



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Efecto de los agregados reciclados y cenizas de carbón en la durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales

Mónica Andrea Bedoya Gutiérrez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia.

2015

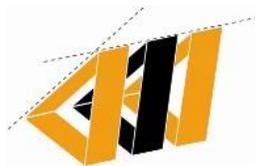
Efecto de los agregados reciclados y cenizas de carbón en la durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales

Mónica Andrea Bedoya Gutiérrez

Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de:
Magister en Ingeniería Materiales y Procesos

Director:

Ph. D, Jorge Iván Tobón
Profesor Titular



Grupo del Cemento y Materiales de Construcción (CEMATCO)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia.

2015

Productos asociados a este trabajo

Publicaciones en revistas

Monica Andrea Bedoya Gutierrez, Jorge Ivan Tobón, Tatiana Correa Herrera, Juan Diego Correa Rendon, "An opportunity for environmental conservation: Evaluation of test material for construction of artificial reefs modules trainers made of ecological concrete".
Key Engineering Materials ISSN: 1013-982 p.606 - 614 ,2014

Presentación en eventos

An opportunity for environmental conservation: Artificial reefs made of ecological concrete.
14th IC-NOCMAT 2013 International Conference on Non-Conventional Construction Materials and Technologies. Universidade Federal Da Paraíba, João Pessoa - Brasil. 2013
Presentación Oral.

Sustainable material for manufacturing Artificial Reefs: A methodology for combating climate change in the Colombian Caribbean through community participation.
Caribbean Sustainable Development Solutions - The University of West Indies, Mona Campus, Kingston Jamaica. 2014

Pasantías

Universidad de Sao Pablo. Campus Pirassununga. Facultad de Zootecnia e Ingeniería de Alimentos. Laboratorio de construcciones Rurales y Medio Ambiente. Septiembre a Diciembre de 2014.

Becas

Beca – Pasantía Jóvenes Investigadores e innovadores 2012. Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias

Beneficiaria del programa Enlazamundos para realización de pasantía. Agencia de la educación superior de Medellín Sapiencia. 2014.

Proyectos de investigación

Morteros y Concretos de Cementos Alternativos, una posible solución en la construcción de obras de infraestructura de la región. Convocatoria del programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la universidad nacional de Colombia 2013-2015

Concretos y cementos versátiles para enfrentar el cambio climático. Convocatoria del programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la universidad nacional de Colombia 2013-2015

Degradación de estructuras urbanas por la acción de microorganismos. Convocatoria del programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la universidad nacional de Colombia 2013-2015

Trabajo de grado asociado a la realización de esta tesis

Colonización de organismos marinos sobre arrecifes artificiales. Golfo de Morrosquillo, Caribe Colombiano. Cristian Camilo Bedoya. Universidad de Antioquia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2014

... Uno no se compara, uno es lo que es.

Agradecimientos

Tengo tanto que agradecer a todos los que creyeron en esta idea que una sencilla página no bastaría para reconocer todo lo que me aportaron a mí y a esta investigación.

En primer lugar quiero agradecer a mi Mamá por ser la mujer que es y por el ejemplo de lucha y fortaleza que siempre me ha dado, a mis hermanas y a mi Papá siempre dispuestos a apoyarme.

Al profesor Jorge Iván Tobón por su dirección y por su confianza, la cual ha depositado en mí a pesar de lo poco convencional que pareció este proyecto.

A mis compañeros del Grupo del Cemento, a Xime, Ery, Pao, Naty, Mónica Largo, Meli, Ary, Yampa, Oscar, Diana y a todos en general, quienes me escucharon las locuras y me ayudaron a conservar la calma en los momentos más críticos de este proceso.

A los fotógrafos Manuela Montoya y Miguel Delgado, siempre dispuestos a brindar nuevas ideas y con quienes trabajé para la socialización de este proyecto con la comunidad en el corregimiento de Berrugas, con su apoyo formulamos el grupo Coralmar para continuar trabajando en proyectos de conservación.

A la Bióloga Marina Lizzete Quang Young y el Biólogo Cristian Bedoya, pertenecientes al grupo de Investigación de Limnbase y Biotamar de la Universidad de Antioquia, por toda su invaluable ayuda y recomendaciones para probar esta idea y retroalimentarnos en este proceso.

Al ingeniero Jairo Aguilar con quien nació esta idea y quien siempre estuvo dispuesto para compartir sus conocimientos y aportar nuevos retos.

A las personas de la comunidad de Berrugas, a Marcos Moreno que con su lancha nos ayudaba a encontrar los módulos de Arrecife sin ayuda de GPS cuando estábamos perdidos en el mar, a su esposa Luz María y a sus hijos por su hospitalidad en nuestras jornadas.

A todos mis amigos y mi familia, a los que me impulsa a seguir adelante, a los que me apoyaron en la recolección de fondos para hacer los monitoreos, a los que siempre tienen una palabra de aliento, a mi novio Juan David Posada por ser un apoyo incondicional.

A los compañeros de carrera Juan Pablo Cano, Luis Tobón y Darío Zambrano, que siempre me brindaron ayuda para el manejo de los equipos de microscopía óptica.

A los laboratorios y laboratoristas de Química del Cemento, Construcción, Caracterización de Materiales y al Cimex.

A todos gracias infinitas desde el corazón.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de los agregados reciclados y las cenizas de carbón sobre las propiedades de durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales. Inicialmente se caracterizaron los materiales física, química y mineralógicamente a través de técnicas como difracción de rayos X (DRX), distribución de tamaño de partícula (DTP) y microscopia óptica de barrido (SEM), para entender su incidencia sobre las mezclas de morteros. Posteriormente, estas mezclas se sometieron a ensayos de resistencia a compresión y durabilidad al ataque por sulfatos encontrando que la inclusión de dichos materiales mejoraban las propiedades mecánicas debido a la afinidad química entre los agregados reciclados y las cenizas, pero que el contenido de mortero residual en los agregados reciclados hacía más susceptible las mezclas al ataque por sulfatos de magnesio, por lo que se estudió más a fondo este fenómeno a través de SEM y mediciones químicas de EDS. Sin embargo, la expansión exhibida por las muestras fabricadas con agregados reciclados no alcanzaron los límites establecidos para la degradación inicial del material. Con las mejores combinaciones de morteros evaluados en estos procesos se fabricaron cilindros para construir módulos de arrecifes artificiales que se sometieron a condiciones marinas en el Golfo de Morrosquillo (Caribe Colombiano). Tras siete meses de exposición los morteros fueron extraídos para su evaluación en laboratorio, el resultado final es el estudio de los fenómenos que deterioraron el mortero ecológico y cómo se correlacionaron con la cantidad de material alternativo incluido que a la vez favoreció la colonización, lo cual representa un potencial para la construcción de arrecifes artificiales.

Palabras claves: Durabilidad, mortero ecológico, Arrecifes Artificiales.

Abstract

This document presents the study of the effect of the recycled aggregates and the coal ashes on the durability properties of an ecological mortar for its application in artificial reefs. Initially the materials were characterized physically, chemically and mineralogically using techniques like x-rays diffraction (DRX), distribution size of particle (DTP) and electronic scanning microscopy (SEM), to understand their impact on mortars mixtures. Subsequently, these mixtures were tested to evaluate their compression resistance and durability employing sulfate attack. It was found that the inclusion of the mentioned materials improved mechanical properties due to the chemical affinity between the recycled aggregates and the ashes. The contents of residual mortar in recycled aggregates made more susceptible mixtures to be attacked by the magnesium sulfates. This phenomenon was studied through SEM and chemical measurements (EDS). However, the expansion exhibited by the samples manufactured with recycled aggregate did not reach the limits for the initial degradation of the material. The best combinations of mortars evaluated in these processes were used to fabricate cylinders to build modules of artificial reefs that have been submitted to marine conditions in Golfo de Morrosquillo (Colombian Caribbean). After seven months of marine exposure the mortars were extracted for its evaluation in laboratory. The final result is the study of the phenomena that have deteriorated over the ecological mortar and how they were correlated by the quantity of included alternative material that simultaneously favored the colonization, which represents a potential for the construction of artificial reefs.

Key words: Durability, ecological mortar, Artificial Reefs.

CONTENIDO

1. Introducción	17
2. Objetivos.....	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. Marco teórico.....	19
3.1 Arrecifes Artificiales	19
3.2 Concretos ecológicos	22
3.3 Agregados Reciclados.....	24
3.4 Puzolanas Artificiales: Cenizas de Carbón	25
3.5 Durabilidad	28
3.5.1 Durabilidad del concreto en medio marino	29
3.5.2 Biodeterioro	34
4. Estado del arte	35
4.1 Arrecifes Artificiales	35
4.2 Arrecifes artificiales fabricados en concreto.....	37
4.3 Durabilidad de concretos ecológicos expuestos en ambientes marinos.....	38
4.4 Cenizas de carbón y agregados reciclados para la fabricación de concretos ecológicos durables.....	40
4.5 Área de estudio	43
5. Conclusiones del estado del arte y el marco teórico	44
6. Pregunta de investigación.....	45
7. Materiales y Métodos.....	46
7.1 Materiales.....	47
7.2 Métodos.....	47
7.2.1 Caracterización de los agregados.....	47

7.2.2	Caracterización de la ceniza	48
7.2.3	Caracterización mecánica.....	48
7.2	Durabilidad en sulfatos	50
7.3	Características de los morteros expuestos al medio marino	51
7.3.1	Montaje.....	51
8.	Resultados.....	53
8.1	Caracterización física de los agregados	53
8.1.1	Granulometría.....	53
8.1.2	Absorción	54
8.1.3	Contenido de materia orgánica.....	55
8.2	Caracterización de las cenizas	56
8.2.1	Caracterización física	56
8.2.2	Caracterización Química	58
8.2.3	Composición mineralógica.....	58
8.3	Resistencia mecánica en cubos de ceniza	59
8.3.1	Fluidez.....	59
8.3.2	Resistencia mecánica.....	60
8.4	Resistencia mecánica en cubos de ceniza y agregados reciclados	61
8.4.1	Fluidez para fabricación de morteros.....	61
8.4.1	Resistencia mecánica.....	61
8.5	Durabilidad en sulfatos	66
8.5.1	Observación de las muestras	68
8.6	Morteros expuestos al medio marino	80
8.6.1	Ubicación e inmersión de los módulos de Arrecifes Artificiales en el área de estudio	80
8.6.2	Montaje de las muestras en el medio marino.....	81
8.6.3	Cambios externos en las muestras expuestas al medio marino.....	84

8.6.4	Cambios internos en las muestras expuestas al medio marino.....	91
9.	Discusión final	100
10.	Conclusiones	102
11.	Recomendaciones	103
12.	Bibliografía.....	104

Lista de figuras

Figura 1. Tipos de Arrecifes Artificiales. a) Estructuras de protección, b) Estructuras de reproducción y c) Estructuras mixtas. Tomado de (Sherman et al., 2002)	21
Figura 2. Partículas esféricas de Cenizas Volantes. Imagen de SEM. Fuente propia.....	27
Figura 3. Descripción de ataques por sulfatos.	31
Figura 4. Tipos de Reef Balls implementados por la compañía Reef Balls. a) Diseño Estandar b) Modelos de Arrecifes Artificiales desarrollados por la compañía Reef Ball. Tomada de http://www.reefball.com	38
Figura 5. Imágenes SEM de las interfaces entre los agregados naturales (AN) y la pasta de cemento (CP) en el concreto REF a) y entre los áridos reciclados (AR), la pasta de cemento y los Fly Ash, b). Tomado de Corinaldesi & Moriconi, 2009.	42
Figura 6. Estructuras artificiales. a) Disposición de cada tratamiento; b) Medidas de cada cilindro; c) Medidas del diámetro del arrecife artificial.....	52
Figura 7. Formaleta en madera para la fabricación de soporte circular	52
Figura 8. Caracterización Inicial.....	53
Figura 9. Caracterización final. Corrección granulométrica para AR y AN representada con la curva azul.....	54
Figura 10. Ensayo contenido de materia orgánica.....	55
Figura 11. Imagen de las CC en estéreo microscopio a). Ceniza retenida en la malla 200, b).	56
Figura 12. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	57
Figura 13. Distribución de tamaño de partícula (DTP)	57
Figura 14. Difracción de rayos-X (DRX). Fases cristalinas de Cuarzo y Mullita.....	59
Figura 15. Resistencia a compresión de morteros fabricados con CC y CP	60
Figura 16. Resistencia a compresión, 3 Días	62
Figura 17. Resistencia a compresión, 7 Días.....	63
Figura 18. Resistencia a compresión, 28 Días.....	64
Figura 19. Resistencia a compresión, 56 Días	65
Figura 20. Expansión por sulfatos de las muestras.....	67
Figura 21. Imágenes SEM mostrando: a) AN sin ataque de $MgSO_4$, b). Detalle de la superficie de la partícula, mostrando la adherencia de partículas más pequeñas.	68

Figura 22. Imagen SEM mostrando: a) AN sin ataque de $MgSO_4$, b). Mapeo de composición química elemental.....	69
Figura 23. Imágenes SEM exhibiendo: a) AR sin ataque de $MgSO_4$, b) y c). Detalle de componentes presentes en los agregados: Mortero Residual (MR), gel C-S-H y formación típica de Etringita (E).	70
Figura 24. Imagen SEM exhibiendo: a) pasta con AR sin ataque de $MgSO_4$, b). Mapeo Composición química elemental.	71
Figura 25. Imágenes SEM exhibiendo: a) Interacción débil entre AN y la pasta cementante con el ataque de $MgSO_4$, b) Detalle de la ITZ y los PHD	72
Figura 26. Imagen SEM de referencia de AR después de ataque, a). Mapeo de composición química elemental.....	73
Figura 27. Esquinas de AR cubiertas por cristales de SC observados en la muestra con 30% AR a). A mayores aumentos se observa la formación de taumasita sobre el AR b), c) y d).....	74
Figura 28. Imagen SEM de la muestra con 50% AR con la formación de cavidades, a). Detalle de la formación de cristales expansivos SC en estas cavidades, b).....	75
Figura 29. Imágenes SEM mostrando la interacción de los cristales destruyendo la pasta a). Formación de cristales de SC, etringita y TSA b).....	75
Figura 30. Imagen SEM de los bordes de las muestra con 70% AR a), Detalles de la formación de Etringita secundaria (E) en forma de agujas interconectadas en los AR, b). 76	
Figura 31. Imagen SEM de la morfología entre las palomitas de calcita, los cristales de SO_4Mg en la muestra con 50% AR a). Detalle de la formación de dichos productos.	76
Figura 32. Imagen SEM de la muestra con 50% AR donde se halla la formación de palomitas de calcita (PC), a). Detalle de la morfología de las palomitas de calcita en la superficie angulosa de los AR, b).	77
Figura 33. Imagen SEM del deterioro de la ITZ entre el AR y la pasta de la muestra con 70% AR, a). Detalle del debilitamiento en la ITZ por la Taumasita sulfatada (TS), b).	78
Figura 34. Imagen SEM de la morfología entre las palomitas de calcita, los cristales de SO_4Mg en la muestra con 70% AR a). Detalle de la formación de dichos productos.	78
Figura 35 Área de estudio. a) Mapa del Golfo de Morrosquillo (modificado de Delgadillo-Garzón y García (2009); b) Foto satelital de los sitios de inmersión (tomada de Google Earth 2014).....	80
Figura 36. Instalación de módulo de arrecife artificial en el sitio 1, día 1. Fuente propia ...	82

Figura 37 Colonización de los módulos de prueba, mes 3. Sitio 2. Se observa que el modulo conserva su estabilidad Fuente propia.....	83
Figura 38. Cambios en la estructura del módulo a través del tiempo de monitoreo en el sitio 2, a) Inmersión inicial, b) Colonización a los tres meses, c) Colonización a los cuatro meses, d) Colonización a los siete meses	84
Figura 39. Cambios en la colonización de los cilindros a través del tiempo. a) Muestra antes de inmersión. b) Colonización mes tres. c) Colonización mes cuatro. d) Colonización mes siete.....	85
Figura 40. Cambios en las porosidades de cada muestra de mortero ecológico colonizado. Fuente propia.....	86
Figura 41. Cambios en las secciones en el pH de las muestras sumergidas de mortero ecológico colonizado. Fuente propia.....	87
Figura 42. Animales encontrados en el proceso de colonización de los morteros, en la figura se muestran diferentes tipos de Moluscos a), b) y c) y diferentes tipos de Artrópodos d) y e). Tomado de Bedoya, C. C, 2014.....	88
Figura 43. Animales encontrados en el proceso de colonización de los morteros, en la figura se muestran diferentes tipos de Equinodermos. Tomado de Anelidos. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.....	89
Figura 44. Número total de organismos por tratamiento. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.	89
Figura 45. Algas encontradas en el proceso de colonización de los morteros expuestos. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.....	90
Figura 46. Débil adherencia entre la ITZ del AN y la pasta. Muestra 1.....	92
Figura 47. Efecto de relleno en las fisuras de los AR por la reacción de las cenizas Muestra 2.....	92
Figura 48. Mayor adherencia en La ITZ entre el AR y la pasta. Muestra 3.	92
Figura 49 Falta de adherencia entre la ITZ del AN y la pasta con algunos puntos de conexión. Muestra 4.....	93
Figura 50. Relación de Ca/Si para el exterior e interior del mortero.	94
Figura 51. Porosidad Superficial (PS) y establecimiento de algas sobre Muestra 1. Fuente propia.....	95
Figura 52. Interacción del el microorganismo (EMi) con las Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 2. Fuente propia.	96

Figura 53. Interacción del crecimiento de las algas en la Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 3. Fuente propia	96
Figura 54. Interacción del el microorganismo (EMi) con las Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 4. Fuente propia.	96
Figura 55. Formación de etringita secundaria. Fuente propia.	97
Figura 56. Comparación de resultados de resistencias mecánicas de muestras evaluadas en laboratorio a 56 días de edad en comparación con las muestras colonizadas por el medio marino.	98

Lista de tablas

Tabla 1. Síntesis de la metodología utilizada para la evaluación del efecto de los AR y las CC en la durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales	46
Tabla 2. Proporciones de mezclas para mortero con CC, CP y AE.....	49
Tabla 3. Proporciones de mezclas para mortero con material CC, CP, AR y AN.	50
Tabla 4. Absorción de los Agregados Naturales y Reciclados y sus combinaciones.	55
Tabla 5. Análisis químico por FRX de cenizas.	58
Tabla 6. Porcentaje de fluidez de la mezcla con ceniza.	60
Tabla 7. Resistencia a compresión de morteros fabricados con CC Y P.....	60
Tabla 8. Fluidez para el vaciado de morteros.....	61
Tabla 9. Resistencia a compresión, 3 Días.....	62
Tabla 10. Resistencia a compresión, 7 Días.....	63
Tabla 11. Resistencia a compresión, 28 Días.	64
Tabla 12. Resistencia a compresión, 56 Días.	65
Tabla 13. Mezclas finales evaluadas en el módulo experimental de arrecifes artificiales..	81
Tabla 14. Relación de composición vs porosidad de cada muestra.	86

1. Introducción

Debido al deterioro de los arrecifes de coral en todo el mundo ha aumentado considerablemente la necesidad de rehabilitar los entornos marinos. Los arrecifes artificiales (AAs) se han propuesto como una herramienta para la conservación de los arrecifes y la rehabilitación de su hábitat.

Los AAs son creados principalmente para incrementar la producción natural de los recursos biológicos y desarrollar áreas degradadas, con el fin de proporcionar refugio adicional para peces, cambiar su abundancia local, mejorar la pesca, disminuir la presión de pesca sobre los arrecifes existentes, restauración ambiental, para cultivar comida marina mediante la agregación de sustrato, buscando el asentamiento y colonización de comunidades de invertebrados y algas (Aliño et al., 1994; Bohnsack, 1991).

A lo largo del tiempo diferentes tipos de materiales han sido utilizados en el reclutamiento coralino y el desarrollo temprano de la comunidad bentónica en arrecifes artificiales, en la mayoría de los casos el concreto ha sido el material predominante para el éxito en la implementación de los AA por su durabilidad, disponibilidad y características que permiten dar forma y estabilidad a las estructuras formadoras (A. Kheawwongjan, 2012), Así mismo, el hidróxido de calcio liberado por el cemento es químicamente atractivo para el establecimiento coralino (Burt et al, 2009), no obstante, poco se ha estudiado como afecta al concreto la inclusión de otros materiales en pro del establecimiento de microorganismos marinos para el desarrollo de AAs.

Por otra parte, se ha profundizado en la fabricación de concretos con la inclusión de materiales puzolánicos para mejorar sus cualidades de durabilidad y resistencia en el medio marino (Chalee et al. 2010. Hosam, 2010.), así como también es frecuente el uso de agregados reciclados y puzolanas como una alternativa para el manejo sostenible de este tipo de residuos (Juric et al. 2006, Deyu Kong et al. 2006, Younsi et al. 2011 y Berndt. 2009), sin embargo, no se encuentran referentes puntuales del uso de ambos materiales en la fabricación de AAs.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue fabricar un mortero que por su composición se clasificara como ecológico al contener agregados reciclados y cenizas de carbón, además con características físicas y químicas estables en el medio ambiente marino y que sirviera como material para la formación de módulos de arrecifes artificiales.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Evaluar el efecto de los agregados reciclados y cenizas de carbón en la durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales.

2.2 Objetivos específicos

- Reconocer y caracterizar las materias primas para la fabricación de un mortero ecológico.
- Relacionar la incidencia de materiales reciclados (agregados y cenizas de carbón) sobre las propiedades mecánicas y de durabilidad del mortero.
- Proponer un módulo experimental de arrecife artificial que permita la utilización del mortero ecológico como sustrato para el desarrollo de arrecifes.

3. Marco teórico

3.1 Arrecifes Artificiales

Como resultado de la degradación de los arrecifes de coral en todo el mundo y teniendo en cuenta que los esfuerzos de conservación por si solos no son suficientes, los arrecifes artificiales se han propuesto como una herramienta para la recuperación y la conservación de estos ecosistemas tan vulnerables.

Los AAs son creados principalmente para incrementar la producción natural de los recursos biológicos, con el fin de proporcionar refugio adicional para peces, cambiar su abundancia local, mejorar la pesca, disminuir la presión de pesca sobre los arrecifes existentes, restaurar ambiental mediante la agregación de sustrato, buscando el asentamiento y colonización de comunidades de invertebrados y algas (Aliño et al., 1994; Bohnsack, 1991).(Seaman, 2007)(Pears & Williams, 2005).

El efecto directo de las estructuras es incrementar la complejidad del hábitat, esto se define como la cantidad de irregularidad en la estructura y es medida por las dimensiones, área superficial, geometría, composición, cantidad y durabilidad de los materiales. De hecho el concepto de que los AAs simulan la ecología de arrecifes naturales porque son funcionalmente equivalentes, incrementó los enfoques en modelar diseños de las estructuras para establecer o expandir poblaciones de plantas o animales cumpliendo los requerimientos de historia de vida de las especies

Por otra parte, un concepto clave utilizado para entender como interactúa el material que se quiere evaluar en esta investigación en relación con el comportamiento biológico se refiera a la colonización, proceso en el cual se da el establecimiento de los organismos marinos. La colonización usualmente comienza al momento de la disposición del AA, los peces pueden colonizar a través del asentamiento de larvas o por migración de juveniles o adultos (Bohnsack et al., 1991).

Los AAs proveen alimento a los peces, refugio contra la predación y sitios para su reproducción (Bohnsack, 1991). Las fuentes alimenticias incluyen algas, invertebrados y otros peces que colonizan los arrecifes, plancton circundante y organismos en áreas cercanas accesibles. (Bohnsack et al., 1991).

Algunos factores como la distancia de otros hábitats naturales y artificiales, las características geográficas y geológicas de la zona, además de la influencia de factores antropogénicos como cercanía a ciudades, son factores que afectan las asociaciones de peces e invertebrados en los AAs, e influencia el número y tipo de reclutamiento potencial y las tasas de colonización. (Sanders et al., 1985; Bohnsack et al., 1991; Bortone et al., 2000). Sin embargo, teniendo en cuenta que el interés de este trabajo es el comportamiento de un mortero ecológico como sustrato, los factores citados anteriormente no serán profundizados pero no caben duda de su importancia.

Tipos de AA y materiales de fabricación

Existen diferentes tipos de arrecifes artificiales, pero entre los que principalmente se instalan se encuentran los de potenciación de los recursos vivos y los de protección (Baine, 2001). Entre la primera clasificación se encuentran los arrecifes para la conservación ya que actúan proporcionando refugio a las especies y creando un sustrato artificial que actúa como un nuevo hábitat, las características principales de estos elementos son:

- Peso suficiente para permitir la estabilidad
- Los elementos presentarán el mayor número de superficies, huecos y planos horizontales, verticales e inclinados, que permitan la entrada de la luz, corrientes de agua y oxigenación suficientes para favorecer la productividad y colonización de las especies.
- Las estructuras podrán estar conformadas por módulos con formas y dimensiones fácilmente ejecutables, permitiendo su construcción a través de prefabricados y su ensamblaje para el desarrollo de estructuras de mayor formato.

El desarrollo de este proyecto está enfocado a los arrecifes destinados a la conservación, ya que la implementación de módulos iniciales a pequeña escala, permite obtener información acerca del comportamiento del material y la actividad biológica paralelamente.

Por su parte los arrecifes destinados a la protección se enfocan en proteger un ecosistema marino frente a un agente antrópico que lo degrada por la sobreexplotación del recurso, estos arrecifes tienen como objetivo impedir la pesca ilegal de arrastre, de modo que se conforman por estructuras macizas de concreto con prolongaciones para que se enganchen elementos de pesca queden enganchados y, además, deben tener suficiente peso para no ser desplazados, estas estructuras se distribuyen formando barreras. Algunos ejemplos se observan en la Figura 1. (González Serrano 2004; Sherman, Gilliam, & Spieler, 2002).

El peso de la estructura de protección se calculará en función de los efectos que puedan desarrollar los barcos de arrastre susceptible de afectar la zona de protección, de manera que el arrecife artificial presente la suficiente estabilidad al empuje, deslizamiento y vuelco. Su diseño y forma presentará los suficientes puntos de enganche y robustez que permitan el bloqueo, estorbo o desgarramiento de las redes de arrastre, impidiendo el avance.

Existe un tercer tipo de Arrecife Artificial denominado mixto que combina las cualidades de los dos anteriores, actuando como protector-reproductor. Como características intrínsecas a los dos tipos de estructuras se pueden citar:

- El número de elementos que formarán el arrecife estará en función del área de la zona a proteger.

- La vida útil de la estructura se estima entre 30 y 50 años.
- Las estructuras serán eficientes, funcionales y económicas.
- Los materiales que se emplearán en su construcción no deben ser contaminantes y tendrán suficiente durabilidad, su ejecución y puesta en obra se realizará de forma sencilla y serán económicos.
- Actualmente el principal material de construcción de los AA es el concreto, ya que cumple con las principales exigencias requeridas.
- Las superficies de apoyo de la estructura se estudiarán de manera que eviten el hundimiento de ésta en los sedimentos del subsuelo marino.
- Se deberá estudiar la posible alteración de la dinámica litoral y la afección de la obra a la navegación comercial.

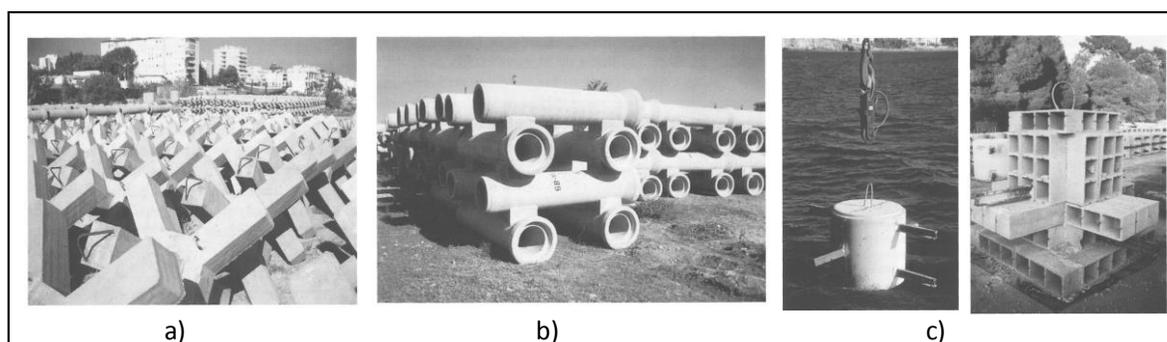


Figura 1. Tipos de Arrecifes Artificiales. a) Estructuras de protección, b) Estructuras de reproducción y c) Estructuras mixtas. Tomado de (Sherman et al., 2002)

Como se mencionó anteriormente, entre los posibles materiales a utilizar en la construcción de los elementos arrecifales se destaca el concreto por las ventajas que proporciona frente a otros, (Burt, Bartholomew, Bauman, Saif, & Sale, 2009; Kaiser, 2006; Lan, Chen, & Hsui, 2004; Lan & Hsui, 2006; Seaman, 2007; Sherman et al., 2002) pero se destacan las siguientes condiciones:

- Los cementos a utilizar serán, principalmente, puzolánicos y resistentes al agua de mar, para que el hormigón producido resista la agresión de las sales que el agua marina lleva disueltas.
- Es muy importante que el cemento presente un bajo contenido en aluminato tricálcico, ya que éste reacciona con los sulfatos para formar sulfoaluminato cálcico hidratado, cuyas moléculas aumentan de volumen, formando un compuesto, de carácter expansivo, que provoca la disgregación del hormigón. El contenido en aluminato tricálcico será inferior al 8 %.
- La adición de puzolanas, tanto naturales como artificiales, proporciona propiedades resistentes al ataque de los sulfatos. En este sentido, es muy

recomendable la utilización de cementos puzolánicos de tipo IV, según la denominación UNE 80-301.

- Los aditivos, *a priori*, deben de prohibirse, por la dificultad de controlar su comportamiento en el tiempo una vez sometido a la agresividad marina, salvo que se comprobase, mediante ensayos, la no perturbación de sus características.

3.2 Concretos ecológicos

El crecimiento poblacional, la industrialización, la globalización de la economía de mercado, el consumismo y la contaminación ambiental son las principales fuerzas responsables de las transformaciones sociales. Estas fuerzas están interconectadas y su impacto combinado ha desencadenado en el cambio climático, que amenaza con causar graves daños a la población humana, por lo tanto el calentamiento global es el tema más importante de la sostenibilidad actualmente (Suhendro, 2014).

Por lo ello, desde el Cumbre Mundial de la Tierra de 1997 en Kioto - Japón, se declaró la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ a gran escala, desde entonces varios países se han puesto de acuerdo para formular reglamentos relacionados con la protección y la preservación del medio ambiente para que lograr reducir las emisiones globales sea una realidad (Suhendro, 2014).

La producción de cemento Portland libera grandes cantidades de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera (Shi, Jiménez, & Palomo, 2011; Damtoft, Lukasik, Herfort, Sorrentino, & Gartner, 2008; Rodrigues & Joeques, 2010).

A nivel mundial, las empresas cementeras están produciendo casi dos mil millones de toneladas por año, generando aproximadamente dos millones de toneladas de CO₂ (alrededor de 6 a 7% de las emisiones totales del planeta) en el proceso de fabricación del cemento que implica consumo energético que alcanza temperaturas de ± 1500 °C. A este ritmo, en 2025 la industria del cemento estará emitiendo cantidades de CO₂ a un ritmo de 3,5 millones de toneladas por año, más o menos equivalentes a las emisiones totales en la Europa de hoy (incluyendo las industrias de transporte y energía). (Shi et al., 2011)

El concepto de desarrollo sostenible incluye, en primer lugar, el uso racional de los recursos naturales que en algunas zonas se agotan rápidamente, esto se puede lograr mediante el uso de subproductos industriales y residuos. En segundo lugar, es necesario reducir el consumo de energía que se asocia con el dióxido de carbono y otros gases son la causa principal del efecto invernadero (Sostenible, 2012).

Dentro de este concepto se han venido desarrollando los concretos ecológicos o los *green concrete* (concretos verdes), los cuales se definen como los concretos que utilizan materiales de desecho en al menos uno de sus componentes o en los cuales, su proceso de producción no conduce al deterioro del medio ambiente, además de contar con un alto

rendimiento y sostenibilidad en su ciclo de vida (Suhendro, 2014). En otras palabras, el concreto ecológico es favorable al medio ambiente y mejora los tres pilares de la sostenibilidad: impactos ambientales, económicos y sociales.

Los factores clave que se utilizan para identificar si el concreto es ecológico son:

- Cantidad de sustitución de cemento portland,
- Métodos de fabricación e impacto de los procesos.
- Rendimiento y sostenibilidad del ciclo de vida del concreto.

En relación con las tecnologías limpias para producir concreto y disminuir las cantidades de CO₂ emitidas se pueden mencionar las siguientes:

- Reducción en el consumo de energía o combustible fósil en el proceso de fabricación de cemento.
- Reemplazo de cemento por materiales residuales de otras industrias como escorias, cenizas volantes y diversos tipos de cenizas provenientes de la quema de carbón, residuos domésticos o biocombustibles, así como el uso de micro sílice y materiales puzolánicos naturales (Nielsen y Glavind, 2007).
- Cementos alternativos que sustituyen el cemento por polímeros inorgánicos a través de la activación alcalina, así como otros tipos de cementos como los sulfoaluminosos.
- Uso de agregados alternativos, como los agregados reciclados provenientes de la demolición del concreto.

Los escombros o productos de demolición de construcción, son un subproducto predominante para su reutilización como agregado alternativo en la fabricación de nuevos concretos (Berndt, 2009a; Corinaldesi & Moriconi, 2009a; Kou & Poon, 2012; Limbachiya, Meddah, & Ouchagour, 2011; Maier & Durham, 2012). El procesamiento de dichos residuos implican costos energéticos y ambientales de producción, pero en contraste las fuentes de agregado naturales se están agotando y son más complejas de explotar debido tanto a preocupaciones ambientales como dificultades logísticas.

Además, el uso de estos residuos para producir concreto nuevo promueve la conservación de los recursos naturales y minimiza la disposición de dichos residuos en vertederos (Corinaldesi & Moriconi, 2009). Sin embargo, los mismos autores reportan que el uso del agregado reciclado presenta desafíos técnicos como la homogeneidad de origen, clasificación, la existencia de contaminantes, su alta porosidad, así como los cambios en la calidad.

Otra de las tecnologías limpias de interés para esta investigación y que fue listada anteriormente es la sustitución de cemento portland por puzolanas artificiales como cenizas volantes, las cuales se han evaluado y aplicado durante varios años; desde 1985 diferentes compañías han desarrollado concretos de alto rendimiento con el uso de

cenizas volantes entre el 15 y el 20% para mejorar las propiedades de sus productos en cuanto a comportamiento mecánico y durabilidad (Suhendro, 2014).

También, se ha reconocido que la porción de la sustitución de cemento con fines estructurales esta al alrededor de un 50%, los concretos con estas sustituciones son llamados concretos con alto volumen de ceniza volante o HVFA (por sus siglas en ingles *Hight Volumen Fly Ash*) y pueden alcanzar una reducción del 30% de CO₂ en comparación con el concreto convencional (Aïtcin, 2003).

La industria de la construcción ha reconocido la disponibilidad de cenizas volates ya que su volumen de producción es relevante(para el año 2000 se reportaron 600 millones de toneladas en el mundo, lo que garantizaría elevados volúmenes de suministro), es un subproducto industrial de costos menores comparados con los costos del cementante portland, y al presentarse en un estado fino se hace innecesaria cualquier trasformación previa para su uso como cementante suplementario alternativo (Fernandez, Palomo, & Lopez, 1995).

En retrospectiva, los principales objetivos enmarcados dentro del concepto de concreto ecológico son la reducción de las emisiones de gases invernadero (las emisiones de CO₂ de la industria del cemento) y la reducción del uso de recursos naturales a través del uso de materias primas alternativas (cenizas, escorias, ceniza volante en los materiales cementantes y agregados alternativos reciclados en la fabricación del concreto) lo cual se traducirá en un desarrollo sostenible de este material.

3.3 Agregados Reciclados

En el Área Metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA) se generan actualmente aproximadamente 8000 toneladas de residuos sólidos por día. Casi el 70%, 5500 toneladas, son Residuos de Construcción y demolición (RCD's). Mientras que en el caso de los residuos sólidos urbano se logra una recuperación de un 13%, se está desperdiando todavía el potencial de reciclaje en el caso de los escombros. El concreto tiene el mayor potencial entre los RCD's, pero también para la cerámica y los ladrillos existen varias prometedoras posibilidades de aprovechamiento. Para una exitosa gestión integral y sostenible faltan todavía mecanismos apropiados de estímulo, como también la aceptación por parte de los actores del sector (Ott, Ingeniería, Ifu, & Zúrich, 2006).

La incorporación de la máxima cantidad posible de materiales reciclados en la matriz del concreto es una política promisoría hacia el desarrollo de un material sostenible. De hecho, el diseño de un concreto sostenible incluye minimizar el CO₂ liberado y la energía consumida para producir concreto.

Los agregados, en términos de volumen, son el componente principal del concreto y pueden tener un efecto significativo sobre las propiedades y el costo final de mezcla. Las

propiedades mecánicas más importantes de un concreto fabricado con áridos reciclados son las resistencias a compresión y a la flexión.

Es bien sabido que la extracción de áridos naturales está causando un enorme daño al medio ambiente y la energía que se requiere es considerable tanto para la extracción como para los procesos de trituración. Por lo tanto, existe un creciente interés por la sustitución de áridos naturales por áridos reciclados procedentes de residuos de construcciones y demoliciones (Corinaldesi & Moriconi, 2009b).

El uso de diversos agregados reciclados ofrece múltiples ventajas medioambientales, incluyendo la reducción de inversión de energía en el procesamiento de materiales naturales y la conservación de los recursos naturales, aliviando la contaminación. Extensos trabajos de investigación ya se ha realizado sobre el uso de agregados reciclados suplementarios para mejorar la sostenibilidad y durabilidad de los materiales de concreto.

Muchos investigadores han explicado que la disminución de la resistencia mecánica del concreto reciclado fabricado con RCD's (Residuos de Construcción y Demolición) se debió principalmente a la existencia de residuo de pasta de cemento en las partículas del agregado. Además, otros autores (Salazar, 2004) señalaron que las principales propiedades afectadas desfavorablemente por el contenido de mortero residual fueron la absorción y la densidad.

También hay una gran cantidad de investigaciones realizadas con el propósito de mejorar la resistencia a la compresión del concreto reciclado. Otros investigadores han recomendado que la forma práctica para optimizar las características de resistencia del concreto reciclado era mediante la incorporación de un 25-35% de las cenizas volantes y sugirieron de que las propiedades del concreto reciclado se podían aumentar significativamente mediante la adición de aditivos superplastificantes y humo de sílice. (Kou & Poon, 2012).

3.4 Puzolanas Artificiales: Cenizas de Carbón

La utilización de cenizas volantes ha demostrado ser técnicamente viable en la industria del cemento. Hay esencialmente dos solicitudes que se han hecho a las cenizas volantes en el cemento:(1) la sustitución por cemento Portland en el concreto como material puzolánico en la producción de cementos puzolánicos, y (2) como retardante del cemento en reemplazo de yeso.(Aïtcin, 2003)

Las puzolanas son productos inorgánicos naturales o artificiales, silíceos o sílico-aluminosos que en sí mismos poseen poca o ninguna propiedad aglomerante o de actividad hidráulica, pero finamente molidos, a temperatura ambiente y en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio formando compuestos que sí

tienen propiedades cementantes (Hewlett, 1998). Las puzolanas se dividen, en función de su origen, en:

- **Puzolanas naturales:** Pueden ser rocas, suelos, sedimentos, productos volcánicos tales como: diatomitas, trípoli, radiolaritas, cenizas volcánicas, tobas, etc (ASTM C618).
- **Puzolanas artificiales:** Pueden ser cenizas volantes (*fly ash*), cenizas de cascarilla de arroz, metacaolín (arcillas activadas térmicamente), microsílíce o humo de sílice (*silica fume*), etc (Aïtcin, 2003). A este grupo pertenecen las **cenizas de carbón** que es el objeto principal de estudio de esta Tesis.

Las Cenizas volantes - CV (Fly Ash - FA) son un polvo fino, residuo de la combustión del carbón en centrales termoeléctricas. Este polvo está constituido de partículas esféricas no combustibles, las cuales son colectadas de los gases de combustión mediante electrofiltros.

Muchos de los minerales acompañantes del carbón alcanzan su punto de fusión durante el proceso termoeléctrico, formando pequeñas gotas de líquido, que al ser enfriado se transforman en esferas vítreas. La composición química de éstas depende de la composición mineralógica de la materia mineral que acompaña al carbón (minerales arcillosos, pirita, cuarzo, carbonatos de hierro y magnesio, etc.).

Las partículas de ceniza son generalmente esféricas pero no homogéneas (Figura 2) incluyen fases vítreas y cristalinas (normalmente mullita y cuarzo), las fases vítreas son de gran interés debido a que su estructura es menos estable y más susceptible de reaccionar que las fases cristalinas. La distribución del tamaño de la partícula puede ser muy amplia, por ello la heterogeneidad de las cenizas requiere especial cuidado cuando se trabaja con ellas para asegurar la obtención de un producto de calidad constante (María Criado, 2007).

Según la composición química de las cenizas, se ha desarrollado su clasificación, para esto se han definido algunos criterios básicos en función de ciertos parámetros que permiten evaluar el potencial de las cenizas como material cementante. Esta clasificación hecha por la ASTM C6184 surge cuando las cenizas se utilizan como aditivo para el concreto y se traduce en las siguientes propiedades

- **Clase C:** Son cenizas derivadas de la combustión de carbón sub-bituminoso y consisten principalmente de sulfatos de calcio y aluminio, así como cuarzo, aluminatos de calcio y óxidos de calcio libre (CaO). La composición de las cenizas clase C generalmente contiene más de un 20 % de CaO. Los concretos obtenidos a partir de estas cenizas generalmente endurecen más rápido, en comparación con las cenizas clase F, debido a que contienen su propia cal.
- **Clase F:** Son cenizas derivadas de la combustión de carbón bituminoso y antracitas y consisten fundamente de aluminosilicatos, cuarzo, mullita y magnetita. Las cenizas clase F generalmente contienen menos de 10% de CaO en su composición.

Actualmente las cenizas se han convertido en una materia prima básica de la industria de la construcción. Sin embargo es un recurso importante que se está desaprovechando porque su volumen de producción es extraordinariamente alto y porque además se presenta en un estado pulverulento que hace innecesario cualquier tipo de transformación previa a su uso como material cementante (María Criado, 2007).

Fernández Jiménez y colaboradores, 1997, establecieron la características mínimas que deben tener las cenizas volantes para obtener materiales con buenas propiedades puzolánicas, estas son: un porcentaje de material inquemado menor del 5%; el contenido de Fe_2O_3 inferior al 10%; bajo contenido de CaO ; contenido de sílice reactiva entre 40-50%; porcentaje de partículas con un tamaño de partículas inferior a las 45 μm entre 80-90%; y también un alto contenido en fase vítrea mayor del 50%.

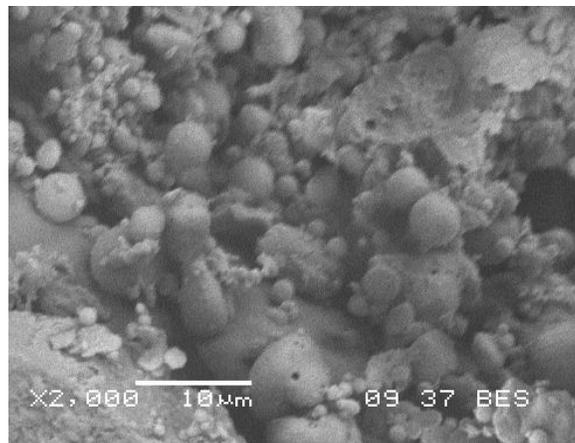


Figura 2. Partículas esféricas de Cenizas Volantes. Imagen de SEM. Fuente propia.

Las cenizas volantes se utilizan principalmente porque:

Tienen actividad puzolánica que se atribuye a la presencia de SiO_2 y Al_2O_3 , estos reaccionan con hidróxido de calcio durante la hidratación del cemento, para formar silicato de calcio hidratado adicional (C-S-H) y aluminato de calcio hidratado (CAH) que son eficaces en la formación de la matriz más densa que conduce a una mayor resistencia y mejor durabilidad.

Representa beneficios económicos, ya que el cemento es el componente más costo del concreto tanto en el aspecto económico como en el energético. El costo unitario del concreto se reduce con la sustitución parcial del cemento con cenizas volantes.

Representa beneficios técnicos, tales como, la menor demanda de agua, menor segregación, y menor desprendimiento de calor. Se ha utilizado en particular en aplicaciones de concreto en masa y su colocación para controlar la expansión debido al calor de hidratación, también ayuda en la reducción de formación de grietas en edades

tempranas. (Salazar, 2004) Mejoran la durabilidad, al disminuir la absorción de agua, la porosidad y la permeabilidad de los concretos (McCarthy & Dhir, 2005). Además, suprime la reacción álcali-agregado, pero los cementos con esta adición tienden a ser vulnerables a la carbonatación (Etsuo *et al*, 2005).

Aumenta la resistencia a la entrada de líquidos corrosivos al generar una matriz cementante más compacta, esto se genera por la reacción con el hidróxido de calcio presente en el cemento para transformarlo en silicato cálcico hidratado, este es menos soluble en concretos que contienen cenizas volantes. Los productos de hidratación obtenidos a partir del uso de cenizas tienden a generar un efecto el relleno de los huecos capilares en la mezcla de concreto, reduciendo la porosidad y permeabilidad del concreto.

Contribuyen a la resistencia del cemento por su efecto puzolánico, pero como son de lenta reactividad su efecto sólo se evidencia a edades tardías (McCarthy & Dhir, 2005). Se han estudiado diferentes métodos para acelerar la reacción:

- Tratamiento mecánico (molienda) (Payá, Monzó & Borrachero, 1995, 1996 y 1997).
- Acelerando el proceso de curado (Maltais & Marchand, 1997).
- Activación alcalina. (María Criado, 2007)

3.5 Durabilidad

La durabilidad de un concreto es un tema de suma importancia para asegurar el mantenimiento de las características propias de este material durante su vida útil. Se entiende por vida útil el período de tiempo durante el cual las estructuras de concreto conservan sus características de funcionalidad y de seguridad, sin costos adicionales de reparación

De acuerdo con la ACI (*American Concrete Institute*) la durabilidad tanto en concretos como en morteros de cemento portland se define como su capacidad para resistir la acción de la intemperie, el ataque químico, la abrasión, o cualquier otro mecanismo de desgaste, por lo tanto los concretos y morteros deberán mantener su forma original, calidad y capacidad de servicio cuando expuesto a su entorno.

Respecto al ataque por sulfatos (abundantes en la naturaleza como en el caso del agua de mar, pero también provenientes de los desechos industriales o de residuos químicos) la composición del cemento es el principal factor de influencia, muy de la mano con la relación a/c (Lee, Moon & Swamy, 2005). Además, debe tenerse en cuenta la concentración de sulfatos en el suelo y el agua con la que va a estar en contacto el hormigón, así como la especie química presente (forma química de los sulfatos) (Binici & Aksoğan, 2006).

Los materiales a base de cemento Portland son sensibles al ataque por sulfatos en mayor o menor medida dependiendo del contenido de aluminato tricálcico en la composición química del cemento. El ión sulfato forma etringita secundaria con el aluminato cálcico hidratado, y forma sulfato cálcico dihidrato con la portlandita. Dado el carácter expansivo de estos productos que contienen sulfato, se generan presiones internas y posteriormente microfisuración hasta que el material acaba disgregándose cuando el ataque es severo. (Collepari, 2003)

En general los autores encuentran que el ataque por sulfatos produce expansión, agrietamiento, descascaramiento, pérdida de masa y de resistencia mecánica y que al igual que el contenido de C_3A , la relación C_3S/C_2S también es un indicador de la resistencia al ataque de los sulfatos de un cemento. Se recomienda que estos dos parámetros sean bajos para incrementar la resistencia al ataque de los sulfatos (Ramyar & Inan, 2007).

En general la durabilidad de los concretos dependen de:

- Una microestructura densa
- Baja permeabilidad y porosidad del concreto
- Un correcto curado
- Baja relación agua/cemento

3.5.1 Durabilidad del concreto en medio marino

Debido a que el mortero ecológico que se está planteando estará en uso como sustrato para arrecifes artificiales en el medio marino se profundizará en cómo estas condiciones afectan la durabilidad y cuáles otras características se ven influenciadas por este medio.

Los océanos constituyen el 80% de la superficie de la tierra, por lo tanto, un gran número de estructuras están expuestas al agua de mar, directamente o indirectamente. Algunos ejemplos de estas estructuras marinas son muelles, puertos, plataformas de concreto para los aeropuertos, plataformas petroleras, centrales eléctricas, etc. y por supuesto cabe mencionar las estructuras de arrecifes artificiales aunque estas son de menor tamaño en comparación a las anteriores.

La mayoría de las aguas de mar son bastante uniformes en su composición química que se caracteriza por la presencia de 3.5% de sales solubles en peso aproximadamente. La concentración iónica de Na y Cl son las más altas (Taylor, 1990).

Sin embargo, desde el punto de vista de la acción agresiva para los productos de hidratación del cemento la presencia de Mg_2 y SO_2 son las más perjudiciales (Taylor, 1990). En las regiones frías y templadas la concentración es menor que en las regiones cálidas; la concentración es particularmente elevada en las regiones costeras poco profundas con tasas de evaporación diaria excesivas (Aci 201.2R, 2001).

La pérdida del concreto expuesto al agua de mar es progresiva; una exposición continua, provocada por cambios cíclicos de humedad o temperatura, pueden llevar a la desintegración total de un hormigón de baja calidad. Numerosos ciclos de deshidratación y rehidratación de las sales provocadas por variaciones cíclicas de la temperatura aceleran este deterioro.

Cuando se construyen estructuras de concreto en áreas costeras, si las fundaciones se encuentran por debajo del nivel del agua salobre, la succión capilar y la evaporación pueden provocar supersaturación y cristalización en el hormigón por encima del nivel del terreno, lo cual provocaría tanto un ataque químico sobre el hormigón (sulfato) como la agravación de la corrosión del acero (cloruros).

Así las cosas, el ataque a los concretos es más serio en la zona de mareas que las zonas donde puede estar permanentemente sumergido. En este último caso, la acción combinada de los productos de Mg^{2+} y HCO_3^- en la superficie, desarrollan típicamente una capa de brucita (hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$) de 30 μm de espesor, seguido de una capa de desarrollo más lento de aragonito (Carbonato de calcio $CaCO_3$) (Taylor, 1990).

El $CaCO_3$ se precipita en forma de aragonito en lugar de calcita, debido a la presencia de iones de Mg^{2+} . Esta depositación tiende a proteger el concreto interno de nuevos ataques. Los efectos del Mg^{2+} y SO_4^{2-} son considerablemente más leves que los observados con sulfato de magnesio y soluciones de concentración similar.

La capa protectora de brucita y aragonito es susceptible de ser destruida por factores como la cristalización de sales y daños mecánicos debido a la erosión por parte de corrientes, residuos sólidos, arena o hielo.

La Figura 3 representa las diferentes zonas donde se presentan las alteraciones por la exposición al agua de mar en una estructura de concreto durante varios años: la carbonatación, la formación de brucita, el ataque de sulfatos con la formación de yeso, el ataque por sulfato y la lixiviación con la formación de yeso, etringita o incluso taumasita. Dichos fenómenos se explicaran más adelante.

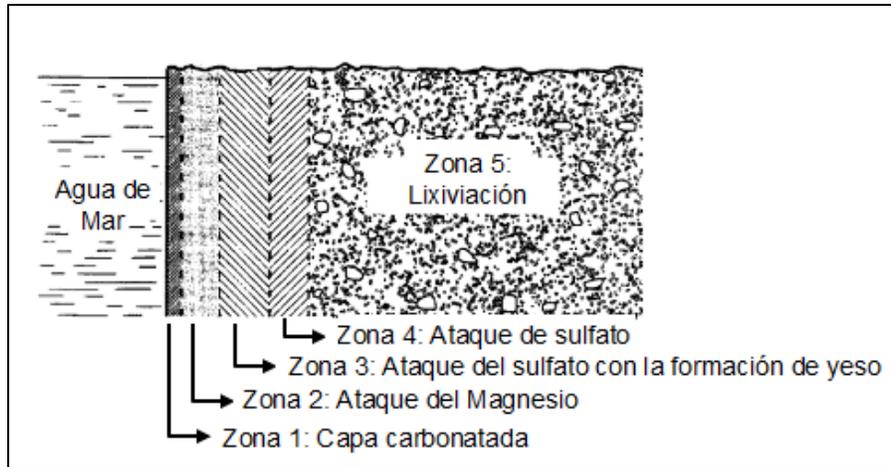


Figura 3. Descripción de ataques por sulfatos.

En contexto, el concreto expuesto al ambiente marino es susceptible al ataque por la acción simultánea de un número de procesos de deterioro físicos y químicos, que esencialmente se pueden resumir en estos cuatro factores agresivos:

- Factores mecánicos como la acción cinética de las olas, la erosión causada por la arena en suspensión en el agua de mar, los desechos flotantes e incluso el hielo flotante en los mares del norte.
- Factores geométricos relacionados con las corrientes del nivel del mar (olas, mareas, tormentas, etc.);
- Factores físicos como la congelación y descongelación, mojando y secado, etc
- Factores químicos relacionados con la presencia de varios iones disueltos en el agua de mar o transportados en el aire húmedo;

Teniendo en cuenta que en este estudio el mortero estará completamente sumergido, no se enfocará en factores de deterioro geométricos o mecánicos que afectan al concreto expuesto en zona de mareas, en adelante se profundizará en las reacciones físicas y químicas que puedan producir deterioro, así como factores internos y externos que pueden afectar la durabilidad en estas condiciones de uso (Collepari, 2003).

Como se mencionó al inicio de este capítulo, entre los productos de hidratación del cemento los más susceptibles de ser atacados por los sulfatos son los aluminatos cálcicos, el hidróxido de calcio y el gel C-S-H, y como productos de estas reacciones se pueden formar etringita, monosulfato y yeso.

La formación de etringita se considera que es la causa de la mayoría de las expansiones y alteraciones de las estructuras de concreto sometidas al ataque sulfato. El término "ataque por sulfatos", significa el deterioro del concreto a causa de su interacción con

algún tipo de sulfato con la pasta de cemento, independientemente de la temperatura de curado y la fuente de sulfato (Collepari, 2003).

Cuando la etringita se produce *de forma homogénea* y *de inmediato* (en horas), se le llama etringita primaria o de formación temprana (por sus siglas en inglés EEF), esta no causa ninguna acción perjudicial significativa y se forma cuando el yeso reacciona con el aluminato de calcio anhidro y actúa como un retardador de fraguado en mezclas de cemento Portland.

Por otra parte, cuando se forma etringita después de varios meses o años, se le llama etringita tardía o secundaria (DEF por sus siglas en inglés), la expansión que causa en el concreto endurecido puede producir agrietamiento y desprendimiento.

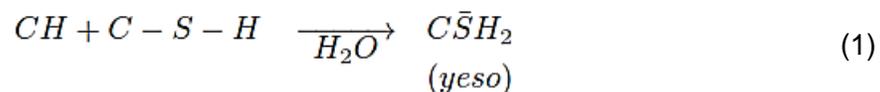
El efecto negativo de la etringita secundaria se debe a la expansión no uniforme y localizada sólo en el área del concreto donde se forma la etringita, por lo tanto DEF, se asocia con un ataque perjudicial por sulfatos. Hay dos tipos diferentes de daños relacionados con DEF, dependiendo de la fuente de sulfato y si éste es externo o interno. El ataque por sulfatos externo (ESA), que puntualmente es el interés de esta investigación, ya que se produce cuando el sulfato del medio ambiente (del agua en este caso) penetra en las estructuras de concreto. El ataque por sulfatos interno (ISA) se produce cuando la fuente de sulfato viene del interior del cemento por un alto contenido de sulfato o yeso contaminados.

El daño inducido por la etringita secundaria externa (ESA), que es el ataque por sulfatos tradicional, está determinado por la interacción química entre un suelo o agua rica en sulfatos con la pasta de cemento, estas fuentes que contengan sodio, potasio, magnesio, y sulfato de calcio son las principales fuentes de iones de sulfato. Para que se produzca la ESA, las siguientes condiciones deben cumplirse:

- Alta permeabilidad del concreto.
- Fuente del medio ambiente rico en sulfato.
- Presencia de agua.

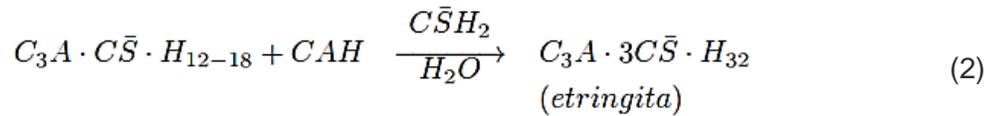
Los daños relacionados con la ESA se manifiestan en varias formas, incluyendo el agrietamiento y desprendimiento. La manifestación específica de los daños relacionados depende de los siguientes procesos:

1. Ataque por sulfatos en CH y CSH para formar yeso:



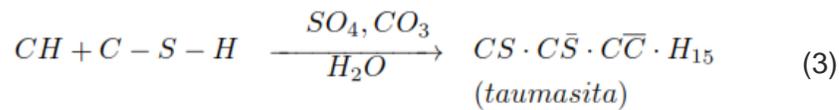
Este proceso puede provocar la expansión y desprendimiento. Sin embargo, su característica más importante es la pérdida de resistencia y adhesión de la pasta de cemento debido a la descalcificación de C-S-H, que es responsable de la capacidad de unión de la pasta de cemento (2) Este proceso puede ocurrir con todas las sales de sulfato (que contienen Na^+ , K^+ , etc.), excepto calcio o sulfato de magnesio.

2. Ataque por sulfatos en hidratos de aluminato de calcio (C-A-H) y el hidrato de monosulfato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_{12-18}$) Para formar etringita (Collepari, 2003).



Este proceso es principalmente responsable de la formación de grietas y desprendimiento como resultado de la expansión producida por DEF. Este proceso puede ocurrir con todas las sales de sulfato (excepto MgSO_4), incluyendo sulfato de calcio, producidos de acuerdo con la reacción (1) que actúa directamente sobre CAH y / o hidrato del monosulfato.

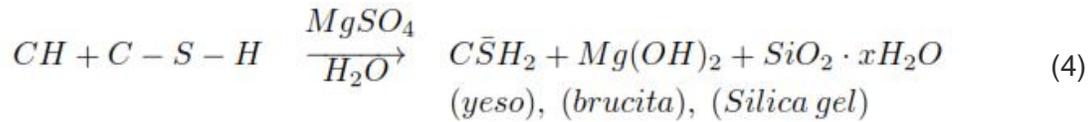
3. Ataque por sulfatos en C-S-H y CH en presencia de iones de carbonato para formar taumasita:



La formación taumasita está acompañada por la pérdida de resistencia y adhesión, que es capaz de transformar el concreto endurecido en una masa pulposa, ya que una parte significativa de C-S-H puede ser destruido de acuerdo con la ecuación 3. Este proceso se puede producir con sales de sulfato y se ve favorecida por ambientes húmedos y baja temperatura (<10 °C).

Otros autores han informado que en un ambiente húmedo, la taumasita se forma fácilmente por el ataque externo de sulfatos (ESA) cuando los silicatos de calcio y CO_2 atmosférico se encuentran disueltos en agua esta solución penetra en los poros de la pasta de cemento produciendo el ataque. Por lo tanto, el ataque de sulfatos que produce taumasita (TSA) puede ocurrir tanto en la pasta como en los agregados reciclados con residuos de productos hidratados de cemento, ya que la solución de sulfato provoca la desintegración de C-S-H presente en ambos (De Weerd, Justnes, & Geiker, 2014; Hagelia, Sibbick, Crammond, & Larsen, 2003; Irassar, 2009).

4. Ataque por sulfatos en C-S-H por sulfato de magnesio ($MgSO_4$), que no está directamente relacionado con la formación de etringita:



En este tipo de ataque, no se da la formación de etringita, ya que la pérdida de resistencia y adherencia de la pasta del cemento se debe a la descalcificación de C-S-H como en el proceso (1) .

En general, el ataque por sulfatos externo (ESA) a la matriz de cemento es un proceso complejo que implica el movimiento de iones de sulfato a través de los poros por diferentes mecanismos de transporte que interactúan con algunos compuestos de la pasta de cemento (fases AFm, fases de alúmina y CH) para formar compuestos expansivos (yeso, etringita y taumasita) que producen grietas y pérdida de resistencia.

El factor más importante para prevenir el ataque externo por sulfatos es la reducción de la permeabilidad del concreto lo cual se logra con una baja relación agua/cemento, un correcto curado y la adición de cenizas que aporten a la formación de una matriz más densa, en investigación se plantea el uso de cenizas de carbon para tal fin. (De Weerd et al., 2014; Hagelia et al., 2003; Irassar, 2009)

Los deterioros que se espera que se produzcan durante el desarrollo de esta tesis son los asociados a los ataques que puede causar el agua de mar por sus contenidos de sulfatos en la lixiviación de los productos hidratados del cemento, presentes en la pasta y en los agregados reciclados, así como también es posible otros tipos de afectación como el biodeterioro explicado a continuación.

3.5.2 Biodeterioro

Algunos materiales de construcción, como los concretos y morteros, pueden estar expuestos a microorganismos (principalmente bacterias, hongos y algas) en casi todos los medios acuosos o entornos húmedos, siendo el agua la condición indispensable para el desarrollo de la vida. La actividad de los microorganismos puede ser responsable de daños mineralógicos, químicos y microestructurales en el material, este fenómeno es llamado biodeterioro (A. Bertron, 2014).

Estructuras y edificios están expuestos a microorganismos en una variedad de contextos. En cada situación en la que los materiales de construcción estén en contacto con el agua o la humedad (condición indispensable para que se desarrolle la vida) pueden estar sujetos a la acción de microorganismos. Por lo tanto, en algunos casos las interacciones

entre la vida y los materiales de construcción condicionan las propiedades del servicio y la durabilidad de los productos y estructuras (Bertron, 2014; Escadeillas, Bertron, Ringot, Blanc, & Dubosc, 2009; Mottershead, Gorbushina, Lucas, & Wright, 2003). Sin embargo, los microorganismos también pueden tener efectos positivos y su acción se asocia al desarrollo de sistemas de protección de base biológica. (Hughes et al., 2013a)

Una de las principales causas de esta degradación es la actividad microbiana que producen protones (H^+) y puede conducir a un ataque de la superficie del concreto mediante la disolución de carbonatos de calcio y de los productos de hidratación de los sistemas cementantes (Leemann et al, 2014; Wei et al., 2013). Estos materiales se disuelven en el siguiente orden: portlandita, etringita, calcita, y descalcificación de silicatos de calcio hidratados que conducen a la formación de una capa rica en sílice en la superficie (Faucon et al., 1998).

4. Estado del arte

4.1 Arrecifes Artificiales

El conocimiento acerca de la biología y ecología de AAs es relativamente escaso, al igual que las comparaciones entre estudios científicos, además de algunas limitaciones en las metodologías de muestreo, existen problemas en documentar los beneficios de los AAs debido a que los objetivos ambientales y pesqueros de su construcción están débilmente definidos (Bohnsack et al., 1991; Seaman y Jensen, 2000).

En Latinoamérica y diferentes partes del mundo estudios de diferente índole se han hecho en los últimos treinta años en aguas tropicales y templadas. Observaciones acerca de la estructura y composición de la ictiofauna por medio de censos visuales (Buchanan et al., 1974; Campos y Gamboa, 1989; Haughton y Aiken, 1989), distribución y comportamiento de peces con técnicas hidroacústicas (Thorne et al., 1989), estudios experimentales de combinar estructuras artificiales para observar cuál tiene el mayor éxito (Beets, 1989), influencia de la complejidad estructural o atributos específicos del arrecife (huecos, grietas, cuevas, dimensión, orientación) en la estructura de la asociación (Hixon y Beets, 1989; Kellison y Sedberry, 1998; Rilov y Benayahu, 2002), la influencia de los factores ambientales (Bortone et al., 1994; Johnson et al., 1994; Tuper y Hunte, 1998) y estudios pesqueros (Feigenbaum et al., 1989; D'Cruz et al., 1994; Lucy y Barr, 1994; McGlennon y Branden, 1994) se han evaluado en Jamaica, Islas Vírgenes, Barbados, Costa Rica, Méjico, Florida, Australia, India, Japón y en los AAs de zonas templadas en España, el Mediterráneo, en la costa este y oeste de Estados Unidos.

Una gran parte de las investigaciones coinciden en sus apreciaciones acerca de la eficiencia de los AAs para crear nuevos hábitats con fines pesqueros, áreas de reserva, mitigación ambiental y propuestas de investigación. Sin embargo, la polémica acerca de la función y beneficio de los arrecifes sigue existiendo debido a las diversas conclusiones

obtenidas y al poco tiempo que se estudian estos hábitats, lo que no permite conocer su desarrollo e impacto en el medio (Bohnsack y Sutherland, 1985; Bohnsack et al., 1991).

En Colombia se han realizado diferentes estudios de AAs. En el Golfo de Morrosquillo se estudió la estructura de la ictiofauna asociada a dispositivos agregadores de peces (DAP's) y la efectividad pesquera de dos AAs de llantas, por medio de censos visuales y datos de captura de las faenas de pesca. Estos hábitats artificiales se construyeron específicamente para propuestas pesqueras. Sin embargo, su monitoreo fue muy corto y en los AAs de llantas no se observó la colonización.

La colonización y estructura íctica de una avioneta utilizada como AA en Islas del Rosario y un AA de llantas en la bahía de Cartagena fueron evaluadas por medio de censos visuales. La dinámica en la entrada y salida de especies tuvo una alta tasa de cambio, iniciando la colonización por especies juveniles, sin embargo, los autores aseveran que el tiempo de estudio no fué suficiente para que una comunidad de peces en desarrollo alcance cierto grado de madurez (Botero et al., 1979, 1981; Muñoz y Obregón, 1994).

El Golfo de Morrosquillo tiene una ubicación estratégica que le ha dado con el tiempo condiciones ideales para actividades portuarias, turísticas y pesqueras e importancia en términos económicos y servicios territoriales, ya que esta zona fue confirmada como el principal puerto petrolero de Colombia para las próximas décadas (Ramírez et al., 1994; CIOH, 2001). Pero especialmente la pesca artesanal para las comunidades que habitan el Golfo, es una de las principales actividades económicas de la zona, su fuente de sustento y alimento (Munro, 1996; Herazo y Torres, 1998; Gámez y Sáenz, 2001).

La problemática que rodea estos ecosistemas es que en esta zona y en todo el país, las actividades de pesca tradicionalmente se realizan sin ningún tipo de control, conformando una de las principales amenazas sobre el recurso ambiental, los pescadores en el golfo tienen una limitada actividad extractiva que no les permite alejarse de la franja costera, por lo cual, el recurso se encuentra sobreexplotado utilizando métodos de pesca ilegales y perjudiciales para el ambiente, como la dinamita, el trasmallo y el boliche, entre otros, pero esta condición se ve agravada en mayor medida por los métodos legales como arrastres camaroneros industriales de compañías privadas, que generalmente no discriminan los peces por su tamaño o importancia económica y deterioran el ecosistema marino sin respetar los decretos dictados para regular la utilización del recurso (CIOH, 2001; Ramírez et al., 1994; SEA, 2000). Sumado a esto el Golfo está expuesto al impacto que producen las actividades de las empresas petroleras (Mejía y Acero, 2002).

Así las cosas, se impulsó la instalación de estructuras artificiales como método para mitigar el impacto de las actividades humanas e incrementar la producción biológica, por medio del convenio INPA/ECOPETROL en el año 2002, se construyeron dos AAs bentónicos con tubería metálica circular ensamblada en una estructura cubica de 4,00 m de alto, con el propósito de incrementar la pesca para la comunidad de pescadores artesanales que utilizan cordel, el desarrollo de aquella investigación tuvo el objetivo de conocer la influencia de las estructuras sobre las asociaciones de peces, acercarse a la

ecología de las especies y determinar su función como herramienta de manejo ambiental.

Como se ha expuesto, los arrecifes artificiales son cada vez más, promovidos como un medio para mitigar los impactos de las actividades humanas en las zonas urbanas costeras ya que estos soportan las comunidades marinas más abundantes y diversas, y juegan un papel importante en la gestión de la ecología costera.

4.2 Arrecifes artificiales fabricados en concreto

A lo largo del tiempo diferentes tipos de materiales han sido utilizados en el reclutamiento coralino y el desarrollo temprano de la comunidad bentónica en arrecifes artificiales (Burt et al., 2009), en la mayoría de los casos el concreto es el material predominante por su durabilidad, disponibilidad y características que permiten dar forma y estabilidad a las estructuras formadoras de arrecifes.

En su investigación, Jhon Burt (Burt et al., 2009) evalúa el comportamiento de cinco materiales incluyendo concreto, gabra, granito, arenisca, y terracota. De sus aportes más sobresalientes se puede resaltar que los corales prefieren asentarse a sustratos alcalinos, y la lixiviación de los hidróxidos de calcio del concreto proporcionaba un sustrato químicamente más atractivo para el establecimiento coralino.

Experiencias similares para el caso Colombiano consistieron en la evaluación de un concreto para la fabricación de arrecifes, el cual fue sometido al medio marino durante 8 meses en el Golfo de Morrosquillo, en ese caso se sumergieron 2 placas trapezoidales fabricadas con cemento portland y residuos. Los agregados fueron reemplazados en su totalidad por residuos cerámicos y se variaron los tamaños de grano para cada placa. Después de hacer evaluaciones biológicas y fisicoquímicas del material expuesto los investigadores concluyeron que el material estudiado este constituye un sustrato favorable ya que las placas fueron colonizadas en más de un 30% de su superficie por organismos marinos, su estructura interna se encontró estable, y no se apreciaron efectos adversos sobre la biota marina aledaña al lugar de prueba. (M. A. Bedoya, Tobón, Correa Herrera, & Correa Rendón, 2014)

Por otra parte, Reef Ball Foundation Inc., líder mundial en la investigación y aplicación de arrecifes artificiales con sede en Estados Unidos, fomenta la conservación de los corales a través de la implementación de estructuras prefabricadas en concreto, las cuales son conocidas como *Reefballs*. Esta organización ha desarrollado más de 3000 proyectos exitosos alrededor en 40 países del mundo que a la fecha suman más de medio millón de elementos colocados y bajo monitoreo constante.

Dentro de las especificaciones de calidad que establece la organización para la fabricación de sus arrecifes, se encuentra el uso de adiciones al cemento compatibles con

el medio ambiente marino como el humo de sílice para reducir la permeabilidad del concreto y mejorar su comportamiento mecánico y su durabilidad y al mismo tiempo, aseguran que el pH esté por debajo de 9.5, tratando de igualar el pH del agua de mar para favorecer la colonización. También registran el uso de aditivos incorporadores de aire los cuales forman burbujas en la superficie de los elementos para darle una textura rugosa con fin de facilitar el establecimiento de vida marina en la superficie de los elementos. Estos elementos no llevan acero de refuerzo, ya que su resistencia se logra con las adiciones mencionadas que además le aportan resistencia (Figura 4).

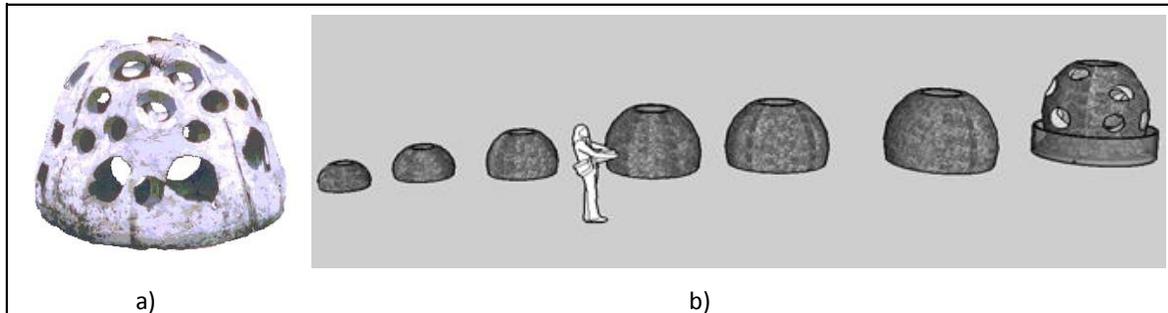


Figura 4. Tipos de Reef Balls implementados por la compañía Reef Balls. a) Diseño Estandar b) Modelos de Arrecifes Artificiales desarrollados por la compañía Reef Ball. Tomada de <http://www.reefball.com>.

Poniendo en contexto lo anterior, cabe mencionar que se ha profundizado en la fabricación de concretos con la inclusión de materiales puzolánicos para mejorar sus cualidades de durabilidad y resistencia en el medio marino (Chalee et al. 2010. Hosam, 2010.), también es frecuente el uso de agregados reciclados y puzolanas para tal fin (Juric et al. 2006, Deyu Kong et al. 2006, Younsi et al. 2011 y Berndt. 2009), sin embargo no se encuentran referentes puntuales del uso de ambos materiales como sustrato para arrecifes artificiales y durabilidad en el agua de mar.

4.3 Durabilidad de concretos ecológicos expuestos en ambientes marinos

Es claro que el requisito principal para la calidad y durabilidad del concreto en ambientes agresivos es disminuir la permeabilidad y la porosidad, aumentando su resistencia a la penetración de agentes nocivos y ataques químicos. En esta sección se estudia como un concreto diseñado con agregados reciclados y materiales cementantes adecuados, más una baja relación agua/cemento (a/c) podrían promover la durabilidad respecto a los concretos convencionales.

Investigadores como W. Chalee et. al. (Chalee, Teekavanit, Kiattikomol, Siripanichgorn, & Jaturapitakkul, 2007a), evaluaron el uso de cenizas volantes en el concreto fabricado con

áridos reciclados para mejorar su resistencia a la penetración de cloruro y productos del ataque por sulfatos y, por consiguiente, mejorar la vida útil del concreto expuesto al ambiente agresivo con proporciones adecuadas de FA y baja relación a/c. Sin embargo, este estudio no estaba enfocado en arrecifes artificiales.

Los autores concluyeron que el material puzolánico es una buena solución al problema de la durabilidad de estructuras marinas en términos de fuerza de retención, reducción de la permeabilidad y difusión de los iones cloruro. Los resultados de difracción de rayos X que obtuvieron les proporcionaron información acerca de la eficiencia de las puzolanas en el consumo de cal libre para la formación de compuestos más estables.

Uno de los puntos importantes que se puede extraer de la investigación realizada durante varios años por estos autores es que todo tipo de materiales puzolánicos son eficientes en la reducción de la permeabilidad del concreto reciclado, pero resaltan que el uso de humo de sílice es el más eficiente en este sentido. Esto se atribuyó a su finura y reactividad que condujeron a la formación de productos de la reacción puzolánica intensa dentro de los poros capilares de los agregados reciclados y como consecuencia un sistema de poros menos segmentado se produce.

Continuando con otra investigación desarrollada por los mismo investigadores alrededor de esta temática, utilizan en esta ocasión cenizas volantes para reemplazar parcialmente el cemento Portland tipo I en 0%, 15%, 25%, 35%, y 50% del peso del cemento, también variaron las relaciones a/c de estos concretos adicionados en 0,45, 0,55 y 0,65. Los resultados mostraron que el concreto fabricado con cemento Portland Tipo I presentó una mayor tasa de penetración del cloruro en comparación con el concreto que contenía cenizas volantes. La penetración de cloruro en este último concreto era relativamente bajo y disminuyó al aumentar el contenido de cenizas volantes. Esta investigación se realizó durante 4 años por W. Chalee, M. et al., (Chalee, Teekavanit, Kiattikomol, Siripanichgorn, & Jaturapitakkul, 2007b) exponiendo estos concretos adicionados al ambiente marino.

Este grupo complementan sus resultados con una investigación de mayor duración (Chalee, Ausapanit, & Jaturapitakkul, 2010), donde presentan un concreto con cenizas con 7 años de exposición a las condiciones marinas. Los resultados, en concordancia con lo anterior, mostraron que el aumento de la sustitución de cenizas volantes en el concreto redujo claramente el coeficiente de penetración del cloruro y la corrosión del acero en el concreto. En 7 años de exposición al agua de mar, los concretos que contenían entre el 25% y el 50% de cenizas volantes como una sustitución de cemento y que tenían una relación a/c de 0,65 tuvieron una resistencia equivalente o mejor en comparación con el concreto fabricado totalmente con CP y una relación a/c de 0,45.

4.4 Cenizas de carbón y agregados reciclados para la fabricación de concretos ecológicos durables.

Como parte de los objetivos de esta investigación se basan en entender la interacción de los agregados reciclados (AR) y las cenizas de carbón (CC) en la durabilidad de un mortero se expondrán en este capítulo diferentes casos donde se estudia el efecto combinado de la sustitución parcial o total de agregados naturales (AN) por Agregados reciclados (AR) y la sustitución parcial de Cemento Portland (CP) con diversas adiciones minerales y en especial con las cenizas volantes (FA). La revisión de estas experiencias servirá como base para proponer las combinaciones más relevantes en el proceso de entender su influencia en el desempeño del material. (Berndt, 2009a)(Limbachiya et al., 2011)(Corinaldesi & Moriconi, 2009a)(Maier & Durham, 2012) y (Kou & Poon, 2012).

En relación a lo anterior varios autores coinciden en que se pueden obtener propiedades satisfactorias del concreto con agregados reciclados (CR) para uso estructural dependiendo del nivel de sustitución y del tipo. Así mismo coinciden en que las adiciones artificiales más utilizadas como materiales cementantes suplementarios son las cenizas volantes (FA), la escoria de alto horno (BFS) y el humo de sílice (SF) (Berndt, 2009a); (Limbachiya et al., 2011); (Corinaldesi & Moriconi, 2009a); (Maier & Durham, 2012) y (Kou & Poon, 2012). Cabe mencionar algunos casos particulares:

M. L. Berndt (2009b), mostró que el CR (con 100% de agregado reciclado) en el que fue sustituido el 50% de cemento con BFS tuvo ligeramente una mayor resistencia a la tracción, a la compresión y la división, en comparación con el CR con 100% de cemento Portland ordinario. Del mismo modo, estos autores encontraron que la sustitución de cemento con BFS hasta 50% fué beneficiosa para las propiedades de CR y no perjudicial hasta 75% de sustitución. Por otro lado, la sustitución del cemento con FA por lo general condujo a una disminución de las propiedades mecánicas de RAC para las tasas de sustitución más elevados.

M. Limbachiya, et al. (Limbachiya et al., 2011), analizó el efecto de una sustitución parcial del cemento con FA en el CR con diferentes proporciones de agregado reciclado (30%, 50% y 100%). Sus resultados mostraron que la sustitución de 30% de cemento con FA no afectó a las propiedades mecánicas de CR al tiempo que redujo la contracción por secado, independientemente de la cantidad de AR en el concreto.

Kou y Poon (2012), obtuvieron resultados similares para el 25% de sustitución de cemento con FA. Sin embargo, con el 35% de reemplazo de FA, la resistencia a la compresión del CA se redujo significativamente con el 100% de agregado reciclado en un 34% aproximadamente a la edad de 28 días y un 18% a la edad de 90 días. Estos resultados sugirieron que para grandes volúmenes CR y cenizas volantes ($FA \geq 50\%$) había una pérdida de resistencia.

La anterior investigación resalta la tendencia de que con el 30% de agregado reciclado en el CR no se observa ningún efecto negativo importante dentro de las propiedades

mecánicas y de durabilidad, caso similar para el reemplazo del Cemento Portland con el 30% de FA. Sin embargo, se observó que la reducción en la resistencia a la penetración de carbonatación, iones cloruro y ataque sulfato en proporciones más allá del 30% para los CR. Por lo tanto, el 30% de ambas sustituciones se ha establecido como el nivel óptimo para el RCA.

En el mismo sentido, otros autores (Limbachiya et al., 2011); (Al-Dulaijan et al., 2003); Chindaprasirt, Homwuttiwong, & Sirivivatnanon, 2004; Shi & Stegemann, 2000 y Zuquan, Wei, Yunsheng, Jinyang, & Jianzhong, 2007) han señalado una reducción en la expansión de concretos y morteros adicionados con cenizas expuestos a diferentes tipos de sulfatos, esta disminución se atribuye esencialmente al bajo volumen de monosulfato y portlandita debido a la presencia de puzolanas en comparación con los concretos de cemento portland. La sustitución de 30% del cemento portland por cenizas disminuiría los aluminatos reactivos (C_3A) contenidos en los concretos con cenizas, y por tanto, menos etringita se formaría conduciendo a la mejora en la resistencia al ataque de sulfatos.

Otra conclusión que señalan es la incidencia de los AR y las CC en la durabilidad del concreto reciclado, tanto la profundidad de carbonatación y el coeficiente de carbonatación aumentan en el concreto con agregados reciclados, la relación a/c y el período de exposición. Estos resultados tienden a indicar que la combinación de cenizas volantes con los agregados reciclados puede mejorar la resistencia a largo plazo de la carbonatación (Bravo & de Brito, 2012).

Se ha reportado una relación lineal fiable entre el coeficiente de carbonatación y el tiempo de exposición, así como entre el coeficiente de carbonatación y la resistencia a la compresión; como se esperaba, a mayor resistencia a la compresión del concreto, menor fue el coeficiente de carbonatación. (Güneyisi, Özturan, & Gesoğlu, 2007)

La investigación desarrollada indica el efecto beneficioso del uso de las cenizas volantes fue evidente en la profundidad de penetración cloruro para las mezclas de concreto reciclado y fly ash, de hecho, el coeficiente de difusión ión cloruro en este caso fue de un orden de magnitud menor que en otros concretos sin ceniza.

Los investigadores reportaron resultados experimentales que apoyan la hipótesis de que la naturaleza de la superficie de los poros formados en presencia de materiales puzolánicos juegan un papel esencial que afecta el comportamiento del concreto durante la penetración de iones cloruro. En realidad, cuando el concreto contiene cenizas volantes, la unión de la matriz cementante aumenta significativamente en comparación con la del concreto hecho sin cenizas volantes.

En esa investigación también fue observada una influencia positiva de relaciones agua/cemento bajas en la resistencia contra la penetración de cloruro. El coeficiente de difusión de iones cloruro en el concreto común es más del doble con respecto a las mezclas con baja relación a/c aunque en lugar de los agregados naturales se utilizaran agregados reciclados y que estos tenían un efecto negativo sobre la permeabilidad al cloruro debido a su porosidad concluyeron que en algunos concretos con agregados

reciclados la permeabilidad del concreto era más dependiente de la calidad de la matriz de cemento que de la porosidad de los áridos.

Otro de los casos más interesantes para este estudio es el presentado por Kong et al., (2010) ya que estos investigadores desarrollan un método de triple mezcla (TM) para analizar la superficie de revestimiento de los materiales puzolánicos y mejorar la microestructura de la zona de transición intersticial (ITZ por su sigla en inglés) y las propiedades del concreto reciclado. Los investigadores demuestran a través de la observación SEM que las partículas de agregados reciclados recubiertas de puzolanas pueden consumir hidróxido de calcio (CH) acumulado en los poros y en la superficie del AR para formar la hidratación de nuevos productos, que pueden fortalecer la microestructura de la zona intersticial (ITZ) y además mejorar el comportamiento de los AR, por tanto, la resistencia y durabilidad del concreto con áridos reciclados (RAC) se mejoró con esta técnica. En la Figura 5 se exhibe este fenómeno, en la parte izquierda de la imagen se presenta una interface más porosa entre los productos hidratados del cemento portland (CP) y los agregados naturales (VA) en comparación con una interfaz más densa entre la pasta de material cementante compuesta por Fly Ash mas cemento portland (CP) con los agregados reciclados (AR) la cual se presenta a la izquierda.

El efecto se atribuyó a la naturaleza porosa de los áridos reciclados, en los cuales el proceso de premezcla permitió llenar algunos poros y grietas, dando como resultado un concreto más compacto, una zona de interface mejorada en torno a los áridos reciclados y por lo tanto una mayor resistencia en comparación con la mezcla tradicional. Sin embargo, la ITZ es débil en los concretos con agregados reciclados aún cuando el concreto esté diseñado con una baja relación a/c, porque el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aún tienden a formar cristales dentro de los poros pequeños donde el agua es fácilmente absorbida (Figura 5).

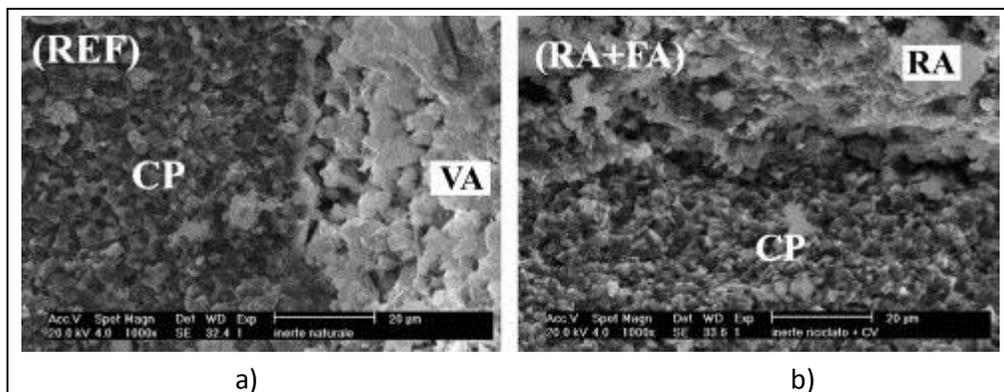


Figura 5. Imágenes SEM de las interfaces entre los agregados naturales (AN) y la pasta de cemento (CP) en el concreto REF a) y entre los áridos reciclados (AR), la pasta de cemento y los Fly Ash, b). Tomado de Corinaldesi & Moriconi, 2009.

Por su parte, los investigadores Corinaldesi & Moriconi, 2009a, estudiaron la reducción en la resistencia en los concretos causada por el 100% de reemplazo de los agregados naturales por los reciclados y la sustitución parcial del CP por cenizas volantes y humo de sílice.

Las conclusiones más importante extraídas de esta investigación muestran que la resistencia a compresión de los CR se pueden mejorar para ser igual o mayor que la del concreto de agregado natural mediante la adición de cenizas volantes o humo de sílice a la ya que la estructura de poros en el concreto reciclado se refinaba y en general el volumen de macroporos se reducía, lo que implicó beneficios en términos de prestaciones mecánicas como la resistencia a la compresión y tracción.

En conclusión general después de tener en cuenta estas experiencias se puede decir que si se diseña adecuadamente un concreto reciclado con agregados reciclados y cenizas volantes, es posible obtener un material con condiciones mecánicas y durables mejoradas en comparación al concreto convencional.

4.5 Área de estudio

El Golfo de Morrosquillo está localizado a los 9°22"-9°45" N y 75°33"- 75°55" W (Figura 35); se encuentra en jurisdicción de los departamentos de Córdoba y Sucre; ocupa un área de aproximadamente 1 000 km², con profundidades entre 0m y 55m, y una plataforma de 70km de máxima extensión en la parte más ancha (CIOH 2001). El Golfo hacia la zona central está constituido por extensa llanura costera que limita al norte y al sur, con terrazas coralinas y pastos marinos; en el extremo suroeste se encuentra la bahía de Cispatá, antiguo delta del río Sinú, un sistema estuarino de gran influencia en el medio marino, en cuanto a los aportes fluviales y sus efectos en la salinidad superficial en la época invernal. Se distingue una época seca de diciembre hasta abril, y una húmeda de mayo a noviembre, con una reducción de precipitaciones entre junio y julio (verano). (Flórez, 2003).

La morfología del área de estudio es de pendiente baja, el 80% del lecho marino está cubierto por material calcáreo detrítico, procedente de la destrucción de 15 vastas zonas arrecifales, aunque su carácter orgánico disminuye hacia la costa por la influencia de aportes continentales principalmente del río Sinú. La temperatura del agua superficial oscila entre 26°C y 32°C, y la salinidad entre 24 y 35 (Molina et al. 1994, Delgadillo et al. 2004). La distribución horizontal de los sedimentos sigue los efectos de difracción y refracción de las olas versus la costa, lo que permite la deposición del material arenoso en la zona litoral, tanto que las partículas lodosas son transportadas y posteriormente depositadas en la plataforma (Flórez, 2003)

Los arrecifes coralinos ubicados en el norte, constituyen el principal ecosistema marino presente en el Golfo de Morrosquillo, Se cree que en el flanco sur del Golfo de Morrosquillo y como producto de la mayor turbidez y sedimentación, el crecimiento madreporario se presenta a manera de parches y/o cabezas sobre substratos arenosos (Ramírez et al. 1992). Se ha podido determinar, que los principales factores de deterioro

que afectan las poblaciones de coral es la competencia por sustrato que pueden presentar algunas especies de esponjas y algas marinas. (Matero Lopez, 2000) y (Óscar Delgadillo, 2004).

El desarrollo turístico de esta zona, acompañado de la fabricación de viviendas, espolones, muelles y rellenos con base en corales, evidencia un problema serio en detrimento de los arrecifes coralinos del Golfo de Morrosquillo y áreas insulares cercanas. Igualmente acompañado del turismo surgen algunas prácticas nocivas de pesca, buceo deportivo y las mismas anclas de las embarcaciones son agentes de deterioro coralino. (C. C. Bedoya, 2014)

5. Conclusiones del estado del arte y el marco teórico

Se sabe que el concreto es el material por excelencia para fabricar arrecifes artificiales, sin embargo se conoce poco de cómo los materiales de sustrato utilizado para la construcción de arrecifes artificiales puede influir en el desarrollo del hábitat de formación de organismos colonizadores.

Un concreto o mortero se clasifica como ecológico si en uno o más de sus componentes se utilizan residuos que minimicen la liberación de CO₂ liberado en el proceso de fabricación del concreto.

Las dosificaciones adecuadas de uso de los agregados reciclados se encuentran entre 30 % y 100% en reemplazo de los agregados naturales. Las proporciones de ceniza se encuentran entre 15 y 30% como las adiciones más conservadoras junto con relaciones agua/ cemento bajas.

Para entender la incidencia de los AR y las CC sobre la durabilidad del mortero ecológico y además teniendo en cuenta las condiciones de uso de este material, se deben estudiar variables como los cambios microestructurales en las muestras, porosidad, establecimiento coralino y variaciones respecto a la resistencia como un factor de calidad y verificación del mortero.

6. Pregunta de investigación

De la revisión del estado del arte y el marco teórico surgen las siguientes inquietudes:

- Un factor importante para el éxito en la implementación de los AA es el material de fabricación, el concreto es el más aceptado por sus condiciones físicas y de manejabilidad (A. Kheawwongjan, 2012), el hidróxido de calcio liberado por el cemento es químicamente atractivo para el establecimiento coralino (Burt et al, 2009), pero no se encuentran referencias científicas concretas donde se discuta la incidencia de materiales alternativos cementantes como las cenizas de carbón y el uso de agregados reciclados en función de la durabilidad para la construcción de Arrecifes Artificiales.

Alcance de la investigación: Es posible fabricar un mortero que por su composición se clasifique como ecológico, física y químicamente estable al medio ambiente marino y que sirva como material para la formación de módulos de arrecifes artificiales.

7. Materiales y Métodos

En este capítulo se presenta la metodología general de investigación experimental, la cual se divide en cuatro etapas asociadas con diferentes actividades y finalidades para alcanzar los objetivos propuestos. En el desarrollo de este capítulo se presenta el detalle de cada una de las actividades realizadas: dosificaciones, preparación de muestras, montajes y equipos utilizados.

En general muchas de las normas se tomaron como base para realizar el proceso, sin embargo y teniendo en cuenta que los materiales no son convencionales, se presentaron variaciones como se explicará en cada sección.

A partir de la información recopilada en el estado del arte, el desarrollo experimental se dividió en cuatro etapas consecutivas. Con los resultados obtenidos en cada etapa se alimentó la siguiente, buscando afinar los parámetros a estudiar. En la Tabla 1 se presenta la síntesis de la metodología seguida.

Tabla 1. Síntesis de la metodología utilizada para la evaluación del efecto de los AR y las CC en la durabilidad de un mortero ecológico para su aplicación en Arrecifes Artificiales.

Etapa	Actividad	Finalidad
Etapa 1: Caracterización de Materias primas	Caracterización de los agregados Caracterización de las cenizas de carbón	Identificar características de los materiales usados
Etapa 2: Evaluación de las sustituciones a través de propiedades mecánicas.	Fabricación de morteros sustituidos con CC	Definición de porcentaje de sustitución de cemento por ceniza
	Fabricación de morteros sustituidos con CC y AR	Definición de porcentaje de sustitución de agregado natural por agregado reciclado
Etapa 3: Evaluación de durabilidad en laboratorio	Fabricación de barras para la expansión por sulfatos	Evaluar el deterioro del mortero en condiciones agresivas a escala laboratorio.
Etapa 4: Evaluación de las características de los morteros expuestos al medio marino.	Cambios en el aspecto, porosidad, pH, colonización de organismos, cambios en la ITZ, en la lixiviación de Ca, en la resistencia mecánica, en el biodeterioro y en la colonización de los cilindros	Se analizan los principales cambios externos e internos hallados en las muestras los cuales afectan su microestructura y comportamiento, para correlacionar y discutir los fenómenos presentados.

7.1 Materiales

Para la realización de esta investigación se utilizaron los siguientes materiales:

- **Cemento (CP):** Se utilizó cemento Portland gris tipo I, procedente de la cementera Argos, ya que este puede ser utilizado en la producción de elementos prefabricados de pequeño y mediano formato, además desarrolla las resistencias requeridas tanto en edades tempranas como en edades finales, ofrece tiempos de fraguado controlados que facilitan el manejo y colocación de las mezclas sin afectar los tiempos de manejo y desarrollo de resistencias.
- **Cenizas de carbón (CC):** Se utilizó cenizas de carbón procedentes suministradas por la empresa Papelsa de Medellín, Colombia.
- **Agregados Naturales (AN):** Los agregados naturales fueron suministrados por la cantera Santa Rita
- **Agregados Reciclados (AR):** Los agregados reciclados utilizados fueron suministrados por la empresa Indural S.A de Medellín – Colombia, quienes seleccionan los escombros de demolición de diferentes edificios y construcciones de la ciudad, luego son sometidos al proceso de trituración en diferentes etapas, estos agregados también se clasificaron según el Método de ensayo por tamizado de los agregados finos y gruesos
- **Arena estandarizada (AE):** Los agregados estandarizados cumplieron con la norma ASTM.

7.2 Métodos

7.2.1 Caracterización de los agregados

- **Distribución granulométrica:** Se realizó caracterización física granulométrica de acuerdo a la norma ASTM D136:2005 para determinar de la distribución de los tamaños de las partículas que componen los agregados finos y gruesos tanto de los AN como de los AN, a través de un proceso de tamizado.
- **Absorción:** La absorción tanto para los AN como para los AR fué evaluada para cada tamaño de partícula y posteriormente para cada combinación. Se siguieron los métodos descritos por la norma ASTM C 128 -12.

- **Impurezas orgánicas:** Se utilizó la norma ASTM C 40 - 04 para seguir los procedimientos de determinación aproximada de impurezas orgánicas perjudiciales para el agregado fino usado en morteros

7.2.2 Caracterización de la ceniza

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** El equipo utilizado fue un SEM JEOL JSM 5910LV con detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 15 KV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm. Las muestras se sometieron a alto vacío y se recubrieron con una capa de 8 nm de oro para mejorar su conductividad eléctrica. Este equipo pertenece al Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia – Medellín.
- **Distribución de tamaño de partícula (DTP):** Para medir la distribución de tamaños de partícula de las cenizas se usó un equipo de rayo láser, marca Mastersizer y Zetasizer de Malvern Instruments del laboratorio de I+D de Cementos Argos en la ciudad de Medellín.
- **Fluorescencia de rayos X (FRX):** Se utilizó un equipo de FRX marca PHILIPS, modelo PW 2400 con tubo de 3kW portátil marca Bruker. Los ensayos se realizaron en los laboratorios de SUMICOL- CORONA.
- **Difracción de rayos-X (DRX):** El estudio de la composición mineralógica se realizó en el equipo de referencia PANalytical X'Pert PRO MPD, con un intervalo 2θ entre 2° y 70° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 30 s. Dicho equipo se encuentra en el laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia- Medellín

7.2.3 Caracterización mecánica

Las pruebas de compresión se realizaran de acuerdo con la norma ASTM C 109 y se llevaron a cabo tanto para los morteros con CC, CP y AE como para los morteros con CC, CP, AN y AR, después de alcanzar la edad de curado se fallaron a compresión 3 muestras de cada composición de acuerdo con la norma. Se fabricaron morteros en diferentes etapas para evaluar cada aspecto de la mezcla, así:

Morteros de ceniza de carbón, cemento portland y arena estandarizada.

Se fabricaron cubos de 50*50 mm para evaluar la incidencia de diferentes porcentajes de CC en la resistencia a compresión. El CP se homogenizó previamente con la CC de manera manual y en porcentajes de reemplazo de 10, 20 y 30%. Luego se realizaron pruebas de fluidez para hallar la demanda de agua según la norma ASTM C 1437 cumpliendo con el flujo promedio de 110 ± 5 . Posteriormente se amasaron y compactaron mecánicamente las mezclas con diferentes porcentajes de CC y CP con la AE. Por último se desmoldaron los cubos y se trasladaron a un cuarto húmedo donde se curaron con una humedad relativa del 96% y una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Con estos morteros se evaluó la incidencia en la resistencia a compresión de las mezclas elaboradas con CC y CP fallándolas a edades de 3, 7 y 28 días, se utilizó AE para evaluar solo el comportamiento del material cementante y escoger la mejor relación entre cantidad reemplazada de CC vs su resistencia. El mortero control se preparó conservando una relación de 1:2,75 (CP: AE). Se variaron las relaciones agua/material cementante de acuerdo a cada porcentaje de CC para alcanzar la misma fluidez en todas las mezclas.

Tabla 2. Proporciones de mezclas para mortero con CC, CP y AE.
Relación material cementante: agregado estandarizado de 1: 2,75.

Mezcla material cementante	Cemento portland (CP)	Ceniza de Carbón (CC)	TOTAL
MC	100%	0	100%
10% CC	10%	90%	100%
20% CC	20%	80%	100%
30% CC	30%	70%	100%

Morteros fabricados con ceniza y agregados reciclados

Se siguieron los mismos procedimientos y normas descritas anteriormente para la fabricación de morteros con CC, CP y AE, pero para este ensayo se variaron los porcentajes de AR en 30% (70%AN), 50% (50% AN), 70% (30%AN) y 100% AR (0% AN).

La relación para el material cementante fue de 30/70 (CC/CP) ya que esta muestra que presentó mejor relación cantidad de ceniza vs resistencia como se verá en el capítulo de resultados. Esta relación se mantuvo constante para todas las muestras, de modo que los morteros se fabricaron con la misma dosificación de 1:2,75 (material cementante/agregados). La muestra control seleccionada para la fabricación de estos morteros fué la constituida por 0% AR (100% AN) y material cementante con relación 30/70 (CC/CP).

Tras la inclusión de AR en las mezclas y teniendo en cuenta que este tipo de agregado es más poroso y absorbe mayor cantidad de agua en comparación a los convencionales, se tuvo en cuenta la absorción de los agregados para alcanzar la fluidez promedio de 110 ± 5 exigido por la norma, para este mismo fin también se manejó la misma relación agua: material cementante para asegurar la misma cantidad de agua en el sistema al variaran las combinaciones y así entender la influencia de los porcentajes de AR en la resistencia a compresión.

Tabla 3. Proporciones de mezclas para mortero con material CC, CP, AR y AN.
Relación material cementante: agregado de 1: 2,75.

Proporciones de la mezcla (kg/m^3)			
Mezcla	Material cementante	Agregado Natural	Agregado reciclado
MC	1	2,75	-
30% AR	1	1,925	0,825
50% AR	1	1,375	1,375
100% AR	1	-	2,75

7.2 Durabilidad en sulfatos

Para obtener las barras de durabilidad que se expusieron al ensayo de ataque por sulfatos hecho en laboratorio, se tuvieron en cuenta las mismas especificaciones y resultados obtenidos en la evaluación de morteros fabricados con CC, CP, Ar y AN.

Las barras se fabricaron en un molde metálico de 25 mm * 25 mm * 285 mm obteniendo barras con las mismas dimensiones para evaluar el cambio longitudinal de éstas después de sumergidas en una solución de sulfato de magnesio (MgSO_4) con una concentración del 5%, de acuerdo con la norma ASTM C 1012.

Aunque la norma habla de sumergir las barras cuando hayan alcanzado los 20 ± 1 MPa, en esta investigación se sumergieron después de 28 días de haberlas sometido a curado normal, porque a esta edad los morteros ya habían superado dicha resistencia. El cambio longitudinal se midió durante 15 semanas de exposición en escala laboratorio, la solución se cambió mensualmente y durante los intervalos de tiempo se controló el pH para mantenerlo entre 6 y 7 unidades.

El sulfato de magnesio es considerado como el más agresivo para los productos de hidratación del concreto (Ganjian & Sadeghi, 2005). Por lo tanto se eligió trabajar con este sulfato para acelerar las reacciones que se presentarían al atacar las muestras, y posteriormente analizar un escenario crítico para el desempeño del material propuesto.

7.3 Características de los morteros expuestos al medio marino

El desarrollo de esta parte de la experimentación se realizó para conocer el comportamiento de las diferentes mezclas expuestas al medio marino, para esto se propuso un módulo experimental de arrecife artificial que permitiera el estudio del material en estas condiciones a través del tiempo.

7.3.1 Montaje

Después de revisar los resultados experimentales del comportamiento de las mezclas realizadas con CC, CP, AR y CC, se procedió a la fabricación de cilindros para evaluar y observar el comportamiento de los morteros en el medio marino. Las composiciones y resultados seleccionados para el montaje de este módulo se especifican en el capítulo de resultados.

Los morteros se fabricaron siguiendo varios procesos descritos por la norma ASTM C 31 que hace referencia a la confección de cilindros, luego de su fabricación en laboratorio y curado por 28 días en una temperatura controlada se empacaron y transportaron hasta el lugar de inmersión ubicado en el Golfo de Morrosquillo, Sucre.

El diseño de este módulo se fabricó exclusivamente para evaluar el comportamiento de los morteros en condiciones reales en el medio marino, estaba constituido por una base circular de 10 cm de altura, la implementación de esta base se hizo con el fin de proveer estabilidad a los morteros independientemente de la topografía del fondo. Ésta se articulaba en 4 secciones que contenían guías de incrustación circulares correspondientes a los diámetros de los cilindros, con una profundidad de 5 cm para que estos se mantuvieran estables y no entraran en contacto con el lecho marino y así exponer la mayor cantidad de área susceptible a la colonización (

Figura 6).

Para cada cilindro se dejó embebido un tubo de pvc durante su fabricación, que permitiera el agarre de la muestra desde este punto al momento de extraerla para su monitoreo, y evitar el contacto con el área colonizada para evaluar la mayor cantidad de información posible.

La formaleta se fabricó en madera y se vació cada sección con la misma mezcla con la que se confeccionaron los cilindros que quedarían articulados finalmente, y así evitar ruidos en la evaluación del material.

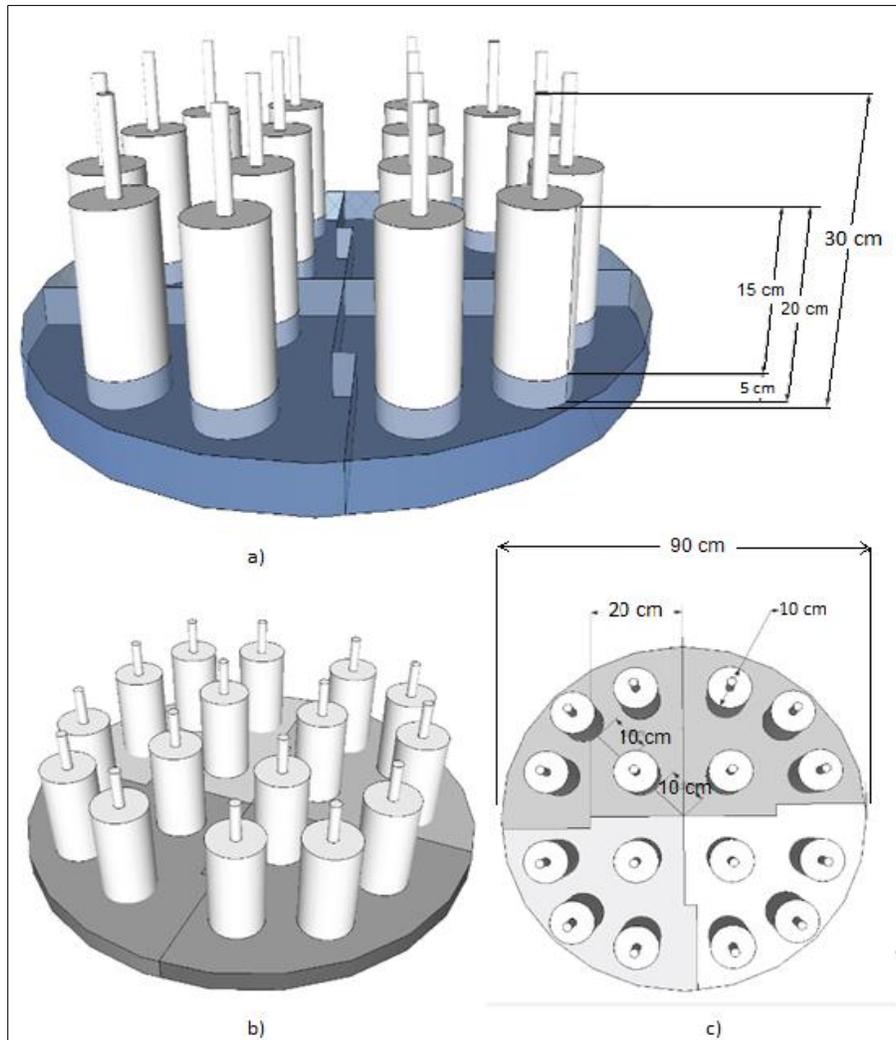


Figura 6. Estructuras artificiales. a) Disposición de cada tratamiento; b) Medidas de cada cilindro; c) Medidas del diámetro del arrecife artificial.



Figura 7. Formaleta en madera para la fabricación de soporte circular

Para mejorar la distribución granulométrica y que se inscribiera dentro del rango permitido, se hizo reducción de tamaño usando un molino de bolas y con esto se realizó una nueva clasificación, obteniendo el tamaño de partícula requerido para la granulometría establecida y posteriormente incorporarla en las mezclas. Ambos tipos de agregados y proporciones de mezcla cuentan con la misma distribución homogénea. (Figura 9).

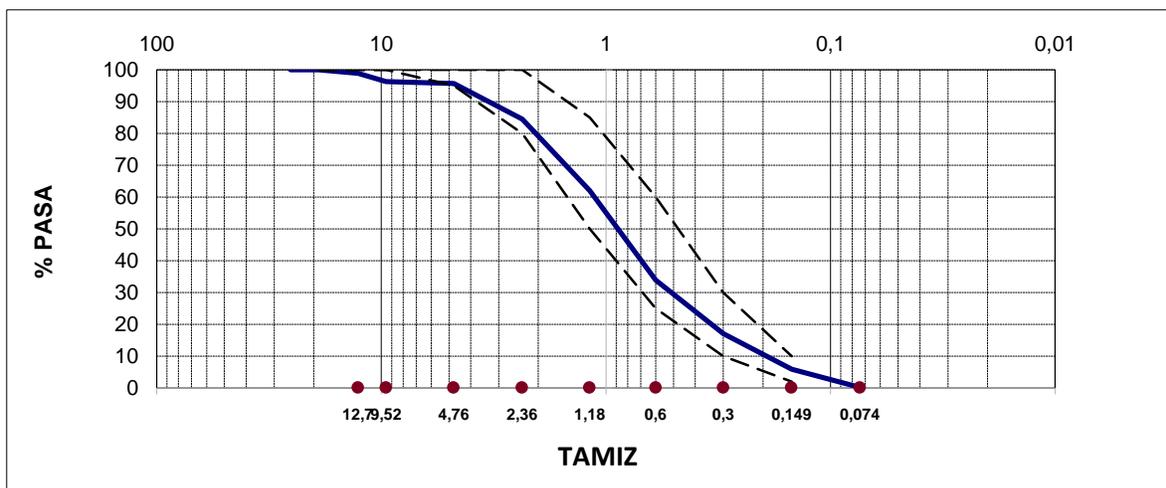


Figura 9. Caracterización final. Corrección granulométrica para AR y AN representada con la curva azul.

8.1.2 Absorción

Se tomó el valor total absorbido por cada tamaño de grano en el porcentaje que le corresponde dentro de la curva granulométrica, con los valores individuales para cada tipo y tamaño de agregado se procede a realizar una corrección aritmética para cada combinación y así obtener un valor más ajustado de la absorción.

Se observa que a mayor porcentaje de Agregado Reciclado (AR) en la mezcla mayor es la absorción en comparación con las mezclas que contienen mayores cantidades de reemplazo de Agregados Naturales (AN), (Tabla 4).

Tabla 4. Absorción de los Agregados Naturales y Reciclados y sus combinaciones.

Malla	% Retenido	% absorción		100% AR 0% AN	70% AR 30% AN	50% AR 50% AN	30% AR 70% AN	0% AN 100% AN
		AR	AN					
No 4	0,6	2,9	2,4	1,69	1,60	1,55	1,49	1,40
No 8	11,7	6	3,7	70,01	61,96	56,59	51,23	43,17
No 16	23,3	5	5,2	116,69	118,09	119,02	119,95	121,35
No 30	29,2	7,5	7,1	218,79	215,29	212,95	210,62	207,12
No 50	17,5	9,1	7,6	159,28	151,40	146,15	140,90	133,02
No 100	11,7	8,5	7,9	99,18	97,08	95,68	94,28	92,18
No 200	5,8	8,6	9,5	50,18	51,75	52,80	53,85	55,43
Fondo	0,2	16,3	11,2	3,80	3,45	3,21	2,97	2,61
TOTAL	100,00			7,20	7,01	6,88	6,75	6,56

8.1.3 Contenido de materia orgánica

En la Figura 10 a y b se observa el color estándar de referencia respecto al color arrojado por la muestra correspondientemente, después de realizar el ensayo de contenido de materia orgánica según la norma ASTM C 40. Este ensayo no produce valores numéricos ya que se realiza una comparación entre el color estándar de referencia y el color arrojado por la muestra después de aplicar la norma.

El color del líquido sobrenadante fué más claro que el de la solución de color estándar de referencia, por lo tanto se considera que los AR sometidos a este ensayo no contienen compuestos orgánicos perjudiciales para la preparación de morteros.

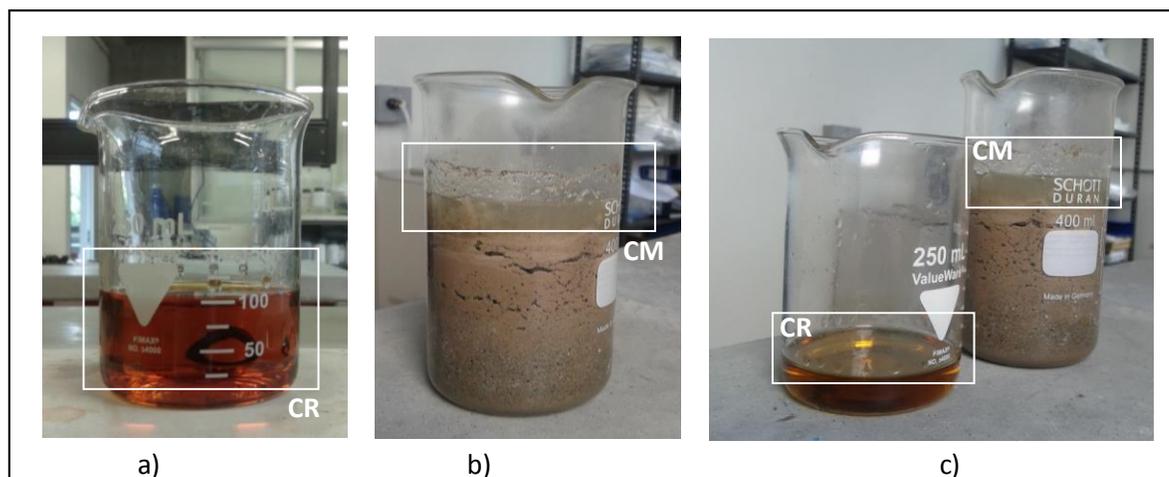


Figura 10. Ensayo contenido de materia orgánica.

8.2 Caracterización de las cenizas

8.2.1 Caracterización física

La morfología de las cenizas se identificó en primer lugar a través de estéreo microscopio, con las imágenes obtenidas se distinguieron colores grises, negros, blancos y diferentes tamaños de partícula de las CC, la presencia de cantidades mayores al 10 % inciden en la baja reactividad que puedan presentar las cenizas de carbón con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producto de la hidratación del cemento portland (Figura 11).

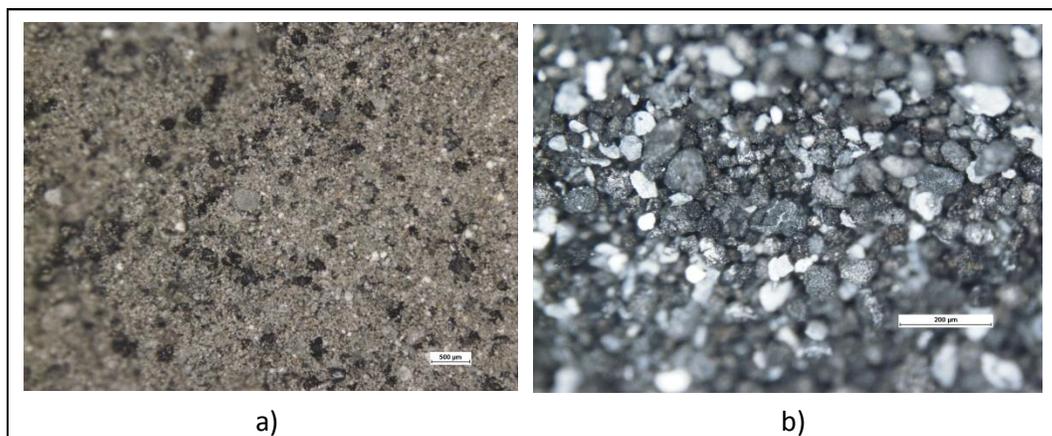


Figura 11. Imagen de las CC en estéreo microscopio a). Ceniza retenida en la malla 200, b).

Se continuó con la observación de imágenes SEM a mayores aumentos, donde se identificó a mayor resolución la morfología de las partículas. En general, se observó una amplia distribución de tamaños, estas diferencias se atribuyen a los distintos procesos de formación que sufre la ceniza, lo cual es influenciado por la eficiencia de los molinos de carbón, su fuente de procedencia y operación del horno. (Figura 12 a). También se observó la presencia de carbón inquemado resaltado en la imagen con un círculo blanco, como ya se dijo, este tipo de componentes puede ser perjudicial para las mezclas ya que no reaccionan y por sus características porosas concentrarían esfuerzos en la pasta final (Figura 12 b).

La muestra presentó una gran cantidad de partículas en forma esféricas y porosas que contienen más partículas aglomeradas en su interior conocidas como xenosferas de ceniza, (Figura 12 c), formas más redondeadas se presentan en partículas de $10\mu\text{m}$ (Figura 12 d).

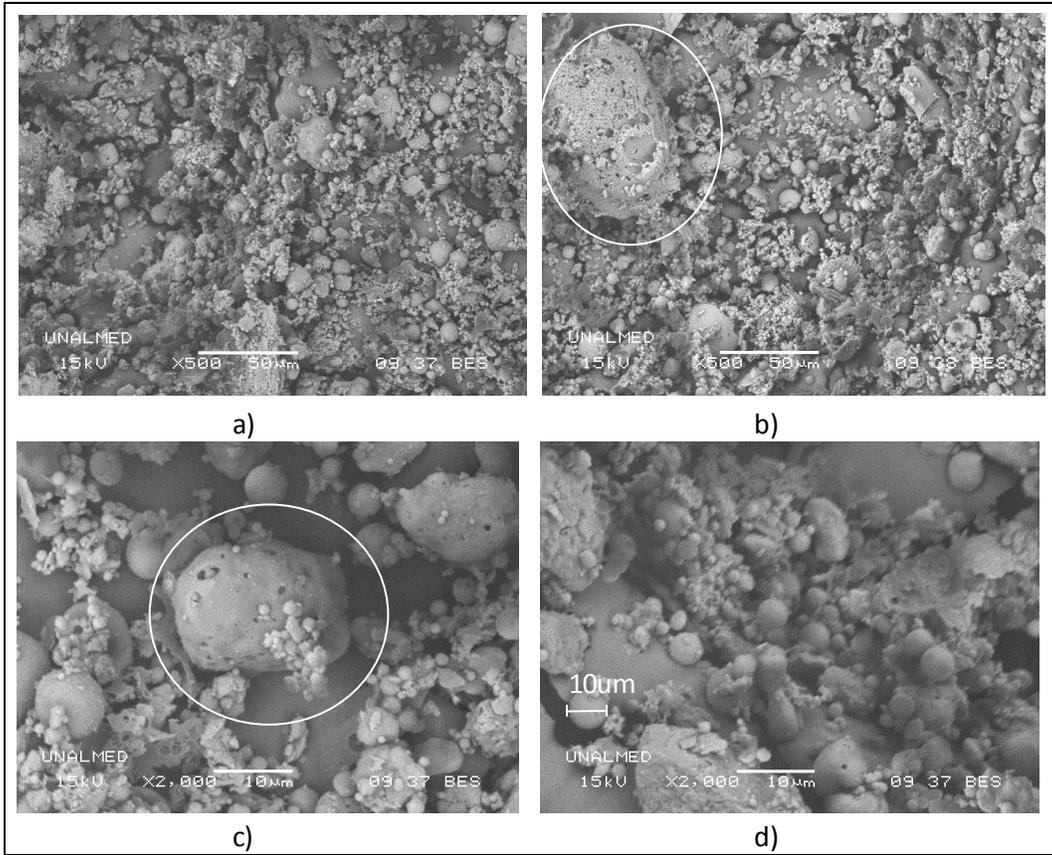


Figura 12. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Respecto a la distribución granulométrica, la muestra de CC presentó un 10% de su peso distribuido en partículas de tamaño inferior a $12\mu\text{m}$ y 60% de su tamaño distribuido en partículas entre 56 y $61\mu\text{m}$. lo que ubica a esta ceniza con una distribución de tamaño de partícula similar a la del cemento portland, con lo cual se puede lograr una buena reactividad (Figura 13).

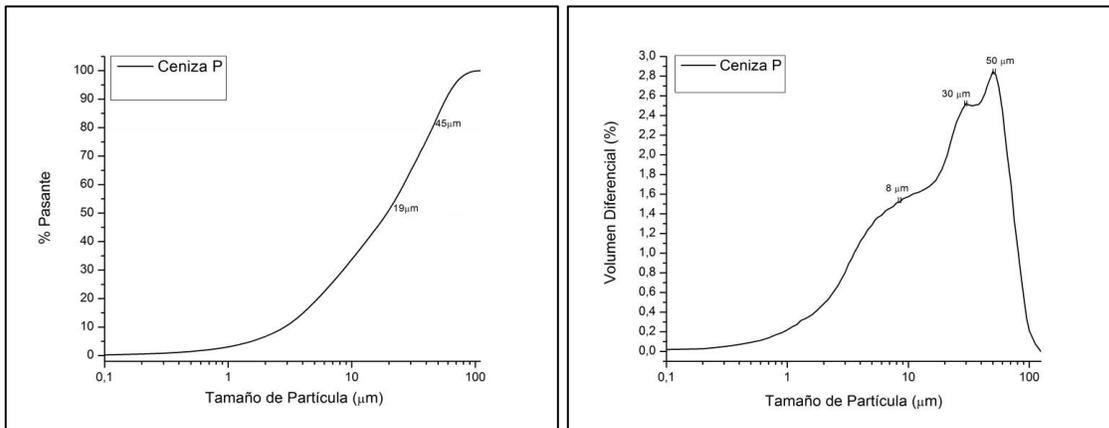


Figura 13. Distribución de tamaño de partícula (DTP)

8.2.2 Caracterización Química

De acuerdo con los resultados de la composición química realizada a través de FRX se encontró que la ceniza evaluada presenta una composición acorde a su fuente de origen del carbón sílico aluminoso (Tabla 5).

Tabla 5. Análisis químico por FRX de cenizas.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CuO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	ZnO	PPI de 110°C a 1000°C
CC	40,5	28,3	2,24	5,97	1,52	5,91	1,20	1,23	0,04	1,03	0,03	0,60	0,68	0,02	10,77

Los componentes de mayor presencia en la muestra son SiO₂ y Al₂O₃ con un porcentaje de 70% aproximadamente, por lo tanto se clasifica como una ceniza sílico aluminosa tipo F de acuerdo con la ASTM 618.

La relación SiO₂/Al₂O₃ en masa es de 1,43, esto indica que presenta alrededor de 43% más de sílice que de alúmina, éstos son los componentes de mayor importancia para mejorar el desempeño de los morteros que se fabricarán ya que son directamente los responsables de generar silicatos de calcio hidratados a partir de la reacción con los productos de hidratación del cemento como el Ca(OH)₂. Estos silicatos de calcio hidratados producto de la reacción puzolánica de la ceniza son los que mejoran el desempeño mecánico de la pasta de cemento.

Debido a su composición es posible que presenten propiedades puzolánicas, esto indica que tendrán posibilidad de reaccionar con el hidróxido de calcio presente en el cemento portland.

La fracción de carbón inquemado está representada en los valores de pérdida por ignición con un porcentaje de 10,77%, el cual está ligeramente por encima del límite establecido por la norma, esto está acorde con lo observado en el estereomicroscopio y en el SEM.

8.2.3 Composición mineralógica

En la Figura 14 se observaron las fases cristalinas (como el cuarzo) y de baja cristalinidad (como la mullita), la curva se eleva justo entre las posiciones de 2θ en 15° y 40° donde se halla el pico característico de cuarzo en la posición 2θ alrededor de 26,5° cercano a otros componentes de baja amorficidad como la mullita.

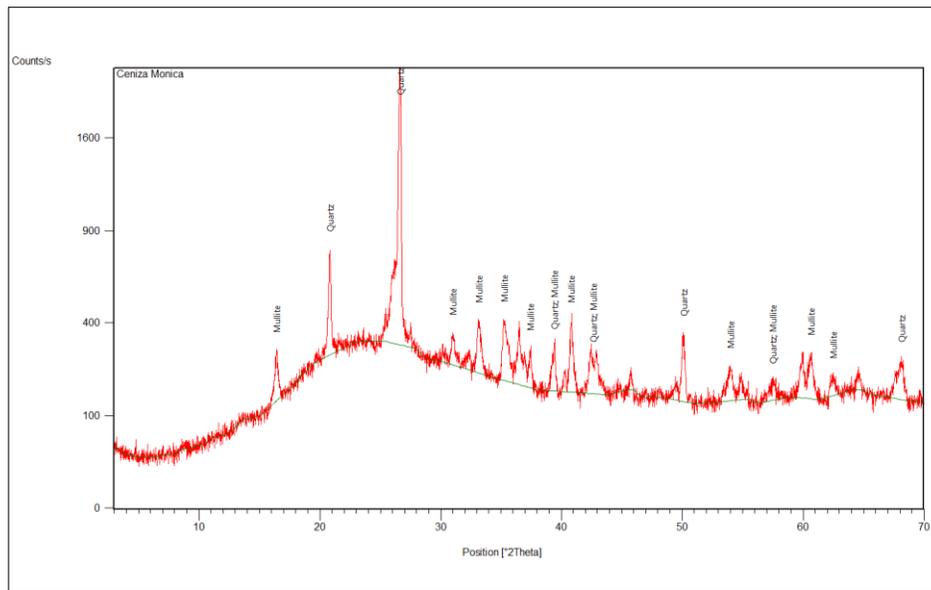


Figura 14. Difracción de rayos-X (DRX). Fases cristalinas de Cuarzo y Mullita.

Las fases cristalinas pueden presentar baja reactividad y estas se identifican a través de los picos intensos en el difractograma. La literatura reporta en los DRX de cenizas volantes que la presencia de mullita se da cuando los contenidos de cal son muy bajos o se encuentran alrededor del 10% (Salazar, 2004), (Arias, 2013) y (Soria & Galvache, 1982) lo cual es acorde con los resultados obtenidos anteriormente y valida su clasificación como una ceniza tipo F. Se observa también la presencia de un halo característico de materiales amorfos de alta reactividad entre 18^a y 32^a indicativo en la ceniza de que presenta características puzolánicas.

8.3 Resistencia mecánica en cubos de ceniza

8.3.1 Fluidez

Para hallar la relación a/mc de las mezclas con diferentes porcentajes de ceniza se procedió a realizar el ensayo de fluidez para cada porcentaje de adición según los procedimientos de la norma ASTM C 1437. Se observó que a mayor cantidad de adición en la mezcla mayor es el requerimiento de agua para alcanzar la fluidez de acuerdo con la norma. En este ensayo se evidenció que las cenizas absorben más agua debido a su morfología y superficie específica. La muestra control en este ensayo fué el fabricado con CP y AE. Las combinaciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de fluidez de la mezcla con ceniza.

Muestra	Rel a/c	Flujo Promedio
MC	0,56	107,53
10% CC + 90% CP	0,58	107,60
20% CC + 80% CP	0,59	108,93
30% CC + 70% CP	0,6	105,34

8.3.2 Resistencia mecánica

En la Figura 15 y en la Tabla 7, se observa la incidencia de diferentes porcentajes de ceniza en la resistencia a compresión a edades de 3, 7 y 28 días. A edades tempranas, tanto de 3 como 7 días, el reemplazo de ceniza tiende a disminuir la resistencia de las muestras en relación con el mayor porcentaje incluido.

Esta tendencia cambia a la edad de 28 días, las muestras con reemplazos de 10% y 30% de ceniza aumentan con valores de 21.9 y 21.7 MPa, mientras que la de 20% presenta un valor de 24.08 MPa similar a la muestra control con un valor de 24.05. Esto es debido a que la actividad puzolánica de la ceniza es tardía, empieza a los 14 días aproximadamente como lo han mostrado (Fernandez et al., 1995; María Criado, 2007). La muestra control es el referente de comparación constituida solo por CP a diferencia de las otras muestras.

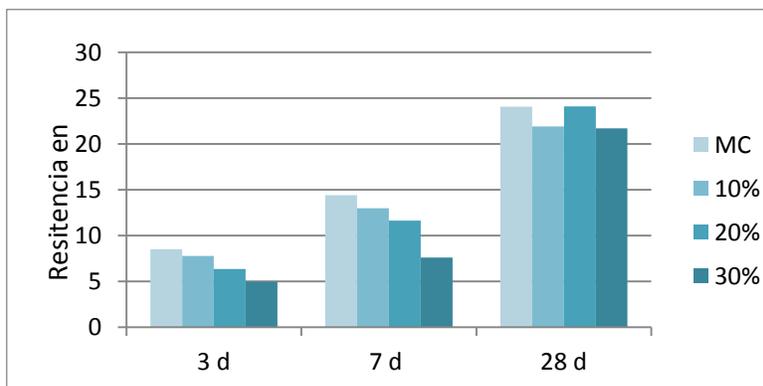


Figura 15. Resistencia a compresión de morteros fabricados con CC y CP

Resistencia en MPa			
CC	3 d	7 d	28 d
MC	8,51	14,41	24,05
10%	7,77	13,00	21,9
20%	6,37	11,63	24,08
30%	4,96	7,62	21,71

Tabla 7. Resistencia a compresión de morteros fabricados con CC Y P

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta investigación es usar la mayor cantidad posible de materiales alternativos como la ceniza en vías del desarrollo de un mortero ecológico que use la mayor cantidad de productos alternativos, se eligió usar el 30% de CC en reemplazo del CP, ya que el mortero fabricado con esta proporción presentó una buena resistencia, mayor a 21 MPa.

8.4 Resistencia mecánica en cubos de ceniza y agregados reciclados

8.4.1 Fluidez para fabricación de morteros

Para hallar la relación a/mc de las mezclas con el 30% de ceniza y las diferentes combinaciones de AR y AN se procedió a realizar el ensayo de fluidez para cada mezcla. Se observa en la Tabla 8 que los flujos están dentro del rango establecido por la norma con $110 \pm 5\%$.

Tabla 8. Fluidez para el vaciado de morteros.

Relación mc : Agregado 1 : 2,75	Rel. a/mc	Absorción Agregados	Fluidez
(30% CC+70% CP) : (100% AN)	0,53	6,56	104,7
(30% CC+70% CP) : (30%AR + 70% AN)	0,53	6,75	104,9
(30% CC+70% CP) : (50%AR + 50% AN)	0,53	6,88	105,7
(30% CC+70% CP) : (70%AR + 30% AN)	0,53	7,01	104,7
(30% CC+70% CP) : (100%AR)	0,53	7,2	109,9

8.4.1 Resistencia mecánica

A edad inicial de 3 días, el comportamiento de la mezcla con 100% AR se destaca respecto al desempeño de las otras mezclas con un valor de 5.56 MPa y una desviación estándar de 0.41, se aproxima a este valor a el de la muestra control con 4.98 MPa y una desviación estándar de 0.34.

Las muestras con 70%Ar y 30% Ar presentan valores similares de 5.21 MPa y 5.11 MPa teniendo en cuenta la desviación estándar de 0.22 y 0.31 para cada caso. La muestra con 50% Ar presenta un valor menor de 4.86 MPa respecto a todas las muestras evaluadas. En general todas las muestras con AR presentan valores de resistencia iguales o mayores a MC (Figura 16 y Tabla 9).

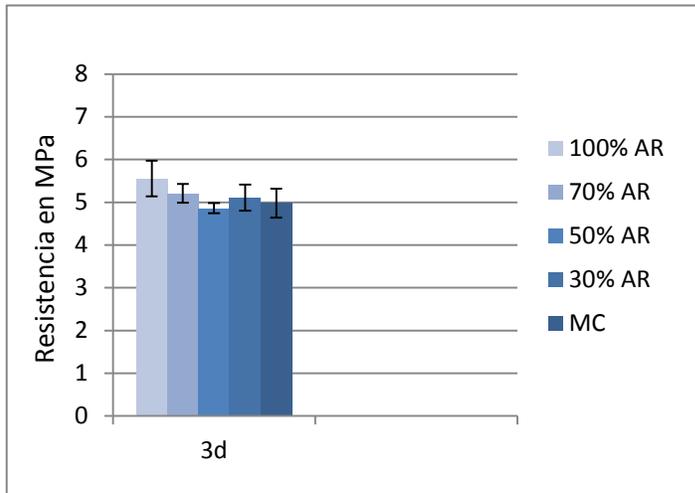


Figura 16. Resistencia a compresión, 3 Días

Resistencia en MPa			
Mezclas	3d	Prom.	desv
100% Ar	5,18	5,56	0,41
	6		
	5,49		
70% Ar	5	5,21	0,22
	5,44		
	5,19		
50% Ar	4,84	4,86	0,12
	4,99		
	4,76		
30% Ar	4,99	5,11	0,31
	5,46		
	4,88		
MC	4,62	4,98	0,34
	5,02		
	5,3		

Tabla 9. Resistencia a compresión, 3 Días

A los 7 días, se observó un comportamiento similar al presentado a los tres días, la muestra que presentó mayor resistencia fue la de 100% AR con 10,38 MPa con una desviación estándar de 0,34 respecto a la muestra control sin la inclusión de AR con un valor de 8,99 MPa. Las muestras que se encuentran dentro de este intervalo a saber 70% y 30 % presentan 9,57 MPa y 9,47MPa valores similares teniendo en cuenta la desviación estándar de 0,27 y 0,12 respectivamente. La muestra con 50% AR presenta un valor prácticamente igual al de la MC teniendo en cuenta las desviaciones estándar presentadas (Figura 17 y Tabla 10).

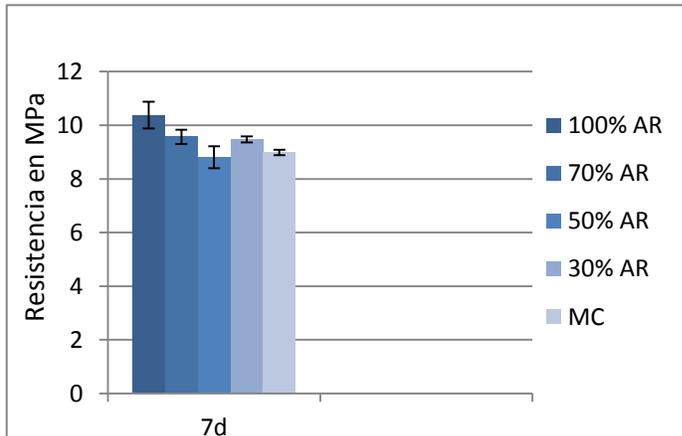


Figura 17. Resistencia a compresión, 7 Días.

Resistencia en MPa			
Mezclas	7d	Prom.	desv
100% Ar	10,1	10,38	0,34
	10,28		
	10,75		
70% Ar	9,7	9,57	0,27
	9,75		
	9,26		
50% Ar	9,13	8,81	0,41
	8,34		
	8,95		
30% Ar	9,34	9,47	0,12
	9,56		
	9,51		
MC	8,88	8,99	0,11
	9,09		
	8,99		

Tabla 10. Resistencia a compresión, 7 Días

A la edad de 28 días, se observa un ligero cambio en las tendencias presentadas en edades iniciales de 3 y 7 días, ya que la muestra con 50 % de AR aumenta en comparación a las demás con un valor de 21, 40 MPa, se aprecia una situación similar para el caso de la muestra con 70% AR con un valor de 20,2 MPa, para la muestra de 100 % AR un valor de 21,35 MPa yy para la muestra con 30 % AR presenta un valor de 19,6 MPa .En general, se observó la misma tendencia de aumento de resistencia en presencia de AR (Figura 18 y Tabla 11).

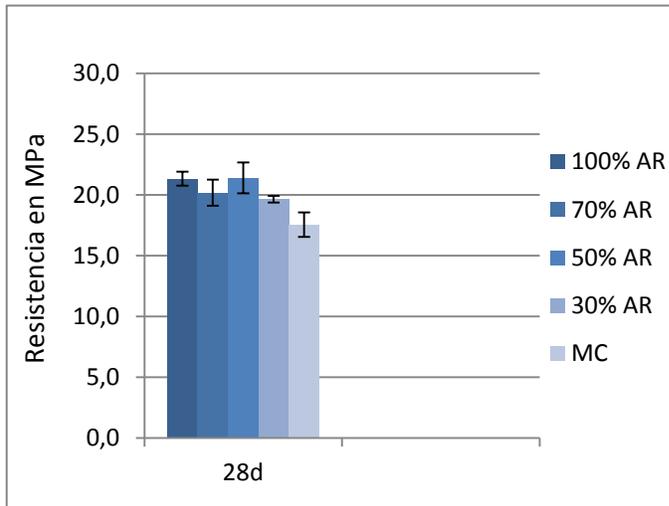


Figura 18. Resistencia a compresión, 28 Días.

Resistencia en MPa			
Mezclas	28d	Prom.	desv
100% Ar	20,79	21,357	0,58
	21,34		
	21,94		
70% Ar	21,43	20,193	1,07
	19,53		
	19,62		
50% Ar	22,60	21,400	1,27
	20,07		
	21,53		
30% Ar	19,72	19,667	0,27
	19,37		
	19,91		
MC	16,49	17,567	1,01
	18,50		
	17,71		

Tabla 11. Resistencia a compresión, 28 Días.

A los 56 días de edad los cuatro valores con AR son prácticamente iguales de acuerdo con la desviación estándar. Los morteros con 100% AR, 70% AR y 50% AR son prácticamente iguales, 30% AR es igual a 50% y está levemente por debajo de 100 y 70%. La muestra control exhibe un valor especialmente bajo teniendo en cuenta que en los morteros fabricados con AE fue del orden de 21 MPa (Figura 19 y Tabla 12).

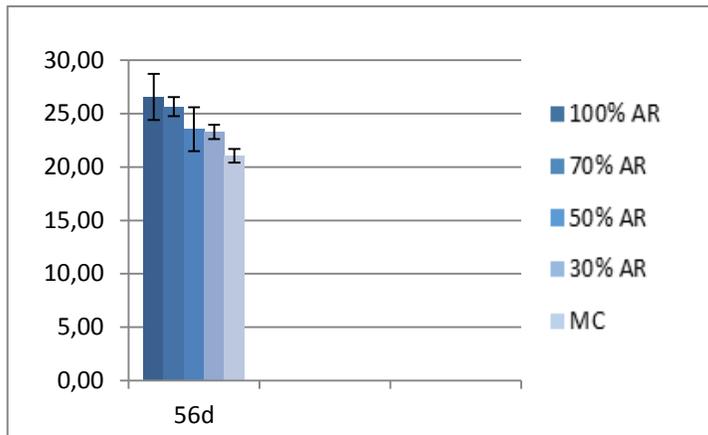


Figura 19. Resistencia a compresión, 56 Días

Resistencia en MPa			
Mezclas	56d	Prom.	desv.
100% Ar	28,66	26,57	2,16
	24,34		
	26,7		
70% Ar	24,72	25,66	0,90
	26,51		
	25,74		
50% Ar	25,05	23,54	2,06
	24,39		
	21,19		
30% Ar	22,7	23,29	0,66
	24		
	23,16		
MC	21,69	21,06	0,64
	21,08		
	20,41		

Tabla 12. Resistencia a compresión, 56 Días.

Después de estudiar y analizar los efectos de la influencia de los AR y las CC en diferentes porcentajes sobre en las propiedades mecánicas de compresión en morteros ecológicos, se presentan las siguientes conclusiones parciales:

- El porcentaje de sustitución de agregado reciclado en conjunto con el uso de cenizas de carbón son los factores que claramente influyeron en el comportamiento mecánico de las muestras.
- En general, se observó la misma tendencia de aumento de resistencia en presencia de AR, la muestra con sustitución del 100% de AR por AN predomina con un comportamiento mayor al de la MC para la mayoría de edades, y le sigue la muestra con 70% AR

Este comportamiento se podría atribuir a la inclusión de cenizas de carbón, ya que en general, las adiciones de estirilo puzolánico contribuyen a la resistencia del cemento por su efecto puzolánico, pero como son de lenta reactividad su efecto sólo se evidencia a edades tardías (McCarthy & Dhir, 2005). Normalmente, después del séptimo día de curado, pero esto varía con el contenido de vidrio en la ceniza utilizada (Etsuo *et al*, 2005).

- Después de analizar el comportamiento mecánico de los morteros, y teniendo en cuenta que el propósito de este estudio es incorporar la mayor cantidad de residuos, que para este caso son los AR y las CC, se concluye que las muestras que contienen mayores cantidades de ambos son las 100% y 70% AR en reemplazo del AN, las cuales constituyen las proporciones óptimas para tal fin, por lo tanto se proponen para la etapa de Evaluación de las características de los morteros expuestos al medio marino. Al parecer los AR y las CC tienen mejor afinidad química, esto puede explicarse debido a la morfología del AR el cual es rugoso
- De acuerdo a lo revisado en la literatura, las partículas de CC tienen la capacidad de reaccionar con el hidróxido de calcio presente en el cemento y teniendo en cuenta que los AR contienen cantidades de mortero residual, se están ingresando al sistema componentes adicionales con los que CC puede reaccionar, por lo tanto entre las CC y los AR se da una mayor afinidad química, razón que explica el aumento en las resistencias con mayores cantidades de AR.

8.5 Durabilidad en sulfatos

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos para las muestras sometidas al ensayo de durabilidad por el ataque por sulfatos de Mg, en condiciones controladas de laboratorio. Las composiciones de las muestras evaluadas fueron las mismas utilizadas en el anterior ensayo de resistencia a compresión, para así establecer relaciones entre los resultados de ambas pruebas. Este ensayo ha sido realizado de acuerdo con la norma ASTM C 1012.

Después de la inmersión de las barras en el medio sulfatado se empiezan a notar cambios menores en la medición partir de las semanas 1 y 2, donde las muestras presentan un 0,015% de expansión, dicho comportamiento se mantiene hasta la semana 5, a partir de ese momento se empieza a observar una expansión un poco más acelerada en especial con las muestras compuestas por 50% y 100% de AR (Figura 1).

A las 10 semanas de exposición, las muestras con 100% AR y 50% AR exhiben una expansión de 0,030% y 0,035% respectivamente, en comparación con la muestra control compuesta por AN que sólo presenta 0,020% de expansión. En términos generales, para las mezclas que contienen 100% AR y 50% AR, la expansión exhibida es aproximadamente de 0.010% mayor que la muestra control. Además, se observó que los morteros con 70% AR y 30%AR conservan una tendencia similar a la muestra control en términos de resistencia al ataque por sulfatos.

Sin embargo, la expansión alcanzada por las muestras con agregado reciclado y cenizas en la semana 15 está muy lejos del 0,1% de expansión establecido por la ACI como el límite para la degradación inicial (ACI 201.2, 2001).

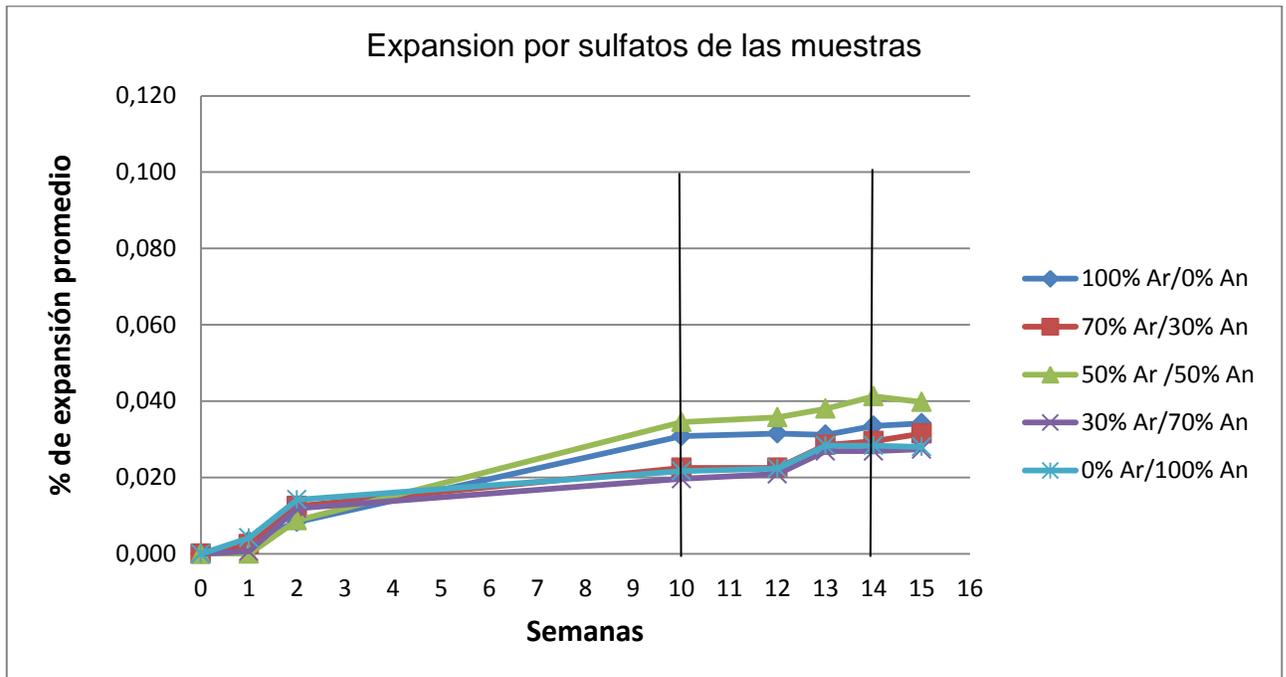


Figura 20. Expansión por sulfatos de las muestras.

En general, la incorporación de mayores cantidades 100, 70 y 50% de AR en la mezclas de morteros, mostraron un ligero efecto sobre la expansión inducida por el ataque de sulfato, es posible que las mayores cantidades de AR en la mezcla en lugar de AN hayan dado lugar a una tendencia de expansión un poco más acelerada. Este hecho se revisa en detalle en la sección que se presenta a continuación.

Al relacionar los resultados de resistencia a compresión vistos anteriormente, encontramos que las muestras con mayor contenido de AR presentaban mejores comportamientos debido a su afinidad química con la pasta de material cementante, pero en este caso las muestras con mayores reemplazos de AR parecen más susceptibles a la expansión por el ataque de sulfatos. Lo cual en principio parece contradictorio y amerita un análisis en mayor detalle.

Es posible que este fenómeno se esté dando por la composición de los AR, los cuales contienen productos de la hidratación del cemento con el que fueron hechos, por lo tanto este tipo áridos aportarán productos adicionales de hidratación como el CH y el C-S-H, los cuales son susceptibles de reaccionar con el $MgSO_4$ presente en el ensayo, los cuales pueden desarrollar productos expansivos como el yeso, la etringita secundaria y la taumasita.

Para las condiciones de este ensayo el deterioro de las muestras no está directamente relacionado con el ataque tradicional de sulfatos como Na y S los cuales forman etringita

secundaria. En este caso la fuente externa del ataque se encontraba compuesta por sulfato de magnesio, ya que es el más agresivo para el concreto, éste ataca el C-S-H causando una pérdida de adherencia de la pasta con la formación de yeso, hidróxido de magnesio y silica gel descrita anteriormente por Collepari, 2003.

8.5.1 Observación de las muestras

Las características microestructurales de estas matrices, tanto con AN como con AR, fueron estudiadas a través de la microscopía de barrido de emisión de campo (FESEM) (Jeol 6701) acoplada a la espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDXS) (Oxford Instruments Inca) para revisar su composición química elemental. En estas imágenes se evaluaron las fases presentes, la forma de las partículas, las grietas y la porosidad.

Teniendo en cuenta que los procesos esperados tras el ataque de $MgSO_4$ son la degradación por la formación de hidróxido de magnesio y silica gel y la formación de fases expansivas como el yeso, la etringita y la taumasita, se relacionan a continuación las imágenes con dichos fenómenos.

En las muestras de los AN sin ataque de $MgSO_4$, se encontraron superficies regulares y compactas, con algunas discontinuidades y partículas adjuntas de menor tamaño (Figura 21). Mediante EDS se identificó principalmente sílice provenientes del cuarzo y otros silicatos presente en los agregados (Figura 21).

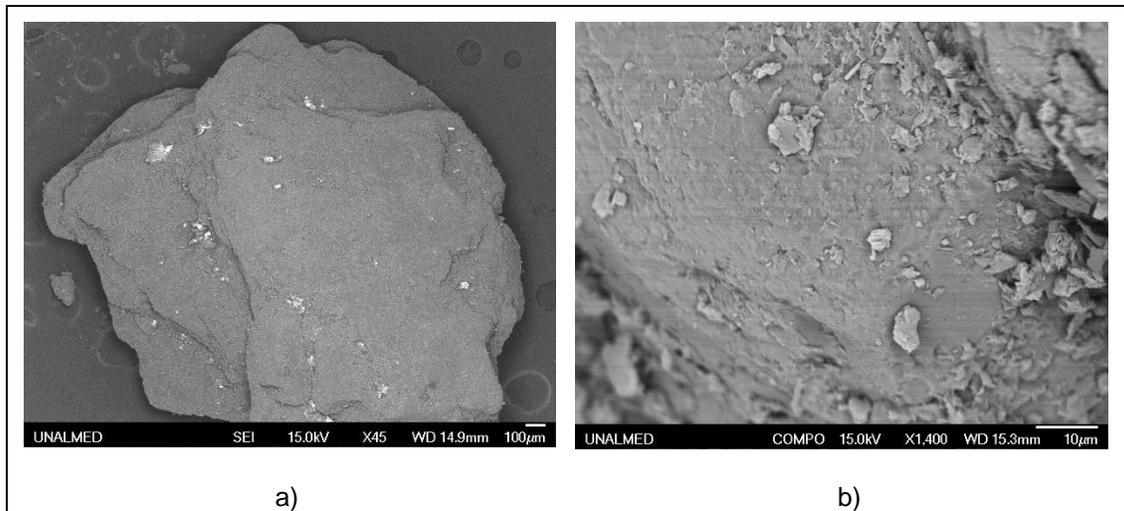


Figura 21. Imágenes SEM mostrando: a) AN sin ataque de $MgSO_4$, b). Detalle de la superficie de la partícula, mostrando la adherencia de partículas más pequeñas.

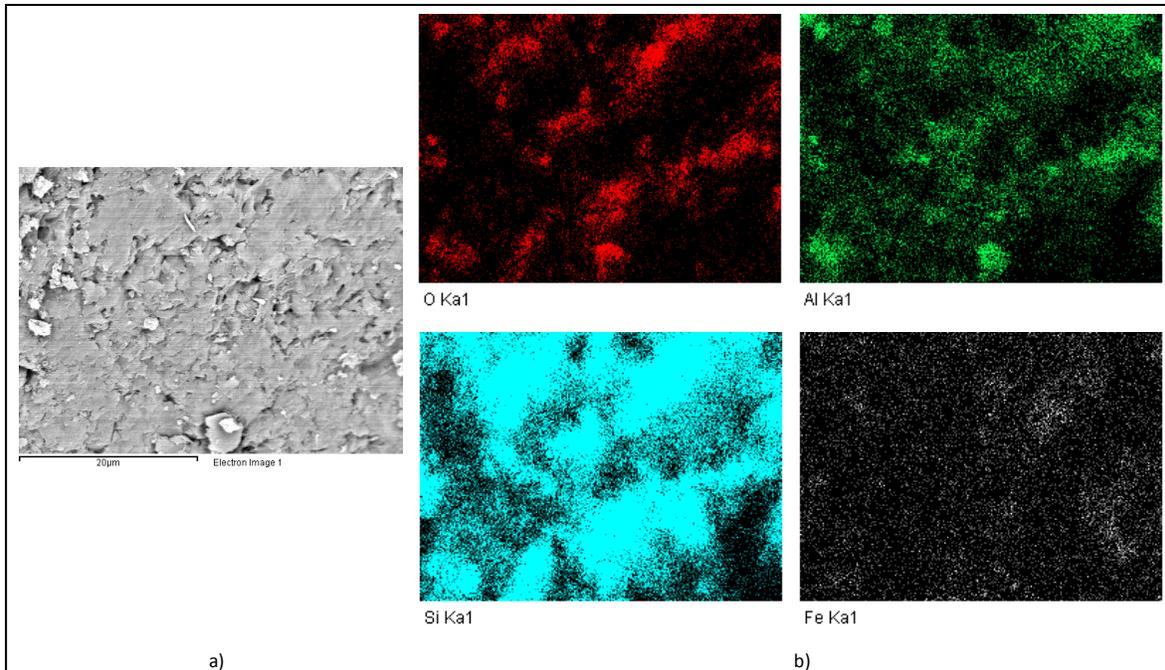


Figura 22. Imagen SEM mostrando: a) AN sin ataque de $MgSO_4$, b). Mapeo de composición química elemental.

Para el caso de los AR sin ataque de $MgSO_4$, la morfología que se encontró de las partículas fué irregular, con alta rugosidad, mayor área superficial y partículas adjuntas de mortero con menor tamaño en su superficie (Figura 23a y 4b). Es posible distinguir productos hidratados atacados anteriores del mortero por la formación típica de Etringita secundaria, la cual se encontró adherida a una de las partículas analizadas (Figura 23c y 4d). El mortero residual es el principal constituyente presente como se observa en el mapeo de composición química elemental presentado en la Figura 24b, donde se puede ver que la composición de las partículas equivale fundamentalmente a silicatos cálcicos y aluminosilicatos cálcico, se aprecia además algunas zonas con un poco de magnesio.

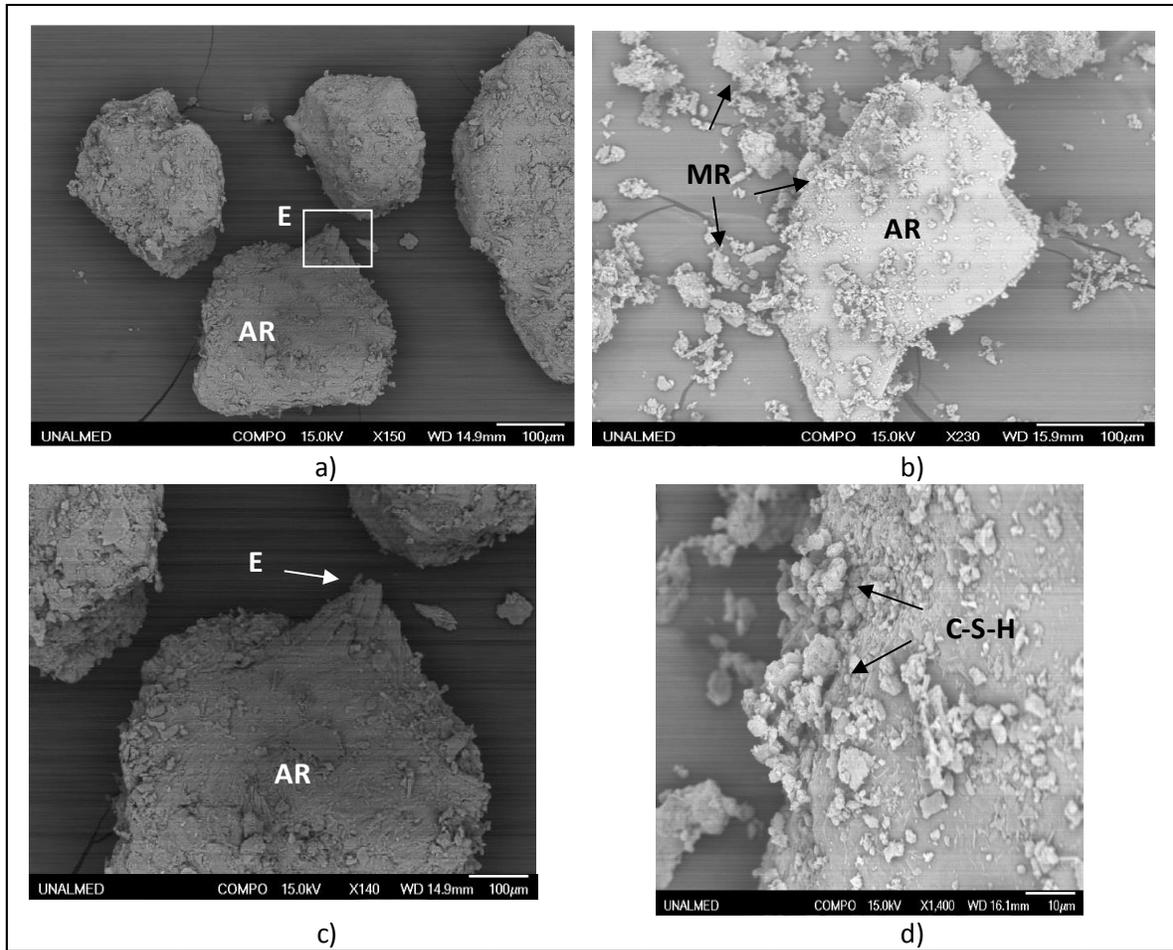


Figura 23. Imágenes SEM exhibiendo: a) AR sin ataque de $MgSO_4$, b) y c). Detalle de componentes presentes en los agregados: Mortero Residual (MR), gel C-S-H y formación típica de Etringita (E).

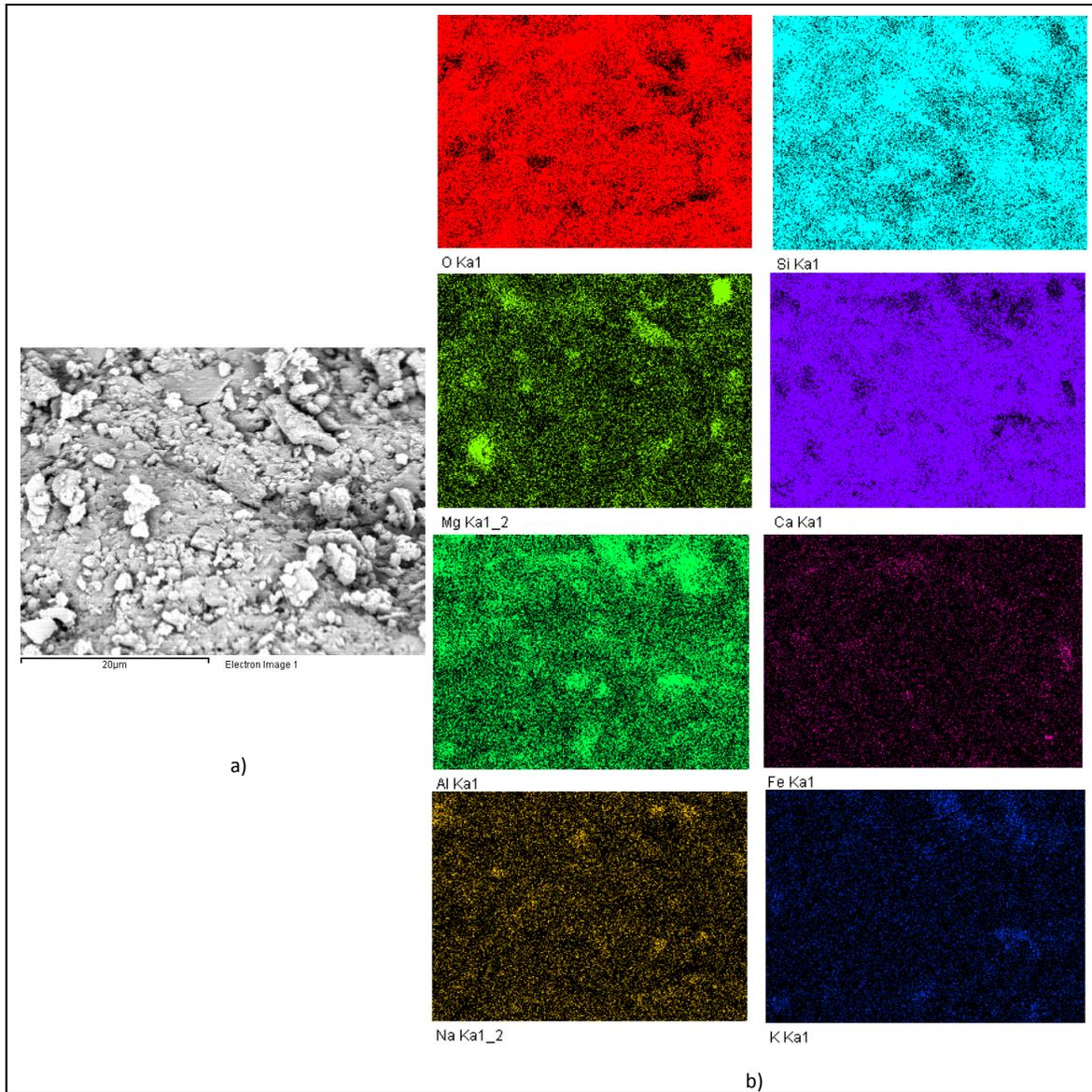


Figura 24. Imagen SEM exhibiendo: a) pasta con AR sin ataque de $MgSO_4$, b). Mapeo Composición química elemental.

En la muestra con 0% AR atacada con $MgSO_4$, se encontró que la morfología de la muestra 1 presentó una débil adherencia en la zona de intertransición (ITZ) entre el AN y la pasta evidenciada en el espacio que se aprecia entre el árido y la pasta (Figura 6a), la cual a mayores aumentos se ve afectada por la formación de sulfatos cálcicos (SC) que han reaccionado creando cristales hexagonales como el yeso, los cuales se alojaron y expandieron en las grietas generadas por la falta de adherencia. Se observó que el ataque degradó los productos de hidratación (PHD) como la portlandita y el gel C-S-H más no en el AN (Figura 25).

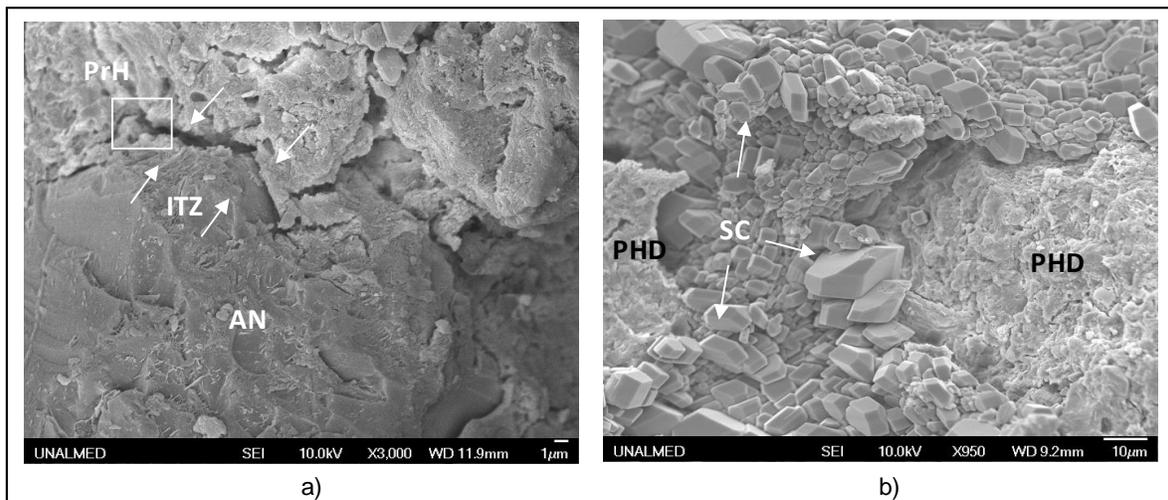


Figura 25. Imágenes SEM exhibiendo: a) Interacción débil entre AN y la pasta cementante con el ataque de $MgSO_4$, b) Detalle de la ITZ y los PHD

Para identificar las composiciones presentes se realizó un mapeo de composición química elemental a una imagen compuesta por cristales, degradación de pasta y AR, se relacionaron los compuestos con la formación de nuevas fases como el sulfatos de calcio, sulfoaluminatos de calcio (etringita y/o taumasita), hidróxido de magnesio, sílica gel o silicatos de magnesio, producto del ataque de $MgSO_4$ (Figura 26).

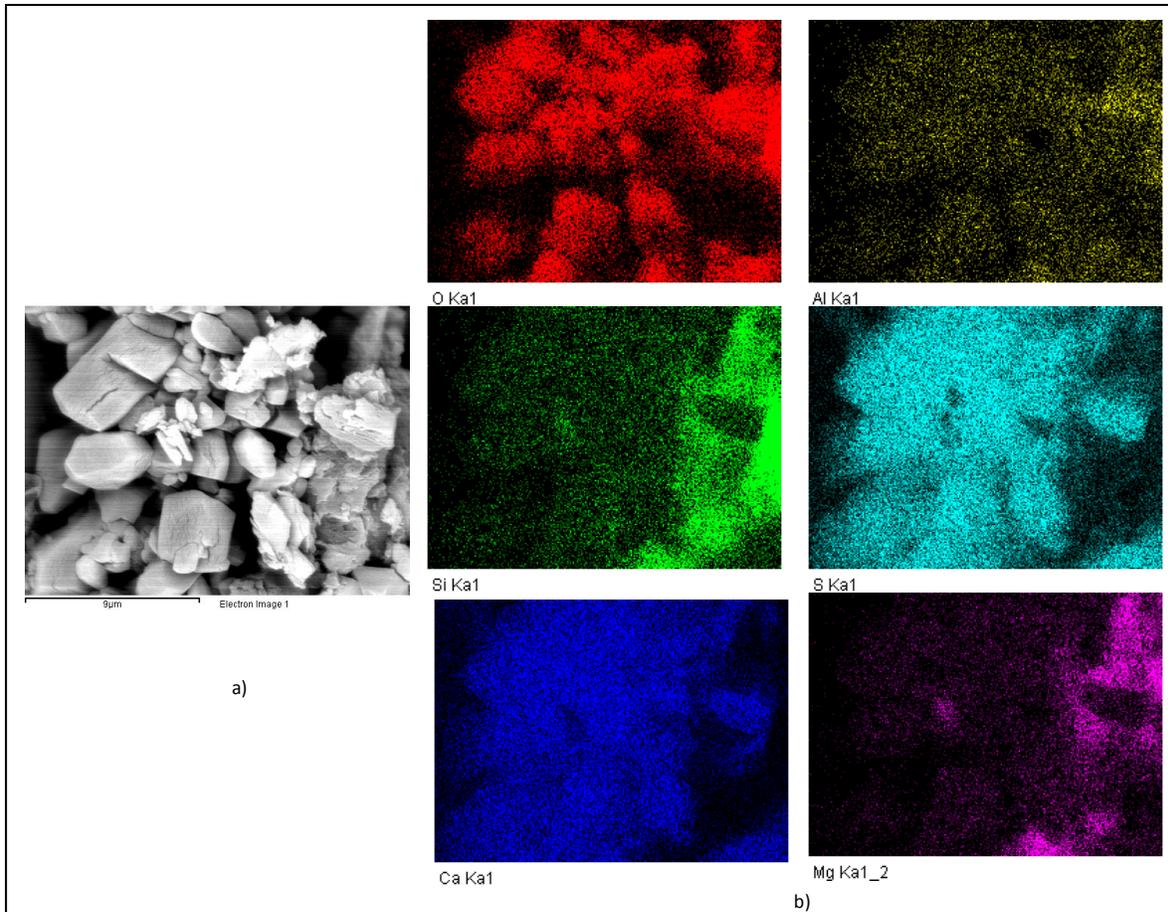


Figura 26. Imagen SEM de referencia de AR después de ataque, a). Mapeo de composición química elemental.

En las observaciones hechas a la muestra compuesta por 30% AR, se encontraron en los bordes de estas partículas la formación de cristales de yeso (SC) y en la superficie del agregado se halló la formación de un recubrimiento de taumasita producida por el ataque de sulfatos (TSA), la cual presentó morfologías similares a las encontradas por R. G. Sibbick et al., 2003 (Figura 28).

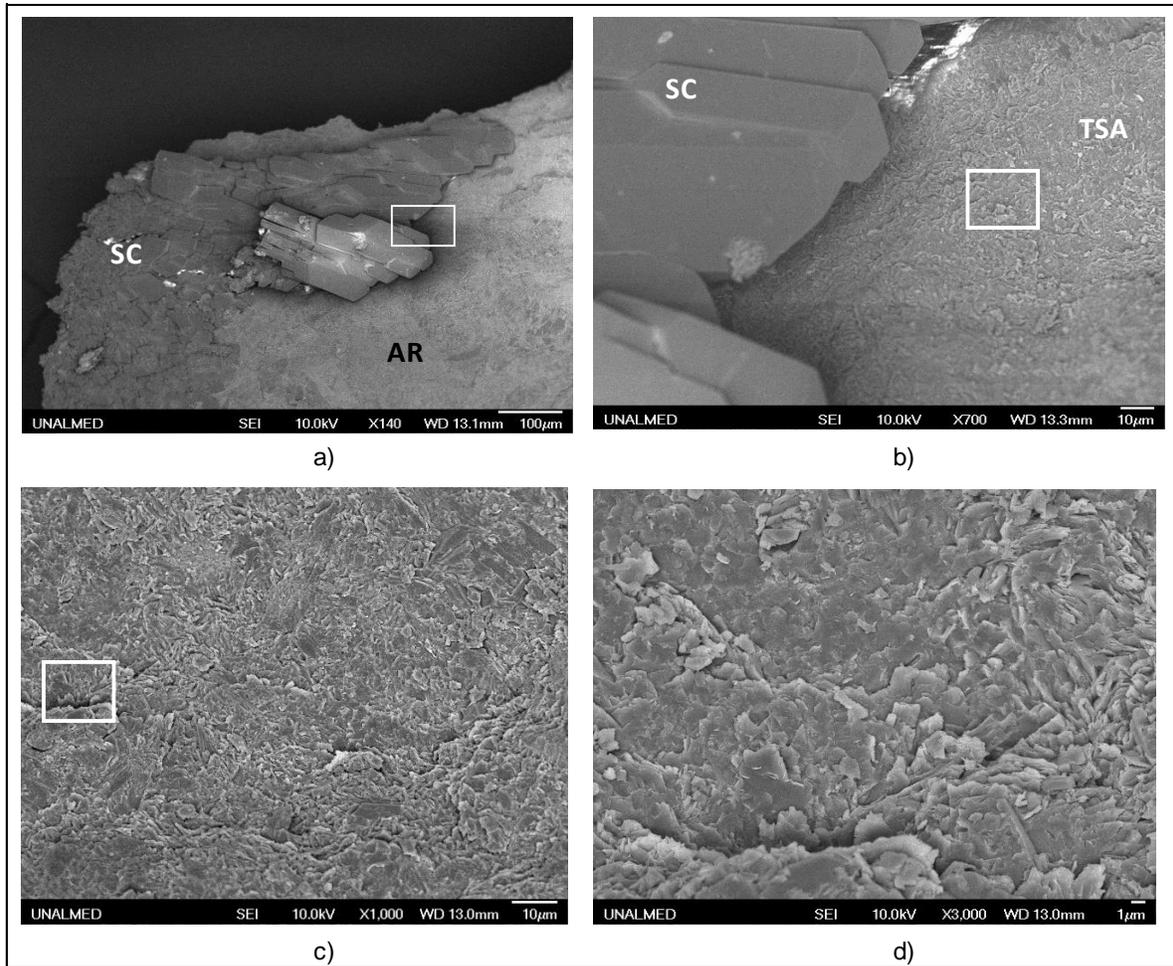


Figura 27. Esquinas de AR cubiertas por cristales de SC observados en la muestra con 30% AR a). A mayores aumentos se observa la formación de taumasita sobre el AR b), c) y d).

En las muestras que contienen 50% y 70% de AR se encuentran ataques del $MgSO_4$ con mayor frecuencia en los AR ya que en su superficie porosa reaccionan dichos sulfatos formando cristales expansivos como se ha visto en figuras anteriores, pero en este caso se da tanto en la transición pasta-agregado como en las cavidades y fisuras micrométricas de los AR que hacen que el ataque se acentúe en los ellos (Figura 28).

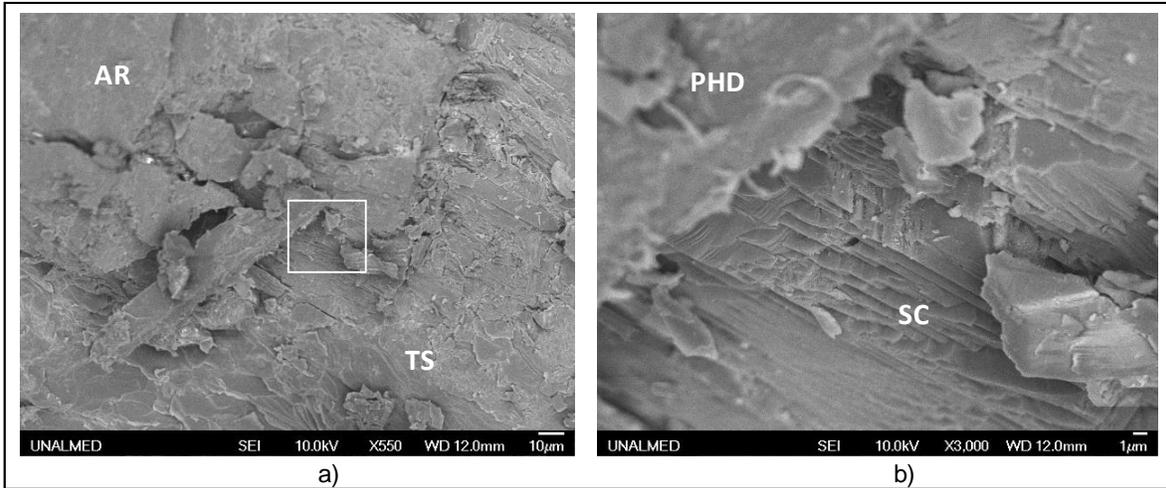


Figura 28. Imagen SEM de la muestra con 50% AR con la formación de cavidades, a). Detalle de la formación de cristales expansivos SC en estas cavidades, b).

La taumasita producida por el ataque de sulfatos (TSA) suele presentarse en diferentes formas según lo explicado por Irassar y colaboradores (2003) y R. G. Sibbick y colaboradores (2003); una de ellas es observada en la Figura 29 Figura 30 b, donde se agrupa en conjuntos de barras planas de diferentes tamaños las cuales se generan a partir de la degradación del C-S-H.

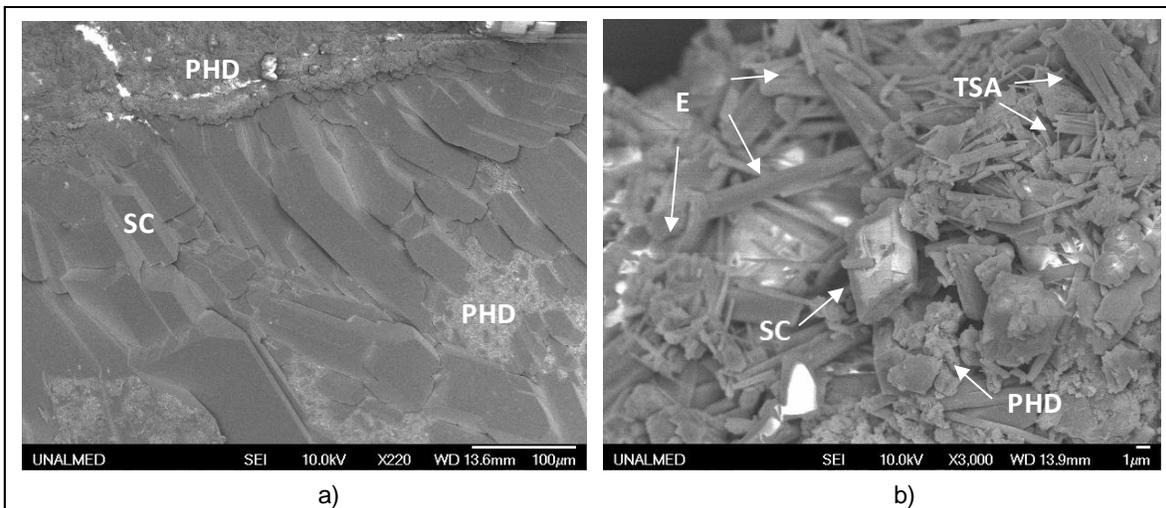


Figura 29. Imágenes SEM mostrando la interacción de los cristales destruyendo la pasta a). Formación de cristales de SC, etringita y TSA b).

El deterioro de los AR es notorio en los bordes de la muestra con 70% AR, en esta imagen se encontró la morfología rugosa y porosa del agregado donde se alojan productos expansivos como la etringita, la cual se presentó en forma de agujas que se establecen e interconectan desde diferentes puntos del borde del AR (Figura 30).

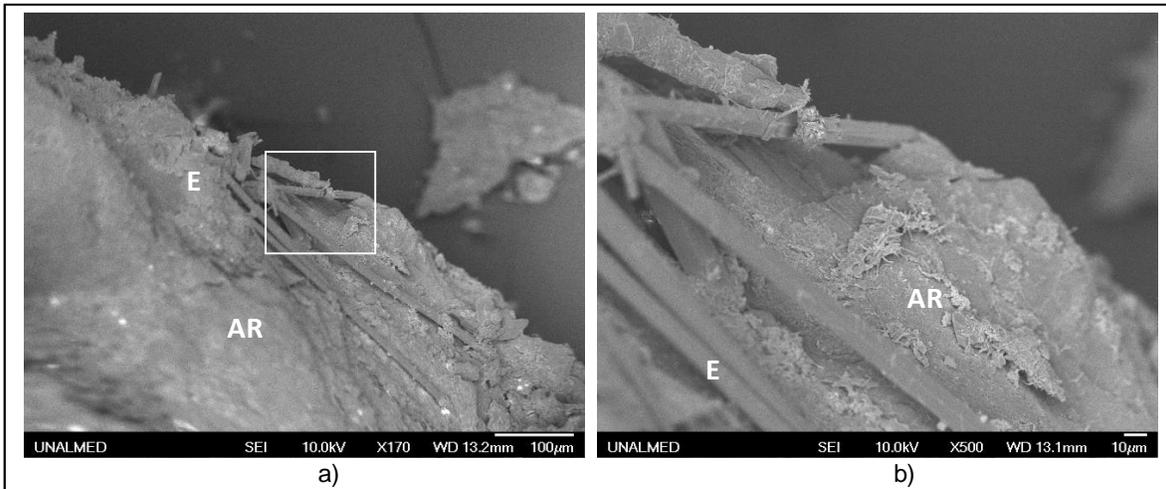


Figura 30. Imagen SEM de los bordes de las muestra con 70% AR a), Detalles de la formación de Etringita secundaria (E) en forma de agujas interconectadas en los AR, b).

En varios casos hallados, los cristales expansivos de yeso (SC) estaban rodeados por la degradación del gel C-S-H (Figura 31).

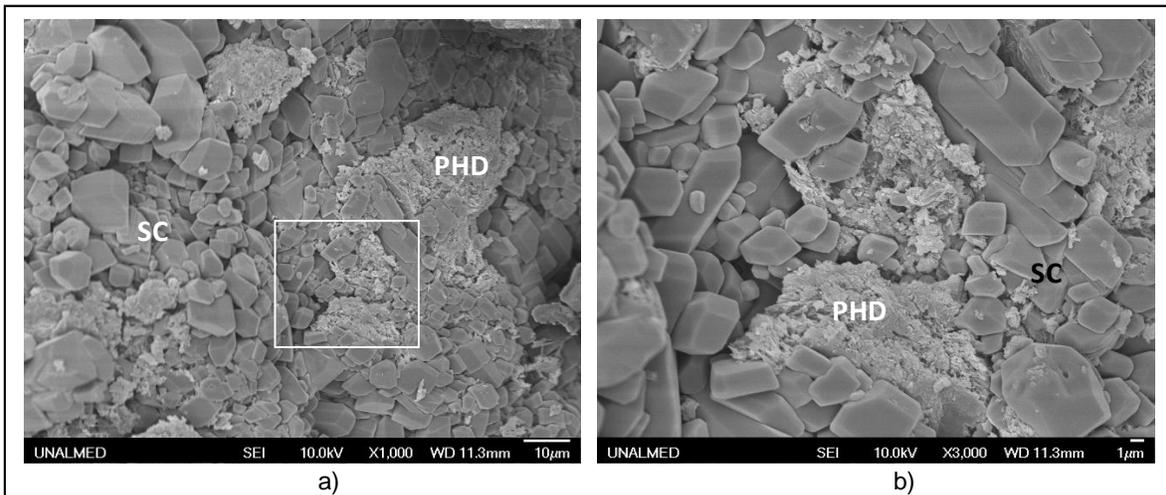


Figura 31. Imagen SEM de la morfología entre las palomitas de calcita, los cristales de SO_4Mg en la muestra con 50% AR a). Detalle de la formación de dichos productos.

Otro mecanismo interesante de degradación se encontró asociado al fenómeno de deposición de calcita conocido como palomitas de calcita, nombre dado a este fenómeno por su similitud morfológica con las palomitas de maíz, el cual proporciona una mejor

descripción del hábito de los cristales de calcita cuando son atacados por los sulfatos (Hagelia & Sibbick, 2009). (Figura 32).

Los detalles más puntuales de este mecanismo siguen siendo objeto de debate, pero está claro que con la descalcificación de los productos de hidratación del cemento atacados por sulfatos en asocio con la reducción con el pH, se pueden afectar todas las fases ricas en calcio en las mezclas, las cuales incluyen principalmente los hidratos de la pasta de cemento

Esta forma de deposición de calcita secundaria produce un material altamente friable, fácilmente degradable, que consiste en un patrón moteado uniformemente distribuido de las agrupaciones de calcita. (Hagelia & Sibbick, 2009).

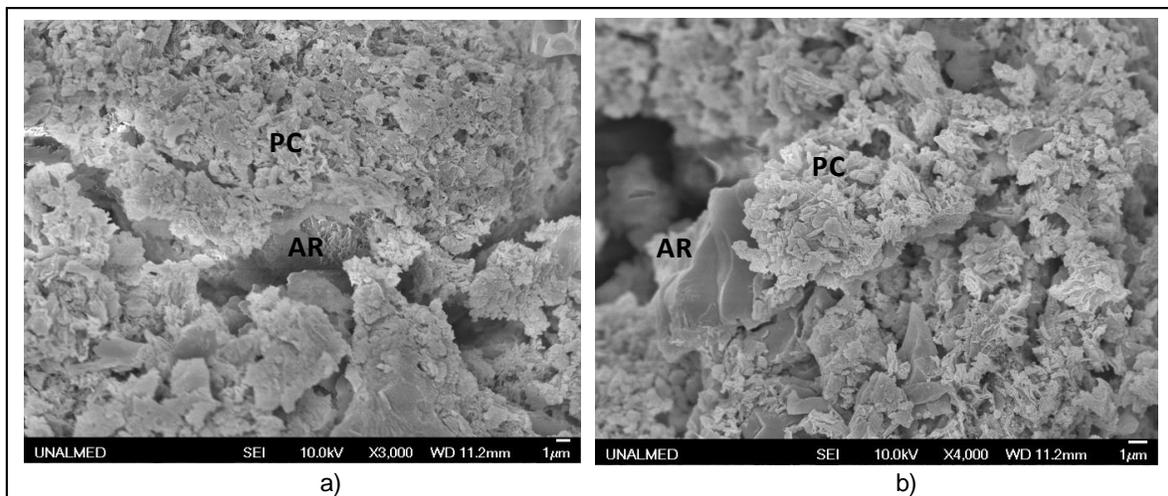


Figura 32. Imagen SEM de la muestra con 50% AR donde se halla la formación de palomitas de calcita (PC), a). Detalle de la morfología de las palomitas de calcita en la superficie angulosa de los AR, b).

En las muestras con 70% AR se observó una ITZ débil entre los AR y la pasta, se observa como en esta interface aparecen formas aciculares de los productos de hidratación degradados (PHD) por el ataque con el SO_4Mg . En la superficie de los AR también se observa la formación de una capa fina de taumasita (Figura 33).

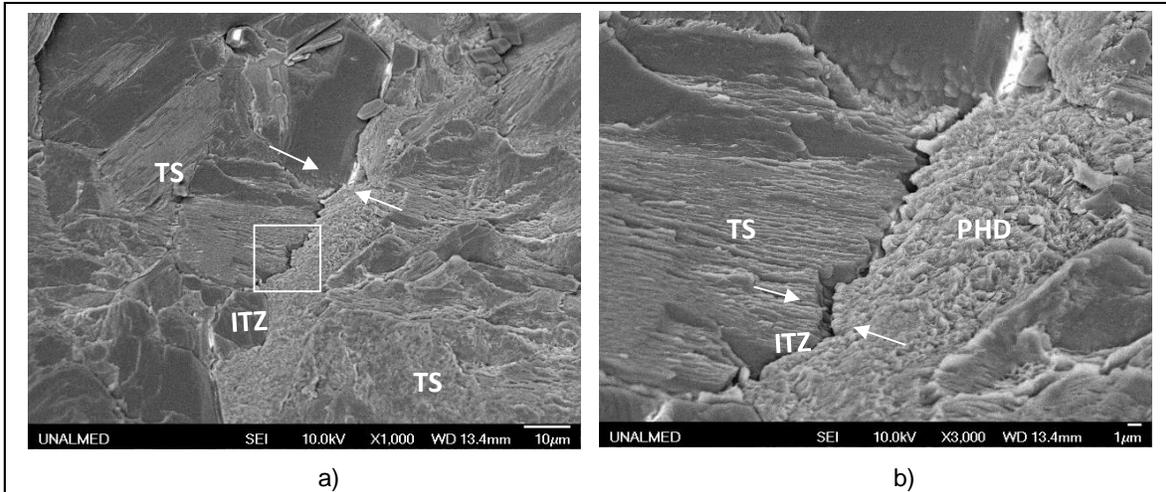


Figura 33. Imagen SEM del deterioro de la ITZ entre el AR y la pasta de la muestra con 70% AR, a). Detalle del debilitamiento en la ITZ por la Taumasita sulfatada (TS), b).

En esta muestra también se encontró el fenómeno de interacción entre el gel C-S-H degradado, la formación de cristales de yeso (SC), la taumasita (TSA) y la precipitación de las palomitas de calcita (Figura 34).

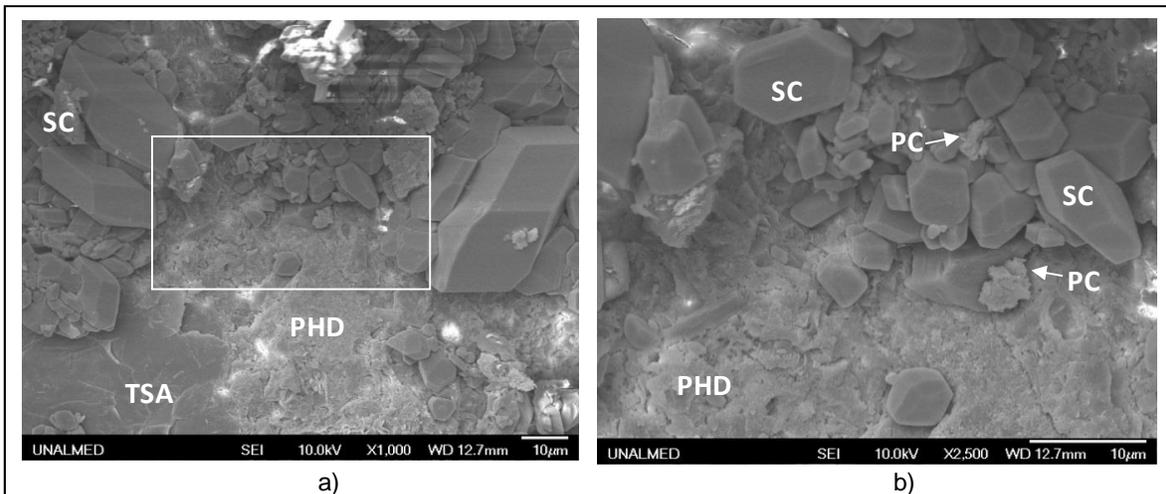


Figura 34. Imagen SEM de la morfología entre las palomitas de calcita, los cristales de SO_4Mg en la muestra con 70% AR a). Detalle de la formación de dichos productos.

En conclusión, la formación de nuevas fases en las mezclas de mortero sometidas al ataque por sulfato de Magnesio tienen mayor presencia en la pasta del material cementante y en los AR, los cuales contienen productos de hidratación residuales, mientras que los AN no parecen ser afectados por estos fenómenos.

La formación de productos expansivos como el yeso, la etringita y la taumasita, representa un mecanismo de degradación importante en los morteros evaluados con diferentes proporciones de AR, ya que se caracteriza por el crecimiento de cristales en la ITZ, en cavidades y en microfisuras preexistentes tanto en la pasta como en los AR.

A pesar de la presencia de cenizas en las pastas de material cementante, las cuales reacciona con el hidróxido de calcio para generar una matriz más compacta, se evidencia el ataque de $MgSO_4$, y aun cuando se ha reportado que la expansión por sulfatos se ve relentizada por la acción de las cenizas, la presencia de mayores porcentajes de AR influyen más en este fenómeno expansivo.

En resumen, durante el análisis de los distintos morteros afectados por el ataque de $MgSO_4$, se registró la presencia de yeso, etringita y taumasita, éstas fases expansivas se observaron rodeando las fases hidratadas como el CH y el gel C-S-H presentes en la pasta y en los AR, pero los granos de AN no parecieron estar implicados en la reacción del ataque de acuerdo con los resultados arrojados por las muestras expuestas en este ensayo.

Este fenómeno corrobora que el ataque va en aumento de acuerdo con de cantidad de AR en los morteros expuestos, corroborando la teoría propuesta anteriormente, la cual sugirió que el aumento en los porcentajes de expansión está relacionado con el aumento de la presencia de AR en las mezclas, quienes por su composición enriquecida en Ca por los productos hidratados dan lugar a mayores procesos de formación de fases expansivas.

Cabe resaltar que a pesar de corroborar este fenómeno de susceptibilidad al ataque de los AR, la expansión alcanzada por las muestras no se acerca al 0,1% establecido como límite por la ACI.

8.6 Morteros expuestos al medio marino

8.6.1 Ubicación e inmersión de los módulos de Arrecifes Artificiales en el área de estudio

La inmersión de los arrecifes artificiales se llevó a cabo el día 28 de Abril del año 2013. Los arrecifes se ubicaron en el extremo norte del Golfo de Morrosquillo, en dos puntos seleccionados para tal fin (Figura 35).

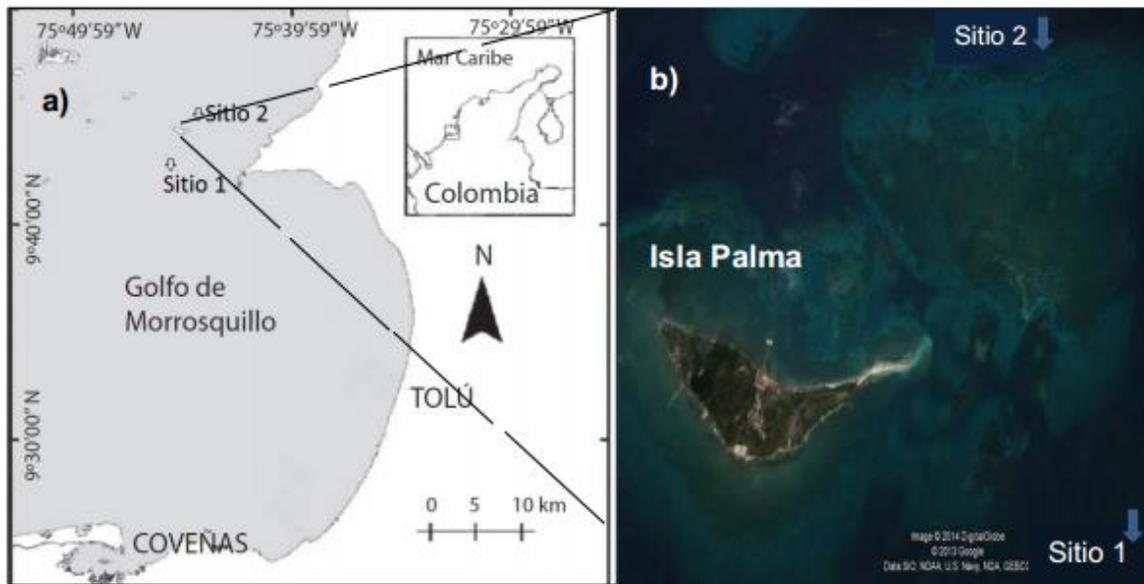


Figura 35 Área de estudio. a) Mapa del Golfo de Morrosquillo (modificado de Delgadillo-Garzón y García (2009); b) Foto satelital de los sitios de inmersión (tomada de Google Earth 2014).

El sitio 1 se ubicó en las coordenadas N 09° 43,832" W 075°43,145", aproximadamente a 5 Km lineales desde el punto más cercano al continente. El sitio 2 se ubicó en las coordenadas N 09° 45,125" W 075°43,722", aproximadamente a 7,16 Km lineales desde el punto más cercano al continente.

Los sitios se ubicaron siguiendo criterios biológicos generales para el diseño de arrecifes artificiales descritos por Hahn (1989). Se tuvo en cuenta la presencia y distancia de bancos coralinos, manglares, desembocaduras, ciénagas y poblaciones humanas, infraestructura turística o pesquera y posibilidades de accidente o conflictos generados por el módulo de arrecife.

El fondo sobre el que se pusieron las estructuras del arrecife artificial era plano y arenoso, para evitar el desplazamiento y/o enterramiento de las estructuras. Además en los sitios se ubicó una boya de color naranja para una mejor señalización en el momento de

buscarlos, la cual se sumergió a media agua con el fin de no ser removida por la acción de pescadores.

Entre los dos sitios hay diferencias; en el sitio 1 la profundidad es de 7 m (barómetro Scubapro), el fondo esta desprovisto de arrecifes de coral, no se evidenció presencia de peces, ni crustáceos u organismos marinos que pudieran identificarse a simple vista; puede describirse como un arenal sin pendiente y durante la inmersión se observaron algunas macroalgas que salen esporádicamente de la arena.

En el sitio 2 la profundidad fué de 15 m, el modulo se ubicó en medio de parches de arrecifes de coral y por lo tanto alrededor había más disponibilidad de grupos taxonómicos que comúnmente se encuentran en estos ecosistemas, como por ejemplo, poliquetos, esponjas, crustáceos, algas, etc.

Se instalaron 2 módulos en cada sitio de inmersión para atender el estudio biológico y se agregó un módulo adicional en el sitio 2 para el estudio del material, este último modulo no fue manipulado durante los meses de monitoreo, es decir, sus cilindros solo fueron extraídos para su estudio hasta el mes 7, adicional a esto que evitar manipular dicho ensamble serviría como en caso de cualquier eventualidad.

8.6.2 Montaje de las muestras en el medio marino

Para la construcción del montaje, se concluyó fabricar cuatro tipos de mortero y cuatro cilindros para cada uno de ellos, estos cumplieron con las condiciones de comportamiento mecánico, durabilidad y mayor cantidad de material alternativo sustituido como se ha explicado en las secciones anteriores, además, se agregó un mortero convencional fabricado con CP y AN para establecer las diferencias con los morteros propuestos. Ver Tabla 13.

Tabla 13. Mezclas finales evaluadas en el módulo experimental de arrecifes artificiales.

Muestra	Composición Relación material cementante: Agregado 1:2,75
1	(100 %CP): (100% AN)
2	(30% CC+70% CP) : (70%Ar 30% AN)
3	(30% CC+70% CP) : (100%AR)
4	(30% CC+70% CP) : (100% AN)

Los módulos elaborados con estas composiciones fueron marcadas con la ayuda de diferentes de ranuras hechas en la parte superior de los tubos de pvc para identificar su

composición en el mar. Todos los tratamientos se sumergieron al mismo tiempo y en el fondo los buzos los ubicaron según las composiciones de cada cilindro y placa base (Figura 36).



Figura 36. Instalación de módulo de arrecife artificial en el sitio 1, día 1. Fuente propia

El monitoreo de los arrecifes es igual para ambos sitios y para todas las muestras instaladas, éstos se monitorearon luego de la inmersión en los meses tres, cuatro y siete. Durante estos periodos se hicieron anotaciones en una tabla de acrílico de las características que se podían observar, como comportamiento de los peces u otros organismos en los módulos de arrecifes artificiales por parte de los biólogos y de los cambios observables en las estructuras por parte de la encargada del diseño del módulo y del material.

Sin embargo tras la posible ocurrencia de un evento súbito en el sitio 1 durante el mes 4, el modulo quedó completamente desarticulado y sus piezas no eran visibles durante el monitoreo en este lugar, por lo tanto los resultados encontrados hasta este mes no fueron concluyentes y por tal motivo se excluyeron de los análisis, de modo que se aprovechó el modulo auxiliar puesto en el sitio 2 para completar el monitoreo hasta el mes 7.



Figura 37 Colonización de los módulos de prueba, mes 3. Sitio 2. Se observa que el modulo conserva su estabilidad Fuente propia.

Para cada tiempo del monitoreo se sacaron 2 cilindros por composición para su análisis biológico el cual consistía en fotografiar cada montaje con sus cilindros, posteriormente se extraía el cilindro con ayuda de una nasa para evitar manipularlo y en superficie se tomaba otra fotografía y se realizaba un raspado al cilindro primero con bisturí y luego con un cepillo de metal, este raspado se depositaba en una bolsa con formol al 10% previamente rotulada, para su posterior análisis en el laboratorio de limniología base de la Universidad de Antioquia.

En general, durante los meses de monitoreo no se presentaron cambios dimensionales ni pérdida de masa apreciable a simple vista en la forma de los cilindros. En un resumen de las fotografías a través del tiempo de exposición (Figura 38), se observa que en los primeros meses el modulo conservaba sus propiedades de estabilidad, ósea que los cilindros se encontraban articulados a las bases y estas también lo estaba entre sí (Figura 38 b), sin embargo el modulo está expuesto a las interacciones con las corrientes presentes en el medio que hacen que se creen montículos de arena al interior de este y por lo tanto algunos cilindros se desarticulen a la base (Figura 38 c), adicional a esto, tras la extracción de la mitad de las muestras, la mayoría de las que quedan son más vulnerables a las interacciones presentes y terminan por desajustarse a la base, resultado observado en el monitoreo del mes 7 (Figura 38 d).



Figura 38. Cambios en la estructura del módulo a través del tiempo de monitoreo en el sitio 2, a) Inmersión inicial, b) Colonización a los tres meses, c) Colonización a los cuatro meses, d) Colonización a los siete meses

8.6.3 Cambios externos en las muestras expuestas al medio marino.

En esta sección se muestran los resultados de los morteros tras su exposición en el medio marino, se analizan los principales cambios externos e internos hallados en las muestras los cuales afectan su microestructura y comportamiento.

Aspecto

Después de 7 meses de inmersión se extrajeron cuatro cilindros fabricados con mortero ecológico. Se observó que la superficie expuesta de todas las muestras cambió en su apariencia y color, debido a los fenómenos asociados a la exposición en este medio como la colonización de microorganismos, algas y la influencia del agua de mar (Figura 39).

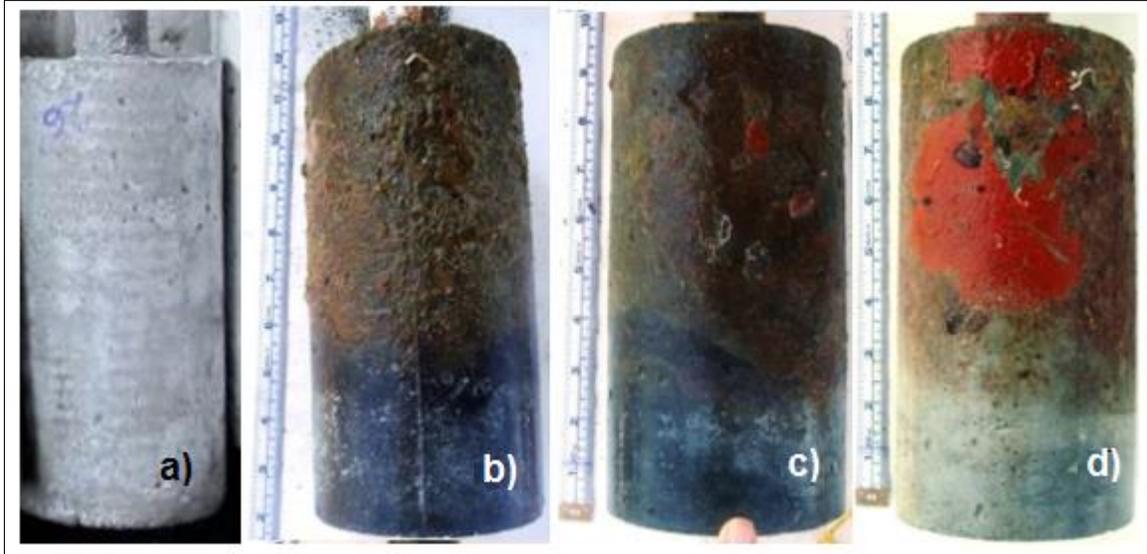


Figura 39. Cambios en la colonización de los cilindros a través del tiempo. a) Muestra antes de inmersión. b) Colonización mes tres. c) Colonización mes cuatro. d) Colonización mes siete.

Porosidad

Para continuar analizando la incidencia del medio marino sobre la durabilidad de los morteros expuestos, se analizan en este apartado los cambios de porosidad en la microestructura del mortero después del tiempo de inmersión y se relacionan con la composición de cada mezcla.

Tras la extracción de secciones horizontales de 1 cm de espesor tomadas de cada una de las muestras con ayuda de una cortadora de disco, se procedió a su análisis de porosidad en el microscopio óptico buscando diferencias de estructura tanto en los bordes de las muestras como en el interior de las mismas y así revisar variaciones de porosidad en relación con su composición.

En la Figura 40 se observan las secciones de cada muestra en las cuales se detectan los cambios de porosidad en la superficie expuesta al medio. Se detectan las zonas más porosas con tonos más claros a diferencia de las zonas menos porosas con tonos oscuros. Este incremento en la porosidad en la superficie de los especímenes está dado por la penetración del ataque en cada una de las muestras.

Las fotografías ubicadas en la parte superior de la imagen (vistas en el microscopio óptico), representan el detalle de las secciones macroscópicas que se ubican en la parte inferior, las cuales fueron tomadas con ayuda de una cámara convencional. Estos cambios de porosidad se midieron para establecer y comparar los porcentajes de afectación de las muestras expuestas al agua de mar (Figura 40).

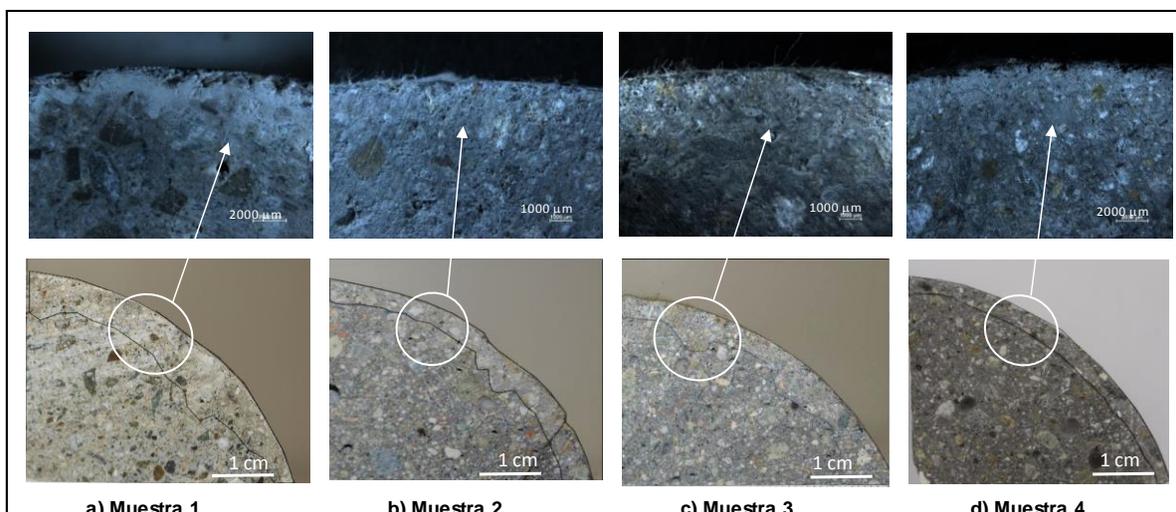


Figura 40. Cambios en las porosidades de cada muestra de mortero ecológico colonizado. Fuente propia

Se observa que la muestra 1 presenta mayor porosidad en el borde externo, con un porcentaje del 21,5%, mientras que las muestras 2, 3 y 4 registraron porcentajes de porosidad menores de 14,5%; 13% y 11,9% respectivamente (Tabla 14).

La tendencia que se observa es que las muestras que contienen cenizas de carbón son menos porosas, ya que estos materiales refinan la estructura al reaccionar con el hidróxido de calcio presente en la composición del cemento, y teniendo en cuenta que los AR presentes en las mezclas contienen cantidades residuales de dichos productos, esto haría que la matriz sea más compacta y menos porosa en las muestras con AR.

En relación con los resultados analizados en la prueba de expansión por sulfatos y la exposición al medio marino, se encuentra correlación entre ambos ensayos en el comportamiento de las muestra 2 y 3, ya que presentaron una expansión controlada gracias al efecto de combinado de la presencia de CC y el contenido de AR, cabe resaltar que la mezcla de solo CP y AN, como en el caso de la muestra 1, el ataque por sulfatos es mayor en relación a su porosidad debida a la falta de ceniza.

Tabla 14. Relación de composición vs porosidad de cada muestra.

Muestra	Composición Relación material cementante: Agregado 1:2,75	% de porosidad
1	(100 %CP): (100% AN)	21,5
2	(30% CC+70% CP) : (70%AR 30% AN)	14,5
3	(30% CC+70% CP) : (100%AR)	13
4	(30% CC+70% CP) : (100% AN)	11,9

Cambios en el pH

Buscando definir las afectaciones causadas por el agua de mar sobre los cilindros expuestos, se extrajeron secciones para analizar el pH y la posible carbonatación. En este caso, Los cambios en el pH de la superficie expuesta en relación con el interior de la muestra, indican que la composición química están variando. Al teñir la superficie de las muestras con fenolftaleína es posible identificar variaciones en los pH superiores a 7 mediante el aumento de intensidad del tono rosado arrojado por el mortero tras la aplicación de dicho reactivo.

En la Figura 41 se presentan las superficies teñidas con fenolftaleína para identificar los cambios de pH. Se observa que la muestra uno exhibe una coloración rosa más intensa en comparación a las demás muestras, indicando que el pH de ésta se encuentra en el orden de 12, mientras que en las secciones de las muestras 2, 3 y 4 se observa una disminución en la intensidad del color rosa.

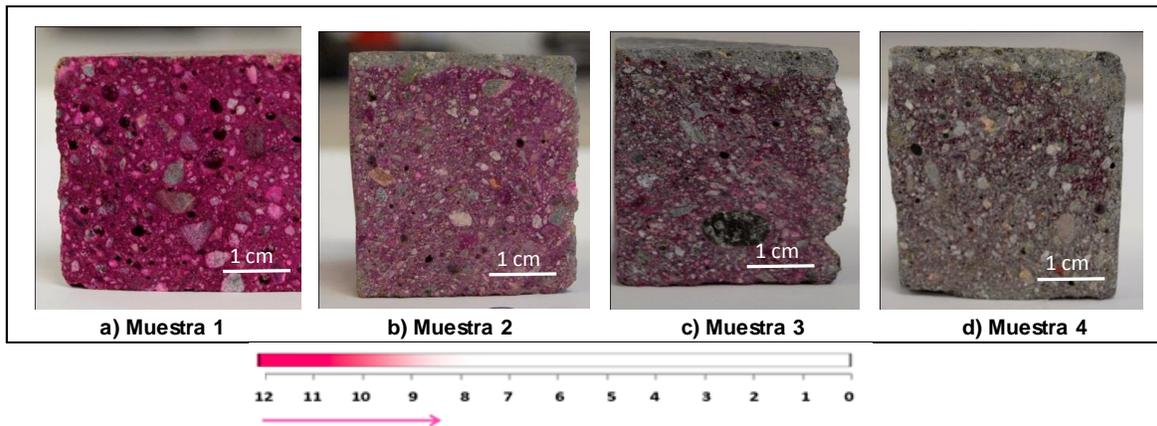


Figura 41. Cambios en las secciones en el pH de las muestras sumergidas de mortero ecológico colonizado. Fuente propia.

La disminución del color en las muestras 2, 3 y 4 es el resultado de la presencia de ceniza en su composición, la cual disminuye la cantidad de hidróxido de calcio presente en el cemento al reaccionar con él. En los bordes expuestos al agua de mar de estas muestras no se registró marcación del color, lo que significa que el pH en esta zona es menor a 7 a causa del ataque del agua de mar. El espesor que no registra marcación del reactivo mide en promedio de 3 mm lo que corresponde a un 8% de la muestra.

Estos espesores de afectación se medirán y analizarán con más detalle en los siguientes apartados de este capítulo. Cabe mencionar que los sulfatos presentes en el agua de mar reaccionan con los productos de hidratación del cemento y por lo tanto se da inicio a una disolución de estos componentes, lo que causa un aumento de permeabilidad y disminución de resistencia.

Colonización de organismos marinos

Tras la evaluación biológica se encontraron diferentes microorganismos que se establecieron en los morteros ecológicos fabricados con distintas mezclas. En general, para todos los cilindros se observó la misma tendencia en cuanto a la presencia de organismos, es decir, se encontraba un número mayor de poliquetos, seguido de crustáceos y bivalvos. Estos organismos requieren Ca para la formación de sus esqueletos calcáreos (Figura 42 y Figura 43).



Figura 42. Animales encontrados en el proceso de colonización de los morteros, en la figura se muestran diferentes tipos de Moluscos a), b) y c) y diferentes tipos de Artrópodos d) y e). Tomado de Bedoya, C. C, 2014.

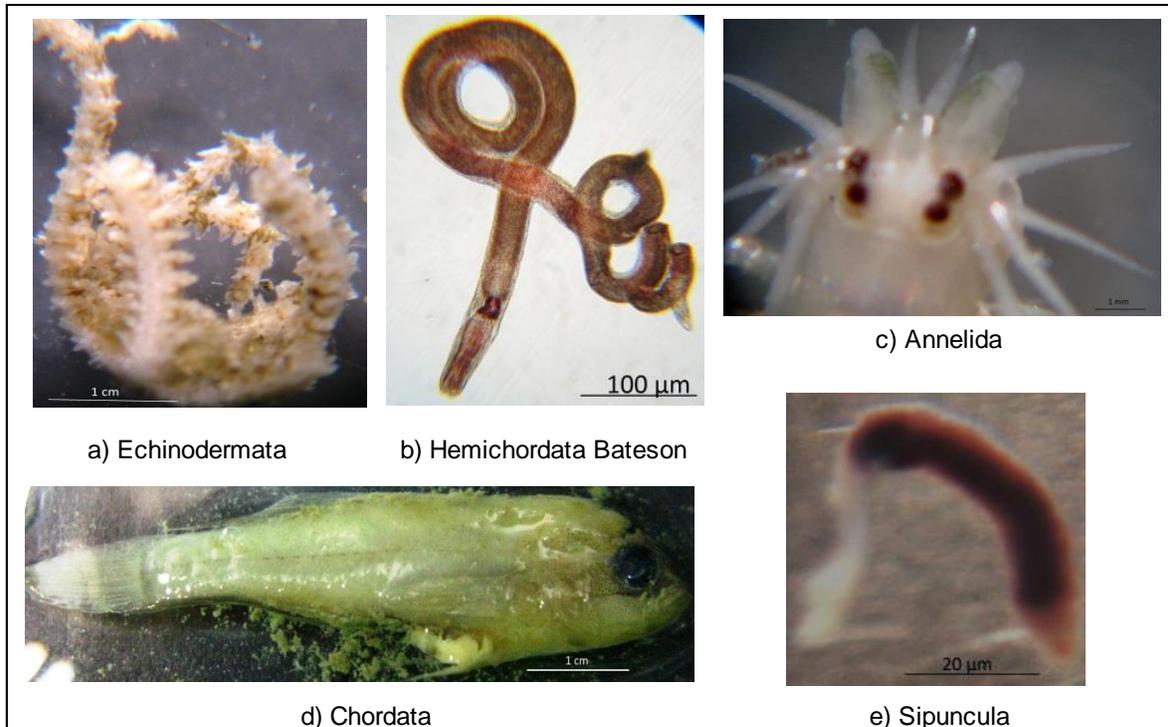


Figura 43. Animales encontrados en el proceso de colonización de los morteros, en la figura se muestran diferentes tipos de Equinodermos. Tomado de Anelidos. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.

En general el proceso de colonización en los cilindros se da de la siguiente forma: en la muestra 1 59 individuos registrando el mayor valor en cuanto a la abundancia, muestra 3 57 individuos, muestra 4 42 individuos y por último, en la muestra 2 el número de individuos fue de 31, mostrando una menor abundancia (Figura 44).

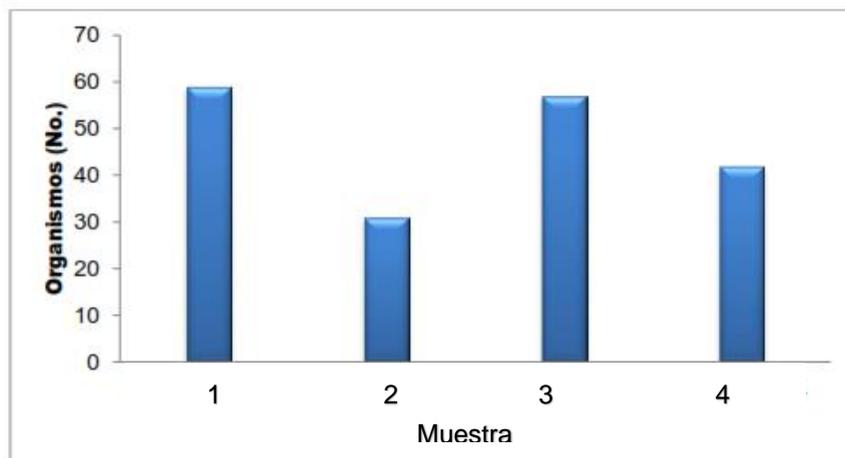


Figura 44. Número total de organismos por tratamiento. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.

Respecto al área ocupada por las algas en los cilindros, se encontró que es mayor en los primeros meses obteniendo valores del 99,87% y decrece hasta 65,1% en el mes siete. Las esponjas (poríferos) ocupan un 1,18% del área en el primer mes y el 30% en el mes siete. Además, en campo fue posible observar algunos cambios con respecto al área colonizada por los poríferos a través del tiempo (

Figura 45).

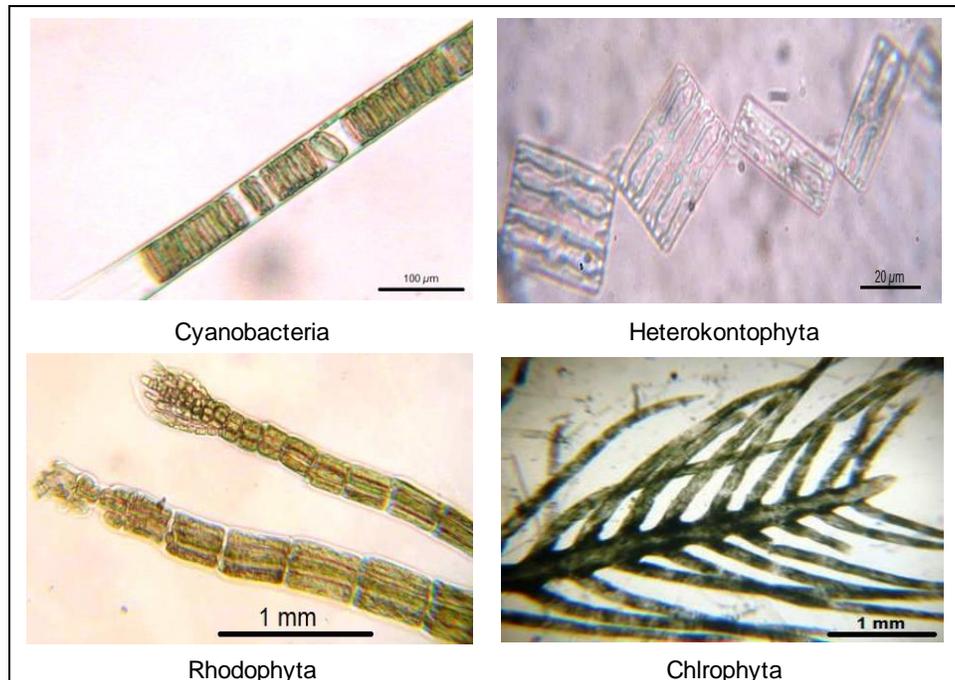


Figura 45. Algas encontradas en el proceso de colonización de los morteros expuestos. Tomado de Bedoya, C. C, 2014.

Los resultados obtenidos se pueden explicar acorde con lo investigado por Anderson y Burt (2009), quienes encuentran que la naturaleza física y química de la superficie de un sustrato, incluyendo la presencia de compuestos disueltos de calcio puede inducir al establecimiento de microorganismos marinos. Explican además, que la alta alcalinidad en la superficie del concreto debido a la solubilidad y migración de hidróxido de calcio, mejora el establecimiento de organismos ya que estos requieren Ca para sus procesos metabólicos

Teniendo en cuenta lo descrito, la muestra 1 presentó mayor colonización debido posiblemente a una mayor producción de hidróxido de calcio en comparación con las demás muestras que contienen ceniza. La muestra tres) siguió a la muestra uno en la colonización obtenida. Esto puede ser debido a que los AR provenientes de residuos de concreto pueden contener carbonatos de calcio, hidróxidos de calcio y silicatos de calcio.

Para las muestras dos y cuatro podría tenerse en cuenta el efecto combinado de los AN y CC como una razón para una ralentización en la colonización en comparación con las demás, ya que este proceso de colonización no se observa completamente inhibido sino más bien retrasado, esto teniendo en cuenta que la adición de CC puede refinar el tamaño de los poros, reduciendo la porosidad de la pasta y ralentizando el proceso de lixiviación lo que afectaría la colonización en los morteros con este material (Limbachiya et al., 2011).

De acuerdo con los resultados obtenidos se evidencia que todos los morteros expuestos al medio marino fueron colonizados, aunque este fenómeno puede tomar más tiempo para algunas mezclas dependiendo de su composición. Sin embargo en el modelo de *biofouling* propuesto por Wahl (1989), se discute que las primeras fases de colonización son similares en los sustratos duros, debido a que las condiciones físico-químicas del ambiente marino son estables para las especies pioneras, por lo tanto se requeriría más tiempo de monitoreo para establecer diferencias contundentes.

8.6.4 Cambios internos en las muestras expuestas al medio marino.

Zona de Transición Intersticial (ITZ)

Continuando con el análisis de los cambios en la estructura de los morteros después de que se expusieran al medio marino se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para revisar la estructura interna de estas muestras en relación a la zona de transición (ITZ) entre la pasta y los agregados.

Se observa en la ITZ de la muestra 1 la falta de unión entre el AN y la pasta de CP (Figura 46) mientras que en las muestras 2 y 3 se evidencia el efecto de relleno en la interface agregado-pasta debido a la reacción de las cenizas, esto tanto en la interface como en las microfisuras provenientes de los agregados reciclados (Figura 47 y Figura 48).

El efecto de relleno de la ITZ en las muestras 2 y 3 se atribuye a las reacciones de la ceniza con el hidróxido de calcio que permiten llenar algunos de esos poros y grietas, tanto en la interface agregado/pasta como en las microfisuras de los agregados reciclados, dando como resultado una pasta más compacta y una interface mejorada en torno a los AR en concordancia por lo evaluado por Kong et al., 2010 .

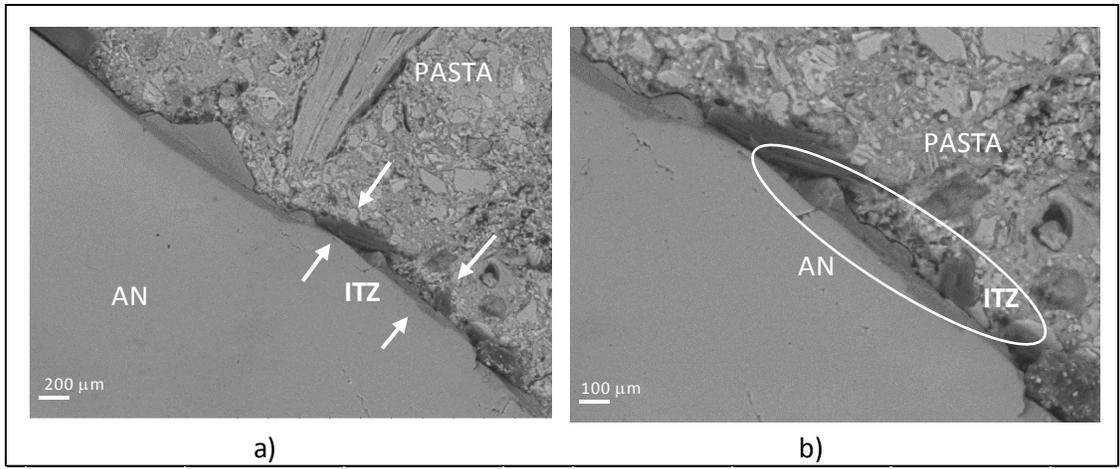


Figura 46. Débil adherencia entre la ITZ del AN y la pasta. Muestra 1.

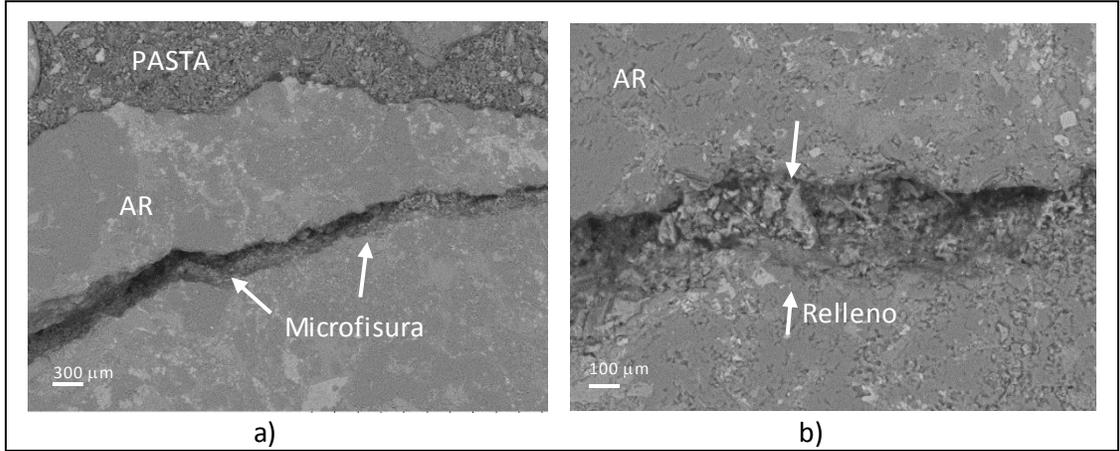


Figura 47. Efecto de relleno en las fisuras de los AR por la reacción de las cenizas Muestra 2.

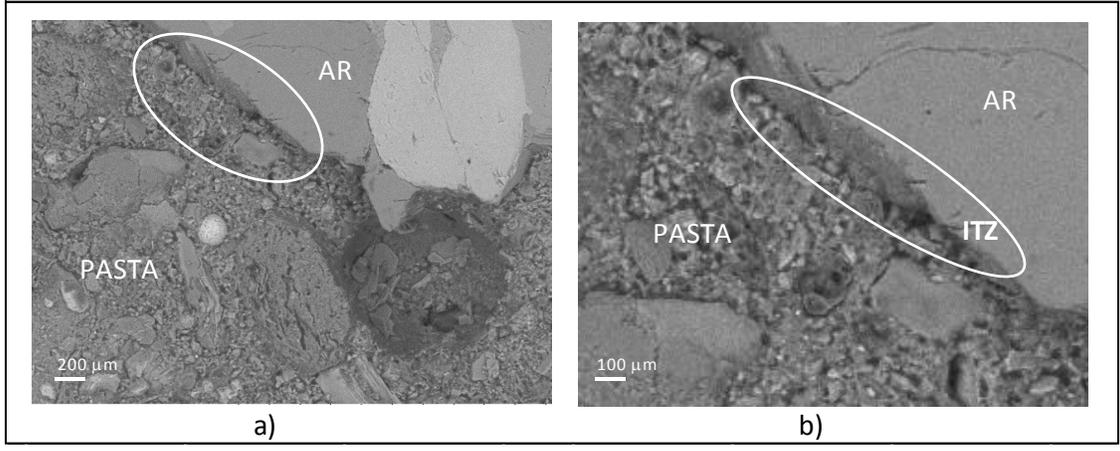


Figura 48. Mayor adherencia en La ITZ entre el AR y la pasta. Muestra 3.

En la muestra 4, constituida por CP, CC y AN se evidencia una ITZ débil presentándose solo un punto de conexión (Figura 49). Esto sugiere que a pesar del contenido de cenizas, las pastas tienen mayor afinidad química con los AR y estos presentan una superficie irregular y más rugosa en comparación con los AN y por tanto se da mejor adherencia entre la pasta y el agregado, además por su contenido adicional de productos del cemento, éstos son susceptibles de generar una ITZ más compacta con las cenizas, donde el efecto relleno por la presencia de estas partículas se da con mayor intensidad.

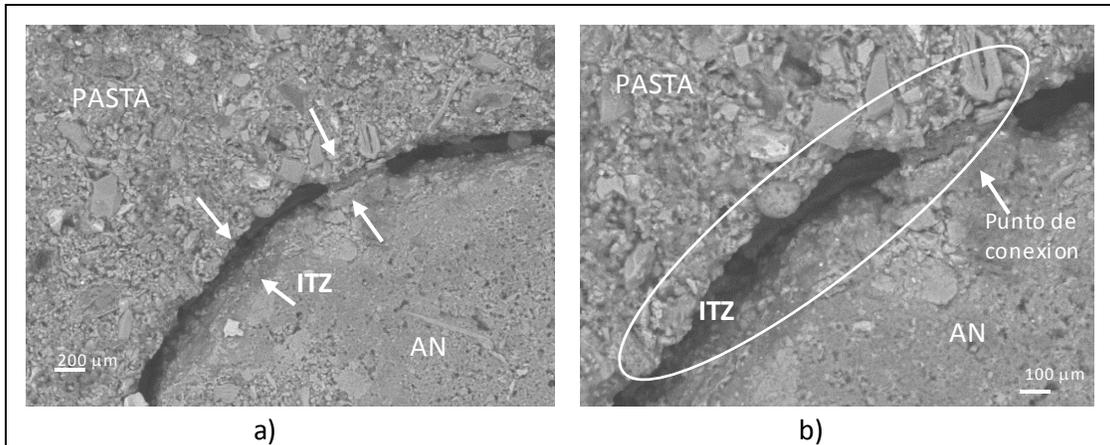


Figura 49 Falta de adherencia entre la ITZ del AN y la pasta con algunos puntos de conexión. Muestra 4.

Lixiviación de Ca

Como se ha revisado a lo largo de esta sección, los cambios en la porosidad y el pH se han visto influenciados por la lixiviación de los productos de hidratación de las matrices cementes en contacto con el agua de mar, los contenidos de calcio presentes en estos productos como la portlandita (CH) y la tobermorita (C-S-H) son los responsables de la adherencia de la pasta y al verse afectados por este fenómeno influenciarán las propiedades mecánicas y de durabilidad de los morteros evaluados, por lo anterior en este apartado se revisó como los contenidos de calcio varían en la superficie expuesta y en el interior de las muestras de acuerdo con su composición.

Estos cambios son medidos de acuerdo con la composición química obtenida por el peso atómico de los elementos que componen los minerales registrado por EDS en sitios diferentes de la muestra, tanto al interior como en la superficie que estuvo en contacto con el medio marino.

En los resultados se encuentra que en todas las muestras se dio una descalcificación de la capa interna, mientras la capa externa se enriqueció en Ca, esto es atribuible a la

formación de carbonatos de calcio, oxalatos y citratos de calcio según lo informado por diferentes autores (Monteny et al., 2000). Como la Si tiene una baja solubilidad, estas diferencias se aprecian mejor con los cambios en la relación del radio Ca / Si, (Figura 50). Cabe resaltar que algunos autores han reportado que luego del proceso de descalcificación se forma un gel de sílice que limita la salida tanto del Si como de Ca, (a. Bertron, Duchesne, & Escadeillas, 2005).

Un resultado común es que las muestras que contienen ceniza presentan una menor lixiviación de Ca (lo cual es asociado con la reacción entre las cenizas y el hidróxido de calcio), en comparación con la muestra uno que solo contiene CP.

Dentro de las morteros adicionados con CC y AR, las muestras dos y tres presentan menor migración de Ca en su interior comparadas con las demás, esto es atribuible a la presencia de los agregados reciclados los cuales contienen microfisuras en donde la acción de relleno las CC genera una matriz más homogénea que retarda la migración de sus componentes como lo han especificado otros investigadores (Kou & Poon, 2012).

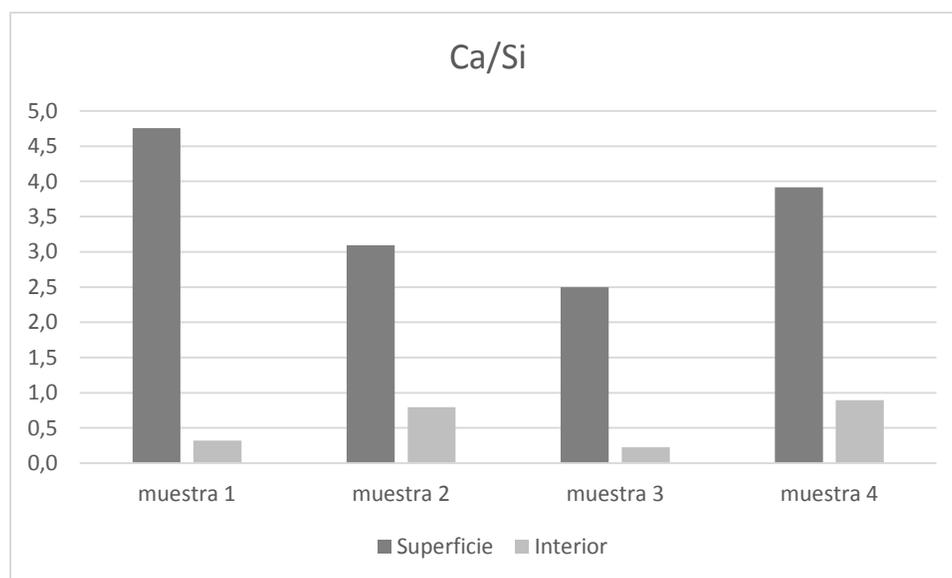


Figura 50. Relación de Ca/Si para el exterior e interior del mortero.

Biodeterioro y colonización en la microestructura de los morteros.

Las muestras presentaron diferencias en porosidad tanto al interior como en el exterior del mortero inmerso en el mar. Las imágenes de SEM permitieron relacionar estas diferencias. Las diferencias en porosidad también se pueden identificar por los tonos grises en la pasta: las áreas porosas son oscuras y las áreas densas son más claras en este caso.

En la Figura 51 se observa la porosidad superficial característica para la muestra 1, en la sección b) se presenta el crecimiento de algas marinas en la superficie de la matriz cementante y a mayores aumentos se observa como las algas contienen partículas de los productos de hidratación del cemento en su superficie. Es posible que estas partículas correspondan al proceso de disolución generados entre el mortero y el agua de mar, donde se está generando el biodeterioro del mismo (Figura 51 c).

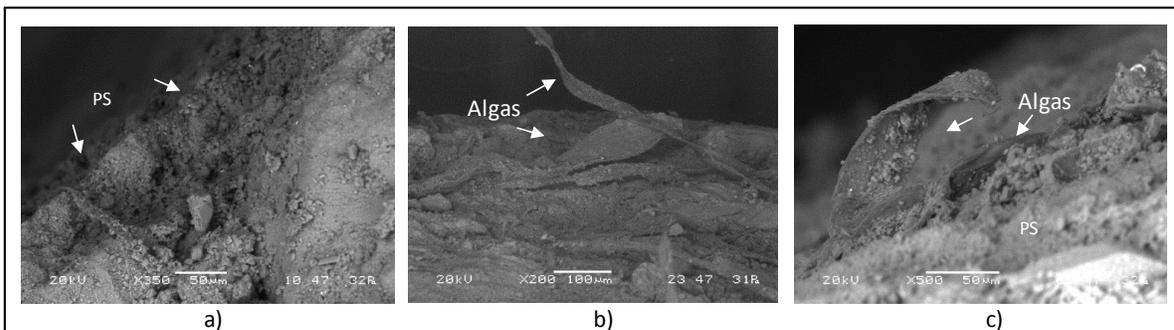


Figura 51. Porosidad Superficial (PS) y establecimiento de algas sobre Muestra 1. Fuente propia

En la superficie expuesta de la muestra 2 (Figura 52) se observa la interacción de las algas marinas con la porosidad superficial (PS) de la pasta del material cementante. Así como la incrustación de esqueletos de microorganismos (Emi) como los poliquetos, los cuales absorben calcio para sus procesos de crecimiento (Burt et. al, 2009).

En estas imágenes se ha evidenciado el crecimiento de las algas marinas a lo largo de los poros de la matriz cementante lo cual, genera un deterioro físico de la pasta causando fisuras y microgrietas y por lo tanto se ven partículas de los productos de hidratación sobre su superficie.

Por otra parte, se diferencia en las secciones a) y b) de esta misma figura, la interface porosa (IP) que se encuentra entre el esqueleto del microorganismo (EMi) y la porosidad pasta (PP), que es menor en comparación a la IP, así mismo, en la sección c) se muestra el crecimiento de las algas a partir de los poros de la pasta cementante y como su entrelazamiento con ésta va generando mayor porosidad y cavidades donde se alojan otro tipo de organismos.

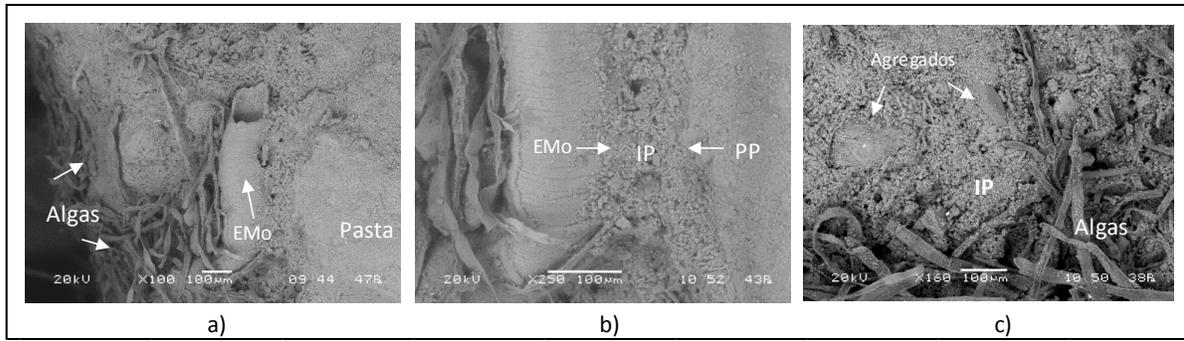


Figura 52. Interacción del el microorganismo (EMi) con las Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 2. Fuente propia.

En la Figura 53, se observa como en la muestra 3 las algas colonizan la superficie del mortero. La interface generada entre estas y la pasta es porosa IP como ocurre en la muestra 1 vista anteriormente (Figura 53- b). Además, se aprecia cómo se adhieren las algas a la superficie porosa (PS) del mortero. (Ver Figura 53- c).

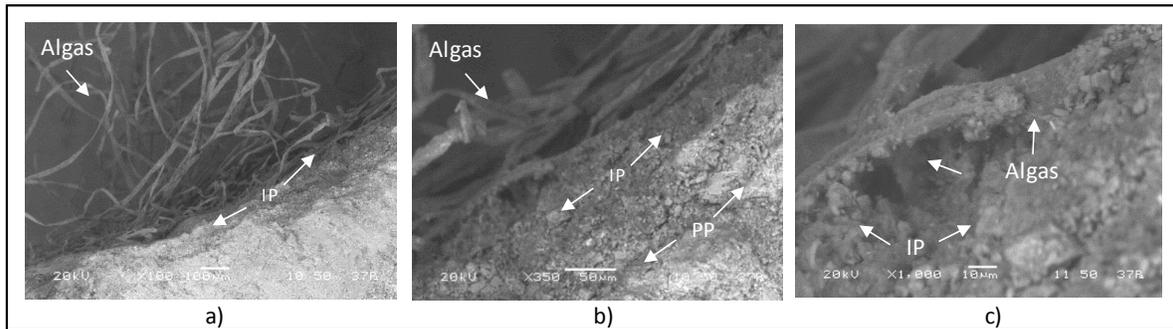


Figura 53. Interacción del crecimiento de las algas en la Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 3. Fuente propia

En la Figura 54 secciones a y b, se observa que en la muestra 4 la colonización de las algas y la interface porosa (IP) es aprovechada por diferentes microorganismos del medio marino para su crecimiento. Además, se identifican los filamentos (Fil) de las algas que se han incrustado en la porosidad superficial (PS) para el mismo fin (Figura 54 c).

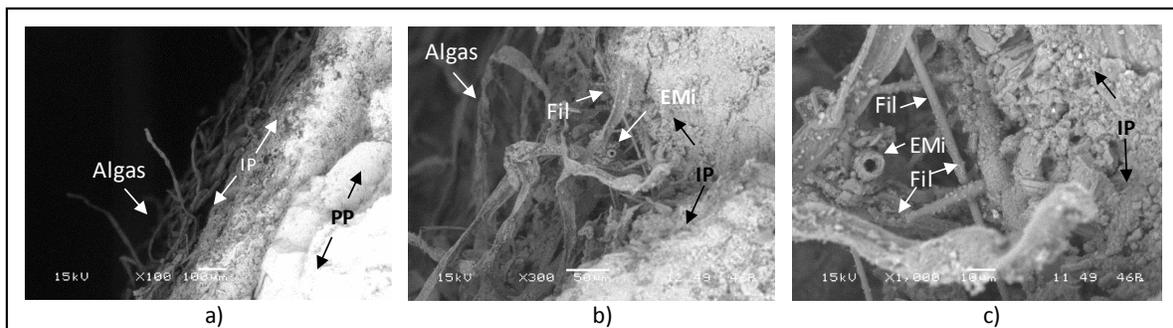


Figura 54. Interacción del el microorganismo (EMi) con las Interfaces porosa (IP) y la porosidad pasta (PP) para la Muestra 4. Fuente propia.

Tras observar la colonización en las muestras por parte de algas, organismos y microorganismos e identificar que la incrustación de éstos afecta la porosidad en la pasta, es posible inferir que incluso los procesos de descalcificación también se pueden estar generado por ellos, ya que su establecimiento sobre la superficie del mortero produce un biofilm donde es posible encontrar ácidos orgánicos que conllevan a la disolución de la pasta, según lo reportado por algunos autores (Monteny et al., 2000) .

En la muestra cuatro también se observó la formación de etringita secundaria puntual, localizada en un poro de la muestra a 1,5 mm del borde expuesto, como se exhibe en la Figura 55- a), en la que se evidencia que este formación se ubica en la zona de mayor porosidad de la muestra.

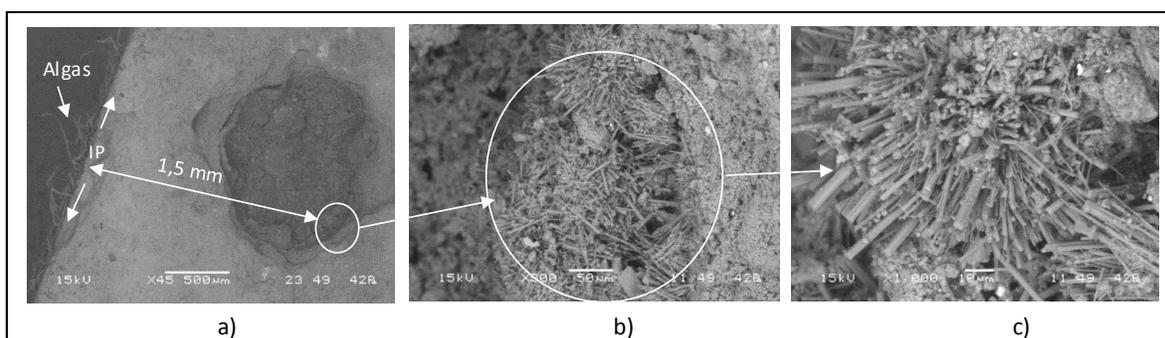


Figura 55. Formación de etringita secundaria. Fuente propia.

A través de la observación de las imágenes presentadas en relación a la colonización en la superficie de las diferentes muestras de concreto, se evidencia que el biodeterioro del material inicia en la superficie expuesta y progresa hacia el interior dependiendo de la composición de dicha muestra.

También se observa en estas imágenes como los cambios en la estructura de poros son aprovechadas por microorganismos que le permiten establecerse y utilizar el calcio lixiviado de la pasta cementante y así formar sus esqueletos. Lo cual está de acuerdo con lo encontrado por Burt et al., 2009 y (Hughes et al., 2013a, 2013b), quienes informaron que si las condiciones de nutrientes y otras relacionadas con la temperatura y el agua de mar eran favorables, los filamentos y algas crecerían y se extenderían sobre el área del sustrato. Por lo tanto, el crecimiento de microorganismos podría generar desprendimiento de la pasta expuesta aumentando el biodeterioro.

En concordancia con lo investigado por Hughes et al., 2013b, es importante tener en cuenta que los poros y grietas generadas por la colonización de las algas podrían favorecer la colonización e incrustación biológica de otros microorganismo, esto se ha evidenciado en las anteriores imágenes. De este modo, el proceso de biodeterioro puede tomar mayor importancia a medida que la condición de la estructura se vuelve adecuada para la supervivencia de más organismos marinos.

Sin embargo, es posible que tras finalizar la fase de establecimiento coralino, el deterioro se estabilice debido a la abundancia de organismos que cubrirían el área expuesta susceptible de ser colonizada, lo que a su vez protegería la estructura e impediría el avance del biodeterioro, sumado a esto la formación y precipitación de nuevas fases más estables podrían evitar dicho fenómeno, ya que la formación de citratos, oxalatos de calcio, yeso, etringita entre otros se dan debido a que el material requiere regresar a su estado más estable o de mínima energía, lo que podría aportar al sellado de la estructura (Monteny et al., 2000).

Resistencia mecánica

Para evaluar la resistencia final a compresión de los morteros expuestos al medio marino, se extrajeron cubos de 40 *40 mm de cada cilindro con la ayuda de una cortadora de disco, los resultados indican que en todas las muestras expuestas hubo una reducción de esta propiedad en comparación con los resultados de las muestras evaluadas inicialmente en laboratorio a edad de 56 días (Figura 56).

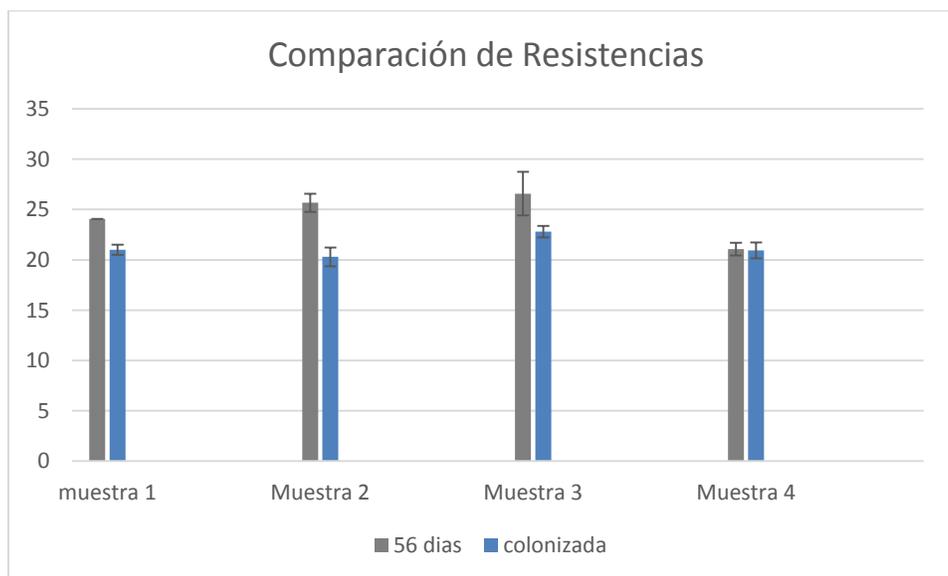


Figura 56. Comparación de resultados de resistencias mecánicas de muestras evaluadas en laboratorio a 56 días de edad en comparación con las muestras colonizadas por el medio marino.

Para la muestra 1, 2 y 3 la reducción es del 12%, 20% y 14% respectivamente, mientras que para la muestra 4 la reducción fue mínima (1%). Sin embargo, a pesar de que todas las muestras presentan diferentes porcentajes de reducción se conservan resistencias mayores a 20 MPa en todos los casos, lo cual es positivo, ya que al hacer una correlación

entre este resultado y los ensayos de durabilidad acelerados hechos en laboratorio es posible asegurar que las mezclas de morteros podrán mantener las propiedades adecuadas para atender los requerimientos de durabilidad del establecimiento coralino.

En el caso de la muestra 1, llama la atención que aunque presentó mayor carbonatación y porosidad conservara una buena resistencia, ya que en teoría se esperaba que por dichas condiciones este aspecto se viera afectado, es posible que este comportamiento se deba a que al presentar mayor cantidad de organismos estos ya hayan desarrollado procesos de transformación de fase estables en esta superficie y que incluso la estructura este sellándose.

Para este caso, la suma de los factores analizados anteriormente inciden en la reducción de resistencia, los cuales están asociada a los fenómenos de cambio de pH y de porosidad, que se han presentado por el ataque químico del agua de mar, atacado a sus componentes principales como el CH y el C-S-H responsables de la adherencia de la pasta, sumado a esto también cabe relacionar el biodeterioro que acentúa los cambios en la porosidad al generar presiones internas durante su establecimiento que conllevan a las modificaciones físicas, químicas y biológicas.

Las mayores reducciones en porcentaje se presentaron en las muestras 2 y 3, cabe resaltar que en la composición de dichos morteros se encuentran contenidos 100% y 70% de AR, estos agregados contienen mayores productos de hidratación los cuales son susceptibles a los ataques por sulfatos que se dan en el agua de mar, dicho resultado es congruente con lo observado en el ensayo de ataque acelerado hecho en laboratorio, donde las muestras que contienen mayores cantidades de AR son más susceptibles al ataque por $MgSO_4$, siendo este el más agresivo para los materiales cementantes y el cual está presente en menores cantidades en el agua de mar.

9. Discusión final

Respecto al aumento en las resistencias mecánicas, las partículas de CC tienen la capacidad de reaccionar con el hidróxido de calcio presente en el CP y teniendo en cuenta que los AR contienen cantidades de mortero residual, se están ingresando al sistema componentes adicionales con los que CC puede interactuar, por lo tanto entre las CC y los AR se da una mayor afinidad química y una ITZ más compacta, razón que explica el aumento en las resistencias con mayores cantidades de AR, sin embargo, estos contenidos adicionales de productos de hidratación son susceptibles al ataque por sulfatos y por lo tanto aumentan la expansión de las muestras con mayor contenido de AR.

En todas las muestras de mortero ecológico evaluadas y expuestas al medio marino, se observa una microestructura característica de mayor porosidad en la superficie expuesta en comparación con su interior. Así mismo, se observa un aumento de calcio en la capa superficial como resultado de la precipitación de calcita causada por la sinergia entre la reacción del calcio de la pasta, el dióxido de carbono disuelto en el medio marino y la acción de los microorganismos que se establecen en la superficie de la muestra. Es importante resaltar que los microorganismos colonizaron todas las estructuras aunque según el tipo de mezcla se vio ralentizado el proceso, lo que también diferenció la cantidad de la colonización en los morteros.

Ampliando el primer caso y con relación a la pérdida de resistencia, este hecho demuestra que posiblemente los productos de hidratación del cemento como el CH y el C-S-H se estén descalcificando por el ataque de sulfatos presentes en el medio marino, este fenómeno conduce al enriquecimiento de calcio observado en las capas externas en comparación a la interna ya que el calcio está migrando del interior hacia el exterior de la muestra, a la vez esto explica la pérdida de resistencia en las muestras que estuvieron sumergidas. Otra de las razones para que dicho enriquecimiento se dé, es el contenido adicional de productos de hidratación presente en los AR, que aunque son susceptibles de reaccionar con las cenizas, también son susceptibles al ataque por los sulfatos del medio y al biodeterioro.

Al correlacionar las imágenes de porosidad y los cambios de pH con las relaciones Ca/Si, se encontró que en las muestras adicionadas con CC, tanto la porosidad como la difusión fue menor en comparación con la muestra fabricada solo con CP, esto se debe a que las cenizas al reaccionar consumen hidróxido de calcio y forman matrices más compactas, disminuyendo el pH del material cementante tal como lo han explicado otros autores. (Guilbeau, Harry, Gambrell, Knopf, & Dooley, 2003) (Herisson, van Hullebusch, Moletta-Denat, Taquet, & Chaussadent, 2013).

Teniendo en cuenta que los morteros propuestos en esta investigación fueron evaluados durante 7 meses de colonización en las condiciones reales del medio y que

biológicamente se han desarrollado los principales procesos de sucesión y colonización, se concluye que se conservan valores aceptables de resistencia tras los ataques que se dieron en este periodo, lo cual permite proyectar que aún cuando el ataque continúe por otro periodo igual de tiempo los morteros evaluados tendrían la capacidad de atender este requerimiento.

Es posible que en este mismo periodo de tiempo el proceso de colonización se concluya finalmente, dando como resultado un cubrimiento total del área susceptible de establecimiento y por lo tanto la estructura quede sellada y protegida a futuros ataques, aunque no se sabe cómo los mecanismos de deterioro y biodeterioro afecten después de este plazo el rendimiento de los morteros evaluados.

Los materiales alternativos propuestos como los AR y las CC en las mezclas de mortero ecológico para su uso en la construcción de arrecifes artificiales cumplen con las condiciones de durabilidad y resistencia requeridas, y se ha revisado a lo largo de los capítulos anteriores que la influencia de la ceniza es clave para mejorar el desempeño mecánico y de durabilidad de la matriz cementante debido a su capacidad de reacción con los productos de hidratación presentes en el cemento y en los AR, esto asociado con una combinación adecuada agregados permite el uso de ambos materiales en las mezclas convencionales usadas para tal fin.

Es importante tener en cuenta varias condiciones del material son propicias para que se dé el establecimiento coralino, no solo es relevante que el mortero conserve su resistencia y durabilidad, también es importante que sea atractivo en la generación vida teniendo en cuenta la aplicación futura para la que se proyecta, los morteros propuestos con la inclusión de CC, 70% y 100% AR cumplen con la condición de soportar los ataques del medio marino, el biodeterioro y aun conservar sus propiedades de estabilidad en este medio para asegurar las condiciones de durabilidad necesarias durante el tiempo que se tarde completar el proceso de colonización. Además se podría afirmar que los AR se convertirían en una fuente adicional de Ca para los organismos.

10. Conclusiones

Los ataques provenientes del agua de mar son los responsables de generar cambios en el pH por la lixiviación del hidróxido de calcio presente en los productos de hidratación del cemento como el CH y el C-S-H los cuales, son los responsables de la adherencia de la pasta, esta afectación genera cambios en la porosidad de la microestructura del mortero expuesto, lo que a su vez está ligado al biodeterioro, por lo tanto ambos factores son los responsables de la reducción de la resistencia.

En este sentido, la durabilidad en los morteros fabricados con materiales alternativos como las CC y los AR, se ven afectados por el ataque del agua de mar el cual promueve la lixiviación de los productos hidratados del cemento. Sin embargo, este deterioro favoreció el establecimiento de microorganismos que aprovechan este fenómeno de migración del Ca para formar sus esqueletos y establecerse. Por esta misma razón los contenidos de Ca aumentan en la superficie de los morteros expuestos, lo cual es positivo desde el punto de vista de sellado de la estructura por parte de la colonización de estos organismos y la formación de fases estables que estos pueden promover. Cabe resaltar que aunque los morteros pierden propiedades por los mecanismos descritos aún son capaces de responder mecánicamente para el desarrollo del arrecife.

Después de revisar los cambios en las resistencias mecánicas y en la durabilidad al ataque por sulfatos, se encuentra que a mayor contenido de AR mayor resistencia por la afinidad química en entre los AR y las CC, pero al mismo tiempo se da mayor expansión por ataque de sulfatos, ya que los contenidos adicionales de productos de hidratación de los AR son más susceptibles al ataque de los sulfatos, sin embargo, a pesar de que se presenta este fenómeno en las muestras con AR, la expansión no se acerca a los límites de degradación inicial del material.

Varios factores se relacionan al momento de concluir que mezcla puede ser la mejor en este caso, se debe tener en cuenta que la aplicación final, por eso no solo las condiciones de resistencia y durabilidad son suficientes, de hecho este material debe permitir que cierto nivel de biodeterioro se desarrolle como un factor clave para la colonización, siendo esto último de relevancia para esta aplicación, se sugiere el uso de mortero elaborado con 30% de CC en su material cementante y 70% de AR en la proporción de los agregados con relación de 1:2,75, ya que cumple con valores adecuados de resistencia y colonización para esta aplicación.

A través de esta investigación fue posible evidenciar el uso de morteros ecológicos elaborados con materiales alternativos como CC y AR, para su uso en estructuras estables y que a la vez promovieran el establecimiento coralino. Por lo tanto, este material se presenta como una herramienta para el desarrollo de propuestas de conservación a través de la construcción de arrecifes artificiales en esta zona del país, ya que bajo las condiciones particulares de este lugar se evaluaron dichos morteros.

11.Recomendaciones

Para evaluar con mayor detalle la interacción entre el deterioro producto de la interacción con el agua de mar y el biodeterioro por la influencia de microorganismos se recomienda evaluar estos fenómenos en condiciones controladas de laboratorio donde sea posible mantener un control abiótico y de este modo definir el efecto del medio y de los microorganismos.

Respecto a las condiciones previas de preparación de las mezclas combinadas con diferentes tipos de agregados reciclados y naturales, es necesario prehumedecerlos con el agua que corresponde a su absorción para no incluir agua adicional en el sistema que podría afectar propiedades como la resistencia y durabilidad de los morteros fabricados

La estructura propuesta como módulo de evaluación del material en campo fue estable en los primeros meses de colonización ya que todas las muestras se encontraban ancladas a la placa base, sin embargo al retirarlos gradualmente durante los meses de monitoreo el modulo perdió estabilidad y se volcó ante un evento súbito en la zona, por lo que se sugiere aumentar el volumen de la base e incorporar accesorios de agarre para estabilizarlo.

Sin embargo, teniendo en cuenta que hay factores antropogénicos como la pesca que utiliza redes profundas y que a esto se suma las condiciones ambientales del ambiente marino como corrientes, eventos súbitos y tormentas, se recomienda el uso de estructuras más compactas y monolíticas, que provean de estabilidad a los arrecifes artificiales contra los factores mencionados.

Sumado a lo anterior, los aportes de ríos cercanos a la zona movilizan sedimentos que se depositan en formas de capas en el lecho marino, por lo tanto las estructuras deben ser más esbeltas para que no sean cubiertas por lodos o arena, ya que esto afecta la colonización del material. Por esta misma razón, se recomienda evaluar el mortero estudiado frente al desgaste que pueden producir las corrientes y partículas presentes el medio teniendo en cuenta que es otro mecanismo de deterioro importante para la fabricación de Arrecifes Artificiales.

Cabe mencionar que el aumento en la complejidad de las estructuras provee de refugio a organismos colonizadores y peces, por lo que es recomendable proponer estructuras de con mayor área superficial disponible con interconexiones y tamaños variables.

12. Bibliografía

- Aci 201.2R. (2001). Guía para la Durabilidad del Hormigón, 1–59.
- Aïtcin, P. C. (2003). The durability characteristics of high performance concrete: A review. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5 SPEC), 409–420.
- Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, a. M., Shameem, M., & Ibrahim, M. (2003). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5), 429–437.
- Arias, Y. P. U. Na. de C. (2013). *Incidencia de la temperatura ambiente en la formación de compuestos cementantes mediante la activación alcalina de cenizas de carbón yhan paul arias jaramillo*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín.
- Baine, M. (2001). Artificial reefs: a review of their design, application, management and performance. *Ocean & Coastal Management*, 44(3-4), 241–259.
- Bedoya, C. C. (2014). *Colonización de organismos marinos sobre arrecifes artificiales. Golfo de Morrosquillo, Caribe colombiano*. Universidad de Antioquia.
- Bedoya, M. A., Tobón, J. I., Correa Herrera, T., & Correa Rendón, J. D. (2014). An Opportunity for Environmental Conservation: Evaluation of Test Material for Construction of Artificial Reefs Modules Trainers Made of Ecological Concrete. *Key Engineering Materials*, 600, 606–614.
- Berndt, M. L. (2009a). Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2606–2613.
- Berndt, M. L. (2009b). Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, 23(7), 2606–2613.
- Bertron, a., Duchesne, J., & Escadeillas, G. (2005). Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cement and Concrete Composites*, 27(9-10), 898–909.
- Bertron, A. (2014). Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts. *Materials and Structures*, 1787–1806.
- Bravo, M., & de Brito, J. (2012). Concrete made with used tyre aggregate: durability-related performance. *Journal of Cleaner Production*, 25, 42–50.
- Burt, J., Bartholomew, A., Bauman, A., Saif, A., & Sale, P. F. (2009). Coral recruitment and early benthic community development on several materials used in the construction of artificial reefs and breakwaters. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 373(1), 72–78.

- Chalee, W., Ausapanit, P., & Jaturapitakkul, C. (2010). Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis. *Materials & Design*, 31(3), 1242–1249.
- Chalee, W., Teekavanit, M., Kiattikomol, K., Siripanichgorn, a., & Jaturapitakkul, C. (2007a). Effect of W/C ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment. *Construction and Building Materials*, 21(5), 965–971.
- Chalee, W., Teekavanit, M., Kiattikomol, K., Siripanichgorn, a., & Jaturapitakkul, C. (2007b). Effect of W/C ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment. *Construction and Building Materials*, 21(5), 965–971.
- Chindaprasirt, P., Homwuttiwong, S., & Sirivivatnanon, V. (2004). Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 34(7), 1087–1092.
- Colleparidi, M. (2003). A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5 SPEC), 401–407.
- Corinaldesi, V., & Moriconi, G. (2009a). Influence of mineral additions on the performance of 100% recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2869–2876.
- Corinaldesi, V., & Moriconi, G. (2009b). Influence of mineral additions on the performance of 100% recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2869–2876. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.004
- Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., & Gartner, E. M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 115–127. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.008
- De Weerd, K., Justnes, H., & Geiker, M. R. (2014). Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. *Cement and Concrete Composites*, 47, 53–63.
- Escadeillas, G., Bertron, A., Ringot, E., Blanc, P. J., & Dubosc, A. (2009). Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 2: Quantification of growths. *Materials and Structures*, 42(7), 937–945.
- Fernandez, A. M., Palomo, A., & LopezLápe, C. (1995). Hormigones alcalinos exentos de cemento portlad.
- Flórez, C. A. (2003). CARACTERIZACIÓN ECOLÓGICA DE LAS ISLAS MÚCURA Y TINTIPÁN, ARCHIPIÉLAGO DE SAN BERNARDO, COLOMBIA. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 27(0370-3908), 343–356.
- Guilbeau, B. P., Harry, F. P., Gambrell, R. P., Knopf, F. C., & Dooley, K. M. (2003). Algae attachment on carbonated cements in fresh and brackish waters - Preliminary results. *Ecological Engineering*, 20(4), 309–319.

- Güneyisi, E., Özturan, T., & Gesoğlu, M. (2007). Effect of initial curing on chloride ingress and corrosion resistance characteristics of concretes made with plain and blended cements. *Building and Environment*, 42(7), 2676–2685. doi:10.1016/j.buildenv.2006.07.008
- Hagelia, P., & Sibbick, R. G. (2009). Thauasite Sulfate Attack, Popcorn Calcite Deposition and acid attack in concrete stored at the "Blindtarmen" test site Oslo, from 1952 to 1982. *Materials Characterization*, 60(7), 686–699. doi:10.1016/j.matchar.2009.01.007
- Hagelia, P., Sibbick, R. G., Crammond, N. J., & Larsen, C. K. (2003). Thauasite and secondary calcite in some Norwegian concretes. *Cement and Concrete Composites*, 25(8), 1131–1140. doi:10.1016/S0958-9465(03)00143-4
- Herisson, J., van Hullebusch, E. D., Moletta-Denat, M., Taquet, P., & Chaussadent, T. (2013). Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and calcium aluminate cementitious materials in sewer networks. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 84, 236–243. doi:10.1016/j.ibiod.2012.03.007
- Hughes, P., Fairhurst, D., Sherrington, I., Renevier, N., Morton, L. H. G., Robery, P. C., & Cunningham, L. (2013a). Microscopic examination of a new mechanism for accelerated degradation of synthetic fibre reinforced marine concrete. *Construction and Building Materials*, 41, 498–504. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.022
- Hughes, P., Fairhurst, D., Sherrington, I., Renevier, N., Morton, L. H. G., Robery, P. C., & Cunningham, L. (2013b). Microscopic study into biodeterioration of marine concrete. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 79, 14–19.
- Irassar, E. F. (2009). Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review. *Cement and Concrete Research*, 39(3), 241–254.
- Irassar, E. F., Bonavetti, V. L., & González, M. (2003). Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 31–41.
- Kaiser, M. J. (2006). The Louisiana artificial reef program. *Marine Policy*, 30(6), 605–623. doi:10.1016/j.marpol.2005.04.005
- Kong, D., Lei, T., Zheng, J., Ma, C., Jiang, J., & Jiang, J. (2010). Effect and mechanism of surface-coating pozzalanics materials around aggregate on properties and ITZ microstructure of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 24(5), 701–708.
- Kou, S. C., & Poon, C. S. (2012). Enhancing the durability properties of concrete prepared with coarse recycled aggregate. *Construction and Building Materials*, 35, 69–76.
- Lan, C.-H., Chen, C.-C., & Hsui, C.-Y. (2004). An approach to design spatial configuration of artificial reef ecosystem. *Ecological Engineering*, 22(4-5), 217–226. doi:10.1016/j.ecoleng.2004.04.004

- Lan, C.-H., & Hsui, C.-Y. (2006). The deployment of artificial reef ecosystem: Modelling, simulation and application. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 14(5), 663–675.
- Limbachiya, M., Meddah, M. S., & Ouchagour, Y. (2011). Use of recycled concrete aggregate in fly-ash concrete. *Construction and Building Materials*, 27(1), 439–449.
- Maier, P. L., & Durham, S. a. (2012). Beneficial use of recycled materials in concrete mixtures. *Construction and Building Materials*, 29, 428–437.
- María Criado. (2007). NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES BASADOS EN LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS VOLANTES. CARACTERIZACIÓN DE GELES N-A-S-H EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE SÍLICE SOLUBLE. EFECTO DEL Na₂ SO₄. *Tesis Doctoral*, 1–356.
- Matero Lopez, J. D. (2000). Morfología y estructura de las formaciones coralinas del archipiélago de san bernardo, Caribe Colombiano.pdf. *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, 24(0370-3908), 219–230.
- Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, a, Belie, D., Taerwe, L., Gemert, V., & Verstraete, W. (2000). Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30, 623–634.
- Mottershead, D., Gorbushina, A., Lucas, G., & Wright, J. (2003). The influence of marine salts, aspect and microbes in the weathering of sandstone in two historic structures. *Building and Environment*, 38(9-10), 1193–1204.
- Óscar Delgadillo, C. B. G. y J. C. (2004). DINÁMICA TEMPORAL DE LA ASOCIACIÓN DE PECES EN DOS ARRECIFES ARTIFICIALES DEL GOLFO DE MORROSQUILLO, CARIBE COLOMBIANO. *Actual Biol*, 26(81), 219–230.
- Ott, D., Ingeniería, I. De, Ifu, A., & Zúrich, D. E. T. H. (2006). Oferta y Demanda de Recursos Minerales Secundarios en Medellín , Colombia.
- Pears, R. J., & Williams, D. M. (2005). Potential effects of artificial reefs on the Great Barrier Reef: background paper, (60), 1–33.
- Rodrigues, F. a., & Joekes, I. (2010). Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. *Environmental Chemistry Letters*, 9(2), 151–166.
- Salazar, A. (2004). *Sintesis de la tecnologia del concreto*.
- Seaman, W. (2007). Artificial habitats and the restoration of degraded marine ecosystems and fisheries. *Hydrobiologia*, 580(1), 143–155.
- Sherman, R. L., Gilliam, D. S., & Spieler, R. E. (2002). Artificial reef design: void space, complexity, and attractants. *ICES Journal of Marine Science*, 59(1994), S196–S200.

- Shi, C., Jiménez, a. F., & Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 750–763.
- Shi, C., & Stegemann, J. . (2000). Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research*, 30(5), 803–808.
- Sibbick, R. G., Crammond, N. J., & Metcalf, D. (2003). The microscopical characterisation of thaumasite. *Cement and Concrete Composites*, 25(8), 831–837.
- Soria, F., & Galvache, S. (1982). Características de cenizas volantes españolas
Characteristics of spanisli fly ashes. *Materiales de Construcción*, 38, 25–38.
- Sostenible, D. (2012). Abc río+20. In G. C. Ministerio de Medio Ambiete (Ed.), *CONFERENCIA DE NACIONES UNIDAS SOBRE DESARROLLO SOSTENIBLE: RÍO+20* (pp. 1–3). Ministerio de Medio Ambiente.
- Suhendro, B. (2014). Toward Green Concrete for Better Sustainable Environment. *Procedia Engineering*, 95(Scescm), 305–320.
- Taylor, H. F. W. (1990). Cem chemistry. *Library*.
- Zuquan, J., Wei, S., Yunsheng, Z., Jinyang, J., & Jianzhong, L. (2007). Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1223–1232.