

**RESISTENCIA QUÍMICA DE UN CONCRETO BINARIO ACTIVADO
ALCALINAMENTE BASADO EN PUZOLANA NATURAL DE ORIGEN
VOLCÁNICO**

PATRICIA ARAGÓN VÉLEZ



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI, VALLE
2018**

**RESISTENCIA QUÍMICA DE UN CONCRETO BINARIO ACTIVADO
ALCALINAMENTE BASADO EN PUZOLANA NATURAL DE ORIGEN
VOLCÁNICO**

PATRICIA ARAGÓN VÉLEZ

**Trabajo de Investigación presentado para optar por el título de Maestría en
ingeniería, área de Énfasis de Ingeniería de Materiales.**

**Directora:
RUBY MEJÍA DE GUTIÉRREZ Ph. D**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Maestría con ÉNFASIS EN INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

Dra RUBY MEJÍA DE GUTIERREZ
Directora de Trabajo de investigación

Jurado 1

Jurado 2

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Dios por darme la vida, la fuerza, el valor y la perseverancia de culminar este proyecto como una bendición más que enriquecerá mi aspecto personal y profesional.

A la Dra. Ruby Mejía de Gutiérrez, directora y guía en este proceso. Por su apoyo, consejos, enseñanza, paciencia y confianza. Mil gracias por permitirme una vez más hacer parte del grupo de investigación de materiales compuestos, por la calidad humana brindada que permitió llevarme los mejores recuerdos de esta etapa de mi vida.

A mi familia, en especial a mi madre Ana Julia Vélez por confiar en mí, por su amor incondicional, por darme el ejemplo para seguir los valores inculcados, por la continua unión y comunicación. Este nuevo logro es para ustedes.

A mi padre Leonardo Aragón que descansa en la gloria de Dios porque me apoyo al inicio de este proyecto y aún continúa guiando mis pasos.

A la Sra. Carmen Guerrero, Carolina Perea, Irvin Castro, July Manquillo y Constanza Gutiérrez por todo el apoyo recibido, por permitirme desarrollar la parte experimental de este trabajo de investigación; por brindarme su conocimiento y buen servicio de los laboratorios.

A Rafael Robayo por su dedicación y enseñanza en este proyecto, por ser una gran persona y darme ejemplo de constancia y disciplina en la academia.

A mi gran amigo y colega Daniel por su constante compañía, consejos y paciencia para poder culminar esta etapa.

A mis amigos y compañeros con quienes compartí diferentes experiencias en el aspecto personal y académico, por su amistad y alegría. Gracias a: Mónica, Silvia, Mariela, Daniela, Diana B., Lina, Johana Mejía, William, Cesar, Yimmi, Ana, Jhonathan, Alexander, Luis Alfonso, Johnsito, Don Juan y Michael.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	10
INTRODUCCIÓN	11
1. ESTADO DEL ARTE	13
1.1 GENERALIDADES	13
1.2 CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS	14
1.2.1 Propiedades del Concreto Geopolimérico (GPC) en estado fresco y endurecido.....	15
1.3 CONCRETO GEOPOLIMÉRICO BASADO EN PUZOLANAS NATURALES.....	17
1.4 PUZOLANAS.....	19
1.4.1 Pozolanas Naturales	19
1.5 CENIZAS VOLCÁNICAS	20
1.5.1 Localización de suelos de cenizas volcánicas en Colombia	20
1.6 . COMPORTAMIENTO DEL CONCRETO FRENTE A MEDIOS AGRESIVOS	22
1.6.1 Ataque Químico	22
1.6.2 Desempeño del Concreto en medio Ácido	23
1.6.3 Mecanismo de ataque por ácidos	24
1.7 DESEMPEÑO DEL CONCRETO EN ATAQUE POR SULFATOS	25
1.8 COMPORTAMIENTO DE GEOPOLÍMEROS FRENTE ATAQUES QUÍMICOS	26
1.8.1 Comportamiento de concreto geopolimérico en Medio Ácido	27
1.8.2 Comportamiento de concreto geopolimérico en sulfatos.....	30
2. OBJETIVOS.....	34
Objetivo general	34
Objetivos Específicos	34
3. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	35
3.1.1 Pozolana Natural de Origen Volcánico (PN)	35
3.1.2 Fuente de Calcio (GBFS)	37
3.1.3 Cemento Portland Concretero	38

3.1.4	Activadores Alcalinos.....	40
3.1.1	Agregados (Fino y Grueso)	40
3.2	PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES.....	41
3.3	TECNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	43
3.3.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	43
3.3.2	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) 43	
3.3.1	Microscopia electrónica de Barrido (SEM) y Análisis por Energías Dispersivas (EDS).....	43
3.4	CARACTERIZACION FISICO-MECÁNICA	43
3.4.1	Resistencia a la compresión	43
3.4.2	Densidad, absorción y porosidad.....	43
4	COMPORTAMIENTO FISICO-MECANICO DEL CONCRETO ACTIVADO ALCALINAMENTE PN/GBFS 70/30	45
4.1	Resistencia a la compresión.....	45
4.1.1	Densidad, Absorción y Porosidad del Concreto en estado Endurecido.	46
4.1.2	Succión Capilar y porosimetría de mercurio	47
5	EFFECTO DE LOS SULFATOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE UN CONCRETO BINARIO BASADO EN PUZOLANA NATURAL ACTIVADO ALCALINAMENTE.....	52
5.1	INTRODUCCIÓN.....	52
5.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
5.3	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	54
5.3.1	ABSORCIÓN Y POROSIDAD	56
5.4	ENSAYO DE EXPANSIÓN E INSPECCIÓN VISUAL DE LAS PROBETAS EXPUESTAS EN SULFATOS.....	59
5.4.1	Inspección Visual	60
5.5	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	63
5.5.1	Difracción de Rayos X	63
5.5.2	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	65
5.5.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	68
5.6	CONCLUSIONES PARCIALES.....	71
6	RESISTENCIA AL ATAQUE EN ÁCIDOS DE UN CONCRETO BINARIO BASADO EN PUZOLANA NATURAL ACTIVADO ALCALINAMENTE	72
6.1	INTRODUCCIÓN.....	72

6.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	73
6.3	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN AL ATAQUE EN ÁCIDOS.....	74
6.3.1	Cambio gravimétrico y porosidad	79
6.3.2	Inspección Visual	82
6.4	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	84
6.4.1	Difracción de rayos X.....	84
6.4.2	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	87
6.4.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	90
6.5	CONCLUSIONES PARCIALES.....	95
7	CONCLUSIONES GENERALES	96
8	BIBLIOGRAFÍA.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de producción de concreto geopolimérico	15
Figura 2. Resistencia a la compresión a los 28 días de puzolana de Taftan activada alcalinamente a diferentes relaciones agua/aglutinante y diferentes temperaturas de curado. Tomado y modificado de: Bondar, (2010a)	18
Figura 3. Distribución espacial de los volcanes (▲) y de los suelos derivados de cenizas volcánicas (área achurada) en Colombia (modificado de IGAC, 1995). Cerca del 12% del territorio nacional está cubierto por estos suelos.	21
Figura 4. Difractograma de Rayos X de Puzolana Natural Volcánica (PN)	36
Figura 5. Microscopia electrónica de barrido de la Puzolana Natural (PN) a 10µm de aumento	37
Figura 6. Difractograma de Escoria de Alto horno.	38
Figura 7. Microscopia electrónica de barrido de la Escoria de Alto Horno (GBFS) a 10µm de aumento	38
Figura 8. Distribución Tamaño de Partícula Cemento Portland Concretero	39
Figura 9. Difractograma de Cemento Concretero	39
Figura 10. Microscopia electrónica de barrido del Cemento Portland Concretero (OPC) a 10µm de aumento	40
Figura 11. Distribución granulométrica de agregado fino y grueso para la elaboración del concreto	41
Figura 12. Resistencia a la compresión desarrollada para las diferentes mezclas de Concreto.	45
Figura 13. % Porosidad y Absorción Total del Concreto en estado endurecido. ..	47
Figura 14. Curvas de Succión Capilar a 28 y 90 días de curado OPC - PN+GBFS.	49
Figura 15. Porosimetría de Mercurio para muestras de concreto OPC y PN+GBFS.	50
Figura 16. Medidor de Expansión	53
Figura 17. Resistencia a compresión (MPa) de Concretos expuestos en: a) Sulfato de Sodio Na ₂ SO ₄ y b) Sulfato de Magnesio MgSO ₄	54
Figura 18. Índice de Resistencia a la compresión de Concretos Expuestos en a) Na ₂ SO ₄ y b) MgSO ₄	56
Figura 19. % Poros y % Absorción vs Tiempo de Exposición en a) Na ₂ SO ₄ de concreto PN+GBFS; b) MgSO ₄ concreto PN+GBFS; c) Na ₂ SO ₄ de concreto OPC y d) MgSO ₄ de concreto OPC	58
Figura 20. Gráfico de Porcentaje de Expansión vs Tiempo de Exposición en a) Na ₂ SO ₄ y b) MgSO ₄	59
Figura 21. Inspección Visual de Concreto I - PN + GBFS y II - OPC después de 90, 180 y 360 días en Na ₂ SO ₄	61
Figura 22. Inspección Visual de Concreto I - PN + GBFS y II - OPC después de 90, 180 y 360 días en MgSO ₄	62

Figura 23. Difractograma de Rayos X después de 180 días de exposición en Na_2SO_4 y MgSO_4 . a) PN + GBFS y b) OPC. P: Plagioclasas, A: Anfíboles. Q: Cuarzo, G: Yeso, CH: portlandita, E: Etringita, CSH: Silicato de calcio hidratado.....	64
Figura 24. Espectro FTIR de pasta geopolimérica antes de exponer y después de 180 días en Na_2SO_4 y MgSO_4	66
Figura 25. Espectro FTIR de pasta OPC antes de exponer y después de 180 días en Na_2SO_4 y MgSO_4	67
Figura 26. Micrografía SEM y EDS de Pasta de PN + GBFS: a) Referencia; b) Na_2SO_4 ; c) MgSO_4	69
Figura 27. Micrografía SEM y EDS de Pasta de OPC: a) Referencia; b) Na_2SO_4 ; c) MgSO_4	70
Figura 28. Resistencia a Compresión de: a) Concreto PN + GBFS b) Concreto OPC, expuestos en Ácido Acético, Sulfúrico y Clorhídrico.	74
Figura 29. (%) Índice de Resistencia de Concreto PN + GBFS y OPC.....	76
Figura 30. (%) Cambio de Peso en medio ácido. a) PN+GBFS y b) OPC	80
Figura 31. % Poros permeables. a) Matriz PN+GBFS y b) Matriz OPC.....	81
Figura 32. Pasta PN+GBFS expuesta en CH_3COOH después de 180 días.	82
Figura 33. Apariencia de Concreto Expuesto en HCl después de 180 días. a) Matriz PN+GBFS; b) Matriz OPC	84
Figura 34. Difractograma de las pastas inmersas en Ácidos después de 180 días. PN + GBFS. Plagioclasas (P), Anfíboles (A) y Cuarzo (Q).	85
Figura 35. Difractograma de las pastas inmersas en Ácidos después de 180 días. OPC. Portlandita (CH); Etringita (E); Silicato de calcio hidratado (CSH); Monosulfoaluminato de Calcio hidratado (AFm); Aluminato de Calcio Hidratado (CAH); Calcita (C); Cuarzo (Q); Sal de Friedel (SF).	86
Figura 36. FTIR de PN+GBF Sin exponer y expuesta a 180 días en ácidos.	88
Figura 37. FTIR de OPC Sin exponer y expuesta a 180 días en ácidos	89
Figura 38. Micrografía SEM y EDS de pastas atacadas en CH_3COOH después de 180 días a) PN+GBFS y b) OPC.	91
Figura 39. Micrografía SEM y EDS de pastas atacadas en H_2SO_4 después de 180 días a) PN+GBFS y b) OPC.	92
Figura 40. Micrografía de pasta PN+GBFS después de 180 días. a) Sin exponer; b) Expuesta en HCl	93
Figura 41. Micrografía de pasta OPC después de 180 días. a) Sin exponer; b) Expuesta en HCl	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de mezclas de Concreto Geopolimérico	16
Tabla 2. Ácidos y sustancias dañinas para el concreto	23
Tabla 3. Composición Química de Puzolana natural	36
Tabla 4. Composición química de la escoria siderúrgica de alto horno (GBFS).....	37
Tabla 5. Composición Química del Cemento Portland	39
Tabla 6. Normas estándar para caracterización física de agregados para producción del concreto.	40
Tabla 7. Propiedades físicas de los agregados utilizados para la elaboración del Concreto	41
Tabla 8. Dosificaciones Mezclas de Concreto	42
Tabla 9. Densidad, % Volumen de Poros permeables y % Absorción de las Mezclas de Concreto	46
Tabla 10. Parámetros de Succión Capilar de Concreto OPC - PN+GBFS a 28 y 90 días de curado.	49
Tabla 11. Distribución de tamaño de Poros por medio de porosimetría de Mercurio	50
Tabla 12. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 21. – Pasta de PN + GBFS	68
Tabla 13. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 22. – Pasta de OPC	71
Tabla 14. Condiciones de Ácidos para exposición de concreto y pastas en estudio.	73
Tabla 15. Inspección Visual de concretos expuestos en Medio ácido después de 180 días.	83
Tabla 16. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 35, pasta PN+GBFS sin exponer y expuesta en HCl	93
Tabla 17. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 36, pasta OPC sin exponer y expuesta en HCl	95

INTRODUCCIÓN

El concreto es el segundo producto básico más utilizado en el mundo después del agua y se produce en volúmenes superiores a 10 mil millones de toneladas por año a nivel mundial (Provis & Bernal, 2014); en este material el cemento Portland es el componente fundamental (Hewlett, 2004), por ello el sector de la construcción es de gran impacto económico en los países. Para suplir la gran demanda de concreto se requiere un alto volumen de producción de cemento, en 2017 esta alcanzo aproximadamente 4.100 Mton a nivel mundial (Oss, 2017), lo que genera problemas ambientales significativos ya que la producción de cemento contribuye con ~ 8% de las emisiones globales de CO₂ (Scrivener, 2007; Olivier, et al., 2012). Las emisiones de CO₂ procedentes de la fabricación de cemento se deben principalmente a la descomposición térmica del carbonato de calcio para generar el silicato de calcio reactivo y las fases de aluminato, componentes fundamentales del cemento Portland y responsables de sus propiedades finales. La huella de las emisiones totales es de aproximadamente 0,8 toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de cemento Portland producido, este se atribuye, además de lo anterior a las emisiones generadas en la combustión de los combustibles fósiles (carbón) utilizados en la etapa de producción del clínker. La creciente necesidad de concreto para satisfacer las necesidades de infraestructura de los países en desarrollo, y a la par el control del impacto ambiental, exige el desarrollo y comercialización de cementantes alternativos, lo que permitirá el suministro de vivienda e infraestructura a miles de millones de personas sin generar daño excesivo a la atmósfera de la Tierra. (Provis & Bernal, 2014).

Debido a esto, la investigación en el sector de la construcción se ha orientado a desarrollar materiales ambientalmente amigables, entre los cuales se destacan los geopolímeros y en general, los materiales activados alcalinamente que han presentado un comportamiento adecuado según estudios realizados previamente, (Rodríguez, et al., 2009; Bernal, et al., 2010; Provis & Bernal, 2014; Palomo, et al., 2014; Petermann, 2012; Robayo & Mejia, 2015) y características comparables a el cemento portland convencional. Los materiales geopoliméricos parten del uso de materiales ricos en aluminosilicatos tales como ceniza volante, escoria de alto horno, metacaolín entre otros, los cuales presentan una alta reactividad en un medio alcalino para la formación del gel geopolimérico; no obstante un factor a tener en cuenta para las propiedades finales del material depende en gran medida de la composición mineralógica del material precursor y por ende si éste presenta una gran variabilidad la producción del geopolímero a mayor escala puede verse

limitada. De aquí que el uso de una puzolana natural de origen volcánico como material precursor es una alternativa a explorar puesto que su composición mineralógica presenta una mayor homogeneidad lo cual es una ventaja que permite garantizar la producción de un material de forma eficaz con el cumplimiento de los estándares necesarios para su correcto funcionamiento.

Por otra parte, aunque se considera de vital importancia el desempeño mecánico del concreto para la fabricación de elementos estructurales bajo un estándar de requerimientos mínimos, también es primordial considerar la durabilidad de este ya que a futuro pueden representar un factor costo/beneficio elevado debido a los requerimientos de mantenimiento requerido para una mayor vida útil, la cual depende en gran medida de las condiciones de uso y la agresividad del ambiente al cual será expuesto. Siendo así, se hace necesario en todo material que pretenda reemplazar total o parcialmente al concreto portland el conocimiento de sus propiedades, tanto de tipo mecánico como de durabilidad.

Este estudio hace parte de un proyecto de investigación del grupo Materiales Compuestos, en el cual se ha desarrollado un concreto binario a partir de la activación alcalina de una puzolana natural volcánica (PN) y escoria de alto horno (ES). Específicamente este trabajo de investigación tiene por objeto evaluar la resistencia al ataque químico, en presencia de sulfatos y de diferentes tipos de ácidos orgánicos e inorgánicos. Para ello, concretos activados alcalinamente basados en PN y ES en proporciones 70/30 fueron producidos y expuestos a soluciones de sulfato de sodio y de magnesio, así como a ácidos sulfúrico, acético y clorhídrico.

Además de las propiedades físico-mecánicas evaluadas se realizó un seguimiento microestructural del material utilizando las técnicas DRX y SEM-EDS a las diferentes edades de exposición en los medios. Su comportamiento fue comparado con el de un concreto convencional considerado de referencia (100% OPC) sujeto a las mismas condiciones de exposición.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 GENERALIDADES

El concreto se puede definir como una mezcla de diversos materiales tales como agregado grueso, agregado fino, agua y una matriz cementante, los cuales bajo una adecuada dosificación permiten obtener un material con buenas características para su desempeño en aplicaciones del sector de la construcción. Una de las principales materias primas para la producción del concreto a nivel mundial es el cemento portland ordinario (OPC), este material bajo la acción del agua forma una pasta que envuelve los agregados para generar cohesión en la mezcla y de esta manera conseguir excelentes propiedades mecánicas.

En los últimos años se han venido realizando investigaciones con el fin de reemplazar parcialmente el cemento portland por su alto consumo energético y demanda de recursos naturales, con base en esto se ha tomado la iniciativa de utilizar materiales provenientes de residuos industriales, los cuales pueden ser activados alcalinamente y presentan características similares o superiores que el OPC, siendo estos utilizados en mezclas de mortero o concreto. Pruebas a pequeña escala y ensayos industriales a gran escala con cementos alcalinos se remontan a la década de los años sesenta (para aplicaciones en áreas como la ingeniería hidráulica, carreteras, ingeniería civil y minería). Estas experiencias iniciales confirmaron el alto desempeño del concreto producido con estos cementos, que resultó ser particularmente eficaz en sectores específicos. (Palomo, et al., 2014).

Con los años, un número de empresas ha estado participando en la fabricación, comercialización y uso de cementos alcalinos en elementos estructurales de concreto, para una amplia gama de aplicaciones de construcción. Esta experiencia ha demostrado que el desempeño de estos concretos, en general, superan el desempeño de los concretos de cemento portland en diversas propiedades. Por ejemplo, estos materiales son excepcionalmente eficaces bajo condiciones de servicio muy severas. Además, a diferencia de los cementos tradicionales, tienen propiedades polifuncionales y pueden ser utilizados con completo éxito donde se necesita alta resistencia mecánica en combinación con un endurecimiento rápido o resistencia a la corrosión o al fuego. (Palomo, et al., 2014).

1.2 CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS

La producción de concretos activados alcalinamente ha sido un área de gran actividad de la investigación académica e industrial en las últimas décadas, estos estudios han permitido evaluar la viabilidad de la comercialización de esta tecnología. (Bernal, 2012). Las mezclas de concreto geopolimérico CG no utilizan cemento portland en su producción, aunque al igual que un concreto convencional está compuesto de agregados (fino y grueso) y una matriz aglutinante que en este caso es una pasta geopolimérica, la cual es producida por la reacción de una solución alcalina con un material precursor rico en sílice y alúmina. Los Geopolímeros se muestran como una alternativa prometedora y más ecológica que el concreto de cemento Portland. Las investigaciones se han desplazado desde el dominio de la química a aplicaciones en el campo de la ingeniería y por supuesto a la producción comercial de estos materiales. (Lloyd, 2010)

La formulación del geopolímero como se mencionó anteriormente requiere materiales precursores que se caracterizan por tener un alto contenido de aluminosilicatos y fase amorfa tales como: ceniza volante, metacaolín, escoria de alto horno siendo estos los más estudiados. Soluciones fuertemente alcalinas inducen la disolución de los iones de silicio y aluminio de los materiales precursores y forman la pasta geopolimérica, en este sentido el proceso puede considerarse de tres pasos: la disolución del compuesto puzolánico, la orientación parcial de precursores móviles y la precipitación de las partículas de la fase sólida inicial (Bondar, 2010b). Cabe resaltar que el tipo solución activadora juega un papel muy importante. Aunque la investigación es limitada con respecto a la activación de precursores naturales, los estudios se han centrado en el efecto de activantes como hidróxido de sodio o potasio combinado (o no) con silicato de sodio, donde se ha visto que el KOH suele mostrar mejores productos de reacción que NaOH. También se presentan minerales que se disuelven más fácilmente en concentraciones crecientes de álcali, en particular en el NaOH en lugar de la solución de KOH y muestran mayores resistencias a la compresión después del proceso de geopolimerización. El tamaño del ion K^+ favorece la formación de cadenas largas de oligómeros de silicatos, los cuales tienen preferencia a unirse al $Al(OH)^{-4}$, por lo tanto el uso de soluciones de KOH, tiende a formar un geopolímero de forma más rápida y da origen a resistencias a la compresión superiores en comparación de geopolímeros activados con NaOH. (Bondar, 2010b).

Cabe anotar que, la fabricación de concreto geopolimérico se lleva a cabo utilizando los métodos habituales de tecnología del concreto convencional; en la Figura 1 se representa un esquema para la obtención de un concreto geopolimérico genérico.

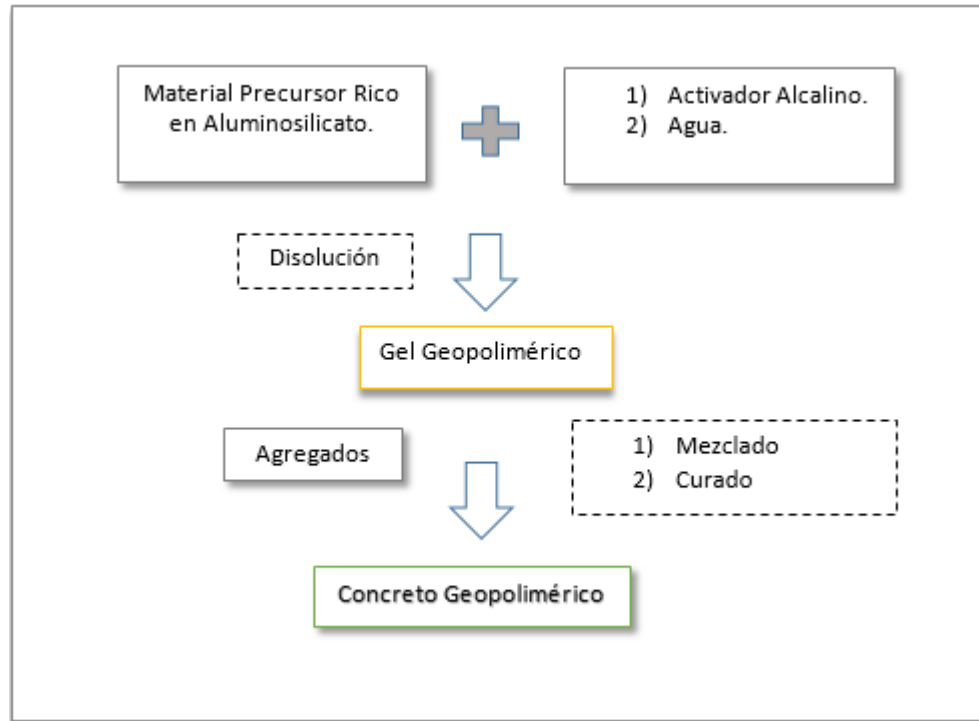


Figura 1. Esquema de producción de concreto geopolimérico

1.2.1 Propiedades del Concreto Geopolimérico (GPC) en estado fresco y endurecido.

Se han reportado diferentes estudios de concretos geopoliméricos donde se han evaluado las propiedades teniendo en cuenta factores tales como: relación líquido/sólido (expresado como agua/geopolímero sólido), tipo y proporción de activador, relación agua/ Na_2O , tiempo, temperatura de curado, entre otros. En la **Tabla 1.** se pueden observar algunos resultados obtenidos (Singh, 2015). El asentamiento o slump de las mezclas varía dependiendo de la molaridad del activador, la facilidad de trabajabilidad y la cantidad de agua adicional añadida a la mezcla (Hardjito, 2004). En el caso de los parámetros reológicos tales como tensión de fluencia y la viscosidad plástica por lo general se evalúan sobre el ensayo de asentamiento del concreto para determinar su pérdida de trabajabilidad y comportamiento de flujo. Hardjito et al (2004) en su investigación produce un GPC

basado en cenizas volantes obteniendo resistencias a la compresión que oscilan entre 30 y 80MPa, con un slump que varía desde 100 hasta 250 mm. La resistencia óptima se obtuvo para una relación líquido/sólido de 0.18 y temperatura de curado de 90°C. A medida que la relación de agua / sólido aumentó, la resistencia a la compresión de GPC disminuyó de manera análoga a la conocida relación entre la resistencia a la compresión y la relación agua-cemento para un concreto OPC. La resistencia a la compresión de GPC se mantuvo sin cambios con la edad, cuando se aplicó temperatura elevada después de 24 h de curado.

Tabla 1. *Propiedades de mezclas de Concreto Geopolimérico*

Autor	Material Precursor	Densidad (kg/m ³)	Resistencia a la Compresión (MPa)	Condiciones de curado
Hardjito et al.(2004)	Ceniza Volante	2330-2430	30-80	60-80°C por 24h
Fernández-Jiménez, et al., (2006)	Ceniza Volante	NR	29-43.5	85°C por 20h
Sofi et al (2007)	Ceniza Volante Tipo F	2147-2408	47-56.5	23°C hasta pruebas
Díaz - Loya et al (2011)	Ceniza Volante	1890-2371	10-80	60°C por 72h
Pan et al (2011)	Ceniza Volante	1876-2555	65.1-77.9	60°C por 24h

Es importante considerar también que las propiedades del concreto están influenciadas por la buena adherencia entre las partículas de los agregados y la pasta cementante y este efecto se evalúa en la zona de transición interfacial (ITZ), para lo cual se debe tener en cuenta la microestructura de la pasta endurecida. La alta porosidad de ITZ permite la penetración más fácil de agentes externos tales como cloruros, sulfatos, oxígeno, etc. en la estructura de un concreto convencional con OPC. Contrariamente a esto, la ITZ en un concreto geopolimérico ha mostrado ser más densa y micro estructuralmente menos diferente de la mayor parte de la región ligante, por lo tanto, contribuye a una mayor resistencia a la tracción indirecta, fuerza de adherencia y durabilidad de GPC. (Singh, 2015).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1. se puede destacar que el comportamiento de un concreto geopolimérico es bueno y por lo tanto puede llegar a ser un material competitivo con respecto al cemento portland. Cabe resaltar que la mayoría de los estudios realizados en CG han sido basados en el uso de ceniza volante. Sin embargo, también se han iniciado estudios de concretos geopoliméricos con otros

precursores, entre estos los correspondientes a puzolanas naturales que se mencionaran en el siguiente apartado independiente al ser el objeto propio de este trabajo de investigación.

1.3 CONCRETO GEOPOLIMÉRICO BASADO EN PUZOLANAS NATURALES

En general, se acepta que el uso de puzolanas naturales en el cemento o en mezclas de concreto resulta beneficioso en propiedades tales como bajo calor de hidratación, alta resistencia, baja permeabilidad, alta resistencia a los sulfatos, y baja actividad álcali-sílice. Además, se sabe que el uso de materiales puzolánicos en el cemento en grandes cantidades es muy importante con respecto a la sostenibilidad de la industria del concreto. Esta importancia no sólo está relacionada con la eficiencia energética y los aspectos medioambientales de la industria de cemento, sino también con el coste del ciclo de la durabilidad y la vida útil de estructuras de concreto. (Turanli, 2004). La utilización de las puzolanas naturales en los concretos geopoliméricos es un tema aún muy reciente, pero de gran interés ya que gracias a su composición química, pueden ser utilizados como materiales precursores para procesos de geopolimerización.

Bondar D. (2010) realizó un estudio donde evalúa las propiedades de ingeniería de un concreto geopolimérico (GPC) basado en una puzolana natural de Taftan Andesita (Irán) la cual es activada alcalinamente con una solución alcalina de hidróxido de potasio KOH y silicato de sodio, durante su trabajo experimental evalúa el comportamiento mecánico del concreto. Los resultados de resistencia a la compresión del GPC son comparados con una mezcla patrón de concreto OPC y en todos los casos muestra que la resistencia se incrementó con la edad. Sin embargo, las mezclas del concreto geopolimérico inicialmente presentaron resistencias más bajas en comparación con la mezcla patrón, pero estas resistencias a la compresión llegaron a ser iguales e incluso superiores que la mezcla de OPC a largo plazo. En este estudio, Bondar también evalúa el efecto de las condiciones de curado del GPC de lo cual obtiene que la mejor temperatura de curado para la puzolana Taftan activada alcalinamente es de 60°C para lograr una alta resistencia a edades tempranas, pero con un curado a 40°C en condiciones de sellado las resistencias son más altas a largas edades. En la **Figura 2** se puede observar el efecto del contenido de agua en las mezclas de concreto respecto a la resistencia a la compresión, donde demuestran que la resistencia a la compresión del GPC disminuyó a medida que la relación de agua/sólido geopolímero aumenta, dando lugar a más agua libre en el GPC lo cual conduce a una microestructura más

porosa. (Bondar, 2010a). Las tendencias de estos resultados son similares a las observadas por Hardjito et al (2004) y Barbosa et al (2000) para sus pruebas en concretos geopolímeros basados en cenizas volantes. Concuenda esta información con el desempeño de concretos portland con relaciones agua/cementante elevadas.

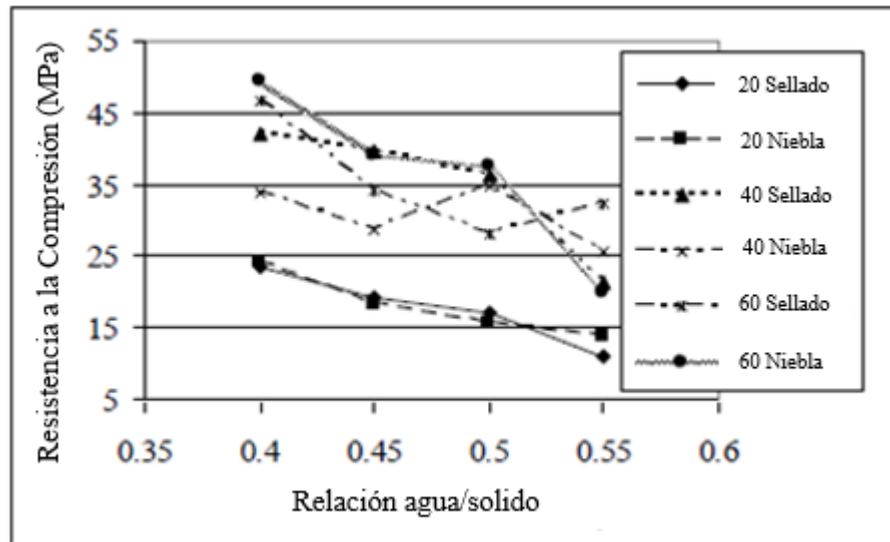


Figura 2. Resistencia a la compresión a los 28 días de puzolana de Taftan activada alcalinamente a diferente relaciones agua/aglutinante y diferentes temperaturas de curado. Tomado y modificado de: Bondar, (2010a)

Por otro lado, Moon et al. (2014), centra su investigación en las características microestructurales de geopolímeros a base de puzolana natural de origen volcánico de Arabia Saudí, y realiza la activación con hidróxido de sodio (NaOH) y una mezcla de hidróxido de sodio con silicato de sodio (NaOH/Na₂SiO₃). Durante su estudio aplica las técnicas de DRX, SEM y evalúa la resistencia a la compresión, demostrando la viabilidad de la utilización de puzolana natural como un material de construcción sostenible. Los resultados obtenidos con respecto al desarrollo de la resistencia a la compresión muestran que la resistencia mejora significativamente, usando como solución alcalina la mezcla de NaOH con silicato de sodio, obteniendo valores de 33 MPa a 28 días para la Puzolana Natural activada con NaOH y 47MPa al utilizar NaOH/NaSiO₃, estos resultados son adecuados para la mayoría de las aplicaciones estructurales. Finalmente, el autor concluye que los geopolímeros tienen la resistencia suficiente como materiales estructurales y a nivel microestructural reporta la presencia de C-S-H con estructura cristalina, así como zeolitas de hidroxialita y zeolita Y. (Moon, 2014).

1.4 PUZOLANAS

Las puzolanas han sido definidas como los materiales que carecen de propiedades cementicias y actividad hidráulica por sí solas, contienen constituyentes que se combinan con la cal a temperaturas ordinarias y en presencia de agua; dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos. Las puzolanas se pueden clasificar en dos grandes grupos: Puzolanas naturales como aquellas de origen volcánico o sedimentarias; y, puzolanas artificiales como las tratadas y obtenidas como subproductos de la fabricación industrial (Buestán, 2007). Para este estudio el principal enfoque será en puzolanas naturales de origen volcánico, debido a que estas fueron los materiales objeto de estudio.

1.4.1 Puzolanas Naturales

Las puzolanas naturales pueden ser referidas a materiales que muestran reactividad puzolánica sin ningún procesamiento. Estas pueden ser clasificadas en tres categorías: (Shi, et al., 2006)

- Vidrios Volcánicos
- Tobas volcánicas (zeolitas).
- Materiales Silíceos.

Las dos primeras categorías son puzolanas de origen mineral las cuales son productos de transformación del polvo y "cenizas" volcánicas, rocas volcánicas, donde la formación de una estructura amorfa o vítrea se produce por un enfriamiento rápido cuando el material se encuentra en estado fundido. Estos grupos incluyen principalmente a las cenizas volcánicas y piedra pómez, aunque también se encuentran la obsidiana, las tobas volcánicas y las andesitas que proceden de magmas profundos básicos que experimentan un rápido enfriamiento y que han sufrido procesos de diferenciación magmática. La disminución rápida de la presión que ocurre durante la erupción hace que los gases disueltos originalmente en el magma líquido sean liberados, como consecuencia de esto, cada partícula contiene un número de burbujas microscópicas formando conductos que forman una estructura micro porosa. El material puede ser depositado ya sea en el suelo o en el agua (Hewlett, 2004). La actividad puzolánica de las puzolanas naturales volcánicas depende de su forma física y las cantidades de material vítreo y zeolitas presentes. Existe una gran variedad de zeolitas que comúnmente se encuentran en las puzolanas naturales, de las cuales se destacan la analcima, leucita, chabazita,

phillipsita y clinoptilolita. Muchos factores, como las características del vidrio volcánico, las propiedades del agua subterránea, la temperatura y la presión, afectan el proceso de zeolitización. (Shi, et al., 2006).

Las puzolanas tipo Silíceas usualmente son formadas por la precipitación de sílice de una solución o de restos de microorganismos. Los materiales más comunes de esta categoría son tierra diatomea, rocas diatomea, opal y sílex (Shi, et al., 2006). Estas puzolanas de origen orgánico son rocas sedimentarias abundantes en sílice hidratada y se forman en yacimientos o depósitos que en su origen fueron submarinos, y se generaron por acumulación de esqueletos y caparazones silíceos de animales (infusorios radiolarios) o plantas (algas diatomeas). Pese a que las tierras diatomeas presentan actividad puzolánica, su uso en el concreto es restringido por su elevada área superficial, lo que aumenta en gran medida la demanda de agua (Taylor, 1997).

En general, las propiedades de las puzolanas naturales y en particular aquellas que las hacen especialmente aptas para su aprovechamiento en la industria del cemento, dependen fundamentalmente de su composición y de su textura, que a su vez están íntimamente relacionadas con su origen y formación.

1.5 CENIZAS VOLCÁNICAS

Las cenizas de origen volcánico son generadas a partir de la fragmentación del magma y de materiales en el cono del volcán provenientes de erupciones anteriores. La morfología y textura de las cenizas volcánicas varía desde que son emanadas hasta su deposición. Las propiedades superficiales de las partículas depositadas dependen ampliamente de la abrasión que soportan durante su transporte. Cabe resaltar que las cenizas volcánicas son convencionalmente clasificadas de acuerdo con su composición, en particular con base en el contenido de sílice.

1.5.1 Localización de suelos de cenizas volcánicas en Colombia

En un estudio realizado por Lizcano (2007) se reporta que los suelos de cenizas volcánicas representan aproximadamente el 0,84% de los suelos a nivel global y se localizan predominantemente en regiones tropicales. Los depósitos de suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia ocupan cerca del 11,6% del territorio y se localizan en regiones de importante crecimiento demográfico y económico. Estos suelos se extienden desde el Eje Cafetero (departamentos de Antioquia, Caldas, Risaralda y Quindío) en el centro del país, hasta los departamentos de

Tolima, Cauca y Nariño hacia el sur oeste del mismo. En regiones del oriente de Colombia, como Bogotá y los Llanos Orientales, se han encontrado depósitos de estos suelos, distribuidos aleatoriamente, sin que presenten un patrón definido. La Figura 3 muestra la distribución de los suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia y la ubicación de los principales volcanes.



Figura 3. Distribución espacial de los volcanes (▲) y de los suelos derivados de cenizas volcánicas (área achurada) en Colombia (modificado de IGAC, 1995). Cerca del 12% del territorio nacional está cubierto por estos suelos.

Las cenizas volcánicas son convencionalmente clasificadas de acuerdo con su composición, en particular con base en el contenido de sílice. De decreciendo en el contenido de sílice las cenizas se clasifican en riolíticas, dacíticas, andesíticas, basalto-andesíticas. La mayor parte de las cenizas que han llevado a la formación de suelos en Colombia son de tipo dacítico, ricas en feldespato, plagioclasa, vidrio volcánico, anfíboles y piroxenos y pobres en cuarzo (Lizcano, 2007). Por lo tanto, se puede considerar la ceniza volcánica como un recurso rico en alúmina y sílice el cual puede ser usado como material precursor para la producción de concreto geopolimérico

1.6. COMPORTAMIENTO DEL CONCRETO FRENTE A MEDIOS AGRESIVOS

Las estructuras de concreto generalmente están diseñadas y construidas para satisfacer un conjunto de requisitos funcionales, estructurales, de comportamiento, estabilidad y de seguridad, durante cierto periodo de tiempo, sin que se generen costos inesperados para mantenimiento y reparación. Es por tanto que el medio ambiente juega un papel de significativa importancia, por cuanto el estado del tiempo y el clima definen la condición de agresividad del entorno que rodea la superficie de una estructura de concreto. Adicionalmente, la estructura y microestructura interna del concreto definen la interacción y el comportamiento de la masa superficial e interna, frente a la agresividad del medio ambiente. (Sanchez, 2002). El comportamiento de un concreto frente a un medio agresivo dependerá de dos tipos de causas, las internas y las externas. Las causas externas pueden ser físicas, químicas o mecánicas; originadas por condiciones atmosféricas, temperaturas extremas, abrasión, acción electrolítica, ataques por líquidos y gases de origen natural o industrial. Las causas internas son: la reacción álcali-agregado, cambios de volumen debidos a diferencias entre las propiedades térmicas del agregado y de la pasta de cemento y sobre todo la permeabilidad del concreto; este factor determina en gran medida la vulnerabilidad del concreto ante los agentes externos y por ello un concreto durable debe ser relativamente impermeable. (Rivera, 2010).

1.6.1 Ataque Químico

El ataque, degradación y/o desintegración del concreto, como consecuencia de su contacto con sustancias químicas agresivas que se pueden encontrar en forma líquida, gaseosa o aun sólida, es uno de los temas más estudiados dentro de la patología del concreto y están muy ligados a la condición de exposición y sobre todo al microclima que rodea la superficie del concreto. Como mecanismos de deterioro del concreto por reacciones químicas de este ante un agente agresor, se pueden mencionar: las reacciones que provocan la descomposición y el lavado (lixiviación) de los compuestos de la pasta de cemento endurecida; las reacciones de intercambio entre el agente agresivo y la pasta de cemento endurecido que generan productos solubles e insolubles no expansivos; y las reacciones que forman nuevos productos que son expansivos. En general, las reacciones entre las sustancias agresivas y las sustancias reactivas del concreto tienen lugar tan pronto como estas se ponen en contacto. Sin embargo, dependiendo de la concentración y velocidad de transporte de las sustancias agresivas (tanto del exterior como a través del propio interior del concreto) estas reacciones pueden presentar manifestaciones

inmediatas, o daños a largo plazo. Dentro de los factores de deterioro imputables a las acciones químicas están, el ataque de ácidos, la lixiviación por aguas blandas, la carbonatación, la formación de sales expansivas (ataque de cloruros y de sulfatos), y la expansión destructiva de las reacciones álcali-agregado. (Sanchez, 2002)

1.6.2 Desempeño del Concreto en medio Ácido

El mecanismo de deterioro del concreto portland causado por ácidos generalmente es el resultado de una reacción entre estas sustancias (agente agresor) y todos los compuestos cálcicos (hidróxido de calcio, silicato cálcico hidratado y aluminato cálcico hidratado), del cemento portland hidratado, que se convierten en sales cálcicas del ácido actuante. Por ejemplo, entre los ácidos inorgánicos, el ácido clorhídrico origina cloruro cálcico, el cual es muy soluble; la acción del ácido sulfúrico produce sulfato cálcico, que se precipita como yeso; y el ácido nítrico, da como resultado nitrato de calcio, que también es muy soluble. Con los ácidos orgánicos, sucede algo similar, por ejemplo, la acción del ácido láctico produce lactatos cálcicos y el ácido acético da lugar al acetato cálcico. La Tabla 2 indica los principales ácidos inorgánicos, orgánicos y minerales que son dañinos para el concreto.

Tabla 2. Ácidos y sustancias dañinas para el concreto

Ácidos Inorgánicos y Minerales	Ácidos Orgánicos
Ácido Clorhídrico	Ácido Acético
Ácido Brómico	Ácido Fórmico
Ácido Carbónico	Ácido Láctico
Ácido de Cromo	Fenol
Ácido Fluorhídrico	Ácido Tánico
Ácido Fosfórico	Ácido Butílico
Hidrogeno Sulfurado	Ácido Úrico
Ácido Nítrico	Micro organismos
Ácido Sulfúrico	Ácido Húmico

La velocidad de la reacción de la pasta del concreto con los diferentes ácidos inorgánicos y orgánicos está determinada por la agresividad del ácido atacante; pero, la solubilidad de la cal cálcica resultante es la que determina la velocidad de degradación del concreto. Si la cal cálcica es muy soluble, ésta fluye y por lo tanto el deterioro es más rápido. (Sanchez, 2002). En general, el cemento portland no

tiene una buena resistencia a los ácidos; no obstante, puede tolerar algunos ácidos débiles, particularmente si la exposición es ocasional. El ataque ácido se produce por la acción de disoluciones con pH bajo (fuertemente ácido), (como lo son el agua de lluvia, aguas carbónicas, aguas residuales, etc.). Dado que el concreto contiene cemento portland, el pH final de la fase acuosa es muy elevado (altamente básico) lo que los hace especialmente vulnerables a los medios ácidos. (Fernandez, 2000).

Entre los factores que aceleran o agravan el ataque químico al concreto por ácidos se encuentran:

- a. Alta porosidad, la cual puede ser debida a la alta capacidad de absorción de agua, es decir elevada permeabilidad y presencia de vacíos.
- b. Grietas y separación debidas a concentración de esfuerzos o a choques térmicos.
- c. Lechadas y penetración de líquidos debidos a flujo de líquidos; empozamiento o presión hidráulica.

Entre los factores que mitigan o demoran el ataque se encuentran:

- a. Los concretos densos, logrados debido a un adecuado proporcionamiento de las mezclas; una reducción en el contenido de agua; un incremento en el contenido de material cementante; aire incorporado; adecuada consolidación; y curado efectivo.
- b. La reducción de los esfuerzos de tensión en el concreto mediante el empleo de refuerzo de tensión de diámetro adecuado y correctamente colocado; inclusión de puzolanas para controlar o suprimir la elevación de temperatura; colocación de juntas de contracción adecuadas.
- c. Un diseño estructural adecuado a fin de minimizar las áreas de contacto y/o turbulencia; así como colocación de membranas y sistemas de barreras de protección para reducir la penetración.

1.6.3 Mecanismo de ataque por ácidos

Siendo el concreto químicamente básico, con un pH del orden de 13, puede ser atacado por medios ácidos, con pH menor de 7, los cuales reaccionan con el hidróxido de calcio de la pasta produciéndose compuestos de calcio solubles en agua tal como se mencionó anteriormente. Igualmente, el ataque puede producirse sobre los agregados calizos o dolomíticos, cuando se emplean éstos.

En presencia de soluciones fuertes tales como ácido sulfúrico, nítrico, sulfuroso, fluorhídrico y clorhídrico, aunque el ataque sea prolongado en cualquiera de estos,

no necesariamente ocurre a la misma velocidad. Un pH de 5.5 a 6.0 puede considerarse como el límite máximo de tolerancia de un concreto de excelente calidad en contacto con alguno de los ácidos mencionados. Sin embargo, se debe recordar que los valores del pH no son el único criterio para definir la agresividad de los ácidos.

El ácido ataca al concreto disolviendo los productos de hidratación del cemento o a través de reacciones químicas ácido-base. El hidróxido de calcio, el producto de reacción que se disuelve más rápidamente, es atacado aún por las concentraciones suaves o bajas de soluciones de ácido. Los ácidos más fuertes y más concentrados atacan inclusive los silicatos de calcio hidratados. En el caso del ataque por ácido sulfúrico, el deterioro resultante es más rápido o mayor, dado que el sulfato de calcio resultante de la reacción también ataca al concreto, debido a su carácter fuertemente expansivo. Sin embargo, a medida que el concreto se deteriora, especialmente cuando los productos de la reacción son solubles, se reanuda el ataque. (Rivva, 2006)

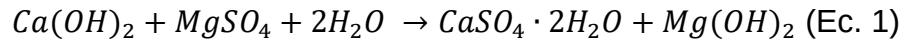
1.7 DESEMPEÑO DEL CONCRETO EN ATAQUE POR SULFATOS

El ataque por sulfatos es un aspecto importante a considerar para la durabilidad y capacidad de servicio del concreto. Este fenómeno se debe a la interacción entre los minerales de la pasta de cemento hidratado y los iones de sulfato en las aguas o directamente en el terreno y cuya consecuencia es la expansión, agrietamiento, pérdida de masa o desintegración. (Mejia, 1999).

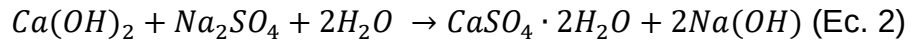
Algunos sulfatos de sodio, potasio, calcio y magnesio que están naturalmente en el suelo o disueltos en el agua freática o en la atmósfera pueden acumularse sobre la superficie del concreto incrementando su concentración y por lo tanto el riesgo del deterioro. Los mecanismos que intervienen en el ataque del concreto por sulfatos se pueden expresar en las siguientes dos reacciones químicas:

- Combinación de los sulfatos con hidróxido de calcio (cal libre), que forman sulfato de calcio (yeso) (Sanchez, 2002).
Sulfatos como el magnésico, después de un ataque prolongado sobre el hidróxido de calcio (portlandita) y los silicatos de calcio hidratados dan lugar a yeso, con la consecuente pérdida de cohesión y de resistencia. Según la concentración de sulfato de magnesio presente en el medio agresivo la corrosión puede ser de tipo selenitosa, magnésico-selenitosa o magnésica, únicamente (Ec. 1). La cristalización del yeso en los poros genera un

aumento de volumen del 18% aproximadamente y la presencia del hidróxido de magnesio un aumento del 20%.

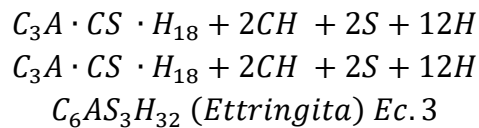


En presencia de sulfato de sodio se tiene (Ec. 2):



En cuyo caso la formación de hidróxido de sodio contribuye a mantener el pH alcalino necesario de la pasta (Mejia, 1999).

- Combinación de yeso con aluminato de calcio hidratado para formar sulfoaluminato de calcio (ettringita). (Sanchez, 2002). (Ec. 3):



Estas dos reacciones tienen como resultado un aumento del volumen sólido (en aproximadamente un 18%) y a la segunda se le atribuyen la mayoría de las expansiones, rupturas y ablandamiento del concreto causadas por soluciones de sulfato. Entre los factores que más contribuyen con la acción expansiva de los sulfatos, se encuentran los siguientes:

- a) Las condiciones de exposición del concreto.
- b) La presencia de humedad
- c) La permeabilidad del concreto, que influye en la velocidad de transporte de los iones sulfato.
- d) La composición del concreto, principalmente el tipo y cantidad de cemento (Contenido de C_3A).

1.8 COMPORTAMIENTO DE GEOPOLÍMEROS FRENTE ATAQUES QUÍMICOS

El concreto geopolimérico tiene una excelente resistencia al ataque químico y muestra ser prometedor en el uso de entornos agresivos donde la durabilidad del Concreto OPC puede ser motivo de preocupación. Esto es particularmente aplicable

en ambientes marinos agresivos, ambientes con presencia de dióxido de carbono elevado o suelos ricos en sulfatos. (Lloyd, 2010). La investigación muestra que los materiales geopoliméricos pueden soportar fácilmente meses de inmersión en una variedad de elementos agresivos sin experimentar ningún tipo de deterioro y/o alteraciones de la superficie. La alta alcalinidad cuenta con un mayor grado de reacción y mantiene una densidad de la matriz que tiende a prohibir la permeación de elementos corrosivos en los cementos geopolímeros. (Petermann, 2012).

Una investigación realizada por Garcia-Lodeiro, et al., (2007) determinó que los cementos activados alcalinamente son inherentemente resistentes al ataque químico y efectos térmicos debido a su reducida porosidad y las características de conductividad térmica. Muchos de los problemas de durabilidad asociados al cemento portland surgen de su contenido de calcio en las fases principales. Es el bajo contenido de calcio que se encuentra dentro de los materiales tipo geopolímeros lo cual le impide experimentar estos efectos negativos. Aunque los materiales geopoliméricos poseen un mayor nivel de durabilidad que las mezclas basadas en cemento Portland, cuando son inmersos en diferentes medios agresivos tales como soluciones acidas, sulfatadas o agua de mar, su desempeño puede verse afectado de una forma reducida. (Fernandez-Jimenez, et al., 2007).

Es por tanto que evaluar el comportamiento de un concreto geopolimérico en diferentes aplicaciones resulta ser interesante para comprender el comportamiento y estimar su tiempo de vida útil bajo condiciones agresivas y más aún con el fin de promulgar su desempeño y potenciales especificaciones para la apertura de mercado a estos nuevos productos.

1.8.1 Comportamiento de concreto geopolimérico en Medio Ácido

Se han realizado diferentes estudios en pastas y morteros activados alcalinamente para medios ácidos. Bakharev, (2005) realiza un estudio de durabilidad de una pasta geopolimérica basada en cenizas volantes en soluciones al 5% de ácido acético ($\text{pH} = 2,4$) y sulfúrico ($\text{pH} = 0,8$), y evalúa la evolución del peso, resistencia a la compresión, y el tipo de productos de degradación por medio de las técnicas DRX espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y los cambios microestructurales utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Reporta el autor que el desempeño de los materiales geopolímeros cuando son expuestos a soluciones de ácido fue superior que el de la pasta de referencia (OPC). Sin embargo, se observó una degradación significativa de la resistencia en algunos materiales geopolímeros activados con silicato de sodio y con una mezcla de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, este lo relaciona a la despolimerización de las cadenas de

aluminosilicato en medios ácidos y la formación de zeolitas, que condujeron a una pérdida significativa de la resistencia. El autor observa que el mejor desempeño se dio en el material geopolimérico activado con NaOH y curado a una temperatura superior, lo cual atribuyó a una estructura geopolimérica más estable en el material. (Bakharev, 2005)

Fernández - Jiménez, et al., (2006) evalúan la durabilidad en morteros basados en ceniza volante activadas alcalinamente con NaOH y NaOH/Na₂SiO₃ en diferentes medios agresivos, los autores realizan un ataque en ácido clorhídrico (0.1N) y observan disminución en la resistencia a la compresión, sin embargo los morteros de ceniza volante activados con solución de NaOH/ Na₂SiO₃ muestran tan solo una pérdida de aproximadamente un 23-25%, mientras que los morteros de OPC pierden casi el doble de resistencia (47%). La disminución de la resistencia estuvo directamente relacionada con la disminución en la masa de las muestras; la pérdida de peso a 90 días para los morteros fabricados con ceniza volante y solución de NaOH llegó a 2,5% en comparación con el 4,2% de las cenizas volantes activadas con NaOH/ Na₂SiO₃ y en el caso de los morteros de OPC fue del 9,8%.

Adicionalmente, *Thokchom et al.* (2009) realizó un estudio experimental para evaluar la resistencia a los ácidos de probetas de mortero a base de ceniza volante activada con NaOH y Na₂SiO₃. Los autores utilizan H₂SO₄ y HNO₃ en solución al 10%, las muestras son inmersas durante 24 semanas, en este estudio la resistencia a los ácidos se evaluó en términos del cambio de masa, la resistencia a la compresión, alcalinidad residual y observación visual. En la inspección visual no se presentó ningún cambio en el color ni en la apariencia física de las muestras. Con respecto a la variación de la masa se presentó un cambio entre (0,81-1,64%) en H₂SO₄ y (0,21 a 1,42%) en HNO₃, pero en las primeras 12 semanas de inmersión en ambas soluciones las muestras perdieron su alcalinidad. Adicionalmente se observó una pérdida en la resistencia del 44-71% en H₂SO₄ y 40-70% en HNO₃. Finalmente concluyeron que las muestras de mortero activados con NaOH y Na₂SiO₃ eran altamente resistentes al H₂SO₄ y HNO₃. (Thokchom, 2009).

Específicamente en el área de concretos activados alcalinamente se han realizado diferentes estudios en medios ácidos, Bakharev, et al., (2003) realizó investigaciones en concretos con escoria (ASS) álcali-activado en una solución de ácido acético. Visualmente las muestras de AAS no presentaron cambios, pero si un pequeño aumento en la masa; a diferencia de las muestras de OPC, que tenían deposiciones blancas en la superficie, debido al ablandamiento del concreto y un aumento significativo en la masa. Con respecto a la resistencia a la compresión se observó una reducción del 33% en las mezclas de ASS y 47% en las muestras de

OPC después de estar inmersas en la solución de ácido durante 12 meses. Los autores concluyeron que este concreto poseía una alta resistencia en comparación al OPC. (Bakharev, et al., 2003) .

Song, et al., (2005) también evalúa la durabilidad de concretos geopoliméricos basados en cenizas volantes expuestos a una solución de ácido sulfúrico al 10% durante 8 semanas. En este estudio se elaboraron dos concretos geopoliméricos, el primero fue curado a una temperatura de 70°C por 12 horas y el otro fue curado a 23°C por 24 horas. Inicialmente se evaluó la resistencia a la compresión a los 28 días de curado, en muestras cúbicas de 50 mm, y obtuvo valores entre 53MPa y 62MPa. Después de la inmersión en el ácido los resultados confirmaron que el concreto geopolimérico fue altamente resistente al ataque por ácido sulfúrico ya que presentó una pérdida de masa muy baja en comparación con el concreto OPC, por debajo del 3%. Por otra parte, los especímenes del concreto geopolimérico al final del ensayo estaban estructuralmente intactos y todavía tenían la capacidad de soportar carga a pesar de que toda la sección había sido neutralizada por el ácido sulfúrico. (Song, et al., 2005)

Por otra parte, *Malviya & Goliya*, (2014) al evaluar un concreto basado en ceniza volante activado con NaOH y Na₂SiO₃ en presencia de ácido sulfúrico y fosfórico al 5%, reportan que las probetas de concreto de OPC experimentaron una pérdida de masa de 1,15% y 3,4% mayor que las probetas de concreto activado alcalinamente en solución de H₂SO₄ durante 30 y 60 días respectivamente. Adicionalmente la pérdida de la resistencia del OPC estuvo entre 4,51% y 2,74% superior que las muestras de concreto activadas. Para el caso de inmersión de las muestras en solución de H₃PO₄ los resultados indicaron que las probetas de OPC perdieron 0,71% y el 1,97% más de peso que las probetas activadas y también presentaron pérdida de resistencia a la compresión del 5,22% y el 1,36% mayor que las probetas de concreto activado para edades 30 y 60 días. De acuerdo a este estudio los autores concluyeron que el concreto geopolimérico presento un mejor comportamiento de durabilidad en medio ácido comparado con el concreto OPC. (Malviya & Goliya, 2014)

Ariffin, et al., (2013) realizan una investigación sobre la durabilidad de un concreto geopolimérico utilizando una mezcla binaria de ceniza volante de carbón pulverizado (PFA) y ceniza de aceite de palma (POFA), activada con solución de (NaOH/ Na₂SiO₃), las cuales fueron expuestas en solución al 2% de ácido sulfúrico durante 18 meses. En el estudio, al igual que Bakharev (2005) utilizaron las técnicas de análisis para evaluar la pérdida de masa, resistencia a la compresión, productos de degradación y cambios microestructurales. En general se encontró que el

desempeño del concreto geopolimérico en solución de ácido sulfúrico al 2% fue superior que el concreto OPC, lo cual se atribuye a una estructura polimérica de aluminosilicato reticulado más estable. El aspecto visual de las probetas después de 18 meses de exposición no mostró un cambio significativo en el concreto geopolimérico, aunque su superficie se volvió un poco más suave. La pérdida de masa para el concreto geopolimérico fue del 8%, considerablemente menor que la pérdida de masa del concreto OPC que mostró una pérdida del 20% después de 18 meses de exposición en ácido sulfúrico. Con respecto a la resistencia de compresión se obtuvo una pérdida del 35% en el concreto geopolimérico después de 18 meses de exposición, lo que se lo atribuye a la rotura de las cadenas de aluminosilicato causado por el ataque de ácido sulfúrico, en contraste con el concreto de OPC donde la pérdida de resistencia fue del 68%. Finalmente los autores concluyeron que los resultados obtenidos llevan a un fuerte indicio de que el factor clave que determina la velocidad y los efectos de los procesos comúnmente descritos como 'ataque sulfúrico' en el concreto es la naturaleza del gel aglutinante, un gel rico en Ca tales como C-S-H del OPC podría tener efectos negativos en el material, mientras que los sistemas de gel N-A-S-H en la misma concentración parecen tener poco o ningún efecto sobre la estructura del material. (Ariffin, et al., 2013).

Algunos autores han expresado que en medios muy ácidos se genera una desaluminación en los cementos álcali-activados, lo cual conlleva a la pérdida de masa y una disminución en la resistencia mecánica; sin embargo como se ha podido observar en los diferentes estudios en concretos activados alcalinamente, en general, presentan una pérdida de resistencia menor en comparación con el concreto OPC. (Petermann, 2012).

Se resalta de esta búsqueda bibliográfica que a la fecha no existen reportes de durabilidad en presencia de ácidos en concretos activados alcalinamente basados en puzolanas volcánicas lo cual genera un aporte al realizar este tipo de investigación para el desarrollo de un concreto binario activado alcalinamente basado en puzolana natural de origen volcánico.

1.8.2 Comportamiento de concreto geopolimérico en sulfatos

De acuerdo a la recopilación de diferentes estudios realizados se ha encontrado que los productos de la reacción de la geopolimerización son diferentes a los productos de hidratación del cemento convencional, es por ello que los productos de reacción como los aluminosilicatos alcalinos hidratados (N-A-S-H), obtenidos en sistemas libres de calcio, o los obtenidos de sistemas ricos en Ca como son el C-S-

H (silicato cálcico hidratado) y C-A-S-H (aluminosilicatos cálcicos hidratados) no son susceptibles al ataque por sulfatos. (Bondar, 2010b; Petermann, 2012).

Puertas, et al., (2002) realizó una investigación en morteros basado en escoria y ceniza volante activados alcalinamente con NaOH y Silicato de sodio, y evaluó la estabilidad química en medio sulfatado, en este estudio se realiza una caracterización mineralógica y microestructural a diferentes edades utilizando técnicas de DRX, SEM y porosimetría de mercurio. Los autores reportaron una elevada durabilidad de los cementos activados frente a sulfatos y agua de mar, sin embargo, los morteros basados con escoria y activados con NaOH fueron los más susceptibles al ataque por esos medios, ya que presentaron formación de productos expansivos como el yeso y la etringita, aunque en proporciones muy bajas. (Puertas, et al., 2002).

Chotetanorm, et al., (2013) también estudia la resistencia de un mortero geopolimérico de alto contenido de calcio fabricado con cenizas de lignito (BA) en presencia de sulfato. En el estudio los autores manejan tres tamaños de partícula diferentes (16, 25, y 32 μm) del material precursor, activándolo con una solución de silicato de sodio e hidróxido de sodio y obtienen resistencias relativamente altas con valores de 40,0 a 54,5 MPa para el mortero geopolimérico, además se encontró que con un tamaño de partícula fina tanto la resistencia mecánica como la resistencia al ataque por sulfato mejora significativamente. La resistencia al ataque por sulfato del mortero geopolimérico fue excelente, ya que presentó una expansión baja, después de estar inmersos en la solución de sulfato de sodio al 10% durante 360 días; los autores consideran que el cambio de expansión está relacionado con la formación de etringita y yeso, también consideraron que este desempeño se atribuye al alto grado de reacción de la ceniza de lignito con un tamaño fino, lo cual da lugar a una baja cantidad de poros en comparación con los de la ceniza de lignito gruesa. (Chotetanorm, et al., 2013)

Recientemente en la misma línea de investigación de morteros activados alcalinamente basados con escoria, Komljenovic, et al., (2013) realiza un trabajo para analizar el efecto del ataque por sulfatos externo en una solución de Na_2SO_4 al 5%, teniendo en cuenta las propiedades mecánicas y microestructurales de la escoria activada alcalinamente (AAS), adicionalmente comparan su desempeño con un cemento resistente a sulfatos (CEM II / A-S 42.5N) tomado como referencia. Los resultados experimentales mostraron que el AAS presenta una resistencia significativamente alta; las muestras inicialmente fueron curadas a una edad de 28 días, posteriormente fueron sometidas en medio de sulfato de sodio y evaluadas a los 30, 60 y 90 días. A los 30 días de ataque por sulfato, la resistencia a la

compresión de CEM II y ASS aumentaron ligeramente, posteriormente a los 60 días el CEM II presentó una disminución, sin embargo, la resistencia relativa del AAS se mantuvo; por último, a la edad de 90 días la resistencia al ataque del CEM II se redujo aún más, mientras que la resistencia del AAS aumentó ligeramente. Finalmente concluyen del estudio que el ASS no presentó una alteración estructural significativa y atribuyen la elevada resistencia al ataque por sulfato de AAS a la ausencia de portlandita (Komljenovic, et al., 2013).

Bakharev, et al., (2001) estudia la durabilidad de un concreto a base de escoria activado alcalinamente expuesto en sulfatos de magnesio (MgSO_4) y sodio (Na_2SO_4) al 5% en solución. Los principales parámetros estudiados fueron la evolución de la resistencia a la compresión, los productos de degradación y los cambios microestructurales. Los experimentos se realizaron por un periodo de 12 meses. En la inspección visual confirman que las muestras de concreto activadas alcalinamente con escoria (ASS) en sulfato de sodio no presentaron un deterioro significativo, sin embargo, las mismas muestras expuestas en MgSO_4 presentaron expansión y agrietamiento. Para el caso del concreto de OPC la exposición en ambas soluciones de sulfato muestra expansión y agrietamiento. Adicionalmente las resistencias se reducen un 17% en el ASS expuesto en Na_2SO_4 y hasta un 25% en el concreto de OPC. Después del mismo periodo de exposición en solución de MgSO_4 , la disminución de resistencia a la compresión fue más sustancial, hasta el 37% en el concreto de OPC y el 23% para el concreto a base de escoria activado alcalinamente. Los principales productos de degradación que se presentaron para el concreto de OPC fueron etringita y yeso; y para el caso del concreto ASS se presentó yeso. Las muestras de OPC a lo largo del ensayo tuvieron una expansión significativa, y se observó la presencia de grietas, y la delaminación del concreto, mientras que las muestras de AAS no se expandieron, pero se agrietaron en la prueba. También durante el experimento los autores encontraron que en la solución de sulfato de sodio la resistencia del concreto AAS se incrementó levemente y atribuyen esto a que aun en este medio la reacción de activación continúa. (Bakharev, et al., 2001).

Walloh & Rangan, (2006) también realizan un estudio para evaluar un concreto geopolimérico de cenizas volantes con bajo contenido de calcio activado con Silicato de sodio e hidróxido de Sodio, el concreto se somete a ataque por sulfato de sodio en solución (Na_2SO_4) al 5%. Los autores observan que después de estar expuestas las probetas por un periodo de 1 año, visualmente no se presentaron cambios significativos, ni algún tipo de señal de erosión o agrietamiento, adicionalmente el cambio longitudinal fue extremadamente pequeño, menor a 0,0015%. Con respecto

a la variación de masa de las muestras se presentó un incremento del 1.5% y finalmente los cambios de la resistencia a la compresión tampoco fueron significativos; por lo tanto, concluyen que el concreto geopolimérico basado en ceniza volante de bajo calcio tiene un excelente comportamiento frente al ataque por sulfatos. (Wallah & Rangan, 2006). Similares resultados exponen *Malviya & Goliya, (2014)* en un concreto álcali activado con ceniza volante en sulfato de sodio y magnesio en solución al 5%.

Bondar et al., (2014) reporta que el uso de la mayoría de las puzolanas naturales mejora la resistencia al ataque por sulfatos de las mezclas con aglutinantes geopoliméricos activados alcalinamente, en comparación al concreto OPC. La explicación más simple de esto es la falta de C_3A , normalmente presente en el OPC. En el concreto geopolimérico los aluminatos presentes son más estables y resistentes a las soluciones de sulfato. Adicionalmente, en comparación con el concreto de OPC, la presencia de calcio en las puzolanas naturales es mucho menor para contribuir a la precipitación de yeso. Cabe resaltar que el tipo de activador y las condiciones de curado pueden afectar la resistencia al ataque por sulfato de la mezcla de concreto álcali activado con puzolanas. (Bondar, et al., 2014). En su investigación, Bondar, et al., (2014) evalúa el cambio de la resistencia, expansión y la absorción capilar de las muestras. Como resultado obtuvieron que el porcentaje de absorción del concreto activado alcalinamente con puzolana natural (AANP) después de la exposición en una solución de sulfato es mayor que 5,1% pero inferior al 7% del peso. Con respecto a la expansión máxima que se registró para el concreto AANP fue de 0,074% después de 6 meses de inmersión en solución de sulfato, finalmente obtienen una pérdida de la resistencia a la compresión máxima de 19,5% después de dos años de inmersión en el concreto de AANP en presencia de sulfato. Cabe anotar que a la fecha este es el único reporte relacionado a puzolanas naturales volcánicas activadas alcalinamente expuestas a medios sulfatados.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

- Estudiar las propiedades de resistencia química de un concreto binario activado alcalinamente, basado en una puzolana natural de origen volcánico y escoria siderúrgica de alto horno, en proporción 70/30, frente a medios ácidos y presencia de sulfatos.

Objetivos Específicos

- Evaluar el comportamiento a diferentes edades de inmersión del concreto binario activado alcalinamente expuesto en medios ácidos, tales como ácido sulfúrico, acético y clorhídrico
- Evaluar el comportamiento a diferentes edades de inmersión del concreto binario activado alcalinamente expuesto a sulfato de sodio y sulfato de magnesio.
- Caracterizar los productos formados en las reacciones de degradación en los dos medios evaluados por medio de técnicas de DRX, FTIR y SEM.
- Comparar los anteriores resultados con los obtenidos a las mismas condiciones de exposición para un concreto de referencia producido utilizando OPC como cementante.

3. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para el desarrollo de este trabajo, se utilizaron como materias primas las disponibles en el proyecto de PUZOGEOH: puzolana natural de origen volcánico suministrada por Argos S.A, escoria siderúrgica de alto horno procedente de la empresa Acerías paz del Rio S.A, agregado grueso, agregado fino, y como activadores alcalinos silicato e hidróxido de sodio. Como material de comparación se usó cemento portland para producir un concreto patrón con similares especificaciones. La caracterización de estas materias primas se llevó a cabo de acuerdo a las normas técnicas colombianas (NTC) y normas internacionales (ASTM).

Cabe resaltar que para la completa caracterización de las materias primas cementantes se utilizaron técnicas de caracterización tales como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/EDX), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y granulometría Laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments para determinar el tamaño medio de partícula.

3.1 MATERIAS PRIMAS

3.1.1 Puzolana Natural de Origen Volcánico (PN)

Para esta investigación se utilizó como material precursor una puzolana natural de origen volcánico con una densidad de $2,78 \text{ g/cm}^3$ cuya composición química determinada por fluorescencia de Rayos X, se presenta en la **Tabla 3**. De acuerdo con esta composición se puede destacar que este material tiene un alto contenido de SiO_2 y Al_2O_3 y su relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es 6,79 (Robayo & Mejía, 2015). Con el propósito de incrementar su grado de reactividad, el material fue sometido a un proceso de molienda inicialmente en un molino de martillos y posteriormente en un molino de bolas durante 120 minutos, al final de este proceso se obtuvo un tamaño medio de partícula de $20,63 \mu\text{m}$.

En la **Figura 4** se observa el difractograma de la puzolana natural el cual muestra que es un material de alta cristalinidad. De acuerdo con estudios previos realizados en marco del proyecto de PUZOGEOH, se obtuvo que el porcentaje de cristalinidad de este material era del 69%. Los principales compuestos encontrados en el Difractograma para la puzolana natural fueron Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Cuarzo (SiO_2) y algunas trazas de Magnesiohorblenda [$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{3+0.25}(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$]. Los dos primeros compuestos pertenecen a

la familia de las Plagioclasas, y las trazas de Magnesiohorblenda corresponden a la familia de los Anfíboles los cuales son característicos de puzolanas de origen natural.

Tabla 3. Composición Química de Puzolana natural

Compuesto	Porcentaje en Peso
SiO ₂	61,995
Al ₂ O ₃	15,521
CaO	5,189
MgO	2,493
Na ₂ O	4,066
Fe ₂ O ₃	7,328
K ₂ O	1,591
TiO ₂	0,774
S	0,026
P.F	0,480

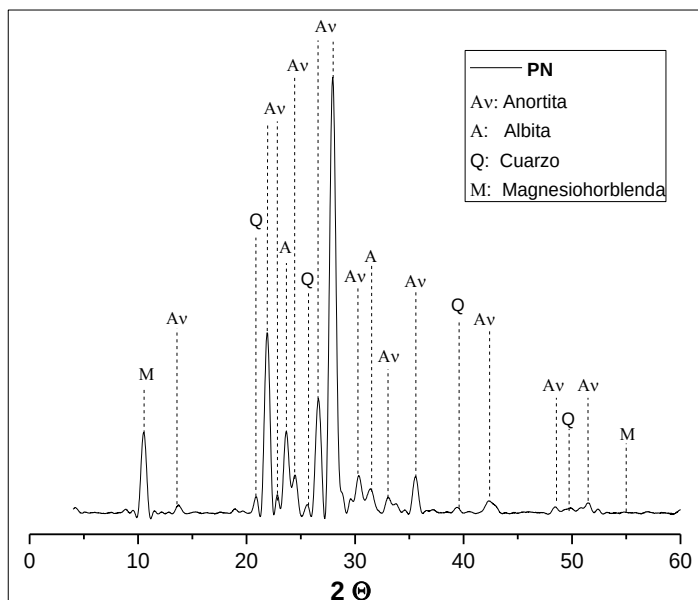


Figura 4. Difractograma de Rayos X de Puzolana Natural Volcánica (PN)

En la **Figura 5** se observa la micrografía de la puzolana natural (PN), donde se puede apreciar que las partículas poseen una superficie suave y porosa, por lo cual se espera que los procesos de activación tengan un buen desarrollo a través del tiempo.

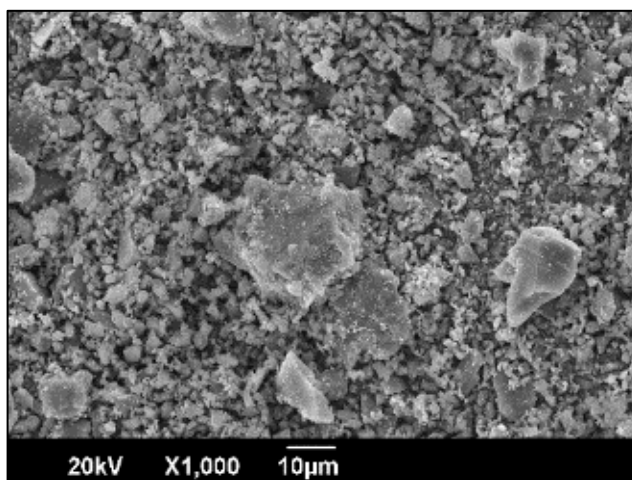


Figura 5. Microscopia electrónica de barrido de la Puzolana Natural (PN) a 10μm de aumento

3.1.2 Fuente de Calcio (GBFS)

Para generar la activación alcalina del concreto se empleó como fuente de calcio una escoria siderúrgica de alto horno (GBFS) colombiana proveniente de Acería paz del Rio, cuya composición se resume en la **Tabla 4**. Este material presenta un tamaño medio de partícula de 26.44 μm.

Tabla 4. Composición química de la escoria siderúrgica de alto horno (GBFS)

Compuesto	Porcentaje en Peso
CaO	40,304
SiO ₂	37,742
Al ₂ O ₃	15,687
Fe ₂ O ₃	1,850
MnO	1,613
MgO	1,302
TiO ₂	0,500
Na ₂ O	0,203
K ₂ O	0,400
P ₂ O ₅	0,190
S	0,097
Sr	0,066

En la **Figura 6** se puede observar el difractograma de la escoria, en este se aprecia un halo ubicado en la región de $2\theta = 26^\circ$ y 34° el cual es representativo de una fase amorfa. Las fases cristalinas encontradas fueron calcita (CaCO_3) y gellenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). En la **Figura 7** se observa la micrografía de la GBFS, aquí se

evidencia que el tamaño de partícula es mayor comparado con la puzolana natural, adicionalmente presentan una morfología de tipo angular.

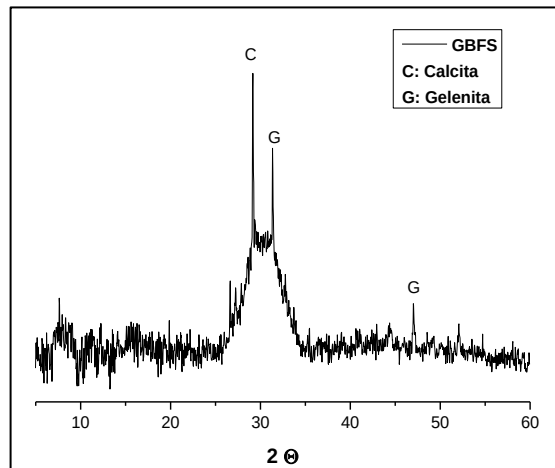


Figura 6. Difractograma de Escoria de Alto horno.

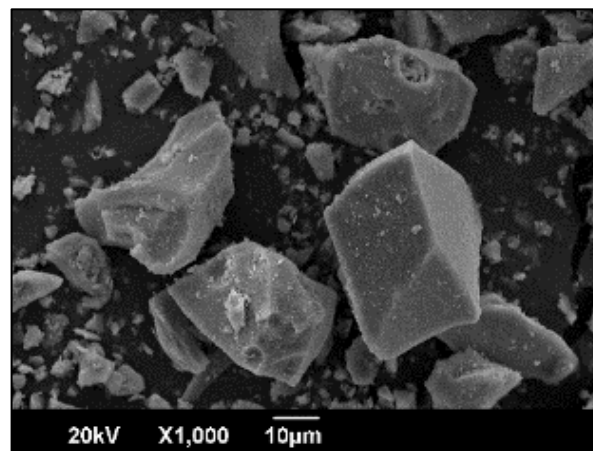


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido de la Escoria de Alto Horno (BGFS) a 10µm de aumento

3.1.3 Cemento Portland Concretero

Se empleó como cementante de comparación cemento portland concretero para la elaboración del concreto control. La composición química del cemento es listada en la **Tabla 5**. En la **Figura 8** se puede observar la distribución granulométrica. En la **Figura 9** se puede apreciar el difractograma de este material, en este se identifican las principales fases las cuales son: alita (Ca_3SiO_5), belita (Ca_2SiO_4), brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al}; \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$), grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3). De acuerdo a este análisis la fase con mayor presencia es la alita.

Tabla 5. Composición Química del Cemento Portland

Compuesto	Porcentaje en Peso
SiO ₂	17,990
Al ₂ O ₃	3,880
CaO	62,280
MgO	1,710
SO ₃	4,030
Fe ₂ O ₃	4,760
Na ₂ O	0,230
P ₂ O ₃	0,150
K ₂ O	0,32
TiO ₂	0,27
P.F	4,140

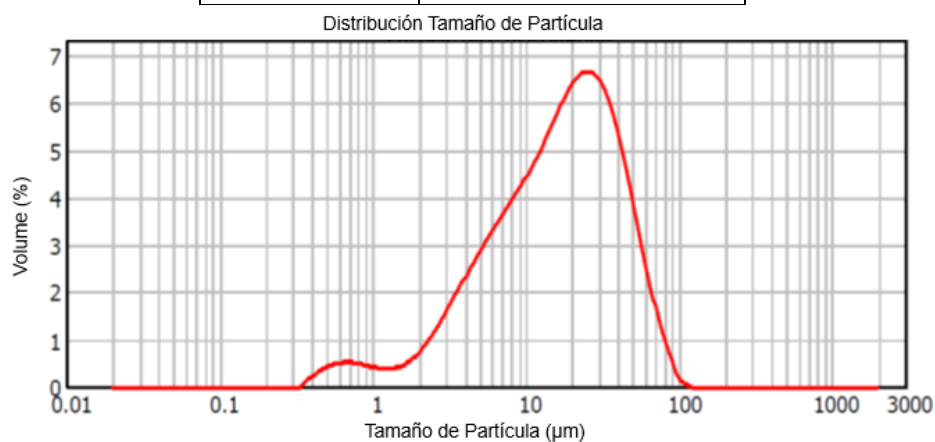


Figura 8. Distribución Tamaño de Partícula Cemento Portland Concretero

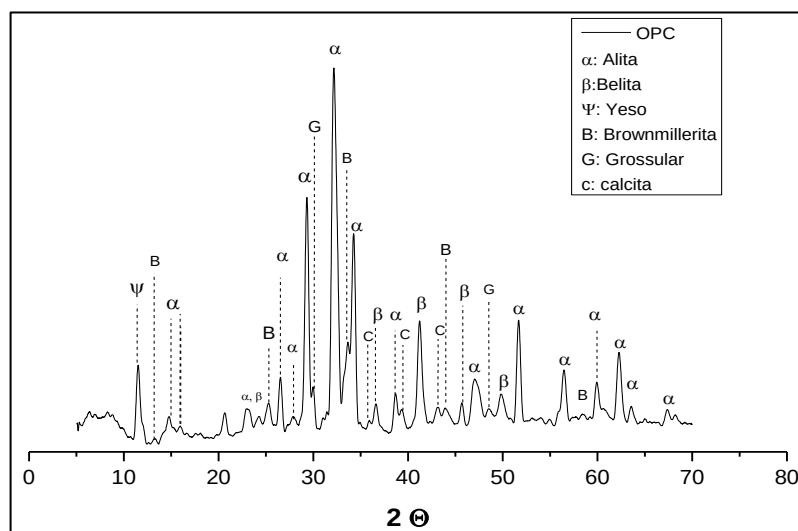


Figura 9. Difractograma de Cemento Concretero

En la **Figura 10** se observa el SEM del cemento portland concretero, en este se puede apreciar una superficie porosa y con forma irregular, de acuerdo con la granulometría laser realizada se obtuvo un tamaño medio de partícula de 21,65 μm .

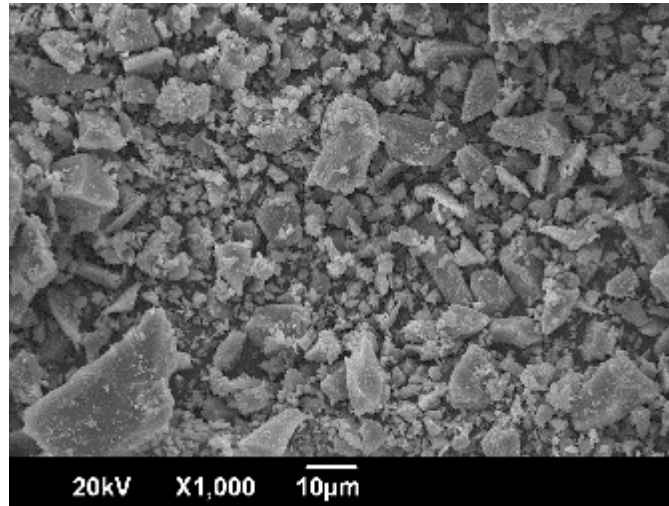


Figura 10. Microscopia electrónica de barrido del Cemento Portland Concretero (OPC) a 10 μm de aumento.

3.1.4 Activadores Alcalinos

Como activadores alcalinos se utilizaron Silicato de sodio (SS) e hidróxido de sodio (NaOH), el primero con un grado de pureza mayor al 97 % y el segundo del 99 %; el hidróxido de sodio fue disuelto en agua para obtener la solución activante. La composición química del silicato de sodio comercial (SS), está constituido por un 55.85% de H_2O , 32.24% de SiO_2 y 11.18% de Na_2O .

3.1.1 Agregados (Fino y Grueso)

Las mezclas de concreto se prepararon con arena del río cauca y grava de origen silíceo, los cuales se caracterizaron con base en los ensayos listados en la **Tabla 6**; los resultados obtenidos son incluidos en la **Tabla 7**.

Tabla 6. Normas estándar para caracterización física de agregados para producción del concreto.

<i>Norma</i>	<i>Descripción</i>
ASTM C136	Determinación de la granulometría de los agregados.
ASTM C29	Densidad específica y absorción de grava.
ASTM C128	Densidad específica y absorción de arena.

Tabla 7. Propiedades físicas de los agregados utilizados para la elaboración del Concreto

Propiedad	Agregado Grueso (grava)	Agregado Fino (Arena)
Módulo de Finura	5,83	1,90
Tamaño Máximo (mm)	12,70	2,36
Tamaño máximo nominal (mm)	9,52	0,6
Absorción (%)	3,6	2,6
Masa Unitaria Suelta (g/cm ³)	1,47	1,63
Masa Unitaria Compacta (g/cm ³)	1,59	1,74

Con el fin de determinar la proporción de los agregados a utilizar en los concretos se empleó como referencia la gradación ideal propuesta por Fuller y Thompson y se encontró que la combinación que exhibía un mayor ajuste granulométrico era la conformada por un 55% de grava y un 45% de Arena (Robayo & Mejia, 2015). En la **Figura 11** se muestra la gradación para la elaboración del concreto.

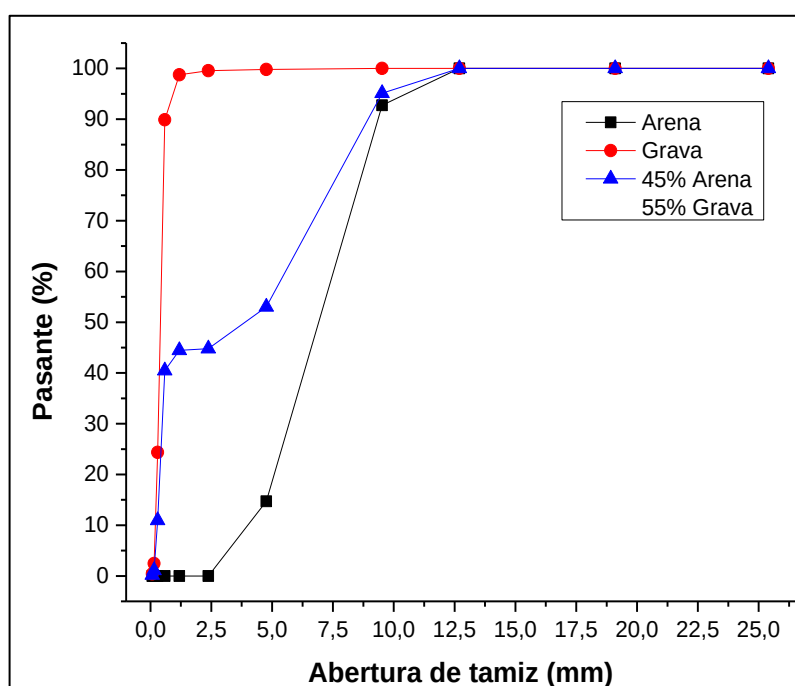


Figura 11. Distribución granulométrica de agregado fino y grueso para la elaboración del concreto

3.2 PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES

En base a los diseños de concreto definidos previamente en el marco del proyecto PUZOGEOH, se prepararon los especímenes de concreto binario activado

alcalinamente con un 70% de puzolana natural de origen volcánico (PN) y 30% de escoria de alto horno (GBFS). Adicionalmente para realizar una comparación se elaboró un concreto patrón de OPC utilizando la misma proporción de cementante y relación a/c equivalente a líquido/sólido (L/S). En la **Tabla 7** se presentan las dosificaciones empleadas para la elaboración de las mezclas de concreto con peso en masa de cementante de 400 kg/m³.

Una vez obtenidas las mezclas de concreto fresco se vertieron en moldes cúbicos de 50,8 x 50,8 mm, estas fueron vibradas por 30 segundos para la extracción del aire atrapado, después de 24 horas los especímenes fueron sometidos a un proceso de curado; el concreto binario activado alcalinamente se curó en cámara a temperatura ambiente con humedad relativa de 95%, mientras que el concreto patrón basado en cemento portland fue curado bajo agua. El periodo de curado de los especímenes fue de 28 días, a partir de este momento se iniciaron los ensayos de exposición en los diferentes medios. Adicionalmente se produjeron pastas del cemento portland y del cementante binario PN+GBFS con el fin de realizar un seguimiento a los productos de reacción para los diferentes tiempos de exposición en ácidos y sulfatos.

Tabla 8. Dosificaciones Mezclas de Concreto

MATERIAL	Mezcla de Concreto (kg/m ³)	
	Concreto Binario Activado alcalinamente	Concreto convencional
Cemento Concretero	-	400
Puzolana Natural	280	-
Escoria de Alto Horno	120	-
Arena	763,1	769,1
Grava	932,7	940,0
Agua	103	200
Silicato de Sodio	116,6	-
Hidróxido de Sodio	29,3	-

3.3 TECNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas de las muestras se obtuvieron con el difractómetro X'Pert-MRD de PanAnalytical con radiación de $\text{Cu}\alpha$, de la Universidad del Valle, utilizando hexaboruro de lantano como referencia interna. Por medio del software X'PertHighScore Plus se identificaron las diferentes fases presentes en las muestras a analizar.

3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por Infrarrojo se realizó empleando un espectrómetro IR-100 de Perkin Elmer del grupo GMC en modo transmitancia, con una frecuencia comprendida entre 4000 y 450 cm^{-1} . Las muestras fueron evaluadas mediante la metodología de pastillas comprimidas de KBr.

3.3.1 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) y Análisis por Energías Dispersivas (EDS).

Se realizaron observaciones en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6490LV equipado con una sonda de energía dispersiva de rayos x (EDS) Oxford Instruments modelo INCA Penta FETx3.

3.4 CARACTERIZACION FISICO-MECÁNICA

3.4.1 Resistencia a la compresión

Para la realización del ensayo de resistencia a la compresión se utilizaron probetas cubicas de $50,8\text{ mm} \times 50,8\text{ mm}$. El ensayo se realizó en una prensa universal E.L.E Soil Test 6200 de acuerdo a la norma NTC 220. El ensayo se realizó a las probetas que permanecieron inmersas en los diferentes medios a edades de exposición de 7, 28, 90, 180 y 365 días.

3.4.2 Densidad, absorción y porosidad

En este ensayo se utilizó el método definido en la norma ASTM C642, utilizando probetas cubicas, el ensayo se realizó a edad de 28 días de curado previo a la

exposición a los diferentes medios, y posteriormente a 90, 180 y 360 después de ser inmersos en los medios de solución de sulfato y ácidos.

4 COMPORTAMIENTO FÍSICO-MECÁNICO DEL CONCRETO ACTIVADO ALCALINAMENTE PN/GBFS 70/30

4.1 Resistencia a la compresión

Los sistemas de activación alcalina permiten obtener materiales de tipo cementante con precursores ricos en silicio y aluminio los cuales en presencia de soluciones alcalinas tales como: silicatos y/o hidróxido de Na^+ , K^+ , generan una serie de reacciones químicas que le otorgan al material final propiedades aceptables tanto de tipo mecánico, físico y de durabilidad.

Las propiedades del concreto en estado endurecido se miden generalmente en las diferentes edades de curado. Las especificaciones usadas para un concreto convencional pueden ser utilizadas para concretos activados alcalinamente y de esta manera obtener los resultados de las diferentes propiedades mecánicas del material en estudio (Provis & Bernal, 2014). Para este estudio la resistencia a la compresión se determinó a edades de curado de 28, 35, 60, 120, 210 y 395 días. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 12**.

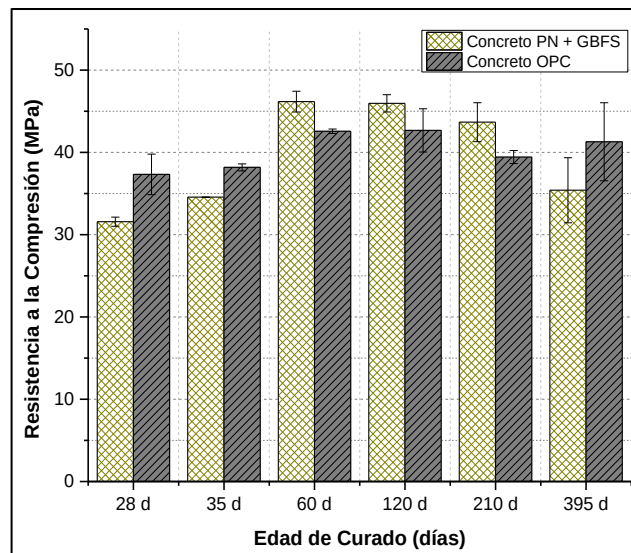


Figura 12. Resistencia a la compresión desarrollada para las diferentes mezclas de Concreto.

En esta **Figura 12**, se puede apreciar como el concreto binario tiene una menor resistencia inicial en comparación al concreto OPC, sin embargo, a partir de los 60 días, la resistencia del concreto álcali activado se incrementa notoriamente. En este estudio se calcularon los índices de desempeño aplicando la siguiente ecuación:

Ecuación 4

$$I_{desempeño} = \frac{R_{CAA} - R_{COPC}}{R_{COPC}} * 100$$

De la ecuación anterior se observó que el índice de desempeño del concreto binario frente al OPC fue superior alcanzando porcentajes del 8.48%, 7.72% y 10.74% para las edades de 60, 120 y 210 días de curado respectivamente.

4.1.1 Densidad, Absorción y Porosidad del Concreto en estado Endurecido.

De acuerdo a la metodología planteada en la norma ASTM C642 se determinó la densidad aparente, porcentaje de absorción después de inmersión, y porcentaje de poros permeables de los especímenes de concreto a 28, 180 y 360 días de curado, los resultados se reportan en la **Tabla 9**. En la **Figura 13** se observa el gráfico de ambas mezclas de concreto donde el porcentaje de poros es superior al 10% a 28 días, sin embargo este porcentaje de poros permeables se reduce notoriamente a los 180 días en la mezcla de concreto OPC pasando del 16.95% al 8.84%, mostrando así un continuo proceso de hidratación del cemento portland a diferencia del concreto binario cuyo porcentaje de poros se mantiene por encima del 10% presentando una leve reducción no mayor al 3% entre las diferentes edades de curado.

Tabla 9. Densidad, % Volumen de Poros permeables y % Absorción de las Mezclas de Concreto

Mezcla	% Absorción después de Inmersión	Densidad Aparente	% Volumen de Poro permeable	Edad (días)
Binario	6,78	2,73	18,59	28
OPC	7,20	2,65	16,95	
Binario	7,21	2,64	16,23	180
OPC	3,73	2,55	8,84	
Binario	6,78	2,62	15,44	360
OPC	3,71	2,53	8,13	

Se ha demostrado que el gel de tipo C-A-S-H es formado en la activación alcalina de materiales basados en GBFS, y cuando son sometidos a desecación severa puede conducir a la generación de microgrietas, por lo cual es posible que a las condiciones de secado sugeridas por la prueba ASTM C642 este fenómeno se presenta y sea la razón de la mayor porosidad reportada (Deventer, et al., 2014).

Esto permitiría explicar el alto porcentaje de poros totales presentes en el concreto binario.

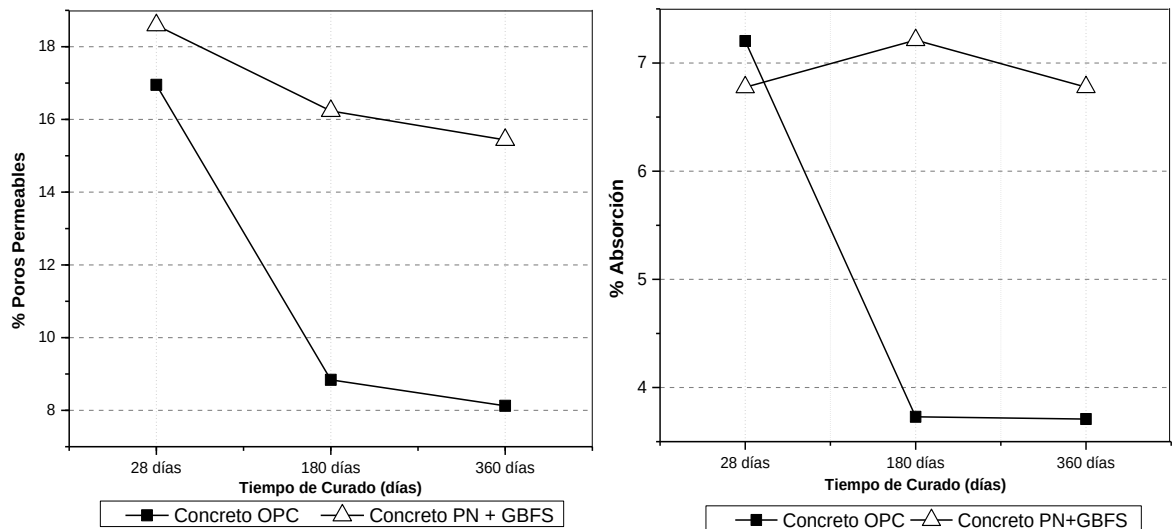


Figura 13. % Porosidad y Absorción Total del Concreto en estado endurecido.

Por otro lado, al observar el gráfico de porcentaje de absorción de los concretos endurecidos, se evidencia una vez más que el concreto OPC tiene una reducción significativa pasando del 7,2% al 3,7%, sin embargo, este efecto no se aprecia en el concreto binario activado alcalinamente, cuyos porcentajes son cercanos a valores de 6,78%, 7,21% y 6,78% lo cual permite considerar que el comportamiento de esta matriz es similar a largas edades de curado. Como se reporta en la literatura el contenido de poros de un concreto es un factor primordial para determinar el buen desempeño en pruebas de durabilidad, sin embargo, el pre-acondicionamiento que se realice para determinar el % poros y absorción pueden cambiar la microestructura del CAA, por lo tanto, se recomienda tratamientos a temperaturas menores a 100°C para no afectar significativamente los resultados.

4.1.2 Succión Capilar y porosimetría de mercurio

Adicionalmente se llevó a cabo la evaluación de succión capilar de las mezclas de concreto, de acuerdo con la norma suiza (EMPA – SIA 162/1) y el ensayo de porosimetría de mercurio para determinar la distribución de poros en la estructura del material. En la **Figura 14** se observan las curvas a 28 y 90 días de curado para

ambas matrices. En la muestra del concreto PN+GBFS a 28 y 90 días se observa que presentan un mayor coeficiente de absorción (k) comparado con el OPC, sin embargo estos poros alcanzan el punto de saturación en un menor tiempo a diferencia del concreto OPC, lo cual es coherente con los resultados reportados en la **Figura 12** donde la resistencia a la compresión del álcali activado inicialmente es baja y presenta una mayor porosidad, pero a través del tiempo esta resistencia se incrementa y la porosidad se reduce. En el caso del concreto OPC se observa que a 28 días presenta un menor coeficiente de absorción, lo cual indica que los poros de esta muestra son más refinados y por ende el proceso de movilidad de los iones a través de la estructura del poro es más difícil, sin embargo, este comportamiento es más notable a 90 días lo cual es coherente ya que generalmente la porosidad disminuye con el tiempo de curado. Esto principalmente se debe al llenado de una parte del poro disponible con los productos de hidratación (Saraya, 2014; Celik, 2008; Diederich, et al., 2012). Estos resultados coinciden con un estudio realizado por Albitar, et al., 2017 quien evalúa la durabilidad de un concreto álcali activado basado en FA y GBFS comparado con un concreto convencional donde en las propiedades físicas, tales como absorción de agua y porosidad, son similares a las reportadas en el presente estudio. Es importante tener en cuenta que los concretos activados alcalinamente, en general pueden llegar a presentar un contenido de poros ligeramente superior frente a un concreto convencional ya que durante su proceso de producción pueden afectar algunos factores externos tales como el método de mezclado, las condiciones ambientales, el curado de las muestras, etc.

Para evaluar la cinética de absorción capilar de agua, en la **Tabla 10** se encuentran los valores del coeficiente de absorción capilar (k) y la resistencia a la penetración del agua (m) y porosidad efectiva determinados por las curvas de succión capilar recomendadas por Fagerlund (Bernal, 2012). En la tabla se puede observar que el coeficiente de absorción " k " a 28 y 90 días del concreto OPC frente al PN+GBFS es 50% y 77% menor y estos valores a su vez se relacionan con la resistencia a la penetración de agua " m ". Estos parámetros están relacionados de forma indirecta con la estructura de los poros y finalmente son estos poros los que facilitan o dificultan el ingreso de agentes externos hacia el interior de la estructura. Sin embargo, se puede observar que los resultados de la porosidad efectiva para ambos concretos presentan valores similares lo cual muestra que la cinética de absorción difieren para cada matriz.

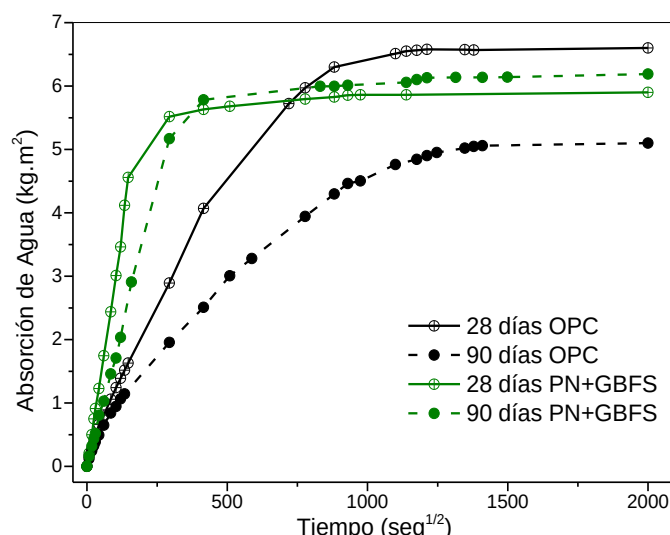


Figura 14. Curvas de Succión Capilar a 28 y 90 días de curado OPC - PN+GBFS.

Tabla 10. Parámetros de Succión Capilar de Concreto OPC - PN+GBFS a 28 y 90 días de curado.

Mezcla	Coeficiente de absorción, K ($\text{kg.m}^2.\text{s}^{1/2}$)		Resistencia a la penetración de agua, m (s/m^2) ($\times 10^7$)		Porosidad Efectiva (%)	
	28 días	90 días	28 días	90 días	28 días	90 días
PN+GBFS	0.0296	0.0165	1.09	3.36	9,78	9,59
OPC	0.0145	0.0128	4.53	5.38	9,79	9,36

Para determinar la distribución de tamaño de poros de ambas matrices se realizó porosimetría de mercurio en muestras curadas a 28 días. En la **Figura 15** se puede observar que la porosidad total de ambas matrices se encuentra alrededor del 15%, sin embargo, la distribución del tamaño de estas cavidades difiere notoriamente, ya que el concreto activado alcalinamente presenta un mayor porcentaje de macro y mesoporos comparado con el OPC, es decir que el OPC presenta poros más refinados que se interconectan, pero dificultan la permeabilidad del material (ver **Tabla 11**). Estos resultados son coherentes con las curvas de succión capilar reportadas en la **Figura 14** y de esta forma se confirma nuevamente que la porosidad abierta del álcali activado es mayor, condición que permite un mayor ingreso de iones y/o movilidad de agentes a través de la estructura lo cual puede afectar la lixiviación de algunos agentes activantes que promueven la geopolimerización.

Tabla 11. Distribución de tamaño de Poros por medio de porosimetría de Mercurio

Mezcla	Porosimetría de mercurio					
	Distribución de tamaño de poro (%)					
	>100 μm	10-100 μm	1-10 μm	0.1-1 μm	0.01-0.1 μm	<0.01 μm
PN+GBFS	1.33	1.81	6.45	2.64	3.59	0.17
OPC	0.38	0.18	1.38	8.60	4.83	0.16

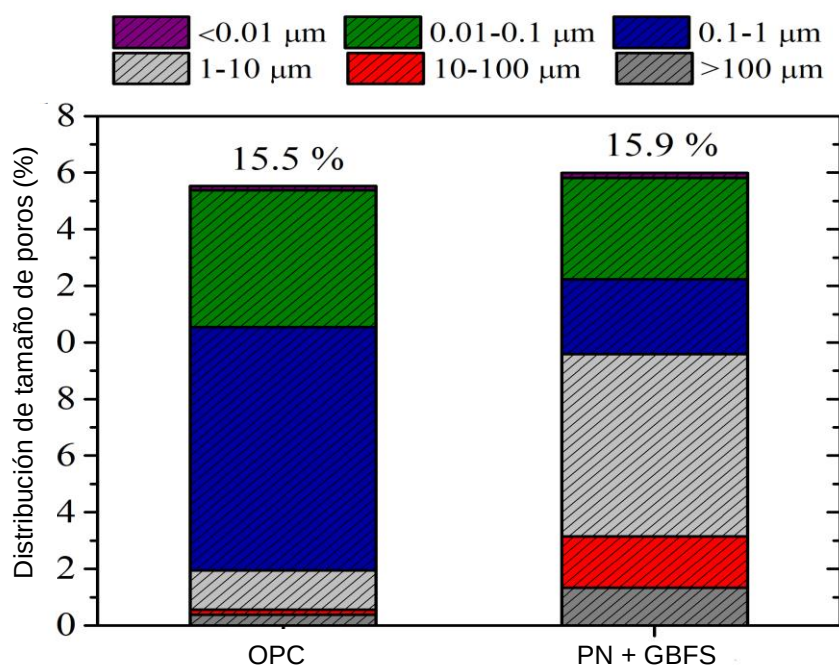


Figura 15. Porosimetría de Mercurio para muestras de concreto OPC y PN+GBFS.

Algunos autores *F.H. Wittmann 1982, J.F. Young 1988* sugieren que las características del gel de silicato de calcio hidratado y la distribución del tamaño de poro, tienen un efecto directo en la contracción por secado. De acuerdo con *Kutti, 1992* dos principales productos de hidratación son formados como resultado de la activación alcalina de la escoria, en primer lugar, un gel C-S-H similar al gel formado en pasta de cemento Portland, aunque con una relación Ca / Si más baja, y un gel rico en Si con propiedades similares al gel de sílice. Este último producto contiene un mayor contenido de agua no combinada que es eliminado durante el proceso de secado, causando una alta contracción y, por lo tanto, microfisuras (*Palacios & Puertas, 2007*). Sin embargo, por otra parte, algunos autores (*Kutti, 1992; Shi, 1996*) han llegado a la conclusión de que los concretos y morteros álcali activados a base

de escoria tienen una porosidad total menor y una estructura de poro más refinada que OPC. En contraste con lo reportado, *Collins & Sanjayan, 2000* estudian la relación entre la distribución del tamaño de poro y la contracción por secado en pastas álcali activadas con escoria, y concluyen que el contenido de mesoporos es mayor en la pasta de escoria activada con silicato de sodio en comparación con la pasta convencional lo que implican un mayor estrés capilar y por lo tanto, una mayor contracción durante el secado (*Collins & Sanjayan, 2000; Palacios & Puertas, 2007*). Esto podría explicar el comportamiento del contenido y la distribución del tamaño de poros del concreto activado alcalinamente obtenidos en esta investigación.

5 EFECTO DE LOS SULFATOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE UN CONCRETO BINARIO BASADO EN PUZOLANA NATURAL ACTIVADO ALCALINAMENTE

5.1 INTRODUCCIÓN

La degradación del concreto está ligada en gran medida al mecanismo de transporte cuando el medio de exposición es acuoso. Debido a la naturaleza macroestructural del concreto como un material multi-fase con presencia de poros, los mecanismos de difusión y permeabilidad determinan la transferencia de especies agresivas dentro de la matriz. Sin embargo, la naturaleza química de la matriz es también un parámetro clave para determinar la resistencia frente a estos agentes agresivos.

Los cementos portland convencionales han sido conocidos por experimentar un fuerte deterioro en ambientes de servicio ricos en sulfatos. Sin embargo, aunque existen procedimientos de ensayo normalizados para evaluar el ataque por sulfatos aún se presentan ciertas controversias. Muchos investigadores han tratado de distinguir entre aspectos químicos y físicos del ataque por sulfatos. (Bertron & Duchesne, 2013). Los sulfatos pueden encontrarse en diferentes soluciones que contienen cationes tales como Ca, Na, Mg y Fe, los cuales actúan de manera diferente con respecto al mecanismo y el tipo de daño causado. (Santhanam, et al., 2001). El ataque de los sulfatos en el concreto se origina principalmente en el exterior, pero también puede ocurrir internamente por un mecanismo denominado formación de etringita retardada. El ataque externo a menudo se debe a un aumento de la concentración del sulfato en el entorno de servicio. Diferentes autores han basado las investigaciones en el reemplazo del cemento por adiciones puzolánicas ya que la adición de puzolana reduce el hidróxido de calcio en la pasta de cemento y mejora la permeabilidad del concreto. (Sancak & Özkan, 2015). Por el contrario, los cementantes activados alcalinamente han mostrado un comportamiento superior en presencia de sulfatos.

En el presente capítulo se estudia el comportamiento del concreto PN/GBFS 70/30 activado alcalinamente en presencia de sulfato de sodio y de magnesio, para ello se evaluó el efecto del medio de exposición en las propiedades físico-mecánicas y microestructurales. Como material de referencia se utilizó un concreto de cemento portland producido con las mismas especificaciones y expuesto a las mismas condiciones.

5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La resistencia al ataque por sulfatos de los concretos binario activado alcalinamente y OPC fue evaluada de acuerdo con la norma ASTM C1012. Los concretos fueron curados por un periodo de 28 días, bajo condiciones de temperatura y humedad controlada. Posteriormente las probetas se colocaron inmersas en soluciones individuales de Na_2SO_4 y MgSO_4 al 5%, manteniendo un control del pH entre 6-8 a lo largo del tiempo de ensayo. El tiempo máximo de exposición fue de 365 días. Adicionalmente se elaboraron pastas y se expusieron a las mismas condiciones para posteriormente ser utilizadas en la caracterización de los productos de degradación. Para evaluar el cambio de longitud, utilizando un comparador de caratula digital (**Figura 16**) se utilizaron probetas con dimensiones de 50.8 x 50.8 x 285 mm. Para determinar la resistencia mecánica a la compresión en los diferentes tiempos de exposición se elaboraron muestras cúbicas de 50.8 x 50.8 x 50.8 mm; de forma complementaria se realizó la inspección visual y la caracterización microestructural por medio de las técnicas de difracción de rayos X – (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, y microscopia electrónica de barrido (SEM).



Figura 16. Medidor de Expansión

5.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

En la **Figura 17** se presenta el comportamiento de la resistencia a la compresión de los especímenes expuestos en sulfato de sodio y magnesio a diferentes edades de exposición: 28, 56, 90, 180 y 365 días. En la **Figura 17a** se puede apreciar que el concreto binario activado alcalinamente expuesto en sulfato de sodio (Na_2SO_4) hasta los 90 días presentó un incremento en la resistencia del 67,84% comparado con la resistencia previa antes de la exposición (PN+GBFBS Ref.); a los 365 días de exposición el incremento fue de 54,5% a diferencia del concreto OPC donde se observa una significativa reducción en la resistencia a la compresión de hasta el 44,86% en el mismo tiempo de exposición.

En el caso de las probetas expuestas en sulfato de magnesio (MgSO_4) presentadas en la **Figura 17b** se evidencio una mayor agresividad de este medio, ya que la resistencia máxima tan solo fue alcanzada a los 90 días, para el concreto activado y OPC con valores de 47,18 MPa y 40,63 MPa respectivamente. A partir de esta edad la resistencia de PN+GBFS activado decrece. Cabe anotar, que la pérdida de resistencia fue más pronunciada a los 365 días con un porcentaje de reducción del 4,3% y 37,7% para el concreto activado y el concreto OPC respectivamente.

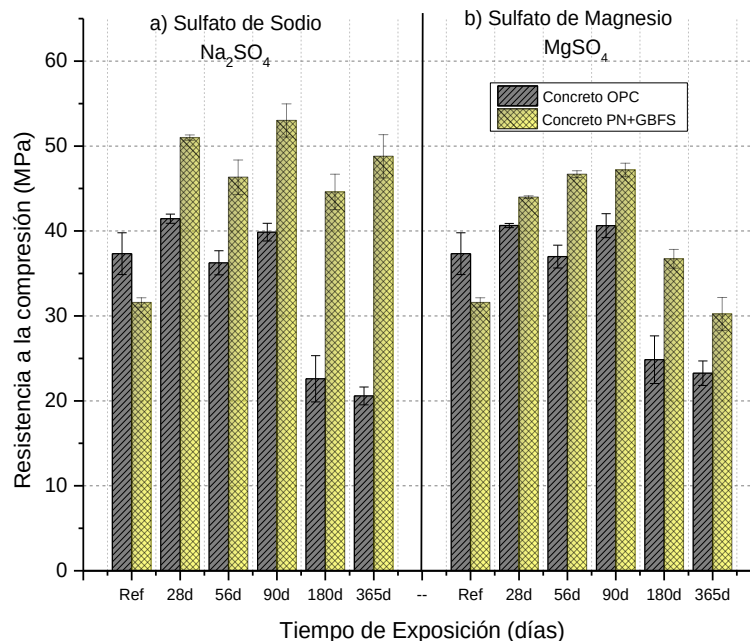


Figura 17. Resistencia a compresión (MPa) de Concretos expuestos en: a) Sulfato de Sodio Na_2SO_4 y b) Sulfato de Magnesio MgSO_4

Cabe anotar que en general, el mejor comportamiento de las probetas expuestas en sulfatos corresponde al concreto binario activado alcalinamente, lo cual es coherente con el estudio realizado por *Bakharev, et al., 2001* en concretos basados en escoria siderúrgica activados alcalinamente en cuyo caso, al comparar con OPC, igualmente el álcali-activado presentó un aumento en la resistencia con el tiempo de exposición en sulfato de sodio.

En la **Figura 18a** se observa el Índice de resistencia en Na_2SO_4 y MgSO_4 de los concretos obtenido a partir de la (Ecuación 2); donde $\mathbf{Rc_{Ref}}$ corresponde a la resistencia a la compresión del concreto bajo condiciones de curado (totalmente sumergido en agua) y $\mathbf{Rc_{Exp}}$ es la resistencia a la compresión de los especímenes expuestos en los medios, por medio de este grafico se pudo determinar el porcentaje de ganancia o pérdida en la resistencia de los concretos a diferentes edades de exposición. Se corrobora nuevamente que para el concreto binario activado alcalinamente, la resistencia a la compresión durante su exposición en Na_2SO_4 incremento en un 37,8% a los 180 días, a diferencia del concreto OPC que disminuyo hasta un 42,5% a la misma edad; estos resultados coinciden con la investigación realizada por *Ismail, et al., 2012* quien reporta que la solución de Na_2SO_4 continua generando un efecto positivo al contribuir al proceso de activación en la matriz, esto también fue corroborado por *Valencia et al., 2016* al estudiar el desempeño de concretos basados en cenizas volantes activadas alcalinamente. Por otra parte, se observó a los 365 días de exposición en Na_2SO_4 ambas matrices presentaron una reducción en el índice de resistencia de 2,12% y 50,1% en el CAA y COPC respectivamente. Esto podría atribuirse a que la cinética de la reacción de la activación alcalina ha sido desacelerada, *Bascarevic, et al., 2015* atribuyen este efecto a la ruptura de los enlaces -Si-O-Si- y la formación de defectos estructurales. (*Bascarevic, et al., 2015*).

En la **Figura 18b** se observan los índices de resistencia obtenidos para las muestras expuestas en MgSO_4 , en este grafico a diferencia de la **Figura 18a** se observa una tendencia negativa para ambas matrices, lo cual indica que han perdido resistencia alcanzando hasta un 14,6% para el concreto activado y 43,6% en el OPC (365 días de exposición), por lo cual en este medio la resistencia a la compresión de las muestras es significativamente afectada a través del tiempo. *Bakharev 2004* reporta igualmente pérdidas de resistencia de hasta 24% para matrices activadas y lo atribuye a un proceso de difusión del Mg en la matriz. (*Bakharev, 2004*).

Otro aspecto importante a considerar en los resultados obtenidos en el ataque por sulfatos es que el Concreto OPC presentó un deterioro más pronunciado durante

su exposición, así en Na_2SO_4 los valores de índice de resistencia a 180 y 365 días fueron de -42,6% y -50,1% comparado con un -36,9% y -43,6% en MgSO_4 en el mismo periodo de exposición.

Ecuación 1

$$I_{\text{Resistencia}} = \frac{R_{C \text{ Ref}} - R_{C \text{ Expuesto}}}{R_{C \text{ Ref}}} * 100$$

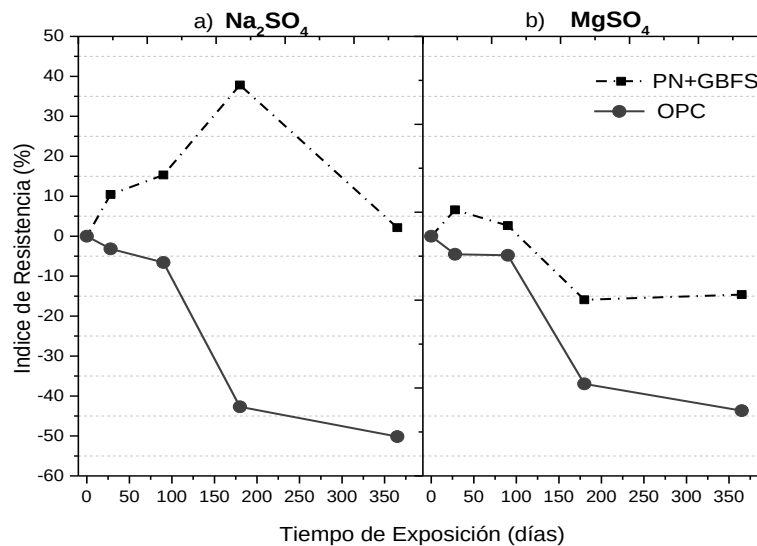


Figura 18. Índice de Resistencia a la compresión de Concretos Expuestos en a) Na_2SO_4 y b) MgSO_4

El proceso de deterioro de un concreto portland en soluciones de sulfato aumenta según la naturaleza del catión en el siguiente orden: $\text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. En el caso de los concretos activados alcalinamente se ha encontrado que independientemente de la composición, en general, presentan un comportamiento superior al concreto convencional en todas estas soluciones de sulfato, incluso superior al concreto convencional resistente a sulfatos. (Shi, et al., 2006).

5.3.1 ABSORCIÓN Y POROSIDAD

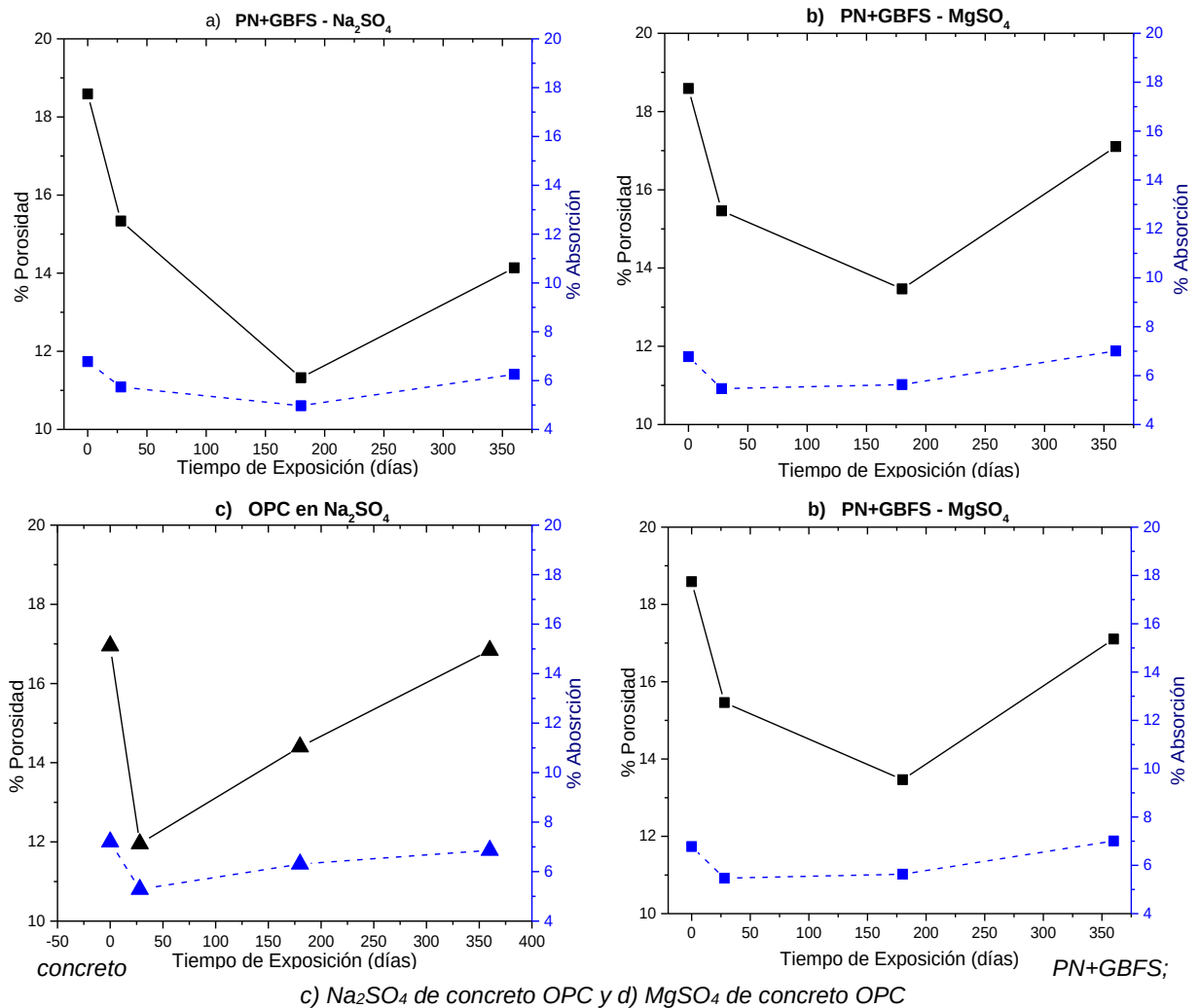
Inicialmente se determinó que el porcentaje de poros del concreto PN+GBFS es mayor comparado con el concreto OPC, lo cual muestra que su microestructura presenta una porosidad más abierta, sin embargo, posteriormente al sumergir las probetas en las soluciones de sulfatos se presentaron algunas variaciones en la porosidad y absorción, tal como se muestran en la **Figura 19**. En la **Figura 19 a)** se observa una reducción del % poros del concreto PN+GBFS donde inicialmente

presentaba un valor de 18,5% (Antes de exposición), después de un periodo de exposición de 180 días en Na_2SO_4 el porcentaje de absorción y porosidad se redujo a 4,97% y 11,32% respectivamente. Estos resultados demuestran que ocurre una continua densificación de la matriz geopolimérica lo cual se relaciona con los resultados obtenidos en los índices de resistencia por lo tanto se podría afirmar que el proceso de activación alcalina de la puzolana natural continua en la presencia de sulfato de sodio, es decir que este medio actúa como solución activante que favorece el proceso geopolimerización hasta los 180 días. Después de 365 días de exposición el % de poros se incrementa a un valor de 14,13% lo cual demuestra que posiblemente ha ocurrido un ligero deterioro en la matriz geopolimérica, esto concuerda con la reducción de la resistencia mecánica tal como se pudo apreciar en la **Figura 18a**. Por otro lado en el caso del concreto OPC expuesto en Na_2SO_4 (**Figura 19c**), se observa una reducción en el % de poros después de 28 días de exposición pasando del 16,95% al 11,95%, pero este valor se ve incrementado hasta un 16,83% a los 365 días de exposición, adicionalmente en los resultados de absorción también ocurre un incremento de 5,28 a 16,83% después de 28 a 360 días de exposición, lo que indica que la matriz cementicia ha sido afectada internamente, lo que trajo como consecuencia la reducción de las propiedades mecánicas (**Figura 18a**). En el caso de OPC, este fenómeno está relacionado con la formación de sólidos de baja solubilidad, ettringita y yeso. Los sulfatos alcalinos pueden reaccionar con el monosulfato para formar ettringita, mientras que el Ca^{2+} necesario para su formación es proporcionado por la portlandita, después de que la portlandita es consumida, por el gel C-S-H. Como el calcio del gel C-S-H se consume, disminuye su relación CaO/SiO_2 , y como consecuencia las propiedades mecánicas se ven afectadas de manera adversa. (Bertron & Duchesne, 2013).

Por otro lado, al analizar las **Figuras 19 b y d** correspondientes al comportamiento de las matrices de concreto expuestas en sulfato de Magnesio (MgSO_4), se puede apreciar una reducción de poros significativa para ambas matrices a la edad de 180 días alcanzando un valor de 11,3% para el OPC, sin embargo, esta densificación de poros en la matriz de OPC actúa de forma negativa ya que los iones de magnesio además de poder sustituir parcialmente al calcio del C-S-H, forman silicato de magnesio hidratado, lo cual conduce a la desintegración de la pasta. La velocidad de reacción para reemplazar el calcio presente en C-S-H por magnesio es lenta comparada a la cinética de la reacción con la portlandita. Cuando los concretos son expuestos en soluciones de sulfato de magnesio, la brucita cristaliza en las superficies expuestas como pequeños cristales compactos que obstruyen los poros, produciendo así un revestimiento que protege parcialmente los sólidos de un ataque externo adicional (Santhanam, et al., 2001). Adicionalmente se observó el

incremento en el % de absorción en la matriz de OPC a los 365 días en MgSO_4 con un valor de 10,5% lo cual indica la formación de productos internos que generaron un aumento volumétrico, y como consecuencia se crearon microfisuras las cuales conllevaron a la desintegración estructural de la matriz cementicia resultado que se refleja en la **Figura 18b** con pérdida en los índices de resistencia mecánica del material.

Figura 19. % Poros y % Absorción vs Tiempo de Exposición en a) Na_2SO_4 de concreto PN+GBFS; b) MgSO_4



En el caso del concreto PN+GBFS se observa en la **Figura 19b** que la reducción de % de poros es significativa hasta los 180 días con un valor de 13,46%, sin embargo, al finalizar el tiempo de exposición (365 días) este valor se incrementa hasta un 17,10%, lo cual demuestra que este medio es más agresivo comparado

con el Na_2SO_4 . Por otro lado, al analizar los resultados del % de absorción de la matriz activada alcalinamente en ambos medios, se observa que esta presentó poca variación ya que los resultados se encontraron en un rango de 6,7 al 7%.

5.4 ENSAYO DE EXPANSIÓN E INSPECCIÓN VISUAL DE LAS PROBETAS EXPUESTAS EN SULFATOS.

El cambio de la longitud presentado en las probetas del concreto binario activado alcalinamente y OPC expuesto en los sulfatos por un periodo de 365 días de acuerdo a la norma ASTM-C-1012 se presenta en la **Figura 20**.

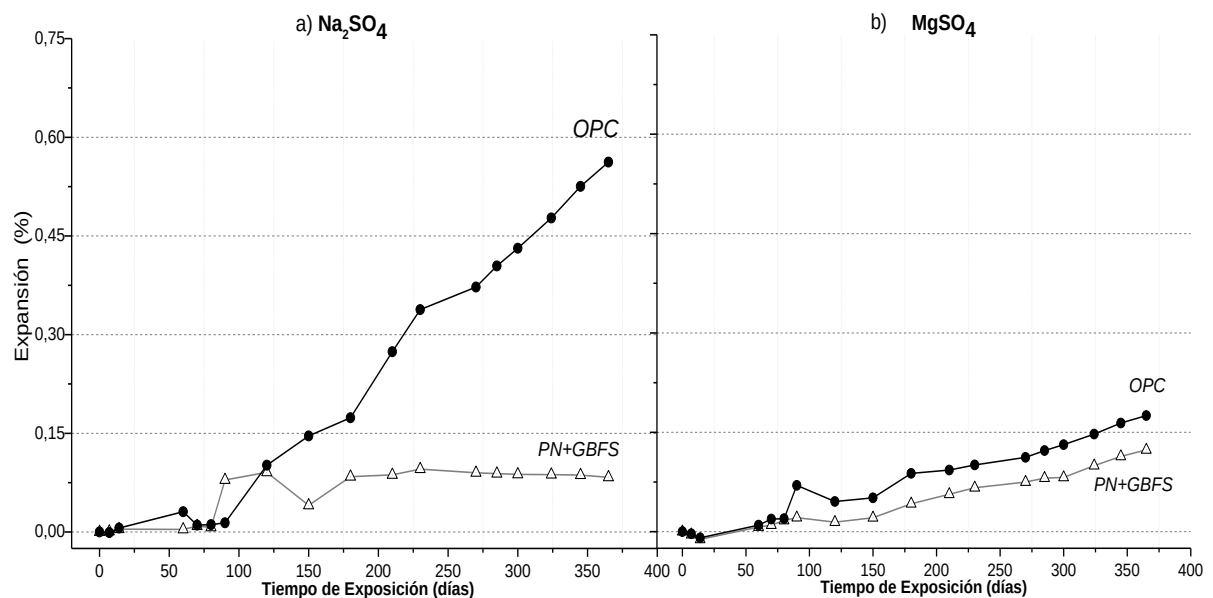


Figura 20. Gráfico de Porcentaje de Expansión vs Tiempo de Exposición en a) Na_2SO_4 y b) MgSO_4

En el grafico se puede apreciar que el concreto OPC presento un mayor porcentaje de expansión durante su exposición en Na_2SO_4 alcanzando un valor de 0,562% a los 365 días, a la misma edad de exposición el concreto PN+GBFS tan solo alcanzo un 0,083% de expansión lo cual es coherente con los resultados de resistencia a la compresión presentados con anterioridad. El concreto PN+GBFS inicialmente presentó un leve efecto de contracción, después de 180 días el proceso de expansión fue constante a través del tiempo sin superar el 0,1% en un año, lo cual indica que presenta una excelente resistencia al Sulfato de sodio según la ACI 201 2R-01.

En el caso de la exposición en MgSO_4 se observó que la expansión para el concreto binario fue de 0,123% a los 365 días, lo cual indica una vez más que este medio tuvo un mayor impacto sobre las propiedades físicas del concreto, sin embargo, al comparar este valor con el porcentaje de expansión del concreto OPC (0,175% - 365 días) se evidencia que este es aproximadamente 5 veces menor por lo tanto el comportamiento del concreto PN+GBFS fue superior comparado a OPC. Estudios realizados en morteros de cemento por otros investigadores aplicando el método ASTM C1012 recomiendan que los límites máximos de expansión a 6 meses deben ser de 0,05% para catalogar un material como de alta resistencia a sulfatos y 0.10% para moderada resistencia. De acuerdo a los porcentajes de expansión obtenidos en esta investigación el concreto binario basado en puzolana natural corresponde a un material de moderada resistencia frente al sulfato de magnesio.

El mayor porcentaje de expansión encontrado en el concreto OPC se atribuye principalmente a la formación de yeso (CSH_2) y ettringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), especies expansivas. Por el contrario, los concretos álcali-activados presentan una mayor resistencia frente a este medio debido a la ausencia de aluminato tricálcico (C_3A) y mayor contenido de productos de hidratación más estables e insolubles (como el C-S-H). (Rodríguez, et al., 2009). Shi, et al., (2006) reporta que este desempeño de los CAA en presencia de sulfatos depende fuertemente de la composición química del material precursor, del tipo de activador, y de la composición y concentración de las soluciones de sulfato utilizadas para la prueba. (Provis & Bernal, 2014).

5.4.1 Inspección Visual

La inspección visual se realizó para las muestras de concreto OPC y PN+GBFS en los medios (Na_2SO_4 y MgSO_4), en la **Figura 21** se puede observar los cambios físicos de ambas matrices después de 90, 180 y 360 días expuestas en Na_2SO_4 . En esta investigación se observó que la probeta del concreto PN+GBFS expuesta en Na_2SO_4 no presento deterioro significativo tales como fisuras, grietas después del año de exposición, encontrándose en un buen estado a diferencia del concreto OPC donde en gran parte de las probetas se observa formación de grietas ubicadas en la zona central y esquinas de la barra, las cuales fueron propagándose a través del tiempo, lo cual demuestra que este medio genero un impacto negativo sobre el concreto basado en OPC coincidiendo así con los resultados de expansión.

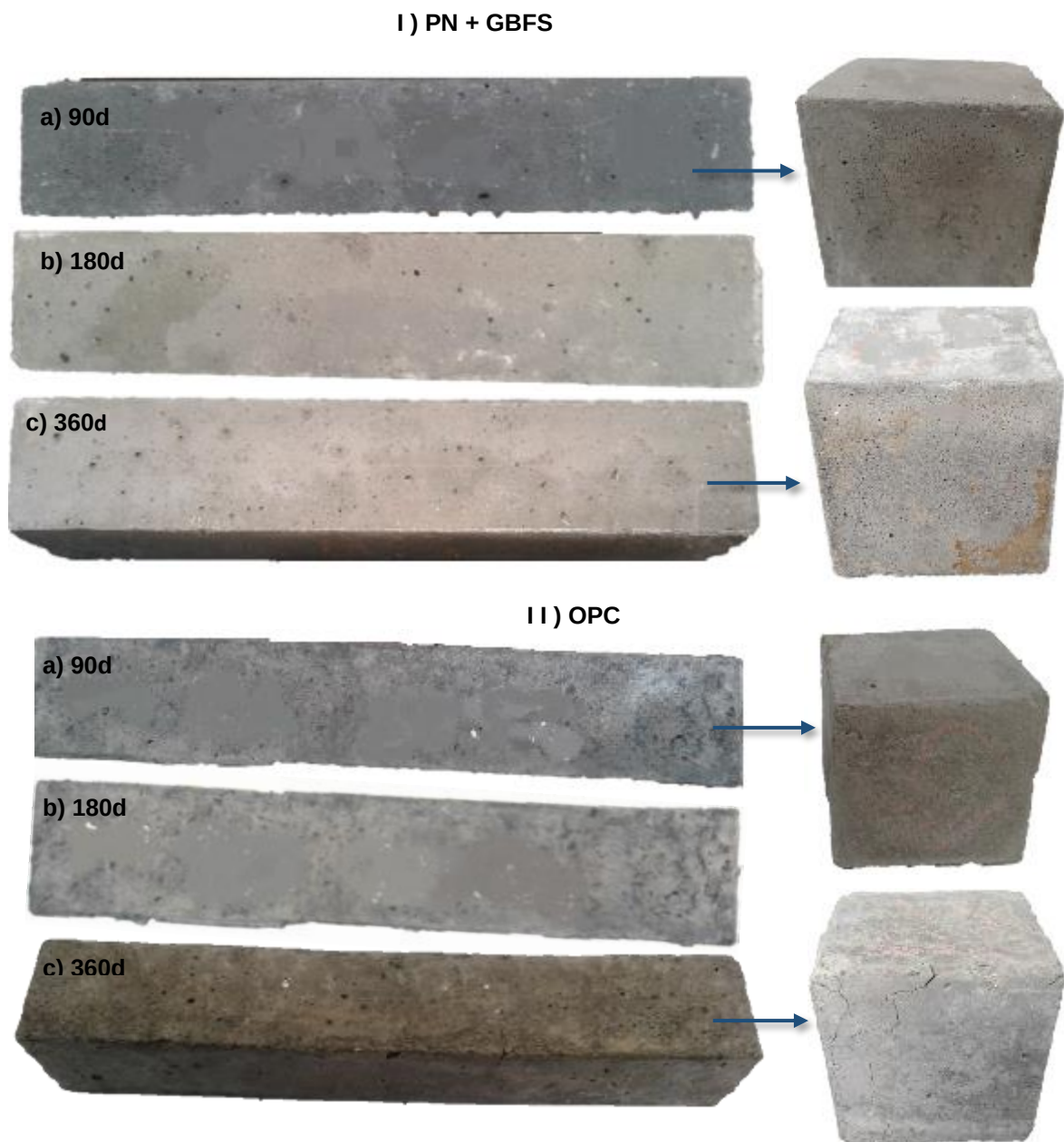


Figura 21. Inspección Visual de Concreto I - PN + GBFS y II - OPC después de 90, 180 y 360 días en Na_2SO_4

En la **Figura 22** se muestra la inspección visual realizada a las muestras de concreto expuestas en MgSO_4 , a los 270 días de exposición inicia el deterioro físico de las probetas de OPC y se puede apreciar el agrietamiento de los especímenes adicionalmente sobre la superficie de ambos concretos se observa una delgada capa blanca debida a la formación de sales.

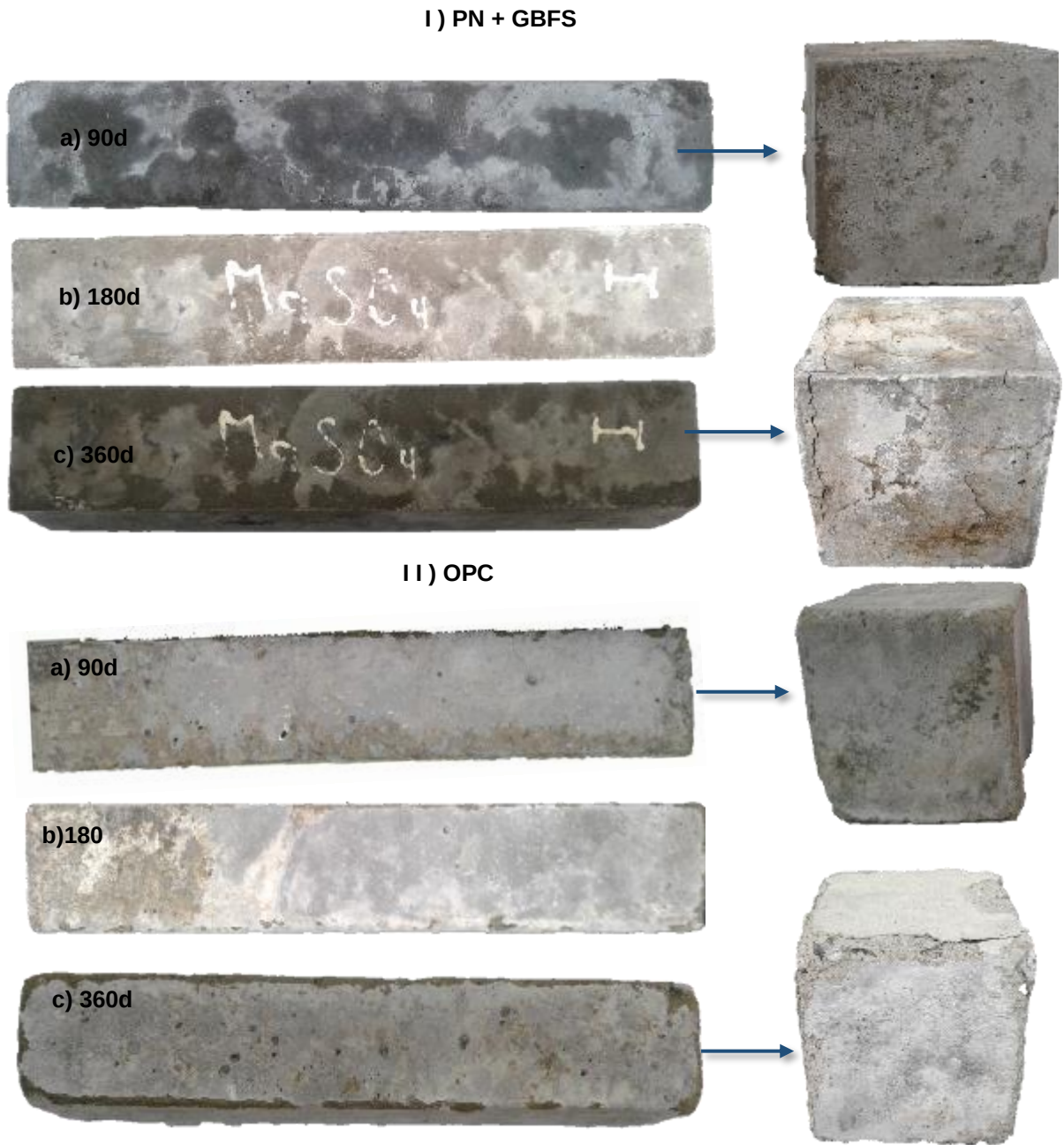


Figura 22. Inspección Visual de Concreto I - PN + GBFS y II - OPC después de 90, 180 y 360 días en $MgSO_4$

De acuerdo a la literatura se tiene que las sustancias blancas son depósitos de hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$, y sílice (SiO_2), donde el ion Mg^{2+} reacciona con el ion hidroxilo (OH^-) del $Ca(OH)_2$ y el $NaOH$ presente en la matriz del geopolímero produciendo $Mg(OH)_2$ insoluble el cual se depositan sobre la superficie del material (Chindaprasirt, et al., 2014), este fenómeno contribuye a la reducción de poros sobre

la superficie de las probetas del concreto binario y por consiguiente se puede atribuir que después de 12 meses de exposición en MgSO_4 el concreto álcali activado basado en puzolana natural presente un menor deterioro comparado con el concreto OPC (**Figura 22 – I y II**). Sin embargo, aunque en ambos concretos es evidente la presencia de grietas en las esquinas de la probeta, el deterioro del Concreto OPC es más pronunciado y aunque este experimentó mayor porcentaje de expansión en la solución de sulfato de sodio que en sulfato de magnesio de acuerdo a los resultados reportados en la **Figura 20**, el desmoronamiento superficial es más significativo en este último medio coincidiendo con los resultados observados por *Bakharev, et al., 2001*.

5.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

5.5.1 Difracción de Rayos X

El DRX de las pastas del geopolímero álcali activado y OPC expuestas en sulfato de sodio y magnesio se presenta en la **Figura 23** luego de 180 días de exposición. En la **Figura 23a** se observa la pasta activada alcalinamente (PN + GBFS – Ref.), previo a la exposición, el cual presenta las fases cristalinas de la puzolana volcánica, estas fases corresponden al grupo de las plagioclasas (P) $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, anfíboles (A) $[\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})]$ y el cuarzo (Q); cabe anotar que estas fases cristalinas permanecen sin cambios en el geopolímero (Robayo, et al., 2016), sin embargo después de 180 días de exposición en Na_2SO_4 aunque no se observa una nueva fase, se evidencia una disminución en la intensidad de los picos lo cual indica una parcial disolución en el medio alcalino posiblemente por su participación en el proceso de geopolimerización, esto concuerda con los resultados obtenidos con anterioridad.

En el caso de la pasta activada alcalinamente expuesta en MgSO_4 se puede apreciar una nueva fase identificada como yeso (G) la cual puede ser producida por la descalcificación del gel C-A-S-H, igualmente se aprecia una disminución en la intensidad de los picos, la presencia de esta fase ha sido reportada por diferentes autores (*Bakharev, et al., 2001; El-Sayed, et al., 2011; Komljenovic, et al., 2013; Valencia, et al., 2016*) cuyos sistemas de activación alcalina se basan en la utilización de escoria, esto difiere con los resultados de *Bondar, et al., 2014* quien reporta la presencia de Sulfato de sodio y aluminio $[\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ y/o langbeinita $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$ como los posibles compuestos causantes de la expansión de las probetas expuestas en este medio (*Bondar, et al., 2014*).

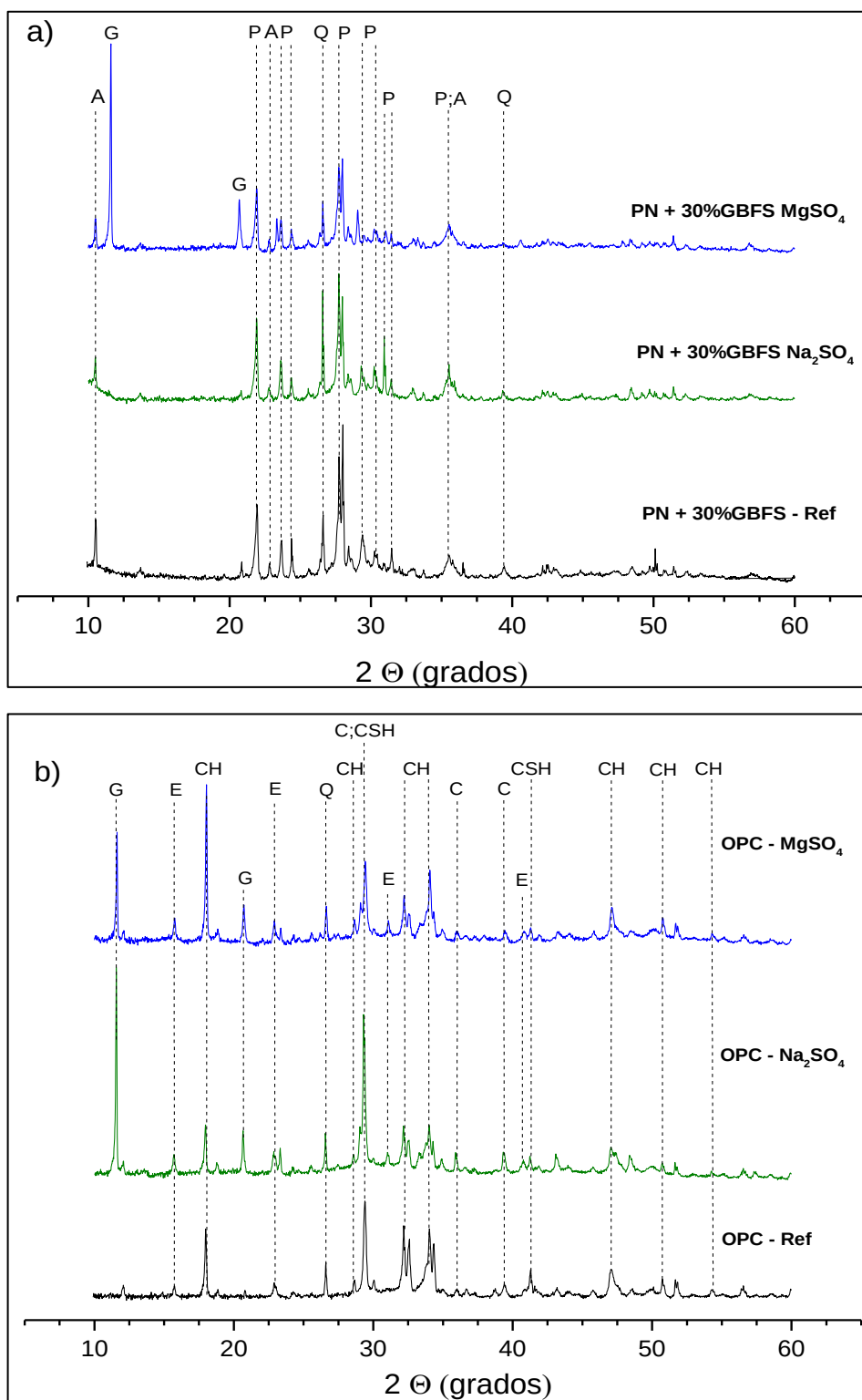


Figura 23. Difractograma de Rayos X después de 180 días de exposición en Na_2SO_4 y $MgSO_4$. a) PN + GBFS y b) OPC. P: Plagioclasas, A: Anfíboles. Q: Cuarzo, G: Yeso, CH: portlandita, E: Etringita, CSH: Silicato de calcio hidratado

En la **Figura 23b** se observan los picos característicos de la pasta de OPC - Ref donde se identifican las siguientes fases: portlandita (CH), ettringita (E), Silicato de calcio hidratado (CSH) adicionalmente las fases cristalinas tales como Calcita (C) y cuarzo (Q). De acuerdo con el análisis del DRX la formación de Yeso (G) y ettringita (E) fueron identificadas después del periodo de exposición en ambos sulfatos, esto corrobora que la portlandita ha sido consumida y los iones de Calcio pueden haber sido proporcionados por la descalcificación del CSH. Como es bien sabido el ataque por sulfato en el OPC se caracteriza por la reacción química entre el ion sulfato (SO_4^{2-}) como sustancia agresiva y el componente de aluminato de la pasta de cemento endurecida, la reacción de estos compuestos, en presencia de agua produce ettringita y yeso provocando un proceso de expansión y posteriormente el agrietamiento. (Bakharev, et al., 2001). Esta descalcificación destruye la capacidad de unión del CSH conduciendo a una pérdida en la adhesión y resistencia del mismo. En este estudio fue evidente que el ataque en MgSO_4 tuvo un mayor impacto lo cual se pudo corroborar con el análisis del DRX donde la presencia de los picos del compuesto Yeso (G) ubicado a $11,5^\circ$ (2θ) presenta una alta intensidad en ambas matrices.

5.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

En la **Figura 24** se presenta en análisis del FTIR de la mezcla binaria basada en puzolana natural (PN + GBFS - Ref) antes y después de 180 días de exposición en Na_2SO_4 y MgSO_4 . En el grafico se observan las principales bandas ubicadas aproximadamente en 3464, 1650, 1480, 1003, 875, 792, 634, 584 y 471 cm^{-1} . La banda ubicada entre 3200 a 3700 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH , mientras que el pico ubicado a 1650 cm^{-1} corresponde al enlace químico de flexión de las moléculas de H-O-H presente en la montmorillonita. (Ismail, et al., 2012). La banda ubicada entre 1415 y 1480 cm^{-1} para un sistema binario en general, se relaciona con una vibración de estiramiento asimétrica del enlace O-C-O carbonatos (calcita) generados por la presencia de la escoria y el bicarbonato de sodio, debido a la carbonatación atmosférica. La banda principal aparece a 1003 cm^{-1} y es asignada al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T (T: tetraedros de Si o Al) indicando así la formación de gel tipo C-(A)-H-S característico por la presencia de escoria en la mezcla. La señal detectada a 875 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces de Al-OH (Robayo, et al., 2016). Las bandas ubicadas en 584 , 634 y 792 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento simétrico Si-O presentes en el cuarzo que contiene la puzolana natural. (Vafaei & Allahverdi, 2016). El pico identificado a 541 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O-Al , indicando de esta forma la disolución

de fases ricas en SiO_2 y Al_2O_3 presentes en la puzolana natural. La banda cercana a 471 cm^{-1} es atribuida a enlaces de Si-O-Si y O-Si-O con vibración de estiramiento simétrico (Bernal, et al., 2012). Al comparar estas bandas principales con la muestra expuesta en Na_2SO_4 no se observa una diferencia en el FTIR, lo cual sugiere que este medio no genera una alteración significativa en la estructura química del sistema binario, esto concuerda con los resultados del DRX presentado en la **Figura 23a**, es decir que no se observó la formación de nuevas fases como consecuencia de la exposición a este medio.

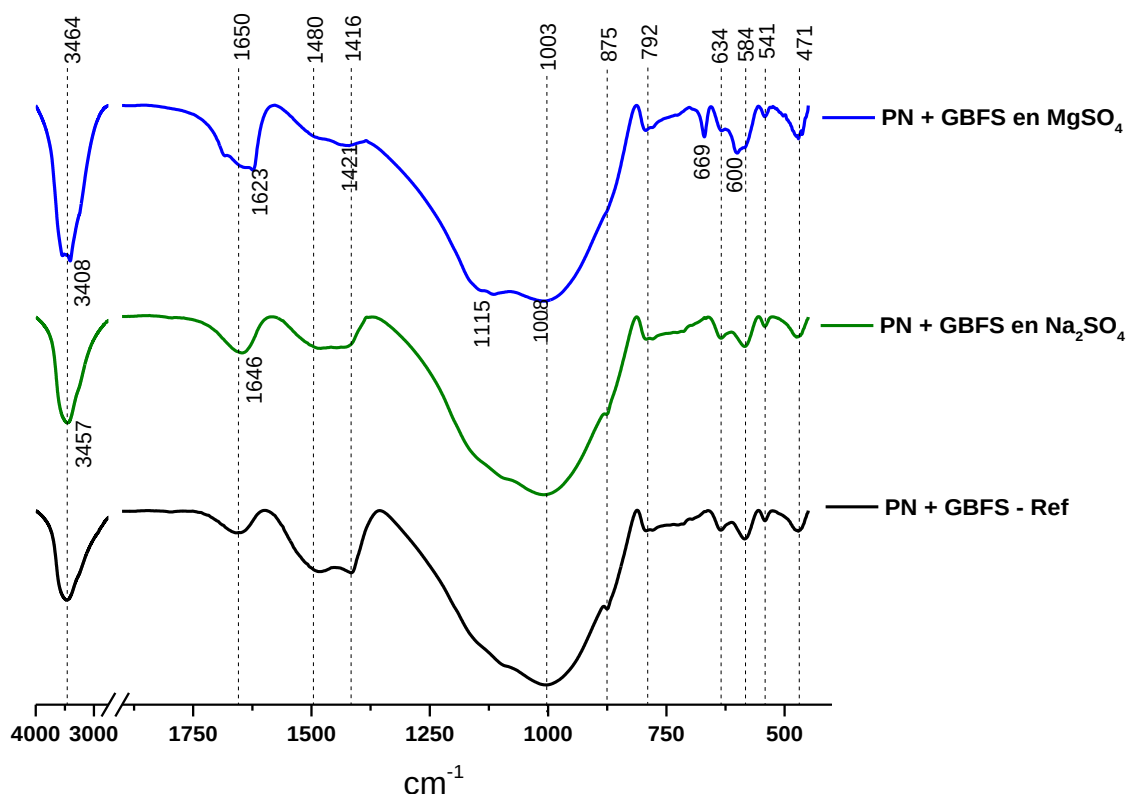


Figura 24. Espectro FTIR de pasta geopolimérica antes de exponer y después de 180 días en Na_2SO_4 y MgSO_4 .

Por el contrario, cuando es expuesta en MgSO_4 en el espectro FTIR se puede evidenciar un cambio de la banda principal lo cual se le atribuye a la descomposición del gel C-A-S-H, este cambio se asocia a la formación de dos picos 1008 y 1115 cm^{-1} que corresponden a la presencia de yeso, de acuerdo a la literatura el yeso también muestra un pico alrededor de 600 cm^{-1} , este también se aprecia en el espectro, coincidiendo así con los resultados reportados por *Ismail, et al., 2012*.

El espectro FTIR de la pasta de OPC antes y después de 180 días de exposición en sulfato de Na_2SO_4 y MgSO_4 se observa en la **Figura 25**. La banda de 463 y 523

cm^{-1} se atribuye al enlace ν_2 y ν_4 del SiO_4^{4-} respectivamente (Y.A.Mollah, et al., 2004). La banda observada entre 1480 a 1415 cm^{-1} se atribuye al CO_3^{2-} al igual que las bandas ubicadas en 713 y 875 cm^{-1} , de acuerdo a la literatura estas bandas son características del carbonato de calcio el cual se genera por el proceso de carbonatación de la portlandita (Saraya, 2014). La banda principal del espectro se ubica en 982 cm^{-1} y corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T donde T es silicio tetraédrico o aluminio promoviendo así la formación del gel C-S-H. (Bernal, et al., 2012; Y.A. Mollah, et al., 2004).

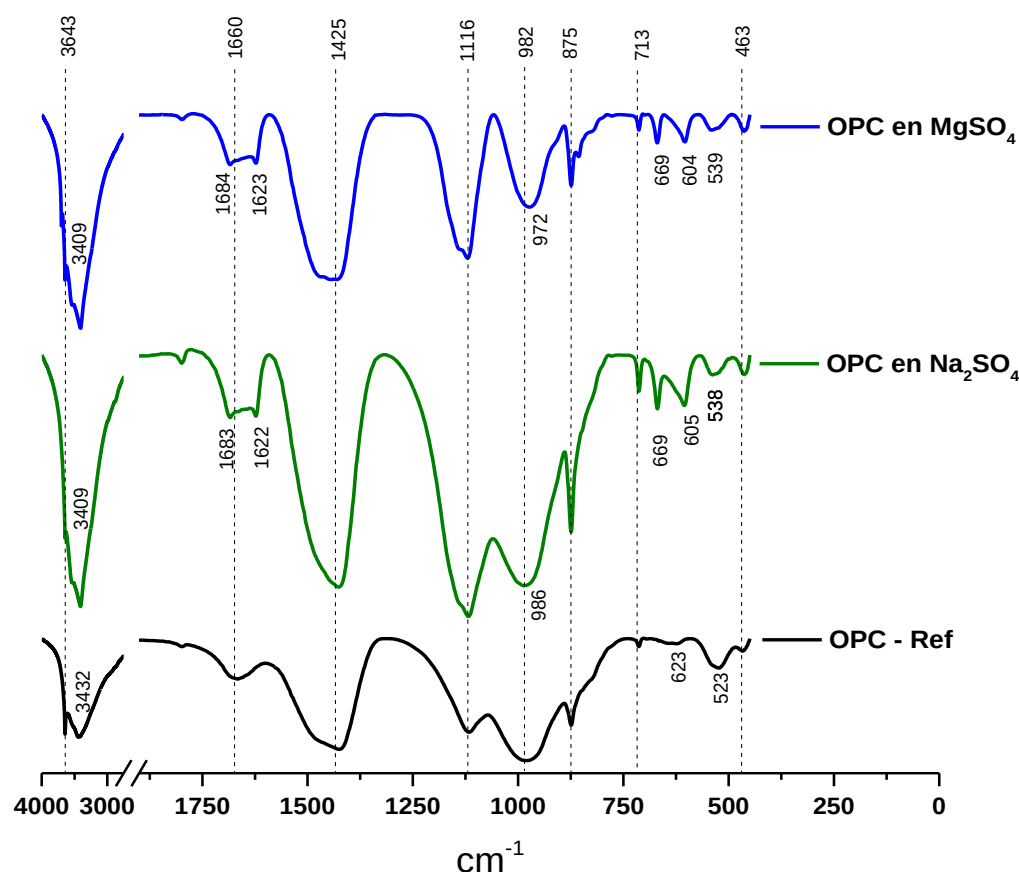


Figura 25. Espectro FTIR de pasta OPC antes de exponer y después de 180 días en Na_2SO_4 y MgSO_4 .

Por encima de 1100 cm^{-1} se podría atribuir a los grupos SO_4^{2-} de la ettringita del OPC, en este estudio la banda se ubica aproximadamente 1116 cm^{-1} . La banda de vibración ubicada en 1660 cm^{-1} es asociada con el estiramiento del enlace H-OH de las moléculas de agua presente en los productos de hidratación (Bernal, et al., 2012) y finalmente la banda de 3643 cm^{-1} se relaciona con el enlace OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Y.A.Mollah, et al., 2004). Por otra parte los principales cambios observados en los espectros del OPC después de estar expuestas las pastas a Na_2SO_4 y MgSO_4 se dan en la banda de 972 cm^{-1} la cual se atribuye a la descomposición del gel CSH,

adicional se observa un aumento en la intensidad de la banda centrada en 1116 cm^{-1} lo cual podría atribuirse a una mayor formación de enlaces tipo SO_4^{2-} indicando la presencia de yeso al igual que la banda centrada en 669 cm^{-1} . Los cambios observados en el rango de $530\text{--}605\text{ cm}^{-1}$ se considera corresponden a los enlaces Al-O, estos pueden estar relacionados con los productos de descomposición de la ettringita. (Donatello, et al., 2013).

5.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Adicionalmente para verificar la presencia de estas fases se realizó la caracterización por medio de microscopia electrónica de barrido SEM y análisis EDS. En la **Figura 26 a y b** se observan las micrografías del SEM de la pasta activada alcalinamente sin exponer y después de 180 días de exposición en Na_2SO_4 respectivamente, por medio del análisis EDS se puede evidenciar la alta presencia de Al, Si, O y Ca (Ver **Tabla 12**); en el caso de la pasta expuesta en Na_2SO_4 se observa la presencia de algunas trazas de Na. Se observó la presencia de partículas embebidas en la matriz y de acuerdo a lo que reporta *Allahverdi, et al., 2011* al analizar su composición química las partículas relativamente pequeñas son parte de la fase cristalina del material precursor y las partículas relativamente grandes son granos de escoria que reaccionaron parcialmente con los activadores alcalinos (Allahverdi, et al., 2011). En la **Figura 26c**, correspondiente a la muestra expuesta en MgSO_4 , la presencia de S fue evidente en el EDS lo cual podría asociarse con la estructura del Yeso (G) generado en la matriz del álcali activado.

En la **Figura 27a** se observa la morfología de la pasta OPC referencia curada a 28 días, cuando las pastas se exponen en Na_2SO_4 (**Figura 27b**) la presencia de S es elevada lo cual permite inferir que la formación del Yeso se está dando en dicha región, cabe aclarar que no se observó la morfología tipo bloque característica de este compuesto en la matriz de OPC. Cuando la muestra es atacada en MgSO_4 , se identifica la morfología de la ettringita en la **Figura 27c**, la cual se caracteriza por ser tipo aguja (Tosun, et al., 2009), además se corrobora con la presencia de Al en su composición química.

Tabla 12. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 21. – Pasta de PN + GBFS

<i>Espectro</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
1	4,40	42,80	-	1,13	7,49	16,58	-	27,60	-
2	7,89	46,34	2,93	0,97	6,58	17,15	-	16,68	1,45
3		36,94	4,46	-	7,85	26,51	-	21,99	-
4	7,75	55,22	-	-	-	0,71	16,15	20,17	-

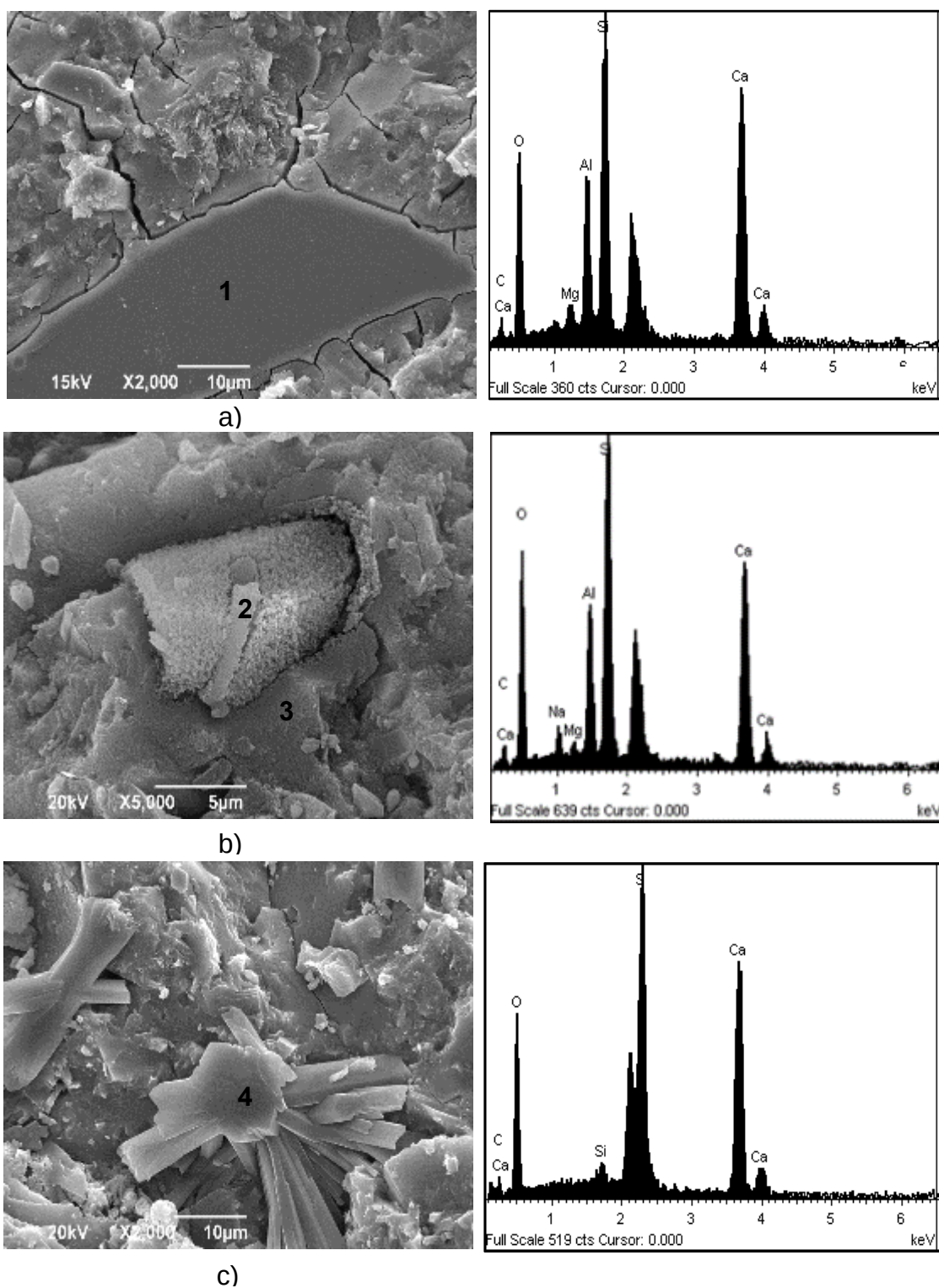
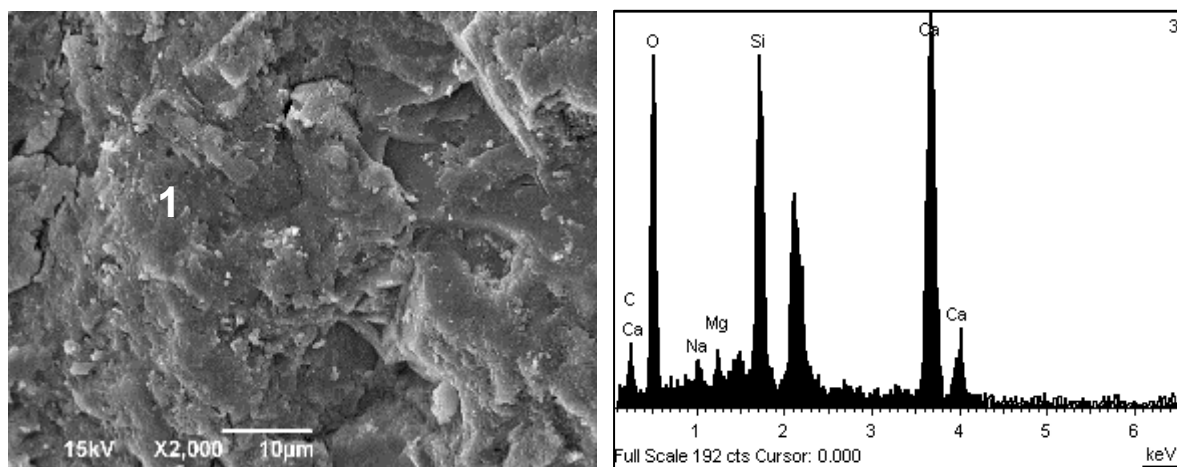
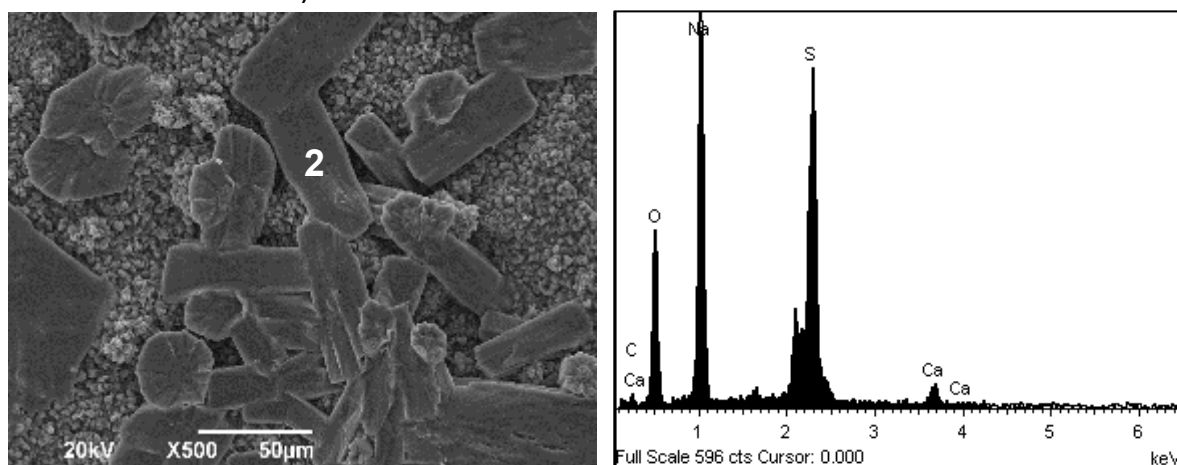


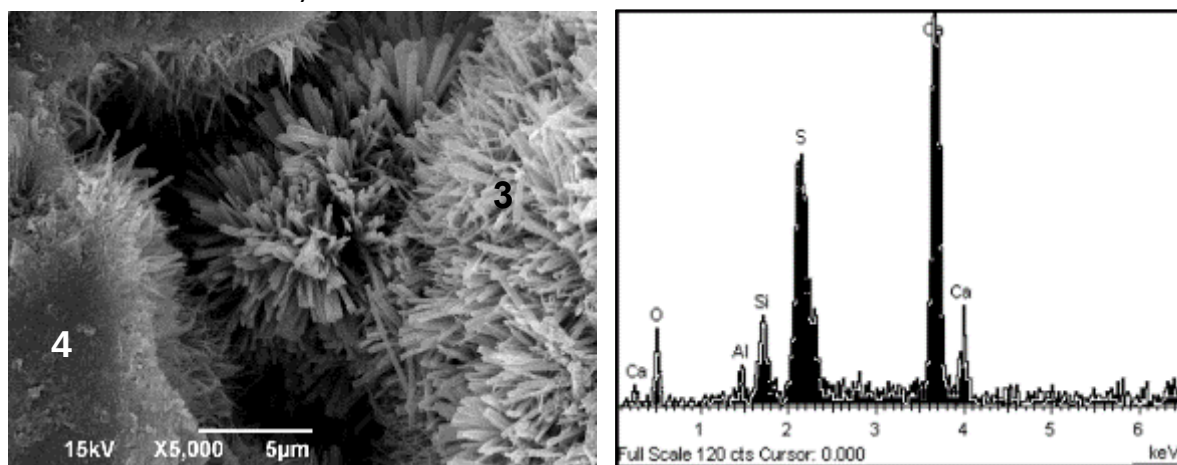
Figura 26. Micrografía SEM y EDS de Pasta de PN + GBFS: a) Referencia; b) Na_2SO_4 ; c) MgSO_4



a)



b)



c)

Figura 27. Micrografía SEM y EDS de Pasta de OPC: a) Referencia; b) Na_2SO_4 ; c) MgSO_4

En la **Tabla 13** se reporta el análisis de EDS encontrado en las zonas señaladas de cada micrografía obtenida de las pastas OPC en los diferentes medios, estos resultados concuerdan con el análisis obtenido en el DRX.

Tabla 13. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 22. – Pasta de OPC

<i>Espectro</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>
1	5,83	51,38	1,29	1,30	-	11,16	29,03	-
2	8,62	38,52	30,42	-	20,81	-	1,63	-
3	5,53	64,83	-	-	3,11	2,32	21,25	2,96
4	5,66	45,29	-	1,84	-	14,20	33,00	-

5.6 CONCLUSIONES PARCIALES

- De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio se encontró que al exponer el concreto activado alcalinamente PN+GBFS 70/30 en Na_2SO_4 presenta un comportamiento positivo, ya que hay un incremento en la resistencia mecánica de hasta el 54,5% a los 365 días de exposición, lo cual permite inferir que la presencia del sulfato de sodio contribuye al proceso de geopolimerización de la matriz, a diferencia del OPC donde se presenta una reducción de hasta el 44,86% comparado con la resistencia inicial.
- El medio MgSO_4 tiene un impacto negativo en ambas matrices ya que se observó una reducción del 4,3% y 37,7% en la matriz álcali-activada y OPC respectivamente. Sin embargo, el mejor desempeño se observa en el álcali activado, y esto se corrobora en la inspección visual y los ensayos de expansión.
- Las técnicas de caracterización microestructural utilizadas permitieron identificar la presencia de productos expansivos generados por el ataque por sulfatos. En el caso del OPC se corroboró la formación de compuestos tipo yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y etringita ($(\text{CaO})_6 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) tanto en Na_2SO_4 y MgSO_4 . Por el contrario, el CAA expuesto a Na_2SO_4 no presento cambios microestructurales importantes, a diferencia del expuesto en MgSO_4 en donde sí se detectó la aparición de cristales de yeso; hallazgos que concuerdan con el desempeño mecánico y niveles de expansión máximos reportados por ambos concretos.

6 RESISTENCIA AL ATAQUE EN ÁCIDOS DE UN CONCRETO BINARIO BASADO EN PUZOLANA NATURAL ACTIVADO ALCALINAMENTE

6.1 INTRODUCCIÓN

La durabilidad de los materiales cementicios depende en gran medida de la interacción del material con el medio ambiente; el cemento Portland ordinario (OPC) es altamente alcalino con valores de pH normalmente superiores a 12.5, y es atacado fácilmente por soluciones ácidas (*Chandra 1988; Revertegat et al. 1992; Pavlik 1994a; Faucon et al. 1996, 1998; Israel et al. 1997; Allahverdi y Skvara 2000a; Kamali et al. 2008; Glasser et al. 2008*). En contacto con una solución con bajo contenido de minerales y / o pH ácido, la descomposición hidrolítica de los compuestos del cemento hidratado perturba el equilibrio de la matriz de cemento y provoca una degradación severa del material, lo que conduce a un deterioro de sus propiedades (*Allahverdi y Skvara 2000a, Pavlik 1994a, Adenot y Buil 1992, Reardon 1990, Biczok 1967, Bertron et al, 2007, Haga et al., 2005a, B, Mainguy et al., 2000, Kamali et al., 2008, Jain y Neithalath 2009, Faucon et al 1996, 1997, 1998*). Entre estos, la lixiviación del calcio implica un deterioro de varias de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales a base de cemento tales como porosidad, módulo elástico, resistencia a la compresión, entre otras. (*Burlion et al. 2006; Constantinides y Ulm 2008; Heukamp et al. 2001; Stora et al. 2009; Sellier et al., 2011*). En general, puede afirmarse que el cemento portland no tiene una buena resistencia a los ácidos; no obstante, puede tolerar algunos ácidos débiles, particularmente si la exposición es ocasional. La procedencia o formación de los ácidos puede generarse por diferentes fenómenos tales como los productos de la combustión que contienen gases sulfurosos que se combinan con la humedad para formar ácido sulfúrico, acumulación de aguas residuales que bajo ciertas condiciones provoquen la formación de ácidos, el agua de drenaje de ciertas minas o aguas industriales que al contener o formar ácidos atacan al concreto, aguas minerales que contienen grandes cantidades de dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno en disolución pueden dañar severamente cualquier concreto o también la presencia de agentes de tipo microbiológico por ejemplo la conversión del sulfuro de hidrógeno en presencia de las bacterias para generar ácido sulfúrico, entre otros (Comite ACI 201, 2000). También se presenta ataque ácido en plantas industriales o agrícolas y en alcantarillas. En la mayoría de los casos, el ataque se limita a la formación de una capa superficial de productos de reacción que tienden a bloquear los poros y así evitan la posterior penetración adicional del ácido. Sin embargo, en

las alcantarillas el flujo del agua puede eliminar los productos de reacción y facilitar así la corrosión más profunda de las tuberías. (Grattan-Bellew, 1996).

Por su parte, en materiales cementantes activados alcalinamente se han realizado diversos estudios en presencia de ácidos tal como se presentó en el capítulo correspondiente al estado del arte, estos en su gran mayoría han estado orientados a materiales basados en cenizas volantes, metacaolín y escorias siderúrgicas; sin embargo, a la fecha no existen reportes de concretos activados alcalinamente basados en puzolanas volcánicas. Por ello, en el presente estudio se realizó un análisis de las muestras de concreto PN+GBFS 70/30 en presencia de ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl). El primer ácido se caracteriza por ser un ácido carboxílico de carácter orgánico a diferencia de los dos siguientes cuya naturaleza es inorgánica. Para ello se mantuvo a lo largo del ensayo un pH constante de 3.

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para evaluar la susceptibilidad al ataque ácido de las matrices de concreto OPC y concreto álcali activado basado en puzolana natural se elaboraron probetas cúbicas de 50,8 mm x 50,8 mm, estas después de un periodo de curado de 28 días se secaron en un horno durante 24h a 60°C, con el fin de obtener el peso inicial de las probetas antes de su exposición en los ácidos. En la **Tabla 14** se observan las condiciones de exposición de los especímenes en los tres ácidos seleccionados: Sulfúrico, Acético y Clorhídrico. El control del pH de las soluciones se realizó periódicamente con el fin de mantener las condiciones agresivas del medio ácido.

Tabla 14. Condiciones de Ácidos para exposición de concreto y pastas en estudio.

Mezcla de Pasta y Concreto	Ácidos	Naturaleza del Ácido	Concentración (M)	Tiempo de Exposición	pH
Concreto OPC	Sulfúrico	Inorgánico	0,001	7, 28, 90, 180 y 365 días	3
Concreto PN+	Acético	Orgánico	0,060		
GBFS	Clorhídrico	Inorgánico	0,001		

Se evaluó el efecto de los ácidos en la resistencia mecánica a compresión, la absorción y la microestructura. Complementariamente se determinó la pérdida de peso y se realizó una inspección visual a lo largo del tiempo de ensayo. Pastas preparadas con las mismas dosificaciones de cementante fueron sometidas en los

medios ácidos para su posterior seguimiento con técnicas instrumentales, DRX, FTIR y SEM, esto permitió identificar el tipo de compuestos formados.

6.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN AL ATAQUE EN ÁCIDOS

La resistencia a la compresión de las matrices de concreto OPC y álcali activado PN+GBFS fueron evaluadas después de un proceso de curado de 28 días bajo agua, posteriormente fueron sumergidas en los diferentes ácidos para evaluar su pérdida resistente a edades de 7, 28, 90, 180 y 365 días de exposición. En la **Figura 28** se presentan los resultados obtenidos.

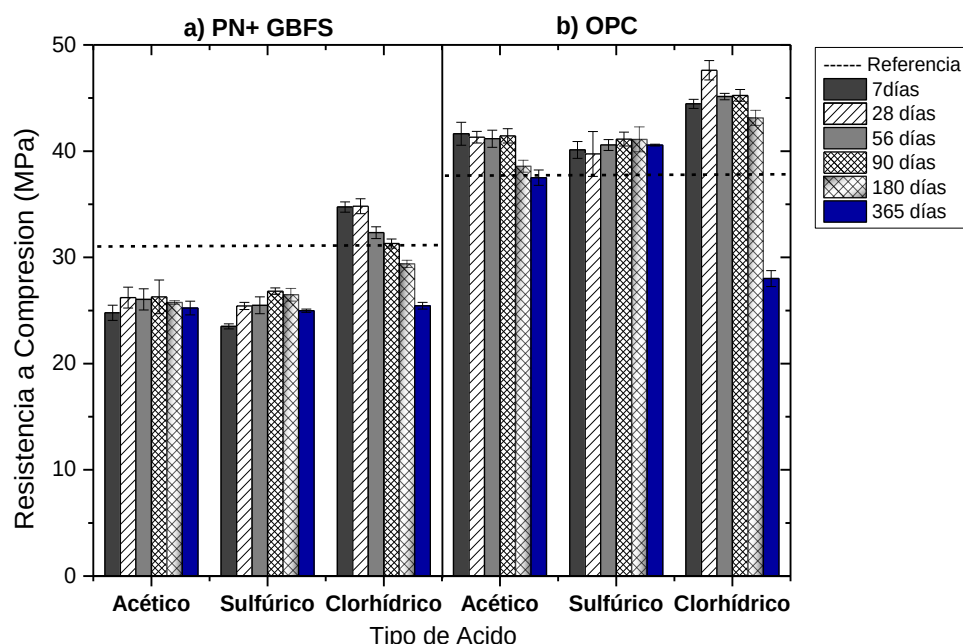


Figura 28. Resistencia a Compresión de: a) Concreto PN + GBFS b) Concreto OPC, expuestos en Ácido Acético, Sulfúrico y Clorhídrico.

En la **Figura 28a** se puede apreciar el comportamiento del Concreto álcali activado basado en la puzolana natural donde se evidencia una pérdida significativa en la resistencia a la compresión en ácido acético y sulfúrico, con valores de hasta 25,7 MPa y 26,7 MPa a los 180 días respectivamente. Caso contrario ocurre en HCl, donde hay un incremento en la resistencia hasta los 28 días con un valor de 34,8 MPa, posteriormente esta resistencia cae progresivamente alcanzando un valor de 25,4 MPa a los 365 días. Al comparar a una edad de exposición (90 días) en los tres ácidos se aprecia que la mejor resistencia se obtiene en el HCl con un valor de 31,30MPa, comparado con 26,82MPa y 26,28MPa obtenida en ácido H_2SO_4 y CH_3COOH respectivamente. Para este estudio la comparación se realizó frente al

patrón de referencia curado bajo agua después de 28 días el cual obtuvo una resistencia de 31,6 MPa, valor que se representa en el gráfico por la línea punteada. En general, de acuerdo a los resultados obtenidos del concreto geopolimérico expuesto en ácidos se aprecia que estos medios presentan una mayor agresividad comparado con la exposición a sulfatos, sin embargo se resalta que la resistencia se mantiene en valores relativamente constantes a través del tiempo tanto en ácido acético como sulfúrico.

En el caso del concreto OPC expuesto en ácidos (**Figura 28b**), se observa una ganancia en la resistencia a la compresión en los diferentes ácidos efecto contrario al que ocurre en la matriz binaria, es importante tener en cuenta que la ganancia de esta resistencia se da respecto al valor de referencia inicial de las muestras curadas a 28 días la cual obtuvo un valor de 37,3 MPa (línea punteada). En este gráfico se percibe una tendencia significativa de las probetas expuestas en HCl ya que alcanzan una resistencia de hasta 47,6 MPa a los 28 días. Otro aspecto a considerar es que tanto en ácido acético como clorhídrico se observa un patrón de comportamiento similar, es decir que se genera un incremento de la resistencia hasta los 90 días de exposición con valores de 41,44 MPa y 45,24 MPa, sin embargo posteriormente estas resistencias disminuyen hasta 37,5 MPa y 28,0 MPa en los respectivos ácidos después de 365 días; este patrón de comportamiento se diferencia con los resultados obtenidos en ácido sulfúrico ya que este caso se observa una resistencia aproximadamente constante a través del alrededor de 40,6 MPa. Por el contrario, en HCl se observa a 365 días una caída resistente significativa (25 MPa aprox.)

En la **Figura 29** se presentan los Índices de resistencia de ambas matrices de concreto expuestas en los tres ácidos, para este gráfico se tomó como patrón de referencia el concreto curado bajo agua a 28 días. De acuerdo con lo que se observó en la **figura 28a** es evidente que la resistencia a la compresión se redujo a los 7 días en la matriz álcali activada, lo cual se relaciona directamente con el índice de resistencia presentando pérdidas de hasta 21.51% y 25.56% en ácido acético y sulfúrico respectivamente. Sin embargo, después de 90 días de exposición se observa un ligero incremento del 4.8% y 10.5%, lo cual muestra que el concreto álcali activado presenta un comportamiento estable en estos dos ácidos después de un prolongado periodo de exposición. Por otra parte, al analizar el índice de resistencia en HCl de la matriz álcali activada se observa una ganancia del 10.25% a los 28 días, sin embargo, este índice se reduce sustancialmente hasta un 19.41% después de un año de exposición. En términos de durabilidad para un concreto el porcentaje de pérdida resistente del 25% es un margen aceptable y, en general, los

índices de resistencia después de un año de exposición en los tres ácidos fueron del 20% aproximadamente lo cual muestra un desempeño aceptable para este medio. En el caso del índice de resistencia del concreto OPC se puede observar que tanto en ácido acético y sulfúrico obtuvo una ganancia máxima del 11.0% y 10.2% a los 90 días, en cambio en HCl el incremento fue del 27.5% a los 28 días. Posteriormente el índice de resistencia en este ácido clorhídrico se redujo a un 6.3% a los 90 días y a partir de esta edad se observa un porcentaje de reducción significativa alcanzando un valor de hasta 25% después de 365 días mostrando así que este ácido tuvo un efecto negativo sobre esta matriz.

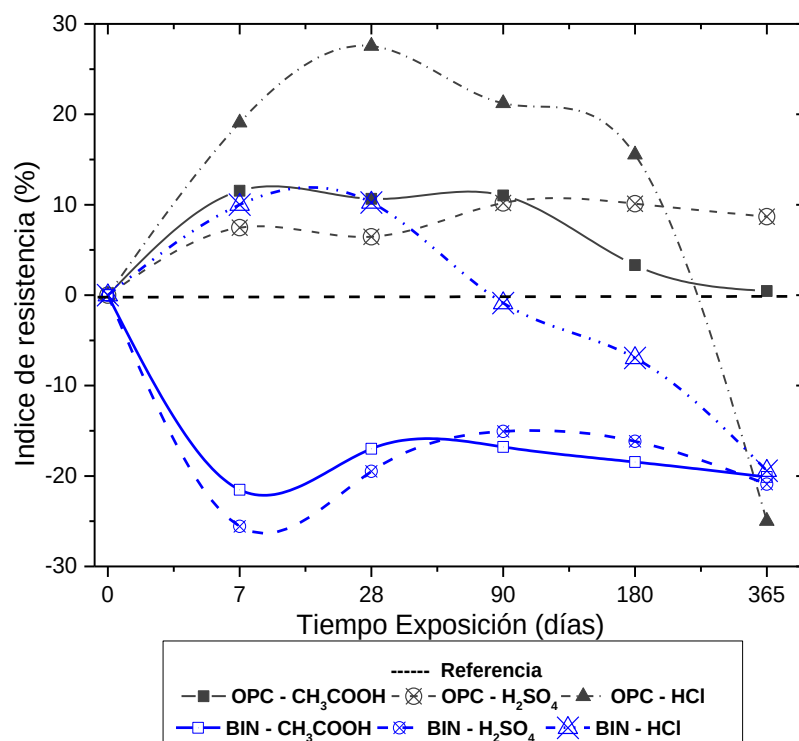


Figura 29. (%) Índice de Resistencia de Concreto PN + GBFS y OPC.

En general, los ácidos poseen características químicas muy variadas con significativa diferencia de agresividad en el concreto. Además, diferentes estudios reportan que la acción de los ácidos sobre la pasta de cemento consiste en un ataque a los componentes de la pasta de cemento endurecida, en particular conduce a una conversión de los compuestos de calcio, hidróxido de calcio, silicato de calcio hidratado y aluminio silicato de calcio hidratado en sales de calcio del ácido atacante, en este caso serían acetato de calcio, sulfato de calcio y cloruro de calcio. Como resultado, se destruye la capacidad de unión del cemento endurecido. Sin

embargo, se acepta que la velocidad de ataque dependerá de la calidad del concreto, y de la solubilidad de la sal de calcio resultante. (Bakharev, et al., 2003).

Desde un punto de vista general, los ácidos orgánicos son ácidos débiles, que se disocian parcialmente en agua y reaccionan con las fases hidratadas (notablemente C-S-H y CH) y anhídras de la pasta de cemento para dar principalmente sales de calcio u otros complejos. (Bertron & Duchesne, 2013). En este sentido, *Beddoe & Dorner, 2005* reporta que la fuerza de ataque del ácido depende de la capacidad para disociarse y por supuesto de la solubilidad la sal de calcio. Así, aunque el ácido acético se disocia menos fácilmente que los ácidos minerales su ataque se atribuye a la alta solubilidad del acetato de calcio. (Beddoe & Dorner, 2005). De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio la reducción de la resistencia del concreto activado alcalinamente expuesto en ácido acético pudo deberse a este mecanismo de ataque. En un estudio reportado por *Bernal, et al., 2012* evalúan el comportamiento de un mortero geopolimérico basado en escorias y expuesto en ácido acético y reportan una reducción sustancial en la resistencia mecánica del mortero AAS, lo que indica que el ácido acético es más agresivo que los ácidos minerales probados, bajo las condiciones de exposición utilizadas en dicho estudio. Además, las soluciones de CH_3COOH en agua tienen una tensión superficial menor ya sea agua pura o ácidos minerales acuosos, lo cual puede conducir a un mayor grado de humectación y penetración de la solución ácida en la red de poros del cementante endurecido, contribuyendo potencialmente a la degradación. (Bernal, et al., 2012).

El ácido sulfúrico puede ser considerado como el ácido más común que causa deterioro en las estructuras de concreto. La presencia de ácido sulfúrico en el suelo puede ser natural o debido a la descarga de desechos químicos de procesos industriales. (Allahverdi & Škvára, 2000). En los sistemas de cemento Portland, la interacción con H_2SO_4 por lo general, conduce a la formación de yeso como el principal producto de reacción de ataque, esto se comprueba con los incrementos en el peso de las muestras durante los primeros meses de exposición. (Israel, et al., 1997); (P.K.Mehta, 1985). Algunos autores creen que la insolubilidad relativa del yeso conduce a la formación de una capa protectora que disminuye el proceso de deterioro (Allahverdi & Škvára, 2000). Considerando los resultados obtenidos en la matriz de OPC expuesta en H_2SO_4 es posible que el ligero incremento resistente este dado por este fenómeno.

En el caso de matrices álcali activadas el ataque por ácido sulfúrico, según reportan algunos autores se atribuye a la descalcificación. (Allahverdi & Skvára, 2001; Allahverdi & Skvára, 2005; Bernal, et al., 2012; Chindaprasirt, et al., 2014).

En el estudio realizado por Allahverdi & Skvára, 2005 se concluye que el proceso de corrosión de una pasta geopolimérica expuesta en H_2SO_4 con pH:3 ocurre por la eliminación de Ca^{2+} y Na^+ del aglutinante, similar al mecanismo de ataque en muestras expuestas a HNO_3 (donde la sal de calcio es altamente soluble) (Allahverdi & Skvára, 2005). Chindaprasirt, et al., 2014 evalúa el comportamiento de un mortero basado en una ceniza volante subproducto de un proceso de combustión, la cual se mezcla con humo de sílice y se expone en H_2SO_4 en los resultados obtenidos se presentó altas pérdidas en la resistencia a la compresión, lo cual se atribuye a la formación de compuestos de calcio que generan un deterioro físico y químico del material. (Chindaprasirt, et al., 2014). Comportamiento que se relaciona con la pérdida en la resistencia mecánica que presento la matriz álcali activada basada en puzolana natural.

El efecto del ácido clorhídrico en materiales cementicios ha sido estudiado por varios autores (Allahverdi y Skvara 2000a; Chandra 1988; De Ceukelaire 1992; Israel et al. 1997). Este ácido al igual que el H_2SO_4 ataca al material cementante y genera la lixiviación de Ca, como consecuencia las probetas pierden su capacidad de unión y su porosidad se incrementa. Sin embargo, la acción perjudicial del ion cloruro sobre los mecanismos de deterioro de la pasta de cemento hidratado no se limita únicamente al proceso de descalcificación. El ion cloruro también pueden reaccionar con los aluminatos para formar nuevos compuestos que contienen cloruros como el monocloroaluminato de calcio o sal de Friedel ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e Hidratos de cloroferrita ($\text{C}_3\text{F}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). (Bertron, 2013). En este estudio se observó que los dos tipos de concreto evaluados, acivado alcalinamente y convencional, presentaron una ganancia en el índice de resistencia a los 28 días de exposición, pero posteriormente se presenta una reducción progresiva. En el caso del concreto activado alcalinamente presentó un bajo contenido de alúmina reactiva lo cual hace posible que el ataque inicial a esta matriz este dado por el proceso de lixiviación de los cationes (Na, K) con el ion hidronio y por consiguiente no se observe un impacto negativo al inicio del ataque, sin embargo, posteriormente por tratarse de un polímero inorgánico la solución acida desencadene un ataque directo de desaluminación en la estructura del gel silico-aluminato. Tal ataque podría romper los enlaces Si-O-Al, aumentando la cantidad de enlaces Si-OH y Al-OH, que eleva el número de iones y dímeros de ácido silícico en la solución. Este proceso finalmente conduce a una pérdida de masa en la

estructura polimérica y reducción en la resistencia mecánica de la matriz. (Fernandez-Jimenez, et al., 2007). Por otra parte, en el caso del concreto OPC el mecanismo de ataque es diferente, tal como se mencionó inicialmente el ion cloruro reacciona con el aluminato tricálcico (C_3A) generando como producto de reacción la sal de Friedel. Este ataque generalmente es una reacción progresiva, donde la degradación avanza gradualmente hacia el interior. En áreas donde la portlandita y el contenido de calcita se agotan, el Ca del gel cementante se puede eliminar fácilmente, lo que resulta en una pérdida de sus propiedades. (Donatello, et al., 2013).

6.3.1 Cambio gravimétrico y porosidad

Para complementar los resultados de la resistencia a la compresión se realizó el seguimiento de pérdida de peso para ambas matrices atacadas en ácido. En la **Figura 30** se evidencia que el % de pérdida de peso del concreto activado alcalinamente el cual presentó un incremento gradualmente en los tres ácidos, sin embargo, esta pérdida fue más pronunciada en ácido acético y sulfúrico llegando hasta un 4,47% y 4,44% respectivamente después de un año de exposición. Estos resultados a su vez se relacionan con el incremento en el % poros permeables (**Figura 31a**) donde se alcanza un valor de 22,3% y 23,1% en el mismo periodo de exposición, lo cual permite inferir que la pérdida de peso está directamente relacionada con la disminución en la resistencia de la matriz álcali activada, confirmando así que el alto contenido de poros permeables de las muestras sometidas al ataque por ácido, facilitan el ingreso continuo de los iones H^+ al interior de la estructura los cuales pueden provocar un proceso de degradación en el concreto por reacciones de intercambio iónico, conllevando a una ruptura de la matriz a nivel nano y microestructural, generando el debilitamiento del material. (Allahverdi & Skvára, 2005). En la **Figura 30b** se observa que la pérdida del peso del concreto OPC es inferior comparado con concreto activado alcalinamente, donde la pérdida más significativa se obtuvo en ácido acético entre los 90 y 180 días con un valor de promedio de 2,1%. En cambio, en H_2SO_4 y HCl se observa una ligera ganancia en el peso de las probetas a través del tiempo, lo cual confirma que los productos de reacción formados en este proceso de ataque ácido generaron una especie de barrera superficial contrarrestando el proceso de deterioro. Estos resultados concuerdan con el % poros permeables de la **Figura 31b** donde a 180 días se reduce a un valor de 9,14% en H_2SO_4 y 14,6% en HCl, y posteriormente a los 365 días hay un ligero incremento del 6% y 4% aproximadamente. Lo cual permite inferir que aunque inicialmente el ataque en ácido de la matriz OPC se favorece por la densificación de la matriz y probablemente el taponamiento de los

poros a medida que transcurre el tiempo se generan productos expansivos debido a la composición química del OPC que actúan de forma negativa generando la reducción de la resistencia mecánica del concreto como se mencionó en la sección anterior. De todas maneras, es importante aclarar aquí que algunos de estos resultados no son coherentes en el sentido que no se mantiene una misma tendencia a lo largo del tiempo de ensayo.

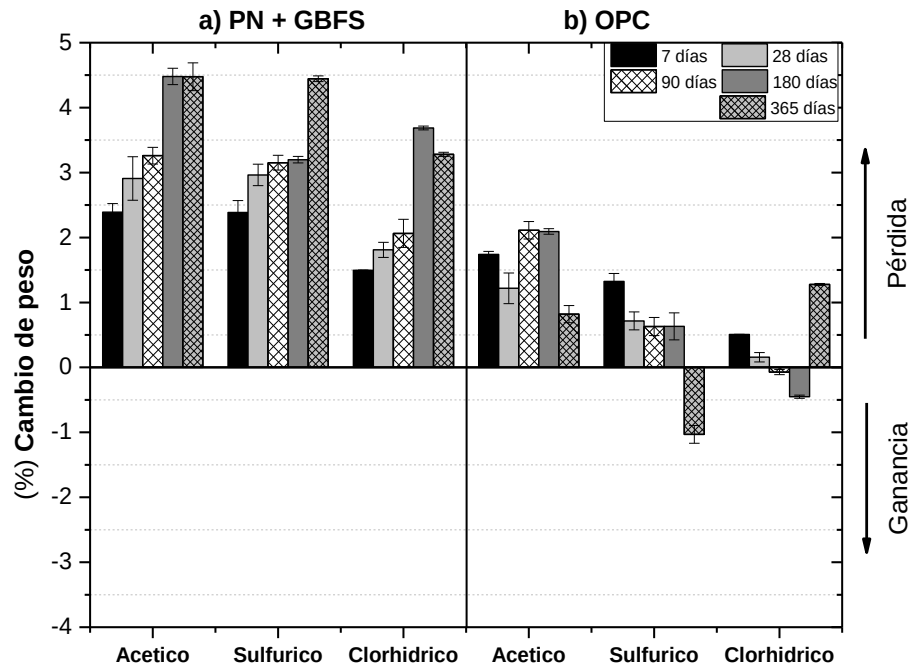


Figura 30. (%) Cambio de Peso en medio ácido. a) PN+GBFS y b) OPC

De acuerdo a lo reportado por *Bernal, et al., 2012* se tiene en cuenta que la matriz álcali activada expuesta en ácido no presenta una ganancia significativa debido a la lixiviación alcalina a través de los poros de las muestras, además teniendo en cuenta que la solución ácida se reabasteció regularmente al igual que en esta investigación, el progreso de activación se redujo y por lo tanto el desarrollo de la resistencia a la compresión con el tiempo no fue igual que las probetas expuestas en agua (*Bernal, et al., 2012*). Por otra parte, se conoce que el desempeño del geopolímero en solución ácida está estrechamente relacionada con el diámetro de poro promedio. Como se presentó en la sección 4.1.2 la matriz PN+GBFS presenta en general un mayor porcentaje de poros con tamaño de 1 a 100µm, es decir que estos meso y macroporos facilitan el proceso de difusión a través de la estructura, se acelera el proceso de ataque químico y como consecuencia hay una reducción en las propiedades mecánicas. *Djubo, et al., 2016* reporta que la resistencia de un

mortero geopolimérico basado en ceniza volcánica y expuesto en H_2SO_4 presentó un comportamiento similar al de esta investigación, donde la resistencia inicial disminuye a medida que aumenta la pérdida de masa, sin embargo después de un tiempo prolongado el autor determina que el mortero álcali activado presenta un mejor comportamiento debido a la presencia del gel rico en Na , el cual permite neutralizar la solución y mitiga el efecto destructivo en la estructura. (Djobo, et al., 2016).

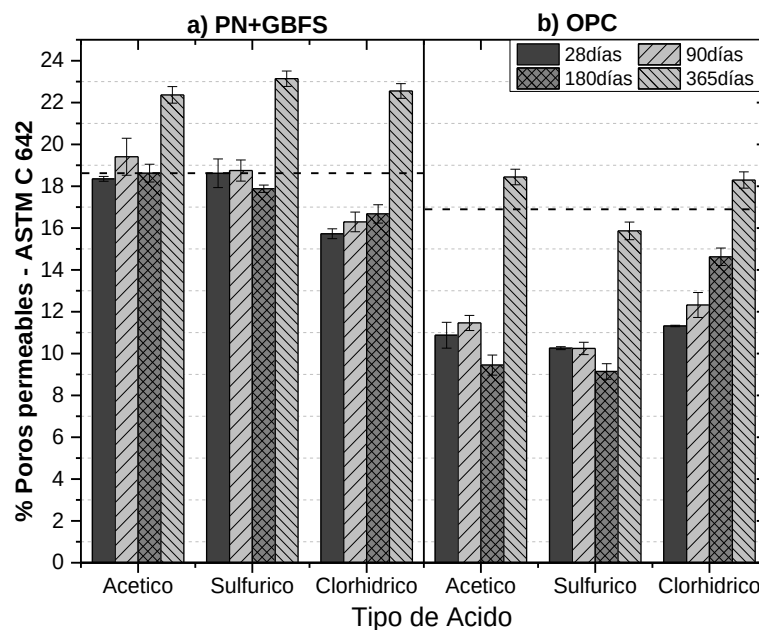


Figura 31. % Poros permeables. a) Matriz PN+GBFS y b) Matriz OPC

En la **Figura 31** se observa, en general, que ambas matrices presentaron un alto % de poros permeables después de un año de exposición, lo cual permite inferir que el proceso de ataque en ácido fue de manera progresiva ocasionando efectos en la microestructura del material y en consecuencia una disminución en la resistencia mecánica. Los diferentes estudios de durabilidad de materiales álcali activados se han basado en su gran mayoría en morteros y pastas y han utilizado otros tipos de precursores, por lo cual los resultados aquí presentados al corresponder a un concreto basado en puzolana natural difieren notablemente y no permiten comparación, en este caso particular se pudo observar que existe una relación directa entre las propiedades físicas de permeabilidad, porosidad y cambio de peso con el desempeño del material compuesto en este medio.

6.3.2 Inspección Visual

En la **Tabla 15** se puede observar la apariencia física de los especímenes expuestos en ácidos a 180 días. En general no se observa un deterioro significativo del concreto activado alcalinamente coincidiendo con los resultados reportados por *Bakharev, et al.*, (2003); sin embargo, se encontró un ligero cambio de color de gris a amarillo sobre la superficie de esta matriz expuesta en CH_3COOH . En la **Figura 32** se observa la apariencia de la pasta expuesta en este medio en la cual se identifican claramente 3 zonas.

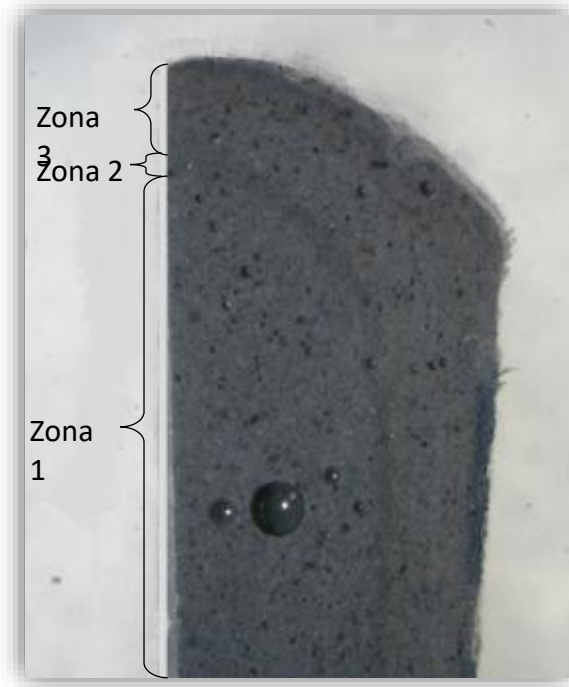


Figura 32. Pasta PN+GBFS expuesta en CH_3COOH después de 180 días.

De acuerdo a lo reportado por *Bertron, et al.*, (2005) y *Aiken, et al.*, (2016) estas zonas se delimitan de la siguiente forma: Zona 1 la cual se describe como el núcleo que no ha sido alterado. La zona 2 en este caso de color gris oscuro se puede describir como una zona de transición donde los cambios químicos moderados pueden ocurrir y la Zona 3 se describe como la zona alterada donde se esperan cambios químicos y de resistencia (*Aiken, et al.*, 2016). También se observó un residuo tipo gel en la solución ácida el cual podría deberse al activante Na_2SiO_3 diluido fenómeno que genera el proceso de ataque. Es importante tener en cuenta que la eficiencia de un activador alcalino está fuertemente influenciada por el pH,

según este efecto, depende del tipo de activador, porque la solubilidad del calcio disminuye a un pH más alto, mientras que la solubilidad de la sílice y la alúmina aumenta (Angulo, et al., 2017). En este estudio al diluirse la solución activante en medio ácido se pierde su efecto y las propiedades del concreto activado alcalinamente disminuyen. Se debe resaltar que en el caso de las probetas expuestas en H_2SO_4 y HCl la superficie se tornó más porosa por ende presento mayor pérdida de peso de acuerdo a la **Figura 30** reduciendo las propiedades mecánicas de la misma.

Tabla 15. Inspección Visual de concretos expuestos en Medio ácido después de 180 días.

Matriz PN +GBFS		
Acético	Sulfúrico	Clorhídrico
		
Matriz OPC		
		

En el caso de la matriz OPC se observó un cambio en la coloración amarillenta de la superficie expuesta en CH_3COOH y H_2SO_4 , en cambio en HCl se observó una película delgada y de color blanco (**Figura 33b**), esto indica la formación de algunos productos que contrarrestaban el proceso de ataque ácido hacia el núcleo, lo cual concuerda con los resultados de la **Figura 29** donde la resistencia a 180 días se

mantuvo. Tras la cristalización, se pueden formar compuestos expansivos, y generar importantes presiones internas que pueden conducir a micro fisuras causando el deterioro del concreto. (Bertron, 2013).

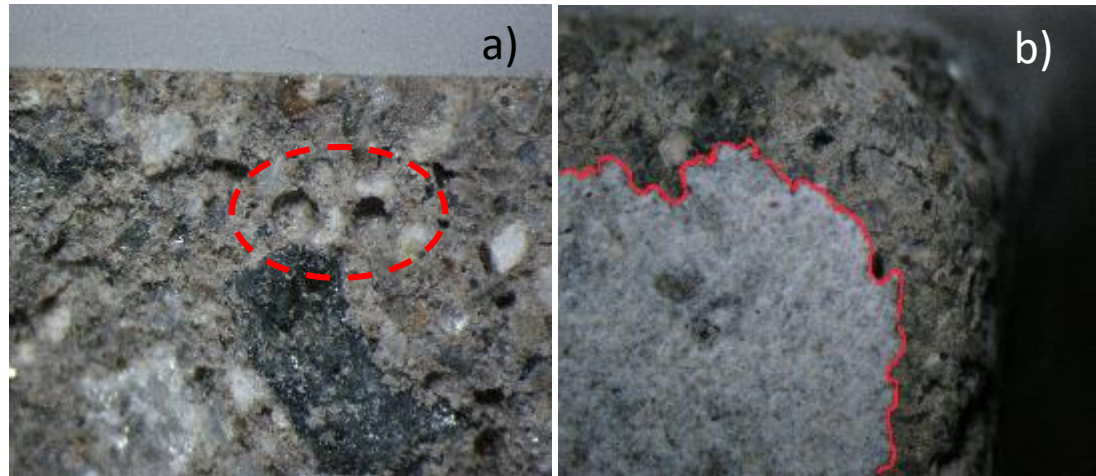


Figura 33. Apariencia de Concreto Expuesto en HCl después de 180 días. a) Matriz PN+GBFS; b) Matriz OPC

6.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

6.4.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 34** se observa el DRX de la matriz PN+GBFS expuesta en los tres ácidos después de 180 días. Teniendo en cuenta las principales fases de la pasta sin exponer en el ambiente ácido de acuerdo a estudio realizado por *Robayo, et al., 2016*, cuyos picos característicos pertenecen al grupo de las plagioclasas, al analizar el DRX de las pastas después de la exposición no se observa nuevas fases cristalinas, sin embargo se aprecia una disminución parcial en la intensidad de los picos, lo cual puede atribuirse a la aparente disolución del gel tipo C-A-S-H que se había formado previamente en el proceso de activación así como lo reporta *Bernal, et al., 2012*. Esto es coherente con los resultados obtenidos ya que la depolimerización en medio ácido genera un efecto de pérdida de masa del material álcali activado como se pudo observar en la **Figura 30**. En una investigación realizada por *Bakharev, et al., 2003* donde estudia un concreto basado en escoria (AAS) expuesto en CH_3COOH , no se identificaron nuevas fases en el DRX por lo cual se atribuye a la alta solubilidad del acetato de calcio formado al decalcificarse

el C-S-H, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la presente investigación.

Allahverdi & Skvára, 2005 analiza una pasta de geopolímero expuesta en H_2SO_4 - pH: 3, el autor no observa la presencia de yeso en la superficie corroída confirmando que el mecanismo de ataque a esta concentración y pH es diferente y en períodos de exposición limitados (≈ 90 días) es equivalente a la del ácido nítrico con pH: 3. Sin embargo, se debe considerar que después de un prolongado tiempo de exposición al formarse grietas de contracción, los aniones sulfato probablemente difundan y reaccionen con iones de calcio dando como resultado la formación y deposición de cristales de yeso. (Allahverdi & Skvára, 2005).

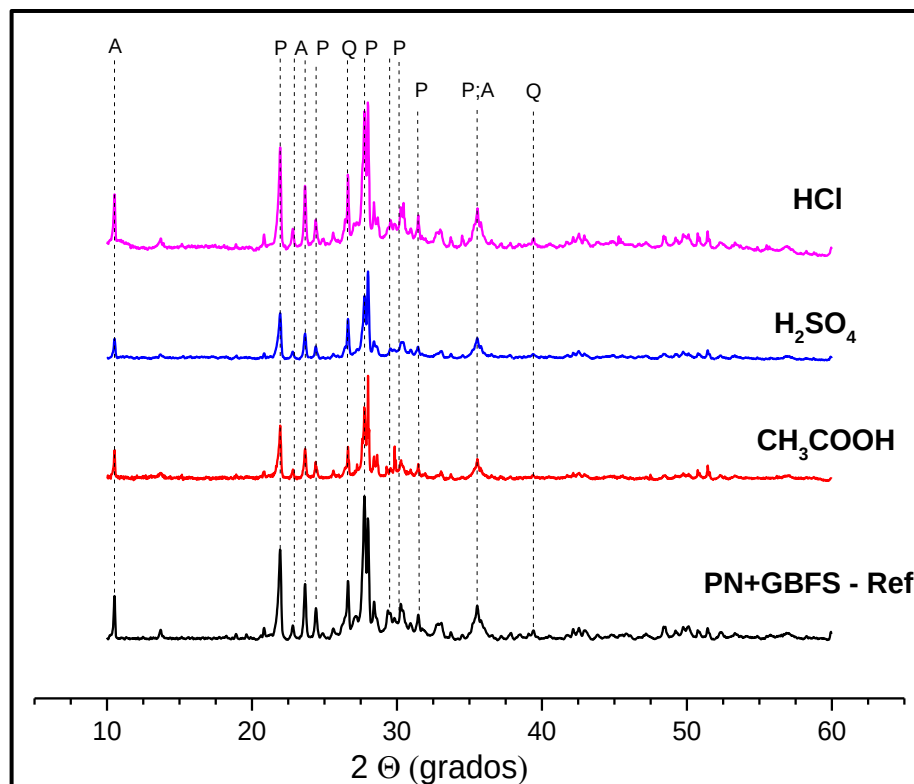


Figura 34. Difractograma de las pastas inmersas en Ácidos después de 180 días. PN + GBFS. Plagioclasas (P), Anfíboles (A) y Cuarzo (Q).

En la **Figura 35** se observa también el DRX de las pastas de OPC expuestas en los diferentes ácidos después de 180 días, en esta se observan los picos característicos de las principales fases como son: la portlandita (CH), etringita (E), Silicato de calcio hidratado (CSH), monosulfoaluminato de calcio hidratado (AFm), aluminato de calcio hidratado (CAH) y las fases cristalinas tales como Calcita (C) y cuarzo (Q) antes de la exposición. En el DRX de las pastas expuestas en los ácidos se observa

una ligera reducción en la intensidad de los picos ubicados entre 25 y 34° (2 θ) de acuerdo a lo reportado por diferentes autores (Izquierdo, et al., 2015; Bertron, 2013; Bernal, et al., 2012 ; Beddoe & Dorner, 2005; Israel, et al., 1997) esta reducción se atribuye a la descalcificación de C-S-H para formar un gel débil de silicato residual en edades avanzadas de exposición.

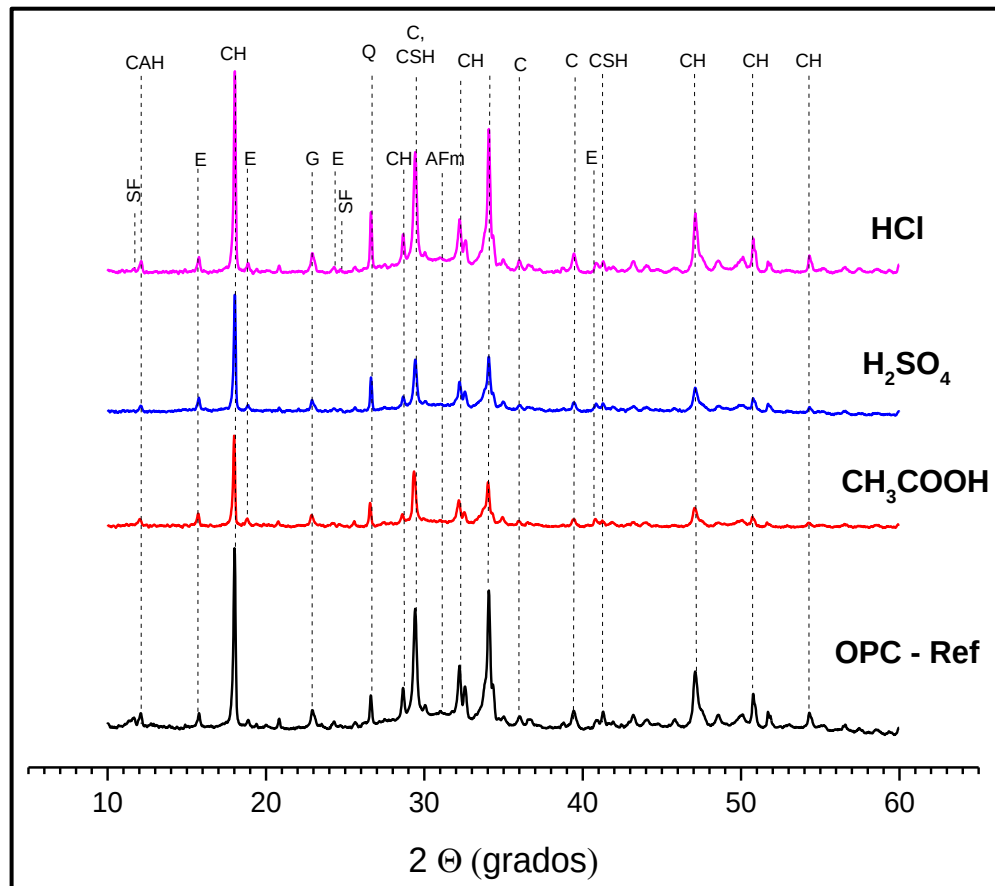


Figura 35. Difractograma de las pastas inmersas en Ácidos después de 180 días. OPC. Portlandita (CH); Etringita (E); Silicato de calcio hidratado (CSH); Monosulfoaluminato de Calcio hidratado (AFm); Aluminato de Calcio Hidratado (CAH); Calcita (C); Cuarzo (Q); Sal de Friedel (SF).

En este estudio, la disolución de los geles CH y CSH permitió evidenciar la formación de yeso (G) y ettringita (E) lo cual concuerda con lo mencionado anteriormente. Adicionalmente, de acuerdo a la investigación realizada por Izquierdo, et al., 2015 al evaluar la resistencia al ataque ácido de un mortero de OPC adicionado con FCC, respecto a los resultados obtenidos en el DRX encuentra que la muestra expuesta en HCl sufre una leve reducción por disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el medio y posteriormente la formación de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sin embargo este compuesto no fue identificado debido a su alta solubilidad (279.3

g/100g de agua) y por lo tanto es fácilmente lixiviable sin la formación de micro grietas que puedan afectar la estructura interna (Izquierdo, et al., 2015). Esta lixiviación tiene un efecto significativo en la pérdida de masa y porosidad, coincidiendo con los resultados reportados en la **Figura 28**. La formación de sal de Friedel fue detectada en el DRX, aunque con una muy baja intensidad, sin embargo este compuesto no puede descartarse ya que el cloro reacciona con algunas fases de aluminato hidratado coincidiendo con los resultados reportados por *Israel, et al., 1997*.

6.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En la **Figura 36** se observa el FTIR de las probetas de PN+GBFS sin exponer y expuestas en los diferentes ácidos, los principales picos característicos son 3477, 1650, 1488, 1003, 875, 792, 634, 584 y 471 cm^{-1} . Donde la banda ubicada entre 3200 a 3700 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH^- , mientras que el pico ubicado a 1650 cm^{-1} corresponde al enlace químico de flexión de las moléculas de H-O-H presente en la montmorillonita. (Ismail, et al., 2012). La banda ubicada entre 1415 y 1490 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento asimétrica del enlace O-C-O carbonatos (calcita) que surge de la reacción atmosférica entre la escoria y el CO_2 del medio ambiente. La banda a 1003 cm^{-1} se asigna al enlace de estiramiento asimétrico del Si-O-T (T: tetraedros de Si o Al) indicando así la formación de gel tipo C-(A)-H-S. La señal detectada a 875 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces de Al-OH (Robayo, et al., 2016). Los enlaces de los picos ubicados en 584, 634 y 792 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento simétrico Si-O presentes en el cuarzo que contiene la puzolana natural. (Vafaei & Allahverdi, 2016). El pico identificado a 541 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Si-O-Al, indicando de esta forma la disolución de fases ricas en SiO_2 y Al_2O_3 presentes en la puzolana natural. La banda cercana a 471 cm^{-1} es atribuida a enlaces de Si-O-Si y O-Si-O con vibración de estiramiento simétrico (Bernal, et al., 2012).

Los principales cambios observados en el FTIR de las muestras de PN+GBFS expuestas en ácidos, se da en la banda de 1003 cm^{-1} la cual aumenta ligeramente su longitud de onda de 1003 a 1011 en CH_3COOH y 1007 cm^{-1} en H_2SO_4 y HCl, de acuerdo a lo reportado por *Bernal, et al., 2012* este efecto se atribuye al proceso de descalcificación del gel C-(A)-S-H para la formación de sales de calcio. Adicionalmente *Ridha, et al., 2018* reporta que este cambio a una frecuencia más alta, después de que las muestras geopoliméricas sean atacadas en medio ácido indican un desacelere en el proceso de geopolimerización lo cual afecta la

estructura y puede influir en la resistencia a la compresión (Ridha, et al., 2018). También se evidencia una disminución en la intensidad de la banda ubicada entre 1415 y 1490 cm^{-1} para las muestras expuestas en ácido acético y sulfúrico, esta banda es característica de picos CO_3^{2-} la cual podría atribuirse a la disolución del carbonato en solución ácida (Bouguermouh, et al., 2017). Por último, en todos los espectros de las muestras expuestas, hubo un aumento en el número de onda de las bandas en la región de 1600 y 3450 cm^{-1} , que se atribuyeron a vibraciones de flexión (H-O-H) y vibraciones de estiramiento (-OH) debido a moléculas de H_2O débilmente unidas adsorbidas en la superficie o atrapado en las cavidades grandes (Bakharev, 2005; Bouguermouh, et al., 2017).

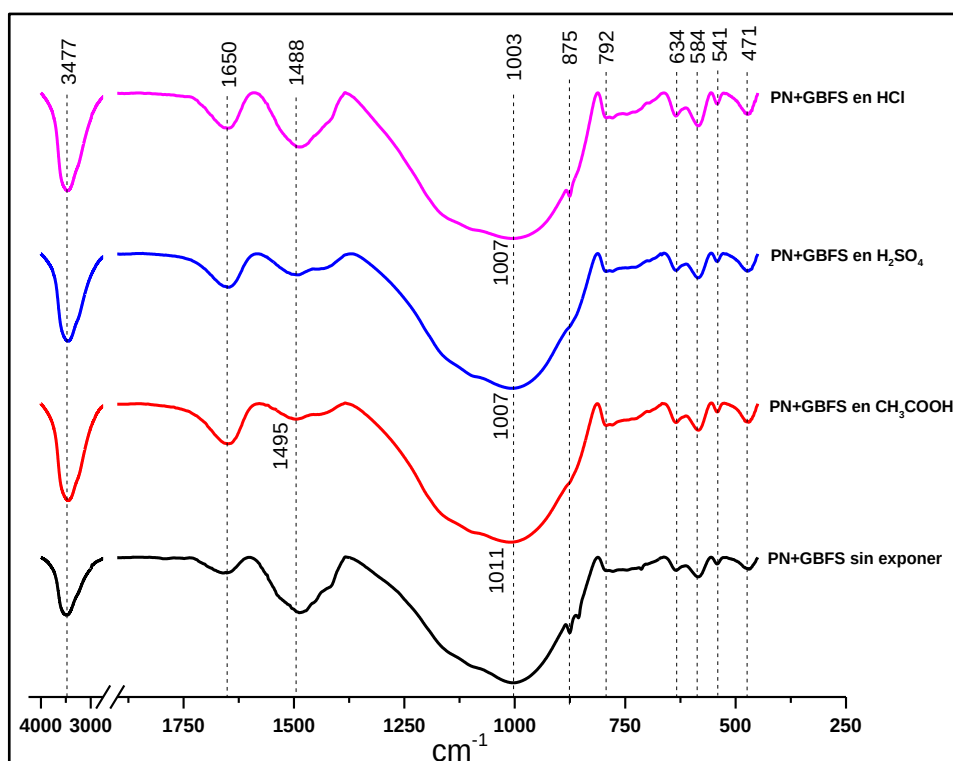


Figura 36. FTIR de PN+GBF Sin exponer y expuesta a 180 días en ácidos.

En la **Figura 37** se observan las bandas del FTIR de la pasta de OPC sin exponer y luego expuesta en ácidos. Las principales bandas de la pasta OPC sin atacar se caracterizan a continuación: las bandas de 463 y 523 cm^{-1} se atribuye al enlace ν_2 y ν_4 del SiO_4^{4-} respectivamente (Y.A.Mollah, et al., 2004). La banda ubicada entre 1480 a 1415 cm^{-1} se atribuye al CO_3^{2-} al igual que 713 y 875 cm^{-1} , las cuales son características del carbonato de calcio que se genera por el proceso de carbonatación de la portlandita (Saraya, 2014). La banda principal del espectro se

ubica en 982 cm^{-1} y corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T donde T es silicio tetraédrico o aluminio promoviendo la formación del gel C-S-H. (Bernal, et al., 2012; Y.A. Mollah, et al., 2004).

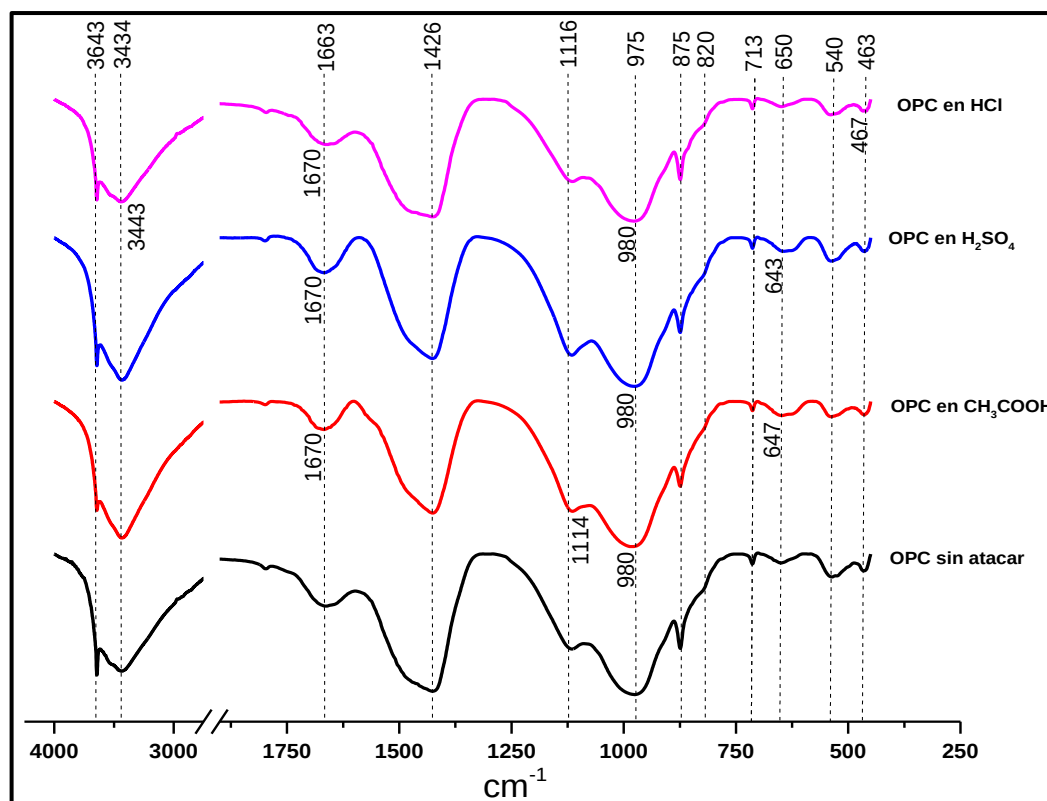


Figura 37. FTIR de OPC Sin exponer y expuesta a 180 días en ácidos

Por encima de 1100 cm^{-1} se podría atribuir a los grupos SO_4^{2-} de la ettringita del OPC. La banda de vibración ubicada en 1660 cm^{-1} es asociada con el estiramiento del enlace H-OH de las moléculas de agua presente en los productos de hidratación (Bernal, et al., 2012) y por último la banda de 3643 cm^{-1} se relaciona con el enlace OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Y.A.Mollah, et al., 2004). A continuación, los cambios apreciados se dan en las bandas ubicadas entre 900 y 1000 cm^{-1} los cuales se atribuyen al proceso de descomposición del gel CSH. (Bernal, et al., 2012). Ridha, et al., 2018 reporta en su estudio de pastas OPC expuestas en HCl y H_2SO_4 que el enlace de estiramiento asimétrico del Si-O cambia a una frecuencia más alta generando un enlace más débil después del ataque (Ridha, et al., 2018), coincidiendo así con los resultados de esta investigación ya que se produjo un cambio de 975 a 980 cm^{-1} después 180 días de exposición. Por otra parte, es importante tener en cuenta que las bandas de ettringita más características aparecen a 1.116 cm^{-1} (SO_4^{2-}

estiramiento asimétrico), y los picos de 820 cm^{-1} y 540 cm^{-1} son causados por vibraciones de flexión y estiramiento del enlace Al-OH (Ridha, et al., 2018; Chen, et al., 2012). Sin embargo, en HCl y CH_3COOH estas bandas sufren una ligera reducción en la intensidad la cual se atribuye posiblemente a una disolución de etringita debido al proceso de ataque por ácido. También se observa un cambio en la banda de 1663 a 1670 cm^{-1} , de acuerdo al estudio realizado por Ridha, et al., 2018 este cambio se atribuye a la presencia del cloruro de calcio y yeso los cuales se consideran los principales productos de corrosión generados. La banda de absorción a 3643 cm^{-1} se debe al grupo OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sin embargo después del proceso de ataque en ácido el pico se reduce indicando el consumo de Calcio del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lo cual debe atribuirse a la formación de las respectivas sales cálcicas en presencia de los distintos ambientes corrosivos (Ridha, et al., 2018).

6.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para comprobar el ataque generado en las pastas expuestas a los ácidos se realizó la micrografía SEM y se complementó con el análisis EDS. En la **Figura 38** se observa el perfil de ataque de las pastas en CH_3COOH a 180 días de exposición. En la **Figura 38a** se observa la superficie de ataque de la pasta (PN+GBFS) expuesta en ácido acético y aunque en la imagen no se distinguen las zonas que se clasificaron anteriormente en la **Figura 32**, por medio del EDS se pudo evidenciar la notable reducción del Ca hasta $700\mu\text{m}$ de profundidad lo cual concuerda con los resultados reportados corroborando un posible proceso de descalcificación. Se evidencian fisuras en la zona cercana al borde de la probeta, sin embargo, estas pudieron generarse durante la preparación de la muestra. En la **Figura 38b** se visualiza la micrografía de la pasta de OPC expuesta en CH_3COOH , en esta se puede evidenciar un perfil de ataque más definido, donde la zona atacada presenta un espesor promedio de $181\mu\text{m}$. La microestructura e integridad de la capa degradada es importante para la resistencia en ácido ya que determina la capacidad para permanecer como una barrera protectora durante el ataque posterior (Gutberlet, et al., 2015). De acuerdo con el EDS realizado en la pasta de OPC se observa que el % de Al y Si es reducido comparado con el % de Calcio. Diferentes autores han reportado que el mecanismo de corrosión del OPC en CH_3COOH implica primero el consumo de la portlandita a través de la neutralización con los iones hidroxilo, luego la descalcificación de las fases de Clinker presentes en partículas sin reaccionar del cemento para formar calcita y finalmente la disolución completa del C – S – H generando un gel de silicato débil que conduce a la formación de una capa altamente porosa y como consecuencia se reduce la

resistencia mecánica (Bernal, et al., 2012) (Beddoe & Dörner, 2005) (Bertron, et al., 2004). Ahora, en contraste con el EDS a 180 días de exposición se podría inferir que hasta esta edad el mecanismo de ataque del CH_3COOH ha ocurrido de forma parcial, pero después un año este avanza en gran medida y por consiguiente el índice de resistencia cae como se presentó en la **Figura 29**.

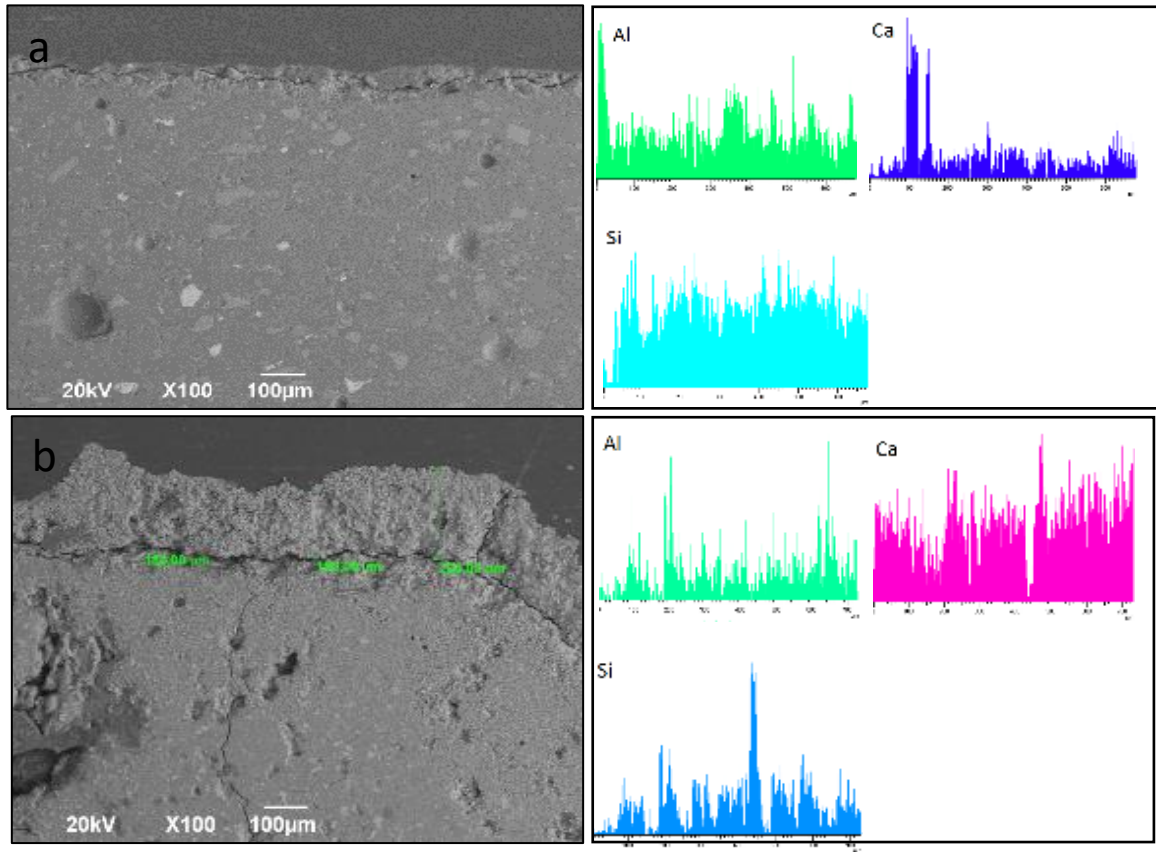


Figura 38. Micrografía SEM y EDS de pastas atacadas en CH_3COOH después de 180 días a) PN+GBFS y b) OPC.

En la **Figura 39** se observa el perfil de ataque de las pastas en H_2SO_4 a 180 días. En la pasta álcali activada (**Figura 39a**) se aprecia claramente una capa con un espesor promedio de 80 μm corroída por el ácido, a diferencia del OPC donde esta zona no es observada. Sin embargo, por medio del perfil realizado sobre la probeta se logró identificar la concentración del Al, Si y Ca de ambas matrices.

Al analizar el EDS para la pasta PN+GBFS se observa que el porcentaje de Ca y Si es muy reducido en el área atacada por el ácido, por el contrario, hay un pequeño enriquecimiento en la concentración del Al. Estos resultados son similares a lo reportado por Allahverdi & Skvára, 2005 quienes estudiaron una pasta expuesta en

H_2SO_4 con pH: 3, en estas muestras no se identificó yeso y el proceso de corrosión se atribuye a la lixiviación del Calcio. Por otra parte, en la micrografía del OPC se observa mayor cantidad de grietas hacia el interior de la probeta lo cual puede atribuirse a fenómenos de contracción por secado sumándose a la presencia de yeso en la microestructura la cual a través del tiempo genera productos expansivos que conllevan a la formación de este tipo de fisuras. Por medio del EDS puede validar que el porcentaje de Ca y Si en la zona demarcada entre las 400 – 600 μm es altamente reducido, en cambio en el caso del AI la menor concentración de este elemento se encuentra entre 0 - 400 μm . Al comparar los perfiles de ambas pastas atacadas en ácido se observa que el OPC ha sufrido un mayor proceso de ataque comparado con el álcali activado teniendo en cuenta el espesor de la capa corroída, sin embargo al tener en cuenta los resultados de las muestras producidas en concreto difieren de esta ya que existe una interfaz proporcionada por los agregados que facilitan el ingreso del ion H^+ a través de los poros afectando en mayor proporción las propiedades del concreto álcali activado frente al OPC.

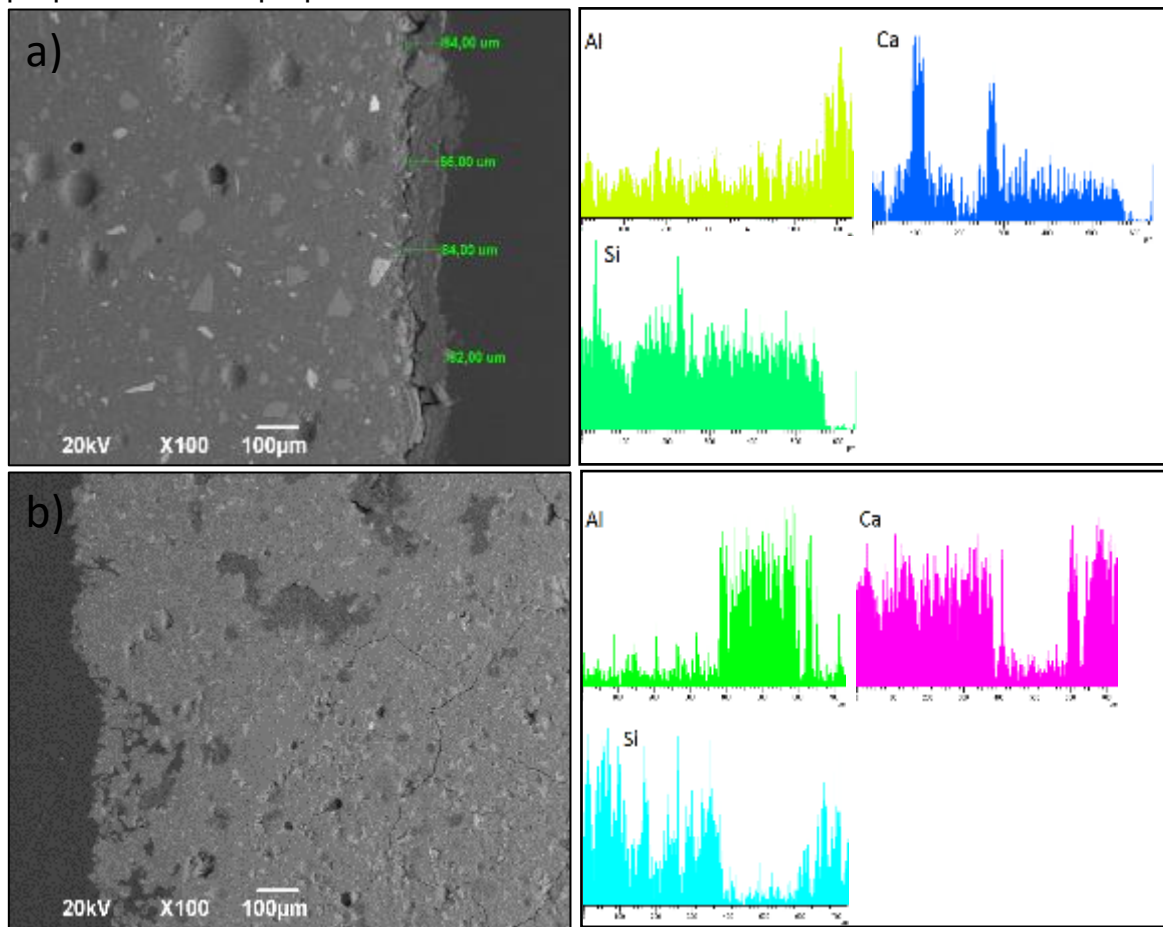


Figura 39. Micrografía SEM y EDS de pastas atacadas en H_2SO_4 después de 180 días a) PN+GBFS y b) OPC.

En la **Figura 40** se observa la micrografía SEM de la pasta PN+GBFS sin exponer y expuesta en HCl después de 180 días. En este caso no se observó una zona de ataque definida como en el ácido CH_3COOH y H_2SO_4 , no obstante, se identificaron los elementos presentes en determinadas áreas por medio de EDS. En la **Figura 40b** se observan algunas partículas de escoria embebidas en la matriz con adherencia pobre, fenómeno que podría generarse por el proceso de ataque del HCl lo cual refleja el bajo desempeño después de un prolongado tiempo de exposición, esto se diferencia de la matriz sin exponer la cual presenta una mayor densificación con presencia de productos de reacción debido a la continua activación alcalina (**Figura 40a**). En la **Tabla 16** se reportan los elementos presentes en los puntos marcados en la **Figura 40**, se resalta la ausencia de Na en la matriz expuesta en HCl, lo cual concuerda con lo reportado por *Fernández-Jiménez, et al., 2007* ya que la interacción del ácido con los productos de reacción genera un intercambio de cationes (Na, K) con el ion hidronio (Fernandez-Jimenez, et al., 2007). Adicionalmente en el espectro 1 para ambas micrografías se puede evidenciar que el contenido del Ca es mayor en la matriz previo a la exposición en el medio ácido.

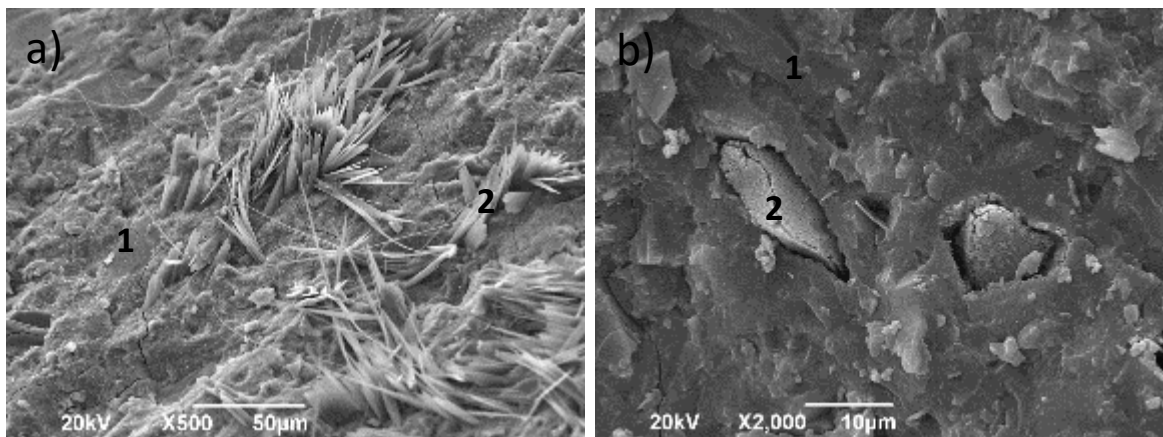


Figura 40. Micrografía de pasta PN+GBFS después de 180 días. a) Sin exponer; b) Expuesta en HCl

Tabla 16. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 35, pasta PN+GBFS sin exponer y expuesta en HCl

Espectro	% C	% O	% Na	% Mg	% Al	% Si	% K	% Ca	% Mn
PN+GBFS sin exponer									
1	9,71	46,56	9,65	0,75	6,89	14,61	0,44	19,20	0,69
2	14,49	56,78	22,84	-	1,06	3,27	-	1,56	-
PN+GBFS expuesta en HCl									
1	-	34,87	-	-	5,22	35,22	3,03	10,03	-
2	-	44,72	-	-	8,49	20,40	-	26,39	-

En el caso de la pasta OPC expuesta en HCl (**Figura 41**), se observa la formación de ettringita lo cual se confirmó previamente por medio del DRX. De acuerdo a los estudios reportados por *Donatello, et al., 2013*, *Gutberlet, et al., 2015* y *Israel, et al., 1997*, la ettringita de las pastas de OPC expuestas en ácido tiende a formarse en la zona de transición donde la penetración del ion cloruro descompone esta fase en una mezcla de monosulfoaluminato y sal de Friedel (*Donatello, et al., 2013*). Teniendo en cuenta un estudio realizado por *Pavlik* donde las pastas de cemento son expuestas en ácido acético y ácido nítrico se refiere a la zona de transición como aquella zona donde la concentración de H^+ es lo suficientemente alta como para disolver portlandita, pero no para descalcificar el gel CSH (*Israel, et al., 1997*) retardando el proceso de ataque, sin embargo a través del tiempo este efecto se invierte y las propiedades caen de manera sustancial coincidiendo con los resultados de este estudio después de un año.

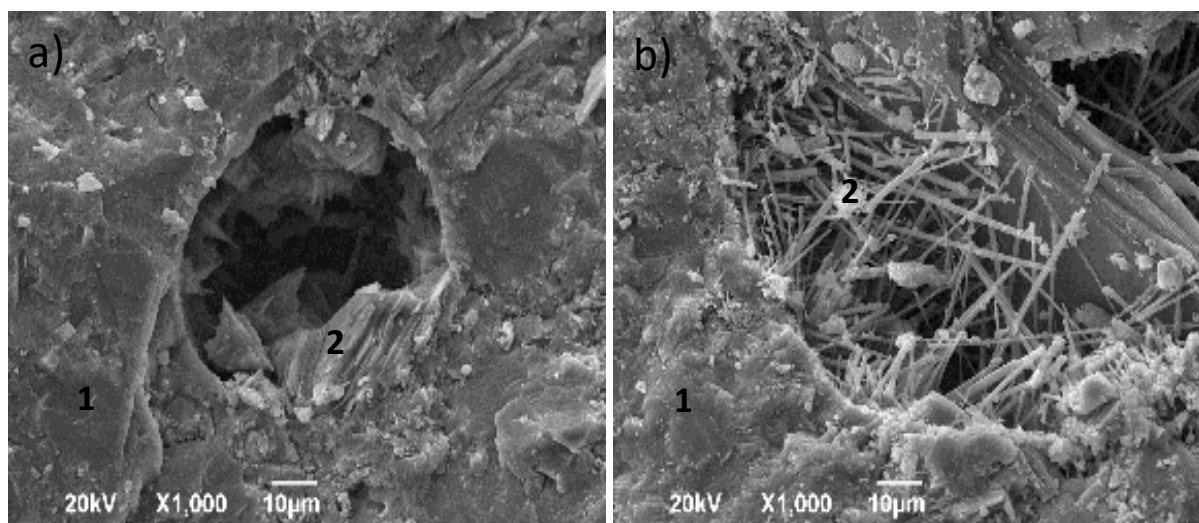


Figura 41. Micrografía de pasta OPC después de 180 días. a) Sin exponer; b) Expuesta en HCl

En la **Tabla 17** se encuentra la composición de los elementos presentes en la pasta de OPC, aquí se puede apreciar que la proporción de Ca en la pasta atacada es menor, por consiguiente, se podría asumir que el ataque en HCl ha conllevado a la formación de sales de calcio solubles. *Donatello, et al., 2013* y *Alnahhal, et al., 2018* reportan que muestras de OPC expuestas en HCl suelen presentar productos de descomposición de la ettringita con cierta cantidad de precipitados alrededor similar a lo observado en la **Figura 41b**, confirmando una vez más el proceso de ataque sobre el cemento portland lo cual se diferencia de la pasta sin atacar.

Tabla 17. Composición de Elementos medidos por EDS de la Figura 36, pasta OPC sin exponer y expuesta en HCl

OPC Sin exponer						
Espectro	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Ca
1	-	31,09	-	13,6	-	55,32
2	-	51,74	-	-	-	48,26
OPC Expuesta en HCl						
1	6,46	43,44	-	11,27	-	38,82
2	4,98	60,82	2,76	-	2,35	29,08

6.5 CONCLUSIONES PARCIALES

- El comportamiento del concreto PN+GBFS 70/30, expuesto en ácido se afecta notoriamente, pero a pesar de mostrar un menor desempeño comparado con el Concreto OPC y otras investigaciones realizadas, se valora que este concreto ha sido elaborado en ausencia de aditivos que en la mayoría de los casos contribuye a obtener mejores resultados; adicionalmente las resistencias obtenidas están alrededor de los 25 MPa por lo cual se puede considerar aceptable dentro de un rango de prestación.
- Aunque el ataque del ácido acético y sulfúrico a los 7 días de exposición en la matriz álcali activada es agresivo, se destaca que posteriormente surge un ligero incremento en los índices de resistencia de 4.78 y 10.5% respectivamente a los 90 días, lo cual permite inferir que el concreto logra desarrollar una estabilidad frente a estos ácidos y trata de mantenerse estable través del tiempo.
- El concreto OPC presento un desempeño adecuado en medio ácido, el cual está altamente ligado a las propiedades fisicas ya que estas probetas presentaron un menor tamaño en el diámetro del poro que dificultan el proceso de ataque a través de la matriz, adicionalmente la formación productos de reacción tales como el yeso formado en H_2SO_4 generaron una barrera inhibiendo el proceso de ataque.

7 CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el desarrollo de esta investigación se puede concluir que:

- El concreto PN+GBFS 70/30 es un material que presenta una buena resistencia bajo condiciones de ataque severo en sulfato de sodio y magnesio comparado con el OPC. Se observó que el Na_2SO_4 favorece el proceso de activación alcalina contribuyendo a la formación de geles tipo N-A-S-H y C-(A)-S-H reflejándose en la mayor resistencia mecánica y en la reducción de la porosidad después de un prolongado tiempo de exposición. En el caso del concreto OPC expuesto en MgSO_4 se observó la formación de compuestos expansivos tales como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y etringita ($(\text{CaO})_6 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), en cambio en el álcali activado solo se observó cristales de yeso que provocan el deterioro a largo plazo.
- La matriz PN+GBFS 70/30 expuesta en H_2SO_4 y CH_3COOH presentó una reducción significativa a los 7 días de exposición, sin embargo, se destaca que posteriormente hay un ligero incremento en la resistencia y esta permanece constante a través del tiempo. En el caso del HCl el comportamiento difiere debido a la naturaleza de la PN cuyo contenido de alúmina reactiva es bajo, esto hace posible que el ataque inicial se dé por un proceso de lixiviación del catión (Na) con el H^+ .
- La formación de compuestos cálcicos de una matriz expuesta en ácido puede retardar el mecanismo de ataque como se observó en el caso del concreto OPC expuesto en H_2SO_4 , CH_3COOH y HCl, sin embargo, este fenómeno se puede revertir y afectar de manera significativa después un prolongado periodo de exposición.

8 BIBLIOGRAFÍA

Comite ACI 201, 2000. Guía para la Durabilidad del Hormigón, U.S.A: American Concrete Institute.

Aiken, T. A., Sha, W., Kwasny, J. & Soutsos, M. N., 2016. Resistance of geopolymer and Portland cement based systems to silage effluent attack. Cement and Concrete Research, Issue 92, pp. 56-65.

Albitar, M., Ali, M. M., Visintin, P. & Drechsler, M., 2017. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. Construction and Building Materials, Issue 136, p. 374–385.

Allahverdi, A., Kani, E. N. & Yazdanipour, M., 2011. Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement. Ceramics – Silikáty, 55(1), pp. 68-78.

Allahverdi, A. & Škvára, F., 2000. Acidic corrosion of hydrated cement based materials -part 1. - Mechanism of the phenomenon. Ceramics, 3(44), pp. 114 -120.

Allahverdi, A. & Skvára, F., 2001. Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements. Ceramics, 45(3), pp. 81-88.

Allahverdi, A. & Skvára, F., 2005. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements part 2. Corrosion mechanism at mild and relatively low concentrations.. Ceramics, 50(1), pp. 1- 4.

Alnahhal, M. F. y otros, 2018. Effect of aggressive chemicals on durability and microstructure properties of concrete containing crushed new concrete aggregate and non-traditional supplementary cementitious materials. Construction and Building Materials , Issue 163, p. 482–495.

Angulo, D. E., Gutiérrez, R. M. d. & Puertas, F., 2017. Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration. Construction and Building Materials, Issue 40, p. 119–128.

Ariffin, M. y otros, 2013. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. Construction and Building Materials, Volumen 43, p. 80–86.

Bakharev, T., 2004. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, Issue 35, pp. 1233 - 1246.

Bakharev, T., 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. Cement and Concrete Research, Volumen 35, p. 658–670.

Bakharev, T., Sanjayana, J. & Cheng, Y. B., 2001. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, Volumen 32, pp. 211-216.

Bakharev, T., Sanjayan, J. & Cheng, Y.-B., 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research*, Volumen 33, p. 1607–1611.

Bascarevic, Z. y otros, 2015. Impact of sodium sulfate solution on mechanical properties and structure of fly ash based geopolymers. *Materials and Structures*, Issue 48, p. 683–697.

Beddoe, R. E. & Dorner, H. W., 2005. Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 1(35), p. 2333 – 2339.

Belie, N. D., s.f. s.l.:s.n.

Bernal, 2012. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Construction and Building Materials*, pp. 99-108.

Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Gutiérrez, R. M. d. & Provis, J. L., 2012. Performance of alkali-activated slag mortars. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 1(3), p. 138–151.

Bernal, S., Rodríguez, E., Gutiérrez, R. d. & Provis, J., 2012. Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 1(3), p. 138–151.

Bertron, A., Duchesne, J. & Escadeillas, G., 2005. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, Issue 35, pp. 155-166.

Bertron, A. & Duchesne, J., 2013. Attack of Cementitious Materials by Organic Acids in Agricultural and Agrofood Effluents. En: Springer, ed. *Performance of Cement based in aggressive aqueous environment*. 4th ed. State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE: Springer, p. 133.

Bertron, A., Escadeillas, G. & Duchesne, J., 2004. Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, Issue 34, p. 1823–1835.

Bertron, J. D. a. A., 2013. Leaching of Cementitious Materials by Pure Water and Strong Acids (HCl and HNO₃). En: Springer, ed. *Performance of cement - based materials in aggressive environment*. s.l.:Springer, pp. 92-109.

Bondar, 2010a. Engineering Properties of Alkali Activated Natural Pozzolan Concrete. *ACI Materials Journal*, Issue 108-M08.

Bondar, 2010b. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement & Concrete Composites*, Issue 33, pp. 251-260.

Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N. B. & Hassani, N., 2014. Sulfate Resistance of Alkali Activated Pozzolans. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 10(1007), p. 2.

Bouguermouh, K. y otros, 2017. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Issue 463, p. 128–137.

Buestán, A. d. P. F. A. P. M., 2007. Diseño de un sistema de secado de puzolana para la Empresa Industrias Guapan SA, Quito: s.n.

Celik, I., 2008. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. *Powder Technology*, Issue 188, p. 272–276.

Chen, M.-C., Wang, K. & Xie, L., 2012. Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack. *Engineering Failure Analysis*, Issue 27, p. 272–285.

Chindaprasirt, P., Paisitsrisawat, P. & Rattanasak, U., 2014. Strength and resistance to sulfate and sulfuric acid of ground fluidized bed combustion fly ash–silica fume alkali-activated. *Advanced Powder Technology*, 1(25), p. 1087–1093.

Chotetanorm, C. y otros, 2013. High-Calcium Bottom Ash Geopolymer: Sorptivity, Pore Size, and Resistance to Sodium Sulfate Attack. *Journal Of Materials in Civil Engineering*, 25(1), pp. 105-111.

Collins, F. & Sanjayan, J., 2000. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, Issue 30, pp. 1401-1406.

Deventer, J. S. v. y otros, 2014. Microstructure and durability of alkali-activated materials as key parameters for standardisation. *Journal of Sustainable Cement-based Materials*, 4(2), pp. 116-128.

Diederich, P. y otros, 2012. The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility—Relationships between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and the flow at different states, from powder to cement-based suspension. *Powder Technology*, Issue 218, p. 90–101.

Djobo, J. N. Y., Elimbi, A., Tchakouté, H. K. & Kumar, S., 2016. Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, Issue 124, p. 606–614.

Donatello, S., Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A., 2013. Durability of very high volume fly ash cement pastes and mortars in aggressive solutions. *Cement & Concrete Composites*, 1(38), p. 12–20.

El-Sayed, H. A., El-Enein, S. A. A., HATER, H. M. K. & Hasanein, S. A., 2011. Resistance of Alkali Activated Water- Cooled Slag Geopolymer to Sulphate Attack. Cairo, Egypt: Housing and Building National Research Centre.

Fernandez, C., 2000. Manual de Tecnología del hormigón reforzado con fibras de acero. España: Asociación Científico-técnica del Hormigón Estructural.

Fernandez-Jimenez, A., García-Lodeiro, I. & Palomo, A., 2006. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Advances in Geopolymer Science & Technology*, 42(DOI 10.1007/s10853-006-0584-8), p. 3055–3065.

Fernandez-Jimenez, A., García-Lodeiro, I. & Palomo, A., 2007. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal Material Science*, Volumen 37, pp. 55-65.

Grattan-Bellew, P. E., 1996. Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes. *Construction and Building Materials*, 10(1), pp. 3-6.

Gutberlet, T., Hilbig, H. & Beddoe, R., 2015. Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process.. *Cement and Concrete Research*, Issue 74, p. 35–43.

Hardjito, 2004. On the development of fly ash-based geopolymer concrete.. *ACI materials journal*, Volumen 101.6.

Hewlett, P., 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Cuarta Edición ed. s.l.:Elsevier Science & Technology Books.

Ismail, I., Bernal, S., Provis, J. L. & Deventer, S. H. J. S. J. v., 2012. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure. *Materials and Structures*, 46(DOI 10.1617/s11527-012-9906-2), p. 361–373.

Israel, D., Macphee, D. & Lachowski, E. E., 1997. Acid attack on pore-reduced cements. *Journal of Materials Science*, Volumen 32, pp. 4109 - 4116.

Izquierdo, S., Rodríguez, E. & Gutiérrez, R. M. d., 2015. Resistance to acid corrosion of blended cements mortars with spent fluid catalytic cracking (sFCC) catalyst. *Revista Ingeniería de Construcción RIC*, 30(3), pp. 169-176.

Juenger, M., Winnefeld, F., Provis, J. & Ideker, J., 2011. Advances in alternative cementitious binders. *Cements and Concrete*, Volumen 41, p. 1232–1243.

Komljenovic, M., Baščarevic, Z., Marjanovic, N. & Nikolic, V., 2013. External sulfate attack on alkali-activated slag. *Construction and Building Materials*, Volumen 49, p. 31–39.

Kutti, T., 1992. Hydration products of alkali-activated slag. *International Congress on the chemistry of cement*, Volumen 4, pp. 468-474.

Lizcano, A., 2007. Colombian Volcanic ash soils. Bogota: s.n.

Lloyd, A., 2010. Geopolymer Concrete: A review of development and opportunities.. Australia, *Our World in Concrete & Structures*..

Malviya, M. & Goliya, H., 2014. Durability of Fly ash based Geopolymer Concrete using Alkaline Solutions (NaOH and Na₂SiO₃). *International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development*, 6(4), pp. 18-33.

Mejia, R., 1999. Durabilidad y Corrosión en Materiales Cementicios. Costa Rica: CYTED.

Moon, J., 2014. Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. *Cement & Concrete Composites*, Issue 53, pp. 97-104.

Olivier, J., Janssens-Maenhout, G. & Peters, 2012. Trends in global CO₂ emissions, The Hague/Bilthoven: Netherlands Environmental Assessment Agency.

Oss, H. G. v., 2017. Mineral Commodity Summaries. [En línea] Available at: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf> [Último acceso: 15 Octubre 2017].

P.K.Mehta, 1985. Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concretes. *Cement and Concrete Research*, 15(6), pp. 969-978.

Palacios, M. & Puertas, F., 2007. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and Concrete Research*, Issue 37, pp. 691-702.

Palomo, A. y otros, 2014. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64(315), pp. 2-21.

Petermann, J. C., 2012. Alkali-Activated Geopolymers: A literature review. Air force research laboratory Materials and Manufacturing Directorate, I(Afrl-Rx-Ty-Tr-2010-0097), p. 96.

Provis, J. L. & Bernal, S. A., 2014. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. Annual Review of Materials Research, Volumen 44, p. 299–327.

Puertas, F. y otros, 2002. Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack. Materiales de Construcción, 52(267), pp. 55-71.

Rashad, A. M., 2013. Properties of alkali-activated fly ash concrete blended with slag. Journal of Materials Science & Engineering, 10(1), pp. 57-64.

Ridha, S. y otros, 2018. Microstructure Behavior of Fly Ash-Based Geopolymer Cement Exposed to Acidic Environment for Oil Well Cementing. Arabian Journal for Science and Engineering, 43(11), pp. 6413-6428.

Rivera, G., 2010. Durabilidad del Concreto, Popayan: Universidad del Cauca.

Rivva, E., 2006. Durabilidad y Patología del Concreto. s.l.:s.n.

Robayo, R. A., Gutiérrez, R. M. d. & Puertas, F., 2016. Effect of metakaolin on natural volcanic pozzolan-based geopolymer cement. Applied Clay Science, Issue 132-133, pp. 491-497.

Robayo, R., Guitierrez, R. M. d. & Gordillo, M., 2016. Natural pozzolan and granulated blast furnace slag based binary geopolymers. Materiales de Construcción, 66(321), pp. 2 - 8.

Robayo, R. & Mejia, R., 2015. Alternative cement material based on natural pozzolan suitable for the production of concrete. Bonito, Brasil, Libracon.

Rodríguez, E., Bernal, S., Gutiérrez, R. M. d. & Puertas, F., 2009. Alternative concrete based on alkali-activated slag. Materiales de Construcción, 58(291), pp. 53-67.

Roy, D., 1999. Alkali-activated cements. Cements and Concrete, Volumen 29, p. 249–254.

Sancak, E. & Özkan, Ş., 2015. Sodium Sulphate Effect on Cement Produced with Building Stone Waste. Journal of Materials, 2015(813515), p. 12.

Sanchez, D., 2002. Durabilidad y Patología del Concreto. Primera ed. Bogotá: Asocreto.

Santhanam, M., Cohen, M. D. & Olek, J., 2001. Sulfate Attack research- whither now?. Cement and Concrete Research, 1(31), pp. 845-851.

- Saraya, M. E.-S. I., 2014. Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study. *Construction and Building Materials*, Issue 72, p. 104–112.
- Scrivener, K., 2007. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, Volumen 38, p. 128–136.
- Shi, C., 1996. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Research*, 26(12), pp. 1789-1799.
- Shi, C., Krivento, P. V. & Della, R., 2006. *Alkali - Activated Cements and Concretes*. Primera ed. New York: Taylor & Francis.
- Singh, B., 2015. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, p. 79.
- Sofi, M., Deventer, J. v., Mendis, P. & Lukey, G., 2007. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs). *Cement and Concrete Research*, 1(37), p. 251–257.
- Song, X. J., Marosszekya, M., Brungs, M. & Munna, R., 2005. Durability of fly ash based Geopolymer concrete against sulphuric acid attack. Lyon, France, International Conference On Durability of Building Materials and Components.
- Talero, R. y otros, 2010. Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. *Construction and Building Materials*, 1(25), p. 2370–2380.
- Taylor, H., 1997. *Cement chemistry*. Segunda Edición ed. s.l.:ThomasTelford..
- Thokchom, S., 2009. Acid Resistance of Fly ash based Geopolymer mortars. *International Journal of Recent Trends in Engineering*, 1(6), pp. 36-40.
- Tosun, K., Felekog̃lu, B., Baradan, B. & Altun, I. A., 2009. Effects of limestone replacement ratio on the sulfate resistance of Portland limestone cement mortars exposed to extraordinary high sulfate concentrations. *Construction and Building Materials*, Volumen 23, p. 2534 2544.
- Turanli, 2004. Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, Volumen 34, p. 2277.
- Vafaei, M. & Allahverdi, A., 2016. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, Issue 114, pp. 290-926.

Valencia, W., Angulo, D. & Gutierrez, R. M. d., 2016. Fly Ash Slag Geopolymer Concrete: Resistance to Sodium and Magnesium Sulfate Attack. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(12), pp. 1 - 9.

Walah, S. E. & Rangan, B. V., 2006. Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties, Perth, Australia: Curtin University of Technology.

Wang, S.-D., Pu X, C., Scrivener, K. & Pratt, P., 1995. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Advances in Cement*, Volumen 7, p. 93–102..

Y.A.Mollah, M., Kesmez, M. & Cocke, D. L., 2004. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification stabilization (SyS) of arsenic(V) in Portland cement type-V. *Science of the Total Environment*, Issue 325, p. 255–262.