

EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA Y ADICIÓN DE
SUPERPLASTIFICANTES (SPs) SOBRE LA TRABAJABILIDAD Y
RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE PASTAS Y MORTEROS HECHOS A
BASE DE CEMENTO HÍBRIDO (CH).

Nathalie Moreno Tabares.

Ingeniera Civil

TESIS DE MAESTRÍA EN CONSTRUCCIÓN

- Línea de Investigación: Materiales, Durabilidad, Patología y Patrimonio
-



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE ARQUITECTURA

Noviembre de 2017

EFFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA Y ADICIÓN DE
SUPERPLASTIFICANTES (SPs) SOBRE LA TRABAJABILIDAD Y
RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE PASTAS Y MORTEROS HECHOS A
BASE DE CEMENTO HÍBRIDO (CH).

Nathalie Moreno Tabares.

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Construcción

Director:

PhD., Juan Carlos Ochoa B

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE ARQUITECTURA

Noviembre de 2017

Ubi dubium ibi libertas:

Donde hay duda, hay libertad.

Proverbio latino

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación de materiales por su aporte y apoyo continuo, a Juan Carlos y Yhan Paul por su valioso asesoramiento y a mi familia por su amor incondicional.

RESUMEN

Hoy en día, los superplastificantes (SPs) se han utilizado ampliamente en la tecnología de concreto del CPO con el fin de modificar su reología. Se pretenden dos modificaciones principalmente: lograr un concreto altamente fluido manteniendo las propiedades mecánicas o disminuir la relación agua/cemento para mejorar la resistencia a compresión y la durabilidad, conservando su fluidez. Si bien el efecto de los SPs en las propiedades físicas y mecánicas del CPO ha sido muy estudiado, no así en el CAA ni en el CH. Algunos autores (Douglas & Brandstetr, 1990; Palacios & Puertas, 2005; Palacios et al., 2008) han encontrado efectos negativos e incluso sus investigaciones han conducido a resultados contradictorios.

La presente investigación evalúa el efecto de los superplastificantes (SPs) sobre la trabajabilidad y las propiedades mecánicas de pastas y morteros hechos a base de Cemento Híbrido (CH) como aglutinante. El CH está compuesto de 70% de Cemento Activado Alcalinamente (CAA) con hidróxido de sodio (NaOH) en estado sólido y 30% Cemento Pórtland Ordinario (CPO). El CAA usado es una ceniza volante clase F (FA, por sus siglas en inglés (Fly Ash)) activada. Igualmente, se utilizaron tres tipos diferentes de SPs: los SPs basados en lignosulfonato (LS), los SPs basados en naftaleno sulfonatos (NS) y los SPs basados en policarboxilatos (PC).

Los métodos propuestos, para lograr los objetivos de esta investigación, incluyen la caracterización de las materias primas por medio de ensayos como: difracción de rayos X y análisis de fluorescencia de rayos X, determinación de la resistencia a la compresión y fluidez en pastas y morteros, análisis termogravimétrico, espectroscopia (UV) y el análisis de Carbono Orgánico Total (TOC).

Los resultados de la investigación muestran que el contenido de agua tiene mucha influencia en la fluidez de pastas, pero no en morteros, así como tampoco tiene mayor influencia en la resistencia a compresión. Los diferentes SPs tienen efectos diferentes, mientras que los LS y PC afectan la fluidez de pastas y morteros, el NS tiene muy poco efecto. En términos de resistencia, tanto LS como NS mostraron aumentos respecto a la muestra control, mientras que el PC redujo, considerablemente, su resistencia.

Palabras claves:

Cemento híbrido, superplastificante, materiales activados alcalinamente, cemento Portland ordinario, lignosulfonatos, naftalenos, policarboxilatos.

ABSTRACT

Nowadays, superplasticizers (SPs) have been widely used in the concrete technology of the OPC in order to modify its rheology. Two main modifications are intended: to achieve a highly fluid concrete maintaining the mechanical properties or to reduce the water / cement ratio to improve the compression resistance and the durability, preserving its fluidity. The effect of SPs on the physical and mechanical properties of the OPC has been well studied but not in the AAC or in the HC. Some authors (Douglas & Brandstetr, 1990, Palacios & Puertas, 2005, Palacios et al., 2008) have found negative effects and even their investigations have led to contradictory results.

The effect of superplasticizers (SPs) on the workability and mechanical properties of pastes and mortars made of Hybrid Cement (HC) as a binder was evaluate in this investigation. The HC is composed of 70% Alkaline Activated Cement (AAC) with sodium hydroxide (NaOH) in the solid state and 30% Ordinary Portland Cement (OPC). Fly ash class F (FA) activated was used as AAC. Likewise, three different types of SPs were used: the SPs based on lignosulfonate (LS), the SPs based on naphthalene sulfonates (NS) and the SPs based on polycarboxylates (PC).

X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis, determination of compressive strength and fluidity in pastes and mortars, thermogravimetric analysis, spectroscopy (UV) and the analysis of Total Organic Carbon (TOC) tests were used to achieve the objectives.

The results of the research showed that the water content has a great influence on the flowability of pastes but not on mortars. In the same way, it does not have a great influence on the compressive strength. The different SPs have different effects, while the LS and PC affect the fluidity of pastes and mortars, the NS does not. In terms of resistance,

LS and NS showed increases with respect to the control sample, while PC reduced it considerably.

Keywords:

Hybrid cement, superplasticizers, alkali-activated materials, ordinary Portland cement, lignosulphonates, naphthalenes, polycarboxylates, workability.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	14
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Conceptos Generales	16
2.2 Propiedades físicas de los concretos	27
2.3 Antecedentes	28
3. ESTADO DEL ARTE.....	32
3.1 Uso de SPs en CAA.....	32
3.2 Conclusiones del estado del arte	36
4. OBJETIVOS.....	38
4.1 Objetivo general	38
4.2 Objetivos específicos	38
5. MATERIALES Y MÉTODOS	39
5.1 Materiales.....	39
5.1.1 Cemento Híbrido (CH) y activador.....	39
5.1.2 Arena.....	41
5.1.3 Aditivos Superplastificantes SPs.	42
5.2 Métodos	43
5.2.1 Mezclas de pastas y morteros	43

5.2.2	Consistencia normal y tiempos de fraguado	44
5.2.3	Resistencia a la compresión	45
5.2.4	Fluidez y asentamiento.	48
5.2.5	Termogravimetría (TGA).....	49
5.2.6	Carbono Orgánico Total (COT) Espectroscopia ultravioleta.	50
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
6.1	Incidencia de diferentes relaciones Líquido/Sólido (L/S) en la trabajabilidad y resistencia a la compresión de pastas y morteros hechos con CH.....	54
6.2	Influencia de la dosificación de los tipos de Superplastificante (SPs) en la trabajabilidad y resistencia a la compresión de morteros hechos con CH. 65	65
6.3	Identificación del tipo de SPs con mayor efecto sobre la trabajabilidad y menor impacto negativo en la resistencia a la compresión.....	78
6.4	Correlación del efecto relación (L/S), dosificación y tipo de SPs para establecer la combinación más eficaz que cumpla unas propiedades de resistencia mecánica y trabajabilidad de acuerdo a la norma colombiana (NTC 121) para un cemento de uso general (UG).....	85
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87
7.1	Conclusiones	87
7.2	Recomendaciones	92
8.	BIBLIOGRAFÍA	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de cemento	16
Figura 2. Modelo de activación alcalina para cementos híbridos con bajos contenidos de calcio.....	20
Figura 3. Esquema de la función plastificante de SPs en mezclas de CPO. (a) Efecto de repulsión electrostático y (b) efecto de repulsión estérico.....	21
Figura 4. Estructura molecular genérica del lignosulfonato de sodio.....	23
Figura 5. Estructura molecular genérica del poli (naftaleno sulfonato) de sodio.....	24
Figura 6. Estructura molecular genérica de los copolímeros de poliacrilato.....	26
Figura 7. Distribución partículas FA y CPO.....	40
Figura 8. DRX de la arena normalizada	42
Figura 9. Curva TG para un cemento Portland curado por 28 días a 60°C.....	49
Figura 10. Espectro UV de varios SPs registrados en agua.....	51
Figura 11. Resultados ensayos de consistencia en pastas para muestras control	56
Figura 12. Requisitos físicos normalizados para tiempos de fraguado.....	57
Figura 13. Resistencia a compresión de pastas para diferentes relaciones L/S	58
Figura 14. Fluidez pasta MC 3% Na ₂ O vs. Relación L/S.....	59
Figura 15. Resistencia a la compresión morteros MC Na ₂ O=3 wt. % vs. días de curado...	60

Figura 16. Resistencia a la compresión morteros MC curados al horno a 60°C vs. Días de curado.....	61
Figura 17. Fluidez de morteros con 3% Na ₂ O a diferentes relaciones L/S.	64
Figura 18. Consistencia CH con adición de SPs (a) (L/S=0,33) y (b) (L/S=0,32)	66
Figura 19. Tiempo de fraguado de pastas con SPs vs. Tiempo	68
Figura 20. Resistencia a compresión de pasta con adición de SPs	70
Figura 21. Fluidez pasta con adición de SPs vs. Dosificación SPs	72
Figura 22. Resistencia a la compresión de morteros CH vs. días de curado (a) 2% de SPs (b) 4% de SPs.....	74
Figura 23. Fluidez de morteros CH con adición de SPs	75
Figura 24. TG y DTG pastas a consistencia normal con adición de SPs (a) MC, L/S=0,37, (b) LS 0,75%, L/S=0,33, (c) NS 3%, L/S=0,33 y (d) PC 1,5%, L/S=0,33.....	77
Figura 25. TG pastas a consistencia normal con adición de SPs (a) SPs con relación L/S=0,33 y (b) SPs con relación LS=0,32.	78
Figura 26. Adsorción isotérmica de SPs tipo PC sobre pastas a base de CPO y escoria activada alcalinamente	81
Figura 27. Espectro de absorbancia UV, (a) LS dilución 1-500, (b) NS dilución 1-500 y (c) PC dilución 1-500	83
Figura 28. Concentración inicial vs. Concentración equivalente adsorbida.....	84
Figura 29. Correlación concentración Na ₂ O con la fluidez y relación L/S.....	86
Figura 30. Correlación dosificación y tipo de SPs con fluidez y resistencia a la compresión.	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones técnicas CPO.....	39
Tabla 2. Composición química y distribución de tamaño de partícula de CPO y FA.	40
Tabla 3. Especificaciones físico- químicas del producto.....	41
Tabla 4. Gradación de arena normalizada.	41
Tabla 5. Información técnica de los Superplastificantes (SPs).....	43
Tabla 6. Identificación y proporciones de mezclas para ensayo de consistencia normal.	45
Tabla 7. Proporciones de mezcla usados para los ensayos de compresión en morteros..	46
Tabla 8. Materiales usados en la elaboración de la pasta muestra control	47
Tabla 9. Relaciones molares pastas y morteros	47
Tabla 10. Proporciones de mezcla usados para los ensayos de compresión en pasta	48
Tabla 11. Presenta las proporciones de mezcla en pastas para asentamiento.	48
Tabla 12. Absorción en el UV de bencenos monosustituidos por grupos auxóchromos.....	51
Tabla 13. Condiciones de la muestra	53
Tabla 14. Proporción de mezcla	53
Tabla 15. Proporción soluciones SPs-agua MilliQ.....	54
Tabla 16. Resultados ensayo consistencia normal para muestras control	55
Tabla 17. Resistencia a la compresión de pastas a consistencia normal para diferentes concentraciones de Na ₂ O	58

Tabla 18. Resistencia a compresión de pastas para diferentes relaciones L/S.....	58
Tabla 19. Resistencia a la compresión y fluidez de morteros con diferente relación L/S.	60
Tabla 20. Resistencia a la compresión de morteros con diferente temperatura.....	61
Tabla 21. Relaciones molares recomendadas por Davidovits, (2008).....	62
Tabla 22. Comparación relaciones molares CH con las recomendadas por Davidovits, (2008).	63
Tabla 23. Características de FA recomendada por Duxson et al. (2007)	63
Tabla 24. Resultados ensayo consistencia normal para muestras con diferentes SPs y dosificaciones.....	65
Tabla 25. Tiempos de fraguado pastas con adición de SPs a consistencia normal.....	68
Tabla 26. Resistencia a compresión de pasta con adición de SPs	71
Tabla 27. Fluidez de pastas con diferentes dosificaciones de SPs.....	72
Tabla 28. Resistencia y fluidez de morteros a diferentes dosificaciones de SPs.....	74
Tabla 29. Contenido de compuestos por peso (%)	77
Tabla 30. Resultado análisis COT	79
Tabla 31. Porcentajes COT adsorbidos y remanentes	79

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la construcción y la ciencia de los materiales, se ha generado un interés mundial sobre el perfeccionamiento y desarrollo de nuevas alternativas al Cemento Pórtland Ordinario (CPO). Como es bien sabido, este es el material por excelencia en la industria de la construcción y ha sido catalogado como el segundo más usado en el mundo después del agua (Duxson & van Deventer, 2009), creciendo su producción mundial exponencialmente de 62,4 millones de toneladas en 1926 a 4,18 miles de millones de toneladas (MMMt) para el 2015 (USGS *Mineral Commodities Summary*, 2016), lo que significa una producción de 67 veces más comparada con aquella de 88 años atrás (Ver Figura 1).

A pesar de las valiosas bondades del CPO, que lo hacen acreedor de tan importante calificativo, también se conoce que la industria del cemento es una de las principales causantes de la contaminación ambiental, debido a dos razones fundamentales. La primera es que su proceso de producción requiere enormes cantidades de energía para alcanzar temperaturas alrededor de 1500 °C, en algunos casos mayores, para la calcinación de las materias primas y su molienda. La energía demandada en la producción de CPO alcanza valores en promedio de 4 – 5 GJ/Ton clínter (Taylor & Gielen, 2006), convirtiéndose en la tercera industria de mayor consumo energético. La segunda razón es que entre las materias primas del cemento se encuentra la caliza, cuya calcinación es la responsable del 50% de emisiones de CO₂ por efecto de la descarbonatación. El otro 40% se le atribuye al consumo del combustible y el 10% restante, a la electricidad y transporte. En adición, el cemento es la materia prima del concreto y este último es responsable del 5-8% de las emisiones globales antropogénicas de CO₂ cuyo 95% corresponde a la fabricación del cemento (Huntzinger & Eatmon, 2009), además se estima que por cada tonelada de concreto producido se libera aproximadamente una tonelada de CO₂ a la atmósfera.

Las consecuencias ambientales anteriormente mencionadas, han atraído la atención de los más prestigiosos e importantes sectores, no solo investigativos, sino también políticos e industriales para concentrar sus esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías y productos que permitan una considerable disminución de las emisiones de

CO₂ en la fabricación de cementos. Para lograrlo se han propuesto varias alternativas, algunas de ellas, relacionadas con el uso de diferentes materias primas, como son: 1) la incorporación en el cemento de materiales cementantes suplementarios, como cenizas volantes, humo de sílice, puzolanas naturales entre otras, que reduce la cantidad de CPO en las mezclas de concreto, 2) la utilización de Cementos Activados Alcalinamente (CAA), también llamados geopolímeros, que reemplazaría el uso de CPO y cuyo proceso de producción se basa en la activación alcalina de materiales ricos en aluminosilicatos, frecuentemente subproductos industriales, la cual no requiere de altas temperaturas, disminuyendo considerablemente las emisiones de CO₂ y 3) la implementación de cementos híbridos (CH), una propuesta intermedia y novedosa que considera la combinación de CAA y CPO. El CH requiere máximo de 30% de CPO en la mezcla, es decir, disminuye considerablemente su uso y, por lo tanto, decrece las emisiones de CO₂ y energía demandada.

Esta última alternativa será el tema general de este proyecto investigativo y especialmente se abordará lo referente al efecto del agua y el uso de superplastificantes (SPs) como aditivos de pastas y morteros hechos con cementos híbridos. Los SPs han sido ampliamente utilizados en la tecnología del CPO para mejorar la reología del concreto. Se pretenden dos modificaciones principalmente: lograr un concreto altamente fluido manteniendo las propiedades mecánicas o disminuir la relación agua/cemento para mejorar la resistencia a compresión y la durabilidad, conservando su fluidez. Los SPs son considerados un material indispensable si se quiere lograr la correcta y rápida colocación del concreto, especialmente en zonas de difícil acceso de los elementos vaciados como, por ejemplo, donde se acumula mucho refuerzo o en las esquinas de las formaletas; también en pisos, losas de cimentación, puentes, pavimentos, cubiertas de techo, losas aéreas, entre otros. Adicionalmente, los SPs permiten hacer el concreto bombeable, con mayores resistencias mecánicas y más durables, lo cual, junto con las demás ventajas, hacen de su uso un aspecto clave en la potencial aplicabilidad de concretos a base de CH.

El efecto de los SPs en la pasta es la de dispersar las partículas de cemento en la mezcla fresca de cemento (Spiratos et al., 2003) por la acción de adsorbancia de las

moléculas de SPs sobre la superficie de los granos de cemento, causando repulsión electrostática, estérica (Palacios & Puertas, 2005) o ambos.

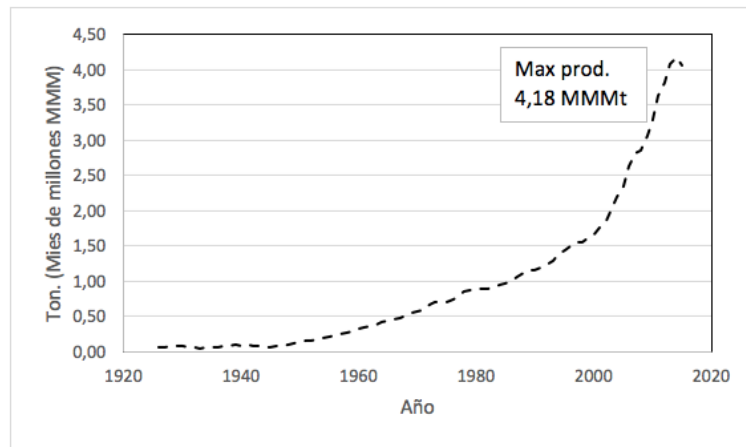


Figura 1. Producción mundial de cemento

Fuente: Cement Statistics U.S. Geological survey, Enero 28, 2016.

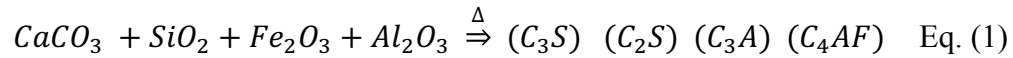
2. MARCO TEÓRICO

2.1 Conceptos Generales

Cemento Pórtland Ordinario (CPO). Es un producto artificial que resulta de la calcinación, hasta la fusión parcial, de mezclas homogéneas de caliza y arcilla obteniéndose un material llamado clínker, compuesto principalmente de silicatos y aluminatos anhidros de calcio, el cual se pulveriza finamente con una proporción alrededor del 3% del yeso con el fin de retardar su fraguado. Es un material altamente reactivo con propiedades aglomerantes que, mezclado con agua, forma una pasta que fragua y endurece dando lugar a productos hidratados estables y mecánicamente resistentes.

Para la producción del clínker es necesario llevar las materias primas a temperaturas superiores a los 1450 °C que luego son enfriadas bruscamente con el fin de obtener minerales inestables y muy reactivos. El CPO se ha convertido en la materia prima básica en la construcción por ser el elemento activo en las mezclas de morteros y concretos.

El CPO producto de la calcinación de la caliza (CaCO_3) y las arcillas ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) sigue la siguiente reacción:



donde los productos de reacción son los minerales del clinker que está compuesto por 4 fases principales (Taylor, 1997):

(C_3S) : *alita* (50 – 70%)

(C_2S) : *belita* (15 – 30%)

(C_3A) : *celita* (5 – 10%)

(C_4AF) : *felita* (1 – 15%)

Estas fases al mezclarse con yeso dan origen al Cemento Pórtland Ordinario (CPO) y posteriormente al ser mezcladas con agua se produce una reacción exotérmica que genera silicatos cálcicos hidratados (CSH), gel responsable de las propiedades mecánicas y durables del concreto, más hidróxido de calcio (HC), también conocido como portlandita, el cual es el principal responsable de mantener un pH básico en el concreto.

Cemento Activado Alcalinamente (CAA) y Cemento Híbrido (CH). El CAA es un material cementante formado a partir del ataque alcalino de aluminosilicatos amorfos o vítreos (García-Lodeiro & Fernández-Jiménez, 2015) provenientes de materiales naturales como feldespatos, arcillas o cenizas volcánicas, o de un amplio rango de subproductos industriales como cenizas volantes, escorias de alto horno, cascarilla de arroz, entre otros. Cuando los materiales ricos en aluminosilicatos son mezclados con el activador alcalino, estos fraguan y endurecen con excelentes propiedades mecánicas y durables.

El CH es un material cementante formado a partir de la combinación de Cemento Pórtland Ordinario (CPO) y Cemento Activado Alcalinamente (CAA). Se caracteriza por contener cantidades muy bajas de CPO, menor al 30% y alta cantidad de materiales cementantes suplementarios ricos en aluminosilicatos (naturales o residuos industriales) los cuales, al ser activados alcalinamente, permite alcanzar propiedades mecánicas similares o mejores a los materiales cementantes tradicionales.

Cuando el CPO es hidratado, su producto principal de reacción es el gel C-S-H, el cual es responsable de su endurecimiento y resistencias mecánicas. Por otro lado, el principal producto de reacción del CAA depende directamente de la naturaleza del precursor, así:

- Cuando este es rico en calcio (Ca), como la escoria de alto horno y ceniza volante tipo C, el gel principal es un C-(A)-S-H (silicoaluminato cálcico hidratado), el cual es similar al C-S-H obtenido del CPO, pero con una pequeña cantidad de Al en su estructura. (Schilling et al., 1994; Bakharev et al., 2000; Fernández-Jiménez 2000; Fernández-Jiménez et al., 2003; Shi et al., 2006; Bernal et al., 2011a; Puertas et al., 2011; Ben Haha et al., 2012).
- Cuando el precursor tiene poco contenido de Ca, como el metacaolín y ceniza volante tipo F, el principal producto de reacción es un gel N-A-S-H (aluminosilicato alcalino hidratado). (Palomo et al., 1999, 2004; Duxson et al., 2007a; Provis and van Deventer, 2009).

En el caso de CH, los más recientes estudios (García-Lodeiro et al., 2013) han demostrado que, a temprana edad, el principal producto de reacción es una mezcla entre el gel C-S-H y el gel N-A-S-H. Con el tiempo el gel N-A-S-H interactúa con el Ca^{2+} y debido a su efecto polarizador a formar enlaces Si-O-Ca, distorsiona los enlaces Si-O-Al rompiendo su estructura. Esto lleva al gel N-A-S-H a convertirse en gel (N,C)-A-S-H, y con suficiente Ca^{2+} libre, termina en la formación del gel C-A-S-H. En el CH estudiado, se consideró que la cantidad de Ca^{2+} fue insuficiente, dado que no logra formar una estructura C-A-S-H perfecta. Simultáneamente, el gel C-S-H en presencia de Al se convierte en gel C-(A)-S-H y finalmente en C-A-S-H, el cual, una vez formado, parece permanecer estable a lo largo de un año (ver Figura 2), debido a que no presentó variaciones considerables en su estructura y su resistencia a la compresión no disminuyó. Por otro lado, el cambio en la estructura de los geles formados a edades tempranas no compromete la estabilidad mecánica del material, debido a que la resistencia a la compresión continúa incrementando a lo largo del año de estudio, lo cual, posiblemente se deba a la utilización y agotamiento del Ca^{2+} libre, favoreciendo así, su durabilidad.

Tanto el gel C-H-S, C-A-S-H, N-A-S-H y sus combinaciones como C-(A)-S-H o (N,C)-A-S-H, son los principales responsables de las propiedades físicas y mecánicas de los sistemas cementantes.

Superplastificantes (SPs). Son un tipo de aditivo usado en mezclas de CPO, que pertenece a la clase de reductores de agua, químicamente diferente a los reductores de agua normales. Los SP se introdujeron inicialmente en Japón en la década de 1960, en Alemania en la década de 1970 y en los Estados Unidos desde 1974 (Ramachandran & Malhotra, 1997). Desde entonces, su uso ha sido exitoso y ha traído enormes ventajas en la producción de hormigón con CPO con un alto grado de fluidez que facilita su colocación en zonas congestionadas de refuerzo o de difícil acceso, o con su uso normal pero menos agua, mejorando así sus propiedades mecánicas y durables.

Según Spiratos et al. (2003), SPs "comprende varias familias de polímeros orgánicos sintéticos solubles en agua que llevan grupos ionizables (cargables eléctricamente) principalmente sulfonatos (SO_3^-) y carboxilatos (COO^-)". Como tensoactivo, están compuestos de grupos hidrofílicos (sulfónico, fenil hidroxilo, alcohol hidroxílico) y grupos hidrofóbicos (cadenas de carbono) (Davidovits, 2008).

Los aditivos que son capaces de reducir el contenido de agua en las mezclas han sido clasificados por la ASTM (ASTM C-494, C1017) en reductores de agua (WR, tipo A) y reductores de agua de alto rango (HRWR, tipo F) cumplen al menos con una reducción de agua de 5% y 12%, respectivamente. En la actualidad, HRWR tipo F puede lograr una reducción de hasta el 30% del contenido de agua; estos son más comúnmente conocidos como superplastificantes (SPs). En esta investigación, los aditivos se consideran SPs dado que este término se refiere sólo a su eficiencia en la mezcla y aunque algunos de ellos, como LS, son plastificantes en CPO, es posible que sean capaces de lograr incluso un 30% de reducción de agua en CAA, pero depende del tipo de aglutinante utilizado.

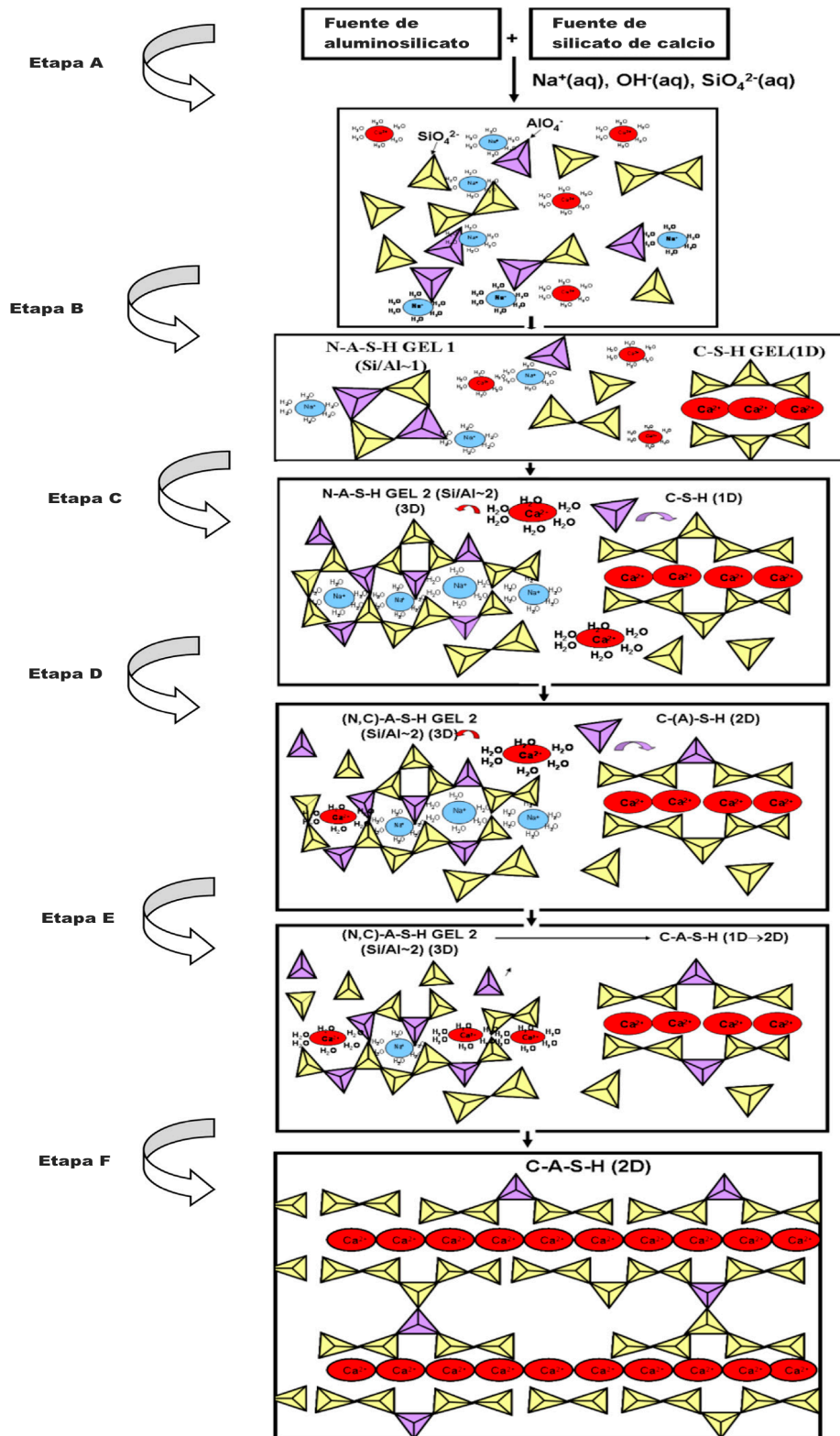


Figura 2. Modelo de activación alcalina para cementos híbridos con bajos contenidos de calcio.

Fuente: (García-Lodeiro et al., 2013).

Existen varios tipos de SPs y difieren principalmente en su composición. Pueden ser a base de naftalenos, lignosulfonatos, melaminas, poliacrilatos, policarboxilatos, entre otros. Cada uno de ellos posee características diferentes, como su estructura química, peso molecular, contenido de sólidos, pH, densidad, etc., lo que hace que cada uno tenga comportamientos y resultados diferentes en términos de reología y afectaciones en la resistencia a la compresión.

El mecanismo de reacción general de los SPs en las mezclas de CPO (Ver Figura 3), consiste en que el cemento al hidratarse, libera Ca^{2+} los cuales rodean los granos de cemento. Al adicionar el SP, su grupo funcional de moléculas exhiben iones negativos que son atraídos por la carga positiva del Ca^{2+} . El SP es adsorbido sobre la superficie de los granos del cemento haciendo que este emita carga negativa produciendo un efecto de repulsión electrostática entre los demás granos de cemento que tienden a separarlos unos a otros. En el caso de los SPs a base de policarboxilatos, además de la repulsión electrostática, genera también repulsión estérica, debido a la gran cantidad y longitud de cadenas laterales sobre su estructura molecular, lo cual favorece su efecto fluidificante (Mollah et al., 2000; Yamada et al., 2000).

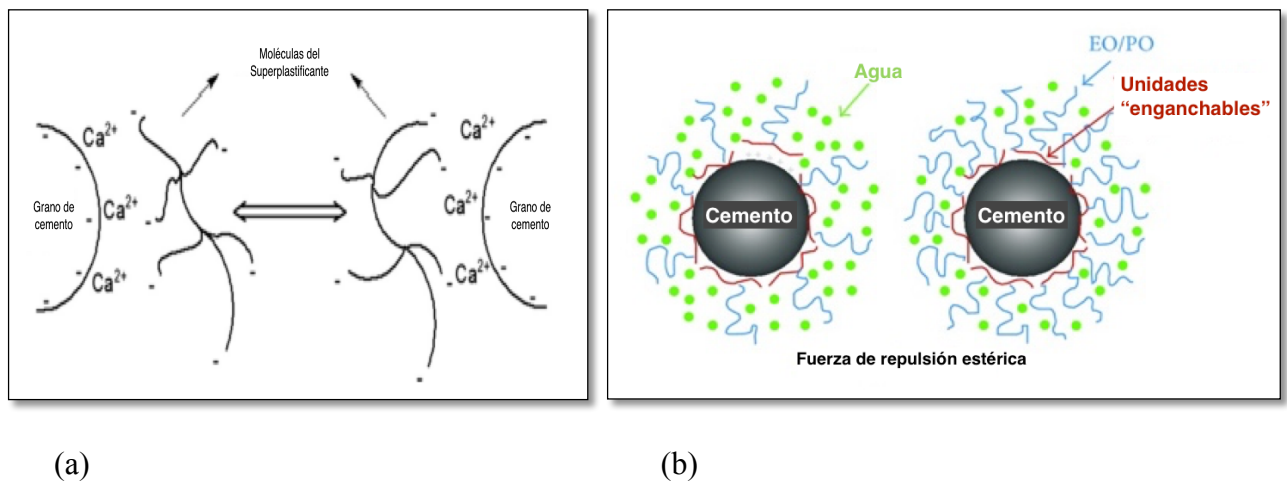


Figura 3. Esquema de la función plastificante de SPs en mezclas de CPO. (a) Efecto de repulsión electrostático y (b) efecto de repulsión estérico.

Fuente: (Mollah et al., 2000; Yamada et al., 2000)

En el caso de CAA, una de las razones de la baja efectividad de los SP, especialmente en sistemas con poco contenido de calcio, es que los granos del precursor

liberan óxidos de sílice y alúmina los cuales solo forman iones neutros o negativos, tales como Si(OH)_4 y Al(OH)_4^- (Provis et al., 2005), en vez de cationes de Ca^{2+} , lo que dificulta la adsorción del SP en la superficie de los granos, dando como resultado un efecto plastificante deficiente (Jiting Xie & Obada Kayali, 2016).

Adicionalmente, Palacios & Puertas (2005) demostraron que todos los SPs usados en su estudio (SPs a base de melaminas, policarboxilatos y copolímeros de vinilo), presentaron alteración en su estructura química en presencia de un medio altamente alcalino, lo que explica también su poca eficiencia en mezclas de CAA. Estas alteraciones químicas fueron comprobadas en su estudio por medio del espectro infrarrojo, el cual, para el caso de policarboxilatos, el enlace C=O , que corresponde a la banda 1730 cm^{-1} , desapareció en medio altamente alcalino, mientras que nuevas bandas aparecieron en 1575 y 1418 cm^{-1} , que corresponden a grupos carboxilo (COO^-). El SP a base de naftalenos fue el único que no sufrió alteraciones cuando el activador fue hidróxido de sodio (NaOH).

Lo siguiente es una breve descripción de las propiedades de los tipos de SPs que son objeto de estudio del presente proyecto de investigación.

- **SPs basados en lignosulfonato (LS).**

LS, también conocidos como SPs de primera generación, proviene de la producción de pulpa de madera que se utiliza en la fabricación de papel. Contiene 20-25% de lignina.

Según Ramachandran y Malhotra (1997), la molécula de lignosulfonato consiste en unidades de fenilpropano sustituidas con grupos hidroxilo, metoxi, carbonilo y ácido sulfónico. Su peso molecular puede variar entre unos pocos cientos y 100.000 (p 411). En la Figura 4 se puede ver su estructura molecular general.

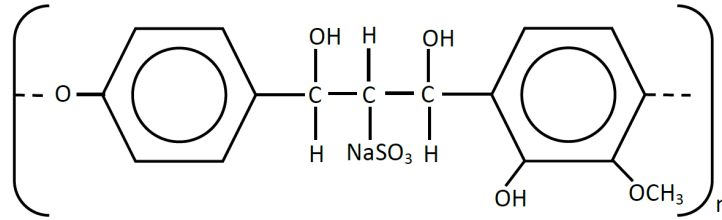


Figura 4. Estructura molecular genérica del lignosulfonato de sodio.

Fuente: (Ramachandran y Malhotra, 1997)

La repulsión electrostática es su principal mecanismo de acción ya que sus grupos funcionales son sulfonatos (grupo funcional aniónico) y a diferencia de otros SPs puede introducir algo de aire en el hormigón (Ramachandran & Malhotra 1997).

En la literatura se ha encontrado que LS producen una reducción de la resistencia a la compresión sin mejorar la trabajabilidad en CAA con escorias como precursor (Douglas & Brandstetr, 1990; Wang et al., 1994; Criado et al., 2009; Rashad, 2013), lo que se debe posiblemente a su inestabilidad en medio altamente alcalino, además que en estudio Criado et al., 2009 produjo segregación en la mezcla. Por otro lado, algunos autores como Bakharev et al. (2000) han demostrado un efecto beneficioso más prolongado sobre la trabajabilidad. Otros autores han dicho que LS reduce la contracción por secado en sistemas de escoria activada alcalinamente (Rashad, 2013) y Donatello et al., (2014) encontraron que LS era "el más prometedor" para un sistema de cemento híbrido (clínker de cemento Portland (78%) + BA (18%) + Na₂SO₄ (4%)).

- **SPs basados en sulfonatos de naftaleno (NS).**

NS se obtienen por sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico (SO₃⁻) que después reacciona con el formaldehído. Finalmente, el ácido se trata con hidróxido de sodio o hidróxido de calcio (Ramachandran & Malhotra, 1997). El naftaleno, que es el componente activo principal de los SPs basados en sulfonatos de naftaleno (NS), es un hidrocarburo aromático de fórmula C₁₀H₈ y su estructura consiste en un par fusionado de anillos de benceno. Este proviene de la destilación de alquitrán de hulla (subproducto cuando el carbón se convierte en coque y gas de carbón). NS también son conocidos como SPs de segunda generación.

A diferencia de LS, el peso molecular de NS puede ser tan bajo como 2. La Figura 5 muestra su estructura molecular de manera genérica.

Algunos investigadores (Ramachandran & Malhotra, 1997), han concluido que los NS son más eficientes en el sistema CPO que los SPs basados en melamina, especialmente el sulfonato sódico de polinaftaleno. Esto se concluyó cuando se aplicó la prueba de mini-slump para examinar el papel de los cationes dentro de los SPs. Su comportamiento puede estar asociado con las diferencias en el tipo de cationes presentes en los SPs y en su peso molecular.

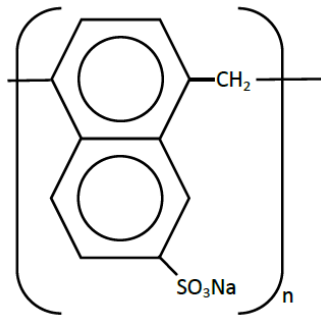


Figura 5. Estructura molecular genérica del poli (naftaleno sulfonato) de sodio.

Fuente: (Spiratos et al., 2013, pp 39).

Análogamente a los LS, el mecanismo de acción principal de los NS es la repulsión electrostática porque sus grupos funcionales son sulfonatos (SO₃⁻).

Algunos autores (Douglas & Brandstetr, 1990; Wang et al., 1994; Rashad, 2013) también han indicado que, al igual que con LS, los NS disminuyen la resistencia a la compresión sin mejorar la trabajabilidad en CAA con escorias como precursor, mientras que otros (Palacios & Puertas, 2005; Palacios et al., 2009; Palacios et al., 2008) han obtenido la mayor reducción en la relación líquido/sólido cuando el activador fue NaOH y se usó NS. Un aumento significativo en la tasa de flujo también fue obtenido por el mismo autor y explicaron su efectividad debido a su estabilidad en medios altamente alcalinos.

En contraste con LS, Bakharev et al. (2000) evidenció en su estudio que el NS aumentó significativamente la contracción en concretos hechos con CAA de escoria, debido posiblemente, a que NS tiene una molécula polar, la cual puede ser adsorbida rápidamente sobre las partículas cargadas y generar así, rápido fraguado y altas contracciones.

- **SPs basados en policarboxilatos (PC)**

PC, denominada tercera o última generación, son polímeros orgánicos sintéticos que llevan grupos ácido carboxílico (COOH)⁻. Se introdujeron desde principios de los años 80, e incluyen decenas de diferentes polímeros carboxilados (Spiratos et al., 2003). Como pueden ser sintetizados, ofrece una variedad casi infinita de polímeros de tipo carboxilados.

Aunque el grupo carboxílico es un ácido más débil que el grupo sulfónico (SO₃H), los PC pueden ser ionizables sólo en medio alcalino a diferencia de los LS que son ionizados incluso en medios moderadamente ácidos (Spiratos et al., 2003).

La mayoría de los PC comparten una cadena principal de poliacrilato o polimetacrilato, también llamada "columna vertebral", que tiene una variedad de grupos colgantes o "cadenas laterales". Uno de los grupos pendientes más comunes son los óxidos de polietileno (PEO), óxido de polipropileno (PPO), o una mezcla entre los dos (PEO-PPO) (ver Figura 6). Los modelos de estos polímeros parecen un peine, es por eso que también se conocen como polímeros "comb-like" (término en inglés).

Las cadenas laterales, que son en su mayoría PEO, PPO o PEO-PPO, son las responsables de generar la repulsión estérica entre los granos de cemento, que junto con la repulsión electrostática, lo convierten en un excelente dispersante en sistemas de CPO (Yamada et al., 2000).

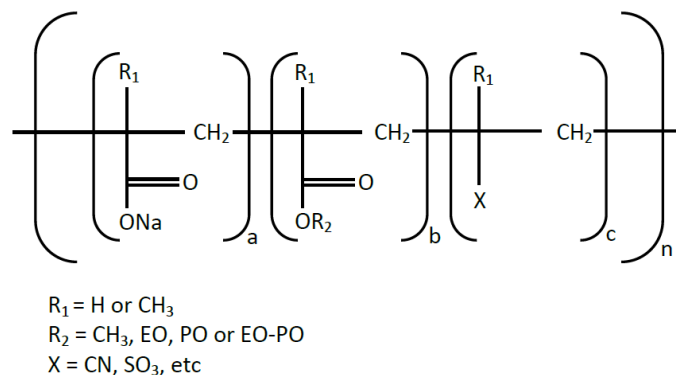


Figura 6. Estructura molecular genérica de los copolímeros de poliacrilato.

Fuente: (Spiratos et al., 2003).

Las propiedades funcionales y físico-químicas dependen directamente de la variación en la longitud de la columna vertebral y de la densidad o longitudes de los grupos colgantes (Cerulli et al., 1994; Tanaka & Okazawa, 1993; Kinoshita et al., 1994), así como la composición y estructura del polímero y la inclusión de otras cadenas laterales o grupos funcionales en estos polímeros (Spiratos et al., 2003).

Una investigación sobre los efectos de la arquitectura molecular de los PC en sistemas de CPO (Winnefeld et al., 2007) reveló que una disminución de la densidad de las cadenas laterales PEO mejora la trabajabilidad. También concluyó que la adsorción juega un papel clave; la cual aumenta en PC con altas densidades de carga. Esta densidad de carga aumenta con la presencia de grupos carboxílicos libres, lo que se logra con cadenas laterales cortas y de baja densidad. En resumen, los PC con peso molecular mayor, densidades de cadena lateral más baja y cadenas laterales más cortas se adsorben más fuertemente.

En general los PC no han tenido resultados efectivos en CAA. Puertas et al. (2003; 2008) concluyeron que los PC no tuvieron efectos negativo sobre la resistencia mecánica de CAA de escoria, pero tampoco mejoró la trabajabilidad. En contraste, otros (Palacios & Puertas, 2005) han obtenido que los PC mejoraron la trabajabilidad cuando se utiliza NaOH como activador.

2.2 Propiedades físicas de los concretos

Trabajabilidad. De acuerdo al libro “*Alkali-Activated Cements and Concretes*” de Shi et al., (2006), trabajabilidad es definida como la cantidad de trabajo mecánico o energía requerida para compactar el concreto sin segregación. Es un término para describir las propiedades de pastas, morteros y concretos en estado fresco. En muchos casos, “trabajabilidad” es atribuida para concretos, “consistencia” para pastas y “fluidez” para morteros.

Factores como la naturaleza del precursor y del activador, dosis del activador, aditivos químicos, aditivos minerales, finura del precursor, adición de cal y tiempo de adición del activador, tienen un efecto importante en las propiedades reológicas de los CAA. En términos generales, se ha concluido que este tipo de material cementante posee menor trabajabilidad, representada en su viscosidad y resistencia al corte, comparada con las pastas de CPO, y para el caso de CH el panorama es aún más crítico desde que la adición de CPO consume el agua libre de los CAA tradicionales, restándole trabajabilidad al sistema.

Entre los métodos más comunes que permiten medir parámetros de trabajabilidad, se encuentra el ensayo de asentamiento o slump. Según M. Romagnoli (2015) es probablemente el método más ampliamente usado para determinar la trabajabilidad del concreto fresco, debido a su simplicidad, bajo costo del equipamiento usado, la fácil interpretación de los resultados y su versatilidad de uso en campo y laboratorio. El método se basa en la evaluación de deformación que la mezcla en estado fresco, contenido en un cono truncado de altura 300 mm llamado cono de Abrams, sufre el efecto de su propio peso al ser liberado del contenedor. El ensayo de mini slump se realiza de acuerdo a la norma ASTM: C1437 y es una variación del ensayo de slump o asentamiento, el cual usa un cono más pequeño en comparación con el cono de Abrams ($h = 50 \pm 0,5$ mm).

Otro ensayo común que determina la consistencia en pastas es el ensayo de consistencia normal regido por la norma ASTM C187, el cual consiste en encontrar la cantidad de agua que permita obtener una mezcla tal, que al dejar caer un émbolo de

diámetro 10 mm y masa de 300 gr desde la superficie de la mezcla, este penetre 10 mm \pm 1 mm de la superficie original.

Resistencia a la compresión. Se define como la medida de la máxima resistencia a carga axial de un espécimen de concreto. Es la capacidad de soportar una fuerza por unidad de área medida generalmente a 28 días y sus unidades más comunes son el MPa y kg/cm². Se calcula como la relación de la fuerza aplicada sobre el área de contacto.

Esta propiedad inherente, y quizás la más importante de concreto, se debe a la presencia de una red molecular de los productos de hidratación. Estos productos de hidratación son por lo general los geles C-S-H, C-A-S-H, N-A-S-H, (N,C)-A-S-H entre otros, dependiendo del tipo de material cementante.

En CAA y por consiguiente en CH, los factores más importantes que afectan la resistencia a la compresión son: naturaleza del precursor y activador, dosis de activador, relación agua/sólido, temperatura de curado, finura del precursor, tiempo de adición del activador y la adición de aditivos (Shi et al., 2006, pp 118).

2.3 Antecedentes

Historia de los CAA y CH. El término “geopolímeros” se refiere a un nuevo material producto de la reacción de polimerización de materiales ricos en aluminosilicatos que se pueden policondensar al igual que un polímero orgánico. La reacción de polimerización consiste en la reacción química de los óxidos de sílice y alúmina con los álcalis generando enlaces poliméricos de Si-O-Al y formando una estructura semicristalina tridimensional, cuya relación Si:Al varía generalmente de 1:1 a 3:1. Esta red tridimensional es la responsable de las propiedades mecánicas y durables del material, similares al gel C-S-H perteneciente al CPO. El término fue introducido inicialmente por el francés Joseph Davidovits en 1979 siendo, inicialmente, desarrollado como una alternativa altamente resistente al fuego de los polímeros termoestables orgánicos y usados como recubrimientos termo-protectores. (Provis & Deventer, 2009). Actualmente, su principal aplicación ha cambiado a usos en la industria de la construcción, y es aquí donde se han desarrollado las investigaciones pertinentes sobre el nuevo material también

conocido como Cemento Activado Alcalinamente (CAA). La mayoría de los estudios sobre la activación alcalina se enfocan en sistemas basados en aluminosilicatos, pero recientes estudios se han centrado en la activación alcalina de escorias, las cuales producen un gel a base de silicatos de calcio hidratado (Richardson et al., 1994, Wang and Scrivener 1995, Shi et al. 2006), donde la presencia de calcio en los geopolímeros es aún tema de investigación. Actualmente, ha sido ampliamente estudiado la geopolimerización a partir de cenizas volantes y metacaolín, por parte de autores como Jaarsveld et al. 1997, 1998; Palomo et al. 1999a; van Jaarsveld, 2000; Krivenko & Kovalchuk, 2002; Lee & van Deventer, 2002; Swanepoel & Strydom, 2002; Fernández- Jiménez & Palomo, 2003; Rostami & Brendley, 2003 y Hardjito et al, 2004.

Acorde con Provis & van Deventer (2009), Purdon fue el primer autor que demostró la síntesis de materiales para la construcción a partir de la activación alcalina en 1940. Posteriormente, en los años 70, Davidovits obtuvo hallazgos que le permitieron sintetizar varias formulaciones de aluminosilicatos. En las décadas siguientes se realizaron otras investigaciones relevantes sobre el tema, pero ha sido en los últimos años donde se han generado producciones científicas sobre la activación alcalina de cementos (Pacheco-Torgal, 2015).

Sobre los CAA, la universidad de Melbourne en Australia y el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja de España fueron las instituciones con el mayor número de investigaciones sobre el tema, y las dos principales revistas con mayor cantidad de publicaciones son: *Construction and Building Materials* y *Cement and Concrete Research* (Pacheco-Torgal, 2015).

En términos generales, de acuerdo con B. Singh et al. 2015, en una revisión sobre el desarrollo reciente de los Cementos Activados Alcalinamente (CAA) o geopolímeros, este material se ha considerado como potencialmente usable en la industria de la construcción, pues varias de sus propiedades claves han sido estudiadas y han mostrado excelentes resultados. También, se ha demostrado que los lineamientos de *American Concrete Institute* (ACI) y otras normas como el código nacional para concretos con Cemento Portland Ordinario (CPO) son aplicables a los CAA.

En este orden de ideas, el futuro de este material es muy alentador, pero todavía se requiere mayor comprensión de las reacciones de ajustes implicadas, la relación entre las características del diseño de mezcla, las propiedades mecánicas a corto y largo plazo y la durabilidad en general. Adicionalmente, los CAA normalmente requieren temperaturas de curado alrededor de 60 a 80°C, alto pH y presentan dificultad de trabajo en campo. Por lo tanto, la adición de CPO en la mezcla para conseguir síntesis del material a temperatura ambiente y superplastificantes para mejorar la trabajabilidad de los concretos, es un foco de estudio necesario para potenciar su aplicabilidad.

Los Cementos Híbridos (CH) son un nuevo material cementante que surgió como otra alternativa, junto con los cementos adicionados con materiales cementantes suplementarios y los CAA, para disminuir los niveles de contaminación producidos por la manufactura de cemento. El CH surge ante el hecho que es muy complicado y poco realista sustituir por completo el CPO por CAA, teniendo en cuenta el gran impacto económico y comercial que la industria cementera goza hoy por hoy. Esta idea la comparten autores como Shi et al. (2011), quienes han admitido que el reemplazo global de CPO por cualquier tipo de cementante, incluyendo el CAA, es virtualmente imposible.

Los CH son una excelente alternativa, puesto que la adición de CPO en el sistema de CAA, es usado como aditivo mineral para controlar tiempos de fraguado y mejorar las resistencias tempranas a temperatura ambiente (Pangdaeng et al., 2014; Phoongernkham et al., 2013) y bajo condiciones de curado normal, contribuyendo a un ahorro de trabajo y costos energéticos. Lo anterior se debe a que el agua libre presente en la mezcla de CAA, la cual no tiene participación en el proceso de reacción, pero mejora su trabajabilidad, es tomada por el CPO cuya reacción de hidratación es exotérmica promoviendo la reacción del precursor. También reduce la porosidad, aumentando resistencias y disminuyendo permeabilidad, pero aumenta la cohesión de la mezcla, afectando su trabajabilidad (Aliabdo et al., 2016 y Assi et al., 2016).

Investigaciones previas sobre CH. Palomo et al. (2007) mezclaron 70% de ceniza volante y 30% de CPO sometido a activación alcalina. Observaron desarrollo de resistencias mecánicas similares a los cementos estándares (70% CPO y 30% ceniza

volante) solo incorporando solución alcalina al sistema. Sin embargo, obtuvieron diferencias significativas en los productos de reacción. En este sistema, la precipitación de dos geles (C-S-H y N-A-S-H) son los responsables del fraguado y resistencia del cemento híbrido. Este hallazgo coincide con los resultados obtenidos por Krivenko (1992), quien estudio el mecanismo de reacción de la mezcla de escoria de alto horno (rico en calcio) y materiales ricos en aluminosilicatos, y por Yip & van Deventer, (2002) y van Deventer et al., (2011), quienes estudiaron a profundidad sistemas compuestos de escoria de alto horno y metacaolín.

Posteriormente, García-Lodeiro et al. (2013) estudiaron la variación de los productos de reacción de los CH. Su hallazgo mostró que la mezcla de los geles C-S-H y N-A-S-H no se precipitan en estado puro, sino que se ven afectados por la presencia de Al y Ca disueltas. Concluye que ambos geles, terminan por convertirse en gel C-A-S-H y (N,C)-A-S-H, lo cual confirma estudios anteriores que indican que el gel C-A-S-H es la forma termodinámicamente más estable en mezclas de geles de aluminosilicatos y silicatos cálcicos. Este hecho es de gran interés, partiendo de la base de que la mayoría de los problemas de durabilidad de pastas, morteros y concreto a base de CPO, están asociados al contenido de calcio y, como se ha evidenciado, la reacción del CH a lo largo del tiempo indica que los iones de calcio libre son agotados, dado que reemplazan los iones de sodio presentes en el gel N-A-S-H.

Recientes estudios han mostrado resultados exitosos en la utilización de CH. Jhonathan F. Rivera et al. (2014), junto con el grupo de investigación en materiales compuestos de la Universidad del Valle (Colombia), usaron dos subproductos del carbón para la producción de CH. Al activar alcalinamente ceniza volante (FA), por sus siglas en inglés (Fly Ash) y escoria de parrilla (BS) adicionados con CPO hasta un 30%, obtuvieron que es posible producir CH con altas resistencias, 63 MPa para FA y 40,7 MPa para BS con buena durabilidad. En 2015 y 2016, Palomo et al., con el fin de producir cementos con alta reducción de clínker, examinaron los productos de reacción y las resistencias a compresión de CH constituido por diversos subproductos industriales.

También evaluaron las características de un CH de fabricación pre industrial y concluyeron que la producción de cemento con bajo clinker y con altas resistencias mecánicas, es factible. Adicionalmente, manifestaron que el empleo de activadores sólidos permite el desarrollo y manufactura de materiales cementantes de bajo contenido de clinker (20%) y que los productos principales de reacción depende directamente de la composición química del precursor, dado que si el precursor es rico en calcio, como la escoria de alto horno, el gel principal es tipo C-A-S-H, pero si el precursor es rico en sílice y alúmina, la fase principal es una mezcla de los geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Uso de SPs en CAA.

Los superplastificantes (SPs) como aditivo del concreto fueron inicialmente introducidos en Japón en los años 60's, en Alemania en los 70's y en Estados Unidos es usado desde 1974 (Ramachandran & Malhotra, (1997). Desde entonces, su uso ha sido exitoso y ha traído muchas ventajas en la producción de concretos a base de Cemento Portland Ordinario (CPO) con alto grado de fluidez que facilita su colocación en áreas congestionadas de refuerzo o de difícil acceso, o con trabajabilidad normal pero menos contenido de agua aumentando así, sus propiedades mecánicas y de durabilidad.

Recientemente se han realizado varias investigaciones sobre el uso de SPs en concretos/morteros hechos con Cemento Activado Alcalinamente (CAA) y el resultado general es que estos aditivos químicos no tienen el mismo efecto favorable que lo tienen sobre las pastas de CPO. También, resultados contradictorios han sido reportados debido, principalmente, al uso de diferentes activadores.

Isozaki et al. (1986) usaron SPs a base de lignosulfonato sódico (LS) y naftalenos sódico sulfonato (NS) en pastas de CAA a base de escoria y activados con hidróxido de sodio (NaOH). Encontraron que los LS tienen un fuerte efecto plastificante mientras que los NS no mostraron efectos significativos sobre sus propiedades reológicas. Douglas y Brandstetr, (1990) estudiaron los mismos tipos de SPs pero en CAA con silicato de sodio (Na_2SiO_3). Encontraron que no hubo cambios en la consistencia de las muestras, excepto

con adición de 9% (por masa del cementante) de naftaleno sulfonatado, aunque esta adición disminuyó significativamente la resistencia a compresión a un día. Resultados similares obtuvo Wang et al. (1994).

Bakharev et al. (2000), estudiaron el efecto de aditivos a base de naftalenos formaldehído modificado, lignosulfatos, aditivos inclusores de aire a base de alquil aril sulfonato y aditivos reductores de contracción, sobre los parámetros de trabajabilidad, contracción y resistencias mecánicas en concretos hechos con Cemento Activado Alcalinamente (CCAA), a base de escoria de alto horno y activados con combinación de hidróxido de sodio más silicato de sodio y carbonato de sodio más hidróxido de sodio. Los resultados mostraron que los aditivos más efectivos sobre la trabajabilidad son los inclusores de aire y los SPs a base de lignosulfatos, manteniendo ambos su fluidez hasta 40 min. La adición de lignosulfatos produjo reducción en resistencias tempranas hasta 14 días, mientras que los aditivos inclusores de aire tuvieron algún efecto negativo en la resistencia hasta los 7 días, después la resistencia se desarrolló similar a la muestra sin aditivo. Los SPs a base de naftalenos lograron mezclas muy fluidas inicialmente, pero perdieron su trabajabilidad después de 10 min y se observó una pérdida del 25% de la resistencia a la compresión a los 28 días.

Por otro lado, Hardjito et al. (2004), en su estudio sobre la manufactura de los CCAA con NaOH + Na₂SiO₃ y la influencia de varios parámetros sobre la resistencia a la compresión, obtuvo que con la adición de SPs de alto rango a base de naftalenos mejoró su trabajabilidad afectando muy poco la resistencia a la compresión con adiciones de SPs de hasta 2% del peso de la ceniza volante. También demostró el significativo efecto que tiene el contenido de agua en la mezcla, sobre la trabajabilidad y resistencias mecánicas. De acuerdo con Barbosa et al. (2000), la relación agua/sólidos geopoliméricos tienen el mismo efecto que el de la relación agua/cemento en los concretos de CPO, es decir, a mayor relación mejoran la trabajabilidad, pero disminuye resistencias mecánicas, aunque en los CCAA el contenido de agua no hace parte del proceso de reacción.

Puertas et al. (2003) estudiaron el efecto de adición de 2% de SPs de última generación a base de copolímeros de vinilo y poliacrilato en pastas y morteros con CAA

hechos con cenizas volantes activadas con NaOH y escoria de alto horno activadas con NaOH + Na₂SiO₃. Encontraron que ninguno de los SPs tuvo efecto sobre la trabajabilidad y solo los copolímeros de poliacrilato no tuvieron efecto sobre resistencias a compresión. Sin embargo, Zhu et al. (2001) reportaron comportamientos contrarios, debido a que en su estudio encontraron que estos SPs podrían retrasar tiempos iniciales y finales de fraguado, hasta 6 y 8 horas respectivamente, y mantener muy bien la trabajabilidad de las mezclas de concreto manteniendo, incluso, muy altas resistencias tempranas y finales (Shi C., Krivenko V. & Roy D. 2006, pp 111)

Posteriormente, Palacios y Puertas (2005) investigaron como SPs a base de policarboxilatos, copolímeros de vinilos, melamina y naftalenos afectan las propiedades reológicas y mecánicas de pastas y morteros con CAA. Ellos obtuvieron que ninguno de los aditivos mejoró la trabajabilidad cuando fue usado silicato de sodio como activador. Al igual que Hardjijo et al. (2004), los mejores resultados se obtuvieron con la adición de SPs a base de naftaleno cuando el activador fue NaOH, debido a que redujo significativamente su fluidez, la relación líquido/sólido y de este modo mejoró su resistencia mecánica. Con este último activador, la adición de SPs a base de policarboxilato, melamina y copolímero de vinilo aumentó muy poco la fluidez de la mezcla. La explicación que los autores dan sobre la poca eficiencia de estos aditivos, es su inestabilidad química en el medio altamente alcalino (pH 13,0 – 13,6) debido a que sufren cambios estructurales; por el contrario, SPs a base de naftalenos son muy estables en la solución de NaOH. Estos resultados son contradictorios con los obtenidos por Collins y Sanjayan (2001a), quienes investigaron el efecto de lignosulfonatos y naftalenos sulfonato en CAA con silicatos de sodio, observando que la adición del primer SPs incrementa la trabajabilidad y del segundo SPs la mejora moderadamente. La mezcla de ambos SPs mostró una significativa mejora en la trabajabilidad de las mezclas, probablemente por el uso de silicato de sodio sólido en vez de líquido.

Años después, Palacios et al. (2009) estudiaron la adsorción y el efecto sobre el esfuerzo de fluencia y viscosidad de diferentes SPs a base de naftaleno, melamina y copolímero de vinilo en muestras de CAA con diferentes valores de pH (11,7 y 13,6). Observaron que la adsorción en pastas de CAA es independiente del valor de pH y menor

que en pastas de CPO. Reportaron que para pastas de CAA con NaOH y pH de 11.7 se requiere 10 veces menos SPs que para pastas de CPO para lograr esfuerzos de fluencia similares. El copolímero de vinilo fue el que tuvo la máxima reducción del esfuerzo de fluencia en pastas de CAA. Para muestras con pH de 13,6, solo el SPs a base de naftaleno tuvo efecto sobre los parámetros reológicos, demostrando su estabilidad estructural en medio altamente alcalino. Todos los SPs bajaron la viscosidad plástica de las muestras hasta 48% en pastas de CAA con NaOH y pH de 11,7, mientras que para pH de 13,6 solo la presencia de naftaleno bajó la viscosidad plástica un 23%. Reportaron que el efecto de los diferentes SPs sobre parámetros reológicos depende directamente del tipo y dosis de SPs, también como del tipo de precursor, activador y su pH. Resultados similares obtuvieron Palacios et al. (2008) donde adicionalmente estudiaron el comportamiento de estos SPs en CAA con silicatos de sodio encontrando que ninguno de los SPs tuvo efectos importantes sobre los parámetros de trabajabilidad. También reportaron que el tiempo de mezclado puede retardar dramáticamente los tiempos de fraguado de CAA con silicatos de sodio.

A diferencia de estos autores, Criado et al. (2009) manifiestan que en CAA a base de cenizas volantes y con activador compuesto de NaOH + Na₂SiO₃, los SPs a base de policarboxilatos son los más eficaces, debido a que lignosulfatos y melaminas conservaron su efecto plastificante por corto tiempo y el primero causó segregación. Observaron también que no siempre en los sistemas de CAA, la disminución de la viscosidad plástica y del esfuerzo de fluencia significaba un aumento en la fluidez, ya que de acuerdo a otros autores (Tattersall and Banfill 1983; Beaupré and Mindess 1998), se puede observar que el asentamiento tiene fuerte relación con el esfuerzo de fluencia y no con la viscosidad plástica. Otros autores como Memon et al. (2012) y Jang et al. (2014) también obtuvieron mejores resultados en la trabajabilidad de CAA de cenizas volantes y activados con NaOH + Na₂SiO₃ con SPs a base de policarboxilatos que los SPs a base de naftalenos. Por otro lado, Kong DL y Sanjayan JG (2010) para CAA basados en cenizas volantes y activados con hidróxido de potasio (KOH) más silicatos de sodio (Na₂SiO₃) todos los SPs (naftalenos y policarboxilatos) tuvieron efectos negativos en la trabajabilidad y resistencias mecánica.

Recientemente Behzad Nematollahi & Jay Sanjayan (2014) y Jiting Xie & Obada Kayali (2016) concuerdan en que los SPs a base de policarboxilatos son los más eficaces en el sistema de CAA a base de cenizas volantes y activado con NaOH + Na₂SiO₃. Los últimos autores así lo determinan para cenizas volantes clase C (alto contenido de calcio), ya que los SPs a base de naftalenos son ligeramente más efectivos en sistemas a base de cenizas volantes tipo F. Este último resultado es apoyado por Aliabdo et al. (2016) quienes determinaron que los SPs a base de naftalenos aumentaron la trabajabilidad en 50%, 90.5% y 114.5% con un contenido de aditivo de 5, 7.5 y 10.5 kg/m³ respectivamente, comparado con la trabajabilidad obtenida con 2.5 kg/m³ del mismo aditivo. Es importante mencionar que, en todos los resultados, obtuvieron efectos negativos en la resistencia a la compresión o resultaron en menor eficiencia comparado con muestras hechas a base de CPO. Esto se explica porque en los CAA con bajo contenido de calcio (Ca), los reactantes son óxidos de sílice (Si) y alúmina (Al), los cuales solo forman iones con carga neutra o negativa como Si(OH)⁴⁻ y Al(OH)⁴⁻. Esto es lo que rodea los granos del precursor en vez de Ca²⁺, como sucede en CPO, lo que hace muy difícil la adsorción y enlace con las moléculas aniónicas de los SPs. (Jiting Xie & Obada Kayali, 2016).

Por último, muy poco fue encontrado sobre el efecto de SPs en Cementos Híbridos (CH). Donatello et al. (2014) en su estudio sobre el proceso químico de hidratación del CH, hecho a base de ceniza de fondo (78%) más clinker (18%) y activado con sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄), usó aditivos a base de lignosulfatos modificados los cuales retardaron considerablemente la reacción de hidratación permitiéndole así mayor claridad en la distinción de las reacciones de hidratación. Cabe mencionar que el uso de SPs no fue su objeto de estudio.

3.2 Conclusiones del estado del arte

Del estado de arte descrito anteriormente se concluye que hay una gran variedad de resultados, incluso contradictorios, sobre los efectos que tienen diferentes SPs en sistemas de CAA. Es evidente que el efecto de los SPs depende directamente del tipo de activador, dosis, pH, tipos de SPs y tipo de precursor, por lo que no es posible dar una conclusión contundente sobre cuáles SPs son los más eficaces en los CAA. Es necesario

hacer distinciones; por ejemplo, una pasta/mortero hecho con CAA cuyo activador es NaOH presenta efectos diferentes a aquel que es activado con Na_2SiO_3 o la combinación entre ellos. En términos generales, se puede destacar las siguientes conclusiones:

- Existe un consenso entre la mayoría de los autores que los SPs a base de naftalenos mejora la trabajabilidad y resistencias mecánicas de CAA a base de cenizas volantes cuando son activados con NaOH, debido a su estabilidad estructural en medio altamente alcalino. (Palacios y Puertas, 2005)
- En cuanto a CAA cuyo activador es la combinación entre NaOH + Na_2SiO_3 , existen ciertas diferencias. Mientras Jiting Xie & Obada Kayali (2016) manifiestan que los SPs a base de naftalenos son ligeramente más efectivos que los policarboxilatos en cenizas volantes tipo F, otros como Behzad Nematollahi & Jay Sanjayan (2014) y Criado et al. (2009) concluyeron que los más efectivos son los policarboxilatos debido a su efecto de repulsión estérica además de repulsión electrostática. Los primeros autores atribuyeron el mejor desempeño a los policarboxilatos en cenizas volantes tipo C.
- Cuando el precursor fue escoria de alto horno activada con NaOH + Na_2SiO_3 , los SPs con mejores resultados fueron los lignosulfonatos y los inclusores de aire, siendo estos últimos los más efectivos. (Bakharev et al., 2000).
- Cuando el sistema de CAA a base de cenizas volantes es activado con silicato de sodio (Na_2SiO_3), ninguno de los SPs (lignosulfonatos sódico, naftalenos, policarboxilatos, copolímeros de vinilo y melamina) aumentó la trabajabilidad ni las resistencias mecánicas. (Douglas & Brandstetr, 1990; Palacios & Puertas, 2005; Palacios et al., 2008). Al usarse silicatos de sodio sólidos en sistemas de CAA hechos de escoria de alto horno, SPs a base de lignosulfatos, naftalenos y la combinación entre ellos se mejoró considerablemente la trabajabilidad de las mezclas.
- El contenido de agua es un parámetro determinante de la trabajabilidad y resistencia a la compresión de las pastas/morteros hechos con CAA, presentando el mismo efecto que la relación agua/cemento en sistemas de CPO. (Hardjito et al., 2004 y Barbosa et al., 2000).

- No se ha evaluado a fondo el efecto de ningún tipo de SPs en sistemas de Cementos Híbridos (CH), por lo que no hay suficiente información que permita realizar un análisis profundo del efecto de los SPs sobre el CH.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Determinar el efecto que tiene el contenido de agua y diferentes tipos de SPs sobre parámetros de trabajabilidad y resistencia a la compresión de morteros hechos con CH compuesto de cenizas volantes (FA), por sus siglas en inglés (Fly Ash) adicionada con CPO y activada con hidróxido de sodio en estado sólido (NaOH).

4.2 Objetivos específicos

- Evaluar la incidencia de diferentes relaciones líquido/sólido sobre parámetros de trabajabilidad y resistencia a la compresión de morteros hechos con CH compuesto de FA adicionada con CPO y activada con hidróxido de sodio en estado sólido (NaOH).
- Determinar la influencia del porcentaje de tres tipos de SPs sobre parámetros de trabajabilidad y resistencia a la compresión de morteros hechos con CH a base de FA, CPO y NaOH en estado sólido.
- Identificar el tipo de SPs, de acuerdo a su composición, que produzca mayor trabajabilidad y menor disminución de la resistencia a la compresión.
- Correlacionar el efecto de la relación líquido/sólido (L/S), porcentaje y tipo de SP para establecer la combinación más eficaz que cumpla con las propiedades de resistencia mecánica y trabajabilidad de acuerdo a la norma colombiana para un cemento de uso general.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales

5.1.1 Cemento Híbrido (CH) y activador.

El material investigado es una combinación entre CPO proveniente de la empresa Colombiana Argos denominado “Cemento de uso concretero” en proporción 30% y ceniza volante (FA) proveniente de la central termoeléctrica Termopaipa en proporción 70%. Tanto para medir resistencias en pastas y morteros, así como para medir fluidez y slump en las mismas, se usaron 500 g de CH.

El CPO usado cumple la Norma Técnica Colombiana NTC 121, adopción modificada de ASTM C1157/C1157M: 2011, para un cemento Pórtland tipo ART (Altas Resistencias Tempranas). En la Tabla 1 se presenta las especificaciones técnicas del CPO.

Tabla 1. Especificaciones técnicas CPO.

Parámetros físicos		Norma de ensayo	NTC 121 tipo ART	ASTM C-1157 HE	Especificación Argos
Finura	Blaine, min (cm ² /gr)	NTC 33	A	A	A
	Retenido Tamiz 45 μm (%)	NTC 294	A	A	A
Cambio de longitud por autoclave expansión, máx. (%)		NTC 107	0,8	0,8	0,8
Tiempo de fraguado,	No menos de, minutos	NTC 118	45	45	90
	No más de, minutos		420	420	360
Expansión de barras de mortero a 14 días, máx. (%)		NTC 4927	0,02	0,02	0,02
Resistencia mínima a la compresión, (Mpa)					
1 día		NTC 220	11,0	12,0	12,0
3 días		NTC 220	22,0	24,0	24,0
28 días		NTC 220			43,4

A: Los resultados de estos ensayos deben ser informados en todos los certificados que sean solicitados.

B: El tiempo de fraguado se refiere al tiempo de fraguado inicial en la NTC 118.

Fuente: Cementos Argos.

En la Tabla 2 se observa la composición química y distribución de tamaño de partícula del CPO y del FA (ver Figura 7). La primera fue obtenida por medio de la espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y la última, mediante la difracción de rayos láser, cubriendo el rango de tamaños de partículas entre 0,04 a 500 micrones. Ambos ensayos realizados en el Centro Argos para la Innovación, ubicado en la ciudad de Medellín.

Tabla 2. Composición química y distribución de tamaño de partícula de CPO y FA.

MUESTRA	CPO	FA
Composición	%	%
LOI	7,22	11,85
SiO2	20,97	42,47
TiO2	0,34	0,94
Al2O3	4,32	23,36
Fe2O3	2,59	5,25
Mn3O4	0,06	0,03
MgO	3,09	1,91
CaO	58,42	9,38
Na2O	0,18	1,98
K2O	0,17	1,30
P2O5	0,07	0,05
SO3	2,47	0,96
V2O5	0,01	0,09
Cr2O3	0,00	0,03
SrO	0,06	0,05
ZrO2	0,00	0,01
BaO	0,02	0,24
NiO	0,00	0,02
CuO	0,01	0,02
ZnO	0,00	0,03
PbO	0,01	0,01
HfO2	0,01	0,01
Distribución de tamaño de partícula		
<3 micras	0,21	0,12
3-30 micras	0,76	0,44
<45 micras	1,00	0,69

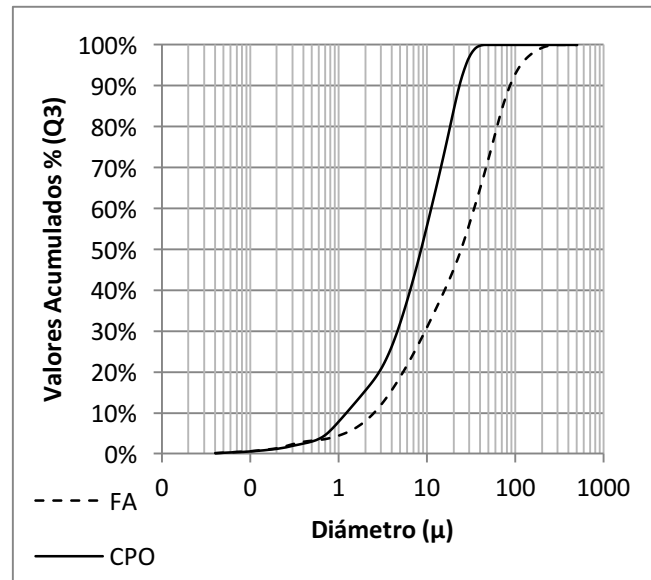


Figura 7. Distribución partículas FA y CPO.

Fuente: Centro Argos para la innovación, Medellín

El activador usado fue hidróxido de sodio (NaOH) en escamas con pureza del 98% mínimo, producido por la empresa antioqueña “Químicos JM S.A”. La concentración usada de Na₂O en la mezcla de Cemento Híbrido (CH) fue del 3% del peso del material cementante. En la Tabla 3 se resumen las propiedades físico-químicas del producto.

Tabla 3. Especificaciones físico- químicas del producto.

ESPECIFICACIONES FISICO- QUIMICA DEL PRODUCTO:	
NaOH,%	98% mín.
NaCO ₃ %	0,5 máx.
Na Cl, %	0,1 máx.
Fe ₂ O ₃ , %	0,1 rnáx.
Presentación	Escamas
Color	Blanco
Olor	Inoloro
pH	14 mín.
Punto de Fusión	320 ° C
Punto de ebullición	1390°C
Presión de Vapor	12 mbar (20°C)
Densidad	2,13 g/cc
Apariencia Olor, Estado Físico	Sólido Blanco Inodoro en Forma de Escamas.
Gravedad específica	2,13 a 25 °C
Punto de Ebullición (°C)	1390
Punto de Fusión (°C)	318
Viscosidad (cp)	4 a 350 °C
pH 14 en solución	5%

5.1.2 Arena.

Para el caso de los morteros, se utilizó una arena de sílice normalizada (ver Tabla 4) proveniente de la planta Antioqueña de Arenas, la cual, aunque no cumple con la exigencia de la NTC 3937 (ASTM C 778), se considera adecuada para el uso en muestras de morteros. En la Figura 8 se presenta el DRX como parte de su caracterización.

Tabla 4. Gradación de arena normalizada.

Material	Peso (g)	Total (g)
#30	1,20	
#40	363,50	
#50	426,40	
#100	205,60	
		996,70

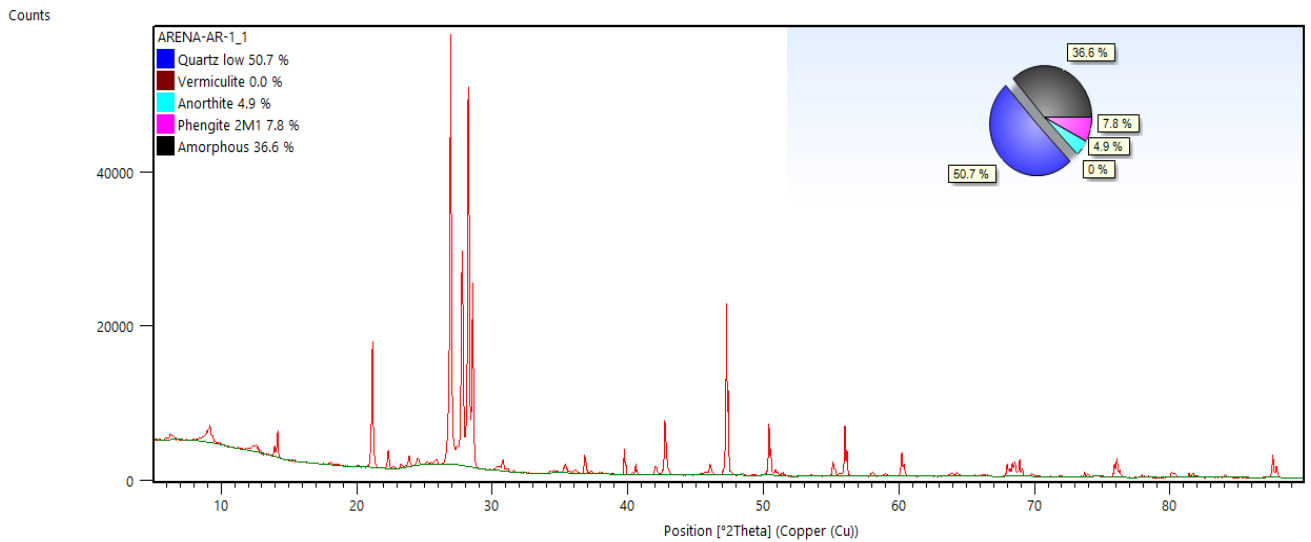


Figura 8. DRX de la arena normalizada

Fuente: Centro Argos para la innovación, Medellín

De acuerdo a la norma NTC 112, equivalente a la ASTM C 305-94, la relación cemento/arena debe ser de 1:2,75, por lo que, para la fabricación de morteros, se utilizaron 500 g de cemento y por consiguiente 1.375 g de arena normalizada.

5.1.3 Aditivos Superplastificantes (SPs).

Para el desarrollo de los objetivos del presente proyecto de investigación, se utilizaron tres tipos de SPs: a base de Lignosulfonatos (LS), a base de Sulfonatos de Naftaleno (NS) y a base de Policarboxilatos (PC), los cuales fueron descritos en términos generales en el Capítulo 1. Estos fueron suministrados por la empresa “Euclid Group Toxement” y todos fueron fabricados de tal manera que contuvieran 40% del principio activo diluidos en 60% de agua.

La información técnica de cada uno de los SPs se muestra en la Tabla 5. Por motivos de confidencialidad de la empresa proveedora, no se detalla la caracterización de los aditivos, aunque se conoce que la molécula de LS es de bajo tamaño molecular, NS es de alto peso molecular y que PC es de cadenas laterales largas.

Tabla 5. Información técnica de los Superplastificantes (SPs)

	Superplastificantes (SPs)		
	Lignosulfonato	Naftaleno (NS)	Policarboxilato
Apariencia	Líquido de baja	Líquido de baja	Líquido de baja
Color	Café oscuro	Café	Ambar
Densidad	1,17 kg/l +/- 0,03 kg/l	1,185 kg/l +/- 0,02	1,08 kg/l +/- 0,02

5.2 Métodos

5.2.1 Mezclas de pastas y morteros

Inicialmente se separaron en bolsas la proporción de FA (70%), CPO (30%) y NaOH (3% Na₂O); se adicionaron al balde de la amasadora las materias primas en ese orden y se mezclaron en seco durante 2 minutos. Esto con el fin de garantizar una buena homogenización de los materiales. Por último, se dejaron reposar por 1 minuto y se procedió a la adición del agua.

La mezcla de las pastas y morteros se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la norma NTC 112, equivalente a la ASTM C 305-94. La cantidad de material cementante y de agua depende del ensayo realizado. Cuando a la mezcla de pastas y morteros se le adiciona SPs, el método de mezclado varía brevemente respecto al descrito en la norma que, para el caso de la pasta, es el siguiente:

- Una vez se tenga la mezcla de materias primas se adiciona el agua y se deja reposar por 30 s.
- Se mezcla a velocidad lenta (140 ± 5 r/min) por 30 s.
- Se para por 15 s, y en ese tiempo se limpia la pared del recipiente con espátula de caucho.
- Se mezcla por 30 s, a velocidad media (285 ± 10 r/min) y en ese tiempo se adiciona el SPs y se continúa mezclando por 90 s más.

Cuando los morteros tenían inclusión de SPs, similar a la mezcla en pastas, el método de mezclado varía al descrito a la NTC 112 (ASTM C 305) en los siguientes términos:

- Una vez se tengan las materias primas homogeneizadas, se mezcla el agua con material cementante durante 30 s, a velocidad baja, sin dejar reposar.
- Se adiciona el SPs en 30 s, y se mezcla por 60 s más.
- En periodo de 30 s se agrega la arena mientras se mezcla a velocidad baja.
- Se detiene la mezcladora y se pasa a velocidad media por 30 s.
- Se detiene la mezcladora y se deja reposar por 90 s. En los primeros 15 s se raspa las paredes del recipiente y el resto de tiempo se tapa.
- Finalmente se mezcla durante 60 s a velocidad media.

Los tiempos después de adicionado el SPs se determinaron de acuerdo a ejercicios de observación, en los que se consideraron suficientes para fluidificar al máximo la mezcla.

5.2.2 *Consistencia normal y tiempos de fraguado*

El ensayo de consistencia normal se realizó de acuerdo a la NTC 110, adopción idéntica de la norma ASTM C187:11e1 con la única diferencia que se utilizó una cantidad de 300 gr de material cementante, es decir, 210 g de FA y 90 g de CPO. En la Tabla 6 se muestra las proporciones de mezcla usadas para estos ensayos. En este trabajo se denomina muestra control (MC) aquella que no tiene adición de SPs.

Una vez ejecutada la matriz de ensayos anterior, se escogió la dosificación de cada SPs que lograba la consistencia normal y a estos se les evaluó el tiempo de fraguado de acuerdo a la NTC 118, adopción modificada de la norma ASTM C191.

Análogamente, se realizó la misma matriz experimental pero para una relación líquido/sólido (L/S) de 0,32. También se determinó la consistencia normal y tiempos de fraguado a una muestra control con 5wt.% Na₂O.

Tabla 6. Identificación y proporciones de mezclas para ensayo de consistencia normal.

Muestra	DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA					Relacion Líquido/sólido (L/S)
	Agua	Cemento híbrido (70% FA + 30% CPO)	Activador (3% Na ₂ O)	Aditivo		
	g	g	g	%	g	
MUESTRA CONTROL						
MC-P1	109,2	300	11,9	-	-	0,35
MC-P2	112,3	300	11,9	0%	-	0,36
MC-P3	115,4	300	11,9	-	-	0,37
LIGNOSULFONATO (LS)						
LS-P1	102,0	300	11,9	0,50	1,5	0,33
LS-P2	101,6	300	11,9	0,75	2,3	0,33
LS-P3	101,1	300	11,9	1,00	3,0	0,33
LS-P4	100,2	300	11,9	1,50	4,5	0,33
LS-P5	99,3	300	11,9	2,00	6,0	0,33
NAFTALENO (NS)						
NS-P1	101,1	300	11,9	1,00	3,0	0,33
NS-P2	100,2	300	11,9	1,50	4,5	0,33
NS-P3	99,3	300	11,9	2,00	6,0	0,33
NS-P4	97,5	300	11,9	3,00	9,0	0,33
NS-P5	95,7	300	11,9	4,00	12,0	0,33
NS-P6	92,1	300	11,9	6,00	18,0	0,33
POLICARBOXILATO (PC)						
PC-P1	102,0	300	11,9	0,50	1,5	0,33
PC-P2	101,1	300	11,9	1,00	3,0	0,33
PC-P3	100,2	300	11,9	1,50	4,5	0,33
PC-P4	99,3	300	11,9	2,00	6,0	0,33
PC-P5	97,5	300	11,9	3,00	9,0	0,33

5.2.3 Resistencia a la compresión

La evaluación de este parámetro se realizó tanto en pastas como en morteros. Para las primeras a 7 y 28 días y para los últimos a 3 y 28 días. Según la literatura, los CAA pueden alcanzar su máxima resistencia a los 7 días, es por esto que se midieron las resistencias a 3 días, para comprobar su valor a edades tempranas. En unos ensayos preliminares con morteros hechos tanto con cemento tipo UG como cemento estructural de la empresa Argos, se evidenció que para relaciones L/S altas (0,7) hay un aumento del 73% de la resistencia con una desviación estándar del 1,23%. Para morteros de relación L/S bajas (0,5) el aumento de resistencia es menor, cuyo promedio es 44,8% con desviación de 6%. Para el caso de las pastas, se trabajó a 7 días, dado que a pesar de que se lograban aumentos significativos entre 3 y 7 días para morteros, a esta última edad aún se conseguían bajas resistencias. Por tal motivo, se decidió someter las pastas a temperatura y a la edad que mayor se obtuvo resistencias en morteros, con el fin de alcanzar la mayor resistencia posible.

El ensayo en morteros se efectuó de acuerdo a la norma NTC 220, adopción idéntica a la norma ASTM C 109M-2002, la cual usa cubos de 50 mm de arista y una proporción en masa de una parte de material cementante por 2,75 de arena de sílice normalizada. Las muestras fueron desmoldadas a las 24 horas y curadas a temperatura ambiente en una cámara con humedad relativa mayor a 95%.

En la Tabla 7 se ilustra las proporciones de mezcla usadas para los ensayos de compresión en morteros.

Con el fin de evaluar el efecto de la concentración de Na₂O y la temperatura de curado, también se evaluó la resistencia a la compresión de una muestra control con 3 wt.% Na₂O y curados al horno a 60 °C por 24 horas y otra con 5 wt.% Na₂O a 60 °C por 7 días.

Tabla 7. Proporciones de mezcla usados para los ensayos de compresión en morteros

Muestra	Temp. de curado	Relación líquido/sólido	DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA						
			Agua	Cemento híbrido (70%FA +	Activador (%Na ₂ O)	Arena	Aditivo		
							g	g	%
MC-05	Ambiente	0,500	250,0	500,0	3%	1.375		0,00%	0,00
MC-06	Ambiente	0,600	300,0	500,0	3%	1.375		0,00%	0,00
MC-07	Ambiente	0,700	350,0	500,0	3%	1.375		0,00%	0,00
LS-M2	Ambiente	0,600	294,0	500,0	3%	1.375	LS	2,00%	10,00
LS-M3	Ambiente	0,600	291,0	500,0	3%	1.375	LS	3,00%	15,00
LS-M4	Ambiente	0,600	288,0	500,0	3%	1.375	LS	4,00%	20,00
NS-M2	Ambiente	0,600	294,0	500,0	3%	1.375	NS	2,00%	10,00
NS-M3	Ambiente	0,600	291,0	500,0	3%	1.375	NS	3,00%	15,00
NS-M4	Ambiente	0,600	288,0	500,0	3%	1.375	NS	4,00%	20,00
PC-M2	Ambiente	0,600	294,0	500,0	3%	1.375	PC	2,00%	10,00
PC-M3	Ambiente	0,600	291,0	500,0	3%	1.375	PC	3,00%	15,00
PC-M4	Ambiente	0,600	288,0	500,0	3%	1.375	PC	4,00%	20,00
MC-T3	60°C*	0,600	300,0	500,0	3%	1.375		0,00%	0,00
MC-T5	60°C**	0,600	300,0	500,0	5%	1.375		0,00%	0,00

* Curado al horno por 24 horas

** Curado al horno por 7 días

Para medir la resistencia a compresión en pastas, se vaciaron cilindros de 25,4 mm de diámetro y 50 mm de altura. La pasta se vertió en dos capas y se compactó con 60 golpes por capa por medio de una mesa compactadora según especificaciones de la norma española EN 196-1. Fueron curados al horno a temperatura de 60°C por 7 días y posteriormente mantenidos en un desecador. En Tabla 8 se relacionan las proporciones de

las mezclas de las muestras control usadas para los ensayos de compresión en pasta y en la Tabla 9 sus respectivos radios molares.

Tabla 8. Materiales usados en la elaboración de la pasta muestra control

Materiales usados en la elaboración de la pasta muestra control		
	MC-P03	MC-P05
FA (70%)	350,00 grs	350,00 grs
CPO (30%)	150,00 grs	150,00 grs
NaOH	19,80 grs	32,90 grs
L/S (a consistencia normal)	0,37	0,346
Agua	192,30 grs	184,40 grs
Condiciones		
Temp de curado	60,00 °C	60,00 °C
Tiempo de curado	7,00 dias	7,00 dias
Na ₂ O (% wt. FA+CPO)	3 %	5 %
NaOH (Moles)	0,50	0,82
NaOH (Concentración Molar)	2,57	4,46

Tabla 9. Relaciones molares pastas y morteros

Relaciones molares	3% Na₂O, Pasta	5% Na₂O, Pasta	3% Na₂O, Morteros	5% Na₂O, Morteros
Na₂O/SiO₂	0,119	0,173	0,119	0,173
H₂O/Na₂O	30,595	20,577	47,315	32,948
SiO₂/Al₂O₃	3,470	3,470	3,470	3,470
Na₂O/Al₂O₃	0,414	0,600	0,414	0,600
SiO₂/Na₂O	8,387	5,781	8,387	5,781
SiO₂/CaO	1,395	1,395	1,395	1,395
Na₂O/CaO	0,166	0,241	0,166	0,241

Se evaluó la resistencia a la compresión en la pasta con la relación líquido/sólido (L/S) correspondiente a la consistencia normal, tanto para 3 wt.% como para 5 wt.% Na₂O. Cuando la mezcla tenía adición de SPs, se trabajó con la dosificación que consiguiera la consistencia normal, para una relación L/S de 0,33 y 0,32 (Ver Tabla 10).

Tabla 10. Proporciones de mezcla usados para los ensayos de compresión en pasta

Muestra	DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA						
	Relación líquido/sólido	Agua	Cemento híbrido (70%FA + 30% CPO)	Activador (3%Na ₂ O)	Aditivo		
	L/S	g	g	g	Tipo	%	g
LS-0,33	0,330	169,3	500,0	19,8	LS	0,75%	3,75
LS-0,32	0,320	163,3	500,0	19,8	LS	1,00%	5,00
NS-0,33	0,330	162,5	500,0	19,8	NS	3,00%	15,00
NS-0,32	0,320	154,3	500,0	19,8	NS	4,00%	20,00
PC-0,33	0,330	167,0	500,0	19,8	PC	1,50%	7,50
PC-0,32	0,320	160,3	500,0	19,8	PC	2,00%	10,00

5.2.4 Fluidez y asentamiento.

Una vez terminado el proceso de mezclado tanto de pastas como de morteros, se evaluó la fluidez para morteros y pastas por medio de la mesa de flujo y el ensayo de mini-slump respectivamente. Ambos ensayos se realizaron de acuerdo a la NTC 5784, adopción modificada de la norma ASTM C1437.

En la Tabla 11 se presentan las proporciones de mezcla en pastas y las diferentes dosificaciones de SPs con las que fue evaluado el efecto de los aditivos en las medidas de asentamiento.

Tabla 11. Presenta las proporciones de mezcla en pastas para asentamiento.

Muestra	DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA						
	Relación líquido/sólido	Agua	Cemento híbrido (70%FA + 30% CPO)	Activador (3%Na ₂ O)	Aditivo		
	L/S	g	g	g	Tipo	%	g
LS-2	0,320	160,3	500,0	19,8	LS	2,00%	10,00
LS-4		154,3				4,00%	20,00
LS-6		148,3				6,00%	30,00
LS-8		142,3				8,00%	40,00
NS-5	0,320	151,3	500,0	19,8	NS	5,00%	25,00
NS-6		148,3				6,00%	30,00
NS-7		145,3				7,00%	35,00
NS-8		142,3				8,00%	40,00
PC-1,5	0,320	161,8	500,0	19,8	PC	1,50%	7,50
PC-2		160,3				2,00%	10,00
PC-3		157,3				3,00%	15,00
PC-4		154,3				4,00%	20,00

5.2.5 Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) permite medir la cantidad de masa perdida de un material a medida que este es sometido a un aumento de temperatura de manera controlada. Generalmente se realiza por medio de un equipo que tiene incorporado una balanza electrónica, la cual es puesta dentro de un horno. El equipo se encuentra acoplado a un microprocesador y una estación de procesamiento de datos (Aliabdo et. al, 2016).

Comúnmente, el análisis diferencial termogravimétrico (DTG), el cual es la derivada de la función resultante del TGA, es un dato de mucho interés, dado que muestra los cambios súbitos de pérdida de masa, por lo tanto, da indicios de la composición química principal y de la composición mineralógica del material. En la Figura 9 se observa la curva típica termogravimétrica (TG) de una pasta de CPO. Según varios autores, la pérdida de masa entre 50 y 105°C se le atribuye principalmente al agua evaporable, deshidratación del yeso y parte del agua enlazada en el gel C-S-H proveniente de la hidratación del CPO. Entre 120 y 200°C se debe a la deshidratación del gel N-A-S-H; de 200 a 400°C principalmente al resto del gel C-S-H y de 425 a 550°C se le atribuye a la pérdida de masa de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Angulo-Ramírez et al., 2017; Song et al., 2014; Taylor, 1997; Bernal et al., 2010; García-Lodeiro et al., 2011)

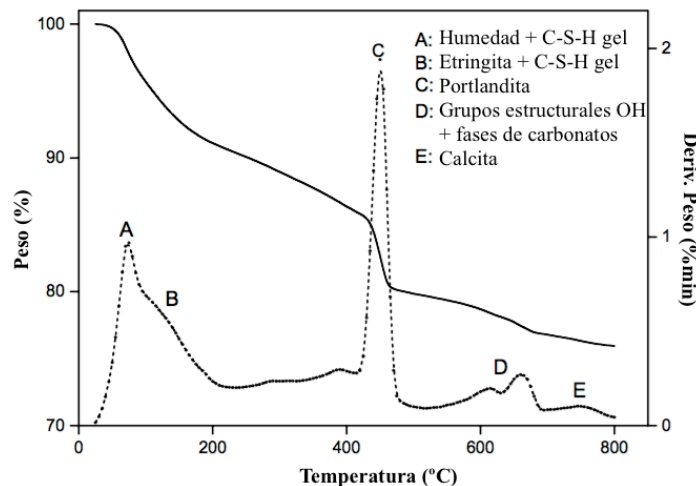


Figura 9. Curva TG para un cemento Portland curado por 28 días a 60°C.

Fuente: (Gabrovšek et al., 2006)

Los análisis termogravimétrico fueron desarrollados por medio del equipo de referencia SDT Q600 V20,9 Build 20 Module DSC-TGA Standard Dual, en el centro Argos para la Innovación en la ciudad de Medellín. El ensayo fue realizado a muestras pulverizada pasante de la malla # 100 de 30 mg aproximadamente con una tasa de calentamiento de 20°C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000°C.

Las muestras sometidas a este ensayo fueron la muestra control (FA 70% + CPO 30% + 3 wt%Na₂O) y las mezclas de consistencia normal adicionadas con SPs, con relación L/S de 0,33 y 0,32. Todas fueron evaluadas a 28 (o más) días de edad.

5.2.6 *Carbono Orgánico Total (COT) Espectroscopia ultravioleta.*

Para el propósito de la presente investigación, el ensayo de espectroscopia ultravioleta es de gran utilidad, dado que permite verificar si el aditivo superplastificante es efectivamente adsorbido a la superficie de las partículas de cemento. Lo anterior debido a que los SPs están compuestos principalmente por compuestos orgánicos, principalmente moléculas de carbono, que son capaces de absorber radiaciones dentro del espectro UV-visible, que va desde 195 hasta 400 nm de longitud de onda. La mayoría de los SPs presentan el pico de máxima absorbancia en el rango de longitud de onda de 200 a 300 nm y su valor depende específicamente de la estructura química de la molécula y condiciones del medio (Diaz et al., 2000). Así se logran identificar los tipos de SPs, ya que las moléculas que lo componen son particulares para cada uno.

La Figura 10 muestra el espectro de absorción UV de diferentes SPs, en el que se puede diferenciar la variación del pico de absorbancia. La Dra. Yolanda Rios, en su página web del centro de investigaciones químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México, publica la siguiente Tabla 12, donde se puede observar la absorción en el UV de bencenos sustituidos por grupos funcionales que componen los aditivos SPs.

Tabla 12. Absorción en el UV de bencenos monosustituídos por grupos auxó Cromos

Sustituyente	Banda primaria (ρ)		Banda sec. (α)		Solvente
	λ_{max}/nm	ϵ_{max}	λ_{max}/nm	ϵ_{max}	
H	204	8800	254	250	Hexano
CH ₃	206	7000	261	225	Agua
Cl	210	7500	257	170	Etanol
SH	236	10000	269	700	Hexano
OCH ₃	217	6400	269	1480	Metanol
OH	210	6200	270	1450	Agua
O ⁻	235	9400	287	2600	Agua pH=13
NH ₂	230	8600	280	1430	Agua
NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	Agua pH=1

Fuente: Centro de investigaciones químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

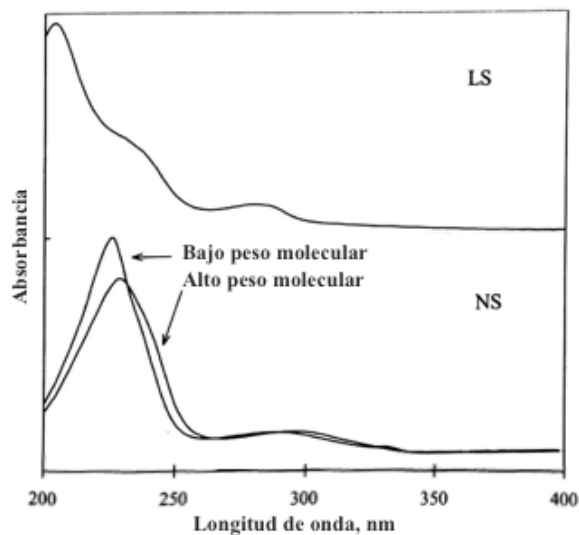


Figura 10. Espectro UV de varios SPs registrados en agua.

Fuente: (Spiratos et al., pp. 207)

El instrumento utilizado para las mediciones de absorbancia UV se conoce como espectrofotómetro, cuyos valores arrojados es la cantidad de luz absorbida a diferentes valores de longitudes de onda (Díaz et al., 2000).

Por otro lado, como se observa en la Figura 4, Figura 5 y Figura 6, la estructura molecular general de los diferentes SPs están compuestas principalmente por carbono. Poder cuantificar el contenido de Carbono Orgánico Total (COT) de los SPs y del sobrenadante que queda después de mezclar los SPs con el material cementante, da como resultado la cantidad de COT efectivamente adsorbida a la superficie de las partículas del cemento. Existen diversos métodos para la determinación del COT, ya sean métodos cualitativos, semicualitativos y cuantitativos. Para los primeros están espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR, por sus siglas en inglés (Nuclear Magnetic Resonance)) y reflectancia difusa infrarroja transformada de Fourier (DRIFT). Hay dos métodos principales para una estimación semicuantitativa y estas son pérdida por ignición y digestión con peróxido de hidrógeno. Para evaluaciones cuantitativas existen tanto métodos destructivos como no destructivos.

La principal finalidad de estos ensayos es determinar, por medio de dos métodos diferentes, cuál de los SPs presenta mayor eficiencia en cuanto a adsorción se refiere, es decir, verificar y cuantificar la cantidad de moléculas de SPs que son efectivamente adsorbidas sobre la superficie de las partículas de cemento.

Para el caso de la espectroscopia ultravioleta es posible verificarlo basado en el principio de que la intensidad de absorbancia debe ser mayor en los SPs diluido en agua a la misma proporción utilizada en la pasta y en el líquido sobrenadante, toda vez que este último supone tener menor cantidad de moléculas al estar la mayoría adsorbidas sobre la superficie de las partículas del cemento. Para el caso del ensayo de COT, su resultado es un valor cuantitativo que determina la cantidad de carbono orgánico total (COT) tanto en la solución SPs-agua como en el sobrenadante de la pasta. El análisis del COT se basa en medir tanto el carbono total (CT) como el carbono inorgánico total (CIT) (el cual incluye moléculas de dióxido de carbono, ácido carbónico, bicarbonato y carbonato) de la muestra por medio de su combustión y acidificación, con aire libre de carbono o nitrógeno. Una vez cuantificados los valores, se obtiene el COT restando el CIT del CT. Es importante anotar que el carbono orgánico es el carbono unido a un compuesto orgánico, generalmente enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno y que los SPs son polímeros orgánicos con altos contenidos de carbono. Haciendo una diferencia de los valores del

COT presentes en la solución SPs-agua y en el sobrenadante de la pasta, se puede determinar la cantidad de SPs adsorbido sobre las partículas del material cementante.

Para el desarrollo del ensayo UV-Vis, se usó un espectrofotómetro, el cual consta de: una fuente de energía luminosa, un monocromador que permite seleccionar las diferentes longitudes de onda, un compartimiento para alojar la cubeta que contenga la muestra, un detector de luz, amplificador convertidor de señales luminosas a eléctricas y un registrador o sistema de lectura.

Para la ejecución del ensayo se requiere que la muestra referencia este lo suficientemente líquida para poder extraer el sobrenadante de la pasta, por lo que la pasta debe tener las condiciones que se observan en la Tabla 13 y Tabla 14.

La cantidad de aditivo SPs descrito en la Tabla 14, corresponde proporcionalmente a la dosificación requerida para alcanzar una consistencia normal en una pasta de CH con 70% FA, 30% CPO, 3wt.%Na₂O y con relación L/S=0,33.

Tabla 13. Condiciones de la muestra

Muestra	Masa pasta (g)	L/S	Cemento (g)	Agua (g)
Referencia	30,0	4,0	6,0	24,0

* Se usa agua MilliQ (libre de moléculas de carbono)

Tabla 14. Proporción de mezcla

Pasta	Fly Ash	CPO	NaOH	Aditivo SPs	Agua
Nomenclatura	gr	gr	gr	gr	gr
(1) P-MC				0	24
(2) P-LS	4,0398	1,7313	0,2289	0,0442	23,9735
(3) P-NS				0,1733	23,8960
(4) P-PC				0,0866	23,9481

* Se usa agua MilliQ (libre de moléculas de carbono)

El procedimiento que se siguió para el desarrollo de estos ensayos se detalla a continuación:

1. Se preparan las pastas (1), (2), (3) y (4) en un vaso de precipitados y se disuelve con el agitador magnético durante 5 minutos para disolver los sólidos.

2. La mezcla se pasa a tubos plásticos y se centrifuga por 10 minutos a una velocidad de 8000 rpm. Se recolecta el sobrenadante con una pipeta teniendo cuidado de no mezclar el material del fondo.
3. A cada sobrenadante de las pastas recolectado se le hace ensayo UV-Vis.
4. Se diluye el sobrenadante de las pastas con agua MilliQ en relación 1:500 y se realiza ensayo de COT y UV-Vis. La dilución es necesaria, dado que las muestras sin diluir pueden tener una concentración de carbono que se salen de la curva de calibración de los equipos.
5. Se preparan las muestras de los SPs-agua MilliQ a la misma proporción usada en las mezclas de pasta (ver Tabla 15) y se les realiza el ensayo UV-Vis. A partir de estas soluciones, se diluye las mismas en proporción 1:100, 1:500 y 1:1000 y se les hace el ensayo de UV-Vis. A las diluciones de 1:500, también se les realiza la prueba de COT.

Tabla 15. Proporción soluciones SPs-agua MilliQ

Pasta	Aditivo SPs	H2O
Nomenclatura	gr	gr
LS ND	0,0884	47,9470
NS ND	0,3466	47,7920
PC ND	0,1732	47,8962

Nota: para preparar una dilución 1:100 se toman 1 parte de la solución por 99 partes de agua, y para una dilución 1:1000 se toma 1 parte de solución y 999 de agua.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Incidencia de diferentes relaciones Líquido/Sólido (L/S) en la trabajabilidad y resistencia a la compresión de pastas y morteros hechos con CH.

Con el propósito de identificar la incidencia que tienen diferentes relaciones L/S sobre los parámetros de trabajabilidad y resistencia a la compresión de pastas y morteros a base de CH, se realizaron los ensayos descritos en el numeral 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4 a las muestras sin adición de SPs, que se denominaron muestras control.

Para determinar el efecto de la relación L/S en la consistencia de las pastas, se conservó la cantidad de activador en cada muestra (11,9 g para 3% de Na₂O y 19,8 g para 5% de Na₂O) y se varió la cantidad de agua. Como se observa en la Tabla 16 y en la Figura 11, para ambas muestras, a medida que se aumenta el contenido de agua, el valor de la consistencia aumenta. La consistencia normal, de acuerdo a la NTC 110 se obtiene con una penetración del émbolo de 10 mm, la cual se obtuvo con la relación L/S=0,370 para 3% de Na₂O y relación L/S=0,346 para 5% de Na₂O.

De allí se observa la dispersión de datos y sus tendencias, de la cual, se puede concluir que ambas muestras presentan un comportamiento exponencial, es decir, a mayor relación L/S es mayor el incremento en su consistencia. Comparando ambas curvas, es evidente que a mayor concentración de óxido de sodio (Na₂O) se requiere menor cantidad de agua para alcanzar la consistencia normal, es decir, una penetración de 10 mm del émbolo.

Tabla 16. Resultados ensayo consistencia normal para muestras control

MUESTRAS CONTROL							
DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA							
Muestra	Agua	Cemento híbrido (70% FA + 30% CPO)	Activador (wt.% Na ₂ O)	Aditivo		Relación Líquido/sólido (L/S)	Consistencia (mm)
				%	g		
Para 3% Na₂O							
MC-P1	109,2	300	11,9	0%	-	0,350	3
MC-P2	112,3	300	11,9	0%	-	0,360	5
MC-P3	115,4	300	11,9	0%	-	0,370	11
Para 5% Na₂O							
MC-P1	108,7	300	19,8	0%	-	0,340	6
MC-P2	110,3	300	19,8	0%	-	0,345	8
MC-P3	110,7	300	19,8	0%	-	0,346	10
MC-P4	111,0	300	19,8	0%	-	0,347	18
MC-P5	111,3	300	19,8	0%	-	0,348	16
MC-P6	111,6	300	19,8	0%	-	0,349	16
MC-P7	111,9	300	19,8	0%	-	0,350	22

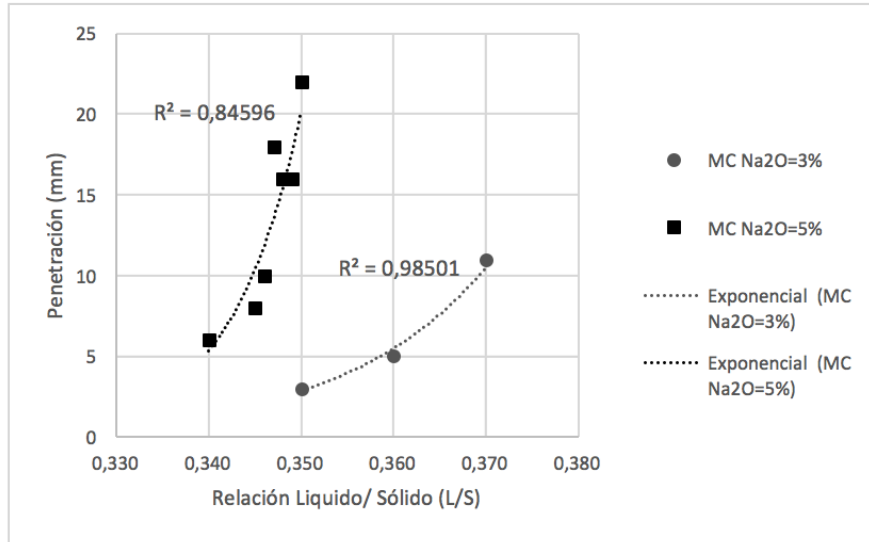


Figura 11. Resultados ensayos de consistencia en pastas para muestras control

Fuente: Elaboración propia.

También se puede inferir de los datos, que la sensibilidad por la adición de agua cuando se usan concentraciones altas de Na₂O (5%) es mucho mayor, es decir, la consistencia de la pasta varía considerablemente con pequeños cambios de la relación L/S, mientras que para concentraciones de 3% Na₂O la consistencia es más constante.

Por otro lado, se evaluaron los tiempos de fraguado y se observó que el tiempo de fraguado inicial es mucho menor cuando se utiliza 5% que 3% de Na₂O. Para 5% Na₂O, el fraguado comienza en los primeros 30 min y se termina a los 45 min. Para el caso de la pasta con 3% Na₂O, se obtuvo una penetración de 40 mm a los 30 min, una de 25 mm a los 45 min y 0 mm a los 180 min. Con esta última concentración de Na₂O se logra cumplir la NTC 121, adopción modificada a la norma ASTM C1157/C1157M:2011, la cual especifica que un cemento de uso general (tipo UG) debe tener un tiempo de fraguado inicial no menor de 45 min ni mayor de 420 min. (Ver Figura 12).

Método de ensayo aplicable	Norma aplicable	Tipo de cemento	
		UG	ART
Tiempo de fraguado, ensayo de Vicat			
Inicial, no menos de, minutos	NTC 118	45	45
Inicial, no más de, minutos		420	420

Figura 12. Requisitos físicos normalizados para tiempos de fraguado

Fuente: Elaboración propia. Adopción de la NTC 121 (ASTM C1157/C1157M:2011 (MOD))

Los resultados de resistencia a compresión en pasta, tanto para concentraciones de Na₂O de 3% como 5%, se presentan en la Tabla 17. Ambas muestras tienen una relación L/S tal, que se logra la consistencia normal. Es claro que para concentraciones mayores del activador se logran mayores resistencias, de hecho, en ensayos preliminares se alcanzaron resistencias alrededor de 21 MPa a los 7 días en pastas con 5% Na₂O, lo que equivale a un aumento del 58% respecto a la muestra control.

De la Tabla 18 y Figura 13 se puede evidenciar que para pastas a base de CH y con 3% Na₂O, la mayor resistencia a compresión se obtiene con L/S=0,37 la misma de la consistencia normal. Tanto para una relación L/S menor como mayor, L/S=0,36 y L/S=0,38 respectivamente, la resistencia a la compresión disminuye y el efecto negativo es más notorio cuando L/S es mayor. Lo anterior se debe, posiblemente, a que para relaciones L/S menores, la cantidad de agua no es suficiente para disolver el hidróxido de sodio o para hidratar completamente las partículas de cemento, evitando que se produzcan suficientes productos de reacción que mejoren las propiedades mecánicas de la pasta. Y para relaciones L/S mayores, la cantidad de agua puede causar mayor porosidad en la mezcla, disminuyendo su densidad y por lo tanto sus resistencias mecánicas.

Tabla 17. Resistencia a la compresión de pastas a consistencia normal para diferentes concentraciones de Na₂O

Muestra	Aditivo	L/S	Activador (%Na ₂ O)	Resistencia a Compresión MPa	
				Edad (Curado en horno a 60 °C por 7 días)	
				7	28
MC-346P	0%	0,346	5	12,830	14,190
MC-37P	0%	0,370	3	9,070	10,630

Tabla 18. Resistencia a compresión de pastas para diferentes relaciones L/S

Muestra	Aditivo	L/S	Fluidez (%)	Activador (%Na ₂ O)	Resistencia a Compresión MPa	
					Edad (Curado en horno a 60 °C por 7 días)	
					7	28
MC-36P	0%	0,360	57,638	3	10,31	10,97
MC-37P*	0%	0,370	75,818	3	11,98	14,87
MC-38P	0%	0,380	92,185	3	9,07	10,63

*Los valores de la fluidez corresponde a los de una muestra repetición con una ceniza de un lote diferente

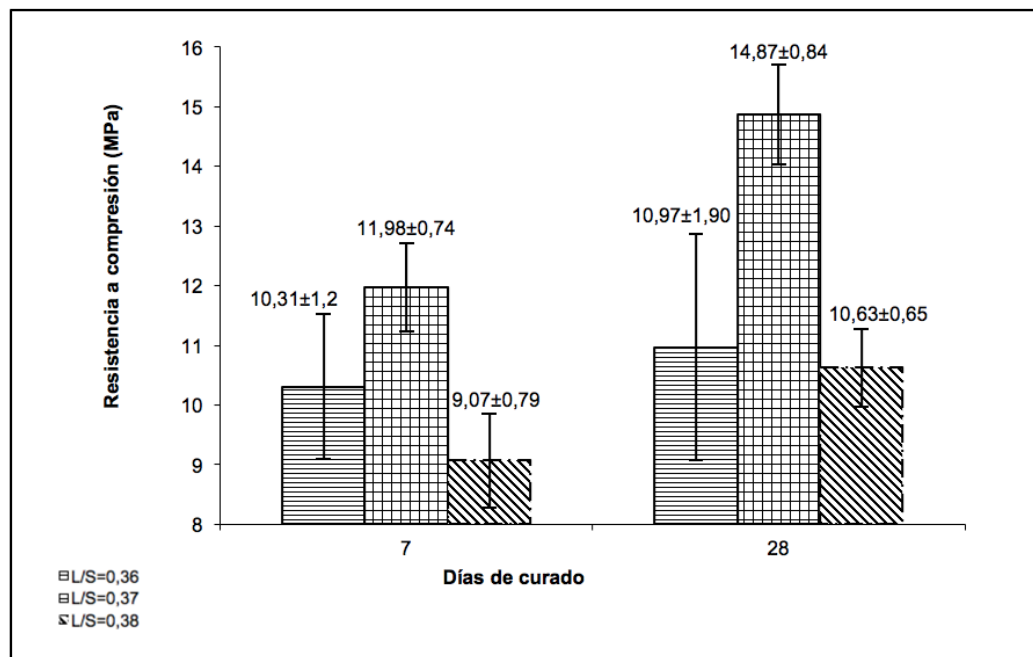


Figura 13. Resistencia a compresión de pastas para diferentes relaciones L/S

Fuente: Elaboración propia.

En términos de fluidez de pastas, en la Figura 14, se puede observar que la variación de L/S es proporcional a la fluidez de las mismas. La línea de tendencia muestra

una relación lineal con un R^2 bastante alto; por cada 0,1 de aumento en L/S aumenta la fluidez, en promedio, 17,27 %.

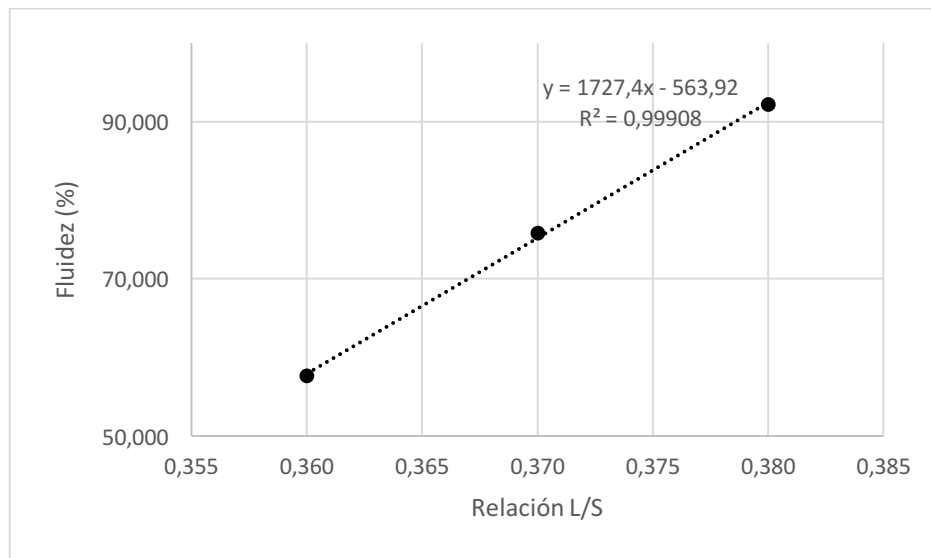


Figura 14. Fluidez pasta MC 3% Na_2O vs. Relación L/S

Fuente: Elaboración propia.

Se puede concluir que el contenido de agua en las pastas de CH tiene el mismo efecto que en las mezclas con CPO, donde a mayor relación L/S mayor fluidez.

Para el caso de morteros fabricados con CH, se estableció como muestra control (MC) una mezcla con relación L/S=0,6 con fluidez de 10 % \pm 5. Los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión se ven en la Tabla 19 y se grafican en la Figura 15. En primer lugar, se observa que a mayor edad de curado la resistencia a compresión aumenta para todas las muestras y todas las edades de curado. La mayor resistencia a compresión se obtuvo con L/S 0,6 tanto a los 3 como a los 28 días. Esta resistencia es prácticamente igual a la obtenida cuando se usó L/S 0,7 pero muy diferente a la obtenida con L/S 0,5.

Los resultados obtenidos difieren de los que se encuentran reportados sobre mezclas fabricadas con CAA y CPO (Davidovits, 2008; Taylor, 1997; Hardjito et al., 2004), donde concluyeron que a menor relación L/S se obtienen mayores resistencias a compresión. Los resultados de esta investigación se explican, posiblemente, porque la cantidad de agua de la mezcla no es suficiente para hidratar las partículas de CPO y a la

vez disolver el NaOH y por ende no se da la suficiente disociación de iones (Si, Al) provenientes del FA, inhibiendo la formación de la red estructural responsable de las propiedades mecánicas de la mezcla.

Tabla 19. Resistencia a la compresión y fluidez de morteros con diferente relación L/S.

Muestra	Aditivo	L/S	Temperatura de curado*	Fluidez (%)	Activador (%Na ₂ O)	Resistencia a Compresión MPa	
						Tiempo de curado	
						3	28
MC-05	0%	0,5	Ambiente	20,31	3%	1,6	3,6
MC-06	0%	0,6	Ambiente	16,68	3%	3,2	6,8
MC-07	0%	0,7	Ambiente	19,87	3%	2,6	6,2

* Las muestras MC-05, 06 y 07 fueron curadas hasta su rotura en cámara con humedad relativa mayor a 95%.

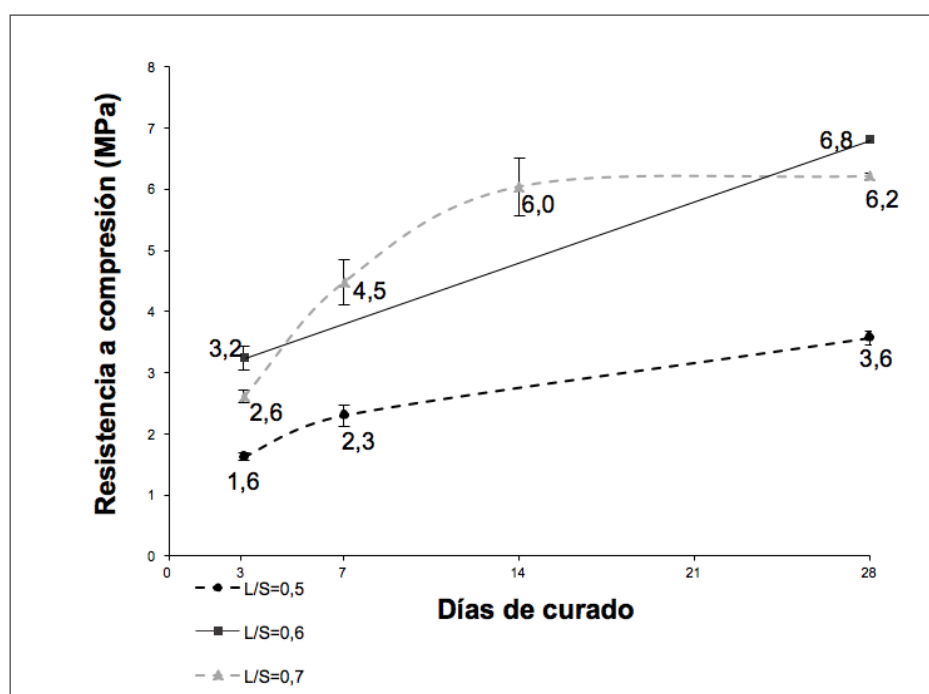


Figura 15. Resistencia a la compresión morteros MC Na₂O=3 wt. % vs. días de curado

Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de mejorar la resistencia a la compresión de morteros a base de CH, se evaluaron mezclas curadas a temperatura (60°C al horno) tanto para concentraciones de 3% Na₂O como para 5% Na₂O, como lo sugiere la literatura (Hardjito et al., 2004). Los resultados obtenidos muestran, en primer lugar, que se lograron resistencias levemente

más altas con concentraciones de 5% que con 3% de Na₂O tanto a 7 como a 28 días de curado. En ninguna de las dos concentraciones de Na₂O se observó un cambio de resistencia entre los 7 y 28 días de curado, lo que sugiere que los productos de hidratación y síntesis, se forman a edades tempranas cuando se utiliza esta temperatura. Comparando la muestra MC-T3 (curado con temperatura) y MC-06 (curado ambiente) la cuales tienen la misma relación L/S, se observa que la MC-T3 tiene una menor resistencia a los 28 días (ver Tabla 20 y Figura 16), hecho que se podría explicar por la mayor porosidad inducida en los morteros cuando estos son sometidos a temperatura. Es decir, a pesar que la temperatura favorece su proceso de reacción, su contenido de agua libre es considerablemente alta y al evaporarse rápido, genera ductos y espacios vacíos dentro de la muestra, afectando así, su resistencia a la compresión.

Tabla 20. Resistencia a la compresión de morteros con diferente temperatura.

Muestra	Aditivo	L/S	Temperatura de curado*	Fluidez (%)	Activador (%Na ₂ O)	Resistencia a Compresión MPa	
						7	28
Muestras con temperatura							
MC-T3	0%	0,6	60°C	10,27	3%	4,23	4,29
MC-T5	0%	0,6	60°C	18,45	5%	5,27	5,27

* La muestra MC-T3 fue curada en horno por 24 horas y la muestra MC-T5 curada en horno por 7 días.

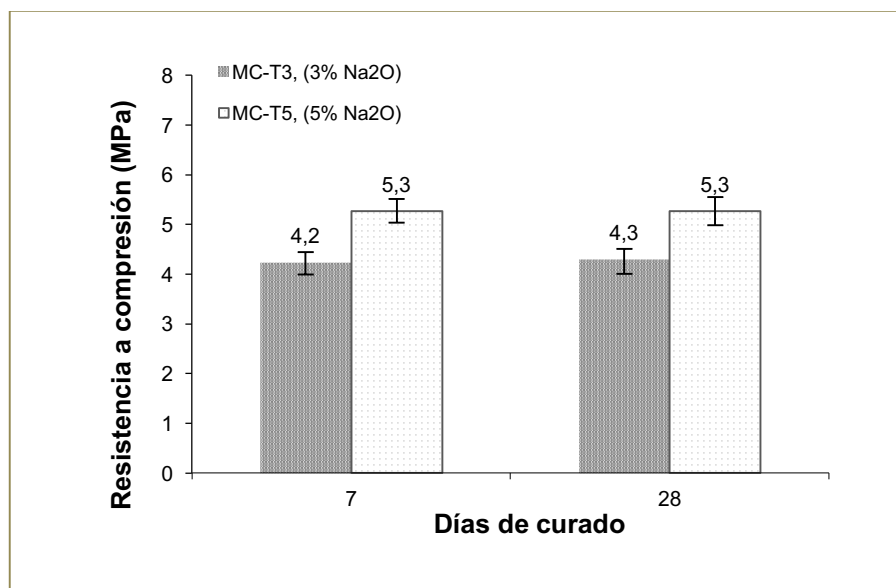


Figura 16. Resistencia a la compresión morteros MC curados al horno a 60°C vs. Días de curado

Fuente: Elaboración propia.

En ninguno de los morteros estudiados se obtuvo una resistencia similar a la exigida por la NTC 121 para cementos tipo UG, 21 MPa. Esto se explica porque, posiblemente, algunas de las relaciones molares no son las adecuadas para alcanzar buenas resistencias. Davidovits, (2008) en su libro “*Geopolymer chemistry and applications*” recomienda las relaciones molares relacionadas en la Tabla 21 para que se dé un adecuado proceso de geopolimerización. Comparando las relaciones molares del sistema del CH de esta investigación, como se muestra en la Tabla 22, se encuentra que, en términos generales, para pastas y morteros la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ está por debajo de lo recomendado, siendo más evidente en las mezclas con 3% Na_2O , lo que puede explicar y contribuir a las menores resistencias obtenidas en comparación de las mezclas con 5% Na_2O . La relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ es alta para pastas con 3% Na_2O y muy alta para los morteros. Este último hecho puede explicar la diferencia de resistencias entre pastas y morteros.

También es importante anotar que la única mezcla que cumple estas relaciones es la de las pastas fabricadas con 5% Na_2O , la cual alcanzó hasta 20,8 MPa a los 7 días. La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es adecuada para todas las muestras, pero la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es baja para las muestras con 3% Na_2O , hecho que puede relacionarse con las menores resistencias obtenidas con esta concentración respecto a las mezclas con 5% Na_2O .

Tabla 21. Relaciones molares recomendadas por Davidovits, (2008).

Relaciones molares	Valor mínimo	Valor máximo
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,21	0,36
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,00	4,12
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	12,00	20,00
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,60	1,36

Tabla 22. Comparación relaciones molares CH con las recomendadas por Davidovits, (2008).

Relaciones molares	3% Na ₂ O, Pasta		5% Na ₂ O, Pasta		3% Na ₂ O, Morteros		5% Na ₂ O, Morteros	
Na ₂ O/SiO ₂	0,12	Baja	0,17	Baja leve	0,12	Baja	0,17	Baja leve
H ₂ O/Na ₂ O	30,59	Alta	20,58	OK	47,32	Muy alta	32,95	Muy alta
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,47	Ok	3,47	Ok	3,47	Ok	3,47	Ok
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	0,41	Baja	0,60	OK	0,41	Baja	0,60	OK
SiO ₂ /Na ₂ O	8,39		5,78		8,39		5,78	
SiO ₂ /CaO	1,40		1,40		1,40		1,40	
Na ₂ O/CaO	0,17		0,24		0,17		0,24	

Por otra parte, Duxson et al. (2007) recomiendan las características descritas en la Tabla 23 para FA con el fin de que contenga propiedades cementantes óptimas en un proceso de geopolimerización con NaOH. En la producción de Cemento Híbrido (CH), objeto de la presente investigación, se usó una ceniza volante (FA) con relación SiO₂/Al₂O₃=1,8 el cual esta levemente por debajo de lo recomendado, contiene 11,8% de inquemados cuando lo recomendado es menos de 5%, solo el 68,8% de sus partículas están por debajo de las 45 micras y el contenido total de sílice (Si) es 42,5% de la cual seguramente no toda es reactiva (ver Tabla 2).

Tabla 23. Características de FA recomendada por Duxson et al. (2007)

Características	Valor mínimo	Valor máximo
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	3,5
LOI	<5%	
Fe ₂ O ₃	<10%	
<45 micras	80%	90%
SiO ₂ reactiva	>40%	
Mulita	<5%	

Se eligió FA como precursor del CH puesto que los CAA a base de FA han sido un gran foco de investigación desde hace poco más de dos décadas, la cual fue utilizada desde antes como material cementante suplementario para mejorar la fluidez y otras propiedades de los concretos de CPO (Provis & Van Deventer, 2009), además de su

utilización en CH, en proporciones similares a las usadas en el presente estudio (García-Lodeiro et al., 2015; García-Lodeiro et al., 2013; Rivera et al., 2014). También por considerar que el FA es el principal residuo de la combustión del carbón, el cual es de los principales desechos de Europa alcanzando las 100 megatoneladas al año (mt/año) o países como Estados Unidos con producción anual de aproximadamente 136 mt/año y donde solo se aprovecha el 30% de las mismas. Gran parte de la energía eléctrica producida en Colombia es a través de plantas térmicas, las cuales se ubican en el segundo lugar después de las centrales hidroeléctricas y de las cuales el 8,17% corresponde a la combustión del carbón (Cenizas de termoeléctricas,..., 2017). Lo anterior genera motivación para buscar posibles usos a este desecho industrial que termina, en su mayoría, en los rellenos sanitarios. El porcentaje de fluidez en los morteros con 3% de Na_2O , no varía considerablemente con el cambio de la relación L/S de 0,5 a 0,7 (Ver Figura 17). El contenido de agua en la mezcla no tiene un efecto significativo sobre la fluidez, posiblemente porque para alcanzar una fluidez de tan solo el 10% se requiere alta cantidad de agua y puede que el mortero ya se encuentre saturado.

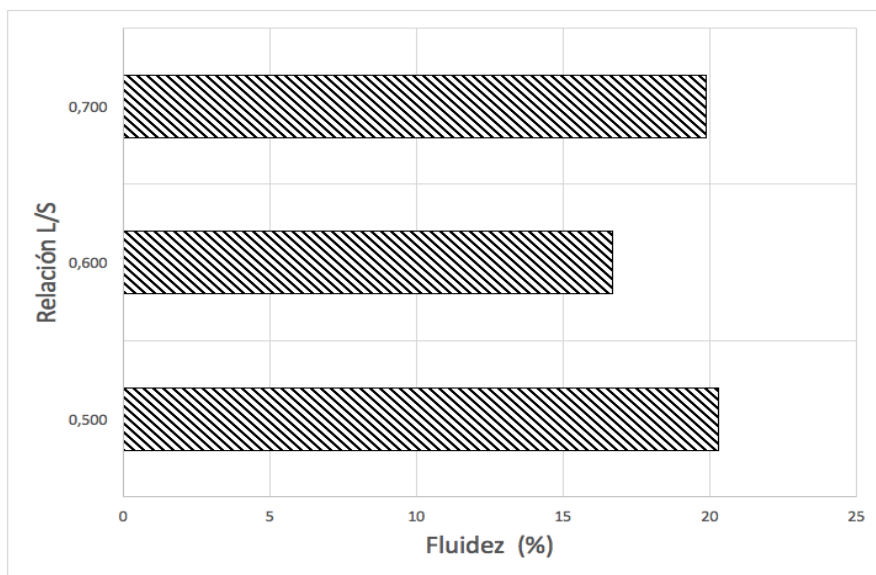


Figura 17. Fluidez de morteros con 3% Na_2O a diferentes relaciones L/S.

Fuente: Elaboración propia.

6.2 Influencia de la dosificación de los tipos de Superplastificante (SPs) en la trabajabilidad y resistencia a la compresión de morteros hechos con CH.

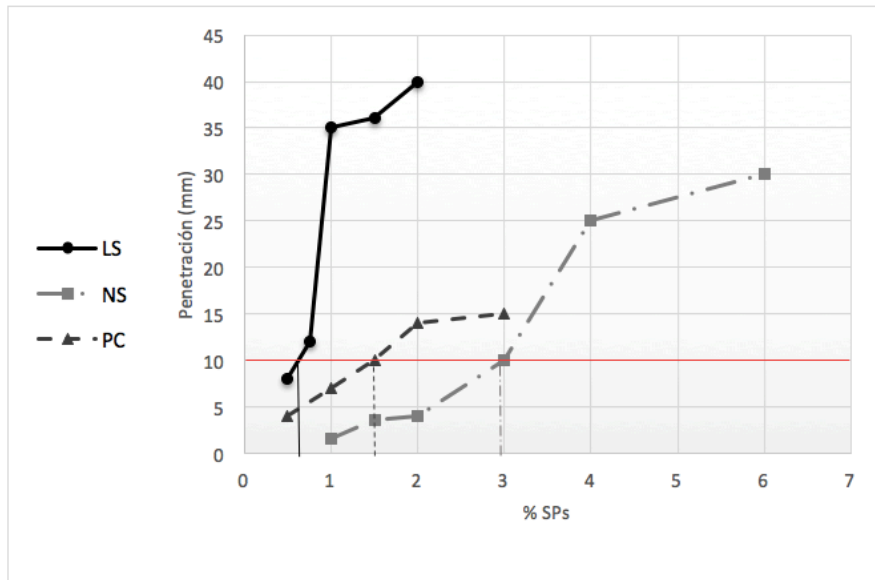
Con el fin de determinar la influencia de los tipos de SPs en la trabajabilidad y resistencia a compresión de los morteros fabricados con CH, se realizaron los ensayos descritos en los numerales 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4 y 5.2.5.

En primer lugar se evaluó la consistencia de la pasta, con una reducción inicial del 10% en el contenido de agua de la consistencia normal, es decir, a una relación L/S de 0,33 y posteriormente a un relación L/S de 0,32. A esta pastas se les adicionó SPs hasta determinar la cantidad aditivo necesario para lograr, de nuevo, la consistencia normal, es decir, una penetración del émbolo de 10 mm desde la superficie del cono (ver Tabla 24). Con la dosificación establecida se procedió a medir los tiempos de fraguado para evaluar la incidencia de los tipos de SPs en este parámetro.

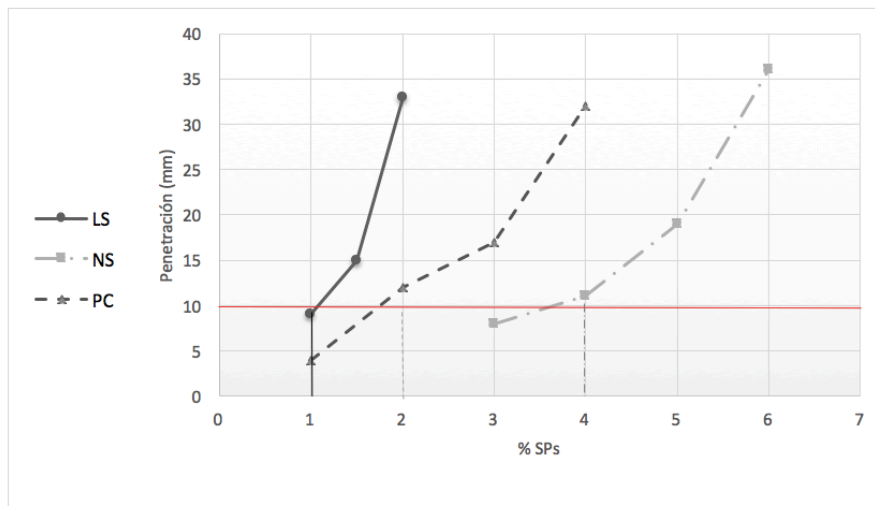
Tabla 24. Resultados ensayo consistencia normal para muestras con diferentes SPs y dosificaciones

Muestra	DOSIFICACIÓN DE LA MEZCLA					Relacion Líquido/sólido (L/S)	Consistencia (mm)
	Agua	Cemento híbrido (70% FA + 30% CPO)	Activador (3% Na ₂ O)	Aditivo			
	g	g	g	%	g		
LIGNOSULFONATO (LS)							
LS-P1	102,0	300	11,9	0,5	1,5	0,330	8
LS-P2	101,6	300	11,9	0,75	2,3	0,330	12
LS-P3	101,1	300	11,9	1	3,0	0,330	35
LS-P4	100,2	300	11,9	1,5	4,5	0,330	36
LS-P5	99,3	300	11,9	2	6,0	0,330	40
NAFTALENO (NS)							
NS-P1	101,1	300	11,9	1	3,0	0,330	1,5
NS-P2	100,2	300	11,9	1,5	4,5	0,330	3,5
NS-P3	99,3	300	11,9	2	6,0	0,330	4
NS-P4	97,5	300	11,9	3	9,0	0,330	10
NS-P5	95,7	300	11,9	4	12,0	0,330	25
NS-P6	92,1	300	11,9	6	18,0	0,330	30
POLICARBOXILATO (PC)							
PC-P1	102,0	300	11,9	0,5	1,5	0,330	4
PC-P2	101,1	300	11,9	1	3,0	0,330	7
PC-P3	100,2	300	11,9	1,5	4,5	0,330	10
PC-P4	99,3	300	11,9	2	6,0	0,330	14
PC-P5	97,5	300	11,9	3	9,0	0,330	15

En la Figura 18 se muestra claramente que los LS tienen un gran efecto sobre la consistencia de las pastas, donde pequeñas variaciones en la dosificación conlleva a grandes cambios en la consistencia. También se puede notar que los NS requieren mayor dosificación para alcanzar la misma consistencia normal, es decir, mientras que se requiere 1 wt. % de LS, se requiere 4 wt. % de NS para una pasta con relación $L/S=0,32$.



(a)



(b)

Figura 18. Consistencia CH con adición de SPs (a) ($L/S=0,33$) y (b) ($L/S=0,32$)

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 25 se relacionan los datos obtenidos de los tiempos de fraguado de pastas con adición de SPs y se ilustran en la Figura 19. Como se observa, la pasta con PC cumple con los parámetros establecidos en la NTC 121 (ASTM C1157/C1157M:2011) para cementos UG dado que, para ambas relaciones L/S, de 0,33 y 0,32, el tiempo inicial de fraguado fue de 60 min. El PC retarda, ligeramente, el tiempo inicial de fraguado. Para ambas relaciones L/S, después de dos horas, la mezcla no permitió la penetración de la aguja, pero fue hasta aproximadamente 4 horas que la aguja no dejó marca sobre la superficie de la mezcla. El efecto de retardo da indicios de que la molécula del PC usado, está compuesta de cadenas laterales largas, que puede inhibir la hidratación del CPO y la disociación de iones (Si, Al) provenientes del FA. Es importante anotar, que se observaron ciertos puntos heterogéneos, ya que la penetración de la aguja es diferente para distintos puntos de medición. Lo anterior, posiblemente se debe a la poca homogenización de las materias primas generando concentración de NaOH en ciertos puntos de la mezcla.

Se evidencia también en los datos, que los LS aceleran el fraguado de la pasta y es aún más notorio cuando se usa una relación L/S=0,32, toda vez que la muestra comenzó a fraguar antes de 15 min. Para este último caso, la mezcla no permite la penetración de la aguja después de una hora, mientras que para la relación L/S=0,33, esta misma condición se da después de dos horas. Aquí se evidencia variación en el comportamiento al modificar la relación L/S. Lo anterior, posiblemente se deba a que el efecto electrostático de las moléculas de LS sobre las partículas de cemento faciliten, por un lado, la hidratación de CPO y por el otro, la disociación de iones del FA, que además se ve favorecido por la mayor molaridad del NaOH, debido a la menor cantidad de agua usada en la relación L/S=0,32 respecto a la relación L/S=0,33.

Los NS también aceleran el tiempo de fraguado, pero en menor proporción que los LS. Presentan una particularidad y es que en los primeros 30 min no han comenzado a endurecer, pero en los siguientes 15 min fraguan rápidamente. Con este SP también se puede notar cierta diferencia en el comportamiento al variar la relación L/S, pero no tan notoria como en los LS. Se podría decir que, cuando se usa NS, el tiempo inicial de fraguado se da antes de los 45 min y el tiempo final de fraguado es alrededor de las 3 horas

(180 min). Ni los LS ni los NS cumplen con lo establecido en la NTC 121 (ASTM C1157/C1157M:2011 (MOD)), referente a el tiempo de fraguado, ensayo Vicat.

Tabla 25. Tiempos de fraguado pastas con adición de SPs a consistencia normal.

Tiempo (h:min)	Penetración (mm)					
	Relación (L/S=033)			Relación (L/S=032)		
	LS 0,75wt.% (LS-P2)	NS 3wt. % (NS-P4)	PC 1,5wt.% (PC-P3)	LS 1wt.% (LS-P1')	NS 4wt. % (NS-P2')	PC 2wt.% (PC-P2')
0:15	39,00			15,00		
0:30	25,00	40,00	40,00	6,00	40,00	40,00
0:45	15,00	6,00	40,00	2,00	16,00	36,00 ³
1:00	8,50	4,00	25,00 ¹	1,00	10,00	24,00
1:15	5,00	0,00	4,00 ²	0,00	5,00	5,00
1:30	2,50	0,00	2,50	0,00	3,00	3,00
1:45	1,00	0,00	2,00	0,00	0,00	1,00
2:00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
2:15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00 ⁴
2:30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2:45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3:00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3:15	NA	NA	0,00	0,00	0,00	0,00
3:30	NA	NA	0,00	0,00	NA	0,00
3:45	NA	NA	0,00	0,00	NA	0,00
4:00	NA	NA	0,00	0,00	NA	NA

¹Penetró 7 mm en otro punto

²Penetró 13 mm en otro punto

³Penetró 2 mm en el centro

⁴Penetró 7 mm en otro punto

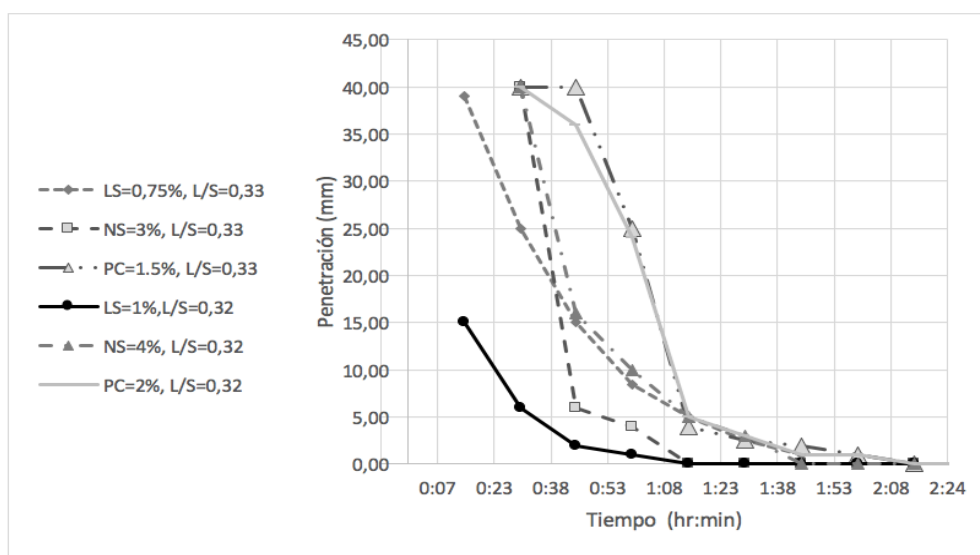


Figura 19. Tiempo de fraguado de pastas con SPs vs. Tiempo

Fuente: Elaboración propia.

La resistencia a la compresión se evaluó tanto en pastas como en morteros. En la Figura 20, cuyos datos se relacionan en la Tabla 26, se observa los resultados obtenidos para pastas. Para hacer comparativos los resultados se conservó la consistencia normal de la mezcla.

Claramente se puede concluir que tanto el LS como el NS aumentan las resistencias a la compresión respecto a la MC tanto a los 7 como a los 28 días de curado. Para LS se observa un aumento en la resistencia a los 7 días del 61,4% y 49,7% para relaciones L/S de 0,33 y 0,32 respectivamente. Aunque la primera tiene mayor contenido de agua, por consiguiente, menor contenido de SP, presenta un aumento mayor en la resistencia a la compresión. Lo anterior es acorde a la tendencia que entre menores sean las cantidades de LS, se obtienen mayores resistencias tempranas, pues como ya se evidenció en el desarrollo del numeral anterior 6.1, el contenido de agua no tiene una relación evidente sobre la resistencia a la compresión de pastas ni morteros a base de CH.

Por otro lado, cuando se adiciona 4 % de NS a la pasta se obtiene un aumento de la resistencia a los 7 días de 61,6% respecto a la muestra control. Los resultados demuestran que a medida que se aumenta la cantidad de NS en la mezcla también lo hace la resistencia, comportamiento contrario al que sucede cuando se usa LS.

Por último, las pastas con adición de PC sufren disminución de su resistencia a la compresión tanto para 7 como 28 días de curado. Los valores de resistencia obtenidos son en promedio el 62,82% de la resistencia de la MC, con una desviación estándar de $\pm 6,2\%$.

Los resultados en las resistencias mecánicas se relacionan con los tiempos de fraguados de tal manera que, aquellos SPs que aceleran el fraguado de las pastas, son los que aumentan las resistencias a la compresión, como es el caso de LS y NS. Lo contrario sucede con PC, dado que este disminuye los tiempos de fraguado y a su vez las resistencias mecánicas.

Es importante anotar que, en términos generales, no existe una variación significativa de las resistencias a la compresión para 7 y 28 días, es decir, se puede afirmar que, en pastas a base de cemento CH y activadas con NaOH en estado sólido y curados a

60 °C, a los 7 días ya se ha alcanzado la máxima resistencia a la compresión. De manera semejante Qu et al. (2016) evaluaron resistencias a compresión de morteros hechos con cemento híbrido pre-industrial curados a 85 °C, obteniendo resistencias a la compresión de 30 MPa a los 3 días y manteniéndose prácticamente invariable para 28 y 90 días. Este hecho se le atribuya principalmente al curado con temperatura, ya que acelera la cinética de reacción.

También se puede observar en la Tabla 26, que la fluidez de todas las muestras con relación L/S=0,32 es muy baja, en promedio 6,23%, aún con adiciones de SPs. Cuando la relación L/S es 0,33 la fluidez es mayor y varía notoriamente de acuerdo al tipo de SPs; por ejemplo, la mayor fluidez (76,4%) se logra con adición de LS, mientras que para NS y PC es de 54,6% y 40,6% respectivamente. La fluidez para la muestra control, con relación L/S=0,37 es muy similar a la muestra con adición de PC y relación L/S de 0,33. Conviene subrayar que todas estas muestras tienen una consistencia normal (penetración de 10 mm del émbolo de vicat) y que, a pesar de esto, presentan variaciones en su fluidez. De aquí se puede concluir varias cosas: i) siendo la consistencia normal y la fluidez dos medidas reológicas, estas no están directamente relacionadas entre sí, y ii) el contenido de agua en la mezcla tiene mayor efecto en la fluidez de la pasta, que los SPs por sí mismos.

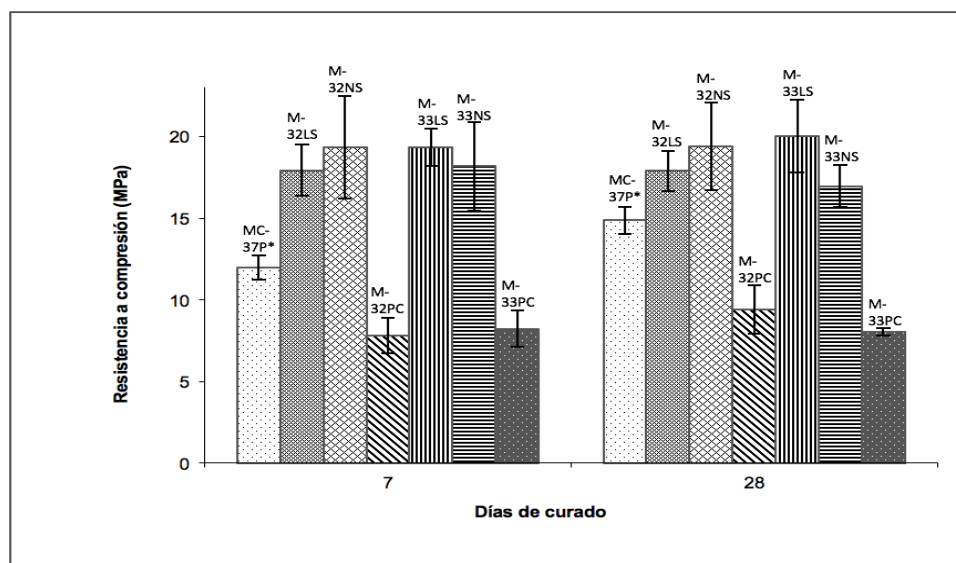


Figura 20. Resistencia a compresión de pasta con adición de SPs

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 26. Resistencia a compresión de pasta con adición de SPs

Muestra	Aditivo		L/S	Fluidez (%)	Resistencia a Compresión MPa	
	Tipo SPs	%			Edad (Curado en horno a 60 °C por 7 días)	
					7	28
MC-37P*		0	0,37	75,818	11,98	14,87
M-32LS	LS	1,00%	0,32	8,550	17,93	17,90
M-32NS	NS	4,00%	0,32	4,425	19,35	19,40
M-32PC	PC	2,00%	0,32	5,725	7,80	9,40
M-33LS	LS	0,75%	0,33	76,425	19,33	20,03
M-33NS	NS	3,00%	0,33	54,568	18,17	16,97
M-33PC	PC	1,50%	0,33	40,573	8,23	8,06

*Los valores de la fluidez corresponde a los de una muestra repetición con una ceniza de un lote diferente

Con el fin de estudiar a profundidad el efecto de la cantidad de los diferentes SPs, se midió la fluidez de la pasta de acuerdo al procedimiento descrito en la norma NTC 5784, (ASTM C1437 (MOD)). Se tomó como referencia una pasta con relación L/S=0,32 y concentración de 3%Na₂O. Se debe considerar que una mezcla con esta relación L/S no es manejable, la pasta forma grumos que no fluirían en absoluto, por ello es necesario la adición de SPs.

Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 27 y de allí se puede concluir que, a grandes variaciones de la cantidad de SPs, no se logra grandes cambios en la fluidez de las pastas. El único SP que muestra una tendencia es el LS, donde a mayor dosificación se logra mayor fluidez. Su comportamiento se ajusta casi perfectamente a una función cuadrática, cuyo coeficiente de correlación es 0,99 (ver Figura 21). También se ajusta sutilmente a una función exponencial cuya ecuación se describe en Eq. (2)

$$Fluidez (\%) = 28,26e^{8,9806(\%LS)} \quad \text{Eq. (2)}$$

En el caso de PC, dosificaciones mayores al 2% son ineficientes, dado que se disminuye la fluidez de la mezcla. Por esta razón no se tomaron datos por encima de 4% de dosificación. La máxima fluidez se obtuvo con 2% alcanzando un valor de 44,6%, lo cual no se considera muy efectivo en comparación con el efecto sobre pastas convencionales hechas a base de CPO.

Comparando LS con PC, se puede concluir que es más efectivo el PC para pastas, ya que se logra la misma fluidez con menor dosificación, es decir, mientras que se requiere 6% de LS para una fluidez de 44,8%, solo se requiere 2% de PC para alcanzar una fluidez similar. Es de anotar que este valor de fluidez no es considerado alto, ninguno de los SPs produce un mortero altamente fluido.

Referente a NS, con adiciones incluso del 8%, se logra la menor de todos los valores de fluidez comparada con los demás SPs. Por esta razón no se tomaron más datos, considerando SPs de tipo NS poco efectivos para pastas a base de CH.

Tabla 27. Fluidez de pastas con diferentes dosificaciones de SPs.

Muestra	Aditivo		L/S	Fluidez (%)
	Tipo	%		
LS-2	LS	2,0%	0,32	37,89
LS-4	LS	4,0%	0,32	35,48
LS-6	LS	6,0%	0,32	44,83
LS-8	LS	8,0%	0,32	63,78
NS-8	NS	8,0%	0,32	29,26
PC-1.5	PC	1,5%	0,32	34,76
PC-2	PC	2,0%	0,32	44,60
PC-3	PC	3,0%	0,32	31,43
PC-4	PC	4,0%	0,32	30,29

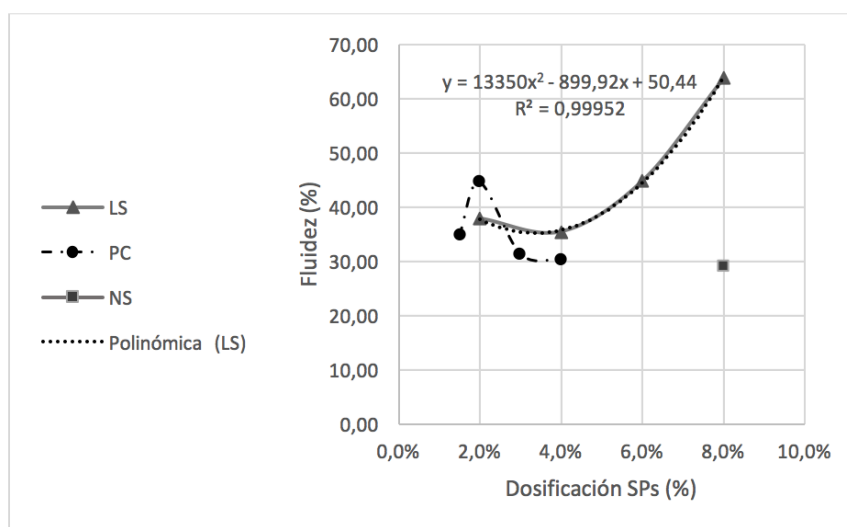


Figura 21. Fluidez pasta con adición de SPs vs. Dosificación SPs

Fuente: Elaboración propia.

También se evaluó el efecto de los SPs sobre la resistencia a compresión, a 3 y 28 días de curado, en morteros a base de CH. Los resultados se muestran en la Tabla 28 y Figura 22, los cuales indican que: i) aunque con 2% de LS se obtuvo la mayor resistencia a edades tempranas (3 días), dosificaciones por encima de ésta disminuye su resistencia, reduciendo a valores correspondientes al 4% de la muestra control; pero no afecta su resistencia a 28 días. De hecho, todas las adiciones de LS hasta un 4%, producen un aumento en las resistencias finales, es decir a 28 días, siendo estas en promedio un 184% superior respecto la muestra control. Se puede concluir que la variación de resistencia a la edad de 28 días en relación con la cantidad de LS no varía considerablemente. ii) Para diferentes adiciones de NS se obtuvieron distintas resistencias a la compresión. En general, a medida que se aumenta su cantidad aumenta la resistencia a la compresión, tanto para edades tempranas como finales. En ambos casos la máxima resistencia se logró con la mayor cantidad de aditivo, es decir 4% de NS, la cual alcanzó aumentos en la resistencia de 137% y 198% de la muestra control a edades de 3 y 28 días respectivamente. iii) El caso de PC es muy similar al LS, pero con menor impacto negativo sobre la resistencia a compresión. Cantidades por encima del 2% produjeron disminución de la resistencia a 7 días, con valores por debajo del 64% de la muestra control y se puede decir que no tuvo mucho efecto sobre las resistencias finales (28 días); estas fueron muy similares y en promedio aumentaron solo un 8% respecto a la resistencia a 28 días de la muestra control.

De los tres resultados descritos se puede concluir que, en lo referente a la resistencia a la compresión, el SPs más eficaz es el NS dado que, en términos generales, a cualquier edad y a cualquier dosificación se logran aumentos en la resistencia a la compresión. También es el único que a medida que aumenta la dosificación, aumenta la resistencia a la compresión, pues cantidades mayores del 2% de LS y PC, disminuyen la resistencia a compresión a 7 días.

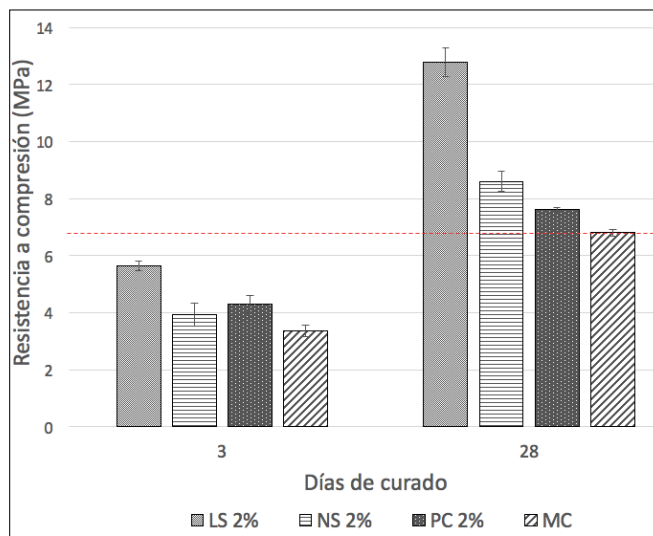
Se debe aclarar que, aunque todos los SPs alcanzaron resistencias superiores a la de la muestra control a los 28 días (ver Figura 22), la máxima resistencia fue de 13,5 MPa,

lo cual no cumple con lo especificado en la NTC 121 (ASTM C1157/C1157M:2011 (MOD)) para cemento tipo UG.

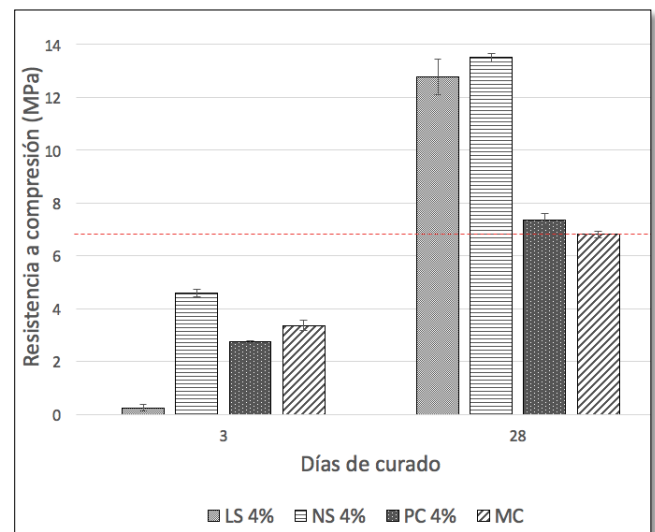
Tabla 28. Resistencia y fluidez de morteros a diferentes dosificaciones de SPs

Muestra	Aditivo	L/S	Fluidez (%)	Resistencia a Compresión MPa			
				Tiempo de curado en cámara húmeda a temperatura ambiente (20°C)			
				3	7	28	
MC	0%	0,600	16,688	3,4	100%	6,8	100%
LS	2%	0,600	14,268	5,6	168%	12,8	188%
LS	3%	0,600	27,653	0,1*	4%	7,4	12,1*
LS	4%	0,600	50,355	0,3	7%	12,8	188%
NS	2%	0,600	8,600	3,9	117%	8,6	126%
NS	3%	0,600	9,225	2,7*	80%	7,1	10,3*
NS	4%	0,600	5,435	4,6	137%	13,5	198%
PC	2%	0,600	14,955	4,3	128%	7,6	112%
PC	3%	0,600	24,825	2,1*	64%	6,1	7,1*
PC	4%	0,600	53,723	2,7	82%	7,4	108%

* Muestras elaboradas con un lote de ceniza diferente. Parece reportar menores resistencias.



(a)



(b)

Figura 22. Resistencia a la compresión de morteros CH vs. días de curado (a) 2% de SPs (b) 4% de SPs

Fuente: Elaboración propia.

A pesar de que en pastas la consistencia varía considerablemente a pequeñas dosificaciones de LS, para el caso de morteros el efecto en su fluidez fue menos marcado

y muy similar al PC (ver Figura 23). Ambos tienen un ajuste muy aproximado a una función exponencial que para el caso de LS, la ecuación se describe en Eq. (3) con $R^2=0,999$ y para PC la función de ajuste es Eq. (4) con $R^2=0,986$.

$$\text{Fluidez (\%LS)} = 4,0848e^{63,056(\%LS)} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Fluidez (\%PC)} = 3,9831e^{63,939(\%PC)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Los SPs tipo LS y PC presentan una fluidez mayor o similar a la de la muestra control, no así el NS que es menor. También se evidencia que la dosificación de los NS no tiene efecto en su fluidez, toda vez que casi se mantiene constante con un promedio de 7,75% y desviación estándar de 2%. De aquí se puede concluir que, aunque los NS tienen el mejor efecto sobre los parámetros de resistencia a la compresión, son los menos eficaces sobre los parámetros de trabajabilidad tanto de morteros como pastas.

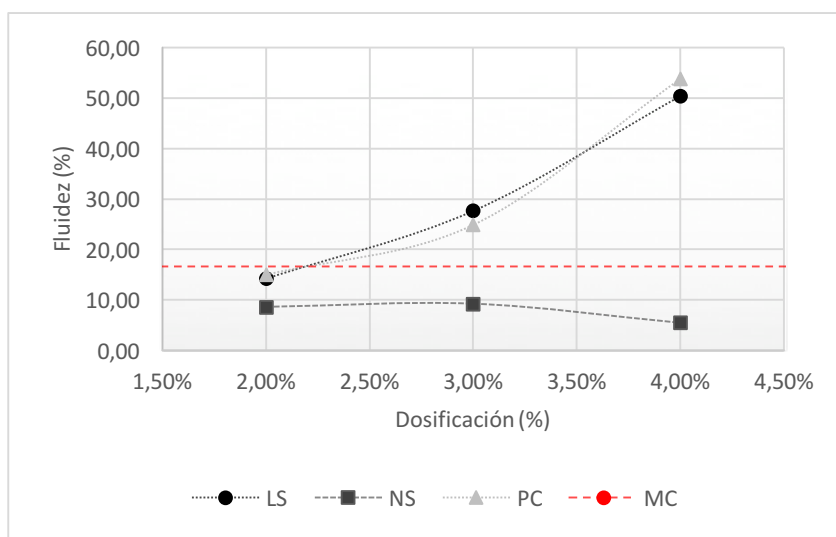


Figura 23. Fluidez de morteros CH con adición de SPs

Fuente: Elaboración propia.

Por último, para determinar el efecto de los tipos de SPs sobre la composición química de las pastas endurecidas a 28 días, se realizaron ensayos de termogravimetría.

En la Tabla 29 se observan las pérdidas de masa de cada uno de los compuestos calculados a partir de los termogramas de la Figura 24. La pérdida de masa entre 50 y 105°C se le atribuye principalmente al agua evaporable, deshidratación del yeso y parte

del agua enlazada en el gel C-S-H proveniente de la hidratación del CPO. Entre 120 y 200°C se debe a la deshidratación del gel N-A-S-H; de 200 a 400°C principalmente al resto del gel C-S-H y de 425 al 550°C se le atribuye a la pérdida de masa de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Angulo-Ramírez et al., 2017; Song et al., 2014; Taylor, 1997; Bernal et al., 2010; García-Lodeiro et al., 2011)

De los resultados se evidencia que la mayor pérdida de masa, después de la del agua libre, corresponde al rango característico del gel N-A-S-H. Como se ha dicho, el cemento híbrido trabajado en esta investigación tiene $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = 60,1\%$ por lo que el principal gel de reacción puede ser un gel (N,C)-A-S-H (gel N-A-S-H con altos contenidos de calcio). Esta observación se relaciona también con la teoría del modelo 1, donde el gel C-A-S-H es el principal producto de reacción de los CAA cuando el sistema cementante es rico en calcio y cumple que $\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$ (Bakharev et al., 2000; Fernández-Jiménez, 2000; Shi et al., 2006). Aunque el CH, objeto de la presente investigación, no cumple estrictamente esta condición, se considera cercana a ella, por lo que es muy probable que su principal gel de reacción sea N-A-S-H que contiene considerable cantidad de calcio, es decir, tipo (N,C)-A-S-H. Sin embargo, es necesario realizar un estudio más detallado para establecer con exactitud el tipo de gel formado y su estructura molecular, dado que son las características responsables de las resistencias mecánicas de material.

Tanto para relaciones L/S de 0,33 y 0,32, las muestras con adición de NS presentan el mayor porcentaje de pérdida de masa atribuible al gel N-A-S-H y las muestras con PC el menor (ver Tabla 29). Esto concuerda con los resultados de resistencia a la compresión, donde las mezclas con NS obtuvieron las mayores resistencias a la compresión y las muestras con PC las menores.

Tabla 29. Contenido de compuestos por peso (%)

Compuestos	Rango de Temp. (°C)		L/S=0,37		L/S=0,33			L/S=0,32		
	Min.	Max.	MC	LS 0,75%	NS 3%	PC 1,5%	LS 1%	NS 4%	PC 2%	
Yeso, C-S-H, agua libre	50	105	11,04%	12,01%	11,12%	11,63%	11,20%	9,86%	10,60%	
N-A-S-H	120	200	4,02%	4,12%	4,32%	4,00%	3,33%	4,38%	3,89%	
C-S-H*	200	400	2,59%	2,08%	2,19%	2,31%	1,90%	2,25%	2,59%	
Portlandita	425	550	2,78%	2,30%	2,28%	2,05%	2,03%	2,10%	1,98%	
C-A-S-H	570	600	0,86%	0,77%	0,67%	0,68%	0,76%	0,71%	0,63%	
Carbontos de calcio	700	800	1,05%	1,57%	1,63%	1,58%	1,75%	1,55%	1,57%	

* Nota: La deshidratación de la Hidrotalcita es apreciable comúnmente entre los rangos de 210 a 300°C y 400°C en cementos compuestos por escoria y CPO activados con NaOH.

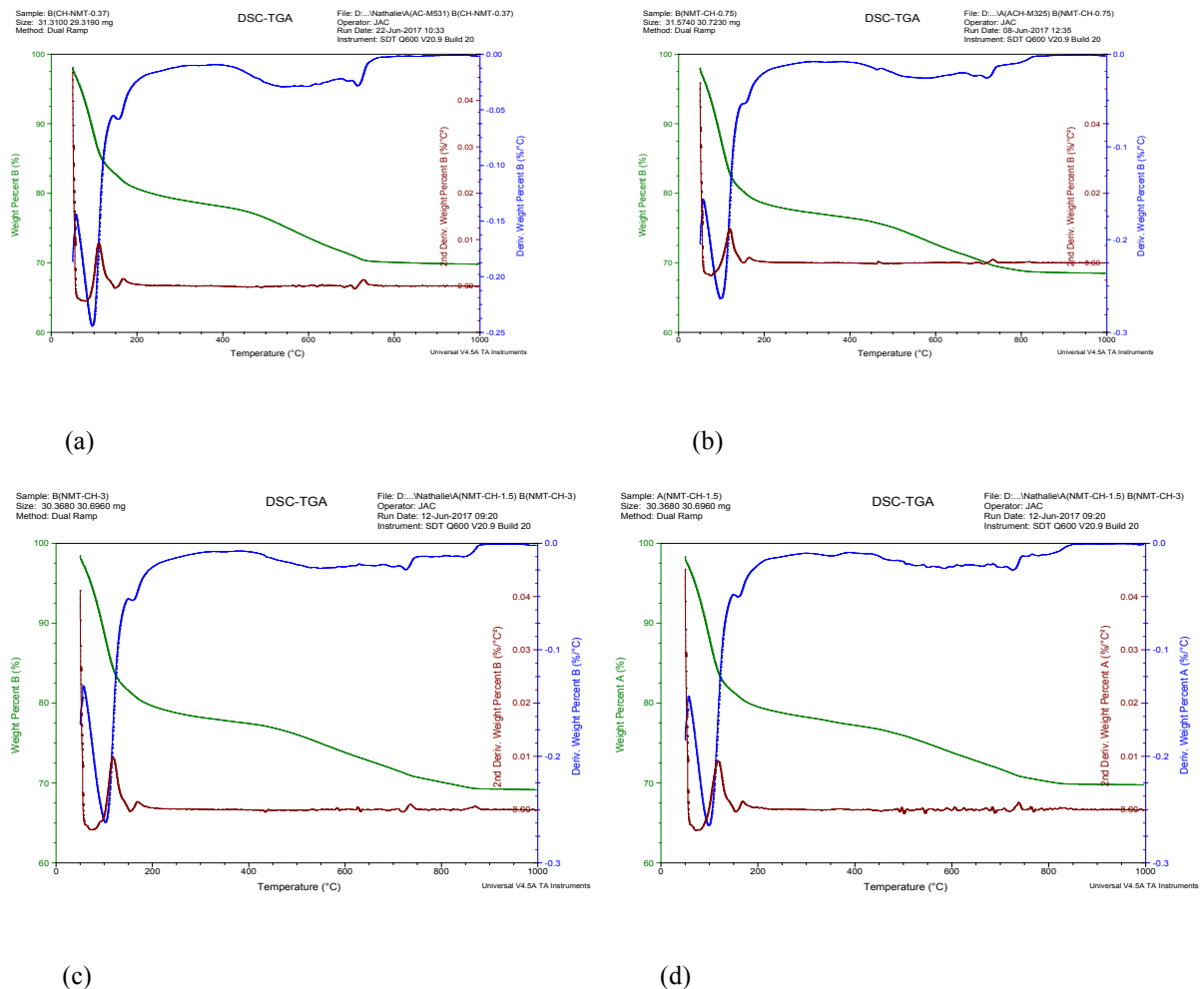


Figura 24. TG y DTG pastas a consistencia normal con adición de SPs (a) MC, L/S=0,37, (b) LS 0,75%, L/S=0,33, (c) NS 3%, L/S=0,33 y (d) PC 1,5%, L/S=0,33.

Fuente: Centro Argos para la innovación, Medellín

En la Figura 25 (a) se observa que la pérdida de masa es menor en la muestra control (relación L/S=0,37) que en las de SPs (relación L/S=0,33). Esta diferencia está principalmente entre 100 y 400°C y corresponde a la deshidratación de los geles N-A-S-H y C-S-H. Esto podría explicar los resultados referentes a la resistencia a compresión de los morteros con adición de SPs donde se obtuvieron resistencias mayores a 28 días que la muestra control. Lo contrario sucede cuando la relación L/S=0,32, (Figura 25 (b)) donde la muestra control es la que presenta mayor pérdida de masa. Se debe tener en cuenta que aquí se compara con las resistencias en morteros puesto que estas fueron curadas a temperatura ambiente, al igual que las pastas que fueron enviadas al ensayo termogravimétrico.

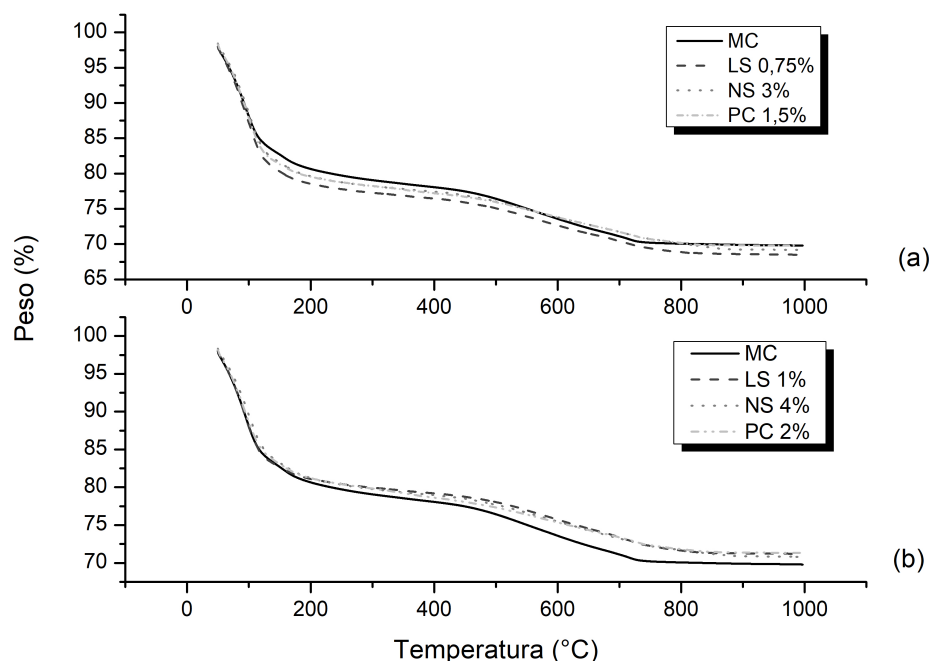


Figura 25. TG pastas a consistencia normal con adición de SPs (a) SPs con relación L/S=0,33 y (b) SPs con relación LS=0,32.

Fuente: Elaboración propia.

6.3 Identificación del tipo de SPs con mayor efecto sobre la trabajabilidad y menor impacto negativo en la resistencia a la compresión.

Con el fin de dar cumplimiento a este objetivo se realizaron los ensayos descritos en el numeral 5.2.6 para determinar si los SPs efectivamente se adsorbían sobre la superficie de las partículas del cemento y cuál de ellos lo hacía en mayor cantidad.

Conviene recordar que el mecanismo de funcionamiento de los SPs es mediante repulsión electrostática o estérica, una vez son adsorbidos sobre la superficie de la partícula de cemento. El cálculo cuantitativo se realizó mediante la técnica instrumental COT. Se estudiaron tanto las muestras de cada uno de los SPs diluidos en agua en relación 1:500, como de los sobrenadantes de las pastas que contenían cada tipo de SPs diluidos en la misma proporción (ver Tabla 30). Por diferencia en el valor del COT se calcularon los porcentajes de carbono remanentes en el sobrenadante de las pastas y a su vez los adsorbidos en la superficie de las partículas de cemento. El resultado se muestra en la Tabla 31.

Tabla 30. Resultado análisis COT

Muestra	COT (mg/L)
LS pasta 1-500	0,69
NS pasta 1-500	2,41
PC pasta 1-500	0,77
Pasta 1-500	<0,2
LS 1-500	0,79
NS 1-500	2,65
PC 1-500	1,69
Agua milliq	<0,2

Tabla 31. Porcentajes COT adsorbidos y remanentes

Aditivo	Porcentaje COT adsorbido	Porcentaje COT en sobrenadante
LS	12,66%	87,34%
NS	9,06%	90,94%
PC	54,44%	45,56%

Los resultados muestran que el SP que menos se adsorbe es el NS, puesto que la cantidad de COT en la muestra diluida en agua es de 2,65 mg/L y la del sobrenadante de la pasta es de 2,41 mg/L. El 90,94% del SPs se mantuvo remanente en la fase fluida de la pasta, lo que indica que tan solo el 9,06% fue adsorbida. Este resultado concuerda con los de la fluidez en pastas y morteros, donde el NS fue el menos efectivo de los tres. En la Figura 21 y Figura 23, la fluidez no varía e incluso a altas dosificaciones (8% NS) se obtiene baja fluidez (29,2%).

Por otro lado, el LS se encuentra en un nivel intermedio en términos de porcentaje de adsorción, pues se obtuvo un 12,66% de SPs adsorbido. Si se comparan los resultados de fluidez en pastas y morteros se encuentra que el LS también está en un nivel intermedio y comparable con PC de la siguiente manera: i) a pesar que la tendencia de LS es claramente exponencial, es decir, a mayor dosificación mayor fluidez, en pastas logra la

misma fluidez con 6% de adición en comparación con 2% de adición de PC (ver Figura 21). ii) Para el caso de morteros, ambos SPs, LS y PC, tienen un comportamiento exponencial y muy similar. Lo anterior convierte a PC en el tipo de SPs más eficiente, solo en términos de fluidez, para pastas y morteros hechos a base de CH. Es importante resaltar que el análisis COT da indicios de que, aunque los LS no tienen gran capacidad de adsorción, es suficiente para lograr un efecto fluidificante similar al del PC.

Finalmente, el máximo valor de SPs adsorbido se obtuvo en el PC, con 54,44%. Al respecto, Palacios et al. (2009), encontraron que un SPs de tipo copolímero de vinilo se adsorbió a un cemento activado alcalinamente, a base de escoria de alto horno y activado con hidróxido de sodio, de manera lineal y similar a como se adsorbía sobre un CPO (ver Figura 26). Explican que, posiblemente, no es que el PC efectivamente se adsorba, sino que se precipita sobre la superficie de las partículas en un medio altamente alcalino. Es por esto que se evidencia altos porcentajes en el análisis COT, ya que este mide el carbono orgánico total de la muestra, sin importar que se encuentre precipitado o adsorbido.

En la Figura 26 se puede inferir, de la pendiente de la recta, que el aditivo se adsorbe sobre las partículas de cemento en un 61,4%, el cual se considera similar al obtenido en el análisis del COT. Las diferencias se pueden deber a las características específicas de la estructura molecular entre los aditivos tipo PC y de su peso molecular. Al igual que en el presente estudio, en la investigación de Palacios et al. (2009), se obtuvo que los SPs tipo NS son los que menos se adsorben sobre las partículas de escoria de alto horno, mostrando así, menor afinidad con las partículas cementantes.

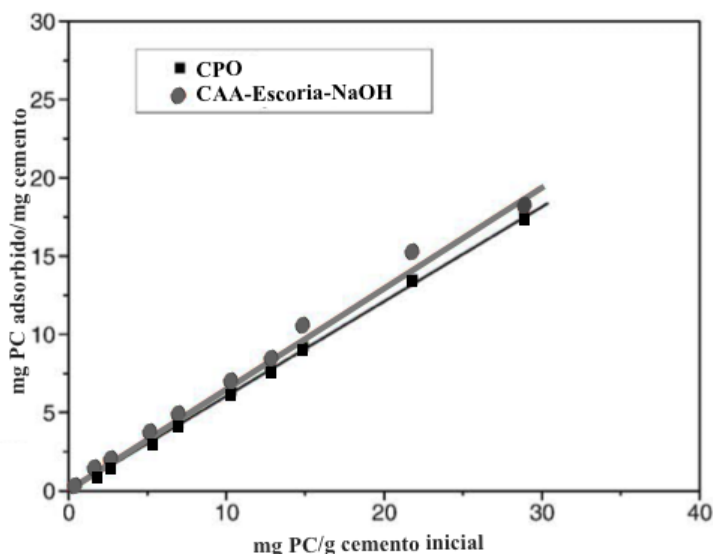


Figura 26. Adsorción isotérmica de SPs tipo PC sobre pastas a base de CPO y escoria activada alcalinamente

Fuente: (Palacios et al., 2009)

Los resultados anteriores son acordes, hasta cierto punto, con los obtenidos en los ensayos de fluidez de morteros y pastas a base de CH, donde la menor efectividad en términos de fluidez para morteros la presenta el NS, en promedio 7,7%, cuando se varía la dosificación de 2 a 4%. Los LS y PC presentan similar y/o mejor comportamiento. La fluidez es en promedio 14,6%, 26,2% y 52,0% para dosificaciones 2, 3 y 4% de SPs respectivamente.

Referente a los ensayos UV-Vis se pudo evidenciar que, en términos generales, la intensidad de absorbancia es mayor en los SPs diluidos en solo agua (en la misma proporción que los preparados en las muestras) que en los sobrenadantes de la pasta. Lo anterior indica que una parte de las moléculas de los SPs fue adsorbida por las partículas de cemento.

En la Figura 27, se observan los espectros de absorbancia de cada uno de los SPs comparado con su respectivo sobrenadante de la pasta, la cual contenía ese mismo tipo de SPs. En el caso del LS (ver Figura 27a) aparece un hombro de absorbancia de 0,030 para el diluido en agua y 0,027 para el sobrenadante de la pasta lo que corresponde al 10% de

adsorción de las moléculas del SPs sobre las partículas cementantes. Los valores de longitud de onda característicos oscilan alrededor de los 284 nm (Uchikawa et al. 1997).

En el NS (Figura 27b) se observa un hombro secundario en la longitud de onda 331nm, cercano a la longitud de onda de 340 nm referenciada por Ramachandran y Malhotra (1997), cuya absorbancia es de 0,020 para el SPs diluido en agua y de 0,032 para el NS presente en el sobrenadante de la pasta, lo que representa una adsorción del 37,5%. Según Spiratos et al. (2003), picos de intensidad en valores de longitud de onda de 290 nm es un indicativo de que las moléculas de NS son de alto peso molecular, es decir *cadena largas*.

Por último, la Figura 27c muestra el espectro UV para el PC. Se debe tener en cuenta que los PC, a diferencia de los otros SPs, no contienen grupos aromáticos (ver Figura 6), por lo que en términos generales no es visible dentro del espectro de absorción UV. Por esta razón, no es claro si se presenta un pico de intensidad o a qué longitud de onda se presenta la máxima absorción. No obstante, se analizó con el hombro de mayor intensidad, es decir, en la longitud de onda es de 237 nm, cuya diferencia de absorbancias representa un 19,40%, el cual es atribuido a la adsorción de las moléculas del SPs.

Los resultados obtenidos en ambos ensayos son acordes, de cierta manera, dado que los porcentajes de adsorción para el caso de LS son similares (12,66% y 10% en COT y UV-Vis, respectivamente). Además, en todas las muestras, un porcentaje de SPs es adsorbido. Lo primero se le atribuye a que la espectroscopia ultravioleta es muy eficaz para moléculas de LS por estar conformadas en su totalidad por grupos aromáticos (ver Figura 4).

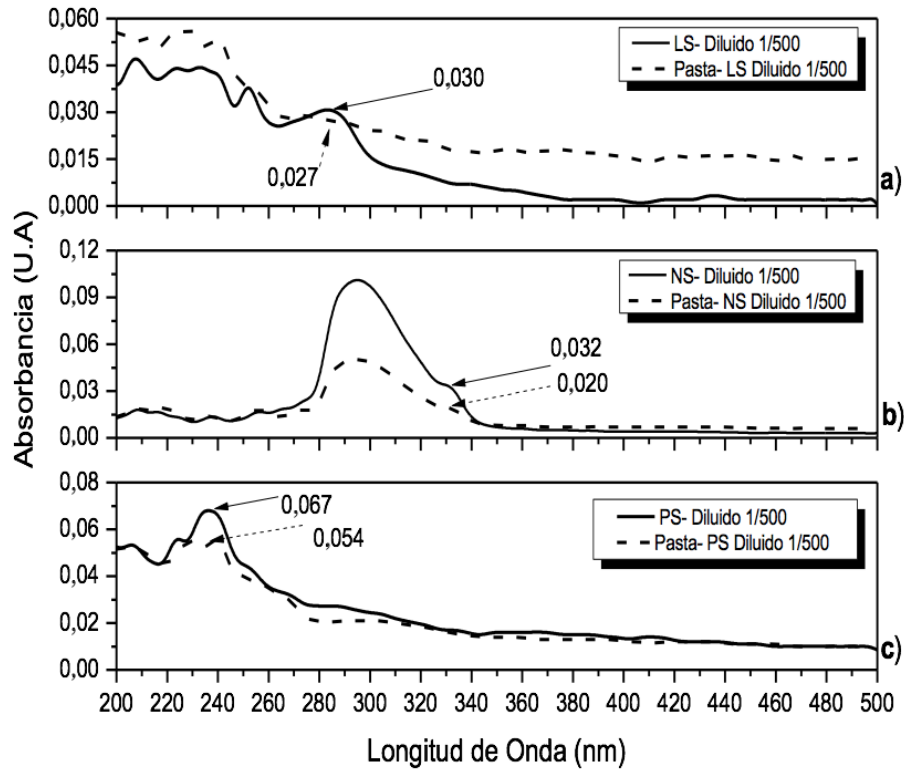


Figura 27. Espectro de absorbancia UV, (a) LS dilución 1-500, (b) NS dilución 1-500 y (c) PC dilución 1-500

Fuente: Elaboración propia

En el caso del NS y PC, los porcentajes de adsorción varían considerablemente entre las dos técnicas. Para el NS la diferencia puede radicar en que la lectura del equipo UV discrimina los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula, y dada la complejidad de la estructura molecular del NS, puede estar asociando otro tipo de especies desconocidas en la longitud de onda característica. Otro factor puede ser que el sobrenadante resultante de la pasta con contenidos de NS fue la más turbia por lo que la lectura pudo verse afectada por partículas de CPO y FA que posiblemente contienen moléculas de carbono visibles en este espectro. Segundo, las moléculas del PC están compuestas en gran medida de carbonos, pero no de anillos aromáticos. Por esta razón, se puede explicar el alto valor de adsorción obtenido por medio del COT en contraste con el obtenido a través del espectro UV (54,44% contra 19,4%, respectivamente), puesto que el COT identifica el total del carbono orgánico presente en la muestra, mientras que la región UV es muy eficaz para identificar los grupos aromáticos presentes en la misma.

En la Figura 28 se observa la concentración inicial de cada SPs por cada kg de Cemento Híbrido (CH) respecto a la concentración equivalente adsorbida por las partículas del CH. El NS requiere una alta cantidad, 12,0 g de SPs sólido/kg CH, para que sea adsorbido 1,088 g de SPs sólido/kg CH y así alcanzar la consistencia normal. Lo anterior hace del NS un aditivo poco eficiente, en principio, por requerir porcentajes altos de adición (3 wt. % de CH), para lograr bajos porcentajes de adsorción (9,06%). Para el PC se observa que requiere la mitad de la dosificación del NS y que de allí se adsorbe casi el 50% de las moléculas. Parte de esta adsorción es atribuida, posiblemente, a que el aditivo se precipita sobre la superficie de las partículas en un medio altamente alcalino (Palacios et al., 2009). Por lo tanto, aunque aparentemente se adsorbe mucho más que el LS, ambos presentan comportamientos similares respecto a fluidez, específicamente en mezclas de morteros a base de CH.

Es de anotar que LS requiere la mitad de la dosificación del PC y este a su vez la mitad del NS, todas para alcanzar la misma consistencia normal.

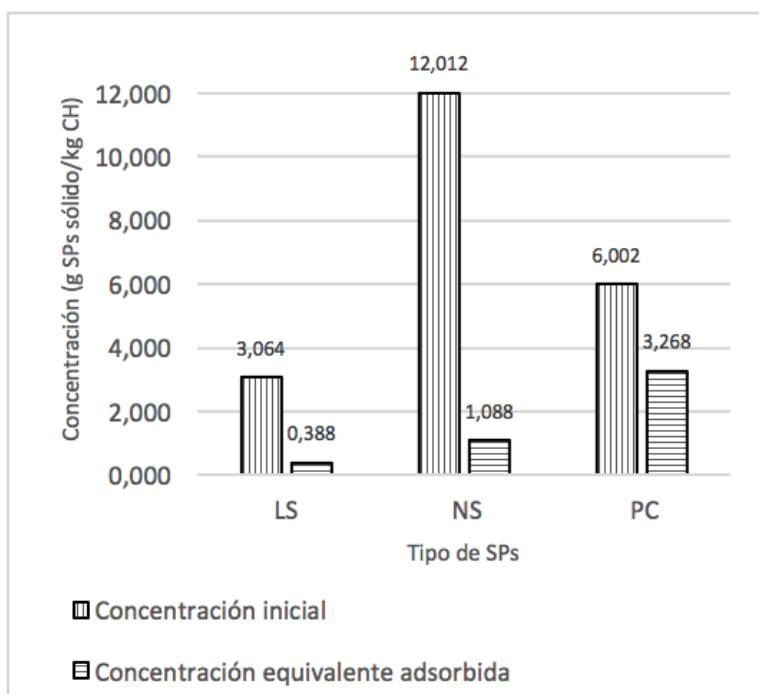


Figura 28. Concentración inicial vs. Concentración equivalente adsorbida.

Fuente: Elaboración propia

6.4 Correlación del efecto relación (L/S), dosificación y tipo de SPs para establecer la combinación más eficaz que cumpla unas propiedades de resistencia mecánica y trabajabilidad de acuerdo a la norma colombiana (NTC 121) para un cemento de uso general (UG).

A partir del desarrollo de cada uno de los objetivos, se puede establecer ciertas correlaciones entre las variables estudiadas, como la concentración de Na_2O , relación L/S, tipo y dosificación de SPs, adsorción de SPs, fluidez y resistencia a la compresión. Estas correlaciones se describen a continuación:

- Relación: Concentración Na_2O y relación L/S: a mayor concentración de Na_2O menor L/S a igual consistencia normal. La relación L/S para una concentración de 5% Na_2O es de 0,346, mientras que con 3% Na_2O la L/S es 0,37 (ver Figura 29).
- Relación: Concentración Na_2O y fluidez: a mayor concentración de Na_2O mayor fluidez. Para el caso de morteros, cuando se usaron concentraciones de 5% Na_2O se obtuvo un aumento del 79,6% en su fluidez respecto a la muestra con 3% Na_2O (ver Figura 29).
- Relación: Concentración Na_2O y resistencia a compresión: a mayor concentración de Na_2O mayor resistencia a compresión. Para ambos casos, morteros y pastas, la resistencia a la compresión aumentó un 24,6% y un 14,6% respectivamente, cuando se usaron concentraciones de 5% de activador. La diferencia de resultados en las resistencias a compresión entre pastas y morteros se debe principalmente a la mayor molaridad del activador en los morteros.

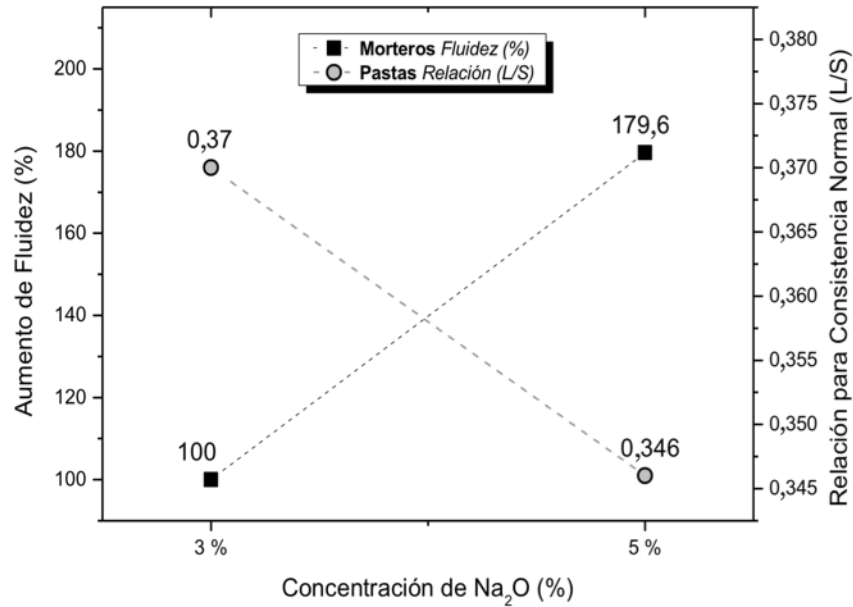


Figura 29. Correlación concentración Na₂O con la fluidez y relación L/S.

Fuente: Elaboración propia.

- Relación: Fluidez y relación L/S: aunque en pastas es claro que existe una relación lineal entre el contenido de agua y la fluidez, en morteros la fluidez no varía considerablemente con la relación L/S, variándola de 0,5 a 0,7 con saltos de 0,1.
- Relación: Resistencia a la compresión y relación L/S: en pastas se alcanza la máxima resistencia a la compresión, en un nivel intermedio de relación L/S, es decir, en la que se logra la consistencia normal. Análogamente, en morteros se obtiene la máxima resistencia en el nivel intermedio de relación L/S, es decir en 0,6, que corresponde aproximadamente al 10% de fluidez.
- Relación: Fluidez, cantidad de SPs y resistencia a la compresión para LS: tanto en pastas como morteros a mayor cantidad de adición del SP, se obtuvo mayor fluidez, y el valor de la resistencia a la compresión en morteros no se alteró (ver Figura 30).
- Relación: Fluidez, cantidad de SPs y resistencia a la compresión para NS: a mayor cantidad de SP la fluidez no varió significativamente ni en pastas ni morteros, pero se observó un aumento considerable en la resistencia a la compresión en morteros a 28 días. Esto es, con la primera dosificación de 2%NS se logró un

aumento del 26% de la resistencia respecto a la muestra control, con la segunda dosificación del 3% aumentó 24% respecto a la anterior y con la última dosificación del 4% se obtuvo un aumento de 48% más respecto al anterior (ver Figura 30).

- Relación: Fluidez, cantidad de SPs y resistencia a la compresión para PC: para pastas mostró una dosificación de saturación del 2%, es decir, para dosificaciones mayores a estas, se obtenía una fluidez menor. En morteros el efecto fue diferente que en pastas y similar al del LS, en donde, a mayor dosificación de SP, variando entre 2 y 4%, mayor fluidez. Tanto en pastas como morteros, la variación en la dosificación de PC no tuvo efecto en la resistencia a la compresión, pues independiente de la dosificación, la resistencia a la compresión no variaba considerablemente (ver Figura 30).

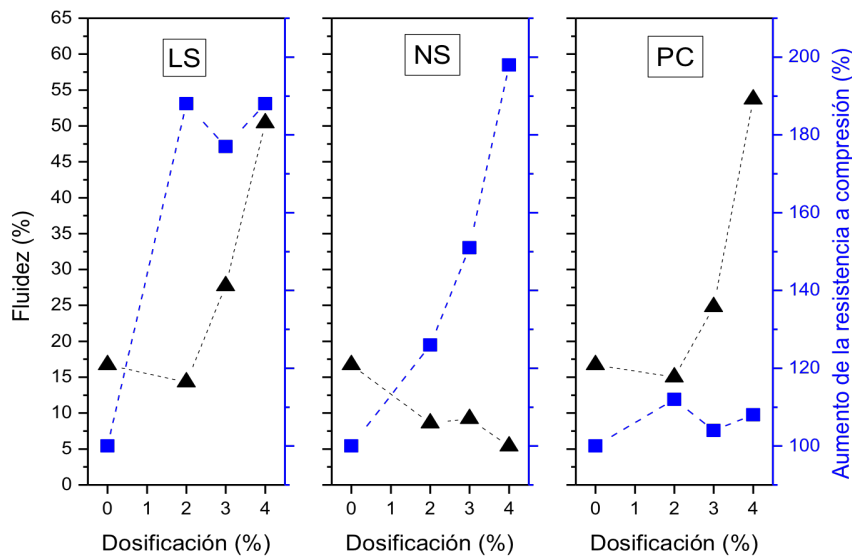


Figura 30. Correlación dosificación y tipo de SPs con fluidez y resistencia a la compresión.

Fuente: Elaboración propia.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

- Los aditivos SPs tiene un efecto diferente cuando se utilizan en pastas y morteros a base CH. En términos generales LS aumenta fluidez y resistencias a 28 días,

pero baja las resistencias a 3 días cuando se usa alta cantidad. NS no aumenta la fluidez, pero aumenta las resistencias a la compresión. PC aumenta la fluidez hasta cierto punto, pero disminuye la resistencia a la compresión. Por lo tanto, se puede afirmar que LS es el que tiene mejor efecto fluidificante y cumple con la función de SPs, pero acelera el tiempo de fraguado.

- Es claro que la estructura molecular de los aditivos tiene incidencia directa sobre las propiedades mecánicas y de trabajabilidad de un CH. Características como peso molecular, arreglo específico de átomos, así como tamaño de la cadena principal y laterales (para el caso de PC), son determinantes en su desempeño dentro del sistema cementante. Por lo tanto, se puede concluir que LS tiene mejor efecto fluidificante, posiblemente debido a que el tamaño molecular es menor y le sea fácil llegar a las partículas de cemento, mientras que para NS el tamaño es mucho mayor y probablemente tenga mayor dificultad en alcanzar las partículas de CPO, el cual, está rodeado de mucho FA y, por lo tanto, no puede ejercer una correcta función de dispersión. Para el caso de PC, el hecho de tener sus cadenas laterales largas, puede inhibir la interacción del FA con el NaOH y así, afectar la disociación de iones del FA y la formación de la estructura tridimensional, que resulta en bajas resistencias.
- La mayor concentración (molaridad) del activador disminuye la relación L/S para una misma consistencia normal, es decir, mayor concentración de óxido de sodio (5% Na₂O) se requiere menor cantidad de agua para alcanzar la consistencia normal. Se observó que la sensibilidad por la adición de agua cuando se usan concentraciones altas de Na₂O (5%) es mucho mayor, es decir, la consistencia de la pasta varía considerablemente con pequeños cambios de la relación L/S, mientras que para concentraciones de 3% Na₂O la consistencia es más estable.
- Cuando se adiciona SPs a las pastas, LS tiene un gran efecto sobre su consistencia, donde pequeñas variaciones en la adición conlleva a grandes cambios en la consistencia. Pastas con NS requieren mayor dosificación para alcanzar la misma consistencia normal, es decir, mientras que se requiere 1% LS, se requiere 4% NS para una pasta con relación L/S=0,32. El efecto de PC se encuentra en un nivel intermedio entre LS y NS, dado que para esta misma relación L/S se requiere 2%

PC. Lo anterior se debe mayoritariamente a las propiedades intrínsecas de cada SPs, es decir, a su peso y estructura molecular, grupo funcional, longitud de cadenas poliméricas, entre otras.

- La mayor concentración (molaridad) del activador acelera el tiempo de fraguado inicial de las pastas. Cuando se usan altas concentraciones de Na_2O (5%) el tiempo de fraguado inicial es de menos de 30 min, mientras que con 3% Na_2O es de 45 min. Con esta última concentración se cumple con lo prescrito para la NTC 121, adopción modificada a la norma ASTM C1157/C1157M:2011, para cementos tipo UG. Lo anterior se debe a que altas concentraciones de Na_2O favorece la disociación de los iones de las materias primas y acelera el proceso de reacción, promoviendo así, la formación de la red polimérica.
- El tipo de SPs afecta el tiempo inicial de fraguado. Los SPs tipo LS y NS disminuyen el tiempo inicial de fraguado, posiblemente porque favorecen la hidratación de la fracción de CPO, mientras que el PC aumenta el tiempo inicial de fraguado, probablemente porque el largo tamaño de sus cadenas laterales, de cierto modo inhiben la hidratación de la fracción de CPO. Estos resultados son acordes a las resistencias obtenidas, donde las muestras con PC registraron los menores resultados.
- Las relaciones molares obtenidas a partir del FRX de las mezclas sin adición de SPs, dan indicios sobre la razón por la cual las mezclas con 5% Na_2O tienen mayor resistencia a la compresión que aquellas con 3% Na_2O . Pastas hechas con 5% Na_2O alcanzaron hasta 20,8 MPa a los 7 días, lo que corresponde a un aumento del 58% respecto a la muestra control y es la única que cumple las relaciones molares propuestas por Davidovits, (2008). De la Tabla 22 se deduce que las relaciones que están por fuera de los límites se deben a una deficiencia de óxidos de sodio (Na_2O), por lo que posiblemente esta sea la razón principal de las bajas resistencias obtenidas. El caso de morteros, es evidente una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ muy alta, atribuido principalmente a que la relación L/S pasa de ser 0,37 para pastas a 0,6 para morteros. El hecho de aumentar el contenido de agua y mantener la misma cantidad de moles de Na_2O en el sistema, hace que la

molaridad de la solución sea mucho menor en morteros y por ende sus resistencias a la compresión.

- Cuando se varía la relación L/S tanto en pastas como en morteros, la máxima resistencia a la compresión se obtiene en el nivel intermedio de relación L/S, es decir, a la consistencia normal para pastas y a una fluidez del $10\% \pm 5$ para morteros. Este comportamiento se le atribuye al hecho que para relaciones L/S menores, la cantidad de agua no es suficiente para disolver el hidróxido de sodio o para hidratar completamente las partículas de cemento, evitando que se produzca la suficiente disociación de iones (Si, Al) provenientes del FA, inhibiendo la formación de la red estructural tridimensional y, por ende, una buena cantidad de los productos de reacción que favorecen las propiedades mecánicas de la pasta. Por otro lado, para relaciones L/S mayores, la cantidad de agua puede causar mayor porosidad en la mezcla, disminuyendo su densidad y por lo tanto sus resistencias mecánicas.
- Se encontró tanto LS como NS aumentan las resistencias a la compresión en pastas respecto a la MC tanto para 7 como para 28 días. Para LS se evidencia un aumento en las resistencias a los 7 días del 61,4% y 49,7% para relaciones L/S de 0,33 y 0,32 respectivamente. Existe una tendencia que indica que a mayores dosificaciones de LS, se obtienen menores resistencias. Caso contrario es con NS, los cuales, a mayor dosificación, las mezclas presentan mayores resistencias. De hecho, entre las pastas con adición de SPs, la que obtuvo la mayor resistencia (61,6% más que la MC) a 7 días fue aquella con una dosificación del 4% NS. Pastas con adición de PC sufren disminución de resistencia a la compresión tanto para 7 como 28 días. Los valores de resistencia obtenidos son en promedio el 62,82% de la resistencia para la MC, con una desviación estándar de $\pm 6,2\%$. Es valioso notar que en términos generales no existe una variación significativa de las resistencias a la compresión para 7 y 28 días, es decir, se puede afirmar que, en pastas a base de cemento CH y activadas con NaOH en estado sólido, a los 7 días ya se ha alcanzado la máxima resistencia a la compresión. Para morteros se puede concluir que el SPs más eficaz es el NS, dado que, en términos generales, a cualquier edad y a cualquier dosificación se logran aumentos en la resistencia a

la compresión. También es el único que, a medida que aumenta la dosificación, aumenta las resistencias a la compresión, pues tanto para LS como PC, las resistencias a compresión en edades tempranas, disminuyen a dosificaciones superiores al 2%.

- Los resultados de fluidez en pastas muestran que el contenido de agua tiene mayor efecto que los SPs por sí mismos y que están relacionadas de manera lineal y proporcional, lo cual, por cada incremento decimal de relación L/S, aumenta en promedio 17,27 % de fluidez. El único SPs que parece ajustarse a un modelo de ecuación que describa la fluidez de pastas es el LS, donde a mayor dosificación se logra mayor fluidez. Para PC, dosificaciones mayores al 2% son ineficientes, dado que se disminuye la fluidez de la mezcla. La máxima fluidez se obtuvo con 2% PC alcanzando un valor de 44,6%, lo cual no se considera muy efectivo en comparación con el efecto sobre pastas convencionales hechas a base de CPO. Comparando LS con PC, se puede concluir que es más efectivo PC para pastas, ya que se logra la misma fluidez con menor dosificación, es decir, mientras que se requiere 6% de LS para una fluidez de 44,8%, solo se requiere 2% de PC para alcanzar una fluidez similar. Para morteros se considera que el contenido de agua no tiene un efecto significativo sobre su fluidez, pero tanto LS como PC mostraron una tendencia exponencial y muy similar, donde a mayor dosificación, dentro del rango 2 a 4%, se logra mayor fluidez. Por otro lado, aunque los NS tienen el mejor efecto sobre los parámetros de resistencia a la compresión, son los menos eficaces sobre los parámetros de trabajabilidad tanto en pastas como en morteros.
- De los análisis termogravimétrico, se infiere que el gel (N,C)-A-S-H (gel N-A-S-H con altos contenidos de calcio) posiblemente sea el gel predominante en la matriz cementante, dado que tanto para relaciones L/S de 0,33 y 0,32, las pastas con adición de NS presenta el mayor porcentaje de pérdida del peso atribuible al gel N-A-S-H y las muestras con PC el menor. Esto es acorde con los resultados de resistencia a la compresión, donde las mezclas con NS presentan las mayores resistencias a la compresión y las muestras con PC las menores.
- De los ensayos de espectroscopia UV se evidencia que NS requiere una alta dosificación (12,0 g de SPs sólido/kg CH) para ser adsorbido solo 1,1 g de SPs

sólido/kg CH y así alcanzar la consistencia normal. Lo anterior hace de NS un aditivo poco eficiente, en principio por requerir de dosificaciones altas (3 wt. % de CH). Para el PC se observa que requiere la mitad de la dosificación del NS y que de allí se adsorbe casi el 50% de las moléculas. Parte de esta adsorción es atribuida a que posiblemente el aditivo se precipita sobre la superficie de las partículas en un medio altamente alcalino (Palacios et al., 2009). Por otro lado, los picos de intensidad en valores de longitud de onda de 290nm en el espectro UV de NS, es un indicativo de que sus moléculas son de alto peso molecular.

7.2 Recomendaciones

Con el fin de ahondar más en esta investigación y obtener una mezcla control con mejores propiedades mecánicas, se recomienda hacer un ajuste de las materias primas con el fin de obtener las relaciones molares recomendadas. Todo indica que lo que se requiere es aumentar la concentración de los óxidos de sodio (Na_2O), pero como se evidenció en el desarrollo de la tesis, a mayor concentración se genera un tiempo de fraguado inicial muy corto, por lo que es necesario encontrar la manera de aumentar concentraciones de activador sin perjudicar el fraguado.

Se recomienda evaluar el calor de hidratación, que se define como el calor generado durante la reacción de hidratación de los minerales del material cementante, ya que es un indicativo del grado y proceso de reacción de los minerales. Este se determina por medio de ensayos de calorimetría.

Para finalizar, es interesante evaluar el efecto de combinaciones de SPs, por ejemplo, una mezcla entre LS y NS, donde LS aporta buen efecto fluidificante y NS mejora considerablemente la resistencia a la compresión. También se debe evaluar otro tipo de PC, ya que estos SPs son polímeros sintéticos que, al variar su estructura molecular o el tamaño de sus cadenas, pueden modificar los resultados.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, D. (2009). Arquitectura y construcción sostenibles: conceptos, problemas y estrategias. *DEARQ - Revista de Arquitectura* , 14-23.
- Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., & Salem, H. A. (2016). Effect of water addition, plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials*, 121, 694–703. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.062>
- Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., & Salem, H. A. (2016). Effect of cement addition, solution resting time and curing characteristics on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials*, 123, 581–593. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.043>
- Angulo-Ramírez, D. E., de Gutiérrez, R. M., & Puertas, F. (2017). Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration. *Construction and Building Materials*, 140, 119-128
- Assi, L., Ghahari, S., Deaver, E. (Eddie), Leaphart, D., & Ziehl, P. (2016). Improvement of the early and final compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete at ambient conditions. *Construction and Building Materials*, 123, 806–813. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.069>
- Bakharev, T., Sanjayan, J. ., & Cheng, Y.-B. (2000). Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(9), 1367–1374. [http://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00349-5](http://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00349-5)
- Barbosa, V. F. F.; MacKenzie, K. J. D.; and Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, V. 2, No. 4, pp. 309-317.

- BeaupréD, Mindess S (1998) Rheology of fresh concrete: principles, measurement, and applications. In: Skalny J (ed) Materials science of concrete, vol V. American Ceramic Society, Westerville, p 149. ISBN: 1-57498-027-0
- Bedoya Montoya, C. (2011). Construcción sostenible para volver al camino. Medellín: Biblioteca Jurídica Dike.
- Ben Haha M., Lothenbach B., Le Saout G., Winnefeld F. (2012), 'Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag—part II. Effect of Al₂O₃' Cem. Con. Res. 42 pp. 74–83
- Bernal S.A., Mejía de Gutierrez R., Pedraza A.L., Provis J.L., Rodriguez E.D., Delvasto S. (2011a), 'Effect of binder content the performance of alkali-activated slag concretes' Cem. Con. Res. 41 pp. 1–8
- Bernal, S. A., de Gutierrez, R. M., Provis, J. L., & Rose, V. (2010). Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 898-907.
- Bilek, V., Hurta, J., Done, P., & Zidek, L. (2016). Development of alkali-activated concrete for structures – Mechanical properties and durability. *Perspectives in Science*, 7, 190–194. <http://doi.org/10.1016/j.pisc.2015.11.031>
- Brough A. R. and Atkinson A. (2002), 'Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure', *Cem Concr Res*, 32, 865–879
- Cao, T. (2015). 05 – Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781782422884.2.113>
- (Cenizas de termoeléctricas, con alta propiedad anticorrosiva. (29 de marzo de 2017). Agencia de noticias UN. Recuperado de <http://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/cenizas-de-termoelectricas-con-alta-propiedad-anticorrosiva.html>.

- Collins y Sanjayan (2001a), Early age strength and workability of slag pastes activated by sodium silicates. *Magazine of Concrete Research*, 52(5),321-326.
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., & Banfill, P. F. G. (2009). Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta*, 48(4), 447–455. article. <http://doi.org/10.1007/s00397-008-0345-5>
- Darko, A., & Chan, A. P. C. (2016). Critical analysis of green building research trend in construction journals. *Habitat International*, 57, 53–63. <http://doi.org/10.1016/j.habitatint.2016.07.001>
- Davidovits, J. (2008). Geopolymer chemistry and applications. Geopolymer Institute.
- Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., ... & Fiñana, I. T. (2000). 8. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba.[En línea] España.[Fecha de acceso: 15 de mayo de 2014] Disponible en URL: http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolumol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf
- Donatello, S., Maltseva, O., Fernandez-Jimenez, A., & Palomo, A. (2014). The Early Age Hydration Reactions of a Hybrid Cement Containing a Very High Content of Coal Bottom Ash. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(3), 929–937. <http://doi.org/10.1111/jace.12751>
- Douglas E, Brandstetr J. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. *Cem Concr Res* 1990;20:746–56.
- Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J. (2007a) ‘Geopolymer technology: The current state of the art’ *J. Mat. Sci.* 42 pp. 2917–2933
- Duxson, P., & Van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers*. Geopolymers. Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781845696382.3.379>

- Fernández-Jiménez A. and Puertas F. (1997), 'Alkali-activated slag cements: kinetic studies', *Cem Concr Res*, 27, 359–368
- Fernández-Jiménez A. (2000), 'Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso' Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Madrid.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., & Palomo, Á. (2003). Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements. Institution of Civil Engineers (Great Britain). Retrieved from <https://digital.csic.es/handle/10261/31954>
- Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A. (2003) Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82, 2259-2265. doi:10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- Gabrovšek, R., Vuk, T., & Kaučič, V. (2006). Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. *Acta Chim. Slov*, 53, 159-165.
- García-Lodeiro, I., & Fernández-Jiménez, A. (2015). 02 – *An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2013a). 17 – Alkali-activated based concrete. In *Eco-Efficient Concrete* (pp. 439–487). <http://doi.org/10.1533/9780857098993.4.439>
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2013b). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends. *Cement and Concrete Research*, 52, 112–122. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2015). Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clínker. *Revista ALCONPAT*, 5(1), 1–17.

Retrieved from http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-68352015000100002&lng=es&nrm=iso&tlng=es

- Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., & Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 923–931. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>
- Gunnelius, K. R., Lundin, T. C., Rosenholm, J. B., & Peltonen, J. (2014). Rheological characterization of cement pastes with functional filler particles. *Cement and Concrete Research*, 65, 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.010>
- Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M., & Rangan, B. V. (2004). On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal-American Concrete Institute*, 101(6), 467-472.
- Hossain, M. M., Karim, M. R., Hossain, M. K., Islam, M. N., & Zain, M. F. M. (2015). Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: a review. *Construction and Building Materials*, 93, 95-109.
- Huntzinger DN and Eatmon TD (2009) A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17(7), 668–675.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007) *Climate Change 2007: synthesis Report*, IPCC, Geneva
- Isozaki, K., Iwamoto, S. and Nakagawa, K., (1986), Some properties of alkali-activated slag cements. *CAJ Review*, 120-123.
- Jang, J. G., Lee, N. K., & Lee, H. K. (2014). Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 50, 169–176. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.048>

- Kong, D. L., & Sanjayan, J. G. (2010). Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and concrete research*, 40(2), 334-339.
- Krivenko P.V. (1992), *Special slag alkaline cements*, Budivelnyk, Kiev.
- Krivenko, P. V. and Kovalchuk, G. Y. (2002) Heat-resistant fly ash based geocements. *Geopolymers 2002. Turn Potential into Profit*, Melbourne, Australia, Lukey, G. C. (Ed.), CD-ROM Proceedings.
- Krizan, D., & Zivanovic, B. (2002). Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements. *Cement and Concrete Research*, 32(8), 1181–1188. [http://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00717-7](http://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00717-7)
- Kusbiantoro, A., Ibrahim, M. S., Muthusamy, K., & Alias, A. (2013). Development of Sucrose and Citric Acid as the Natural based Admixture for Fly Ash based Geopolymer. *Procedia Environmental Sciences*, 17, 596–602. <http://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.02.075>
- Lee, W. K. W. and Van Deventer, J. S. J. (2002) The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 32, 577–584. doi:10.1016/S0008-8846(01)00724-4.
- Makar, J. M., Chan, G. W., & Esseghaier, K. Y. (2007). A peak in the hydration reaction at the end of the cement induction period. *Journal of materials science*, 42(4), 1388-1392.
- Medina, P. A. (2010). La sostenibilidad ambiental urbana en Colombia. *Bitácora Urbano Territorial*, 2 (17), 73.
- Mollah, M.Y.A., Adams, W.J., Schennach, R., Cocke, D.L., A review of cement–superplasticizer interactions and their models, *Adv. Cem. Res.* 12 (4) (2000) 153–161.
- Muller, N., Harnisch, J., 2008. A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry: How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions in the Developing World. A report prepared for WWF International, Gland, Switzerland.

- Nematollahi, B., & Sanjayan, J. (2014). Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. *Materials & Design*, 57, 667–672. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>
- OECD/IEA and the World Business Council for Sustainable Development, Cement Technology Roadmap, 2009
- Ouellet-Plamondon, C., & Habert, G. (2015). 25 – *Life cycle assessment (LCA) of alkali-activated cements and concretes*. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781782422884.5.663>
- Pacheco-Torgal, F. (2015). Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 1
- Palacios, M., Houst, Y. F., Bowen, P., & Puertas, F. (2009). Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 39(8), 670–677. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.05.005>
- Palacios, M., & Puertas, F. (2005). Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1358–1367. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.014>
- Palomo, A., Grutzeck, M. W. and Blanco, M. T. (1999a) Alkali-activated fly ashes – A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29, 1323–1329. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- Palomo A., Alonso S., Fernández-Jiménez A., Sobrados I., Sanz J. (2004), ‘Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products’ *J. Am. Ceramic. Soc.* 87 (6) pp. 1141–1145
- Pangdaeng S., Phoo-ngernkham T, Sata V. and Chindaprasirt P (2014), ‘Influence of curing condition on the properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive’, *Mater Des*, 53, 269–274.

- Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Pangdaeng S. and Sinsiri T. (2013), 'Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes with Portland cement as an additive', *Int J Miner Metal Mater*, 20(2) 214–219.
- Provis, J.L., van Deventer, J.S.J., Lukey G.C., A conceptual model for solid-gel transformations in partially reacted geopolymeric systems, in: *Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, USA, 2005*, pp. 49–70
- Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (Eds.). (2009). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Elsevier.
- Provis, J.L. and van Deventer, J.S.J. (eds) (2013) *Alkali-activated materials: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM. Springer/RILEM, Berlin.
- Provis, J.L. (2014) *Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?* *Materials and Structures* 47, 11–25.
- Provis, J. L., & Palomo, A. (2015). *Advances in understanding alkali-activated materials. Cement and Concrete Research*, 78, 110–125. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
- Puertas, F., Santos, H., Palacios, M., & Martínez-Ramírez, S. (2005, April 1). *Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes*. Institution of Civil Engineers (Great Britain). Retrieved from <https://digital.csic.es/handle/10261/33565>
- Puertas F., Palacios M., Manzano H., Dolado J.S., Rico A., Rodriguez J. (2011), 'A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements' *J. Eur. Cer. Soc.* 31 pp. 2043–2056
- Qu, B., Martin, A., Pastor, J. Y., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2016). *Characterisation of pre-industrial hybrid cement and effect of pre-curing temperature*.

Cement and Concrete Composites, 73, 281–288.
<http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019>

Ramachandran, V. S., & Malhotra, V. M. (1996). Superplasticizers. In *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)* (pp. 410-517).

Rashad, A. M. (2013). A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, 47, 29–55. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.011>

Richardson, I. G., Brough, A. R., Groves, G. W. and Dobson, C. M. (1994) The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) paste. *Cement and Concrete Research*, 24, 813–829.

Rivera, J. F., Mejia, J. M., Mejia de Gutierrez, R., & Gordillo, M. (2014). Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal. *Revista de La Construcción*, 13(2), 31–39. <http://doi.org/10.4067/S0718-915X2014000200004>

Romagnoli, M. (2015). *06 – Rheology parameters of alkali-activated geopolymeric concrete binders. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781782422884.2.133>

Rostami, H. and Brendley, W. (2003) Alkali ash material: A novel fly ash-based cement. *Environmental Science and Technology*, 37, 3454–3457. doi:10.1021/es026317b.

Salami, B. A., Megat Johari, M. A., Ahmad, Z. A., & Maslehuddin, M. (2016). Impact of added water and superplasticizer on early compressive strength of selected mixtures of palm oil fuel ash-based engineered geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 109, 198–206. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.033>

Sampieri, R. H., Collado, C. F., Lucio, P. B., & Pérez, M. D. L. L. C. (1998). *Metodología de la investigación (Vol. 1)*. McGraw-Hill.

- Schilling P.J., Butler L.G., Roy A., Eaton H.C. (1994), '29Si and 27Al MAS-NMR of NaOH activated blast furnace slag' *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (9), pp. 2363–2368
- Scrivener, K.L. and Kirkpatrick, R.J. Innovation in use and research on cementitious material, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, pp. 128–136.
- Shi C. and Day R. L. (1995), 'A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements', *Cem Concr Res*, 25, 1333–1346.
- Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2006). *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press.
- Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M., & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, 85, 78–90. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>
- Song, K. I., Song, J. K., Lee, B. Y., & Yang, K. H. (2014). Carbonation characteristics of alkali-activated blast-furnace slag mortar. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Spiratos, N., Pagé, M., Mailvaganam, N. P., Malhotra, V. M., & Jolicoeur, C. (2003). *Superplasticizers for Concrete: fundamentals, technology, and practice*
- Swanepoel, J. C. and Strydom, C. A. (2002) Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, 17, 1143–1148. doi:10.1016/S0883-2927(02)00005-7
- Tattersall GH, Banfill PFG (1983) *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman, London
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- Taylor M, Gielen D. Energy efficiency and CO2 emissions from the global cement industry. Int. Energy Agency; 2006.
- Uchikawa, H., Hanehara, S., & Sawaki, D. (1997). The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 37-50.

- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. [Online]. Retrieved from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2015-cemen.pdf>
- Valero, A., Agudelo, A. and Valero, A. (2011) The crepuscular planet: a model for the exhausted atmosphere and hydrosphere. *Energy* 36, 3745–3753.
- Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxon P. (2011), ‘Technical and commercial progress in the adoption of geopolymers’, *Minerals Engin.* 29 pp. 89–104
- Van Jaarsveld, J. G. S. (2000) PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. and Lorenzen, L. (1997) The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals. 1. Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10, 659–669. doi:10.1016/S0892-6875(97)00046-0.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J. and Lorenzen, L. (1998) Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. *Metallurgical and Materials Transactions B – Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 29, 283–291. doi:10.1007/s11663-998-0032-z.
- Vilches, Amparo, & Gil Pérez, Daniel. (2013). Ciencia de la sostenibilidad: Un nuevo campo de conocimientos al que la química y la educación química están contribuyendo. *Educación química*, 24(2), 199-206. Recuperado en 18 de febrero de 2016, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187893X2013000200004&lng=es&tlng=es.
- Wang, Q., Li, L., Wu, C. P., & Sui, Z. T. (2009). Research on Adaptability of Slag-Based Geopolymer with Superplasticizer. *Key Engineering Materials*, 405–406, 129–134. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.405-406.129>
- Wang Shao-Dong, Scrivener Karen L, Pratt PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 1994;24(6):1033–43.

- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251–262. <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>
- World Business Council for Sustainable Development/The Cement Sustainability Initiative. Cement Industry Energy and CO2 Performance: Getting the Numbers Right, 2009. <http://www.ground-work.org.za/Cement/csi-brochure.pdf>
- Xie, J., & Kayali, O. (2016). Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 122, 36–42. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.067>
- Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cem. Concr. Res.* 30 (2) (2000) 197–207.
- Yip C.K.B., Van Deventer J.S.J. (2002), CD Proceedings of geopolymers 2002, Sofitel, Melbourne, Australia, pp. 28–29.
- Zhu, X., Wang, S. and Qi, W., (2001), Research on pump delivered alkali-slag concrete and its application, *Concrete (in Chinese)*, 4, 16-18.