjellsen K. O. (1996), *Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: Influence on microstructure and C-S-H composition*, Cement and Concrete Research 26, pp. 295-307.
- Lecomte I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., Cloots, R. (2006), *(Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement*, Journal of the European Ceramic Society 26, pp. 3789-3797.
- Lin F. & Meyer, C. (2009), *Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure*, Cement and Concrete Research 39, pp. 255-265.
- Provis J. L. (2014), *Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?*, Materials and Structures 47, pp. 11-25.
- Provis J. L. & Bernal, S. A. (2014), *Geopolymers and related alkali-activated materials*, Annual Reviews of Materials Research 44, pp. 299-327.
- Provis J. L. & Van Deventer, J. S. 2014. *Alkali Activated Materials: State-of-the-art Report, RILEM TC 224-AAM*, Springer Dordrecht.
- Provis J. L. & Van Deventer, J. S. J. (2007), *Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling*, Chemical Engineering Science 62, pp. 2318-2329.
- Ruiz-Santaquiteria C., Skibsted, J., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2012), *Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates*, Cement and Concrete Research 42, pp. 1242-1251.
- San Nicolas R., Bernal, S. A., Mejía De Gutiérrez, R., Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L. (2014), *Distinctive microstructural features of aged sodium silicate-activated slag concretes*, Cement and Concrete Research 65, pp. 41-51.
- Scrivener K. L. (2004), *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification*, Cement and Concrete Composites 26, pp. 935-945.
- Shi C. 1997. Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*. Gothenburg, Sweden.
- Shi C., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2011), *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*, Cement and Concrete Research 41, pp. 750-763.
- Wang S.-D., Scrivener, K. L., Pratt, P. L. (1994), *Factors affecting the strength of alkali-activated slag*, Cement and Concrete Research 24, pp. 1033-1043.
- Wong H. S., Head, M. K., Buenfeld, N. R. (2006), *Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images*, Cement and Concrete Research 36, pp. 1083-1090.
- Zhang Z., Olek, J., Diamond, S. (2002), *Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars: II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF*, Cement and Concrete Research 32, pp. 1737-1742.



Valorización de cenizas de lodo de depuradora como componente de hormigones para prefabricados

F. Baeza Brotons¹, P. Garcés Terradillos¹, J. Payá Bernabeu², O. Galao Malo¹

¹Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Alicante, España.

²Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València, España.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/r.a.v5i1.76>

Artículo recibido el 10 de octubre de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 04 de enero de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Se plantea la combinación binaria y ternaria de cenizas de lodo de depuradora (CLD) con ceniza volante, polvo de mármol y ceniza de cáscara de arroz, como sustitución parcial o como adición respecto al cemento Portland en hormigones, con una dosificación similar a la utilizada en la prefabricación de bloques (consistencia muy seca). Se llevaron a cabo ensayos físico-mecánicos sobre probetas de mortero y hormigón con edades de curado de 28 y 90 días: densidad, absorción y resistencia a compresión. Se comprueba que la sustitución de cemento por CLD supone una disminución de la densidad y de la resistencia respecto a la muestra patrón, sin embargo, las combinaciones con otros residuos mejoran notablemente las características de los materiales cementantes. La adición de CLD proporcionó densidades y resistencias similares a la muestra de control y reduce significativamente la absorción de agua.

Palabras claves: sostenibilidad; subproductos industriales; adiciones minerales.

ABSTRACT

This paper proposes binary and ternary combinations of sewage sludge ash (SSA) with fly ash, marble dust and rice hull ash, as partial replacement or addition relative to Portland cement in concretes with a similar dosage to that used in the manufacture of precast blocks, with very dry consistency given its manufacturing process in plant. Several physical-mechanical tests were carried out on concrete and mortar specimens with curing ages of 28 and 90 days: density, water absorption and compressive strength. It is proved that replacing cement by SSA involves a decrease in density and compressive strength compared to the reference sample, however, the combinations of residues significantly improve the characteristics of the cementitious materials. The addition of SSA provided densities and resistances similar to the control sample and significantly reduces the water absorption.

Keywords: sustainability; industrial products; mineral additions.

RESUMO

Impõe-se a combinação binária e ternária de cinzas de lodo de esgoto com cinza volante, pó de mármore e cinzas de casca de arroz, tal como uma substituição parcial ou adição em relação ao cimento Portland em concretos. Com esses materiais foram produzidos argamassas e concretos com consistência similar à utilizada na pré-fabricação de blocos (consistência muito seca). Nas argamassas e concretos, com idades de 28 dias e 90 dias, foram realizados os seguintes ensaios físico-mecânicos: densidade, resistência à compressão e absorção. Verificou-se que a substituição de cimento por cinza de lodo de esgoto acarretou uma diminuição na densidade e na resistência em comparação com a amostra padrão. Por outro lado, as combinações com outros resíduos melhoraram significativamente as características das argamassas e concretos. A adição de cinza de lodo de esgoto proporcionou densidades e resistências similares à amostra padrão e reduziu significativamente a absorção de água.

Palavras-chave: sustentabilidade; produtos industriais; aditivos minerais.

Autor de correspondencia: Francisco Baeza (fbaeza.brotons@ua.es)

1. INTRODUCCIÓN

La generación y gestión de los residuos constituye un problema ambiental grave de las sociedades modernas. El abandono o la gestión inadecuada de los residuos producen impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Sin embargo, cuando los residuos se gestionan de forma adecuada, se convierten en recursos que contribuyen al ahorro de materias primas, a la conservación de los recursos naturales y del clima, y al desarrollo sostenible (PNIR, 2008).

Algunos de los residuos pueden ser utilizados en hormigones como adiciones minerales, las cuales son definidas como materiales inorgánicos, puzolánicos o de hidraulicidad latente, que finamente divididos pueden ser añadidos al hormigón y al mortero a base de cemento Pórtland con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales (Hewlett, 1998).

En el presente trabajo, además de ceniza de lodo de depuradora (CLD), se utilizaron tres residuos generados en diferentes procesos industriales: a) Ceniza volante de central termoeléctrica de carbón (CV); b) Polvo de mármol (PM); d) Ceniza de cascarilla de arroz (CCA). Dos de estos residuos, CLD y PM, suponen un grave problema a escala local debido al volumen producido: la cantidad de lodo de depuradora producido en España fue de aproximadamente 1,06 millones de toneladas de materia seca (European Commission, 2010). El destino de la CLD es: uso como fertilizante (65-80%), depósito en vertederos controlados (8-20%) o incineración para reducir su volumen. Alrededor de un 4-10% de la cantidad total de lodos se incineran, pero la tendencia es aumentar esta cantidad hasta un 20-25%, que es el porcentaje medio de lodos de aguas residuales que son incinerados en Europa (European Commission, 2010; Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2013; Cyr et al., 2007). El problema que presentan estos residuos tras su incineración es la presencia de metales pesados en su composición, lo cual lo convierte en un potencial contaminante y justifica una intensa búsqueda de alternativas a su depósito en vertedero. Respecto al PM, aunque no es un residuo peligroso según la lista europea de residuos (Ministerio de Medio Ambiente, 2002), con un 98% de carbonato cálcico, su vertido incontrolado constituye un problema histórico a escala local, ya que puede provocar daños ambientales, fundamentalmente por impacto visual y por contaminación de cursos de agua. Actualmente la provincia de Alicante (España) produce y exporta el 70% del mármol nacional, siendo el país el 2º productor europeo y 7º mundial. Dicha actividad genera en la comarca donde se concentra la industria cerca de 500000 toneladas anuales de fangos como consecuencia del corte y pulido de la piedra natural (Asociación del Mármol de Alicante, 2013).

Es conocido el efecto de estos residuos de manera individual o combinados, esto último en menor medida, como sustitutos del cemento en matrices conglomerantes convencionales:

- En el caso de la CLD, por ejemplo cuando fue utilizada como sustitución parcial del cemento en proporciones del 10%, o con 2% de sustitución de arena, las probetas de hormigón presentaron resistencias a la compresión similares a las muestras control. En cuanto al estudio de lixiviación, los resultados indicaron que la mezcla de cenizas CLD con cemento y arena para producir mortero u hormigón indujeron una estabilización de Molibdeno y Selenio, siendo un buen tratamiento de las cenizas (Chen et al., 2013). Otros trabajos han demostrado también que morteros que contienen CLD presentan buenas propiedades mecánicas (Monzó et al., 1996; Alcocel et al., 2006). La mejora observada se debe a la actividad puzolánica de la CLD (Payá et al., 2002).
- Las CV se han empleado desde hace varias décadas como adiciones y sus características más destacadas son: esfericidad de sus partículas, elevados contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 vítreos y actividad puzolánica a tiempos medios y largos. La incorporación de las CV en mezclas con el

cemento Portland, aumenta la trabajabilidad y consistencia de los morteros y hormigones (Peris et al., 1993).

- En los sistemas ternarios cemento/CLD/CV para la fabricación de aglomerantes, las CLD poseen una puzolanidad importante, incrementando las resistencias mecánicas de los morteros entre los 7 y los 28 días. Así mismo, la CLD reduce la fluidez de los morteros mientras que la CV la mejora (Monzó et al., 1999; Borrachero et al., 2002).
- Diversos estudios demuestran que la adición de PM en matrices cementantes es efectiva para mejorar la cohesión de la mezclas, permite sustituir hasta un 10% de arena sin afectar a la resistencia a compresión, con un mejor comportamiento mecánico con respecto a mezclas que contienen filler calizo, y proporciona una menor permeabilidad al agua (Corinaldesi et al., 2010; Binici et al., 2007).
- En trabajos en los que se utilizó CCA como sustituto parcial del cemento en hormigones, los resultados para sustituciones del 25% mostraron los mismos o mejores resultados en comparación con el hormigón convencional (Khana et al., 2012). Con sustituciones de hasta el 30% se producían mejoras en la durabilidad y la homogeneidad, no aumentando la resistencia a compresión a edad temprana aunque mejoraba a edades más avanzadas (Madandoust et al., 2011).

El principal objetivo del presente trabajo fue ampliar el conocimiento sobre las sinergias generadas en los estados fresco y endurecido de hormigones destinados a la fabricación de bloques prefabricados (con características particulares debido su proceso de fabricación), al sustituir parcialmente o adicionar el cemento Portland con los residuos de manera individual y combinados de forma binaria y ternaria, con especial atención sobre la CLD. Está basado parcialmente en otros trabajos anteriores relacionados con: sustitución de cemento en pastas y morteros por combinaciones binarias y ternarias de residuos (Baeza et al., 2014a) y adición de CLD respecto al cemento en hormigones destinados a la fabricación de bloques (Baeza-Brotons et al., 2014b). El resto de los nuevos datos aportados se encuadran en el marco de la tesis doctoral sobre uso de CLD en este ámbito (Baeza-Brotons, 2012). El origen de todos estos estudios, basados en la utilización de CLD, se encuentra en la investigación sobre bloques de hormigón prefabricado (Pérez-Carrión et al., 2014), en el que la adición de CLD aporta unas interesantes respuestas mecánicas, con mejoras respecto al patrón de hasta el 25%.

A pesar de que los resultados obtenidos en este estudio, con probetas cúbicas de hormigón, no serían comparables directamente con los resultados que se obtendrían con bloques de hormigón fabricados en planta, ya que difieren en sus dimensiones, configuración y proceso de fabricación, sin embargo, dado que existe coincidencia en la dosificación, este trabajo podría suponer un paso previo a la fabricación piloto de bloques en planta con aquellas adiciones con una mejor respuesta técnica en laboratorio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material.

Las adiciones minerales utilizadas (Figura 1) tienen la siguiente procedencia: a) La ceniza de lodo de depuradora (CLD) fue suministrada a granel por la planta incineradora de la estación depuradora de aguas residuales de Pinedo en Valencia (España), donde fue obtenida de la descarga del filtro electrostático en el incinerador de lecho fluidizado, con una temperatura máxima aplicada de 800 °C; b) La ceniza volante (CV) de la central termoeléctrica de carbón de Andorra-Teruel (España) suministrada igualmente a granel; c) El polvo de mármol (PM) fue obtenido de un vertedero situado en el municipio de Novelda en la provincia de Alicante (España), que recoge los residuos generados por numerosas industrias locales; d) La ceniza de cáscara de arroz (CCA)

procede de DACSA, una planta de cogeneración de energía en Valencia (España) que utiliza la cáscara de arroz como uno de los combustibles.

El cemento Portland utilizado en los morteros fue del tipo CEM II/B-L-32,5R, suministrado en sacos de 25 kg. El árido de los morteros el de referencia CEN, EN 196-1, suministrado en bolsas con la cantidad requerida (1350 g). El cemento Portland utilizado en los hormigones fue del tipo CEM II B-M (S-LL)-42,5R, el mismo que el usado en planta local para la fabricación de los bloques de hormigón; se trata por tanto de un cemento mixto, de clase resistente 42,5 N/mm² y alta resistencia inicial, con la siguiente composición porcentual en masa: clínker entre un 65-79%, escoria de alto horno más caliza entre 21-35% y otros componentes minoritarios entre 0-5%, según la instrucción para la recepción de cementos española (RC-08). Los áridos, triturados de tipo calizo, fueron facilitados por la planta de fabricación de bloques citada y se correspondían con las fracciones granulométricas designadas según la instrucción de hormigón estructural española (EHE-08) como F1:0/4-T-C y F2:2/8-T-C.



Figura 1. Adiciones minerales utilizadas en la investigación (de izquierda a derecha): Ceniza de lodo de depuradora (CLD); ceniza volante (CV); polvo de mármol (PM); ceniza de cáscara de arroz (CCA).

2.2. Dosificación y denominación de las mezclas.

El mortero tomado como referencia, denominado patrón (P), es el indicado en la norma UNE-EN 196-1(AENOR, 2005): una parte de cemento, tres partes de arena y media parte de agua, manteniendo constante en todas las mezclas la relación agua/bínder, o lo que es lo mismo agua/(cemento+adiciones minerales), igual a 0,5.

Se planteó un tipo de hormigón de referencia con dosificación similar a la usada en la fabricación de bloques en la planta local de prefabricados, de consistencia seca (asiento en Cono de Abrams igual a cero). Dicha consistencia es imprescindible en el proceso de elaboración de estos prefabricados, ya que el hormigón es vertido en los moldes y separado de los mismos de manera inmediata para su curado. La dosificación patrón, en kg por m³, fue la siguiente: 125,6 kg de cemento, 85,6 kg de agua, 1227 kg de árido fracción 0/4 y 571 kg de árido fracción 4/8. En todas las mezclas se mantuvo constante la relación agua/bínder igual a 0,68. Se puede observar que las cantidades de agua y cemento son inferiores a las de un hormigón convencional; si a esto le unimos una elevada proporción de áridos finos (F-0/4), lo que lleva asociado una mayor absorción de agua, el resultado es un hormigón en estado fresco con una consistencia muy seca.

Además de las muestras patrón descritas, fueron realizadas 18 dosificaciones de los distintos residuos en ambas matrices cementantes divididas en cuatro grupos:

a) Sustituciones del 10% de cemento respecto a la muestra patrón por cada uno de los residuos minerales estudiados. De esta manera, en la mezcla denominada *S10(D)* se sustituyó el 10% de cemento por CLD, en la *S10(A)* por CCA, en la *S10(M)* por PM, y en la *S10(V)* por CV;

- b) Sustituciones del 20% de cemento. Además de la mezcla *S20(D)*, donde se sustituye el 20% de cemento por sólo CLD, se realizaron combinaciones binarias (10+10%) de dos residuos en las muestras *S20(DV)*, *S20(DM)*, *S20(MV)* y *S20(DA)*;
- c) Sustituciones del 30% de cemento: mezcla *S30(D)*, sólo con CLD, combinación ternaria *S30(DVA)*, con 10% de cada uno de residuos, y *S30(DA)*, con 20% CLD y 10% CCA;
- d) Escala de adiciones de CLD respecto al cemento del 5, 10, 15 y 20%, denominadas *A5(D)*, *A10(D)*, *A15(D)*, *A20(D)*, adición del 15% de PM, denominada *A15(M)*, y por último sustitución del 10% de la arena de la dosificación patrón por CLD, denominada *Sa10(D)*.

2.3. Programa experimental y procedimiento.

Como paso previo a la fabricación de las probetas de hormigón, se realizó el ensayo de Fluorescencia de Rayos X de las adiciones minerales, utilizando para ello un espectrómetro secuencial de rayos X (Philips Magix Pro) equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. Por otro lado, se determinó la resistencia a compresión de los morteros curados durante 28 y 90 días (cada muestra representada por tres probetas), según norma española UNE-EN 196-1 (AENOR, 2005) y usando una prensa multiensayos Suzpecar MEM-101-10A.

Cada muestra de hormigón estaba representada por seis probetas cúbicas de 150 mm de lado (Figura 2), tres destinadas a ensayos físicos y otras tres a ensayos mecánicos, con una edad de curado de 28 días.



Figura 2. Procedimiento para la fabricación de las probetas de hormigón (de izquierda a derecha): Probetas cúbicas de 150 mm de lado; mezclado previo de los componentes en seco; mezclado en hormigonera; conservación de las probetas en cámara húmeda.

Los ensayos realizados sobre estas probetas fueron los siguientes (Figura 3): obtención de la densidad con masa seca (D_{ms}), absorción de agua (A_{bs}) y resistencia a compresión (R_c), todos ellos incluidos en la lista de ensayos iniciales establecidos por normativa europea EN 771-3 (AENOR, 2011), a aplicar en bloques de hormigón prefabricados. Se siguió el procedimiento indicado en las normas de referencia UNE-EN 12390-2 (AENOR, 2001), UNE-EN 12390-3 (AENOR, 2003) y UNE-EN 12390-7 (AENOR, 2009).



Figura 3. Procedimiento para ensayo de las probetas de hormigón (de izquierda a derecha): Probetas sumergidas hasta saturación; obtención de la densidad y absorción; rotura en prensa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ensayos previos.

3.1.1. Fluorescencia de rayos X de los residuos industriales utilizados como aditivos.

En la Tabla 1 se recogen los resultados sobre concentración de óxidos de las cuatro adiciones minerales utilizadas obtenidos mediante Fluorescencia de Rayos X.

Se observa que la CLD posee un contenido considerable de SiO₂ (17,27%) y Al₂O₃ (9,64%), lo que genera una buena expectativa para su aplicación como adición mineral activa en conglomerantes a base de cemento Pórtland. Destaca también el contenido en CaO, SO₃, P₂O₅ y Fe₂O₃. La CV tiene un alto contenido en sílice (36,70%) y alúmina (25,57%), mucho mayor que la CLD, por tanto se podría decir que se trata de adición mineral puzolánica y clasificarla como CV de tipo F (según la norma ASTM C618). También destaca su contenido en Fe₂O₃. En el caso del PM su contenido esencial es CaO (64,25%), por tanto se espera de él un comportamiento como residuo mineral inerte. Por último, la CCA compuesta básicamente de SiO₂ (81,57%), por tanto también con elevadas expectativas como adición puzolánica.

Tabla 1. Concentración de óxidos (% en masa) de los residuos industriales – Análisis por fluorescencia de rayos X.

| CLD | | | CV | | | PM | | | CCA | | |
|---------|--------------------------------|-------|---------|--------------------------------|-------|---------|--------------------------------|-------|---------|--------------------------------|-------|
| Analito | Form | Conc. | Analito | Form | Conc. | Analito | Form | Conc. | Analito | Form | Conc. |
| Na | Na ₂ O | 0,94 | Na | Na ₂ O | 0,17 | Na | Na ₂ O | 0,39 | Na | Na ₂ O | 0,09 |
| Mg | MgO | 3,22 | Mg | MgO | 1,06 | Mg | MgO | 6,90 | Mg | MgO | 0,67 |
| Al | Al ₂ O ₃ | 9,64 | Al | Al ₂ O ₃ | 25,57 | Al | Al ₂ O ₃ | 1,39 | Al | Al ₂ O ₃ | 0,44 |
| Si | SiO ₂ | 17,27 | Si | SiO ₂ | 36,70 | Si | SiO ₂ | 3,77 | Si | SiO ₂ | 81,57 |
| P | P ₂ O ₅ | 14,25 | P | P ₂ O ₅ | 0,65 | P | P ₂ O ₅ | 0,09 | P | P ₂ O ₅ | 0,95 |
| S | SO ₃ | 8,95 | S | SO ₃ | 1,53 | S | SO ₃ | 1,27 | S | SO ₃ | 0,33 |
| K | K ₂ O | 1,28 | K | K ₂ O | 1,28 | K | K ₂ O | 0,30 | K | K ₂ O | 3,51 |
| Ca | CaO | 30,24 | Ca | CaO | 5,56 | Ca | CaO | 64,25 | Ca | CaO | 1,23 |
| Ti | TiO ₂ | 0,92 | Ti | TiO ₂ | 0,90 | Fe | Fe ₂ O ₃ | 0,35 | Ti | TiO ₂ | 0,02 |
| Cr | Cr ₂ O ₃ | 0,17 | Cr | Cr ₂ O ₃ | 0,03 | Sr | SrO | 0,04 | Mn | MnO | 0,16 |
| Mn | MnO | 0,07 | Mn | MnO | 0,04 | Cl | Cl | 0,13 | Fe | Fe ₂ O ₃ | 0,16 |
| Fe | Fe ₂ O ₃ | 8,52 | Fe | Fe ₂ O ₃ | 15,72 | | | | Zn | ZnO | 0,01 |
| Ni | NiO | 0,03 | Ni | NiO | 0,02 | | | | Sr | SrO | 0,01 |
| Cu | CuO | 0,18 | Zn | ZnO | 0,03 | | | | Cl | Cl | 0,28 |
| Zn | ZnO | 0,32 | As | As ₂ O ₃ | 0,01 | | | | Br | Br | 0,00 |
| As | As ₂ O ₃ | 0,00 | Rb | Rb ₂ O | 0,01 | | | | | | |
| Rb | Rb ₂ O | 0,01 | Sr | SrO | 0,11 | | | | | | |
| Sr | SrO | 0,25 | Y | Y ₂ O ₃ | 0,01 | | | | | | |
| Sn | SnO ₂ | 0,03 | Zr | ZrO ₂ | 0,02 | | | | | | |
| Ba | BaO | 0,14 | Ba | BaO | 0,10 | | | | | | |
| Pb | PbO | 0,04 | Pb | PbO | 0,01 | | | | | | |
| Cl | Cl | 0,15 | | | | | | | | | |

3.1.2. Resistencia a compresión de los morteros.

Partiendo de los datos recogidos en la Tabla 2 y la Figura 4, con los valores medios de resistencia a compresión de las probetas representativas de cada amasada para edades de curado de 28 y 90 días, se podrían hacer las siguientes consideraciones:

- Como era de esperar, los valores se incrementan positivamente con el tiempo de curado en todas las mezclas.
- En general la resistencia a compresión no alcanza la de la muestra patrón (P) en las dos edades de estudio, con excepción en dos mezclas curadas durante 90 días: la "S10(A)", con sustitución del 10% de cemento por CCA, y la "S30(DVA)", con sustitución del 30% de cemento por la combinación de CLD-CV-CCA, donde se llega a superar dicho valor. Sin embargo, es un dato muy positivo que en la mayoría de las mezclas con una edad de 28 días, los valores superan o se encuentran cercanos a la clase resistente del cemento utilizado (32,5 MPa).
- Al observar las series de referencia formadas por las escalas de sustituciones y adiciones de sólo CLD, a mayor contenido de dicho material menor resistencia a compresión, con una bajada cercana al 40% respecto al patrón para la muestra "S30(D)" (sustitución del 30% de cemento por CLD). Sin embargo, la muestra "Sa10(D)", con mayor cantidad de CLD que el resto de muestras, al tratarse de una sustitución del 10% de la arena, aporta un resultado muy interesante con un valor relativo del 88%.

Tabla 2. Resistencia a compresión (Rc) en MPa de probetas de mortero con una edad de curado (E) de 28 y 90 días (rel: valor relativo en % respecto a la muestra patrón).

| E | Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel |
|----|---------|------|-----|---------|------|-----|----------|------|-----|---------|------|-----|
| 28 | P | 38,0 | 100 | S20(D) | 31,9 | 84 | S30(D) | 23,5 | 62 | A5(D) | 32,4 | 85 |
| 90 | P | 41,1 | 100 | S20(D) | 32,3 | 79 | S30(D) | 24,4 | 59 | A5(D) | 36,9 | 90 |
| 28 | S10(D) | 33,5 | 88 | S20(DV) | 31,8 | 84 | S30(DVA) | 33,6 | 88 | A10(D) | 34,1 | 90 |
| 90 | S10(D) | 35,0 | 85 | S20(DV) | 34,8 | 85 | S30(DVA) | 45,0 | 109 | A10(D) | 35,8 | 87 |
| 28 | S10(A) | 37,5 | 99 | S20(DM) | 30,1 | 79 | S30(DA) | 34,0 | 89 | A15(D) | 34,0 | 89 |
| 90 | S10(A) | 44,4 | 108 | S20(DM) | 31,2 | 76 | S30(DA) | 38,2 | 93 | A15(D) | 34,9 | 85 |
| 28 | S10(M) | 27,9 | 73 | S20(MV) | 28,8 | 76 | | | | A20(D) | 32,1 | 84 |
| 90 | S10(M) | 28,5 | 69 | S20(MV) | 31,3 | 76 | | | | A20(D) | 33,3 | 81 |
| 28 | S10(V) | 33,5 | 88 | S20(DA) | 34,2 | 90 | | | | A15(M) | 28,6 | 75 |
| 90 | S10(V) | 37,8 | 92 | S20(DA) | 37,5 | 91 | | | | A15(M) | 29,2 | 71 |
| 28 | | | | | | | | | | Sa10(D) | 32,4 | 85 |
| 90 | | | | | | | | | | Sa10(D) | 36,3 | 88 |

- Se observa también que las muestras que contienen polvo de mármol (material inerte), de manera individual o combinada, experimentan una bajada en los valores del parámetro estudiado, lo que pone de manifiesto la contribución puzolánica a la resistencia a compresión del resto de adiciones.
- Los buenos resultados obtenidos por el uso de CCA y CV individualmente (muestras "S10(A)" y "S10(V)"), se ven reflejados al combinarlos de manera binaria o ternaria con CLD y PM.

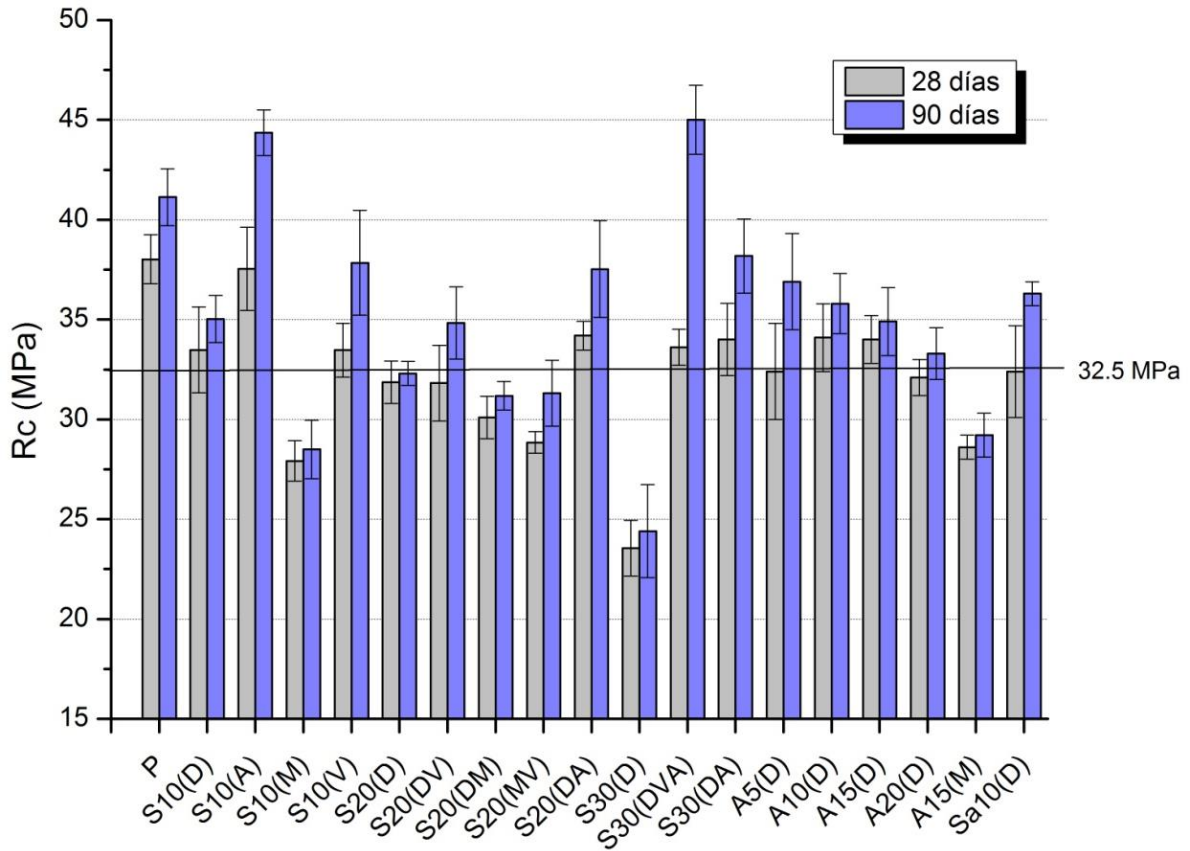


Figura 4. Resistencia a compresión (Rc) de morteros en valores absolutos medios de probetas curadas durante 28 y 90 días.

3.2. Resultados de los hormigones.

3.2.1. Densidad.

La Tabla 3 y la Figura 5 muestran los valores medios de densidad con masa seca de las probetas de hormigón curadas durante 28 días. No existe gran diferencia entre los valores relativos, alcanzándose prácticamente o superando la densidad patrón. No obstante, en la serie formada por las muestras que sólo contienen CLD, sombreadas de distinto color en la Figura 5, se aprecian dos comportamientos:

- En las sustituciones de cemento por dicho material, al aumentar el contenido de CLD se produce una tendencia a la baja de la densidad, lo que puede deberse a que al disminuir la cantidad de cemento los productos obtenidos con la hidratación del mismo disminuyen.
- En las adiciones de CLD respecto al contenido de cemento, se observa un comportamiento contrario al anterior, con una tendencia al alza al aumentar la cantidad de CLD. Esto se debe probablemente al efecto que producen los finos ocupando los huecos entre áridos gruesos, lo que compensa su baja densidad relativa. Destaca en este sentido de nuevo la muestra "Sa10(D)", por ser la que mayor cantidad de CLD contenía de todas.

En esta matriz cementante tan porosa, parece adquirir más importancia el efecto producido por los finos al ocupar huecos que la propia actividad puzolánica de las adiciones, aunque sean inertes como en el caso del PM.

Destacar también que, con las combinaciones ternarias de los residuos se consiguen valores de densidad levemente superiores al alcanzado por la muestra "S30(D)" (sólo CLD).

Tabla 3. Densidad con masa seca (Dms) en kg/m³ de probetas de hormigón curadas durante 28 días (rel: valor relativo en % respecto a la muestra patrón).

| Muestra | Dms | rel | Muestra | Dms | rel | Muestra | Dms | rel | Muestra | Dms | rel |
|---------|------|-----|---------|------|-----|----------|------|-----|---------|------|-----|
| P | 2058 | 100 | S20(D) | 2085 | 101 | S30(D) | 2010 | 98 | A5(D) | 2059 | 100 |
| S10(D) | 2131 | 104 | S20(DV) | 2056 | 100 | S30(DVA) | 2039 | 99 | A10(D) | 2087 | 101 |
| S10(A) | 2138 | 104 | S20(DM) | 2047 | 99 | S30(DA) | 2025 | 98 | A15(D) | 2096 | 102 |
| S10(M) | 2091 | 102 | S20(MV) | 2074 | 101 | | | | A20(D) | 2101 | 102 |
| S10(V) | 2101 | 102 | S20(DA) | 2104 | 102 | | | | A15(M) | 2103 | 102 |
| | | | | | | | | | Sa10(D) | 2204 | 107 |

3.2.2. Absorción.

La Tabla 4 y la Figura 5 muestran los valores medios de absorción de agua de las probetas de hormigón curadas durante 28 días. En esta variable, al igual que ocurriera con la densidad, no existe gran diferencia entre los valores relativos de las amasadas; sin embargo, también se aprecia que al aumentar la cantidad de cemento sustituido por CLD existe una tendencia al aumento de la absorción, y cuando aumenta la adición de CLD respecto al cemento se produce un descenso de la absorción.

Tabla 4. Absorción de agua (Abs) en % de probetas de hormigón curadas durante 28 días (rel: valor relativo en % respecto a la muestra patrón).

| Muestra | Abs | rel | Muestra | Abs | rel | Muestra | Abs | rel | Muestra | Abs | rel |
|---------|-----|-----|---------|-----|-----|----------|-----|-----|---------|-----|-----|
| P | 8,7 | 100 | S20(D) | 7,7 | 89 | S30(D) | 9,7 | 111 | A5(D) | 8,9 | 102 |
| S10(D) | 6,9 | 79 | S20(DV) | 8,3 | 95 | S30(DVA) | 8,7 | 100 | A10(D) | 7,9 | 91 |
| S10(A) | 6,6 | 76 | S20(DM) | 8,8 | 101 | S30(DA) | 9,2 | 106 | A15(D) | 7,3 | 84 |
| S10(M) | 7,7 | 89 | S20(MV) | 8,1 | 93 | | | | A20(D) | 7,3 | 84 |
| S10(V) | 7,4 | 85 | S20(DA) | 7,4 | 85 | | | | A15(M) | 8,1 | 93 |
| | | | | | | | | | Sa10(D) | 6,0 | 69 |

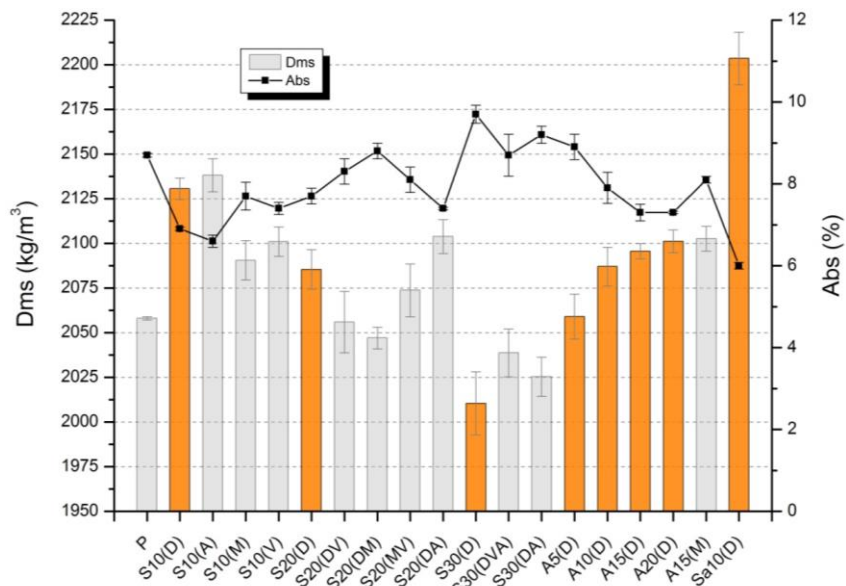


Figura 5. Densidad con masa seca (Dms) y absorción de agua (Abs) de probetas de hormigón curadas durante 28 días.

La circunstancia descrita al inicio de este apartado obliga a determinar el grado de relación existente entre la densidad y la absorción de las muestras estudiadas. En base al análisis estadístico, se puede afirmar que existe una relación significativa entre dichas variables de tipo lineal moderadamente fuerte (coeficiente de correlación -0,92), con representación gráfica en la Figura 6.

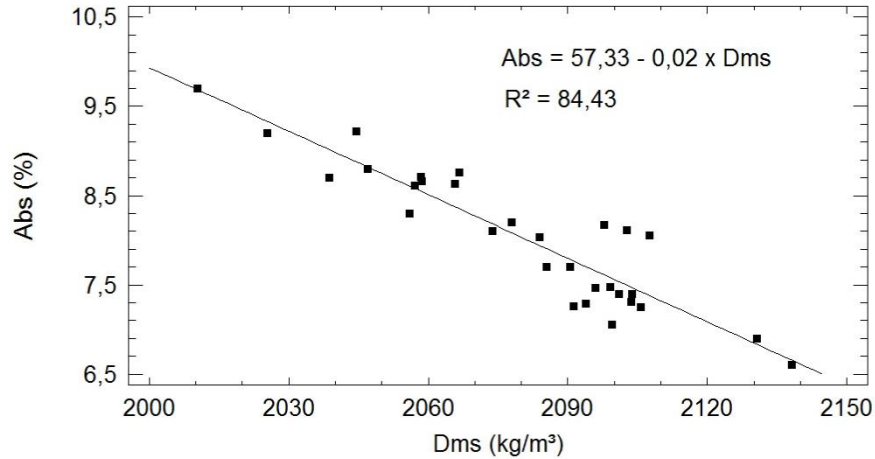


Figura 6. Modelo ajustado de la relación entre densidad con masa seca (Dms) y absorción de agua (Abs) en probetas de hormigón curadas durante 28 días.

3.2.3. Resistencia a compresión.

La Tabla 5 muestra los valores medios de resistencia a compresión de las probetas de hormigón representativas de cada amasada, curadas durante 28 días. Los valores de resistencia mecánica fueron bajos debido a la elevada porosidad de los hormigones para este tipo de prefabricados. Por ejemplo, en la muestra patrón se obtuvo una resistencia de 7 MPa.

Tabla 5. Resistencia a compresión (Rc) en MPa de probetas de hormigón con una edad de curado de 28 días (rel: valor relativo en % respecto a la muestra patrón).

| Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel | Muestra | Rc | rel |
|---------|-----|-----|---------|-----|-----|----------|-----|-----|---------|------|-----|
| P | 7,0 | 100 | S20(D) | 5,2 | 74 | S30(D) | 4,6 | 66 | A5(D) | 7,1 | 101 |
| S10(D) | 6,4 | 91 | S20(DV) | 6,6 | 94 | S30(DVA) | 6,2 | 89 | A10(D) | 6,8 | 97 |
| S10(A) | 7,4 | 106 | S20(DM) | 7,1 | 101 | S30(DA) | 7,0 | 100 | A15(D) | 6,5 | 93 |
| S10(M) | 7,6 | 109 | S20(MV) | 6,2 | 89 | | | | A20(D) | 5,5 | 79 |
| S10(V) | 7,2 | 103 | S20(DA) | 7,5 | 107 | | | | A15(M) | 4,0 | 57 |
| | | | | | | | | | Sa10(D) | 14,4 | 206 |

Destacan en primer lugar las sustituciones de cemento o adiciones de únicamente CLD, sombreadas de distinto color en la Figura 7. Suponen una reducción de la resistencia a compresión respecto al patrón, aunque algo más acusado en las sustituciones que en las adiciones. Por ejemplo, la muestra S30(D) no supera el 66% del patrón.

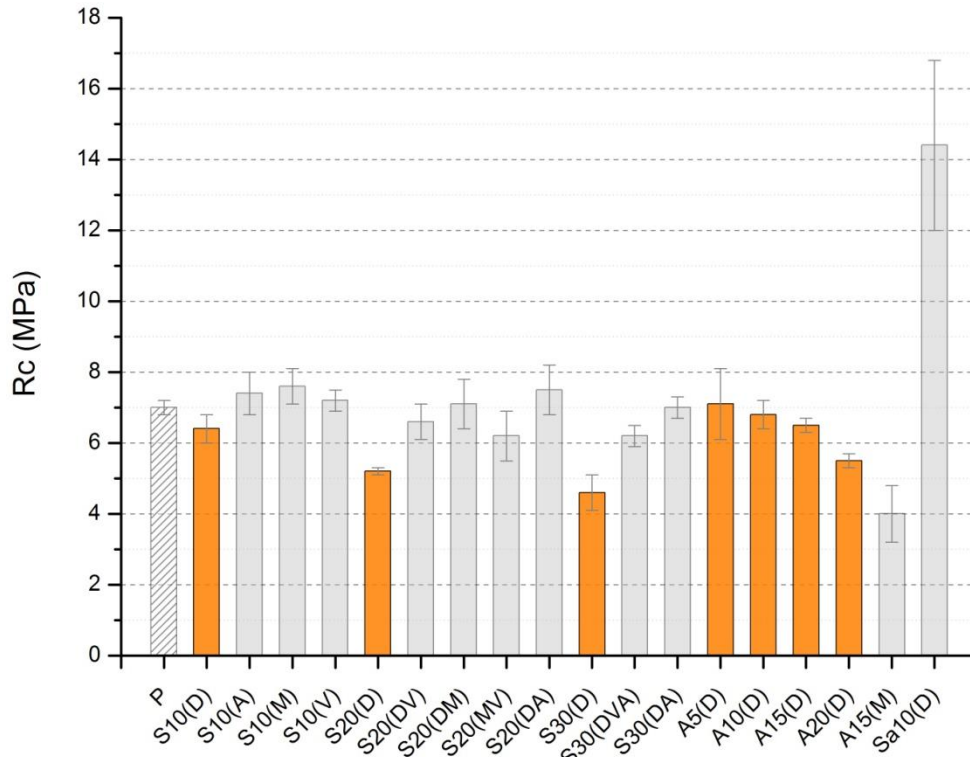


Figura 7. Resistencia a compresión (Rc) de probetas de hormigón curadas durante 28 días.

Las combinaciones de residuos mejoran los resultados de las sustituciones simples de CLD en todos los casos, con valores muy cercanos o que igualan al patrón en varias mezclas: "S20(DM)", "S20(DA)" o "S30(DA)". Es necesario destacar esta última muestra ya que, con una elevada sustitución de cemento (30%) por 20%CLD más 10%CCA, se podría afirmar que se consigue igualar la resistencia alcanzada por la muestra referencia, 7 MPa en ambas. Por tanto, se consigue un importante ahorro de cemento Portland con una excelente respuesta mecánica.

En las adiciones, aunque pueda parecer que la CLD no tiene influencia en el desarrollo de resistencias, ello no es así, ya que al comparar las muestras "A15(D)" y la "A15(M)", con una adición del 15% de CLD en primer caso y del 15% de PM en el segundo, se puede identificar claramente una diferencia en el comportamiento: la primera ofrece 6,5 MPa frente a los 4,0 de la segunda.

Mención aparte merece la muestra "Sa10(D)", con sustitución de arena. Se había observado un mejor comportamiento en cuanto a la densidad y la absorción. Evidentemente en este caso, debido al incremento de finos, se obtiene una matriz que rellena mejor los huecos, y su evolución mecánica es muy superior al patrón.

4. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se ha identificado y cuantificado el efecto puzolánico de las adiciones minerales utilizadas.
2. La sustitución de cemento por CLD en los hormigones destinados a la fabricación de bloques, supone una disminución de la densidad y de la resistencia respecto a la muestra patrón. Sin embargo, la sustitución de cemento por combinaciones binarias o ternarias de residuos, mejora notablemente las características físico-mecánicas de los materiales cementantes: aumento de la densidad y aumento de la resistencia a compresión, alcanzando valores cercanos o que igualan al patrón en varias mezclas.

3. La adición de CLD en dichos hormigones, aporta una densidad y una resistencia cercana al patrón (sin adición), mientras que la absorción de agua sufre un descenso considerable. Hay que destacar también el comportamiento de la muestra en la que se sustituye un 10% de la arena por CLD, en la que se observa el mejor comportamiento en cuanto a densidad y absorción; evidentemente en este caso, debido al incremento de finos, se obtiene una matriz que rellena mejor los huecos, y su evolución mecánica es muy superior al patrón y al resto de muestras analizadas en el trabajo.

5. REFERENCIAS

- AENOR (2005), “UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas”.
- AENOR (2011), “UNE-EN 771-3. Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 3: Bloques de hormigón (áridos densos y ligeros)”.
- AENOR (2001), “UNE-EN 12390-2. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia”.
- AENOR (2003), “UNE-EN 12390-3. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas”.
- AENOR (2009), “UNE-EN 12390-7. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 7: Densidad de hormigón endurecido”.
- Alcocel, E.G., Garcés, P., Martínez, J.J., Payá, J., García, L. (2006), “Effect of sewage sludge ash (SSA) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars”, *Materiales de Construcción*, V.56, pp. 31-43.
- Asociación del Mármol de Alicante (acceso Julio 2013) <<http://www.marmoldealicante.es>>.
- Baeza, F., Payá, J., Galao, O., Saval, J.M., Garcés, P. (2014a), “Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars”, *Construction and Building Materials*, V.66, pp. 645-653.
- Baeza-Brotons, F., Garcés, P., Payá, J., Saval, J. M. (2014b), “Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks”, *Journal of Cleaner Production*, V. 82, pp.112-124.
- Baeza-Brotons, F. (2012), “Uso de cenizas de lodo de depuradora en hormigones, para industria de prefabricados, y en suelos para aplicación en obra civil”, Tesis doctoral, Universidad de Alicante.
- Binici, H., Kaplan H., Yilmaz, S. (2007), “Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete”, *Scientific Research and Essays*, V. 9, pp. 372-379.
- Borrachero, M. V., Payá, J., Monzó, J., Bonilla, M., Girbés, I. (2002), “Evolución de las resistencias mecánicas de sistemas ternarios cemento/ceniza volante/ceniza de lodo de depuradora: efectos puzolánicos complementarios” in: *Actas PMS2002 VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandía: Valencia (España), pp. 601-609.
- Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J., Gourdon, R. (2013), “Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction”, *Waste Management*, V. 33, pp. 1268-1275.
- Corinaldesi, V., Moriconi, G., Naik, T. R. (2010), “Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete”, *Construction and Building Materials*, V.24, pp. 113-117.
- Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P. (2007), “Technological and environmental behaviour of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials”, *Cement and Concrete Research*, V.37, pp. 1276-1289.
- European Commission (2010), “Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land” in: *Final Report. Part I: Overview Report*, pp. 3-8.

- Hewlett, P.C. (1998), "*Lea's Chemistry of Cement and Concrete*" (Oxford, UK: 4th ed., Elsevier Ltd.).
- Khana, R., Jabbara, A., Ahmada, I., Khana, W., Khana, A. N., Mirzab, J. (2012), "*Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete*", Construction and Building Materials, V.30, pp. 360-365.
- Madandoust, R., Ranjbar, M. M., Moghadam, H. A., Mousavi, S. Y. (2011), "*Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete*", Biosystems Engineering, V.110, pp. 144-152.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (acceso mayo 2013) <<http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-dep>>.
- Ministerio de Medio Ambiente (2002), "Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valoración y eliminación de residuos y la lista europea de residuos".
- Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M. V., Córcoles, A. (1996), "*Use of sewage sludge ash (SSA)-cement admixtures in mortars*", Cement and Concrete Research, V.26, pp. 1389-1398.
- Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J., Girbés, I. (1999), "*Morteros de cementos compuestos a base de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón (CV) y cenizas procedentes de la incineración de lodos de depuradora (CLD)*" in: Actas del III Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Benalmádena: Málaga (España), pp. 477-483.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Amahjour, F., Girbés, I., Velázquez, S., Ordóñez, L. M. (2002), "*Advantages in the use of fly ashes in cements containing pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalyst and rice husk ash*", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, V.77, pp. 331-335.
- Pérez-Carrión M., Baeza-Brotons F., Payá J., Saval J. M., Zornoza E., Borrachero M. V., Garcés P. (2014), "*Potential use of sewage sludge ash (SSA) as a cement replacement in precast concrete blocks*", Materiales de Construcción 64, 313.
- Peris E., Payá J., Monzó J (1993), "*Influence of different sized fractions of a fly ash on workability of mortars*", Cement and Concrete Research 23: pp. 917-924.
- PNIR - Plan Nacional Integrado de Residuos, Gobierno de España (2008).



Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura

O. Burciaga-Díaz¹, J. I. Escalante-García¹, R. X. Magallanes-Rivera²

¹Ingeniería Cerámica, Cinvestav IPN Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe, Coahuila, México.

² Materiales de construcción, UANL Fac. de Ing. Civil, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i1.77>

Artículo recibido el 30 de septiembre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 04 de enero de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat_int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Esta investigación presenta resultados de resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros expuestos a alta temperatura. Se elaboraron pastas, con mezclas de metacaolín y soluciones de silicato de sodio e NaOH. Se investigó el efecto de la composición química sobre el desarrollo de resistencia a la compresión; pastas con alta resistencia fueron expuestas a 200, 500 y 800°C, caracterizando su evolución microestructural y resistencia a compresión. Previo a la exposición a alta temperatura, los geopolímeros desarrollaron ~ 80MPa, y posterior a su exposición, la pérdida de resistencia dependió fuertemente de la relación SiO₂/Al₂O₃. Resultados de DRX, FT-IR y MEB sugieren que la reorganización del gel de sílice y evaporación de agua, reducen la estabilidad mecánica de los geopolímeros expuestos a alta temperatura.

Palabras clave: Geopolímeros; metacaolín; resistencia térmica; resistencia a compresión; microestructuras.

ABSTRACT

This research presents results of compressive strength and microstructural evolution of geopolymers exposed to high temperatures. Pastes of molar were elaborated blending metakaolin and sodium silicate solutions containing NaOH. The effect of the composition on the development of compressive strength was investigated and pastes were chosen to be exposed to 200, 500 and 800 °C, characterizing their microstructure and compressive strength. Before to high temperature exposure, the binders developed ~80MPa, and after their exposition, the loss of strength depended of the ratio SiO₂/Al₂O₃. Results of XRD, FT-IR and SEM suggest that the reorganization of the silica gel and the water evaporation reduce the thermal stability of samples exposed to high temperature.

Keywords: Geopolymers; metakaolin; thermal performance; compressive strength; microstructures.

RESUMO

Esta pesquisa apresenta resultados de resistência à compressão e evolução da microestrutura de pastas geopoliméricas expostas a altas temperaturas. Foram preparadas pastas, a partir de misturas de metacaulim com soluções de silicato de sódio e NaOH. Foi então pesquisado o efeito da composição química sobre o desenvolvimento de resistência à compressão e selecionadas pastas foram expostas a 200°C, 500°C e 800°C, caracterizando a evolução da microestrutura e a resistência à compressão. Antes da exposição à alta temperatura, os geopolímeros alcançaram 80MPa, e pós-exposição, a perda de resistência dependeu da relação SiO₂/Al₂O₃. Os resultados de DRX, FT-IR e MEB sugerem que a reorganização do gel de sílica e a evaporação de água reduzem a estabilidade mecânica do geopolímero expostos à alta temperatura.

Palavras-chave: geopolímeros; metacaulim; resistência ao calor; resistência à compressão; microestruturas.

Autor de correspondencia: Oswaldo Burciaga-Díaz (oburciaga@itsaltillo.edu.mx)

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los geopolímeros han surgido como una nueva alternativa para sustituir el uso del cemento Portland (CP) en muchas de sus aplicaciones, debido a su alta resistencia mecánica, durabilidad mejorada y baja emisión de CO₂ (McLellan et al. 2011; Provis et al. 2014; Pacheco-Torgal. 2014 et al; Palomo et al. 2014).

Los geopolímeros son polímeros inorgánicos formados por unidades tetraédricas de aluminio y silicio condensadas a temperatura ambiente, que resultan de la disolución de materias primas selectas (que pueden ser desechos industriales y/o arcillas naturales) en presencia de soluciones con pH elevado. La incorporación de iones alcalinos como el Na⁺, K⁺, y Ca⁺⁺ balancea las cargas eléctricas de la estructura dando como resultado un material cementante que fragua y endurece en condiciones normales de temperatura ambiente, incrementando sus propiedades mecánicas con el tiempo (Provis et al. 2009). Como principal producto de reacción se obtienen geles de aluminosilicato N-A-S-H, y en algunos casos fases cristalinas tipo zeolitas como producto secundario (Provis et al. 2009; Provis et al. 2014). Sobre esta base, se pueden obtener geopolímeros o cementos alternativos utilizando materias primas con estructura amorfa. La producción de materias primas para la elaboración de geopolímeros requiere un nivel de consumo bajo de energía, esto promueve una menor liberación de gases de efecto invernadero principalmente de CO₂, por concepto de fabricación de estos materiales. De hecho, se considera que la emisión de CO₂ puede ser hasta un 60% menor que la generada durante la producción de un volumen similar de CP ordinario (Kong et al. 2008).

Por sus propiedades tipo cerámico, se cree que los geopolímeros poseen buena capacidad de resistencia a alta temperatura (Kong et al. 2008; Duxson et al. 2006 A). Por lo tanto, es probable que en un futuro cercano, estos materiales puedan colocarse en una posición competitiva contra el cemento Portland, especialmente para la construcción de infraestructura con un alto riesgo al fuego como túneles, puentes, vivienda y edificios de gran altura (Provis et al. 2009).

Investigaciones previas han mostrado que la densificación y contracción de geopolímeros base metakaolin expuestos a alta temperatura depende fuertemente de la relación Si/Al y de los productos de reacción formados (Duxson et al. 2006 A). Se ha reportado también, que la resistencia térmica de geopolímeros depende de la composición química de la solución activante, el tipo de metacaolín utilizado y de la temperatura de curado (Kong et al. 2007). Duxson et al., (Duxson et al. 2006) investigaron el efecto que el cation alcalino (Na o K y combinación de ambos) tiene sobre la expansión térmica de geopolímeros base metacaolín. En esta investigación, se concluyó que la contracción térmica fue mayor en muestras con Na y menor en muestras con Na + K y K. Se ha reportado, que los geopolímeros activados con soluciones alcalinas que incorporan Na, experimentan un proceso de contracción en dos etapas, la primera a partir de los 100°C promovida por evaporación de agua y la segunda alrededor de los 600°C sugiriendo la ocurrencia de cambios estructurales dentro del material (Barbosa et al. 2003; Rahier et al. 1997). Por otro lado se ha observado que las formulaciones de geopolímeros durante su exposición a alta temperatura, experimentan un deterioro microestructural durante la evaporación de agua debido a su baja interconectividad en la estructura de poros (Kong et al. 2007).

Debido a que la seguridad humana en caso de incendio es una de las mayores consideraciones en el diseño de construcciones, es extremadamente necesario tener un conocimiento profundo sobre el comportamiento de materiales de construcción antes de usarlos como elementos estructurales, por lo tanto, el objetivo de este artículo es evaluar la estabilidad estructural de pastas de geopolímero a base de metacaolín expuestas a alta temperatura, mediante la caracterización de su microestructura y propiedades mecánicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.

Para esta investigación, se fabricaron pastas de geopolímero utilizando un mineral de caolín de alta pureza con tamaño promedio de partícula (d_{50}) de $7.64 \mu\text{m}$ y con área superficial determinada por el método de permeabilidad al aire Blaine de $9469 \text{ cm}^2/\text{g}$. El mineral presentó un contenido estimado de caolinita del 97% e impurezas menores de cuarzo y anatasa. Su composición química en % en peso determinada por Fluorescencia de Rayos-X fue 52.37 SiO_2 , 44.8 Al_2O_3 , 1.85 TiO_2 , 0.57 Fe_2O_3 , 0.11 CaO , 0.11 K_2O , y 0.11 Na_2O . El mineral de caolín fue tratado térmicamente a 750°C en aire durante 6 h para obtener metacaolín (MK) con alta reactividad. Posteriormente, el MK fue químicamente activado con mezclas de silicato de sodio (de composición: $\text{SiO}_2 = 29.5\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 14.7\%$, y $\text{H}_2\text{O} = 55.8\%$) Módulo (Ms) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$, y hojuelas de hidróxido de sodio, ambos grado industrial. Las pastas se elaboraron a temperatura ambiente (20°C) utilizando agua purificada.

2.2 Elaboración de muestras y técnicas de caracterización.

En base a la composición química del MK, se elaboraron 36 formulaciones de geopolímero. Los agentes alcalinos se adicionaron para obtener relaciones molares (activante+MK) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.6, 2.8 y 3, y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.55, 0.6, 0.65$ y 0.7. La cantidad de agua se ajustó para obtener relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 9.57 -13.1 (correspondiente a relaciones en peso $\text{H}_2\text{O}/\text{Sólidos} = 0.53\text{-}0.57$). Para la elaboración de las pastas, los polvos de MK se mezclaron con las soluciones alcalinas por 3 min en una mezcladora con movimiento planetario. Las pastas frescas se vaciaron en moldes cúbicos de 2.5 cm por lado y se vibraron por 45 s para remover el aire ocluido. Los moldes se cubrieron durante 24 h a 20°C con una película de plástico para evitar la pérdida de humedad. Después de 24 h, los cubos se desmoldaron y almacenaron en bolsas de polietileno en una cámara de curado isotérmica a 20°C durante 28 días. Investigaciones previas (Rovnaník. 2010; Burciaga-Díaz et al. 2012 A) han reportado que aunque el curado de muestras a temperaturas $> 60^\circ\text{C}$ es más favorable para promover una ganancia rápida de resistencia a la compresión a edades tempranas, el curado a 20°C resulta ser más efectivo a largo plazo, ya que se promueve un mayor avance en los procesos de reacción, resultando en la consolidación de microestructuras más densas y con alta resistencia a la compresión. Por lo tanto la propuesta de utilizar muestras curadas a 20°C por 28 días para este estudio, se fundamentó en la hipótesis de que pastas de geopolímero con un alto grado de avance en sus procesos de reacción representativo de su alta resistencia a la compresión presentan mejor desempeño ante su exposición a los ciclos térmicos utilizados.

Las muestras se ensayaron a compresión utilizando una maquina hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024) a una velocidad constante de carga de 500 N/s; cada valor reportado corresponde al promedio de cuatro mediciones. En base a los resultados obtenidos, se seleccionaron tres formulaciones de composición mostrada en la Tabla 1 y con alta RC para evaluar sus propiedades de resistencia a alta temperatura.

Para este análisis, las muestras de geopolímero se curaron por 28 días antes de someterse a las pruebas. Para realizar los ensayos, se expusieron muestras de geopolímero con geometría cúbica de 2.5 cm por lado a calentamiento a 200, 500 y 800°C , en un horno (Marca LINDBERG BLUE y modelo BF51828C-1) durante 15 minutos. Posteriormente, las muestras se extrajeron del horno para ser enfriadas al aire durante otros 15 minutos. Esto se consideró como un ciclo completo; se completaron 3 ciclos para cada formulación sometida a cada temperatura. Posterior a cada ensayo, la estabilidad térmica de las formulaciones se determinó caracterizando las propiedades mecánicas de RC. Estos ciclos térmicos se seleccionaron con el objetivo de analizar el potencial de uso de las

pastas de geopolímero como material refractario, ya que una característica importante de los refractarios es su resistencia al choque térmico. El procedimiento utilizado para evaluar la resistencia a alta temperatura se derivó de una adaptación realizada a la norma ASTM C 1171-96; para pastas de CP no se encontró información previa que involucre el uso de estos ciclos térmicos.

Tabla 1. Formulaciones de geopolímero sometidas a alta temperatura

| Geopolímero | Molar ratios | | | *Ms | Agua/Sólidos | Curado |
|-------------|--|--|------------------------------------|------|--------------|-------------------|
| | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | H ₂ O/Na ₂ O | | | |
| A1 | 2.6 | 0.55 | 12.18 | 1.06 | 0.53 | 20°C, por 28 d |
| B1 | 2.8 | 0.55 | 12.64 | 1.42 | 0.53 | |
| C1 | 3.0 | 0.55 | 13.1 | 1.77 | 0.53 | |

* Ms = relación SiO₂/Na₂O del agente activante utilizado

Posterior a los ensayos de RC, fragmentos de muestras selectas se molieron en un molino planetario (PM 400/2; Restch) hasta pasar la malla # 100. Los polvos molidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX, Philips D-Expert) en un rango de 7°-60° 2θ con paso de 0.03° y tiempo de incidencia de 2 s por paso, utilizando radiación CuKα.

Muestras en polvo fueron adicionalmente caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo FT-IR (FTIR; Nicolet AVANTAR 320 FT-IR). Los polvos analizados consistieron de 0.005 g de muestra (geopolímero) mezclada con 0.05 g de KBr como estándar.

Por medio de un Analizador térmico diferencial y termogravimétrico simultaneo DTA/ATG, Marca Perkin Elmer Pyris Dymond, se caracterizaron muestras en polvo para evaluar el comportamiento de las muestras a alta temperatura. Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C.

Para análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB), se utilizaron muestras pulidas montadas en resina y cubiertas con carbón para hacer la muestra conductiva bajo el microscopio ESEM Philips XL30. Se tomaron imágenes representativas de las microestructuras a 500x utilizando electrones retrodispersados y voltaje de aceleración de 20 kV.

3. RESULTADOS

3.1 Resistencia a la compresión de geopolímeros previo a la exposición a alta temperatura.

La Figura 1. Muestra los resultados de resistencia a la compresión (RC) después de 28 días de curado con respecto a las relaciones molares SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, y contenido de agua. En general se observa que independientemente de la composición química y contenido de agua, los geopolímeros evaluados presentaron valores de RC > 40 MPa. Los valores de resistencia más altos fueron desarrollados por formulaciones con relación SiO₂/Al₂O₃ = 3.0, los cuales mostraron hasta 81 MPa para una relación agua/solidos = 0.53. Para geopolímeros con SiO₂/Al₂O₃ = 3 el aumento en la relación Na₂O/Al₂O₃ de 0.55 a 0.70 no afectó significativamente la RC, sin embargo el aumento en la relación agua/solidos a 0.55 y 0.57 redujo la RC hasta niveles de 71 y 55 MPa. No obstante, la resistencia se redujo más marcadamente cuando el contenido de agua y la relación Na₂O/Al₂O₃ aumentaron simultáneamente.

Para muestras de geopolímero con relación SiO₂/Al₂O₃ = 2.8, se observaron valores de RC entre 55 – 75 MPa para una relación Na₂O/Al₂O₃ = 0.55, sin embargo el aumento en el contenido de sodio resultó en la disminución de la RC. Esto sugiere que la cantidad de sodio aportado por la incorporación de NaOH en las soluciones alcalinas influye fuertemente en el desarrollo de la RC, por lo que es posible que cuando se usan relaciones Na₂O/Al₂O₃ > 0.60, manteniendo la relación

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$, el sodio aportado resulta excesivo, y en lugar de incorporarse para formar productos de reacción, este permanece sin reaccionar debilitando mecánicamente la microestructura del material. Estudios previos han concluido que la presencia excesiva de sodio en los geopolímeros resulta en la carbonatación de los mismos, en detrimento de las propiedades mecánicas (Burciaga-Díaz et al. 2010).

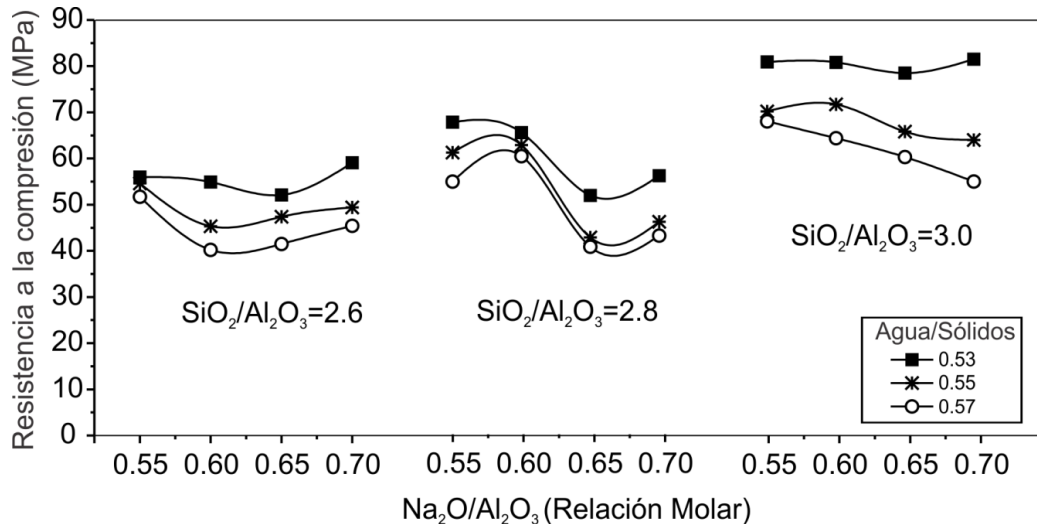


Figura 1. RC a 28 días de muestras de geopolímero como una función de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la relación agua/sólidos.

Por otro lado, para formulaciones con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ los valores de resistencia fueron menores a 62 MPa, y al igual que las pastas con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$, el aumento en el contenido de agua promovió la reducción de la resistencia hasta 40 MPa para algunas pastas. En adición, el aumento en la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.55 a 0.6 resultó en la pérdida de RC, la cual posteriormente incrementó para formulaciones con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7$.

3.2 Pérdida de resistencia a la compresión en función de la temperatura.

En base a los resultados presentados en la sección anterior, se eligieron 3 pastas (A1, B1 y C1; ver Tabla 1) de geopolímero con alta RC para evaluar su desempeño a alta temperatura. La Figura 2. Presenta los resultados de pérdida de RC de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas de 200°C, 500°C y 800 °C después de 28 días de curado a 20°C.

Es importante observar que a 200°C el geopolímero de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ presentó una ganancia de RC del 5%. Es posible que el incremento de la temperatura aceleró y reactivó las reacciones de geopolimerización de material remanente sin reaccionar en las microestructuras, resultando en un aumento de la resistencia, lo cual concuerda con lo observado previamente por (Pan et al. 2010). En contraste, las muestras con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0, presentaron una disminución de resistencia del 9 y 15 % respectivamente a 200°C.

Al incrementar la temperatura a 500 °C se observó una notable caída de RC para todas las mezclas; el efecto más pronunciado correspondió al geopolímero con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$ que perdió 65 % de su resistencia inicial.

A 800 °C la caída de resistencia, de esta formulación se estabilizó en pérdidas del 85%, mientras que para las formulaciones con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ y 2.8, se registraron pérdidas menores de resistencia del 52% y 65%, respectivamente.

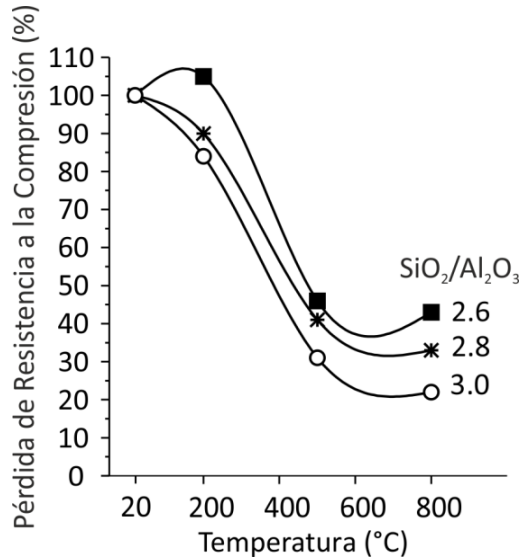


Figura 2. Pérdida de RC de geopolímeros en función de la relación SiO₂/Al₂O₃ y de la temperatura de exposición.

3.3 Análisis Térmico Gravimétrico.

La figura 3. Presenta los termogramas obtenidos de los geopolímeros con relación SiO₂/Al₂O₃ = 2.6, 2.8 y 3.0 a los 28 días de curado. Posterior a la exposición a alta temperatura, la pasta con relación SiO₂/Al₂O₃ = 2.6 presentó la menor pérdida en peso, del 11.2 % a 200°C y del 17.1% al llegar a 800°C.

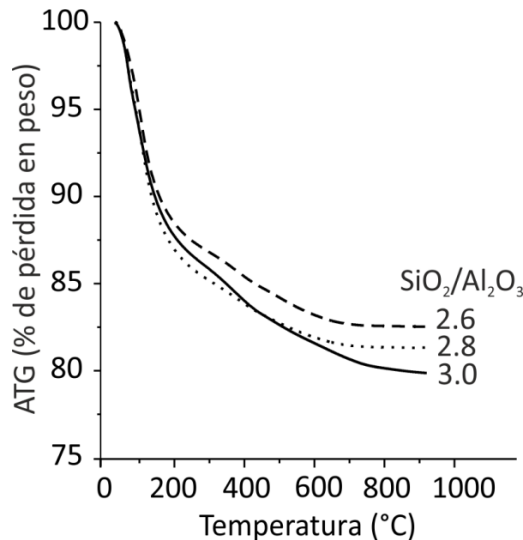


Figura 3. Análisis Térmico Gravimétrico de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas de hasta 900°C.

La siguiente formulación con la menor pérdida en peso fue el geopolímero B1 con relación SiO₂/Al₂O₃ = 2.8, siendo del 13.1%, 17.3% y 18.7 % a 200°C, 500°C y 800°C, respectivamente. Finalmente el geopolímero de composición SiO₂/Al₂O₃ = 3.0 presentó la mayor pérdida en peso (del 12% a 200°C y del 19% a 800°C) después de haberlo sometido a las diferentes temperaturas. En todos los sistemas la mayor cantidad de peso se pierde entre la temperatura ambiental y los 200°C debido a la liberación de moléculas de agua presentes en la estructura del geopolímero, dando lugar posiblemente a la formación de defectos estructurales como porosidad y agrietamiento

(Provis et al. 2009). En cuanto a los resultados del Análisis Térmico Diferencial, estos no se incluyeron, ya que no se observó la aparición de picos exotérmicos o endotérmicos que indicaran la ocurrencia de procesos de reacción o cristalización de fases durante los ciclos térmicos.

3.4 Difracción de rayos-X (DRX).

Los resultados obtenidos de la caracterización por DRX de los materiales geopoliméricos de los sistemas A1, B1 y C10 curados por 28 días y sometidos a pruebas de choque térmico a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 4. Los productos de reacción observados después de la reacción de geopolimerización en las pastas sin exposición a alta temperatura (curados a 20°C) son de naturaleza amorfa, como se nota por el halo entre los 15 y 35 °2θ, la posición del halo amorfo indica que los productos de reacción son geles del tipo N-A-S-H (Provis et al. 2009; Burciaga-Díaz et al. 2012). Se observan también reflexiones de Cuarzo y Anatasa correspondientes a impurezas presentes en el material de MK. Las características de los productos de reacción presentes en los patrones de difracción son similares independientemente de la composición química o nivel de propiedades mecánicas alcanzadas por cada sistema.

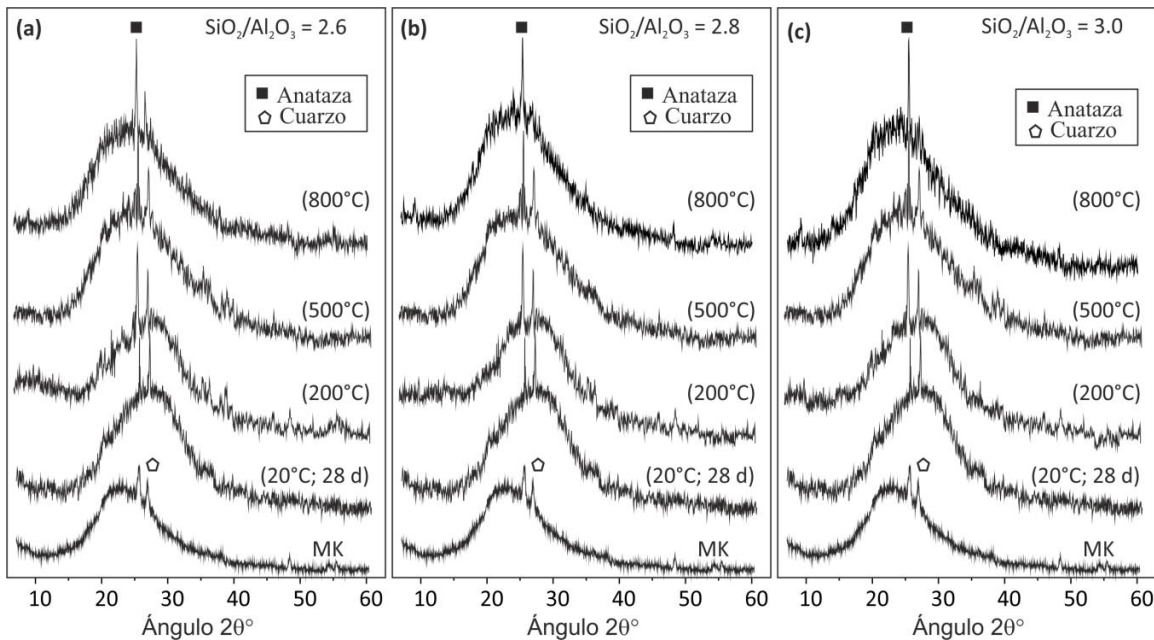


Figura 4. DRX de pastas de geopolímero con composición SiO₂/Al₂O₃ = 2.6, 2.8 y 3.0 expuestas a 800°C.

Comparando los patrones de difracción de las muestras sometidas a las pruebas de alta temperatura a 200°C y 500°C con el de los geopolímeros curados a 28 días, se observó la remanencia de las reflexiones características de cuarzo (SiO₂ en 26.6 y 45.7 °2θ) y anatasa (TiO₂ en 25.3, 48.03 y 55.05 °2θ), así como la permanencia del halo amorfo (entre 15-30°2θ). Sin embargo, a partir de los 500°C los patrones presentan un ligero desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos menores con respecto al patrón del geopolímero curado a 20°C y del tratado a 200°C.

A los 800°C, los patrones de DRX muestran también la permanencia de las reflexiones del cuarzo (SiO₂ 26.6 y 45.7 °2θ) y anatasa (TiO₂ 25.3, 48.03 y 55.05 °2θ), sugiriendo que estas fases permanecieron inertes durante la exposición a alta temperatura. Los resultados obtenidos indican que a los 200°C, los geopolímeros aún presentan estabilidad estructural, mas sin embargo, temperaturas superiores (500 y 800°C) ocasionan disturbios estructurales manifestados por el

colapso de las propiedades mecánicas de los materiales. Además, el desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos menores presentado a partir de los 500°C indica también una reorganización a nivel microestructural en los geopolímeros asociada posiblemente con el reacomodo o flujo de las especies atómicas de Si y Al presentes en la estructura del gel geopolimérico N-A-S-H.

Por otro lado, como ya se mencionó, la estructura de los geopolímeros contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos aleatoriamente a lo largo de cadenas poliméricas las cuales se entrelazan formando cavidades de tamaño suficiente para acomodar iones alcalinos metálicos y moléculas de agua débilmente enlazadas (Temuujin et al. 2011). Por lo tanto, cuando la estructura se somete a la acción de una elevada temperatura (> 500°C), las moléculas de agua retenidas en las cavidades, adquieren una repentina y elevada energía cinética. Cuando el movimiento de las moléculas aumenta, el agua retenida comienza a escapar de la estructura en forma de vapor produciendo una elevada presión interna que genera fuerzas expansivas en el interior de las microestructuras. Las fuerzas generadas causan el agrietamiento interno y superficial de las muestras, además dan lugar al colapso parcial de la red geopolimérica contribuyendo también con la distorsión de las microestructuras, manifestada por el desplazamiento del halo amorfo registrado en los patrones de DRX.

3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

Los espectros de FT-IR obtenidos del análisis de MK y de las muestras A1, B1 y C10 curadas por 28 días a 20°C y sometidas a pruebas de resistencia a alta temperatura a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 6. Se observa que el espectro de metacaolín (MK) muestra una banda ancha en 1083 cm⁻¹ denotando la presencia de vibraciones de tensión asimétrica características de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si dentro de las unidades tetraédricas típicas de los aluminosilicatos. La banda en 800 cm⁻¹ está directamente relacionada con la presencia de enlaces Al-O en forma de AlO₄ (Lee y van Deventer. 2003). La banda en la región de los 462 cm⁻¹ corresponde a enlaces Si-O-Si y Si-O localizados en la estructura del gel geopolimérico N-A-S-H (Criado et al. 2007).

Por otro lado, los geopolímeros curados a 28 días a 20 °C (A1, B1 y C1) muestran diferencias importantes en relación al MK, evidenciando la formación de nuevos productos. En general, la banda ubicada en 1083 cm⁻¹ cambió hacia frecuencias menores para los geopolímeros con relación SiO₂/Al₂O₃ = 2.6, 2.8 y 3.0, mientras que la banda en 800 cm⁻¹ desapareció después de la activación alcalina del MK. Ambos eventos sugieren que la estructura original del aluminosilicato (MK) fue significativamente despolimerizada y disuelta por la solución alcalina resultando en la condensación de nuevos productos de reacción como el N-A-S-H. Se puede notar que las bandas son anchas debido al traslape de varios tipos de enlace como Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al y probablemente Si-O-Al-(Na), como resultado de la intermezcla de fases (Burciaga-Díaz et al. 2012 B).

Para la formulación SiO₂/Al₂O₃ = 2.6, se observó que después del tratamiento térmico a 200, 500 y 800°C, las bandas típicas de los materiales geopoliméricos (Si-O-Si y Al-O-Si, Si-O-Si y O-Si-O) permanecieron, indicando que tal temperatura no afectó significativamente la estructura geopolimérica, lo cual se correlaciona con el menor porcentaje de pérdida de RC observado previamente en esta muestra.

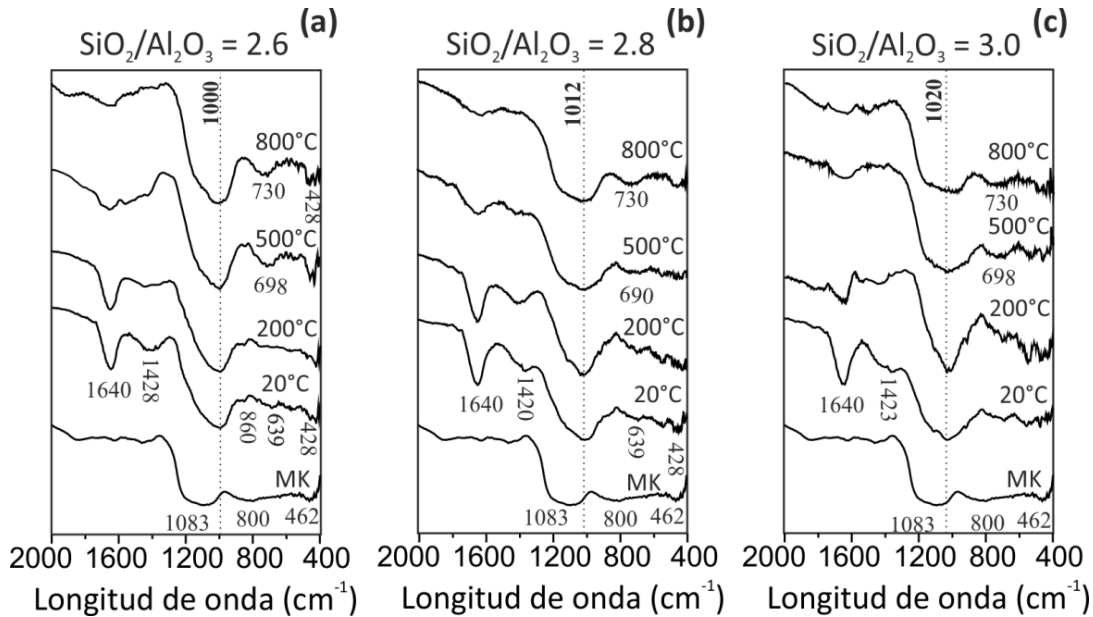


Figura 5. Resultados de FT-IR del mineral de MK y de los geopolímeros A1 (a) B1 (b) y C10 (c) curados a 20°C por 28 días y sometidos a choque térmico a $\Delta T = 200, 500$ y 800°C .

Estudios previos (Burciaga-Díaz et al. 2010; Burciaga-Díaz et al. 2012 B) han reportado la condensación de gel de sílice en geopolímeros mediante análisis de espectroscopia por energía dispersiva (EDS). Se ha observado que el valor de la relación Si/Al determinada por EDS en microestructuras de pastas sólidas tiende a ser mayor que la relación Si/Al nominal (aquella inicialmente considerada para formular los geopolímeros suponiendo que los procesos de reacción entre la solución alcalina y el metacaolín ocurrirán al 100%). Se ha propuesto que el gel de sílice condensa íntimamente mezclado con el gel N-A-S-H y también es responsable del desarrollo de las propiedades mecánicas. La condensación del gel de sílice es mayormente favorecida cuando se utilizan soluciones alcalinas con alta relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 2.8$ (baja alcalinidad). En este contexto, para las formulaciones B1 y C1 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0 respectivamente, se puede observar que las bandas de transmitancia en 1012 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} atribuidas a la presencia de enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, presentaron un ensanchamiento a partir de los 500°C . Esto sugiere que en estas formulaciones ocurrió una reestructuración importante de los productos de reacción asociado con la migración especies de Si, Al y Na presentes posiblemente en gel de sílice que no reaccionó y en el gel geopolimérico N-A-S-H. Los cambios observados en las bandas de transmitancia, coinciden con los altos porcentajes de pérdida de RC observados en estas muestras. Es importante también mencionar que a partir de 200°C los porcentajes de transmitancia registrados en las bandas correspondientes a las vibraciones H-O-H en 3000 cm^{-1} (región no mostrada en los espectros de la Figura 5) disminuyeron; a mayor temperatura de tratamiento, menor fue la intensidad de tales vibraciones, indicando una mayor pérdida de agua. Bajo estas circunstancias, se originó un colapso microestructural manifestado por la generación de una estructura microporosa con bajas propiedades mecánicas.

Los resultados se asocian a las explicaciones sustentadas anteriormente, y a la relación que existe entre la pérdida de resistencia, los cambios de peso en las muestras y la evaporación de agua producida por las elevadas temperaturas. Por lo tanto, los espectros de FT-IR, confirman la hipótesis de que los cambios estructurales registrados en las muestras, son producidos tanto por la eliminación de agua como por el flujo viscoso del gel geopolimérico N-A-S-H.

3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La Figura 6, presenta microestructuras del geopolímero A1 (con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$) después de 28 días de curado a 20°C y posterior a su exposición a 200 , 500 y 800°C . Para la muestra curada a 20°C la microestructura se apreció muy densa y con poca porosidad (excepto por algunas burbujas que quedaron atrapadas), lo cual explica los relativamente altos valores de RC observados (59.6 MPa). De acuerdo a los resultados de DRX, las microestructuras consisten de un gel de aluminosilicato amorfo N-A-S-H, derivado de las reacciones, y el cual presenta la tonalidad de gris más oscura. La incorporación de agua en la estructura molecular del geopolímero reduce el número atómico promedio del gel, por lo tanto los productos de reacción son más oscuros que el MK sin reaccionar. A 200°C puede observarse una matriz de productos de reacción más densa y con menor cantidad de partículas de MK sin reaccionar, sugiriendo que la exposición a esta temperatura favoreció el avance de las reacciones, lo cual es congruente con el aumento de RC (de 59 MPa a 62.8 MPa) observado previamente para esta formulación. Sin embargo, al tratar a 500°C se observó un aumento en la porosidad de la microestructura y la RC disminuyó hasta los 28 MPa . Posterior a los 800°C , las micrografías mostraron un aumento en la densidad de la matriz geopolimérica y la tonalidad se volvió más clara (anteriormente más oscura) debido a la reducción del contenido de agua, lo que incrementó el número atómico promedio. La salida del agua ocasiona defectos estructurales (grietas y poros) asociados con el colapso de las propiedades mecánicas, aunque en las micrografías correspondientes a 800°C presentadas no se observan dichos defectos, más sin embargo, a nivel microestructural si fueron evidentes.

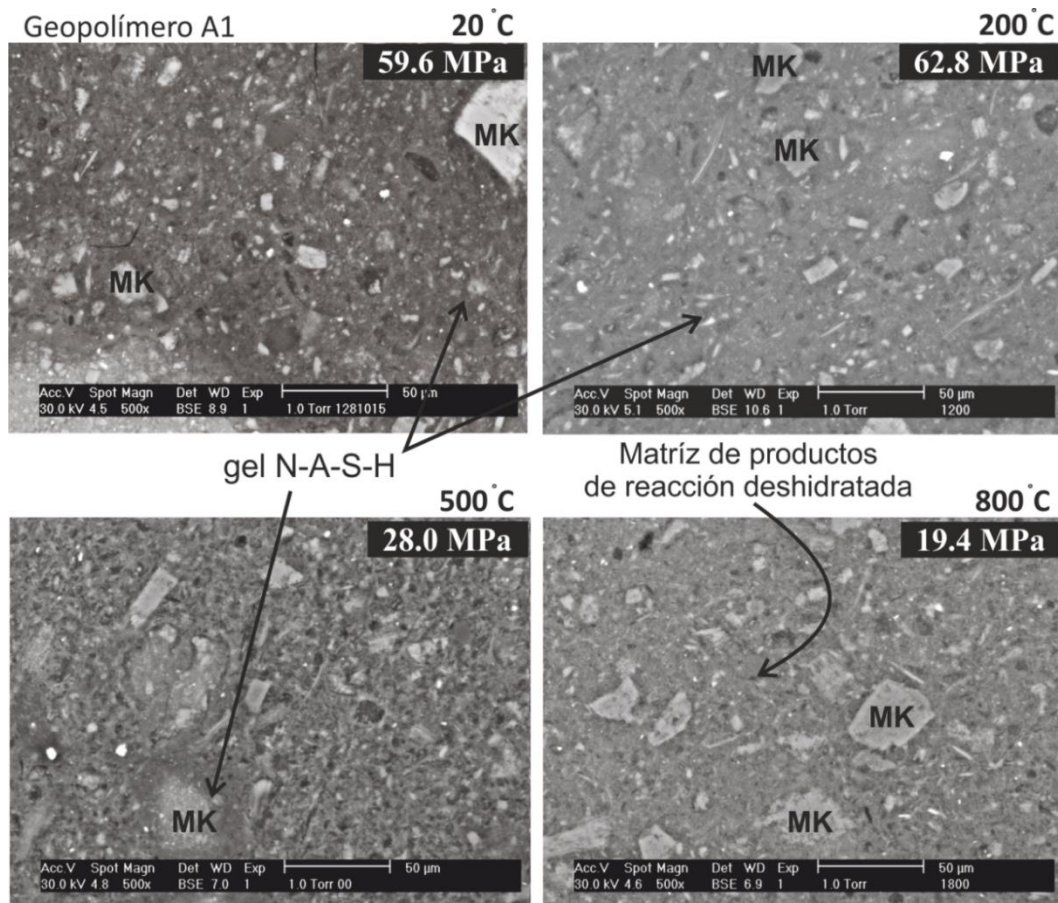


Figura 6. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero A1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200 , 500 y 800°C .

Las microestructuras representativas del sistema B1 (de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$) curado a 20°C y posterior a su exposición a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 7. Para la muestra a 20°C , también se observaron algunas partículas de MK que no han reaccionado aún después de 28 días de curado. Además, se observan algunos poros y grietas distribuidas heterogéneamente en las microestructuras. La formación de poros se debe a la eliminación incompleta del aire ocluido durante el proceso de vibrado ya que la viscosidad de esta pasta fue elevada.

A diferencia del geopolímero A1, a 200°C se observó una gran cantidad de partículas de MK sin reaccionar y los productos de reacción presentan una menor densidad y una mayor cantidad de poros. A 500°C las microestructuras presentaron una mayor deshidratación y poros de tamaño mayor con respecto a las microestructuras obtenidas después de someterse a 200°C .

Posterior a los 800°C , la tonalidad de los productos de reacción es más clara debido a la eliminación de agua ligada física y químicamente, lo cual promovió el aumento del número atómico nominal de los productos de reacción. Además, la cantidad de los poros fue mayor que para muestras a 500°C , dando lugar a la disminución de la resistencia mecánica.

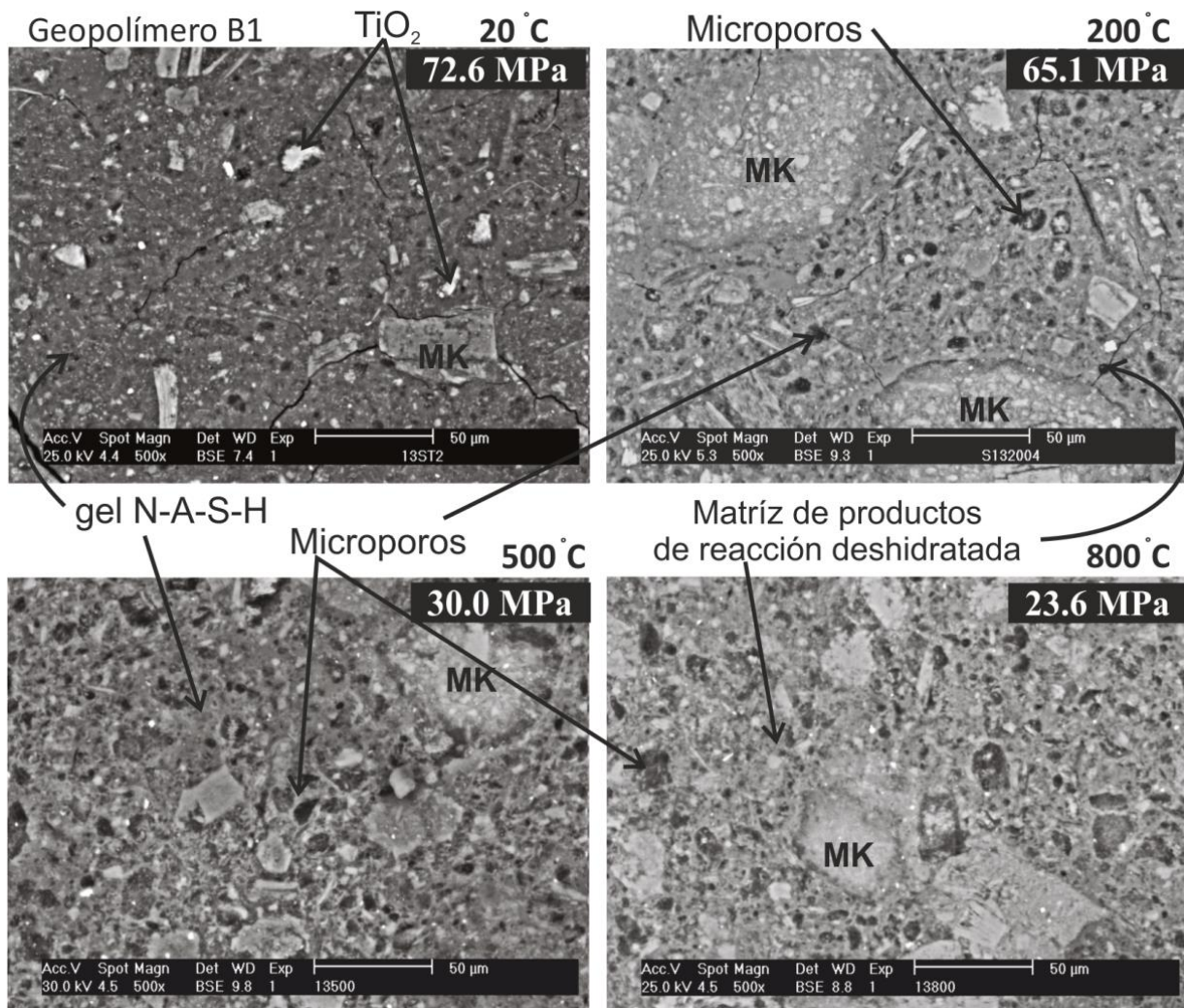


Figura 7. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero B1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200, 500 y 800°C .

En la micrografía correspondiente al sistema C1 (de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$; 81 MPa) curado a 20°C después de 28 días que se presentan en la Figura 8, similarmente se notaron partículas de

TiO₂ y de MK sin reaccionar y se observó que los productos geopoliméricos son densos lo cual concuerda con los altos valores de RC registrados ya que durante los procesos de reacción, los productos formados polimerizan como gel lo cual contribuye a densificar la matriz dando lugar al desarrollo de mejores propiedades mecánicas en el producto final. Es importante destacar que aunque la precipitación del gel de sílice (a partir del silicato de sodio) densifica sensiblemente la matriz, esto promueve un mayor debilitamiento de las microestructuras cuando se someten a alta temperatura.

Por otro lado, se observa que a partir de 200°C el contraste entre las partículas y los productos de reacción no es muy bueno. Esto sugiere que desde los 200°C las muestras comenzaron a deshidratarse dando lugar a la formación de grietas tal y como se observa en las microestructuras. Posterior al tratamiento a los 500 y 800°C, se observó un daño muy severo en la estabilidad de las microestructuras. A estas temperaturas ocurrió un aumento en la cantidad y el tamaño de los poros, asimismo, por la gran pérdida de agua disminuyó el contraste entre los productos de reacción y las partículas de MK. Finalmente las resistencias a la compresión registradas fueron menores que las desarrolladas por los geopolímeros de los sistemas A1 y B1.

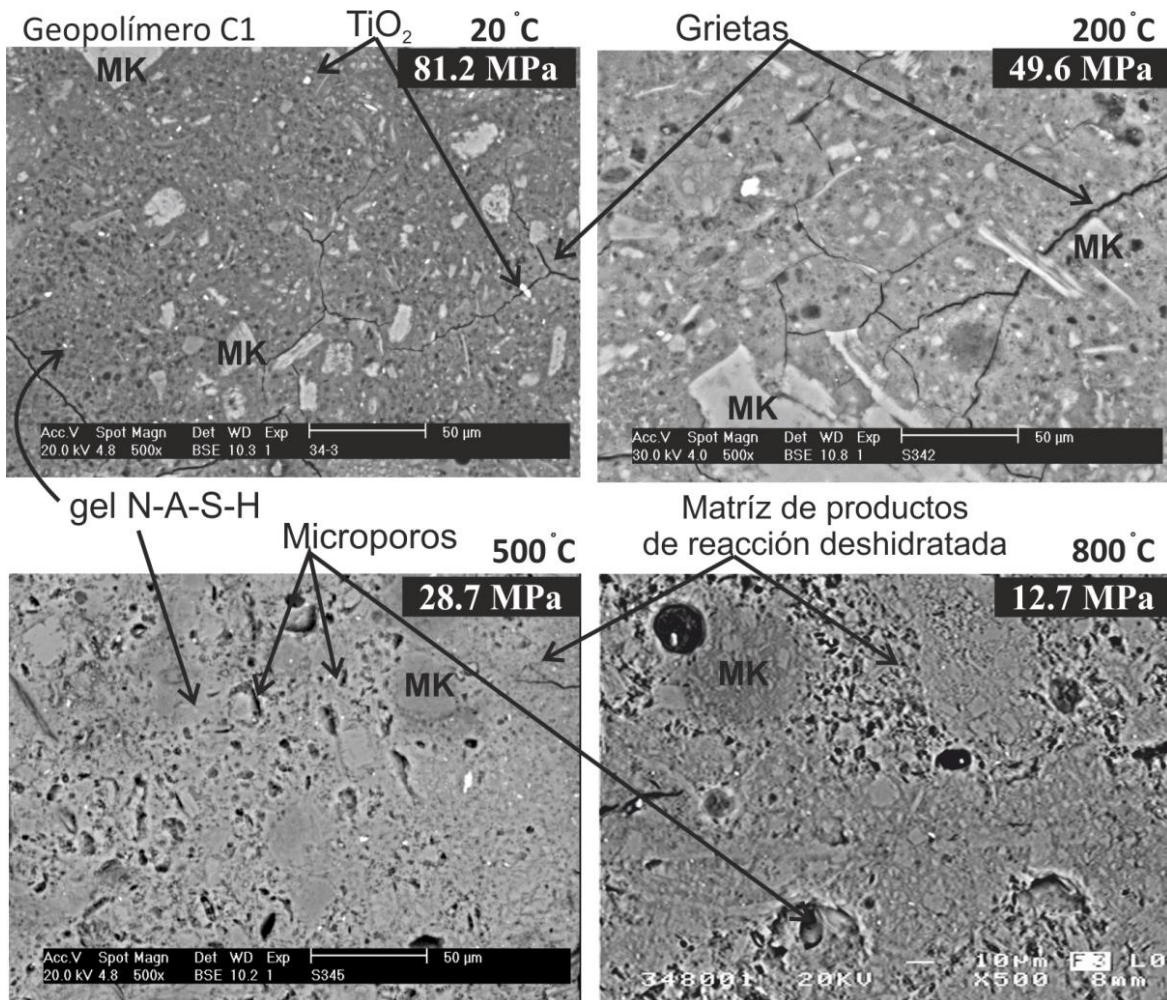
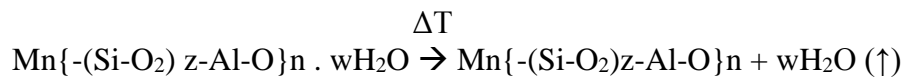


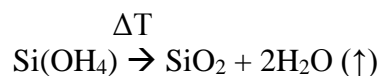
Figura 8. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero C1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200, 500 y 800°C.

4. DISCUSIÓN

Los resultados observados mostraron que los geopolímeros pueden presentar estabilidad térmicamente hasta los 200°C, temperatura a la cual pierden hasta un 14 % en peso (geopolímero B1). Las pérdidas de peso a temperaturas >200°C se asocian a la pérdida de agua en forma de vapor de acuerdo a la siguiente ecuación; ΔT = gradiente de temperatura a 200°, 500°C y 800°C.



El vapor producido posee un volumen mayor que el que ocuparía la misma cantidad de agua en estado líquido, esto crea presiones internas que generan fuerzas expansivas en el interior de las piezas de geopolímero. Adicionalmente, si en base a los resultados de MEB discutidos previamente y considerando reportes de algunos autores (Barbosa et al. 2003; Burciaga-Díaz et al. 2012 B), se sabe que en la estructura de los geopolímeros, existe una porción de gel de sílice condensado a partir de la solución activante que no forma parte en los procesos de reacción durante la geopolimerización. Cuando el agua es eliminada durante la deshidratación del gel de sílice por la siguiente ecuación, existe una liberación de energía.



Típicamente, el gel de sílice condensado en la matriz de productos de reacción de los geopolímeros, desprende aproximadamente 20 a 100 J/g como resultado de la liberación de agua durante el proceso de deshidroxilación (Duxson. 2006 B). La pérdida de agua estimula la disminución de la energía libre del sistema. Cuando los materiales son sometidos a diferentes gradientes de temperatura ($\Delta T = 200, 500$ y 800°C), la disminución en la energía libre, genera estructuras termodinámicamente estables ya que ocurre una relajación estructural en el sistema. La relajación estructural da lugar a un proceso de densificación del gel de sílice. La intermezcla de N-A-S-H y gel de sílice es un medio bi-continuo agua-sólido, que se deshidrata y contrae a alta temperatura favoreciendo la formación de defectos. Bajo estas condiciones, el agua y su distribución son una función de la estructura del gel. La liberación de agua es una función de la temperatura y de la velocidad de calentamiento, las cuales a su vez ocasionan una fuerte contracción lineal. La contracción que ocurre durante el proceso de deshidroxilación, causa la formación de grietas debilitando la estructura del geopolímero (Duxson. 2006 B). Dado que el agua ocupa un volumen dentro de las microestructuras, su salida forma cavidades, grietas y poros por efecto de las fuerzas de expansión y contracción que actúan en el interior de las muestras. La morfología resultante es un material amorfo microporoso agrietado con bajas propiedades mecánicas. Adicionalmente, el ensanchamiento observado previamente a partir de los 500°C en las bandas de transmitancia en 1012 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} en muestras con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0 , sugiere que en estas formulaciones ocurrió una reestructuración de los productos de reacción asociada con la migración especies de Si, presentes en gel de sílice que no reaccionó. En contraste, el geopolímero A1 (con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$) presentó la mejor resistencias a alta temperatura, ya que fue la formulación en la que posiblemente hubo una menor cantidad de moléculas de agua y condensación de gel de sílice en la matriz de productos de reacción.

5. CONCLUSIONES

Los resultados sugieren que el deterioro de la RC de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas entre 200°C-800°C no solamente está relacionada con la pérdida de peso atribuida a la evaporación de agua retenida en las microestructuras, también depende de la reorganización microestructural del gel geopolimérico N-A-S-H. La contracción que ocurre durante el proceso de deshidroxilación y densificación del gel, causa la formación de poros y grietas que debilitan mecánicamente la estructura del geopolímero. El buen desempeño del geopolímero A1 se asocia a la buena estabilidad estructural de los productos de reacción formados, y posiblemente a la poca condensación de gel de sílice durante los procesos de reacción. Por lo tanto, para este tipo de aplicaciones, lo deseable es sintetizar materiales que contengan en su estructura una mínima cantidad de moléculas de agua, y además que todo el silicato de sodio aportado por la solución activante forme parte en los procesos de reacción para evitar la mínima condensación de gel de sílice en las microestructuras.

6. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por el fondo Mixto CONACYT- Gobierno del Estado de Puebla-2004-CO2-31

7. REFERENCIAS

- Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. (2003), “*Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate*” Materials Research Bulletin, V. 38, No. 2, pp. 319-331.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I. (2010), “Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93 No. 2, pp. 541-547.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I., Gorokhovskiy, A. (2012 A), “Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature”, Cement and Concrete Composites, V. 34, pp. 18-24.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I. (2012 B), “*Strength and durability in acid media of alkali silicate-activated metakaolin geopolymers*”, Journal of the American Ceramic Society, V. 95, No. 7, pp. 2307-2313.
- Criado, M., Jiménez, A. F., Palomo, A. (2007), “*Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study*”. Microporous and Mesoporous Materials, V. 106, pp. 180-191.
- Duxson, P., Lukey, G. C. and van Deventer, J. S. J. (2006 A), “*Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution*”. Journal of Non-crystalline Solids, V. 352, pp. 2186–2200.
- Duxson, P. (February 2006 B), “The Structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers” PhD thesis. University of Melbourne.
- Duxson, P., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. (2007), “*Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C*”, Journal of Materials Science, V.42, No. 9, pp. 3044.
- Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G., Sagoe-Crentsil, K. (2007), “*Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*”. Cement and Concrete Research, V. 37, No. 12, pp.1583–1589.

- Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G., Sagoe-Crentsil, K. (2008), “*Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures*”, Journal of Materials Science, V. 43, pp. 824-831.
- Lee, W. K. W. Van Deventer J. S. J. (2003), “*Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates*” Langmuir, V. 19, pp. 8726–34.
- McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, G. D. (2011), “*Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement*”, Journal of Cleaner Production, V.19, pp.1080–90.
- Pacheco-Torgal, F. Labrincha, J. A. Leonelli, C. Palomo, A. Chindapasirt, P. (2014), “*Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*”, (Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd), p. 852.
- Palomo, A., Krivenko, P., García-Lodeiro, E., Maltseva, O., Fernandez-Jimenez, A. (2014), “A review on alkaline activation: new analytical perspectives”. *Materiales de Construcción*, Vol. 64, Issue 315, pp. 24.
- Pan, Z., Sanjayan J. G. (2010), “*Stress–strain behavior and abrupt loss of stiffness of geopolymer at elevated temperatures*”. *Cement and Concrete Composites*, V. 32, No. 9, pp.657–64.
- Provis, J., Van Deventer, J. (2009), “*Geopolymers: structure, processing properties and industrial applications*”. (Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd), p. 441.
- Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. (2014), “*Alkali-Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC224-AAM*”, (Springer Dordrecht Heidelberg New York London), p. 388.
- Rahier, H., Simons, W., Van Mele, B., Biesemans. (1997), “*Low temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III influence of the composition of silicate solution on production, structure and properties*”, *Journal of Materials Science*, V. 32, No. 9. pp. 2237-2247.
- Rovnaník, P., (2010), “*Effect of the curing temperature on the development of hard structure of metakaolin based geopolymers*”, *Construction and Building Materials*, V. 24. pp. 1176-1183.
- Temuujin, J., Ricard, W., Lee, M., Van Riessen, A. (2011), “*Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based Geopolymer-type coating*”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 357, pp.1399-1404.



Uso del hormigón de altas prestaciones en columnas estructurales con vistas a la sostenibilidad

C. Britéz¹, J. Pacheco², S. Levy³, P. Helene⁴.

¹ PhD, Universidad de São Paulo. PhD Engenharia.

² Ingeniería, PhD Engenharia.

³ Profesor, Centro Universitário Nove de Julho.

⁴ Prof. Titular, Universidad de São Paulo. PhD Engenharia.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/r.a.v5i1.78>

Artículo recibido el 04 de octubre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 12 de enero de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C. Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893. alconpat_int@gmail.com. Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de enero de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

En las últimas décadas, el concepto de construcción sostenible se ha abordado en varios proyectos de ingeniería en el mundo. La búsqueda de materiales que proporcionen proyectos con alta vida útil es un consenso en todo el mundo. Dicho esto, muchos investigadores no consideran al hormigón un material atractivo desde el punto de vista de la construcción sostenible. Este artículo intenta desvelar este panorama y presentar una aplicación de hormigón de altas prestaciones en columnas estructurales con vistas a los aspectos de sostenibilidad. Es un estudio de caso de un edificio situado en el municipio de São Paulo. Se observó que el concepto de construcción sostenible está absolutamente de acuerdo con el uso de hormigón de altas prestaciones en columnas estructurales.

Palabras claves: Construcción sostenible; vida útil; hormigón; hormigón de altas prestaciones.

ABSTRACT

In the last decades, the concept of sustainable construction has been addressed in several engineering projects in the world. The search of materials that provide more durable projects and with long service life is a worldwide consensus. Many researchers do not consider the concrete an attractive material from the standpoint of sustainable construction. This article aims to demystify this scenario and apply high performance concrete in structural columns aiming to sustainability issues. It is a case study of a building located in the municipality of São Paulo. It was noted that the concept of sustainable construction is absolutely in line with the use of high performance concrete in structural columns.

Keywords: Sustainable construction; service life; concrete; high performance concrete.

RESUMO

Nas últimas décadas, o conceito de construção sustentável e de sustentabilidade tem sido abordado em diversos projetos de engenharia espalhados pelo mundo. A busca por materiais que proporcionem projetos com elevada vida útil é um consenso mundial. Isto posto, muitos pesquisadores consideram que o concreto não é um material atrativo do ponto de vista de uma construção sustentável. Através de um estudo de caso de uma edificação localizada no município de São Paulo, este artigo busca desmistificar este panorama e, concomitantemente, apresentar uma aplicação do concreto de alta resistência em pilares estruturais com vistas aos aspectos de sustentabilidade. Observou-se que o conceito de construção sustentável está em concordância com o uso de concreto de alta resistência em pilares estruturais.

Palavras-chave: A construção sustentável; vida útil; concreto; concreto de alto desempenho.

Autor de correspondencia: Carlos Britéz (carlos.britez@concretophd.com.br)

1. INTRODUCCIÓN

Desde los principios de la humanidad, por instinto, el hombre busca satisfacer al menos tres necesidades básicas: alimentos (en busca de comida), abrigo y confort. Sin embargo, con el descubrimiento de la agricultura¹, desde hace unos 10.000 años, el hombre se dio cuenta de que podía producir sus propios alimentos, estableciendo así un vínculo con la tierra, dejando de ser nómada y convirtiéndose en el "dueño" de estos territorios fértiles.

Según Salvadori (2006), desde el descubrimiento de la agricultura, los abrigos o tiendas provisionales se reemplazaron por viviendas más sólidas y un fuego fijo empezó a ocupar el lugar central del ambiente. Un gran número de cabañas se fijó en regiones fértiles, el contacto entre las familias se hizo más frecuente e íntimo y surgieron los primeros pueblos, que se unirían por una red de senderos. Este hecho introdujo el concepto de la sociedad que hoy conocemos.

La necesidad de viviendas más sólidas condujo, indirectamente, a que los seres humanos buscaran recursos naturales que permitieran que las construcciones soportasen el clima, los vientos fuertes, lluvias e incluso la acción del fuego. En otras palabras, por instinto, la búsqueda del hombre sería encontrar una construcción con "vida útil" superior a la de las construcciones provisionales. Para este propósito, evidentemente, los seres humanos se dieron cuenta de la necesidad de utilizar materiales más resistentes y duraderos.

Las siguientes generaciones fueron observando, adaptando y creando nuevas formas de construcción duradera y este hecho, junto con el crecimiento de la población² de la Tierra, requirió cada vez más recursos naturales del planeta para uso en sus viviendas.

El uso desenfrenado de los recursos naturales combinado con la degradación del medio ambiente para la extracción y manejo de estas materias primas, así como su procesamiento y posterior eliminación, causó una gran preocupación mundial en relación a los aspectos del concepto de sostenibilidad.

Se entiende que la sostenibilidad es un concepto sistémico que puede definirse como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras. En general, para que una empresa humana sea sostenible, tiene que cumplir cuatro requisitos básicos: debe ser ecológicamente racional, económicamente viable, socialmente justa y culturalmente aceptada. Así, la sostenibilidad es un principio que debe estar de acuerdo con tres campos vitales: social, económico y ambiental, como se ve en la ilustración de la Figura 1 (*Concrete Centre*, 2007).

¹ Esta información se extrajo del libro "Por que as estruturas ficam de pé" escrito por *Mário Salvadori*, que fue traducido al portugués en 2006. *Mário Salvadori* (1907-1997) fue profesor emérito de ingeniería civil y arquitectura en la Universidad de Columbia, miembro honorario del *American Institute of Architects* y autor de dieciocho libros, entre los cuales "*Why Buildings Fall Down*" en conjunto con *Matthys Levy* (Salvadori, 2006).

² La ONU publicó un documento en 1999 llamado "*The World at Six Billion*", donde es posible observar que sólo en los últimos doscientos años, la población mundial ha crecido de forma espectacular: en 1800 la población mundial alcanzó los 1000 millones de personas y a la fecha de elaboración del documento (1999) llegó a la cifra de 6 mil millones.

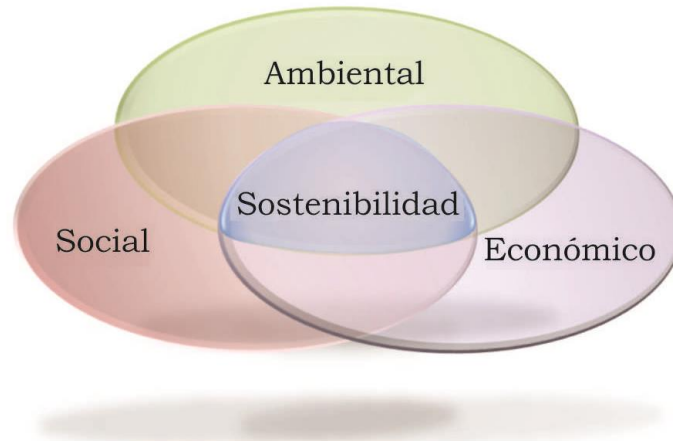


Figura 1. Configuración macro de sostenibilidad vinculada a tres campos vitales: social, económico y ambiental (adaptado de *Concrete Centre*, 2007)

En general, se observa que los recursos naturales finitos del mundo están siendo utilizados y desechados a un ritmo que el mundo no puede permitirse. Por otra parte, las emisiones causadas por el consumo de estos recursos están produciendo contaminación ambiental y la degradación está conduciendo a un cambio climático global. El impacto ambiental causado por los seres humanos ha sido repetidamente alertado por organizaciones³ repartidas por todo el planeta. Grandes movimientos para divulgar la degradación del medio ambiente están siendo promovidos en Brasil⁴ y en el mundo, aún así, el concepto de sostenibilidad todavía encuentra resistencias en algunos sectores de la sociedad, incluyendo el de la construcción.

La industria de la construcción consume una gran parte de los recursos naturales extraídos del planeta y en este escenario, el hormigón es en gran parte responsable por este consumo. Es importante destacar que el hormigón es el material más utilizado por la humanidad, después del agua (MEHTA, 2008). Por lo tanto, la inversión en alternativas que promuevan edificaciones sostenibles, se considera actualmente como el gran reto de la ingeniería mundial. En Brasil, el Instituto para o Desenvolvimento da Habitação Ecológica – IDHEA es uno de los pioneros en la certificación de obras con características sostenibles.

Según IDHEA, el concepto de construcción sostenible se basa en el desarrollo de un modelo que permita que la construcción enfrente y proponga soluciones para los principales problemas ambientales de nuestro tiempo, sin renunciar a la tecnología moderna y que haga posible la creación de edificios que satisfagan las necesidades de sus usuarios.

De acuerdo con esta perspectiva, la construcción sostenible se comporta como un sistema que promueve cambios conscientes en el entorno, de modo que satisfaga las necesidades de construcción y uso del hombre moderno, preservando el medio ambiente y los recursos naturales, garantizando la calidad de vida de las generaciones actuales y futuras.

³ Una de las organizaciones más activas en la defensa del medio ambiente es *Greenpeace*, que tiene un lema interesante, que se reproduce aquí, tomado de la publicación del IBRACON, **Concreto: ensino, pesquisa e realizações** cap. 50, escrito por el Prof. Dr. Salomon Levy: "Cuando el último árbol se haya caído, cuando el último río se haya secado, cuando el último pez haya sido pescado, la humanidad entenderá que el dinero no se puede comer" (Levy, 2007).

⁴ En Brasil, es importante destacar que el Río de Janeiro fue la primera ciudad que se adhirió al evento "Hora del Planeta", un movimiento mundial para combatir el calentamiento global. La iniciativa, conocida internacionalmente como *Earth Hour* incluye el gesto simbólico de apagar las luces de las casas a las 20:30hs y mantenerlas apagadas durante 60 minutos.

En este sentido, el enfoque de este artículo es abordar el uso del hormigón para el modelo de construcción sostenible, señalando que el caso en estudio es sólo una alternativa técnica que permite la reducción del volumen de hormigón en una estructura y no el cambio de características del mismo, tales como la incorporación de agregados reciclados o el uso de cemento ecológicamente correcto en la dosificación.

Los objetivos de este artículo son: (a) dar una visión general y analizar el uso del hormigón en la construcción sostenible; (b) describir el uso de hormigón de altas prestaciones, con vistas a los temas de sostenibilidad; y (c) promover la discusión del tema para investigadores y empresas de construcción.

2. HORMIGÓN SOSTENIBLE Y EL CONCEPTO DE VIDA ÚTIL

Según Mehta (2008), se estima que el consumo actual de hormigón en el mundo es del orden de 11 mil millones de toneladas por año. Si tenemos en cuenta que al menos una séptima⁵ parte de esta masa es la cantidad de cemento que se produce anualmente en todo el mundo, se obtiene un valor aproximado de 1,6 mil millones de toneladas.

Con respecto al cemento, Isaia y Gastaldini (2004) reportan que su producción consume 5,5GJ de energía y libera aproximadamente 1 tonelada de CO₂ por tonelada de clínker. Estos números traducidos significan que todo el cemento producido en todo el mundo corresponde entre 5% y 8% del total global de CO₂ emitido anualmente a la atmósfera. Teniendo en cuenta que 1 tonelada de cemento tiene alrededor del 70% de clínker, se observa que al año, la industria del cemento emite mil millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera.

Aunque las cifras no son relevantes frente al tema del CO₂ mundial (pues representan en promedio 6% del total emitido, pero evidentemente no se pueden ignorar), la producción de cemento para uso en hormigón se ha reformulando para seguir el desarrollo sostenible global. Básicamente hay dos formas de reducir la cantidad de CO₂ en la atmósfera causada por la producción de cemento: la reducción de la producción o la sustitución del "cemento puro" por uno o más aditivos minerales, en su mayoría subproductos industriales, como el caso típico de la escoria de alto horno o de las cenizas volantes, transformando el producto en "cementos ecológicamente correctos".

En la práctica, una iniciativa global adoptada por varios investigadores, incluyendo Brasil, es la sustitución de parte del cemento por escoria de alto horno y cenizas volantes de centrales eléctricas. Según Levy (2005), esta sustitución presenta ventajas técnicas, económicas y sobre todo ambientales, ya que puede reducir significativamente tanto las emisiones de CO₂ en la atmósfera, como el consumo de energía. Por lo tanto, ha sido posible reducir la producción de clínker, con un menor consumo de piedra caliza y, por consiguiente, disminuyendo la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera, tornando estos cementos más ecológicos.

En términos globales, es posible medir cuantitativamente el reflejo de las iniciativas sostenibles en el medio ambiente. En 2009, el *Concrete Centre* elaboró el documento "*The concrete industry – Sustainability performance report*" con indicadores de una reducción directa del 27% en las emisiones de CO₂ a partir de 1990, en la producción total de cemento en la región de Reino Unido. Otro documento elaborado por el *Concrete Centre* en 2005, llamado "*Civil Engineering – Sustainable solutions using concrete*" ofrece indicadores de las principales empresas cementeras

⁵ Esto corresponde a un hormigón con aproximadamente 350kg de cemento por metro cúbico.

del mundo donde, por ejemplo, *Lafarge Cement* redujo en 20% y el *Heidelberg Castle Cement* en 15%, la emisión CO₂ en sus producciones mundiales.

Sin embargo, el impacto ambiental del hormigón no sólo es causado por el cemento. Para la producción del hormigón también se consumen materiales como arena y grava. Según Klein (2008) e Isaia y Gastaldini (2004), se estima que 12 mil millones de toneladas de agregados se consumen a cada año. Por otra parte, teniendo en cuenta el impacto de la explotación, todo el procesamiento y el transporte de esta materia prima, se observa que el proceso de producción del hormigón afecta significativamente el medio ambiente. Además, a este montante se le debe añadir el consumo de más de mil billones de litros de agua al año.

Por lo tanto, se destaca que sólo el control de las emisiones de CO₂ en la producción de cemento no contribuye a la "salvación" del planeta, en lo que se refiere a los aspectos relevantes para la construcción sostenible, que utiliza al hormigón como material principal. Se necesita analizar el material aplicado a nivel global en la estructura y no los componentes individuales.

Se observa una interesante paradoja en esto: si el consumo de cemento y hormigón se utilizan como índices de desarrollo de una nación, como pueden, al mismo tiempo, utilizarse como índice de la degradación del medio ambiente?

Una de las respuestas es pensar acerca de la estructura, en la obra, en el producto final y no en los materiales por sí solos.

Teniendo en cuenta esta paradoja se puede aclarar que analizar la estructura, el producto final y no los materiales por sí solos, significa aplicar uno de los conceptos de ingeniería más importantes: el concepto de vida útil⁶.

Una construcción sostenible está directamente relacionada con el concepto de vida útil, ya que como lo señala Klein (2008), en general, el aumento de la vida útil ha sido una buena solución a largo plazo para la conservación de los recursos naturales, reducción de los impactos, ahorro de energía y preservación de los recursos naturales.

Se entiende que la vida útil es el período de tiempo durante el cual las estructuras se mantienen dentro de los requisitos mínimos de funcionalidad, desde que se cumplan las recomendaciones de uso y mantenimiento prescritas por el proyectista estructural y el constructor, y que se efectúen las reparaciones necesarias en caso de daños accidentales.

Las estructuras de hormigón se deben proyectar, construir y utilizar de tal modo que, bajo las condiciones ambientales previstas y respetándose las condiciones de mantenimiento preventivo especificadas en el proyecto estructural, conserven su seguridad, estabilidad, función y apariencia aceptable durante un período predeterminado de tiempo, sin necesidad de medidas adicionales de mantenimiento y reparación.

Al menos cinco alternativas se pueden adoptar para que el hormigón sea empleado cada vez más en construcciones sostenibles: actuar sobre los materiales, emplear agregados reciclados, utilizar hormigón autocompactante, hormigón de alta vida útil y hormigón de alta resistencia.

No es el objetivo de este documento estudiar todas estas alternativas, sin embargo, se discutirá el empleo de hormigón de alta resistencia en columnas estructurales mediante el estudio de un caso práctico. La finalidad principal consiste en demostrar que es posible utilizar un hormigón de alta resistencia (con un mayor consumo de cemento por metro cúbico) que satisfaga los requisitos de sostenibilidad, debido a la reducción del volumen total de hormigón de la obra y al aumento de su vida útil.

⁶ En Brasil, los períodos de vida útil se definen en la norma ABNT NBR 15575. Se recomienda también para este tema, consultar la norma BS 8500: 2006 "Concrete – Complementary British Standard to BS EN 206-1".

3. ESTUDIO DE CASO PRÁCTICO

Los elementos estructurales (columnas) estudiados en este caso práctico pertenecen a *e-Tower*, un edificio comercial de 162m de altura y 42 pisos (incluyendo los 4 subsuelos), ubicado en la calle Funchal nº 418, Vila Olimpia, São Paulo, Brasil.

En este edificio se hormigonaron cinco columnas pasando por los cuatro subsuelos, la planta baja y los 4 primeros pisos, con un hormigón de $f_{ck} = 80\text{MPa}$ ⁷ a los 28 días de edad. En la Figura 2 se puede observar la perspectiva arquitectónica del edificio *e-Tower* (*Concrete International*, 2003).



Figura 2. Perspectiva arquitectónica del edificio *e-Tower* en São Paulo, Brasil (*Concrete International*, 2003)

El hormigón de alta resistencia fue la solución técnico-económica presentada para el edificio *e-Tower*, debido a que se necesitaba reducir las dimensiones de las columnas de la fachada norte, que tenían una alta carga en los subsuelos. El estudio inicial proponía una sección del orden de $0,90\text{m}^2$, alrededor de $90\text{cm} \times 100\text{cm}$. Estas dimensiones se debían al hecho de haberse adoptado para toda la estructura una resistencia característica a la compresión, f_{ck} , de 40. Sin embargo, el proyecto arquitectónico solicitaba que las dimensiones máximas de estos elementos estructurales no excediesen $60\text{cm} \times 70\text{cm}$. Para esto, el f_{ck} del hormigón se aumentó a 80MPa en esas columnas y todo el cálculo estructural fue rehecho.

Según Helene (2005), lo que también llevó al uso de hormigón de alta resistencia, fue la distancia necesaria entre las columnas para permitir que se pudiesen proyectar dos plazas de estacionamiento de tamaño medio, con luz entre columnas de $4,20\text{m}$, al menos, siendo que $4,40\text{m}$ sería más aconsejable. En la ciudad de São Paulo, el Código de Obras establece que una plaza de estacionamiento de tamaño medio tenga, al menos, $2,10\text{m}$ de ancho. Por otra parte, de acuerdo

⁷ En 2002 Brasil recibió el reconocimiento de la comunidad internacional, cuando rompió el récord de hormigón de altas prestaciones en el mundo, en ese momento. Los detalles sobre el récord mundial se describen en el artículo: "HPCC in Brazilian Office Tower: High-performance colored concrete offers strength, thinner columns, more usable space, and aesthetics" (Hartmann & Helene, 2003). Se destaca que el hormigón alcanzó el valor promedio de 125MPa a los 28 días de edad.

con el proyecto aprobado en el Ayuntamiento, la mayor dimensión de las columnas paralela a las plazas, era 70cm. La modificación del proyecto de las columnas se puede ver en la Figura 3.

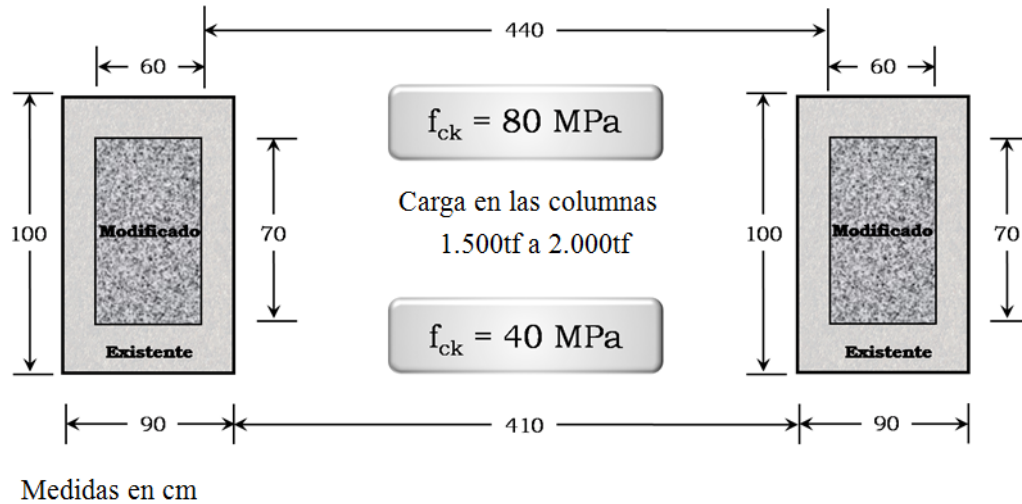


Figura 3. Edificio *e-Tower*: columnas existentes en el proyecto original de $f_{ck} = 40\text{MPa}$ (90cm x 100cm) y columnas modificadas con $f_{ck} 80\text{MPa}$ (60cm x 70cm)

Esta modificación del proyecto (la reducción del tamaño de las columnas) permitió que se pudiesen analizar los aspectos concernientes a la construcción sostenible. En términos de vida útil y sostenibilidad, uno de los principales mecanismos nocivos de una estructura de hormigón armado es la corrosión de acero.

Todo acero al carbono está permanentemente protegido en un ambiente altamente alcalino, con pH mayor que 12. Esta conclusión ha sido reconocidamente constatada en estructuras de hormigón de cemento Portland sin cloruros, porque los productos de hidratación de las reacciones de endurecimiento de los granos de cemento anhidros con el agua, liberan grandes cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y KOH , que son bases fuertes (Helene, 1986).

Esta capacidad de protección por pasivación se puede perder con el tiempo en función de varias acciones, de las cuales las principales son la penetración de cloruros y la reacción del dióxido de carbono CO_2 con álcalis de productos de hidratación, que tiene como resultado sales de baja alcalinidad, un fenómeno conocido como carbonatación del hormigón.

Cuando se aumenta la resistencia del hormigón, menor es el riesgo de corrosión de la armadura, dada la gran dificultad de penetración de agentes agresivos. Según Levy (2005), con poros menores y no conectados entre sí, el hormigón de altas prestaciones es menos susceptible a la acción de agentes agresivos, disueltos en agua, lo que aumenta su durabilidad y por lo tanto la vida útil de la estructura.

Según Kaefer *apud* Levy (2005), la resistencia del hormigón de altas prestaciones dosificado con humo de sílice u otras adiciones podría alcanzar entre 60MPa y 120MPa, mientras que el promedio brasileño al comienzo del siglo XXI, era de 20-25MPa. Así, el autor señala que un edificio podría tener columnas con dimensiones hasta 50% menores con la misma capacidad de carga.

En el caso en estudio se ha comprobado que las columnas modificadas sufrieron reducciones de área significativas, como se muestra en la Tabla 1. Debe destacarse que en el hormigón de altas prestaciones estudiado, se utilizó una cantidad de aproximadamente 35% de adiciones como sustitución de la cantidad total de cemento.

Tabla 1. Datos obtenidos en el caso práctico estudiado sobre las columnas de hormigón de altas prestaciones del edificio *e-Tower*, con relación a las modificaciones del diseño

| | Proyecto Original | Proyecto Modificado | Reducción/aumento |
|--|-------------------|---------------------|-------------------|
| Resistencia a la compresión de las columnas estructurales f_{ck} (MPa) | 40 | 80 | 100% (aumento) |
| Dimensiones de la sección transversal de la columna (cm) | 90 x 100 | 60 x 70 | 53% (reducción) |
| Área de la sección transversal de la columna (m ²) | 0,90 | 0,42 | |

Del punto de vista del concepto de construcción sostenible, algunos parámetros importantes se lograron con este cambio de diseño: el aumento de la vida útil, la reducción del uso de recursos naturales, de los impactos ambientales, de la energía y del volumen total de hormigón en la obra (A pesar de que el consumo de cemento por metro cúbico de hormigón fuese superior al del hormigón del proyecto original, con $f_{ck} = 40\text{MPa}$).

Específicamente, sobre el aumento de la vida útil, se adoptaron algunos valores estandarizados consagrados en la bibliografía⁸ para ilustrar la magnitud del crecimiento, como se muestra en la Tabla 2, donde se puede observar un aumento de diez veces de la vida útil de proyecto.

Tabla 2. Datos obtenidos en el caso práctico estudiado sobre las columnas de hormigón de altas prestaciones del edificio *e-Tower*, con relación al crecimiento de la vida útil

| | Cubrimiento característico ⁽¹⁾ de proyecto (cm) | Constante de carbonatación adoptada ⁽²⁾ : k_{co2} (cm/año ^{1/2}) | Vida útil de proyecto estimada (años) |
|---|--|---|---------------------------------------|
| Columna estructural (90 x 100 cm) con $f_{ck} = 40\text{MPa}$ | 3,0 | 0,245 | 150 |
| Columna estructural (60 x 70 cm) con $f_{ck} = 80\text{MPa}$ | 3,0 | 0,077 | 1500 |

(1) Se consideró como cubrimiento característico de proyecto al cubrimiento mínimo admitido por la norma ABNT NBR 6118:2014.

(2) Este valor se adoptó en función de la Práctica Recomendada del IBRACON sólo con el propósito de demostrar que la vida útil de la estructura aumenta diez veces al cambiar la resistencia del hormigón en este caso particular. Debe destacarse sin embargo, que estos coeficientes fueron estimados.

⁸ El coeficiente de carbonatación se estimó con base en la literatura: *Práctica recomendada IBRACON – Comentarios Técnicos NB-1*, publicado en 2003. El modelo adoptado se basa en el mecanismo simplificado de deterioro de la estructura por carbonatación, mediante la fórmula: $e = k_{co2} \bullet \sqrt{t}$, siendo e el cubrimiento de hormigón en cm, k_{co2} la constante de carbonatación en cm/año^{1/2} y t en años (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011).

En cuanto al ahorro de recursos naturales, se encontró que hubo una reducción considerable de todos los materiales utilizados en la composición de hormigón $f_{ck} = 80\text{MPa}$, en comparación con el hormigón de 40MPa. El volumen de los agregados se redujo 70%, mientras que el cemento se redujo 20%, de acuerdo con la Tabla 3.

Tabla 3. Datos obtenidos en el caso práctico estudiado sobre las columnas de hormigón de altas prestaciones del edificio *e-Tower*, con relación a la reducción de los materiales por separado y del hormigón como un todo.

| Material | Reducción |
|-----------------|------------|
| Arena | 70% |
| Grava | 70% |
| Cemento | 20% |
| Agua | 53% |
| Hormigón | 53% |

4. CONSIDERACIONES FINALES

Con relación a los objetivos del estudio, la revisión de la literatura y el estudio de caso práctico permitieron obtener una visión general de cómo el hormigón - visto como un material - puede ser considerado atractivo desde el punto de vista de la concepción de una construcción sostenible.

Sin embargo, debe destacarse que a menudo se confunde cemento con el material hormigón. El cemento es un componente del hormigón y no se le puede analizar de forma aislada con respecto a los temas de la sostenibilidad. En la Figura 1 de este trabajo se expone claramente que el concepto de sostenibilidad se basa en tres campos fundamentales: social, económico y ambiental. Por lo tanto, cuando se usa el hormigón, parámetros tales como durabilidad y vida útil deben constituir una prioridad.

En el extranjero, principalmente en el Reino Unido, ha sido exhaustivo el programa de sostenibilidad que comprende al hormigón, a partir del análisis de los componentes que lo constituyen (cemento y agregados) hasta el material considerado como un todo. Diversos artículos de la literatura técnica sugieren iniciativas para minimizar el impacto ambiental, y tal como se ha comprobado, existen indicadores suficientes que muestran que se han alcanzado resultados positivos y significativos en los últimos 20 años. Algunos de estos indicadores han sido citados a lo largo de este trabajo.

Por último, puede considerarse que el uso de columnas de hormigón de altas prestaciones es una alternativa sostenible, porque conserva los recursos naturales, reduce el impacto ambiental, ahorra energía y aumenta el potencial de extracción de recursos naturales para otros fines. La reducción del volumen de hormigón y el considerable aumento de la vida útil - como se demuestra en este trabajo - satisfacen los principios de la construcción sostenible, incluso con un consumo de cemento por metro cúbico superior al del hormigón considerado "convencional". Por lo tanto no es correcto afirmar que cuanto mayor es el consumo de cemento por metro cúbico de hormigón, menor será el potencial de la construcción sostenible, si se considera el hormigón de alta resistencia.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2014), *Projeto de estruturas de concreto. Procedimento*. NBR 6118, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2013), *Edificações habitacionais. Desempenho*. NBR 15575, Rio de Janeiro.
- BRITISH Standards Institution. (2006), BS 8500. *Concrete. Complementary British Standard to BS EN 206-1*, BSI.
- Concrete Centre. (2005), *Civil Engineering: Sustainable solutions using concrete (TCC/05/04)*. ISBN: 1904818188. The Concrete Centre, 24p.
- Concrete Centre. (2007), *Sustainable: The environmental, social and economic sustainability credentials of concrete (TCC/05/03)*. ISBN: 1904818439. The Concrete Centre, 20p.
- Concrete Centre. (2009), *The concrete Industry: Sustainability performance report 1st Report (TCC/05/16)*. The Concrete Centre, 24p.
- Hartmann, C. & Helene, P. (2003), *HPCC in Brazilian Office Tower: High-performance colored concrete offers strength, thinner columns, more usable space, and aesthetics*. Concrete International, USA, december.
- Helene, P. (1986), *Corrosão em armaduras para concreto armado*. 1.ed. São Paulo: PINI, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Publicação IPT nº 1636. 47p.
- Helene, P. (1997), *Vida útil das estruturas de concreto*. 1997. IV Congresso Ibero-Americano de Patologia das Construções / VI Congresso de Controle da Qualidade, ANAIS, v.1, p.1-30, Porto Alegre.
- Helene, P. (2005), *Desempenho Elevado*. Entrevista fornecida à Revista TÉCNICE, Ed. nº 100. São Paulo – SP, em 13 jul. de 2005. p. 34-39.
- Instituto para o Desenvolvimento da Habitação Ecológica - Idhea. São Paulo - SP. (2014) *Apresenta informações sobre desenvolvimento sustentável e habitação ecológica*. Disponível em: <<http://www.idhea.com.br>>. Acesso em: 03 de setembro de 2014.
- São Paulo – SP. (2014), *Nove passos para a Obra Sustentável - resumo*. Disponível em: <<http://www.idhea.com.br>>. Acesso em: 03 de setembro de 2014.
- Isaia, G.; Gastaldini A. (2004), *Concreto “verde” com teores muito elevados de adições minerais: um estudo de sustentabilidade*. In: I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente construído, São Paulo, SP. Anais... CD-ROM.
- Klein, C. H. (2014), *Concreto e sustentabilidade*. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.instituto5dejulho.blogspot.com>>. Acesso em: 03 de setembro de 2014.
- Levy, S. (2005), *Sustentabilidade na construção civil: A contribuição do concreto*. In: ISAIA, G. C. Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto IBRACON. Volume 2, Capítulo 50, p. 1551-1579.
- Medeiros, M. H. F.; Andrade, J. J. O.; Helene, P. (2011), *Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto*. In: Geraldo C. Isaia (Org.). Concreto: Ciência e Tecnologia. 1 ed. São Paulo: Ibracon, v. 1, Capítulo 22, p. 773-808.
- Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. (2008), *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini. 674p.
- Salvadori, M. (2006), *Por que os edifícios ficam de pé*. São Paulo: Martins Fontes. 371p.
- United Nations - UN. USA. (2014), *The World at Six Billion*. USA, 2009. Disponível em: <<http://www.un.org>>. Acesso em: 03 de setembro de 2014.