

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**Evaluación de una pumita como material cementicio suplementario
en la producción de concreto base cemento portland**

Por

Sergio Alejandro Gutiérrez Camón

**Como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales de Construcción**

Diciembre 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**Evaluación de una pumita como material cementicio suplementario
en la producción de concreto base cemento portland**

Por

Sergio Alejandro Gutiérrez Camón

**Como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales de Construcción**

Director de tesis

Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez

Co-Director de tesis

Dr. Alejandro Durán Herrera

Diciembre 2016

Agradecimientos

Dedicatoria

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Evaluación de materiales cementicios suplementarios para su uso en sistemas binarios CP-puzolana natural.....	1
1.3. Condiciones de la pumita de estudio.....	2
Capítulo 2. Antecedentes.....	4
2.1. Origen y aplicaciones de la pumita volcánica.....	4
2.2. Orígenes de los sistemas base CP	5
2.3. Reacción puzolánica en sistemas cementicios con MCS	9
2.3.1. Hidróxido de calcio.....	11
2.3.1.1. Métodos para determinar el contenido de HC	11
2.4. Uso de MCS en sistemas base CP	19
2.4.1. Efecto de las propiedades físicas de los MCS en su desempeño.....	19
2.4.2. Química de los MCS	23
2.4.3. Efecto de los MCS en la hidratación de cementos compuestos	24
2.4.4. Reemplazos de MCS al CP.....	25
2.5. Uso de la pumita como MCS.....	27
2.6. Efecto de los MCS en las propiedades mecánicas y de durabilidad en sistemas base CP.....	31
2.7. Durabilidad en el concreto.....	33
2.7.1. Álcalis en el concreto	34
2.7.1.1. Álcalis disponibles en la solución de poros.....	34
2.7.1.2. Reacción álcali sílice (RAS).....	38
2.7.2. Cloruros en el concreto	46
2.7.2.1. Efecto de los MCS en el contenido y transporte de cloruros en el concreto	49
2.7.2.2. Mecanismos de ingreso de cloruros en sistemas cementicios.....	50
2.7.3. Resistividad en el concreto	61
2.7.3.1. Factores que inciden en la toma de medición de la resistividad	63
2.7.3.2. Medición de la resistividad en el concreto	65

2.7.4. Modelos de vida útil en base al coeficiente de difusión de cloruros.....	67
Capítulo 3. Justificación, hipótesis y objetivos	69
3.1. Justificación	69
3.2. Hipótesis	71
3.3. Objetivos.....	71
3.3.1. Objetivo general.....	71
3.3.2. Objetivos particulares.....	71
Capítulo 4. Materiales.....	73
4.1. Descripción de materiales	73
4.1.1. Cemento Portland	73
4.1.2. Pumita.....	73
4.1.3. Agregado grueso	75
4.1.4. Agregado fino.....	75
4.1.5. Aditivo superfluidificante	76
4.2. Caracterización de materiales.....	76
4.2.1. Materiales cementantes	76
4.2.1.1. Densidad	77
4.2.1.2. Distribución de tamaño de partícula	77
4.2.1.3. Área superficial específica, tamaño y volumen de poro por la técnica de adsorción volumétrica (BET).....	78
4.2.1.4. Índice de actividad a la resistencia (IAR)	79
4.2.1.5. Composición química	79
4.2.1.6. Fases mineralógicas	80
4.2.2. Agregados	80
4.2.2.1. Densidad y absorción.....	80
4.2.2.2. Distribución granulométrica	80
4.2.3. Aditivo superfluidificante	81
4.2.3.1. Densidad	81
4.2.3.2. Contenido de sólidos.....	81
Capítulo 5. Metodología experimental.....	82
5.1. Esquema experimental	82

5.2.	Homogenización de la pumita en greña	83
5.3.	Trituración y molienda de la pumita.....	83
5.4.	Selección de los TPE	85
5.5.	Obtención del tamaño de partícula óptimo (TPO) de proyecto	86
5.6.	Limitaciones de uso de la pumita por contenido de cloruros	86
5.7.	Efecto de la pumita en la reacción álcali sílice (RAS).....	88
5.7.1.	Álcalis disponibles en la solución de poros	88
5.7.2.	Reacción álcali sílice.....	89
5.8.	Evaluación de la pumita como MCS en concreto base CP	90
5.8.1.	Esquema de diseño de mezclas de concreto	90
5.8.2.	Compacidad de la mezcla de agregados	91
5.8.3.	Puntos de saturación del SP.....	92
5.8.4.	Dosificación del aditivo SP.....	92
5.8.5.	Procedimiento de mezclado de los materiales	93
5.8.6.	Pruebas en estado fresco	93
5.8.6.1.	Revenimiento	93
5.8.6.2.	Densidad y contenido de aire	93
5.8.6.3.	Temperatura.....	94
5.8.6.4.	Tiempo de fraguado	94
5.8.7.	Resistencia a compresión	94
5.8.8.	Pruebas de durabilidad	94
5.8.8.1.	Resistividad eléctrica.....	94
5.8.8.2.	Migración iones cloro.....	96
5.8.8.3.	Modelo de vida útil basado en la segunda ley de Fick.....	98
Capítulo 6.	Resultados y discusión	101
6.1.	Obtención de los TPE de la pumita	101
6.2.	Caracterización de materiales.....	102
6.2.1.	Materiales cementantes	102
6.2.1.1.	Densidad	102
6.2.1.2.	Distribución de tamaño de partícula	103
6.2.1.3.	Área superficial por el método BET	104
6.2.1.4.	Índice de actividad a la resistencia	107

6.2.1.5. Composición química	110
6.2.1.6. Fases mineralógicas	112
6.2.1.7. Micrografías de la pumita en greña	113
6.2.1.8. Micrografías de los TPE seleccionados	115
6.2.2. Agregados	117
6.2.2.1. Densidad y absorción	117
6.2.2.2. Análisis granulométrico	117
6.2.3. Aditivo superfluidificante	118
6.2.3.1. Densidad y contenido de sólidos	118
6.3. Selección del tamaño de partícula óptimo de proyecto (TPO).....	118
6.4. Determinación de la sustitución máxima de pumita al cementante en masa por contenido de cloruros	120
6.5. Efecto de la pumita en la reacción álcali sílice (RAS).....	121
6.6. Evaluación de la pumita como MCS en concreto base CP	123
6.3.1. Desarrollo de mezclas de concreto	123
6.3.1.1. Compacidad de agregados	123
6.3.1.2. Puntos de saturación del SP	124
6.3.1.3. Diseño de mezclas de concreto.....	126
6.3.2. Pruebas en estado fresco	127
6.3.3. Resistencia a compresión	130
6.3.4. Pruebas de durabilidad	132
6.3.4.1. Resistividad eléctrica.....	132
6.3.4.2. Coeficiente de difusión de cloruros.....	135
6.3.5. Modelo de vida útil	139
Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones	141
Trabajo futuro.....	147
Bibliografía	148

Índice de figuras

Figura. 1. Coliseo Romano	7
Figura. 2. Cloaca máxima del foro de Roma	7
Figura. 3. Acueducto de Segovia	8
Figura. 4. Pirámide de Comacalco	8
Figura. 5. Interpretación tradicional de las curvas de TGA	15
Figura. 6. Interpretación modificada de las curvas de TGA	16
Figura. 7. Diagrama ternario (CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂) de MCS	23
Figura. 8. Fases de hidratación en un sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	24
Figura. 9. a) Desarrollo del efecto “filler en MCS. b) Extensión del comienzo del periodo de desaceleración de la hidratación	25
Figura. 10. Comparación entre el nivel mínimo de SCM requerido para controlar la expansión en la CPT y en la AMBT.	45
Figura. 11. Definiciones del CCC basado en el modelo de Tutti	56
Figura. 12. Parámetros usados para describir las mediciones eléctricas en materiales porosos para (a) la resistividad de la solución de poro (b) porosidad y (c) conectividad.	66
Figura. 13. Arreglo de Wenner para resistividad superficial	67
Figura. 14. Delimitación del Ejido Alfredo V. Bonfil en el Municipio de Mulegá, BCS. ..	74
Figura. 15. Determinación de la densidad de la pumita finamente molida	77
Figura. 16. Analizador de DTP MICROTRAC-S3500	78
Figura. 17. Analizador de FRX PANalytical-Epsilon3-XL	80
Figura. 18. Homogenización de la pumita	84
Figura. 19. Trituradora bico de quijadas	84
Figura. 20. Trituración de la pumita en greña	84
Figura. 21. Molino de bolas	84
Figura. 22. Titulador automático Tritino Plus 848	88
Figura. 23. Arreglo de Wenner	95

Figura. 24. Dispositivo de Wenner, resipod marca proceq	95
Figura. 25. Arreglo del dispositivo de migración iones cloro.....	96
Figura. 26. Medición de las profundidades de penetración de cloruros.....	96
Figura. 27. Perfiles teóricos de concentración de cloruros	97
Tabla. 9. Densidad de los materiales cementantes.....	103
Figura. 28. DTP materiales cementantes.....	103
Figura. 29. Malla #325 vs DTP.....	104
Figura. 30. Área superficial de los TPE.....	105
Figura. 31. Área superficial vs DTP	105
Figura. 32. Densidad vs DTP	106
Figura. 33. Densidad vs área superficial	106
Figura. 34. IAR por sustitución en masa para los TPE	107
Figura. 35. IAR por sustitución volumétrica para los TPE	108
Figura. 36. IAR Vol 90 días vs DTP	110
Figura. 37. Difractograma de la pumita con semi-cuantificación por áreas de picos ..	112
Figura. 38. Estructura vesicular de la pumita	114
Figura. 39. Fases de NaCl en filamentos de carbono	114
Figura. 40. Fases de NaCl en las paredes de la pumita de 500 nm	114
Figura. 41. Micrografía de la molienda M1	116
Figura. 42. Micrografía a 5,000x de la molienda M2	116
Figura. 43. Micrografía a 5,000x de la molienda M3	117
Figura. 44. Análisis granulométrico de los agregados.....	118
Figura. 45. Análisis gráfico de los TPE para la obtención del TPO	119
Figura. 46. Efecto de la pumita en la expansión originada por la RAS en barras de mortero.....	122
Figura. 47. Compacidad de la mezcla de AG y AF.....	124
Figura. 48. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.6	125

Figura. 49. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.5	125
Figura. 50. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.4	126
Figura. 51. Tiempos de fraguado de las mezclas de concreto	130
Figura. 52. Resultados de resistencia a compresión a 28 días	131
Figura. 53. Resultados de resistencia a compresión a 180 días	131
Figura. 54. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.6.....	133
Figura. 55. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.5.....	134
Figura. 56. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.4.....	134
Figura. 57. Dnssm y resistividad eléctrica obtenidos a 28 días	136
Figura. 58. Relación entre el Dnssm y la resistividad eléctrica obtenidos a 28 días...	137
Figura. 59. Gráfico de resultados del Dnssm calculado para 180 días.....	138
Figura. 60. Gráfico representativo de la relación entre el Dnssm y la resistividad eléctrica para edades de prueba de 28 y 180 días.....	139
Figura. 61. Tiempo de llegada del frente de cloruros al acero de refuerzo - Dmax (180 d)	140

Índice de tablas

Tabla. 1. Límite del contenido total de cloruros del concreto de cada estándar.	57
Tabla. 2. Valores de diseño sugeridos para el CCC en distintas zonas de exposición Nórdicas.	59
Tabla. 3. Límites de desempeño conforme la RCPT, junto con los valores de resistividad correspondientes en un sistema saturado.....	65
Tabla. 4. Porcentajes de sustitución de pumita permisibles de acuerdo a los límites de iones cloruro para construcciones nuevas.....	87
Tabla. 5. Esquema de mezclas y pruebas en estado endurecido efectuadas.....	90
Tabla. 6. Procedimiento de mezclado del concreto.....	93
Tabla. 7. Condiciones para el caso de estudio.....	98
Tabla. 8. Resumen de pruebas de molienda.....	101
Tabla. 9. Densidad de los materiales cementantes.....	103
Tabla. 10. Requerimientos de agua y aditivo para la obtención del IAR por masa y volumen.....	109
Tabla. 11. Fluorescencia de rayos x de los materiales cementantes.....	111
Tabla. 12. Análisis por EDS de micrografías de la pumita en greña.....	115
Tabla. 13. Densidad y absorción de los agregados.....	117
Tabla. 14. Análisis de los TPE para la determinación del TPO.....	119
Tabla. 15. Requerimientos para puzolanas naturales de acuerdo al ASTM C618-08a	120
Tabla. 16. Porcentaje máximo de sustitución de pumita al cementante por tipo de exposición.....	121
Tabla. 17. Proporcionamiento de mezclas de concreto.....	127
Tabla. 18. Pruebas al concreto en estado fresco.....	127
Tabla. 19. Resultados del Dnssm y resistividad eléctrica a 28 días y cálculo del Dnssm para 180 días.....	137

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

El concreto es un material compuesto que cuenta con los siguientes constituyentes: cemento Portland (CP), agregados finos y gruesos y agua. El concreto es fácil de hacer, tecnológicamente simple y de bajo costo de producción, el concreto ha sido por esto, el material de construcción del siglo veinte [1]. En cuanto a la producción del CP, se necesitan ciertos componentes vitales; Clinker (formado por piedra caliza, arcilla rica en sílice y adiciones) yeso y adiciones como las puzolanas [2]. Se dice generalmente, que la producción de 1 Ton de cemento tiene el equivalente en emisiones a 0.8 Ton de CO₂, lo que hace a esta industria responsable del 5-8% de las emisiones globales de este gas contaminante. Es por esto, que para reducir el consumo de energía, las emisiones de CO₂ y para incrementar la producción, las plantas cementeras comenzaron a producir cementos compuestos con materiales cementicios suplementarios (MCS) como la escoria, puzolanas naturales, ceniza volante, caliza, entre otros [3]. De acuerdo con Mehta, el uso de MCS ha incrementado desde un 10% en 1990, hasta un 15% en el 2005 y es viable incrementar éste número hasta un 50% para el año 2020 [4].

1.2. Evaluación de materiales cementicios suplementarios para su uso en sistemas binarios CP-puzolana natural

Los MCS como la ceniza volante, la escoria de alto horno, el humo de sílice y el metacaolín (FA, BFS, SF, MK respectivamente por sus siglas en inglés) y las puzolanas naturales, suelen mezclarse con el clinker para producir CP o son usados

como reemplazo de una porción del CP en el concreto. El uso de los MCS va en aumento, habiendo disminuido el contenido de clinker en el CP de 85% en 2003 a 77% en 2010, con una proyección a 71% en el futuro [5]. El ímpetu en disminuir el porcentaje clinker en el CP con MCS, viene de la presión a la industria de reducir las emisiones de CO₂ derivadas de la producción de concreto. Sin embargo, se debe considerar que el tratamiento que se le da a los MCS como lo son, su secado, trituración, molienda y preparación, implica un consumo energético que se debe tomar en cuenta al realizar análisis de ciclos de vida. Algunas de las características físicas que se deben tomar en cuenta para la evaluación y procesamiento de los MCS, incluyen la distribución de tamaño de partícula y el área superficial específica, en cuanto a las propiedades químicas, se encuentra la composición de óxidos, la composición de fases y el contenido de material amorfo del MCS. Todos estos factores afectan la actividad puzolánica, mientras que algunos de ellos también afectan la interacción con la hidratación del cemento y la demanda de agua. La identificación de nuevos materiales, la maximización de su uso y el mejoramiento de su desempeño, se pueden alcanzar a través de técnicas de caracterización de materiales apropiadas y pruebas de puzolanidad [6]. La optimización de distribuciones de tamaño de partícula de los polvos en el concreto, incluido el cemento, MCS y los polvos inertes generalmente denominados como “fillers”, puede ser usados para maximizar el contenido de MCS con un mínimo impacto negativo en las propiedades a edades tempranas [7].

1.3. Condiciones de la pumita de estudio

La penetración de agua, cloruros y otros iones agresivos en el concreto, controlan los procesos físico químicos que llevan al deterioro de sistemas cementicios. La microestructura del concreto controla casi en su totalidad, los fenómenos físico

químicos asociados con los movimientos de agua y de transporte de iones en el concreto [8]. Las pruebas de caracterización realizadas a la pumita de estudio, proveniente del norte del estado de Baja California Sur, muestran dos factores que se tomaron en consideración en el desarrollo de este proyecto de investigación. Estos son, el contenido de cloruros y el contenido de álcalis. El contenido de cloruros pudiese llegar a afectar el acero de refuerzo, provocando una despasivación anticipada del mismo para posteriormente iniciar un proceso corrosivo [9]. Por otro lado, el contenido de álcalis, pudiese incrementar la alcalinidad de la solución de poros del concreto, que en presencia de un agregado reactivo, aumentaría la probabilidad de generar expansiones en el concreto producto de la reacción álcali sílice (RAS) [10]. Este trabajo de investigación, busca evaluar en base a las propiedades químicas del material y en base a las propiedades físicas de los tamaños de partícula obtenidos, el efecto de la pumita como MCS en la producción de concreto base CP, tomando en consideración los factores que caracterizan a este material, que pudiesen tener un efecto deletéreo en el sistema compuesto. Además, se busca evaluar el efecto de la incorporación de este material a la mezcla de concreto en la durabilidad del compuesto. Debido a que la disponibilidad de MCS en México, está en función de la localización de los bancos de materiales, en gran medida debido a los altos costos de transporte de los mismos, se tomaron en consideración únicamente los procesos de deterioro a los que se pudiese ver expuesto un concreto en las condiciones que gobiernan las entidades federativas que circundan el punto de extracción del banco de materiales.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Origen y aplicaciones de la pumita volcánica

La pumita es una roca volcánica porosa, formada por lava que contiene gases disueltos. Mientras que la lava se enfría rápidamente y se endurece, los gases disueltos forman poros o vesículas que resultan en una roca de baja densidad. Las paredes de las vesículas tienen una estructura vítrea debido a las rápidas tasas de enfriamiento de la lava. El volumen, forma y tamaño de las vesículas, sin embargo, dependen de la composición química del magma. El magma félsico, el cual se caracteriza por su alto contenido de sílice, resulta en un flujo de lava viscoso que tiende a mantener más gases disueltos. La pumita hecha de lava félsica con altos contenidos de sílice, se considera como pumita riolítica. La lava basáltica con un contenido menor de sílice, tiende a perder el gas rápidamente mientras fluye, creando una estructura vesicular estable. La pumita hecha de lava basáltica se llama pumita basáltica. La pumita que se explota comercialmente usualmente proviene de depósitos de “caída de aire”. Estos depósitos son creados por erupciones explosivas que se ven asociadas comúnmente a magma félsico con altos contenidos de sílice. El tamaño de partícula y la profundidad de los depósitos, usualmente decrece conforme la distancia de la fuente, incrementa [11].

Debido a las propiedades físicas y química de la pumita, el mercado que tiene como agregado en la industria de la construcción es muy extenso. Los agregados de pumita combinados con CP y agua, producen un concreto ligero con propiedades aislantes térmicas y de sonido y resistente al fuego, es usado en cubiertas de pisos, rellenos de

suelo, elementos prefabricados o colados en sitio, bloques de concreto ligero para mampostería y otras aplicaciones aislantes [12]. La pumita es usada más ampliamente como agregado ligero en blocks de concreto, debido a su bajo peso volumétrico y a sus propiedades térmicas, como agregado en concreto ligero y otros productos relativos a la construcción desde hace miles de años. Existen estructuras hechas con pumita que datan de la época de los romanos hace más de 2000 años [13].

En el mundo, se extraen 17.4 millones de toneladas de pumita al año, siendo Turquía el productor dominante con 5.7 millones de toneladas al año, otros países que dominan el mercado de la extracción de éste material son; Argelia, Camerún, Chile, Ecuador, Etiopía, Francia, Grecia, Italia, Arabia Saudita, España, Siria y los Estados Unidos, destinando este último en 2014, alrededor del 56% de la pumita minada para la producción de blocks de construcción y alrededor del 12% como agregado y aditivo mineral en la producción de concreto base CP [14].

El autor G. C. Presley, Realiza un estudio sobre la pumita y la ceniza volcánica. Remarca las propiedades más relevantes de éstos materiales de origen volcánico, su clasificación y proceso de formación, así como sus aplicaciones en la industria y en la tecnología. Adicionalmente, presenta un informe sobre la distribución de los principales depósitos de pumita y sus alcances como materiales de origen volcánico [11].

2.2. Orígenes de los sistemas base CP

A pesar del hecho de que la industria del concreto es muy competitiva, el concreto tendrá un futuro si evoluciona de un producto esencialmente cómodo de bajo costo, lo que es ahora esencialmente, a un material muy eficiente ecológicamente con un valor agregado. El objetivo final de ésta evolución es el de mejorar la durabilidad de las estructuras de concreto, mientras se minimiza su impacto ecológico [1].

El descubrimiento de la cal hidráulica en el siglo XVIII fue la precursora de la invención del CP, cambiando el uso de la cal y de la cal-puzolana por este nuevo material, y fue hasta 1824 cuando se patentó el CP por Joseph Aspdin, A partir de esto, se generaron nuevos materiales que, con el avance de la tecnología del concreto, han sido usados en todo el mundo para mejorar los aspectos relativos a la durabilidad y sostenibilidad de éste material compuesto [15].

La cal y la caliza son materiales con los que se ha construido desde hace miles de años. Entre estas construcciones se encuentran las pirámides de Egipto y muchas edificaciones construidas por los romanos. Las puzolanas se han usado históricamente para producir el cemento, desde la antigüedad Romana hasta la invención del CP en el siglo XIX. Hoy en día, el cemento puzolánico se considera un eco-material [15].

La puzolana se define de acuerdo al ACI 116 como; “Un material silicio aluminoso que por sí mismo posee un valor cementicio muy pobre, pero dividido finamente y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio (HC , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) a temperaturas ordinarias para formar compuestos con propiedades cementicias [16].

Las puzolanas naturales, se conforman de la siguiente manera.

- Rocas volcánicas, en las que el constituyente amorfo es vidrio producido por enfriamiento brusco de la lava. Por ejemplo las cenizas volcánicas, la piedra pómez, las tobas, la escoria y obsidiana.
- Rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea por la precipitación de la sílice de una solución, o de los residuos de organismos. Por ejemplo, las tierras de diatomeas o las arcillas calcinadas por vía natural a partir de calor o de un flujo de lava.

El descubrimiento de puzolanas naturales, resultado de erupciones volcánicas masivas, llevó a los constructores de la época, a crear mezclas de estas puzolanas con cal para la elaboración de morteros con distintos fines constructivos, Un ejemplo se dio entre los años 1600 y 1500 A.C. en la isla de Thera, ahora Santorini, Grecia, donde las erupciones violentas produjeron materiales puzolánicos como cenizas volcánicas y pumitas, que consistían en alrededor del 80% de vidrio volcánico, con los cuales los constructores fabricaron morteros combinados con cal.

Estos morteros fueron usados como los primeros cementantes hidráulicos en acueductos, puentes, alcantarillas y estructuras de todo tipo que aún se encuentran en pie en estos tiempos (Figura. 1, Figura. 2, Figura. 3). Esto nos ofrece evidencias de que estos morteros conformados por cal y puzolanas poseen excelentes características de durabilidad [15].



Figura. 1. Coliseo Romano



Figura. 2. Cloaca máxima del foro de Roma

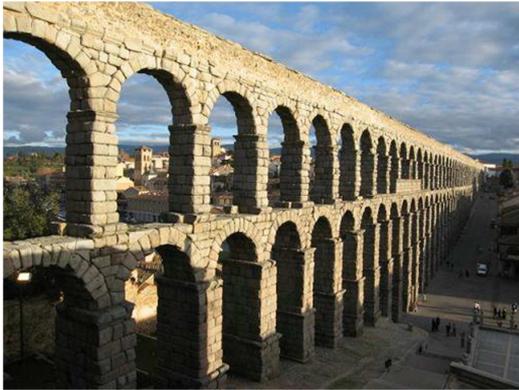


Figura. 3. Acueducto de Segovia



Figura. 4. Pirámide de Comacalco

En Comacalco, Tabasco (Figura. 4), los constructores al carecer de bancos de piedra cercanos desarrollaron la construcción de pirámides, muros y otros componentes con ladrillos (comúnmente llamados tabiques) unidos con morteros de cal adicionados con materiales puzolánicos. En todas las construcciones de pirámides y en particular los muros, los ladrillos se encuentran unidos con mortero de cal **[17]**.

Por otro lado las puzolanas artificiales ofrecen una gama mucho más amplia de materiales, en su mayoría, residuos industriales. Algunos ejemplos son los siguientes.

- Cenizas volantes: las cenizas que se producen en la combustión de carbón mineral (lignito), fundamentalmente en las plantas térmicas de generación de electricidad.
- Arcillas activadas o calcinadas artificialmente: por ejemplo residuos de la quema de ladrillos de arcilla y otros tipos de arcilla que hayan estado sometidas a temperaturas superiores a los 800 °C.
- Escorias de fundición: principalmente de la fundición de aleaciones ferrosas en altos hornos. Estas escorias deben ser violentamente enfriadas para lograr que adquieran una estructura amorfa.

- Cenizas de residuos agrícolas: la ceniza de cascarilla de arroz, ceniza del bagazo y la paja de la caña de azúcar. Cuando son quemados convenientemente, se obtiene un residuo mineral rico en sílice y alúmina, cuya estructura depende de la temperatura de combustión [15].

En lo que refiere a puzolanas naturales y artificiales, en el territorio mexicano, se dispone de ambas fuentes de MCS, aunque la disponibilidad de éstas se ve afectada por la región en la que se encuentran. Así mismo, para determinar la viabilidad del uso de un material cementicio suplementario de una región en específico, se deben evaluar primeramente las problemáticas que existen en esa región en particular, para determinar qué tan factible es iniciar el proceso de evaluación de un material que no ha sido estudiado.

2.3. Reacción puzolánica en sistemas cementicios con MCS

En cuanto a los principios fundamentales de la hidratación, los autores Scrivener et al (2011), discuten las más recientes evidencias sobre los mecanismos que gobiernan este proceso, tanto para el CP como para otros materiales cementicios. Presentan inicialmente algunos antecedentes del proceso de hidratación, así como diagramas de compuestos ternarios para mostrar el contenido de óxidos de ciertos compuestos de silicatos de calcio hidratados (C-S-H, por sus siglas en inglés). Además realizan un análisis de las fases presentes en el CP convencional, tanto anhidras e hidratadas, en función de su producción de CO₂ por motivos de sostenibilidad, donde recomiendan que se debe incrementar el uso de MCS, la evaluación y desarrollo de potenciales MCS y el desarrollo y uso de diferentes tipos de clinker con distintas distribuciones de fases. Finalmente, presentaron el estado del arte de los principios termodinámicos de la hidratación, la disolución inicial y la nucleación de distintas fases, los picos de

hidratación tanto del CP, como de cementos alternativos y compuestos, la tasa de reacción de distintos clinkers minerales y de materiales cementicios suplementarios y una perspectiva del análisis de la microestructura del C-S-H [18].

Las puzolanas pueden reaccionar con los productos de hidratación del CP como lo son los C-S-H y el HC en conjunto con el agua. La hidratación de materiales puzolánicos como el SF, FA, MK y BFS, con el HC, ha sido ampliamente estudiada, de manera que se ha reportado que el HC puede activar reacciones de varios tipos de puzolanas y aditivos minerales mezclados con CP [19]. La ecuación $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{CaO})(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})$, muestra la reacción puzolánica mediante el consumo de HC por el sílice que se encuentra en el MCS para crear mayores cantidades de C-S-H [20]. Se acepta de forma general, que los materiales amorfos tienden a ser más reactivos que los materiales cristalinos, sin embargo existen excepciones como las zeolitas cristalinas, que cuentan con una elevada porosidad interna y reaccionan más rápido que los materiales vítreos más densos encontrados en las escorias y en la ceniza volante [18]. La técnica más usada para probar y medir las reacciones de los MCS en sistemas compuestos es la disolución selectiva. La intención es disolver los hidratos del clinker que no han reaccionado y los hidratos producto de la reacción del clinker y el MCS, dejando únicamente el MCS sin reaccionar como un residuo. El estudio de los residuos por difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrida (MEB), revelan que cantidades significativas de clinker y fases hidratadas permanecen tras la disolución y aunque se ha establecido que estos efectos se pueden corregir, investigaciones recientes muestran errores sistemáticos que explican porque diversos autores reportan diferentes reacciones de MCS en sistemas similares. [21]

2.3.1. Hidróxido de calcio

El HC se forma como un subproducto de la hidratación de las fases de silicatos de calcio (C_3S y C_2S) del CP, en una pasta de cemento completamente hidratada. El HC ocupa aproximadamente entre el 20 y el 25% del volumen del material. Contrario a la fase de C-S-H que es predominantemente amorfa, el HC presente en la pasta de cemento hidratado es casi totalmente cristalino [22]. La cantidad de HC en la matriz de cemento hidratado afecta sus propiedades mecánicas y de durabilidad. La cantidad de HC presente en una microestructura dada, puede ser usada para evaluar el proceso de la hidratación del cemento, así como también, como indicador de la progresión de la reacción puzolánica [23]. El agua químicamente ligada solo se puede obtener para sistemas totalmente hidratados, con relaciones a/c de 0.45 o mayores [19]. El grado de hidratación del CP, por ende el contenido de HC que el sistema puede adquirir, se incrementa en presencia de fillers. [6].

2.3.1.1. Métodos para determinar el contenido de HC

Los métodos térmicos usados más ampliamente para la determinación del contenido de HC, incluyen el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) [23] [6]. Otro método para medir la tasa de hidratación de un sistema cementicio, es la contracción química. Esta se considera un método complementario a la técnica de calorimetría, debido a que mide la tasa de reacción por periodos más largos de tiempo [20]. El espécimen de control más apropiado para ser usado cuando se requiere evaluar la puzolanidad, no es un espécimen con solo cemento y agua, sino un espécimen que incluya un filler no reactivo con una distribución de tamaño de partícula similar a la del MCS, para

distinguir el efecto filler, derivado del incremento de los sitios de nucleación por los productos de hidratación y el incremento del espacio disponible para la precipitación de los productos de hidratación [6]. Para entender mejor la reactividad de los MCS, se deben aplicar prácticas analíticas para medir el grado de reacción de los MCS en sistemas compuestos, independientemente del grado de reacción del cemento. La cuantificación de los materiales cementicios sin reaccionar por MEB, es el método más fiable [18].

Ya que la medición del contenido de HC en pastas de cemento se efectúa entre 7, 90 o más días de hidratación, existen una diversidad de pruebas químicas usadas para medir la puzolanidad, algunas de las cuales son determinaciones rápidas de reactividad en soluciones con cal como lo es el método de Chapelle o soluciones de cemento y agua como lo es el método de Frattini. Así mismo, existe una serie de variantes a éstos métodos que buscan hacer más eficiente el análisis de la actividad puzolánica [6].

Calorimetría isotérmica

El método de calorimetría isotérmica, ha sido usado en el pasado para detectar la reactividad de diferentes puzolanas, ya que se obtienen mediciones continuas en donde se pueden estudiar las fases de hidratación a edades tempranas, donde el calor de hidratación es relativamente alto, haciendo de este método uno muy conveniente. Sin embargo, las reacciones puzolánicas son conocidas por ocurrir en etapas más avanzadas, por lo que generan una baja tasa de calor, lo que hace muy difícil que se pueda seguir su comportamiento con este método [19].

Análisis termogravimétrico

La técnica más usada para determinar el grado de hidratación del CP, es la evaluación del contenido de agua ligada a partir de la pérdida de masa en muestras secadas a 105°C y luego sometidas a 1,000°C. Sin embargo la situación se vuelve más complicada cuando los MCS son usados ya que este método no puede ser usado directamente para separar la reacción de los MCS de la reacción de las fases del clinker [21]. La pérdida de masa debido a la descomposición del HC de los productos de hidratación, obtenida mediante un análisis térmico diferencial combinado con un análisis termogravimétrico (DTA/TGA, por sus siglas en inglés), puede ser usada para cuantificar la reacción puzolánica, siendo además un método sencillo para obtener los datos requeridos. El DTA, localiza los rangos correspondientes a la descomposición de las distintas fases que componen la pasta, mientras que el TGA, simultáneamente mide la pérdida de peso derivada de éstas descomposiciones [19]. Sin embargo, cuando se usa este método, no es siempre fácil distinguir los intervalos de temperatura adecuados correspondientes a la pérdida de masa causada por la descomposición del HC, debido a que otros productos de hidratación también se pueden descomponer en los mismos rangos de temperatura que el HC. Además, no existe un método aceptado universalmente para la preparación de los especímenes para el TGA o para la interpretación de las curvas resultantes del análisis [23].

Hay diversos factores a tomar en cuenta al usar técnicas termogravimétricas. La temperatura de descomposición del HC varía dependiendo de varios factores como el contenido de álcalis en el sistema y el tamaño de grano. Por lo que es importante determinar la temperatura adecuada para cada muestra mediante la examinación de la primera y segunda curva derivativas. También se debe tomar en cuenta que debido a que muchas muestras se secan para almacenarse antes de la prueba, el agua

evaporable se pierde antes de la prueba. Ya que el contenido de agua evaporable en pastas varía conforme el grado de hidratación, la base para el cálculo de la pérdida de masa varía con cada muestra (si no es que también se alteró la relación a/c para cada muestra). [6]. Además, este método no considera la cantidad de agua liberada por otros productos de hidratación, lo que lleva a una sobrestimación del contenido total de HC. Finalmente, esta interpretación no considera los efectos de la carbonatación que pueden ocurrir durante la preparación de la muestra, ya que es muy difícil que durante la preparación de la muestra para el TGA, se trabaje en una atmósfera libre de CO₂. Por lo tanto, siempre existirá la posibilidad de que el HC se carbonate, de manera que si estos efectos no se toman en cuenta, la cantidad de HC encontrada será menor que la cantidad real [23] [6].

Se obtienen dos datos importantes derivados del análisis por DTA/TGA, para cuantificar el grado de hidratación en pastas de sistemas binarios CP-puzolana natural, el agua químicamente ligada y la pérdida de masa correspondiente a la descomposición del HC. El agua químicamente ligada, definida como la cantidad de agua que requiere el cemento para reaccionar, que se define en el análisis como la pérdida de masa debido a la descomposición del espécimen de prueba en el rango de temperaturas desde el punto de ebullición hasta los 1100°C. Debido a que el agua denominada como físicamente ligada se convierte en gas en su totalidad alrededor de los 140°C, se puede inferir que el agua químicamente ligada, se pierde entre los 140 y los 1100°C. Generalmente, el rango de temperatura para la obtención del agua químicamente ligada, se toma a partir de los 105°C, sin embargo, si la muestra se seca adecuadamente, no debería haber preocupación alguna sobre el error inducido por la diferencia de la temperatura inicial [19]

La descomposición del HC ocurre aproximadamente entre los 350 y los 550°C, sin embargo, el rango de temperatura de descomposición del HC depende de una serie de factores, como la finesa y la cantidad de muestra, la cristalinidad del material y la presión en el instrumento, por esta razón, el método de temperatura fija no es recomendado para la determinación del contenido de HC [24]. Otro método utilizado para la determinación de los puntos inicial y final de la descomposición del HC, involucra la utilización de la segunda curva derivativa (calculada automáticamente por el instrumento), la cual muestra los picos positivo y negativo mayores respectivamente, para el rango de temperaturas correspondiente a la descomposición del HC (Figura. 5).

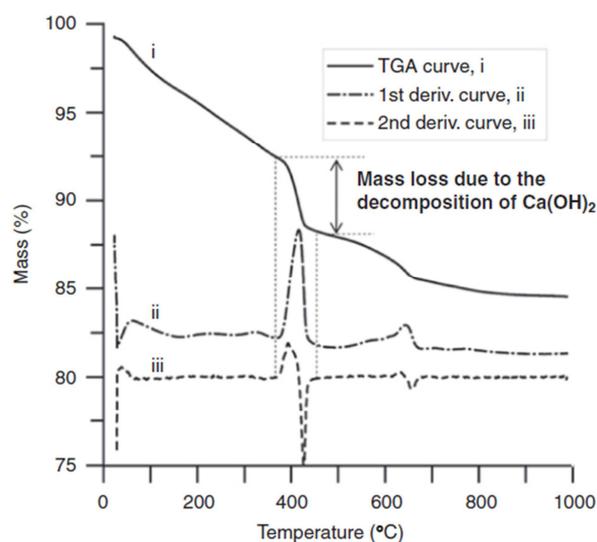


Figura. 5. Interpretación tradicional de las curvas de TGA

Ya que se han establecido los puntos inicial y final, las masas correspondientes se pueden obtener y la ecuación descrita por Taehwan Kim et al (2012) puede ser usada para determinar el contenido de HC (CG: gr/gr de cemento anhidro). Los autores presentan una investigación sobre el efecto de ocho distintas técnicas de preparación de muestras en la determinación de los contenidos de HC en pastas y morteros, mediante la interpretación de curvas termogravimétricas. Los estudios demostraron que durante el proceso de preparación de muestras, estas suelen carbonatarse y que

este nivel de carbonatación está en función del método de preparación de la muestra, donde recomiendan ampliamente secar las muestras al vacío antes de molerlas. Así mismo el HC carbonatado, se tomó en cuenta para determinar el contenido de HC total. Finalmente, sugieren una modificación a la interpretación de la curva de TGA para estimar la cantidad de HC en la muestra, en el cual se considera la pérdida de masa de los productos de hidratación a excepción del HC y el HC carbonatado, para de esta manera determinar el contenido exacto de HC. Esta técnica de interpretación se verificó mediante la comparación de los resultados obtenidos con aquellos determinados mediante ensayos de calorimetría diferencial [23]. La interpretación modificada de las curvas de TGA se muestra en la Figura. 6.

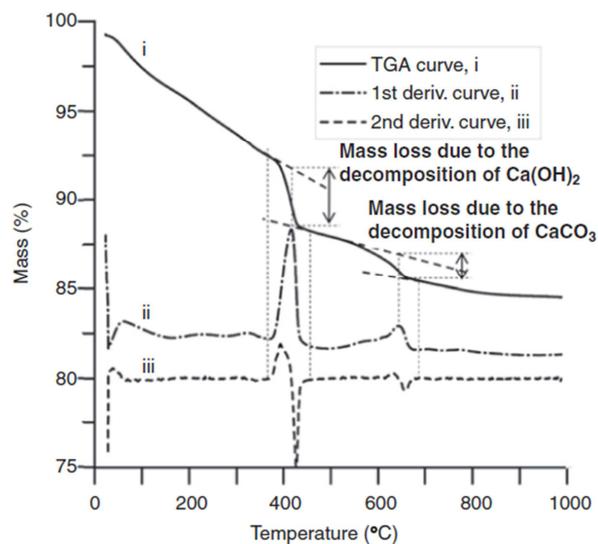


Figura. 6. Interpretación modificada de las curvas de TGA

En este método modificado, aparte de considerar la pérdida de masa es equivalente a una distancia vertical entre dos líneas horizontales como en el método tradicional), la pérdida de masa es evaluada tomando en cuenta la distancia vertical entre dos líneas tangenciales. Esta distancia vertical, se toma específicamente en el punto de inflexión de la curva del TGA (indicada por el pico de la primera curva derivativa). De esta manera, el error es menor, debido a que las líneas tangenciales mantienen una

pendiente constante en una región de temperatura más amplia y debido a que la pérdida de masa total es determinada en una locación predeterminada (el punto de inflexión). Esta interpretación asume que la pérdida de masa causada por la composición de otros productos de hidratación es continua y ocurre a la tasa que coincide con la pendiente de la temperatura entre el punto inicial y el punto final. Además de una correcta interpretación de las curvas del TGA, se debe tomar en cuenta en los resultados, los efectos de la carbonatación. Por lo tanto, la pérdida de masa resultante de la descomposición del CaCO_3 , se calcula con el mismo procedimiento usado para determinar el contenido de HC. La única diferencia obvia es que la línea tangencial usada para la determinación del punto de partida de la descomposición del CaCO_3 , se originó en el punto final de descomposición del HC [23].

En conclusión, para estimar el grado de reacción puzolánica, se requiere graficar la pérdida de HC por gramo de CP contra el agua químicamente ligada por gramo de CP para la referencia. Después, tras obtener las mismas gráficas para cada sistema de cemento compuesto, se puede obtener la reducción de HC derivado de su consumo por la puzolana. La diferencia normalizada por este valor se define como el grado de reacción puzolánica. Para identificar esta diferencia, los resultados anteriores se deben contraponer gráficamente. El grado de reacción puzolánica se puede obtener a partir de la ecuación descrita por Pane et al. [19] los cuales presentan un trabajo de investigación donde se estudia la hidratación de pastas con tres tipos de aditivos minerales; ceniza volante (FA), escoria granulada (BFS) y humo de sílice (SF), mediante análisis termogravimétrico (DTA/TGA) y calorimetría isotérmica. Se identificó una relación proporcional entre el agua químicamente enlazada obtenida mediante DTA/TGA y el calor de hidratación, por lo que se propone éste último como alternativa para medir la hidratación. Además indican que la pérdida de masa debido a la

descomposición del HC de los productos de hidratación mediante DTA/TGA, es un método muy efectivo para cuantificar la reacción puzolánica.

Por otro lado, debido a que el índice de actividad a la resistencia (IAR) muestra una muy buena correlación con las pruebas de puzolanidad obtenida mediante la dilución de los MCS en cal a través de métodos acelerados como el de Frattini, se ha considerado este análisis en los métodos de prueba del ASTM C618-08a como requerimiento para el uso de puzolanas naturales en el concreto [6] [25]. Sin embargo, este método cubre ciertas consideraciones que se han estudiado de manera más crítica. Los autores D. P. Bentz et al, hacen un estudio comparativo para la obtención del Índice de Actividad a la Resistencia (IAR) con el método descrito en el ASTM C311 contra un método por proporcionamiento volumétrico constante. Se realizaron pruebas a 7 y 28 días con sustituciones de 20% en masa, manteniendo en la referencia condiciones de fluidez constantes usando el primer método (ASTM C311), despreciando la densidad del material de prueba y la capacidad del material para reducir o incrementar la demanda de agua. Por otro lado, se evaluó una alternativa en donde el 20% del material cementante se reemplaza con el material de prueba en forma volumétrica y las fracciones volumétricas de agua y arena se mantienen constantes. En adición a los ensayos de resistencia a compresión, se practicaron pruebas de calorimetría isotérmica en morteros a 7 días para encontrar una correlación entre la cantidad de calor emitida y la resistencia a compresión a 7 días, por lo que sugieren que se puede evaluar el potencial puzolánico mediante calorimetría a los 7 días en especímenes mucho más pequeños. Finalmente sugieren que el método por proporcionamiento volumétrico, al considerar las densidades de los materiales cementantes y la relación a/c, puede dar una idea mucho más clara del desempeño de sistemas binarios base CP [26].

2.4. Uso de MCS en sistemas base CP

Los MCS en conjunto con el CP, suelen tener un impacto en las etapas iniciales de hidratación, en las propiedades en estado fresco, las propiedades mecánicas y en la durabilidad a largo plazo. La mayoría de los MCS tienen efectos negativos en la trabajabilidad del concreto, lo cual puede limitar su aplicación, esto debido a los tamaños de partícula usados. De acuerdo a lo anterior, los autores M. Juenger et al (2015), presentan los recientes avances en el conocimiento proveído por investigaciones enfocadas en la aplicación de MCS. Este trabajo presenta la exploración de nuevos materiales, las cantidades de reemplazo al cemento por estos materiales, el desarrollo de mejores métodos de prueba para su evaluación, su tratamiento para optimización y el uso de aditivos para mejorar su rendimiento. Finalmente, este artículo resume los avances alcanzados en los últimos cuatro años en cuanto al entendimiento del uso de MCS en el concreto [6].

2.4.1. Efecto de las propiedades físicas de los MCS en su desempeño

La finesa de los MCS es una de las características más importantes para controlar su reactividad, ya que reduciendo el tamaño de partícula aumenta su tasa de disolución. Sin embargo, el reducir el tamaño de partícula de los MCS debajo del valor óptimo, generalmente lleva a un incremento en la demanda de agua de las mezclas de concreto para alcanzar la trabajabilidad deseada, lo cual puede afectar negativamente, tanto su resistencia como su durabilidad, Además, si el tamaño de partícula se disminuye mediante un proceso de molienda, esto requerirá costos adicionales de energía [27]. En cuanto a los tipos de molienda usados para la producción de cementos compuestos, los autores Ghiasvand E. et al (2014), mencionan que los cementos compuestos son producidos mediante dos distintos métodos, ya sea

mediante la molienda del clinker del CP con el MCS y el yeso o mediante la combinación del CP (clinker + yeso) y los MCS molidos separadamente. Describen la influencia del método de producción de los cementos, relacionado con el tipo de molienda involucrada, y la distribución del tamaño de partícula (DTP) en las propiedades de cementos Portland con puzolanas (CPP). Se estudiaron en pastas, la consistencia normal, el tiempo de fraguado, el contenido de HC y el calor de hidratación. En morteros se estudió la reactividad álcali-sílice y en concretos se estudió la resistencia a compresión, la sortividad, la resistividad eléctrica y se efectuó la prueba rápida de permeabilidad de cloruros. Las propiedades de los cementos no se vieron afectadas por la finura de forma significativa. El DTP del CPP varió para cada método de producción (A o B. Finalmente, se concluyó que las propiedades físicas de los cementos obtenidos por el tipo de molienda A, mostraron relativamente mejores resultados que los obtenidos por el tipo de molienda B, sin embargo, las propiedades de durabilidad no se vieron afectadas por el tipo de molienda. Además, el autor menciona que el uso de cementos con alta finura, no otorga un beneficio económico debido a su efecto prácticamente nulo en las propiedades del concreto a largo plazo. En cuanto a los métodos de molienda para la producción de cementos Portland puzolana, el autor recomienda ampliamente el método A, ya que provee una DTP más fina con un tiempo de molienda menor [28].

La distribución de tamaño de partícula, se mide típicamente por técnicas de difracción laser, las cuales presentan un avance por sobre el cribado y otros métodos estandarizados, pero que se deben usar con cuidado debido a ciertas complicaciones relacionadas con la aglomeración y la determinación del índice refractivo. Esta prueba aplica modelos matemáticos, donde se asume que el material es isotrópico y que las partículas son esféricas, lo que significa que el tamaño de partícula es determinado

como el diámetro de una partícula esférica con un volumen equivalente. Cabe mencionar que los instrumentos de difracción laser no miden las distribuciones de tamaño de partícula, lo que se mide es la luz dispersada por las partículas. Para relacionar esto con la distribución de tamaño de partículas, se toman consideraciones sobre las propiedades ópticas del material bajo análisis. Finalmente se requiere un modelo matemático para convertir los datos de la luz dispersada a una distribución de tamaños de partícula. De acuerdo a lo anterior, los autores Arvaniti et al (2014), realizan un análisis de las técnicas comúnmente usadas para la determinación de la densidad, distribución de tamaño de partícula, área superficial y forma de los MCS, donde se presentan los principios fundamentales de cada método y sus limitaciones.

[27] Como parte del estudio de la influencia del tamaño de partícula de los MCS en su reactividad, los autores Mirzahosseini et al (2015) presentan un trabajo donde se evalúa la reactividad de tres rangos de tamaño de vidrio triturado, 63 - 75 μm , 25 - 38 μm y 0 - 25 μm respectivamente, para comprender los efectos el tamaño de partícula en la reactividad de MCS de vidrio. Se aplicaron técnicas de calorimetría, contracción química, DTA/TGA y pruebas de lixiviación, para analizar la disolución del cemento y el vidrio y sus reacciones. Mediante MEB en el modo BS, se analizó el grado de hidratación del vidrio. Adicionalmente, Se produjeron especímenes de mortero con vidrio para evaluar su resistencia a compresión y su absorción de agua, los cuales se analizaron a distintas temperaturas de curado y edades de prueba, para correlacionar el grado de reacción con el desempeño. Finalmente, los resultados mostraron que el grado de hidratación de las partículas de vidrio pudiese ser calculado mediante una correlación lineal con el área superficial de las partículas [20].

El área superficial específica es una propiedad de los sólidos, la cual es el área superficial total de material por unidad de masa (m^2/g), el volumen de empaçado

(m²/m³) o el área transversal de la sección [29]. Para entender mejor la reactividad de los MCS, es vital tener datos sobre el área superficial reactiva de estos y la distribución de tamaños de partícula [18]. El área superficial es uno de los factores más importantes en la reactividad de los MCS, ya que en base a la cinética de la reacción, la disolución del sílice y el aluminio y la resistencia a compresión, en muchos estudios se ha llegado a correlacionar este valor de forma lineal [20]. La prueba de permeabilidad al aire para determinar el área superficial específica (Blaine), la cual es ampliamente usada para caracterizar CP, se basa en el principio de resistencia al flujo del aire a través de una muestra parcialmente compactada de cemento. Este método asume que hay un rango relativamente limitado de tamaños de partícula en el material, con interacciones intra-partícula consistentes y que hay una variedad de polvos de referencia internacionalmente aceptados, con propiedades similares al material de interés. Sin embargo, estas condiciones, pueden no aplicar para los MCS [27].

El área superficial se mide típicamente mediante adsorción de nitrógeno usando el modelo de análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual es mucho más confiable para los MCS que las pruebas de permeabilidad al aire estandarizadas para el CP. Este método está basado en la adsorción de un gas en la superficie del sólido, incluyendo poros superficiales y fisuras en las que las moléculas de gas puedan acceder, calculando la cantidad de gas adsorbido correspondiente a una capa mono-molecular en la superficie. La adsorción física del gas es resultado de las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie adsorbente del polvo [27]. De acuerdo a lo anterior, los autores G. Quercia et al (2013), presentan un estudio de las características morfológicas y de textura de distintas partículas amorfas de nano-sílice. Se estudiaron siete muestras de sílice producidas por diferentes métodos. Se determinó la forma, tamaño de partícula, área superficial específica, densidad y

distribución de poros, las cuales se compararon y relacionaron posteriormente. Finalmente se evaluó el efecto de las partículas de nano-sílice en las propiedades mecánicas y en la prueba de flujo de revenimiento en morteros. Se encontró que los factores principales que tienen una influencia en el diámetro del flujo de revenimiento y en las propiedades mecánicas de los morteros son el área superficial, el volumen de micro-poros y el tamaño promedio de las partículas primarias de sílice [29].

2.4.2. Química de los MCS

La química de los MCS se caracteriza generalmente por tener un contenido de calcio menor al del CP (Figura. 7). Por lo que existen diferencias en los hidratos formados durante la hidratación, los cuales tienen una influencia en la resistencia y en la durabilidad. La Figura. 8 muestra esquemáticamente las fases hidratadas formadas en un sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21].

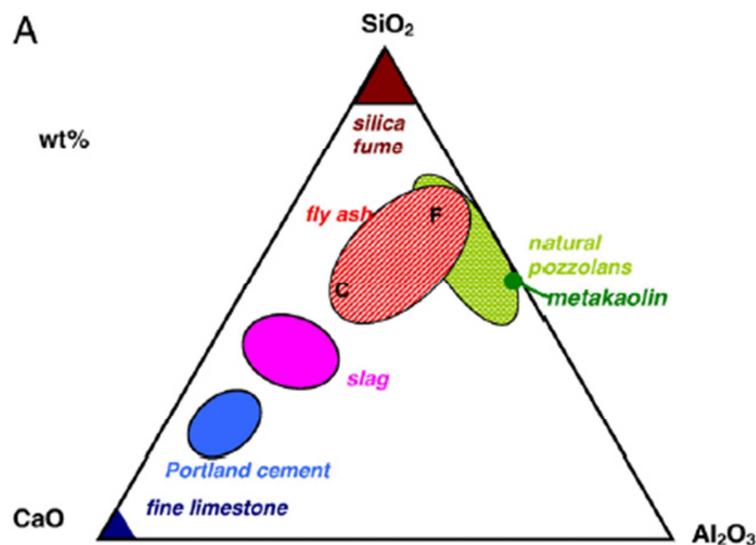


Figura. 7. Diagrama ternario ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) de MCS

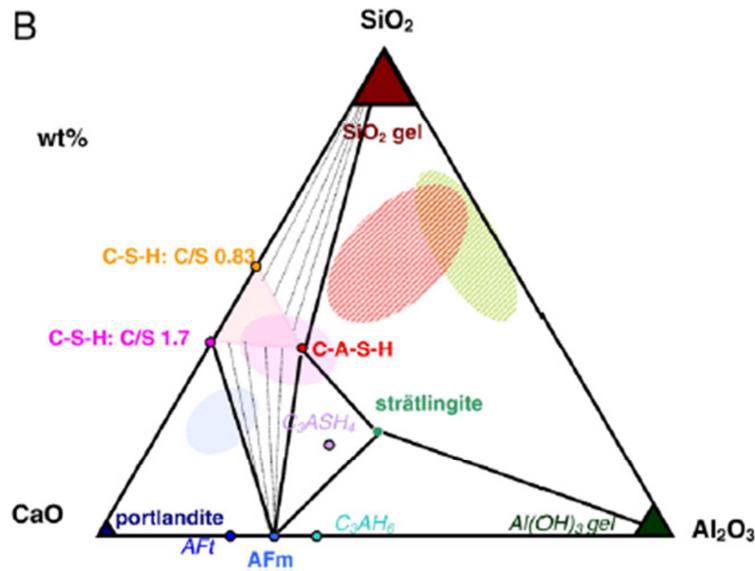


Figura. 8. Fases de hidratación en un sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Los sistemas de C-S-H que contienen MCS ricos en sílice, son significativamente diferentes al C-S-H que se genera en el CP. En relaciones $\text{Ca/Si} > 1.5$, se puede describir al C-S-H como unidades de jenita desordenadas $(\text{CaO})_{1.5-1.9}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$ o como estructuras de tobermorita con regiones similares al HC. A menores relaciones Ca/Si , se han propuesto cadenas similares a la tobermorita $(\text{CaO})_{0.83}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ con defectos en las cadenas de silicatos. Para el C-S-H donde se incorpora aluminio, suelen mantenerse estructuras similares a la tobermorita "C-A-S-H". La incorporación del aluminio en el C-S-H incrementa conforme incrementa la concentración de aluminio en la solución y con el incremento de la relación Si/Ca del C-S-H [30].

2.4.3. Efecto de los MCS en la hidratación de cementos compuestos

Los MCS, así como los fillers inertes, con tamaños de partícula muy pequeños, pueden mejorar la cinética de la reacción durante el periodo de hidratación acelerada, formando sitios de nucleación para la precipitación del C-S-H (Figura. 9a). También se ha observado que los MCS pueden extender el tiempo en el que comienza el periodo

de desaceleración de la hidratación mediante la dilución del contenido de cemento, proveyendo de espacio adicional para el crecimiento de C-S-H (Figura. 9b).

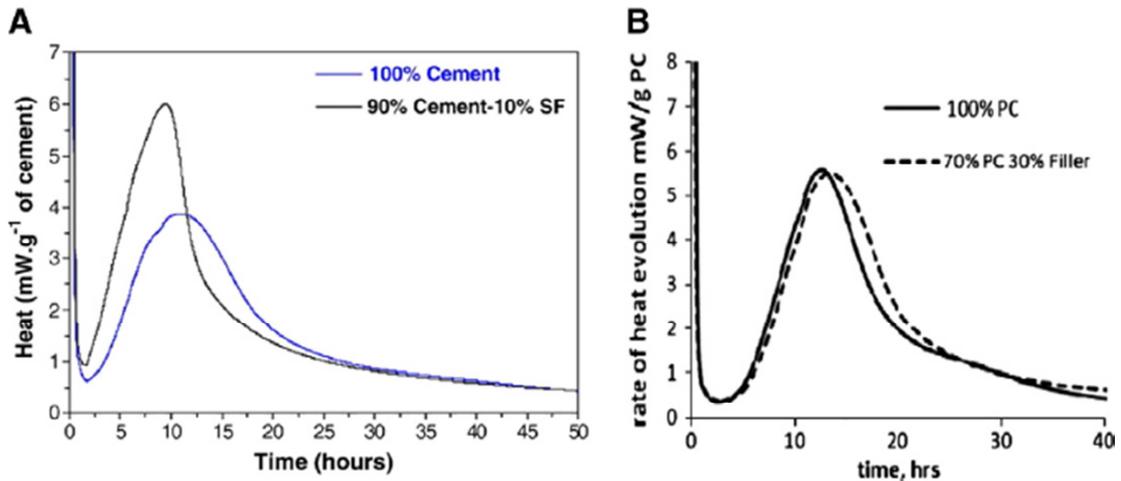


Figura. 9. a) Desarrollo del efecto “filler en MCS. b) Extensión del comienzo del periodo de desaceleración de la hidratación

El uso de MCS reduce la relación calcio silicio del C-S-H e incrementa la longitud de la cadena silíceo principal. Además, con contenidos significativos de alúmina, pueden llevar a la formación de C-A-S-H con el aluminio substituyendo la sílice en el C-S-H, principalmente en los sitios de extrapolación. De acuerdo a lo anterior, los autores Lothenbach et al, realizan un estado del arte sobre el efecto de los MCS en las fases de C-S-H y en el consumo de HC. Discuten el efecto filler de estos materiales en el desarrollo de los productos de hidratación y las características y propiedades cruciales que definirán el desempeño de estos materiales en sistemas base CP [21].

2.4.4. Reemplazos de MCS al CP

El nivel de reemplazo de los MCS está en función del tipo de material. En reemplazos en cantidades excesivas, las tasas de reacción se reducen debido a la reducción del pH resultado de la rápida tasa de reacción a edades tempranas. La solubilidad de la sílice amorfa es extremadamente flexible a los incrementos del pH entre 12 y 14. Entre

más alto sea el pH, mayor será la tasa de reacción. En sistemas base CP mezclados con MCS, el pH se obtiene por los hidróxidos de álcalis y por el HC, con el pH de la solución de poro incrementando rápidamente en las primeras horas de hidratación. Mientras que se mantenga la cantidad suficiente de iones hidróxido en solución para mantener el pH de la solución de poros, la reacción de los MCS seguirá ocurriendo. Sin embargo, si la cantidad de MCS es muy alta el pH caerá, reduciendo la solubilidad de los silicatos amorfos y disminuyendo la tasa de reacción [21].

Algunos trabajos donde se han realizado reemplazos considerables de MCS al CP y donde se ha estudiado su efecto en las propiedades en estado fresco y endurecido, incluye al desarrollado por los autores S. Seraj, M. Juenger et al (2014), los cuales presentan una muy completa caracterización y evaluación de ocho puzolanas naturales disponibles en Texas, para evaluar su potencial para sustituir a la ceniza volante clase F en concretos base CP, debido a la incertidumbre en cuanto al suministro continuo de éste material en la zona. De las ocho puzolanas naturales usadas, seis mostraron ser alternativas viables a la ceniza volante clase F, se usaron métodos avanzados (y se añadieron recomendaciones para usar éstos métodos) para evaluar desde el desempeño de las puzolanas, hasta los reemplazos óptimos de estos materiales en el cementante para distintas aplicaciones [31].

Así mismo. los autores A. Duran-Herrera et al, presentan un trabajo experimental orientado a desarrollar herramientas prácticas de diseño para aplicación industrial, donde se ilustran los potenciales beneficios del efecto sinérgico de una ceniza volante clase F (FA) y un superplastificante (SP) base policarboxilato en la producción de concreto convencional. Se usaron sustituciones de FA en masa al cementante del 15% al 75% y un revenimiento de 200 mm +/- 20mm. Se minimizó el consumo de agua con el uso de un SP, con lo que se redujo consecuentemente la cantidad de cemento y se

retuvo el revenimiento esperado. Adicionalmente, la liberación y el flujo de calor de las mezclas fueron analizados por técnicas de calorimetría. Se reportaron resistencias a compresión a los 56 días, así como las correlaciones entre el módulo de ruptura y la resistencia a compresión a los 28 días. Se hicieron pruebas en el concreto en estado fresco, incluyendo el revenimiento, peso unitario, contenido de aire, tiempo de fraguado y pérdida de revenimiento [32].

2.5. Uso de la pumita como MCS

El profesor Khandaker M. Anwar Hossain, del departamento de ingeniería civil de la universidad de Ryerson, en Toronto, Canadá, lleva un número importante de trabajos relacionados con el uso de materiales volcánicos (ceniza volcánica y pumita), provenientes de la provincia de Nueva Guinea en el este de Nueva Bretaña en los Estados Unidos de América, cerca de la frontera con Canadá. De manera específica, el autor Hossain KMA, ha estudiado el efecto de una pumita de composición similar a la usada en este proyecto de investigación, por lo que se incluye la bibliografía de sus trabajos para tener una referencia sobre el posible comportamiento que se puede esperar del material de estudio.

El estudio hecho por Hossain KMA (2011), reporta los resultados de una investigación enfocada en evaluar la capacidad de una ceniza volcánica (VA) y una pumita volcánica (VP), para ser usados como MCS en mezclas de concreto base CP. En éste estudio se evaluaron la actividad puzolánica, la reacción álcali-sílice y la expansión autoclave de ambos materiales. Enfocándonos en la pumita, la concentración de álcalis calculados como equivalente de óxido de sodio ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$) era elevada, de alrededor de 6.9%, por lo que se determinó que ésta pudiese tener efectos perjudiciales que llevasen al deterioro del concreto debido a la reacción con algún agregado, o que

afectase la tasa de incremento de resistencia del concreto. La finura de la pumita usada fue de $285 \text{ m}^2/\text{kg}$ y fue controlada por el usuario durante el proceso de molienda. Se utilizó el método de Fratini del estándar italiano para determinar la puzolanicidad del material, el cual resultó reactivo, por lo que validó sus características cementicias para ser usado como aditivo mineral en la producción de cementos compuestos. Para determinar el efecto de la reacción álcali-sílice, el autor se basó en el ASTM C 311, que hace referencia al ASTM C441, el cual evalúa la efectividad de las puzolanas para prevenir la expansión excesiva por la reacción álcali-sílice. Para esto, se usaron sustituciones de CP por pumita de 10%, 20%, 30% y 40% en masa, estas mezclas se colaron en cubos de $50 \times 50 \text{ mm}$ y se midieron periódicamente durante 14 días. Como resultado, las mezclas con 30% y 40% de pumita mostraron resultados satisfactorios de acuerdo a los requerimientos del ASTM C 618a-08. Para determinar la expansión por autoclave, causada por la hidratación del CaO, o del MgO, o ambos, se siguieron los procedimientos descritos en el ASTM C151 y se usaron las mismas sustituciones de material cementante que en las pruebas anteriores, ésta vez, en cubos de $25 \times 25 \text{ mm}$. La expansión autoclave de las mezclas decreció conforme incrementaba el contenido de pumita. Las mezclas arriba de 40% de sustitución cumplieron con los requerimientos del ASTM C 618. Adicionalmente se determinó el índice de la actividad a la resistencia con las mismas sustituciones porcentuales vistas anteriormente. Los resultados indicaron que con sustituciones de 10%, 20% y 30%, se cumplía con los requerimientos del ASTM C 618. Finalmente, concluyeron que la mezcla con pumita de 20% cumple razonablemente los criterios requeridos, ya que mostró una expansión y resistencia a compresión razonables. Por lo que recomiendan el uso de dichos productos volcánicos como aditivos cementantes [13].

Otro artículo reportado por Hossain KMA (2005), expone los resultados de una investigación para evaluar una ceniza volcánica (VA) y un polvo de pumita (VPP) para la producción de cementos mezclados. Se usaron reemplazos de VA y VPP de 0% a 50% con respecto al CP. Se evaluaron las propiedades físicas y químicas de los polvos volcánicos y se llevaron a cabo pruebas en pastas de cemento en estado fresco y endurecido, con el objetivo de evaluar su influencia en las propiedades cementicias. Los resultados indicaron que los materiales tienen un buen potencial para la fabricación de cementos mezclados, ya que se obtienen tiempos de fraguado mayores y menor calor de hidratación con mezclas con sustituciones de CP por material volcánico mayores al 20%. La pumita descrita en éste artículo, fue molida para obtener una finura de 285 m²/kg. Se obtuvieron resistencias en morteros, de acuerdo a las normas australianas, del 80% de la resistencia del espécimen testigo, con una sustitución del 20% del peso del CP. Por otro lado, el contenido de álcalis equivalentes del VPP fue de 6.9%. Para sustituciones de hasta 25% de VPP, la consistencia normal en mezclas de concreto, se redujo cerca de un 3.79%. El fraguado inicial se incrementó en un 14.28% y el fraguado final, se incrementó en un 12.62% [3].

Otro proyecto de investigación reportado por Hossain KMA (2003), evalúa una pumita volcánica (VP) como material cementicio suplementario en sustituciones del 0% al 25% del peso del cemento. Así mismo, se evaluó el material como agregado grueso en la producción de concreto ligero (VPC), con reemplazos de 0 a 100% por volumen del agregado. Se usó la misma pumita que en el artículo anterior, por lo que confirman un IAR de 80% a 7 y 28 días. Así mismo, confirman los tiempos de fraguado iniciales y finales con incrementos de 14.2% y 12.6% respectivamente. Esto es razonable, ya que el incremento del contenido de VP reduce el contenido de cemento, por lo tanto, disminuye el área superficial del cemento, por lo que la velocidad de hidratación

disminuye, lo cual lleva a una disminución del calor de hidratación. El autor recomienda para un CP con pumita volcánica, un 15% de sustitución de pumita con respecto al peso del cemento. Esto es debido a que éste cemento puede ser equivalente al tipo C del CP, o al tipo FC del CP con ceniza volante. Así mismo, los tiempos de fraguado y la resistencia a compresión satisfacen los criterios requeridos para los cementos Portland tipo IS y tipo IP respectivamente. En cuanto al concreto hecho con VP como agregado ligero, se encontró que se veía modificado el módulo de elasticidad del concreto, mostrando una disminución de hasta el 42% de 0% a 100% de sustitución del VP en volumen del agregado grueso. Así mismo, se concluyó que el VPC con 100% de VP, satisface los requerimientos para concreto ligero estructural [33].

El artículo presentado por Hossain KMA (2004), evalúa el desarrollo de concreto ligero con espuma volcánica (VPC) usando un cemento compuesto con pumita como cementante y agregados (finos y gruesos). Se hicieron pruebas en concretos en estado fresco y endurecido, así como pruebas de durabilidad. Se describen pruebas como revenimiento, contenido de aire, resistencia a compresión, resistencia a la tensión, densidad y módulo de elasticidad. En cuanto a las características de durabilidad estudiadas, se encuentran; la contracción por secado, permeabilidad al agua, porosimetría por intrusión de mercurio y técnicas de calorimetría y micro-dureza. Finalmente, el estudio confirmó la viabilidad de usar pumita en la producción de concreto ligero, por lo que puede ser usado para impulsar proyectos de bajo costo, especialmente en zonas volcánicas. Se determinó que un amplio rango de mezclas con VPC, que satisfacen los requerimientos para concreto estructural ligero y concreto estructural semi-ligero, variando la relación agregado-cementante y la relación agua-cementante. Adicionalmente, se determinó que algunas mezclas presentan el peligro de agrietamiento por contracción, lo cual puede verse compensado por el bajo módulo

de elasticidad de las mezclas, sin embargo el uso de pumita finamente molida en mezclas de VPC muestra efectos benéficos en la reducción de la contracción por secado. Las pruebas de permeabilidad en mezclas de VPC con pumita como agregado de cualquier tipo y en combinación, muestran una reducción en comparación con las mezclas de concreto normal hasta en un 32%. Adicionalmente, se encuentran beneficios atribuidos al curado interno, a una alta calidad de la zona de transición de la pasta y el agregado y a la reacción puzolánica de la pumita. Debido a lo anterior, se cree que se produjo un concreto más denso, por lo que el efecto benéfico de la pumita, ya sea como agregado o como puzolana, puede mejorar la resistencia a la corrosión a largo plazo de VPC [34].

El autor del artículo, Hossain KMA (2008), fabricando especímenes de concreto con cementos ASTM tipo I, II, III, V y cementos combinados con distintos porcentajes de pumita finamente molida hasta 30%, expuestos a ambientes marinos por un periodo de un año. Se presentan resultados en los cuales el cemento tipo I con contenidos de pumita entre 10% y 20%, muestran un mejor comportamiento en cuanto a la exposición a ambientes marinos, inclusive usando cemento tipo V con bajos contenidos de C_3A . Los resultados también muestran que el uso de elementos prefabricados en vez de fabricados en sitio, pueden mitigar considerablemente el efecto perjudicial de los ambientes marinos en especímenes de concreto [35].

2.6. Efecto de los MCS en las propiedades mecánicas y de durabilidad en sistemas base CP

Los autores H. Toutanji et al, estudian el efecto de distintos MCS (SF, BFS y FA) en la resistencia y la durabilidad de concreto curado por un periodo corto de tiempo (14 días). Se evaluaron 16 mezclas, aparte de la referencia, las cuales difirieron en cuanto

a los porcentajes de aditivos y sus combinaciones. Las mezclas se sometieron a periodos de congelamiento y descongelamiento y ciclos de humedecimiento y secado usando agua salada para evaluar su durabilidad y comportamiento mecánico. Los autores concluyen que la resistencia a compresión óptima se obtuvo para las mezclas con 8% de SF, las mezclas con BFS mostraron un mejor comportamiento mecánico con un 70% de sustitución al cementante y las mezclas con FA redujeron su resistencia conforme se sustituyó este material al cementante. El desempeño en cuanto a durabilidad de las mezclas con FA redujo considerablemente, aunque las mezclas con BFS y SF tuvieron un comportamiento aceptable. Finalmente, concluyen que la caída en el desempeño de los MCS fue debido al tiempo de curado, especialmente para el FA y la BFS [36].

Los autores Johari et al, reportan en este trabajo la influencia de distintos MCS (SF, FA, metakaolín (MK), FA) en las propiedades ingenieriles en concretos de alta resistencia. Se estudió la trabajabilidad, resistencia a compresión, el módulo elástico, la porosidad y la distribución de tamaños de poros para calificar los efectos de los MCS. Los resultados mostraron que los MCS tuvieron una influencia considerable en la trabajabilidad, la FA y la BFS redujeron la resistencia a compresión a edades tempranas, pero la aumentaron a edades avanzadas. Por otro lado, el SF y el MK aumentaron la resistencia a compresión de los sistemas base CP. La inclusión de los MCS en el concreto, mostraron una menor influencia en el módulo elástico y por otro lado, una influencia considerable en la porosidad de los distintos sistemas, desarrollando una distribución de poros más fina, incrementando el volumen de los mesoporos (< 15 nm) y reduciendo el volumen de macroporos (del rango de 30 – 50 nm). En este proyecto, el rango de resistencia a compresión a edades tempranas, se considera entre 1 – 28 días, mientras que el rango de resistencia a compresión a

edades avanzadas, se considera entre 28 días y 1 año. El MK y el SF tuvieron un desempeño mucho mejor en comparación con la mezcla de control, en cuanto a durabilidad y resistencia a compresión [37].

Los autores Elahi et al, presentan un estudio experimental donde se evaluó la influencia de MCS en concreto de alto desempeño con sistemas binarios y ternarios. Se determinó la resistencia a compresión desde el punto de vista mecánico. Por otro lado, en cuanto a pruebas de durabilidad, se analizó la difusión de cloruros, la resistividad eléctrica, la permeabilidad al aire y la absorción de agua. Se usó FA, SF y BFS como MCS. Los resultados indicaron que el SF tuvo un mayor impacto en las propiedades mecánicas de los sistemas cementicios binarios. Por otro lado los sistemas ternarios tuvieron el mejor efecto en la difusión de cloruros, por lo que se consideran como concretos de alto comportamiento con excelentes propiedades de durabilidad [38].

2.7. Durabilidad en el concreto

La matriz de la pasta de cemento del concreto es porosa a un macro nivel (huecos por compactación, aire atrapado), a un micro nivel (poros capilares) y a un nano nivel (gel de poros). Las propiedades del sistema de poros también son dependientes del tiempo debido a la interacción de los sólidos con los fluidos acuosos y gaseosos que ocupan o penetran en los diversos espacios de poros. Desde una perspectiva de durabilidad, el volumen y la conectividad de la red de poro permite la penetración de fluidos e iones agresivos en un sistema de poros, el cual puede ser ajustado ingenierilmente mediante una selección adecuada de materiales, proporcionamiento de mezclas, compactación y procedimientos de curado. La composición química del sistema hidratado también afecta las interacciones con el transporte de especies iónicas. La mayoría de los

procesos de deterioro incluyen dos etapas. Inicialmente los fluidos agresivos (agua, soluciones iónicas con sales disueltas, gases) necesitan penetrar o ser transportados a través de la estructura de poros capilares del concreto hasta los sitios de reacción (cloruros penetrando hasta el refuerzo, sulfatos penetrando hasta los aluminatos reactivos), antes de iniciar los procesos de deterioro físicos o químicos. Estos fluidos pueden ser gases como el oxígeno o el dióxido de carbono, agua, o químicos como los sulfatos, cloruros, álcalis o ácidos disueltos en agua. Por lo tanto, el elemento en común para prevenir el deterioro prematuro del concreto, es provisionarlo de cierta resistencia a la penetración de fluidos [39].

2.7.1. Álcalis en el concreto

2.7.1.1. Álcalis disponibles en la solución de poros

El término de álcalis equivalentes, se refiere a la cantidad de álcalis liberados por la muestra hacia la solución de poros. Los álcalis liberados o ligados por las muestras son calculados y expresados como el porcentaje Na_2O_e de la masa original de los materiales cementantes en las muestras, o como el porcentaje de álcalis totales en el cementante. La prueba para determinar los álcalis disponibles de un MCS en específico es el ASTM C311. Esta prueba involucra el mezclado de 5 g de puzolana con 2 g de cal hidratada y 10 ml de agua. La mezcla se almacena en un contenedor sellado a 38°C por 28 días. Tras este periodo, las muestras endurecidas se trituran con un poco de agua para formar una pasta que luego es filtrada en 200 ml de agua por una hora. Posteriormente, la muestra es filtrada, el residuo se lava en agua caliente, entre 8 y 10 veces y se determinan las concentraciones de sodio y potasio del filtrado [10].

La eficacia de los MCS se ve fuertemente ligada a su habilidad para disminuir el nivel de alcalinidad de la solución de poro del concreto. Es bien sabido que los productos de hidratación de los sistemas que contienen CP y MCS tienen una relación Ca/Si relativamente baja, lo que incrementa la habilidad de los productos de hidratación para ligar los álcalis y así reducir su disponibilidad en la solución de poros [40]. Esta capacidad para ligar álcalis por parte de los hidratos con bajas relaciones Ca/Si se atribuye a la carga de la superficie del hidrato. A medida que la relación Ca/Si disminuye, la carga superficial se vuelve menos positiva o más negativa y atrae los cationes de álcalis (Na^+ y K^+) de la solución de poro circundante [41]. De acuerdo a lo anterior, los autores Shehata et al, presentan información sobre la capacidad de los productos de hidratación de distintos materiales cementicios para ligar a los álcalis, cuando la alcalinidad de la solución circundante disminuye. El estudio cubrió muestras de pasta con CP alto en álcalis y varios niveles de SF y/o FA. Se encontró que la habilidad de los productos de hidratación de los sistemas con FA está en función del contenido de calcio de la misma, incrementando conforme disminuía el contenido de calcio. Se produjeron muestras de pasta con una relación a/c de 0.5 para una muestra de control, 12 muestras de FA, una muestra de SF y una muestra de un sistema de tipo ternario (CP, FA, SF). Las FA con altos contenido de álcalis ($\text{Na}_2\text{Oe} > 5\%$) mostraron una contribución considerable de álcalis a las soluciones de prueba. Por otro lado, el SF no mostro una alta capacidad para retener álcalis en los productos de hidratación, sin embargo, los sistemas ternarios, mostraron una excelente capacidad para ligar y retener a los álcalis [10].

Si una mezcla de CP y MCS es mezclada con agua y almacenada en un contenedor sellado, los álcalis del CP serán liberados relativamente rápido y aquellos de los MCS se liberarán en un mayor periodo de tiempo, dependiendo de la reactividad del

material. Mientras que el sistema se acerca a una completa hidratación, la mayoría de los álcalis serán liberados (excepto aquellos que se hayan ligado por fases cristalinas no reactivas) y se dividirán entre las fases sólidas (hidratos) y líquidas (solución de poro) en el concreto. La habilidad de una mezcla para reducir la disponibilidad incrementa conforme incrementa su contenido de sílice y disminuye su contenido de álcalis y calcio [10]. Al respecto, los autores J. Duchesne et al (1994), presentan un estudio para determinar las cantidades de álcalis que pueden liberar los MCS, que así mismo pueden colaborar en la RAS al introducirse en la solución de poros de la mezcla de concreto. Los autores comparan los métodos de prueba para determinar los álcalis disponibles presentados en el ASTM C311 y efectúan cambios al método para evaluar la variabilidad de los resultados. Por otro lado, obtuvieron los álcalis solubles en agua mediante el método correspondiente presentado en el ASTM C114. Finalmente, recomiendan ampliamente la extracción y el análisis de la solución de poros para determinar la cantidad de álcalis liberados por los MCS en la solución de poros y aquellos atrapados en las reacciones de hidratación, con el objetivo de determinar qué porcentaje de álcalis de los disponibles en la mezcla, están disponibles para la reacción álcali sílice [42]. Por otro lado los autores Shehata M.H. et al (2010), estudian una serie de pruebas estandarizadas practicadas a agregados, con y sin MCS (cenizas volantes). Éste trabajo reporta los efectos de la composición de las cenizas volantes en la alcalinidad de la solución de poros de pastas de CP con distintos contenidos de álcalis. El autor presenta una versión modificada del ASTM C 1260 (AMBT, por sus siglas en inglés), la cual pretende evaluar el nivel seguro de NaO_2 del CP que puede ser usado para un particular agregado reactivo sin causar expansión. Ésta prueba además, calcula la eficiencia del MCS en la mitigación de la expansión por RAS cuando se usa un CP con un amplio rango de contenidos de álcalis. Adicionalmente, se aplicó el ASTM C 1293 (CPT, por sus siglas en inglés) para investigar la expansión de

diferentes mezclas con y sin MCS. El ASTM C 1260 se aplicó para mezclas sin MCS y el ASTM C 1567 (AMBT, por sus siglas en inglés) para mezclas con MCS. Continuamente, mostraron que el efecto del contenido de álcalis en el CP que contiene MCS no fue tan notable como el de los prismas sin MCS. Demostraron que el rol del contenido de álcalis en el CP fue secundario comparado al de la composición de la ceniza volante por las siguientes razones: Las cenizas volantes con altos contenidos de álcalis (>6% de álcalis equivalentes), produjeron expansiones mayores que todas las mezclas de control que llevaban cementos Portland con distintos contenidos de álcalis. Por otro lado, las cenizas volantes con contenidos moderados y bajos de álcalis y calcio, fueron efectivas en la supresión de la expansión, esto sin importar el contenido de álcalis del CP. También demostraron que la alcalinidad de la solución de poros incrementa conforme incrementa el contenido de calcio y de álcalis de la mezcla de cemento y decrece el contenido de SiO_2 , por lo que explican los efectos de las expansiones producidas por las cenizas volantes con éstas características y llegan a cierta relación empírica. Dentro de sus conclusiones, indican que la prueba del ASTM C 1260, puede ser utilizada para evaluar la eficacia de los MCS en la mitigación de la expansión por la RAS en concretos que contienen CP con distintos niveles de álcalis. Aseguran que las muestras que pasan esta prueba a los 14 días, generalmente pasarán la CPT a dos años, mientras que las muestras que no pasen ésta prueba, podrían requerir más pruebas, ya sea en prismas de concreto o mediante exposición en sitio, tal y como lo expone el ASTM C 1260. El autor comenta, que las expansiones encontradas fueron explicadas en parte, en base a la alcalinidad de la solución de poros extraída de las muestras de pastas de cemento que contenían las mismas mezclas de cementantes. Con esto, se desarrolló una relación empírica correlacionando la composición química del cementante y la alcalinidad de la solución

de poros, basándose en que el reducir el nivel de la alcalinidad en la solución de poros es uno de los mecanismos por los cuales los MCS mitigan la expansión [43].

2.7.1.2. Reacción álcali sílice (RAS)

La RAS en el concreto, ocurre mediante la reacción de ciertas fases silíceas en el agregado, con los álcalis y los iones hidróxido presentes en la solución de poros del cemento hidratado, para producir un gel álcali sílice hidratado. Este gel se puede expandir mediante la incorporación de grandes cantidades de agua, causando una expansión severa e irreversible, produciendo agrietamientos en el concreto [44]. La composición del gel producido por la RAS cae en los rangos de 0.05-0.6 para $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2$ y 0-0.2 para $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ (en relaciones molares) y varían significativamente con la edad y la distancia del punto de reacción, especialmente el contenido de calcio [45]. En función de lo anterior, los autores Ponce J.M. et al (2006), presentan información relacionada con el funcionamiento de la RAS. En el estudio, se efectuaron análisis petrográficos y estéreo-binoculares. Se usó un microscopio óptico de polarización para observar y establecer la relación entre el desarrollo de la RAS en agregados con reactividad rápida y lenta. Posteriormente, se estudió el progreso de la reacción en mezclas de concreto, por lo que se determinó mediante el análisis de las diferentes características de los patrones de textura impresos en los agregados y en el mortero, que la mineralogía y producción de los agregados son responsables de las distintas manifestaciones de la reacción [46].

Los autores Stéphane Multon et al (2010), presentan un trabajo de investigación que pretende, como parte de un proyecto más amplio, desarrollar modelos para predecir la potencial expansión del concreto que contiene agregados reactivos a los álcalis. Se analizó el efecto del tamaño de partícula de una caliza silícea reactiva a los álcalis en

la expansión de morteros, donde se determinó que con tamaños de partícula pequeños, de cerca de 80 μm , no se encuentran expansiones originadas por la RAS, mientras que con partículas de mayor tamaño, en el rango de 0.63-1.25 mm, se midieron las expansiones más significativas. Así mismo, se observó que usando dos tamaños de agregado, las expansiones disminuyeron en relación a la inclusión de las partículas más pequeñas. Finalmente, se presenta una discusión sobre los percances de las pruebas aceleradas para evaluar la RAS, en función del efecto del tamaño de partícula del agregado y su influencia [47](#).

Los autores Mladenovic A. et al (2004), aplican tres métodos de prueba estándar para evaluar cuatro agregados ligeros por reactividad álcali-sílice (RAS); vermiculita expandida (VE), arcilla expandida (AE), vidrio expandido (VIE) y perlita (P, la perlita se obtiene de la pumita). Se aplicó la prueba acelerada de la barra de mortero (ASTM C 1260), la prueba rápida por el método químico (ASTM C 289) y la técnica combinada de microscopía electrónica de barrido y análisis de dispersión de energía por rayos x (SEM - EDS) a todos los agregados. El autor concluye que el alto contenido de álcalis en los agregados que fueron reactivos mediante la prueba ASTM C 289, tuvo mucha influencia en su comportamiento, ya que éstos proveen una fuente adicional de álcalis que promueve la RAS. Aunque la prueba del ASTM C 1260 no mostró ninguna expansión o agrietamiento significativo causado por los agregados, la técnica combinada de SEM - EDS demostró en el caso del vidrio expandido y de la perlita, una situación alarmante, ya que se generaron productos secundarios de la reacción en forma de álcali-calcio-sílice-gel de forma masiva y varios productos cristalinos. La posible razón que expone el autor por la que no se vio expansión en la prueba ASTM C 1260, es por la textura porosa de los agregados, que puede acomodar el gel y otros productos de reacción, sin embargo, esto prueba que éste estándar no es apropiado

para asegurar que no habrá riesgo de RAS en compuestos de cemento que contengan agregados ligeros. En la opinión del autor, la técnica combinada de SEM - EDS, es la más apropiada para determinar las consecuencias de la RAS en estos casos [48].

El autor, Chatterji S (2005), analiza los distintos métodos de evaluación de la RAS desde un punto de vista crítico. Así mismo, recomienda un método químico rápido que ha dado resultados satisfactorios hasta en 24 horas en cuanto a la determinación del potencial reactivo de ciertos agregados alrededor del mundo. Menciona que la mayoría de los métodos de prueba para la evaluación de la RAS son empíricos, por lo que propone examinar distintos métodos de prueba en vista del entendimiento más profundo que se tiene sobre la reacción y los mecanismos que generan su expansión. Basándose en lo anterior, sugiere un método químico simple para la evaluación de agregados [49].

MCS en la RAS

La presencia del HC, parece ser esencial para que se presente la expansión debido a la RAS. Ciertos geles presentes en la pasta de cemento, del tipo del C-S-H, ricos en calcio, tienen una baja capacidad de hinchamiento, pero muchos investigadores, han concluido que el calcio es necesario para la formación del gel álcali sílice. Wang [50] concluyó que el HC actúa, tanto como regulador para mantener una alta concentración de OH^- en la solución de poros, como para generar un intercambio por álcalis en el gel álcali silíceo, lo cual lleva a la liberación de álcalis y así a la producción de gel álcali silíceo expandido. Así mismo, los autores Xiaoqiang et al (2004), realizaron investigaciones experimentales de las reacciones entre el sílice, la solución de hidróxidos de álcalis y el HC, las cuales muestran que el gel álcali sílice hidratado (ASH), similar al que se forma con la RAS en el concreto, no se forma cuando el HC, o el C-S-H de las pastas de CP rico en calcio y bajo en sílice, está disponible para

reaccionar con el sílice. Para evidenciar lo anterior, se realizaron modelos experimentales para simular la formación de la RAS en el concreto, con el objetivo específico de evaluar los cambios en la composición estructural del ASH y del C-S-H durante la formación del gel expansivo. Los productos de reacción fueron caracterizados como una función del tiempo con DRX, NMR, análisis químico, microscopía óptica y MEB. El gel álcali sílice hidratado, sólo se forma después que se ha consumido el HC y el C-S-H ha sido polimerizado. De acuerdo a lo anterior, se concluye que el gel producido por la RAS, solo se forma en un ambiente químico en el cual la solución de poro tiene concentraciones más bajas de calcio y más altas en sílice, que la solución de poros de las pastas de CPO. Lo anterior, indica que la RAS y la reacción puzolánica son muy similares [44].

Los autores Thomas M. et al (2011), hacen una revisión de numerosos estudios hechos sobre el efecto de los MCS en la RAS. El autor menciona que la eficacia del MCS es independiente de su composición. Así mismo, que se requieren mayores cantidades de |MCS para controlar la RAS en los siguientes casos; Cuando el contenido de calcio y de álcalis de los MCS aumenta y su contenido de sílice disminuye (cuando la relación CaO/SiO_2 incrementa), cuando los álcalis contenidos en el CP aumentan y cuando la reactividad del agregado aumenta. Además, mencionan que existen numerosos estudios que indican que los MCS tienen un impacto significativo en la concentración de álcalis en la solución de poro. Éstos trabajos, muestran que la incorporación de la mayor parte de MCS estudiados, lleva a una reducción en la concentración de hidróxidos de álcali en la solución de poros en pastas, morteros y concretos. Adicionalmente, menciona que existe evidencia que indica que el contenido de alúmina del MCS posiblemente contribuye en cierta forma a prevenir la liberación de álcalis hacia la solución de poro a largo plazo. Hong y Glasser, menciona el autor,

mostraron que introduciendo alúmina al C-S-H para formar C-A-S-H, incrementa notablemente su capacidad de ligar a los álcalis, por lo que sugieren que esto explica parcialmente los efectos benéficos de los MCS aluminosos en la RAS, pero que su contribución no está completamente clara. En cuanto al efecto de la composición de los MCS en la expansión, enfocándonos en el contenido de álcalis de los mismos, estudios aplicando la CPT, demuestran que cenizas volantes (sin importar su contenido de calcio) con contenidos altos de álcali (>5% Na₂Oe), no son efectivos controlando la expansión cuando son usados a un nivel de sustitución de 25% [51]. Así mismo, los autores Karla Kruse, M. Juenger et al (2013), realizaron un extenso reporte técnico sobre caracterización de ceniza volante. Los autores manejan un apartado en el cual evalúan la reacción álcali sílice y la influencia de este material en la misma. Adicionalmente evalúan los álcalis disponibles para esta reacción liberados por la ceniza volante y determinan por correlación de distintos métodos, los álcalis enlazados producto de las reacciones de hidratación [52].

Otro posible mecanismo por el cual los MCS contribuyen a reducir el potencial desarrollo de la ASR, es la formación de densas zonas de transición intersticial que rodean las partículas del agregado [39].

Métodos de prueba existentes para la evaluación de la RAS

Los autores, Thomas M. et al (2006), describen y analizan los métodos de prueba existentes para la evaluación de agregados potencialmente reactivos y MCS en la formación de productos que puedan provocar expansiones que lleven al deterioro del concreto causado por la reacción álcali-sílice. El artículo ofrece una descripción breve de la cinética de la reacción y como es que cada uno de los métodos existentes la pretende evaluar, haciendo comparaciones entre distintos métodos de prueba ya estandarizados, con pruebas en campo que han sido monitoreadas por décadas.

Adicionalmente, ofrece recomendaciones para cada método en base al análisis establecido, como sigue a continuación:

ASTM C1293 - 08b (CPT). La prueba de prismas de concreto parece ser la más adecuada, ya que identifica agregados reactivos y evalúa medidas preventivas. Los inconvenientes de ésta prueba, radican en la lixiviación de los álcalis, lo que puede mostrar resultados de expansión menores debido a éste fenómeno y en el tiempo de duración de la prueba, que es de dos años. Sin embargo, se considera una prueba conservadora y muy severa.

Prueba de prismas de concreto acelerada (ACPT). Subiendo la temperatura de 38 C a 60 C y reduciendo el tiempo de prueba de uno y dos años a tres y seis meses, parece ser prometedora, aunque aún no ha sido estandarizada. Esto es debido a que a mayor temperatura en la ACPT, se incrementa la tasa de lixiviación de álcalis, lo que reduce el ph de la solución de poros, debido a que los iones sulfato reemplazan algunos de los iones hidróxido en la solución. Lo anterior provoca que los resultados de la prueba se muestren más sensibles a la selección de un agregado no-reactivo, por combinarlo con un agregado bajo prueba. Es por lo anterior, que se requiere un método para identificar agregados que son adecuados para su uso como no-reactivos, para ser combinados con el agregado bajo prueba.

ASTM C227. Ésta prueba, no es adecuada para determinar el nivel de álcalis requeridos para iniciar la expansión con un agregado en particular. Por lo tanto, no es recomendada para ser usada como un método para identificar un agregado reactivo, o para determinar cierto nivel de prevención para suprimir alguna expansión.

ASTM C441 / C441M. Ésta prueba es esencialmente la misma que la prueba ASTM C 227, excepto que se usa vidrio de pyrex (borosilicato) como agregado reactivo y es

referenciada en varias especificaciones del ASTM. Éste método ha sido criticado ya que la variabilidad de las fuentes de pyrex puede ser muy amplia y las diferencias en la forma de la partícula del pyrex molido puede influir en la demanda de agua. Así mismo, el vidrio pyrex, contiene cantidades importantes de álcalis y su tiempo de reacción puede ser mayor que el de las puzolanas o escorias que están siendo probadas. Adicionalmente, tomando en cuenta que la cantidad de puzolana o escoria requeridas para controlar la expansión se ve influenciada, entre otros factores, por la naturaleza del agregado reactivo, esto no se toma en cuenta en pruebas con agregados estándar como el pyrex. Finalmente, el autor menciona que la prueba no es usada en ninguna especificación nacional fuera de EUA.

ASTM C1260-07 y ASTM C1567-08 AMBT. El método acelerado de la barra de mortero (AMBT) es muy utilizado en norte américa, aunque se considera demasiado severo. Se recomienda usar ésta prueba para aceptar, más no para rechazar agregados, ya que en caso de fallar la prueba, el CPT debe ser usado para confirmar los resultados. Los problemas que muestra ésta técnica, están relacionados con los principios básicos que gobiernan la reacción. El principal mecanismo por el cual los materiales puzolánicos suprimen la RAS, se da mediante la reducción de la cantidad de hidróxidos de álcalis en la solución de poros. Debido a que ésta prueba, no toma en cuenta ésta función primaria del mecanismo, proveyendo el sistema con una cantidad inagotable de NaOH, ha sido ampliamente criticada. Sin embargo, investigaciones mencionan una correlación entre la prueba ASTM C1293 y la actual, en cuanto a los límites de expansión a dos años y a 14 días respectivamente como lo indica la Figura. 10.

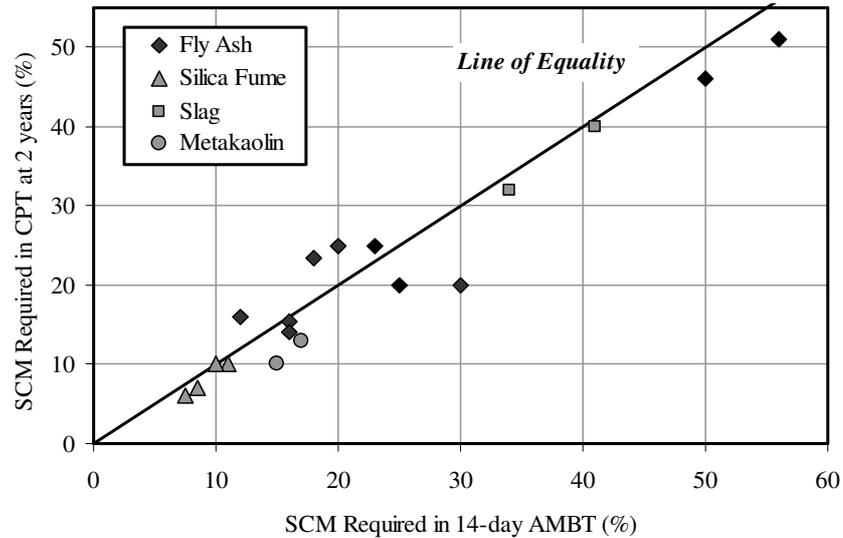


Figura. 10. Comparación entre el nivel mínimo de SCM requerido para controlar la expansión en la CPT y en la AMBT.

De acuerdo a lo anterior concluyeron que las combinaciones de materiales que se expandieron menos del 0.10% en 14 días en la prueba AMBT, tienen poco riesgo de fallar en la prueba del CPT sobrepasando el límite de 0.040% a dos años. Las barras de mortero que contienen agregados reactivos, evaluadas de acuerdo al ASTM C1260, sólo generarán expansiones a los 14 días si la concentración de prueba es mayor o igual a 0.23 mol/L. Consecuentemente, se puede decir que los álcalis disponibles para la RAS, son aquellos que son liberados del sistema hidratado hacia una solución de poros que se mantiene a una concentración en el rango de 0.25 mol/L

Existen otros métodos de prueba, como el de álcalis disponibles en el ASTM C311, el cual fue descartado como un requerimiento opcional para puzolanas en el ASTM C618, debido a que es considerado generalmente que los datos de ésta prueba no están relacionados con el desempeño de la puzolana con respecto a la RAS [53].

2.7.2. Cloruros en el concreto

La corrosión de las armaduras de refuerzo es el principal problema de durabilidad y uno de los problemas aún no resueltos satisfactoriamente por la tecnología del concreto [54]. El acero es normalmente pasivo en un medio alcalino como el concreto. Si los cloruros están presentes en cantidades significativas, el acero se despasiva y se vuelve disponible para corroerse. La corrosión del acero toma lugar por acción galvánica. Una parte del acero se convierte en cátodo y otra parte se convierte en ánodo (debido a diferencias en el contenido de humedad, en el oxígeno y en las concentraciones iónicas). Los electrones pueden moverse a través del acero conectando puntos anódicos y catódicos. El circuito es conectado por el movimiento de iones hidróxido a través de la estructura de poros capilares [39]. Ante la presencia de cloruros es inevitable la corrosión, sin necesidad de una disminución del pH para provocar la ruptura de la capa pasiva del acero de refuerzo. Esta última se vuelve cada vez más porosa por la acción de los cloruros hasta que desaparece cuando estos alcanzan un nivel crítico [54]. Los cloruros adquieren diferentes formas en el concreto, las cuales incluyen los químicamente ligados, los físicamente absorbidos y los cloruros libres, siendo estos últimos los responsables de la corrosión del acero de refuerzo en el concreto. Los cloruros se pueden incorporar al concreto a través de sus ingredientes, como el agua de mezclado, los agregados y algunos aditivos [55]. La concentración de cloruros libres (solubles en agua) es medida a partir de una solución obtenida mediante la ebullición de una muestra en polvo de mortero en agua (ASTM C1218). La concentración de cloruros puede ser determinada mediante potenciometría o mediante un electrodo de ion selectivo. La concentración de cloruros es expresada como un porcentaje del peso del cemento o del concreto. El problema, es que en este procedimiento, los cloruros ligados pueden ser liberados de manera que el contenido

de cloruros libres, puede ser sobrestimado. El método más aceptado para la medición del contenido total de cloruros, es mediante la extracción en ácido, en el cual se asume que tanto los cloruros libres como los ligados, son solubles en ácido. La medición de los cloruros solubles en ácido (contenido total de cloruros), se puede efectuar mediante un electrodo de ion selectivo o mediante titulación [56]. El contenido total de cloruros en el concreto, depende del contenido de cloruros en los ingredientes de la mezcla [57]. El contenido total de cloruros es la suma del contenido de cloruros de cada elemento que constituye la mezcla de concreto, el cual se asume que está distribuido uniformemente cuando se calcula de forma teórica. Por lo tanto, el contenido total de cloruros puede ser expresado por la Ecuación. 2.1.

$$cl_{tm} = cl_c + \frac{w}{c}(cl_w) \times 10^{-4} + \frac{1}{c}(ca \times cl_{ca} + fa \times cl_{fa}) + \frac{1}{c} \left[\sum_{i=1}^n ad_i \times cl_i \right] \quad 2.1$$

Donde cl_{tm} es el contenido máximo de cloruros en el concreto en porcentaje por peso del cemento, cl_c es el contenido de cloruros en el cementante por peso de cemento, w/c es la relación agua cemento, cl_w es el contenido de cloruros en el agua de mezclado en ppm, c es el contenido de cemento en la mezcla de concreto en kg/m³, ca es el contenido de agregado grueso en la mezcla de concreto en kg/m³, fa es el contenido de agregado fino en la mezcla de concreto en kg/m³, cl_{ca} es el contenido de cloruros en el agregado grueso por peso de agregado grueso, cl_{fa} es el contenido de cloruros en el agregado fino por peso de agregado fino, cl_i es el contenido de aditivo en la mezcla de concreto en kg/m³ y ad_i es el contenido de cloruros del aditivo por peso del aditivo [57]. En la etapa de iniciación de la corrosión, el pH de las proximidades del acero cae localmente como resultado de la reacción electroquímica del cloruro con los iones férricos durante la nucleación de la picadura. Esta caída de pH

libera al menos 90% del total de iones cloruro del área circundante para participar en el proceso de corrosión [58], los cuales, con acceso al oxígeno y al agua, aceleran la tasa de corrosión ocasionada por los cloruros. Esto sugiere que el contenido total de cloruros es un indicador más preciso del riesgo de corrosión. El artículo presentado por Alsaleh et al, realiza un análisis del contenido total de cloruros en el concreto. Se consideraron en este estudio las mezclas de concreto aprobadas por el municipio de Riyadh en Arabia Saudita de una planta de concreto premezclado. Se basaron en una investigación experimental de los niveles de cloruros en el agua de mezclado, en los agregados y en el concreto, usando los límites máximos de cloruros totales del estándar británico. Los resultados sugieren que el efecto del contenido de cloruros en el agua de mezclado tiene una influencia mínima a moderada en el contenido de cloruros del concreto con relaciones a/c de 0.4 o mayores. Por otro lado, determinaron que el agregado es un ingrediente crítico en términos de la presencia de cloruros en el concreto. Finalmente, esta investigación se enfocó en analizar el contenido total de cloruros en el concreto en conjunto con otros ingredientes requeridos para la mezcla, de acuerdo a los límites de cloruros totales estandarizados para el concreto y sus ingredientes, considerando el diseño de mezclas de concreto usado en la actualidad. Los autores concluyen que el contenido de cloruros totales calculado de forma teórica, suele ser mayor que el contenido total de cloruros obtenido mediante la disolución de las muestras de concreto en ácido cuando se tienen bajas relaciones a/c o cuando se tienen altos contenidos de cemento. Por lo tanto, aunque el asumir que el contenido de cloruros totales obtenido mediante la suma de los cloruros que aportan los constituyentes del concreto, es erróneo, esta es una forma conservadora para estimar de manera segura el contenido de cloruros totales para mezclas con relación a/c iguales o menores a 0.4 [57].

Los límites de contenido de cloruros en cualquier mezcla de concreto pueden ser sobrepasados, incluso si los ingredientes que conforman la mezcla cumplen con los límites de acuerdo al estándar. Sin embargo, la reducción de la relación a/c, así como el incremento del contenido de cementante, tienen un efecto significativo en el ligado de cloruros, por lo que estos límites suelen incrementarse considerablemente con contenidos mayores de cemento y menores relaciones a/c [57].

2.7.2.1. Efecto de los MCS en el contenido y transporte de cloruros en el concreto

Los MCS alteran la composición y la capacidad de ligado de cloruros de las fases hidratadas. El ligado de cloruros tiene un efecto significativo en la penetración de cloruros y así mismo, en el tiempo de iniciación de la corrosión. La capacidad del cemento para ligar cloruros no está influenciada únicamente por la composición de cementante, sino por la relación a/c. El impacto de la relación a/c se ve particularmente pronunciada por los cementantes que contienen MCS, especialmente con MCS que contienen grandes cantidades de alúmina. El grado de ligado de cloruros en el CSH está en función de la relación Ca/Si, donde relaciones menores resultan en un menor grado de ligado, lo cual puede explicar la reducción del ligado cuando se usa SF [59]. Los cloruros reaccionan químicamente con el aluminato tricálcico (C_3S) o sus hidratos para formar cloro-aluminato cálcico $C_3A-CaCl_2-10H_2O$, comúnmente conocido como sal de Friedel. También existe evidencia de que el ligado físico de cloruros ocurre debido a la adsorción de cloruros en la superficie del CSH [60] [56]. Los autores Thomas M. et al (2012), reportan los resultados de un estudio para determinar el efecto de MCS en la adhesión de cloruros en pastas de CP. Los resultados muestran que MCS con altas cantidades de alúmina como el MK, aumentan la capacidad de adhesión de cloruros en

pastas de cemento, lo cual se atribuye en su mayoría a la formación de sal de Friedel [59].

Adicionalmente, el efecto de los MCS en el bloqueo de los poros capilares con el desarrollo de productos de hidratación secundarios, combinado con la reducción de la porosidad de las zonas de transición pasta agregado, aunado a un diseño apropiado de mezclas, puede desarrollar sistemas con menor permeabilidad y menores coeficientes de difusión que en sistemas con CP únicamente. Los beneficios de los MCS en la influencia del ingreso de los cloruros en el concreto, son los siguientes; las tasas de difusión tanto de los cloruros como del oxígeno, se ven reducidas, de manera que el tiempo de despasivación del acero de refuerzo es extendido. Así mismo las fases de aluminatos como la sal de Friedel, formada por la hidratación de algunos MCS incrementará la capacidad de ligado de cloruros de la matriz de la misma forma en que lo hace el incremento de los niveles de C_3A en el CP. Adicionalmente, la baja relación Ca/Si del C-S-H resultante de la reacción de los MCS, también incrementará el ligado de cloruros y reducirá la tasa de ingreso de los mismos. Además, ya que la concentración de cloruros requerida para despasivar el acero ha sido alcanzada, las bajas tasas de difusión también incrementarán la resistividad del sistema de poros, reduciendo la tasa de corrosión. De acuerdo a lo anterior, los autores R. Doug Hooton et al (2010), hacen una revisión de los roles benéficos de los MCS en las propiedades de durabilidad del concreto y en la extensión de su vida de servicio [39].

2.7.2.2. Mecanismos de ingreso de cloruros en sistemas cementicios

Los cloruros solubles presentes en las sales para descongelamiento o aquellos presentes de forma natural en el suelo, en el agua de mar o en aguas subterráneas, pueden penetrar el recubrimiento del concreto por absorción a través de su superficie,

por difusión a través de sus poros capilares que se encuentren interconectados o directamente a través de sus grietas [61]. Existen varios mecanismos de entrada de los iones cloruros dentro de la masa de concreto, como lo son; la permeabilidad (debido a un pico de presión), la sortividad en un sistema de poros no saturado, debido a las fuerzas capilares), la difusión iónica (debido a un gradiente de concentración), la difusión de vapores (debido a un gradiente de humedad) y el transporte evaporador [39]. Los que comúnmente ejercen mayor influencia en la penetración de los iones son la absorción capilar y la difusión. Sin embargo, el mecanismo principal de transporte de cloruros en la superficie del concreto no saturado es la absorción [61]. Las succiones que aparecen en la superficie del concreto no saturado, provocan la entrada del agua de la superficie del elemento de concreto y consecuentemente del cloruro que ésta contiene. Este fenómeno es conocido como absorción capilar y generalmente ocurre a aproximadamente 1 cm de profundidad, siendo detenido por la discontinuación de la red de poros. La difusión es el transporte de iones estimulado por la diferencia de concentración de la sustancia en cuestión. El efecto combinado de estos dos fenómenos provoca la entrada de los iones cloruros en la masa del concreto. Como resultado del proceso de difusión, la concentración de cloruros decrece desde la superficie hacia el interior del concreto [54]. En la mayoría de los casos en campo, los iones cloro suelen penetrar en el concreto a través de un mecanismo combinado que consta de advección hidráulica, succión capilar, difusión y migración térmica. La difusión es el mecanismo dominante en el caso de concreto saturado, así como en concreto sumergido en agua de mar [66] [62].

Difusión de cloruros en sistemas cementicios

La difusión de cloruros es una de las propiedades más importantes del concreto, que afectan la durabilidad de una estructura [63]. El fenómeno de la difusión puede ser

modelado utilizando la Segunda Ley de Fick, la cual se expresa matemáticamente como se presenta en la Ecuación 2.2.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 2.2$$

Donde c es la concentración del ion cloruro a una profundidad en un tiempo, D_c es el coeficiente de difusión del material poroso (parámetro del modelo). La solución exacta a esta ecuación es mostrada en la Ecuación 2.3.

$$\frac{(C_{max} - C_d)}{(C_{max} - C_{min})} = erf \left[\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_c \cdot t}} \right] \quad 2.3$$

Donde C_{max} es la concentración del ión cloruro en la superficie, C_d es la concentración del ión cloruro a cierta profundidad, C_{min} es la concentración del ión cloruro del concreto antes de ser expuesto y erf es la función error de Gauss. Como resultado del proceso de difusión, la concentración de cloruros decrece desde la superficie hacia el interior del hormigón. En una estimación aproximada, puede suponerse que la profundidad de penetración sigue una ley proporcional a la raíz cuadrada del tiempo [54] [64] [63].

Como algunos de los cloruros pueden reaccionar con las pastas de cemento o quedar ligados a ella, es necesario distinguir al menos dos tipos de coeficientes de difusión

- Coeficiente de difusión en estado estacionario: Es cuando un flujo constante de iones cloruro es alcanzado durante el tiempo de prueba. La concentración de cloruros se da en unidades de moles de cloruros por metro cúbico (mol/m³) de solución. Debido a las condiciones de prueba, el coeficiente de difusión

calculado resultante, no toma en cuenta el potencial de cierto concreto para ligar iones cloruro.

- Coeficiente de difusión en estado no estacionario: Es cuando el flujo de iones cloruro no es constante durante el tiempo de prueba. La concentración de cloruro es expresada como un porcentaje por masa del cemento (%) en el concreto o en kilogramos por metro cúbico (kg/m³) de concreto. Debido a las condiciones de prueba, el coeficiente de difusión resultante, toma en cuenta la habilidad del concreto para ligar cloruros [65].

En el laboratorio, los coeficientes de difusión pueden ser calculados usando las leyes de difusión de Fick, mediante el sellado de discos de concreto entre dos soluciones, una de las cuales cuenta con una elevada concentración de cloruros. Cuando los cloruros penetran en la muestra y cruzan a la solución libre de cloruros, se puede calcular un coeficiente de difusión aparente, el cual se verá afectado por el ligado de cloruros que haya tomado lugar conforme los cloruros avanzaron en la muestra. Si se continúa con el experimento, la tasa de incremento de concentración de cloruros en la solución también se puede usar para calcular el coeficiente de difusión en estado estacionario o efectivo, el cual no incluirá el término de ligado de cloruros, ya que este proceso se dio antes de que la tasa de incremento de concentración de cloruros en la solución, hubiese sido medida [39].

La difusión en materiales porosos, es determinada de manera convencional por celdas de difusión o por inmersión en una solución. Sin embargo estos métodos toman mucho tiempo en generar resultados [64]. Existen varios métodos para evaluar la penetración de cloruros en el concreto. Algunos de estos, se basan únicamente en el principio de diferencia de concentraciones que gobierna la tasa de difusión para adquirir una condición en estado estacionario. Otros, aparte de disminuir el espesor del espécimen

de prueba, incrementan la diferencia de concentración de cloruros en las soluciones de prueba, aunque algunos de estos métodos pueden tomar años en ofrecer resultados [66]. Adicionalmente, se han estandarizado otros métodos como la prueba rápida denominada RCPT, adoptada por AASHTO y por ASTM como T259-02-UL y C1202-12 respectivamente, como un método estándar que monitorea la cantidad de corriente que pasa a través de un espécimen cilíndrico de prueba, cuando un diferencial de potencial de 60 V es aplicado a través del mismo por un periodo de 6 horas [66]. El problema es que éste método no ofrece información sobre la difusión de iones de cloruros de forma selectiva, si no que indica la carga total que pasa a través del espécimen de concreto, siendo esta carga poco representativa de la cantidad de iones de cloruro que ingresaron al sistema, lo que ha generado resultados muy poco convincentes al realizar pruebas en concretos con adiciones puzolánicas. Además, el flujo en la RCPT puede no estar en estado estacionario, debido a la elevada diferencia de potencial de 60 V [66]. A finales de los 90's, se aprobó el método Nórdico NT BUILD 492, el cual determina el coeficiente de migración de cloruros de tipo no estacionario en materiales cementantes. En éste método, se aplica un potencial eléctrico a través de un espécimen, para obligar a los iones cloruro a migrar hacia el interior del material, para posteriormente identificar, mediante el rociado con nitrato de plata (AgNO_3), el frente de cloruros y su profundidad de penetración. De esta manera, mediante la segunda ley de Fick, se calcula el coeficiente de migración de cloruros, Este método fue desarrollado por los autores Tang Luping et al (1992), quienes establecieron un modelo de difusión iónica bajo la acción de un campo eléctrico constante y la solución analítica exacta de la ecuación diferencial en el modelo fue encontrada considerando una difusión semi-infinita. Además, se determinó la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y la profundidad de penetración de cloruros bajo la acción de un campo eléctrico y se propuso un método simple para ingresar los cloruros al concreto, de manera que los

perfiles y profundidades de penetración de cloruros pudiesen ser obtenidos en poco tiempo [64]. Las ventajas del método propuesto son; 1) El equipo es fácil de montar en un laboratorio ordinario y puede probar varios especímenes simultáneamente. 2) El tiempo de prueba es mucho mas corto que el de los métodos convencionales. 3) El coeficiente de difusión efectivo puede ser calculado mediante una ola ecuación. 4) No es necesario sellar absolutamente el espécimen. 5) Los pequeños cambios en la forma y tamaño del espécimen no afectan los resultados. Sin embargo, debido a que estos métodos de prueba aplican campos eléctricos para acelerar el transporte de cloruros, el efecto de estos en la capacidad de ligado de los materiales cementantes no se suele tomar en cuenta, por lo tanto no se considera que la capacidad y tasa de ligado de cloruros pueda verse afectada [62].

Otro factor a considerar es que el coeficiente de difusión de cloruros para un concreto en particular dependerá del tiempo e incrementará en función del mismo, conforme los productos de hidratación continúen formándose y alteren el sistema de poros capilares y conforme algunos cloruros queden ligados química o físicamente, para que no estén presentes para penetrar más en el concreto [67]. Además, las tasas de absorción, permeabilidad y difusión reducirán mientras el volumen de poros capilares sea reducido (disminuyendo el contenido de agua de la mezcla) y mientras se obtenga una estructura de poros capilares más discontinua (maximizando el grado de hidratación del recubrimiento del concreto a través de un curado adecuado) [39].

Contenido crítico de cloruros (CCC)

El contenido crítico de cloruros (CCC) es expresado comúnmente como el contenido de cloruros totales relativo al peso del cemento, debido a que así está documentado en la normativa, ya que es relativamente simple calcularlo de esta forma. Por otro lado, asumiendo que los cloruros ligados se encuentran removidos completamente de la

solución de poros y no representan un riesgo para la iniciación de un proceso corrosivo, el CCC también se expresa en función del contenido de cloruros libres presentes en la solución de poros [68]. Las definiciones más comunes del CCC de acuerdo al modelo de Tutti, vienen expresadas en la Figura. 11.

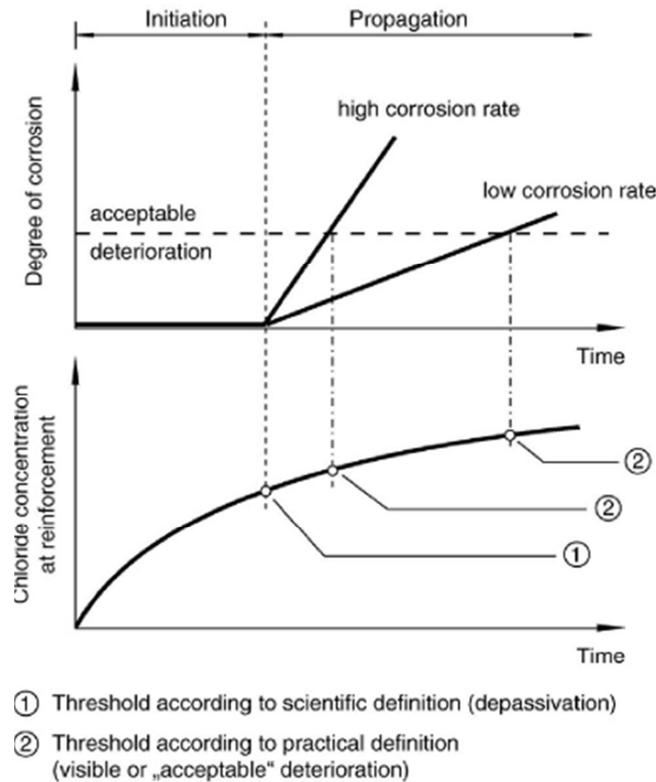


Figura. 11. Definiciones del CCC basado en el modelo de Tutti

- La primera, desde un punto de vista científico, es el CCC requerido para la despasivación del acero [56]. Esta definición únicamente considera la etapa de iniciación de la corrosión, por lo que es más precisa
- La segunda, desde un punto de vista práctico e ingenieril, se refiere al CCC asociado al deterioro visible de la estructura de concreto reforzado. Esta definición incluye la etapa de iniciación y la propagación del deterioro por corrosión, pero no cuenta con un antecedente teórico

La determinación del CCC es un elemento clave en la predicción de la vida de servicio de estructuras expuestas a cloruros. Una posible definición de la vida de servicio es el tiempo requerido para el proceso de transporte, requerido para que incremente el nivel de cloruros, a la profundidad donde se encuentra el acero, al nivel del CCC. A pesar de la importancia del CCC, se han usado valores conservadores de 0.2 y 0.4% del peso del cemento, para predecir la vida libre de corrosión de los elementos de concreto reforzados, debido a la incertidumbre en cuanto a los límites actuales en varios medios para la corrosión inducida por cloruros. La representación del CCC mediante el contenido total de cloruros, es el acercamiento más ampliamente usado, que ha sido adoptado por varios estándares, como lo muestra la Tabla. 1 [56].

Tabla. 1. Límite del contenido total de cloruros del concreto de cada estándar.

Type	Maximum chloride content (% cem.)			
	BS 8110	ACI 201	ACI 357	ACI 222
Prestressed concrete	0.10		0.06	0.08
Reinforced concrete exposed to chloride in service	0.20	0.10	0.10	0.20
Reinforced concrete that will be dry or protected from moisture in service	0.40			
Other reinforced concrete		0.15		

Al respecto, el trabajo presentado por Ki Yong et al (2007), discute el estado del arte del contenido crítico de cloruros (CCC) para la corrosión del acero en el concreto, considerando su medición, representación, factores de influencia y métodos para incrementar el CCC. Ya que la mayoría de valores de CCC reportados en estudios previos variaron en función de las condiciones experimentales, el método de determinación del inicio de corrosión y la forma en la que el CCC es presentado, realizar una comparación directa entre los resultados se torna complicado para realizar una correcta evaluación. Se encontró que el factor decisivo en la determinación del CCC es la condición física de la interface acero concreto en términos de contenido de aire atrapado, el cual es un factor con más incidencia que la capacidad de la matriz

cementante para el ligado de cloruros. Finalmente, se estudiaron las medidas para incrementar el CCC mediante el uso de inhibidores de corrosión, recubrimientos en el acero y tratamientos electroquímicos [56].

De la misma forma, el trabajo presentado por Ueli Angst et al (2009), resume el estado del arte relacionado con el CCC en concreto reforzado. Se colectaron datos de un número importante de investigaciones, que proponen las cantidades críticas de cloruros que pueden existir en un sistema que incluye acero de refuerzo para elementos de concreto, antes de provocar la iniciación de un proceso de corrosión. El artículo ofrece una reseña muy completa sobre los parámetros que influyen en los contenidos críticos de cloruro que maneja la normativa y la literatura actual, explicando detalladamente los mecanismos por los cuales estos parámetros tienen dicha influencia. Adicionalmente, manifiesta la necesidad de un método de prueba práctico, que se enfoque principalmente en el CCC. El trabajo consta de una colecta de distintos artículos relacionados con el CCC necesario para iniciar un proceso de corrosión en concretos reforzados. Conforme fueron colectando datos, explicaron cada fenómeno basándose en el estado del arte realizado. Posteriormente incluyeron información sobre la dinámica de la reacción en la matriz cementante, relacionada con la capacidad de un material en particular para ligar cloruros y evitar que colaboren en los procesos de corrosión del acero de refuerzo, tomando en cuenta el uso de aditivos tanto químicos como minerales. Finalmente explicaron las técnicas de detección de procesos corrosivos y enumeraron sus ventajas y desventajas. El autor maneja de acuerdo a la revisión bibliográfica, valores de CCC de 0.1 a 1.96% del contenido de cementante. Estos valores variaron en función del modo de introducción de cloruros, del tipo de cemento, la relación a/c, la forma de detección de la corrosión y la condición del acero de refuerzo [68].

Se ha estado desarrollando una nueva perspectiva para experimentos de laboratorio, para que los CCC puedan ser medidos como concentraciones en el concreto. Los autores Frederiksen et al (2000), presentan un enfoque ingenieril donde los valores de CCC para el concreto ordinario con SF o FA, puedan ser calculados a partir de una formula, basado en los datos de la literatura. Cuando otros tipos de concreto vayan a ser evaluados, el método de prueba de laboratorio presentado en este trabajo puede ser usado. Debido a que los CCC se suelen presentar en distintos trabajos de distintas formas, Frederiksen sintetizó esta información en la Tabla. 2 para distintitos tipos de concreto con distintos tipos de exposición, la cual aplica para concretos libres de fisuras mayores a 0.1 mm de espesor, con un recubrimiento mayor a 25 mm [69].

Tabla. 2. Valores de diseño sugeridos para el CCC en distintas zonas de exposición Nórdicas.

Concrete type	submerged zone C_{cr} %Cl of PO (cement + puzzolanas)	marine splash zone C_{cr} %Cl of PO	de-icing salt splash zone C_{cr} %Cl of PO	atmospheric zone marine/de-icing C_{cr} %Cl of PO
w/b 0.50				
100 % CEM I	1.5 %	0.6 %	0.4 %	0.6 %
5 % SF	1.0 %	0.4 %	0.3 %	0.4 %
10 % SF	0.6 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
20 % FA	0.7 %	0.3 %	0.2 %	0.3%
w/b 0.40				
100 % CEM I	2.0 %	0.8 %	0.6 %	0.8 %
5 % SF	1.5 %	0.5 %	0.4 %	0.5 %
10 % SF	1.0 %	0.3 %	0.2 %	0.3 %
20 % FA	1.2 %	0.4 %	0.3 %	0.4 %
w/b 0.30				
100% CEM I	2.2 %	1.0 %	0.8 %	1.0%
5% SF	1.6 %	0.6 %	0.5 %	0.6 %
10% SF	1.2 %	0.4 %	0.3 %	0.4 %
20 % FA	1.4 %	0.5 %	0.4 %	0.5 %

Factores que inciden en el CCC

El CCC no está únicamente en función de la electroquímica, sino también de una protección física del electrodo del acero. Existen muchos parámetros que afectan el CCC, y muchos de ellos están interrelacionados, como lo son; La nterface acero/concreto, la concentración de iones hidróxido en la solución de poro (pH), el potencial electroquímico del acero, el tipo de cementante, la condición superficial del

acero de refuerzo, el contenido de humedad del concreto, la relación a/c, la resistividad eléctrica del concreto, el grado de hidratación, la composición química del acero, la temperatura, la fuente de cloruros (mezclados inicialmente o que hayan penetrado el concreto endurecido), el tipo de catión que acompaña el ión cloruro y la presencia de otros agentes (ej; sustancias inhibidoras). Se ha sugerido que se considere la condición de la interface concreto/acero como el factor de influencia más dominante, en conjunto con el pH de la solución de poro del concreto y el potencial del acero. El HC forma una barrera protectora alrededor del acero, evitando así la difusión de cloruros en las zonas intersticiales ricas en este compuesto, además la presencia de material sólido en la superficie del acero, puede actuar como una barrera y restringir las reacciones de transferencia de carga en ciertas áreas. También se ha demostrado que una lechada de cemento alrededor del acero de refuerzo, puede mejorar la resistencia a la corrosión. Finalmente, la zona intersticial parece tener una mayor influencia en el CCC, en un nivel tanto microscópico como macroscópico [68]. Además, la corrosión del acero es iniciada en la interface del acero y el concreto donde existen defectos como huecos de aire atrapado, donde hay ausencia de productos de hidratación del cemento. Por lo tanto un incremento en el contenido de aire atrapado en la interface, lleva a una mayor probabilidad de contar con un menor CCC. La mayoría de los estudios previos del CCC han investigado la influencia del tipo de cemento, en particular el contenido de C_3A , lo cual no ha resultado en una definición más precisa debido a que los cloruros ligados son liberados cuando el pH local cae, por lo que la influencia de los MCS puede estar sujeta a debate, ya que está en función de la forma en la que los cloruros fueron introducidos al sistema [56].

2.7.3. Resistividad en el concreto

La resistividad eléctrica está relacionada con cuan fácilmente se pueden mover los iones en el concreto, por lo tanto también se encuentra relacionada con la resistividad de la solución de poros, la porosidad del concreto y la tortuosidad de la red de poros [70]. Los factores de principal influencia son la microestructura de la pasta, la humedad y la temperatura, los cuales están íntimamente relacionados con la durabilidad [71]. La resistividad eléctrica provee información sobre la red de poros interconectados en el concreto y sobre su resistencia a la penetración de iones cloro. Cuando el contenido de humedad se mantiene constante, la resistividad eléctrica incrementa conforme se reduce la relación a/c y conforme se integran aditivos minerales a la mezcla como los MCS. La resistividad del concreto y la tasa de corrosión del acero de refuerzo tras su despasivación están relacionadas, ya que el transporte anódico y catódico en la superficie del acero de refuerzo es uno de los principales factores que controlan la tasa de corrosión [66] [72]. De acuerdo a lo anterior, los autores Spragg et al, presentan un trabajo donde se examina el uso de métodos de prueba eléctricos, como una forma para obtener información sobre el transporte de iones y fluidos en el concreto. Describen como las mediciones de resistencia eléctrica debieran ser conferidas de acuerdo a su geometría para obtener una resistividad o conductividad independiente de la geometría. Además se discuten los factores que tiene una influencia en la resistividad, como lo son la porosidad, la conductividad de poros, el rol de la temperatura y el grado de hidratación (energía de activación), los efectos de la temperatura en la conducción, la lixiviación iónica y el rol de la temperatura y la lixiviación en la porosidad. La meta de este trabajo es proveer de un estudio de los factores principales que deben ser considerados al efectuar pruebas de resistividad para generar un control de calidad o para aceptar el uso de ciertos materiales. Los

resultados de este trabajo demostraron que la temperatura puede influenciar dramáticamente la resistividad. En general para cilindros de prueba estándar de 100 x 200 mm, la relación de resistividad superficial contra resistividad uniaxial fue determinado para un material homogéneo (1.8 a 1.9) y para un material heterogéneo (en función del secado o de la lixiviación). Finalmente se discute la correlación entre la resistividad eléctrica y la RCPT [70]

Existen diferencias entre la resistividad del concreto y su permeabilidad. La resistividad del concreto depende tanto de las propiedades de su microestructura, como de la conductividad de la solución de poros. Por lo que un concreto elaborado con un cemento alto en álcalis debería exhibir una menor resistividad, incluso teniendo la misma microestructura que uno producido mediante el uso de cemento alto en álcalis. Lo anterior es una de las limitaciones más citadas en cuanto a la utilización de métodos de conductividad para determinar la difusión de iones en sistemas base CP [73]. Al respecto, los autores Gastaldini et al, investigaron el comportamiento de distintas mezclas de concreto con adiciones de ceniza de cáscara de arroz (RHA, por sus siglas en inglés con 0, 10, 20 y 30% de sustitución al cementante), FA (35% de sustitución al cementante) y BFS (50% de sustitución al cementante) en la resistividad eléctrica mediante el método de cuatro electrodos basado en el principio de Wenner. Evaluaron la resistencia a compresión, la porosidad y la conductividad eléctrica de la solución de poros. Los resultados indican que mayores contenidos de RHA resultan en una mayor resistividad eléctrica. En cuanto a la resistencia a compresión en los rangos de 40 a 70 MPa, la mezcla con BFS mostró la mejor combinación en cuanto a costo y desempeño [74].

2.7.3.1. Factores que inciden en la toma de medición de la resistividad

Algunos de los factores que tienen mayor incidencia en la toma de las mediciones de la resistividad son la geometría del espécimen, la temperatura en la que se toma la muestra, el tipo de almacenamiento y su nivel de saturación. Los factores de corrección geométrica son necesarios para convertir las medidas de resistencia, en valores de resistividad o conductividad independientes de la geometría del espécimen de prueba.

[70] [75]. En cuanto a la temperatura, se requiere aplicar una corrección a las mediciones cuando la muestra se encuentra a una temperatura diferente a la temperatura de referencia, ya que este factor puede influenciar sustancialmente los resultados. Además, cuando las muestras son almacenadas en HC, los álcalis saturados de agua y los iones hidróxido pueden verse lixiviados desde la solución de poros hacia la solución de poros circundante, por lo que se debe evitar esta práctica cuando el objetivo es obtener datos de conductividad con estas muestras [70]. Sin embargo, el grado de saturación de la muestra puede influenciar la resistividad dramáticamente. El impacto del grado de saturación en las mediciones de la resistividad ha sido estudiado por varios investigadores, incluido Weiss et al (2012) [75], quienes propusieron una corrección o una función de la saturación, que permite que la resistividad a cualquier nivel de saturación, sea corregida a una medición comparativa en un estado saturado. La corrección se presenta en la Ecuación 2.4.

$$f(S) = S^m \quad 2.4$$

Donde S es el grado de saturación (desde 0 hasta un estado completamente seco de 1) y m es el coeficiente de corrección que varía de 3.0 a 5.0. Se ha demostrado que este parámetro se relaciona con la conductividad de la solución de poro y con su resistencia iónica durante el secado. Este exponente también puede ser determinado

experimentalmente, mediante la saturación del espécimen, tomando mediciones eléctricas y de masa conforme se seca. Debido a lo anterior, se han propuesto factores de corrección basados en la composición de la solución de poros, tanto para las variaciones en la temperatura, como para el diferencial de grado de saturación de la muestra [70].

Varios estudios teóricos y experimentales, indican una correlación entre la resistividad del concreto y el ingreso de cloruros de tipo logarítmico ($y = ax^b$) [74] [66]. De acuerdo a lo anterior, los autores Ramezani pour et al, presentan una investigación exploratoria enfocada en la relación entre la penetración de agua, la prueba rápida de penetración de cloruros (RCPT, por sus siglas en inglés) y la resistividad eléctrica del concreto. En base a los resultados de este estudio, se presentan dos nuevos modelos para relacionar estos parámetros. El objetivo principal de este estudio es el investigar la posibilidad de reemplazar la RCPT y la prueba de penetración de agua por la prueba de resistividad. En general, el coeficiente de difusión de cloruros es inversamente proporcional a la resistividad del concreto, por lo que para una estructura en particular, zonas más permeables tendrán una resistividad más baja y por lo tanto una mayor penetración de cloruros [66]. Además, otros investigadores [70] reportaron la relación entre la RCPT y la resistividad de forma cualitativa como lo muestra la Tabla. 3. Cabe mencionar que estos valores de resistividad son válidos para sistemas saturados, que requerirán una corrección por saturación si la resistividad fuese medida en especímenes sellados.

Tabla. 3. Límites de desempeño conforme la RCPT, junto con los valores de resistividad correspondientes en un sistema saturado

ASTM C1202 Classification ¹	Charge Passed (Coulombs) ¹	Resistivity (kOhm·cm) ²
High	>4,000	<5.2
Moderate	2,000–4,000	5.2–10.4
Low	1,000–2,000	10.4–20.7
Very low	100–1,000	20.7–207
Negligible	<100	>207

¹From ASTM C1202-12.

²Calculated using first principles.

2.7.3.2. Medición de la resistividad en el concreto

La conducción eléctrica en materiales cementicios ocurre primeramente en la solución de poros, la cual empieza con el agua usada en el proceso de mezcla. Conforme el agua y el cemento reaccionan, el cemento libera iones conductivos a la solución de poros. Estos iones están cargados positiva o negativamente y son principalmente Potasio (K⁺), Sodio, (Na⁺), Calcio (Ca²⁺), Hidróxido (OH⁻) y Sulfato (SO₄²⁻). Sin embargo, la composición química exacta de la concentración, depende de la química de los materiales cementantes, la cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla y el grado de hidratación de los materiales cementantes. La solución de poros puede ser determinada de forma analítica mediante la química de los componentes del cementante [70]. Las mediciones eléctricas en materiales porosos (como el concreto), se pueden describir usando la Ecuación. 2.5.

$$\rho_T = \rho_o \cdot \frac{1}{\emptyset\beta} \quad 2.5$$

Donde ρ_T es la resistividad total, ρ_o es la resistividad de la solución de poros, la cual está en función de la composición iónica y de la concentración en la solución. \emptyset es la porosidad del sistema que es accesible a los fluidos y β es la conectividad de los poros

en el sistema. La Figura. 12 muestra una representación esquemática de estos factores [70].

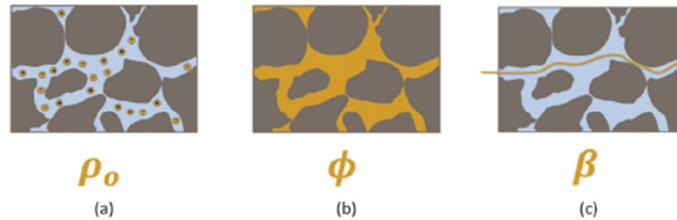


Figura. 12. Parámetros usados para describir las mediciones eléctricas en materiales porosos para (a) la resistividad de la solución de poro (b) porosidad y (c) conectividad.

Principio de Wenner

En cuanto a la medición de la resistividad, se usa un aparato que cumple con el principio de Wenner. En este, un diferencial de potencial de corriente alterna es aplicado por el aparato de resistividad superficial a través de los electrodos externos del arreglo de Wenner, generando un flujo de corriente en el concreto, como muestra la Figura. 13. Posteriormente, el potencial resultante entre los electrodos internos es medido. La corriente usada y el potencial resultante, así como el área afectada de la muestra, es usada para calcular la resistividad del concreto. Se ha encontrado que la resistividad expresada en kilohoms-cm, está relacionada con la resistencia del espécimen a la penetración de iones cloro [70].

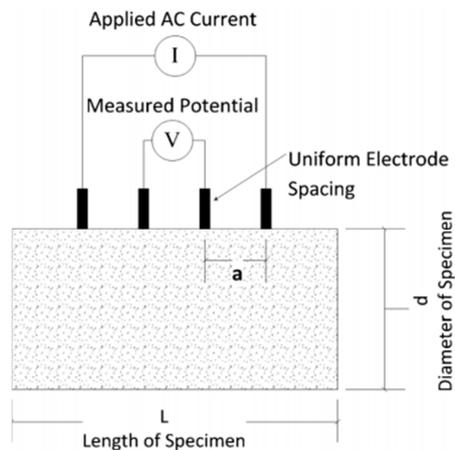


Figura. 13. Arreglo de Wenner para resistividad superficial

2.7.4. Modelos de vida útil en base al coeficiente de difusión de cloruros

Los modelos de difusión de cloruros se pueden dividir en dos grupos; Modelos de Fick y Modelos de Elementos finitos. El primero de estos dos grupos soluciona de manera operacional la ecuación diferencial que rige el fenómeno de la difusión conocida como segunda ley de Fick. Los modelos de difusión por elementos finitos resuelven de forma numérica la ecuación que rige el fenómeno de difusión. Los autores Anile Ossorio et al (2014), presentan una metodología clara que permite predecir cuantitativamente la vida útil de las estructuras de concreto armado frente al ataque de iones cloruro a través de la utilización de modelos de difusión de cloruros. Además, muestran la aplicación de la metodología a un caso de estudio en el cual se han seguido las prescripciones de las normas de durabilidad [54].

Se han desarrollado varios modelos de vida útil para estimar el tiempo requerido para que los iones cloruro alcance el acero de refuerzo y que generen una concentración suficiente en la barra de refuerzo para iniciar la corrosión. Existen varios enfoques para predecir el transporte de cloruros. Dos de los métodos más populares son la segunda ley de Fick y la ecuación de Nernst-Planck. Los autores Y. Bu et al (2013), describen una serie de medidas del ingreso de cloruros mediante el uso de distintas condiciones

de exposición. Este artículo discute la influencia de las condiciones de exposición en la concentración superficial y en los coeficientes de difusión aparentes, así como las implicaciones que estas condiciones pueden tener en el uso de la segunda ley de Fick.

[63]

Finalmente, el ligado de cloruros tiene un efecto significativo en el proceso de transporte de cloruros, ya que retarda su penetración al concreto y prolonga el tiempo de iniciación de la corrosión. Por lo tanto, para predecir el proceso de transporte de cloruros, este factor se debe tomar en cuenta. Sin embargo en los modelos de predicción de vida útil, no se considera el ligado de cloruros por el concreto, por lo que subestimar este efecto los hace menos precisos. [62]

Capítulo 3

Justificación, hipótesis y objetivos

3.1. Justificación

La introducción de la pumita de la península de Baja California para el desarrollo y evaluación de sistemas binarios CP-puzolana natural, pretende marcar la pauta en cuanto al estudio, caracterización y desarrollo de tecnología y aplicaciones prácticas, para los materiales de origen volcánico de los que se dispone en la península de Baja California.

Debido a la exclusión geográfica en la que se encuentra la península de Baja California del resto del país al ser una isla prácticamente, la adquisición de productos y tecnologías relacionadas con materiales de construcción suele ser complicada, ya que los costos de transporte de materiales y equipos desde el centro del país, son mucho más elevados. Es en parte debido a esta problemática, aunado a la relativa y reciente urbanización de la zona, que el diseño y control de calidad en mezclas de concreto no está específicamente orientado a la durabilidad de las edificaciones, siendo éste un error que se convierte en una mala inversión a largo plazo.

Debido a que la península está rodeada por mar, el deterioro de estructuras de concreto reforzado debido al ataque de cloruros es realmente alto y la estimación de la vida de servicio de las estructuras construidas en la línea costera es muy corta, ya que el costo requerido para transportar los materiales necesarios para aumentar la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado, es demasiado elevado. Además Se considera, en base a la formación geológica de la península de Baja California y de acuerdo al NMX-C-111-ONNCCE-2004, que el agregado de arroyo usado para la

producción de concreto en la zona, tiene un alto potencial reactivo en presencia de álcalis, los cuales se encuentran en concentraciones considerables en el CP usado para la producción de concreto. Estos álcalis pueden reaccionar con los componentes elementales de estos agregados, para formar compuestos expansivos que pueden llevar al deterioro del concreto.

Debido a lo anterior, es vital el promover el desarrollo de proyectos de investigación enfocados en la evaluación y/o desarrollo de materiales con las propiedades físico-químicas requeridas para ser usados como aditivos minerales para la construcción de estructuras de concreto reforzado, que cumplan con los requerimientos de durabilidad de acuerdo al tipo de agentes a los que estarán expuestas.

Existe un banco de material ígneo de origen volcánico en la península de Baja California, conocido como pumita, que puede ser usado como un material cementicio suplementario en la producción de concreto base CP, incrementando la densidad de la matriz cementante mediante la reacción con los productos de hidratación del CP, incrementando la vida útil del compuesto. El concreto producido con este aditivo mineral con características puzolánicas, podrá cumplir con las resistencias de proyecto, aumentará la cohesividad de la pasta e incrementará la resistencia al ingreso de agentes externos al sistema compuesto, incrementando por consiguiente la durabilidad del sistema

El impacto en la sostenibilidad causado por la inclusión de la pumita en el desarrollo de cementos compuestos para su aplicación en la región, estará en función de la eficiencia del procesamiento requerido para que el material volcánico tenga el efecto deseado. Sin embargo, el simple hecho de reducir el consumo de CP/m³ de concreto producido mediante la sustitución de la pumita a una fracción del cementante, disminuirá costos y reducirá la tasa de emisión de agentes contaminantes al medio

ambiente. En cuanto al impacto social, la población que circunda el territorio donde se encuentran los bancos de materiales, será la más beneficiada. Del punto de vista comercial, se abriría un nuevo mercado para un material, que con los ajustes necesarios, pudiese competir como un producto sostenible y de precio razonable.

3.2. Hipótesis

La pumita de la península de Baja California, cuenta con las características físico-químicas que la definen como una puzolana reactiva, que finamente molida puede ser utilizada como un material cementante suplementario en mezclas de concreto base CP, incrementando su durabilidad.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo general

Evaluar las propiedades y el desempeño en cuanto a durabilidad de una pumita, como un material cementante suplementario en mezclas de concreto base CP.

3.3.2. Objetivos particulares

- Realizar una caracterización de la pumita con el apoyo complementario de técnicas de microscopía y rayos x.
- Determinar la reactividad puzolánica de la pumita por diversos métodos y realizar una comparación entre los resultados obtenidos.
- Determinar los mecanismos y procedimientos de trituración y molienda más adecuados para obtener una serie de distribuciones de tamaño de partícula (DTP) de la pumita, para posteriormente elegir un tamaño de partícula óptimo (TPO) de proyecto de acuerdo a un análisis de la relación entre la energía

utilizada para obtener cada molienda y los resultados de puzolanicidad y resistencia que se obtengan con cada tamaño de partícula seleccionado.

- Evaluar el comportamiento de la pumita con respecto a la RAS, como MCS con pruebas aceleradas.
- Identificar la influencia de los contenidos de cloro y de álcalis en la pumita
- Evaluar la influencia de la pumita en las propiedades en estado fresco del concreto, con distintas sustituciones de pumita al CP y distintas relaciones a/cm .
- Evaluar la influencia de la pumita en las propiedades en estado endurecido, mediante pruebas mecánicas y de durabilidad del concreto, con distintas sustituciones de pumita al CP y distintas relaciones a/cm .

Capítulo 4

Materiales

4.1. Descripción de materiales

4.1.1. Cemento Portland

Para la ejecución del programa experimental de este proyecto, fue empleado un CP marca Moctezuma CPO 40 o tipo III, de acuerdo a las especificaciones de la NMX C414-2004 [76] y del ASTM C150-09 [77] respectivamente.

4.1.2. Pumita

La pumita y la ceniza volcánica, son materiales puzolánicos de origen natural debido a su capacidad para reaccionar con el HC liberado durante la hidratación del CP [33]. Las paredes de las vesículas tienen una estructura vítrea debido a las rápidas tasas de enfriamiento de la lava [11]. La sílice amorfa presente en estos materiales puzolánicos, se combina con la cal y forma materiales cementantes. Estos materiales también pueden mejorar la durabilidad y la tasa de ganancia de resistencia del concreto, además de reducir la tasa de liberación de calor, lo cual es benéfico para concretos masivos [35]. Además de las características mencionadas anteriormente, la mayoría de las puzolanas naturales producen una mezcla cohesiva que mantiene la consistencia plástica, lo cual mejora la manejabilidad. De hecho, las puzolanas naturales absorben agua de la mezcla y la retienen, lo cual permite un mejor acabado [15]. Por otro lado, debido a que la manufactura del CP requiere un consumo mucho mayor de energía y genera una cantidad enorme de gases de invernadero, en comparación con la producción de los demás componentes del concreto, un punto clave en la producción de concreto sustentable es minimizar el contenido de cemento [6]. Es por lo anterior,

que la producción de cementos combinados con pumita, pueden colaborar en el desarrollo sostenible, tecnológico y económico de manera satisfactoria.

La pumita que se utilizó en este proyecto fue donada por del Ejido Alfredo V. Bonfil, localizado en el Municipio de Mulegé en el estado de Baja California Sur (Figura. 14). El banco cuenta con los permisos requeridos por la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), para ser explotado de acuerdo a los lineamientos correspondientes establecidos en dicho documento. La muestra fue tomada de forma arbitraria del banco de materiales de tres puntos diferentes, sin embargo, no se llevó a cabo un muestreo de acuerdo a la normativa correspondiente.

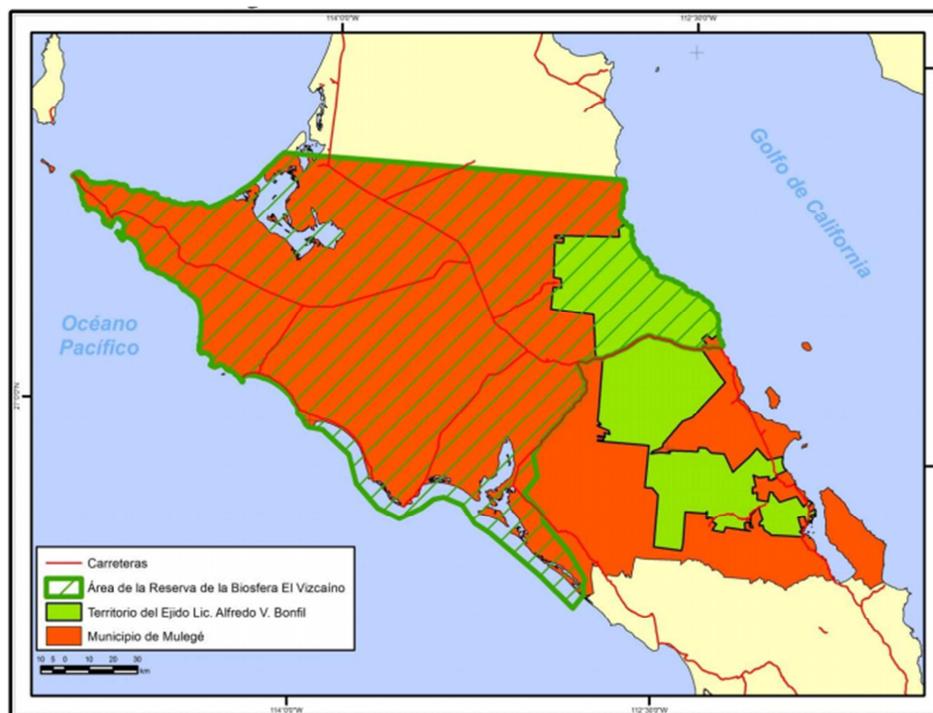


Figura. 14. Delimitación del Ejido Alfredo V. Bonfil en el Municipio de Mulegé, BCS.

La pumita de estudio fue analizada de acuerdo a los requerimientos del ASTM C618-08a [78], resultando en que cumple satisfactoriamente con las especificaciones relativas a composición química, finura e índice de actividad a la resistencia (IAR) establecidas en las secciones de la normativa correspondiente. Debido a que se ha

encontrado que el mezclado del MCS con el CP molidos de forma separada no tiene efectos significativos en las propiedades físicas de los cementos combinados y no tiene efecto alguno en las pruebas de durabilidad [28], la pumita fue triturada y molida de manera independiente, con lo que se establecieron tres tamaños de partícula de estudio (TPE) denominados M1, M2 y M3. Finalmente, en función del tiempo necesario para obtener cada distribución de tamaño de partícula, y en base a los estudios efectuados al material, se definió la M2 como el tamaño de partícula óptimo con el que se trabajó en el desarrollo de mezclas de concreto base CP.

4.1.3. Agregado grueso

El agregado grueso se define de acuerdo al NMX-C-111 [79], como el material obtenido de forma natural o por trituración de rocas, escoria de alto horno, escoria volcánica, concreto reciclado o una combinación de estos u algún otro. Estos agregados deben retenerse en la malla no. 4 (4.76 mm) y pasar a través de la malla con abertura de 90 mm (3½"). La caliza triturada es el agregado más comúnmente usado en la región que se realiza este trabajo de investigación y presenta una morfología de partícula alargada y angulosa. De acuerdo con el proveedor del material, el tamaño máximo nominal es del agregado grueso utilizado es de 19 mm (¾").

4.1.4. Agregado fino

El agregado fino se define de acuerdo al NMX-C-111 [79], como el material obtenido de forma natural o por medio de la trituración de rocas, escoria volcánica, concreto reciclado o una combinación de estos u algún otro. Estos agregados deben pasar la malla no. 4 (4.75 mm) y retenerse en la malla no. 200 (74 µm). Al igual que el agregado grueso, la caliza triturada es el agregado más comúnmente usado en la región que se

realiza este trabajo de investigación. Debido al proceso de trituración al que se ve sometida la caliza para obtener el agregado fino, su granulometría presenta un contenido de polvo de caliza que pasa la malla no. 100 (149 μm) mayor al 15%, Este contenido de microfinos con una elevada área superficial, incrementa la demanda de agua y de SP y/o la cantidad de cemento para alcanzar una determinada trabajabilidad, en la producción de concreto base CP [6].

4.1.5. Aditivo superfluidificante

Se utilizó un aditivo SP a base de policarboxilatos en la realización de este proyecto de investigación, para obtener la fluidez objetivo del proyecto en mezclas de pastas, mortero y concreto base CP. El aditivo se conoce comercialmente como Eucon PCX Extend, producido por EUCOMEX, S.A. de C.V., que cumple con la norma ASTM C494-10 [80] para las clases A y F que no contiene iones cloruros adicionados. La hoja técnica lo recomienda para su aplicación en concretos que requieren altos tiempos de trabajabilidad, concretos con alta fluidez, autoconsolidables, bombeables y para relaciones agua cementante mínimas de 0.3. El rango de dosificación varía de 1 a 20 ml/kg de cementante de acuerdo a la hoja técnica.

4.2. Caracterización de materiales

4.2.1. Materiales cementantes

Se determinaron las propiedades físicas de los materiales cementantes requeridas para el diseño de mezcla. Adicionalmente se determinó su distribución de tamaños de partícula (DTP) y el índice de actividad a la resistencia (IAR) de la pumita para los tres TPE. Las propiedades químicas estudiadas se limitan a la determinación de la

composición química por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) y determinación de fases mineralógicas por difracción de rayos X en polvos (DRX) para la pumita.

4.2.1.1. Densidad

La densidad del cemento se obtuvo acorde al método ASTM C188-09 [81] con el frasco de Le Chatelier (Figura. 15). Se obtuvo la densidad del CPO 40 con una solución anhidra. Por otro lado, se obtuvo la densidad de la pumita para los tres TPE seleccionados, siguiendo el método antes mencionado, con la excepción de que se utilizó agua, ya que el material de estudio no presenta un comportamiento cementante por sí mismo.



Figura. 15. Determinación de la densidad de la pumita finamente molida

4.2.1.2. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula (DTP) se obtuvo por difracción de rayo láser con un equipo marca MICROTRAC modelo S3500 (Figura. 16) para el CPO 40 y para los TPE seleccionados. Para dispersar las partículas de los distintos tamaños de partícula de pumita y evitar una malinterpretación de las curvas granulométricas de los polvos por parte del equipo, se utilizó un método por dispersión en húmedo con ultrasonido

por 10 minutos con alcohol isopropílico con grado de pureza de 99.5%, para maximizar la diferenciación entre aglomerados ligados débilmente y las unidades primarias. [27]

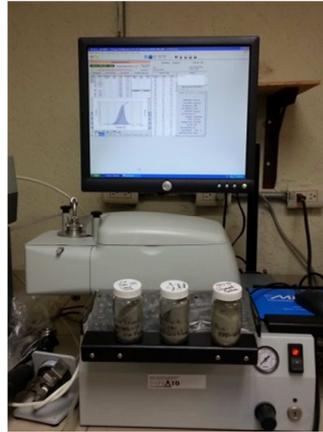


Figura. 16. Analizador de DTP MICROTRAC-S3500

4.2.1.3. Área superficial específica, tamaño y volumen de poro por la técnica de adsorción volumétrica (BET)

Se obtuvo el área superficial de cada uno de los TPE por el método de adsorción de gases, usando el modelo de análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) con un equipo Quantachrome NovaWin2 de Quantachrome Instruments. Cada muestra se sometió inicialmente a una desgasificación para remover los gases y vapores que pudiesen estar físicamente adsorbidos en la superficie de las partículas. Se usó nitrógeno para realizar esta prueba. Las mediciones se condujeron a baja temperatura, una temperatura de alrededor de -196°C y la cantidad de gas adsorbido se midió por un procedimiento de flujo continuo. La adsorción de Nitrógeno también puede ser usada, con la aplicación de modelos adicionales, como lo es el de Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) y t-plots, para determinar la distribución de tamaños de poro, para diferenciar entre el área superficial interna y externa. Esta información es necesaria cuando se intenta comprender el rol del área superficial interna contra el área superficial externa en la trabajabilidad y reactividad. Además de los modelos adicionales, se pueden

realizar análisis t-plot, los cuales sirven para examinar la forma y tipo de poros, lo que provee de una extensiva caracterización a los MCS porosos. [29]. De acuerdo a lo anterior, se obtuvo información sobre los tamaños promedios de poro para cada TPE.

4.2.1.4. Índice de actividad a la resistencia (IAR)

La pumita volcánica es un material puzolánico, debido a que reacciona con el HC liberado durante la hidratación del cemento. La sílice en estado amorfo presente en los materiales puzolánicos, se combina con la cal y forma compuestos cementicios, los cuales mejoran la durabilidad del concreto y su tasa de ganancia de resistencia [33]. El IAR se determinó de acuerdo a la norma ASTM C311-07 [82] con una sustitución de pumita al CP de 20%, para los tres TPE seleccionados, con edades de prueba a 7, 28, 56 y 90 días. Sin embargo, éste método no toma en cuenta la influencia de las densidades de la pumita y el cemento en el volumen de pasta, así como las variaciones en la a/c derivadas del requerimiento de fluidez constante especificado en el método de prueba [26]. Debido a lo anterior, se realizó de manera complementaria un IAR con una sustitución de pumita en volumen del 20%, manteniendo el agua constante y usando un SP cuando fuese requerido, para analizar únicamente el aporte a la resistencia a la compresión de la pumita, derivada de la reacción puzolánica.

4.2.1.5. Composición química

La composición química de los materiales cementantes se obtuvo mediante fluorescencia de rayos X (FRX) haciendo uso de un equipo marca PANalytical modelo Epsilon3-XL (Figura. 17).



Figura. 17. Analizador de FRX PANalytical-Epsilon3-XL

4.2.1.6. Fases mineralógicas

La pumita fue sometida a un análisis por difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en el material y realizar una semi-cuantificación de material cristalino por áreas de picos. Además, se buscó hacer un análisis visual de la fracción amorfa presente en el material. El difractómetro de rayos X es marca Bruker modelo D8 Advance con radiación de CuK α de 1.5406 Å y cuenta con un detector marca Vantec de alta velocidad equipado con filtros de níquel. Las pruebas se ejecutaron dentro de un rango de 10 a 70°2 θ , con una velocidad de rotación de 15 rpm y un tamaño de paso de 0.0508714°2 θ .

4.2.2. Agregados

4.2.2.1. Densidad y absorción

La densidad y absorción de los agregados fino y grueso se determinaron de acuerdo a los procedimientos descritos en las normas ASTM C128-07a [83] y ASTM C127-07 [84] respectivamente.

4.2.2.2. Distribución granulométrica

La distribución granulométrica de los agregados fino y grueso se determinó conforme a los procedimientos descritos en la norma ASTM C33M-08 [85]. Adicionalmente, se obtuvo la distribución de tamaño de partículas del agregado fino con tamaño menor a 150 μm con el analizador de DTP, para complementar la curva granulométrica del material.

4.2.3. Aditivo superfluidificante

4.2.3.1. Densidad

La densidad del aditivo SP, se obtuvo derivada de la información presente en la hoja técnica desarrollada por EUCOMEX.

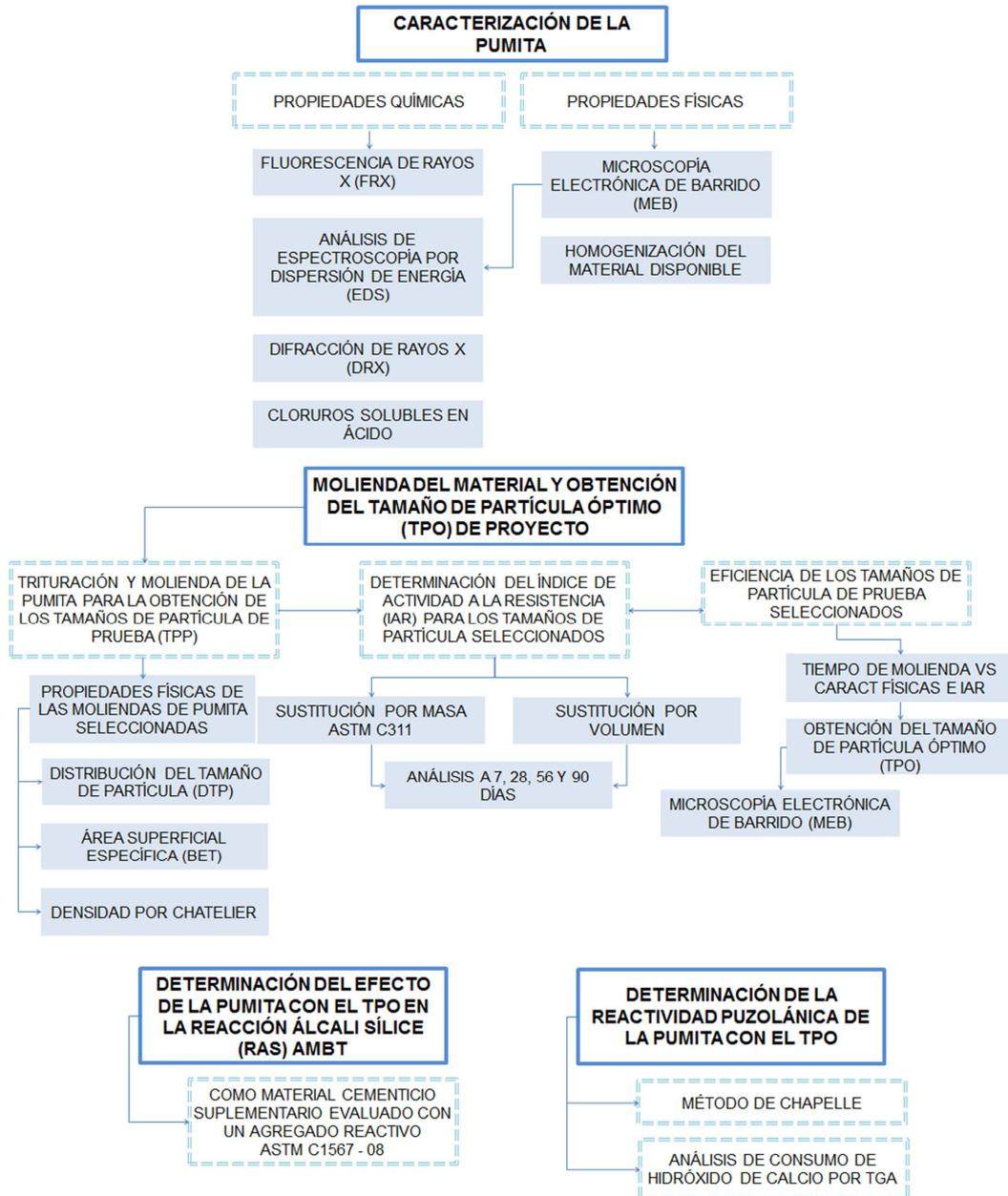
4.2.3.2. Contenido de sólidos

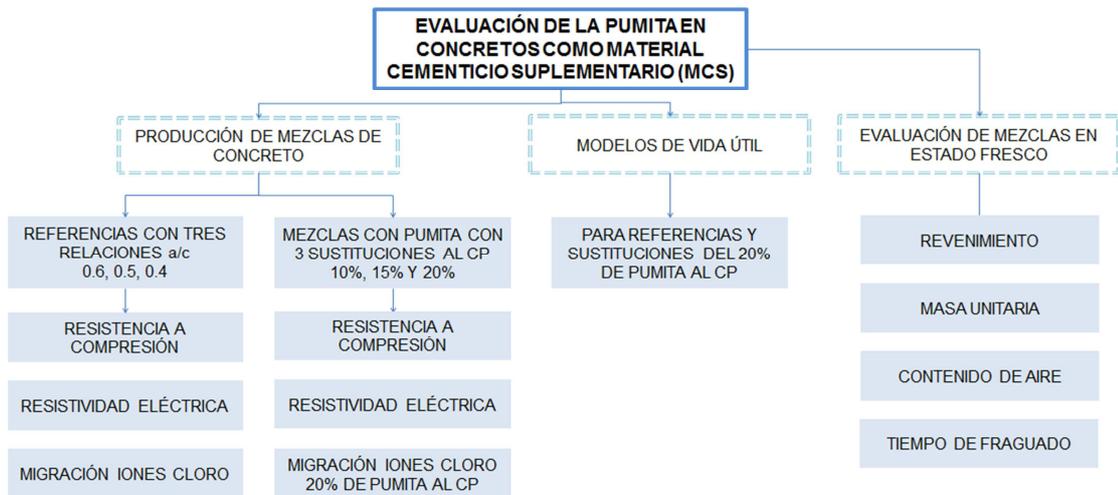
Derivado de una muestra de 100 gr de SP, se obtuvo el contenido de sólidos calentando la muestra a 105°C por 24 horas, dividiendo el peso del residuo sólido entre el peso inicial de la muestra. Asumiendo que la pérdida de peso de la muestra se debe únicamente por la evaporación del agua, se obtiene este dato para hacer las correcciones pertinentes en el agua de mezcla en la producción de compuestos base CP, para evitar cambios en la relación a/c.

Capítulo 5

Metodología experimental

5.1. Esquema experimental





5.2. Homogenización de la pumita en greña

Debido a que la recolección de material del banco de pumita se efectuó sin tomar consideración alguna sobre la posible contaminación de la piedra con otros residuos orgánicos, todo el material se cribó por la malla #4, para evitar incluir en el procesamiento del material, otros tipos de materias orgánicas. El proceso de homogenización se efectuó de manera que se note a simple vista una distribución de los distintos tamaños de partícula de manera uniforme. Se separaron los 2.5 m³ disponibles de pumita en agrupaciones de 500 lt (Figura. 18), de acuerdo a los procedimientos de muestreo. Finalmente se colocó la totalidad del material en sacos de aproximadamente 20 lt. Con esto, se aseguró de contar con una granulometría similar en cada saco y mantener la humedad del material para las etapas siguientes.

5.3. Trituración y molienda de la pumita

Debido a que la pumita en greña cuenta con un tamaño máximo de agregado (TMA) de 2.5”, se trituró en la trituradora “bico” de quijadas para reducir el TMA a 3/8” (Figura. 19 y Figura. 20) y así facilitar su molienda. Posteriormente, se molió el material triturado en el molino de bolas (usado para la prueba de los ángeles) por distintos periodos de

tiempo, para así obtener distintas finuras (Figura. 21). Se obtuvo el porcentaje de material que pasa la malla #325 de acuerdo a la norma ASTM C430-08 [86], con las modificaciones correspondientes al ASTM C311-07 [82], debido a que este es el método especificado para la determinación de esta propiedad, de acuerdo al ASTM C618-08a [78]. Se siguió con este procedimiento para determinar el incremento en la finura conforme aumenta el tiempo de molienda y así definir los tamaños de partícula de prueba para ser analizados más detenidamente.

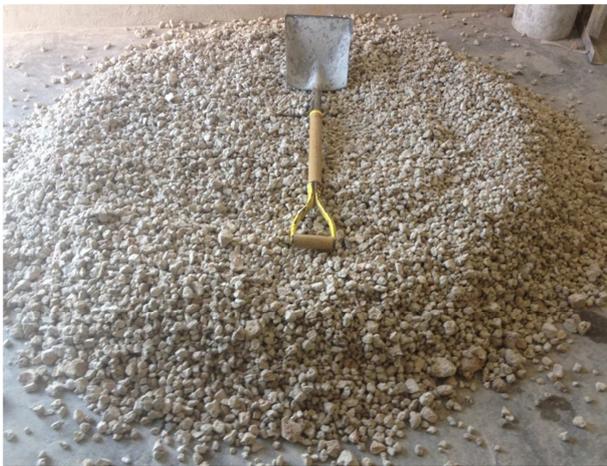


Figura. 18. Homogenización de la pumita



Figura. 19. Trituradora bico de quijadas



Figura. 20. Trituración de la pumita en greña



Figura. 21. Molino de bolas

La carga de bolas de acero requerida para efectuar la molienda y la carga de pumita que se puede moler en cada sesión, se determinó en función del volumen del agregado grueso (AG) que se usa para la prueba de los ángeles tomando en cuenta las siguientes consideraciones. La prueba de los ángeles descrita en el ASTM C535-09 [87], recomienda que se utilice una carga de 5 kg de AG y una cantidad de 12 bolas de acero con un peso de 5 kg para efectuar la prueba. Dado que el peso volumétrico seco suelto (PVSS) del AG es de 1439 kg/m^3 y que el PVSS de la pumita triturada varía entre 295 kg/m^3 y 312 kg/m^3 , se determinó que con la carga máxima de bolas de acero compuesta por 24 piezas con un peso de 12.2 kg, la carga de pumita fuese calculada para cada sesión de molienda en función del peso volumétrico de esa carga en particular, para así mantener el mismo volumen de material dentro del molino con la carga máxima de bolas de acero disponible. Con esto se minimizó la variación entre las finuras obtenidas de la molienda del material, derivada de las variantes en la granulometría resultante de la trituración.

5.4. Selección de los TPE

La selección de los TPE se efectuó tomando como primera consideración, que la finura de la primera molienda seleccionada pase el 67% especificado por la normativa correspondiente. A partir de ese punto, se eligieron las siguientes moliendas en función del tiempo de molienda y el incremento en la finura, descartando las moliendas que de acuerdo al cambio de pendiente observado gráficamente, ya no presentaban un incremento en la finura considerable conforme aumentaba el tiempo de molienda. De esta forma se eligieron las moliendas M1, M2 y M3 para ser analizadas más detenidamente mediante distintas técnicas de caracterización física, para obtener la molienda más eficiente en términos de tiempo de molienda y desempeño

5.5. Obtención del tamaño de partícula óptimo (TPO) de proyecto

La caracterización de los TPE (M1, M2 y M3), de lo que derivó la elección del TPO, constó de los siguientes análisis.

- Tiempo de molienda
- Densidad por el método de Chatelier
- Área superficial por el método BET
- Determinación de tamaño de partícula
- Índice de actividad a la resistencia por el método normalizado a 28 días
- Requerimiento de agua para obtener la fluidez requerida para la producción de mortero, para la determinación del IAR por el método normalizado
- Índice de actividad a la resistencia por el método volumétrico a 90 días
- Requerimiento de SP para obtener la fluidez requerida para la producción de mortero, para la determinación del IAR por el método volumétrico.
- Finura obtenida por la malla #325

Tras analizar el desempeño de los TPE, se eligió el TPO de proyecto, el cual se empleó para las etapas siguientes de este trabajo de investigación.

Finalmente, se realizó un análisis de requerimientos conforme a lo especificado en el ASTM C618-08a [78], para el uso de puzolanas naturales en el concreto.

5.6. Limitaciones de uso de la pumita por contenido de cloruros

Debido al contenido de cloruros de la pumita determinado mediante FRX, se buscó limitar las adiciones del material de estudio para la producción de cementos compuestos base CP, de acuerdo a los porcentajes máximos de iones cloruro permitidos por el ACI 318-14 [88]. De acuerdo a estos lineamientos, se puede obtener

una evaluación inicial del contenido de iones cloruro de la mezcla de concreto propuesta, ensayando los componentes individuales del concreto respecto al contenido total de iones cloruro. La Tabla. 4 indica los límites de sustitución de pumita al cementante por tipo de elemento, de acuerdo al código antes mencionado.

Tabla. 4. Porcentajes de sustitución de pumita permisibles de acuerdo a los límites de iones cloruro para construcciones nuevas

TIPO DE CONSTRUCCIÓN Y CONDICIÓN	Límites de iones cloruro para construcciones nuevas, (%Cl por masa de		
	Método de ensayo		
	Soluble en ácido	Soluble en agua	
	ASTM C1152	ASTM C1218	Soxhlet
Concreto pre-esforzado	0.08	0.06	0.06
Concreto reforzado húmedo en servicio	0.1	0.08	0.08
Concreto reforzado seco en servicio	0.2	0.15	0.15

Usualmente los materiales para concreto pueden ser evaluados con respecto a su contenido de cloruros mediante la prueba de cloruros solubles en ácido descrita en el ASTM C1152M-04 [89] o mediante la prueba de cloruros solubles en agua descrita en el ASTM C1218M-99 [90]. Si los materiales para el concreto cumplen los requerimientos establecidos en la Tabla. 4, deberían ser aceptables [91]. En caso de no cumplir con los requerimientos, deben ser evaluados en mezclas de mortero o concreto.

Para determinar el contenido de cloruros totales de la pumita, se realizaron tres titulaciones mediante el titulador automático Tritino Plus 848 (Figura. 22), el cual cumple con los requerimientos del ASTM C1152M-04 [89]. Se colectaron muestras de 1 gr de pumita molida y se sometieron a agitación por 10 minutos para dispersar las partículas del material.



Figura. 22. Titulador automático Tritino Plus 848

5.7. Efecto de la pumita en la reacción álcali sílice (RAS)

El análisis de FRX de la pumita, muestra una cantidad de álcalis equivalentes de 6.67%. Ésta es una cantidad relativamente alta, que puede llegar a aportar álcalis adicionales a la solución de poros del concreto y originar expansiones severamente perjudiciales, esto debido a la reacción de los hidróxidos de álcali presentes en la mezcla con agregados potencialmente reactivos a los álcalis.

5.7.1. Álcalis disponibles en la solución de poros

La prueba para determinar los álcalis disponibles de un MCS en específico es el ASTM C311. El problema con esta prueba es que el medio de filtrado debe tener un pH neutro. Por ejemplo, el agua destilada y los álcalis disponibles bajo estas condiciones de prueba, no representan necesariamente aquellos álcalis disponibles en las condiciones que predominan en el concreto. Varios investigadores han mostrado que la mayoría de los álcalis en el FA o BFS volverán a estar disponibles bajo estas condiciones cuando el periodo de curado es extendido. [10]. Esta es la razón por la que no se efectuó esta prueba, ya que finalmente no toma en cuenta el entorno en el que los álcalis pudiesen estar o no disponibles.

La concentración de álcalis en la solución de poros ha demostrado tener una buena correlación con el contenido de álcalis, sílice y calcio de la mezcla de materiales cementantes. Los autores M. Thomas et al, han demostrado que la concentración de hidróxidos ($\text{Na}^{++} \text{ k}^{+}$) de la solución de poros está directamente relacionada con el parámetro $(\text{Na}_2\text{Oe} \cdot \text{CaO})/(\text{SiO}_2)^2$, el cual puede ser determinado a partir de la composición química de la mezcla de cementantes. El Na_2Oe , representa la cantidad total de álcalis disponibles en el sistema, mientras que la relación calcio silicio representa la habilidad de ligado de los hidratos [92].

5.7.2. Reacción álcali sílice

Se evaluó una mezcla con una sustitución de 20% de pumita con el TPO mediante el método de la AMBT correspondiente al ASTM C1567-08 [93], el cual proporciona los medios para evaluar la habilidad de las puzolanas para controlar la RAS cuando se usa con un agregado reactivo conocido. Se analizó de manera conjunta el agregado reactivo usado en ésta prueba, mediante el método del ASTM C1260-07 [94], para confirmar su reactividad. El agregado de prueba mostró una expansión a las 16 días de 0.29%, considerablemente mayor al límite establecido en el método de prueba antes mencionado [95]. Debido a que la AMBT puede subestimar la expansión de sistemas cementicios con puzolanas, cuando éstas tienen un contenido de álcalis equivalentes $> 4\%$ [93] [53], el cual es el caso de la pumita de estudio, la norma recomienda que se analicen los materiales mediante el método de la CPT del ASTM C1293-08b [96]. Sin embargo, no se contó con el tiempo requerido para obtener los resultados de esta prueba (2 años), por lo que los resultados de la AMBT, se analizaron tomando en cuenta las limitantes del método. Cabe mencionar, que no se buscó evaluar la reacción álcali-carbonato, ya que no se cuenta con evidencia bibliográfica que relacione las características físico-químicas de la pumita de estudio, con ésta reacción en particular.

5.8. Evaluación de la pumita como MCS en concreto base CP

5.8.1. Esquema de diseño de mezclas de concreto

La Tabla. 4 muestra el esquema de mezclas diseñado que contempla, tres relaciones agua/cementante, tres sustituciones al cementante con pumita con el TPO y tres tipos de curado para cada mezcla. Así mismo, muestra los ensayos que se realizaron a cada mezcla en función de los requerimientos del proyecto. El revenimiento objetivo establecido fue de 160 ± 20 mm, para garantizar un concreto bombeable y con muy buena trabajabilidad [32]. Debido a que solo se usaron dos tipos de agregados, la relación de AG y AF, se obtuvo mediante la prueba de compacidad, con la mezcla con mayor PVSS. El contenido de cemento se redujo en la medida de lo posible mediante iteraciones, tomando en cuenta el punto de saturación del aditivo SP obtenido analíticamente, cuidando que la mezcla mantuviese una adecuada consistencia y trabajabilidad.

Tabla. 5. Esquema de mezclas y pruebas en estado endurecido efectuadas

A/C	a/c = 0.6			a/c = 0.5			a/c = 0.4					
% Pumita	REF	10%	15%	20%	REF	10%	15%	20%	REF	10%	15%	20%
CURADO	R-AC.6	10-AC.6	15-AC.6	20-AC.6	R-AC.5	10-AC.5	15-AC.5	20-AC.5	R-AC.4	10-AC.4	15-AC.4	20-AC.4
7 días	A,B,C	A,B	A,B	A,B,C	A,B,C	A,B	A,B	A,B,C	A,B,C	A,B	A,B	A,B,C
14 días	A,B,	A,B	A,B	A,B,	A,B,	A,B	A,B	A,B,	A,B,	A,B	A,B	A,B,
28 días	A,B,	A,B	A,B	A,B,	A,B,	A,B	A,B	A,B,	A,B,	A,B	A,B	A,B,

A = Resistencia a compresión; B = Resistividad eléctrica; C = Migración iones cloro

Para cada mezcla se produjeron 3 cilindros de concreto de 10 x 15 cm para las pruebas de resistencia a compresión, resistividad eléctrica y migración iones cloro, evaluados a 28 y 180 días, a 1, 3, 7, 14, 21, 28, 56 y 180 días y a 28 y 180 días respectivamente. En cuanto a las pruebas en estado fresco, se determinó para cada

mezcla, el revenimiento, masa unitaria, contenido de aire, temperatura y tiempo de fraguado.

Los especímenes para las pruebas al concreto en estado endurecido, se dejaron fraguando en el cuarto de mezclado, protegidos por la pérdida de humedad mediante una membrana plástica en su sección superior, durante 24 horas. Posteriormente, fueron desmoldados y colocados en un cuarto de curado con temperatura y humedad relativa controladas de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y 100% respectivamente. Finalmente, los especímenes se dejaron curando por el periodo de tiempo especificado en el proyecto.

El primer tiempo de curado (7 días), se eligió debido a que en la práctica, la mayoría de las estructuras de concreto reforzado se curan como máximo por un periodo de tiempo de 7 días. El segundo, se eligió debido a que ciertas especificaciones del ACI recomiendan que los concretos con MCS se curen por un periodo de 14 días [15], ya que suelen mostrar un mejor comportamiento tanto mecánico como de durabilidad. El tercer tiempo de curado (28 días), se tomó como el tiempo de curado máximo que podrá llegar a tener un efecto en las propiedades del concreto en estado endurecido, que sirve como referencia para evaluar los otros tiempos de curado.

5.8.2. Compacidad de la mezcla de agregados

Se optimizó sistemáticamente la proporción de AG y AF para obtener el PVSS máximo con la mezcla de agregados y así obtener la máxima compacidad. Se mantuvo esta proporción para el diseño de mezcla general, para controlar la influencia de los agregados en la trabajabilidad de la mezcla de concreto [32]. Primeramente, los agregados se secaron a 105°C por 24 horas. Posteriormente, se obtuvo el PVSS de los agregados de acuerdo al ASTM C29M-09 [101] y se fueron modificando los volúmenes de AF de manera sistemática desde 80% hasta un 40% del total del agregado

compuesto. Se determinó el PVSS de cada mezcla de agregados y en base al PVSS máximo obtenido, se seleccionó la mezcla de agregados que se usó para el diseño de mezclas.

5.8.3. Puntos de saturación del SP

Se obtuvieron los puntos de saturación del aditivo SP con el CPO 40 para optimizar la cantidad de SP para cada relación a/c [32]. El ensayo empleado es similar al descrito por el ASTM C939-87 [102] para la verificación de fluidez en morteros. De esta manera, se empleó el cono de marsh para analizar el efecto de la variación del SP para las relaciones a/c de 0.6, 0.5 y 0.4, donde los rangos de variación del aditivo se establecieron en 0.3, 0.5 y 1 ml/kg de cemento respectivamente. Se mezclaron volúmenes de pasta de 250, 500, 750 y 1000 ml y se tomó el tiempo que tardó la pasta en pasar por el orificio de salida del cono. Para el diseño de las pastas, se empleó la caracterización física del CPO 40 y del SP, donde se consideró el contenido de sólidos del SP para hacer los ajustes en el agua de reacción de manera que no se viese afectada la relación a/c.

5.8.4. Dosificación del aditivo SP

La dosificación del aditivo SP, partiendo de los puntos de saturación, estuvo en función del contenido de cementante mínimo para obtener una adecuada consistencia y trabajabilidad. Posteriormente, se partió de esa dosificación y se adicionaron cantidades significativas de SP para alcanzar el revenimiento objetivo para cada mezcla, correspondiente a cada relación a/c en particular. Finalmente, se reprodujo cada mezcla con el contenido de SP calculado para descartar el efecto de una posible pérdida de trabajabilidad durante el proceso de mezclado y remezclado, a pesar de

que la hoja técnica del SP indica que este aditivo tiene hasta dos horas de trabajabilidad.

5.8.5. Procedimiento de mezclado de los materiales

La Tabla. 6 muestra los tiempos y secuencia de mezclado de los materiales que componen las mezclas de concreto.

Tabla. 6. Procedimiento de mezclado del concreto

Descripción del proceso	Tiempo	
	Parcial (mm:ss)	Acumulado (mm:ss)
Vaciar el AG y el AF en la revolvedora	00:00	00:00
Mezclado de los agregados	00:10	00:10
Adicionar el agua de absorción de los agregados	00:00	00:10
Mezclado de los agregados con el agua de absorción	01:00	01:10
Reposo	00:00	01:10
Dilución del SP en 1 lt del agua de reacción	00:00	01:10
Adición de los cementantes y el resto del agua de reacción	00:00	01:10
Mezclado	00:30	01:40
Adición del SP diluído	01:00	02:40
Mezclado	02:00	04:40
Reposo	02:00	06:40
Mezclado	05:00	11:40

5.8.6. Pruebas en estado fresco

5.8.6.1. Revenimiento

El revenimiento de la mezclas de concreto se determinó de acuerdo a los procedimientos descritos en el ASTM C143M-10 [103].

5.8.6.2. Densidad y contenido de aire

La densidad del concreto se obtuvo con el mismo molde usado para la obtención del contenido de aire por el método de presión, previamente calibrado, por lo que se utilizó

la misma muestra. Las pruebas se realizaron de acuerdo a los procedimientos descritos en el ASTM C138M-09 [104] y en el ASTM C231M-09b [105] respectivamente.

5.8.6.3. Temperatura

La temperatura del concreto se midió de acuerdo a los procedimientos descritos en el ASTM C1064M-12 [106].

5.8.6.4. Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado de las mezclas de concreto se determinó de acuerdo a los procedimientos descritos en el ASTM C403M-08 [107]. La muestra de mortero se obtuvo mediante el cribado en húmedo de las mezclas de concreto por la malla #4.

5.8.7. Resistencia a compresión

Los especímenes para la determinación de la resistencia a compresión de las mezclas de concreto se fabricaron y ensayaron de acuerdo a los procedimientos descritos por el ASTM C31-09 [108]. Los especímenes se cabecearon con mortero de azufre y fueron ensayados con una velocidad de carga de 200 kg/s.

5.8.8. Pruebas de durabilidad

5.8.8.1. Resistividad eléctrica

Las mediciones de resistividad se tomaron siguiendo los procedimientos descritos por el AASHTO Designación TP 95-11 [109]. Este método de prueba consiste en obtener las mediciones de resistividad de especímenes cilíndricos de 4 in, 6 in, 8 in o 12 in mediante el uso de un arreglo de Wenner de 4 electrodos (Figura. 23). Las mediciones se tomaron con un dispositivo que aplica el principio de Wenner conocido como resistod

de la marca proceq (Figura. 24). En el desarrollo de los métodos de prueba basados en el principio de Wenner, el espaciamiento de los electrodos es mucho más pequeño que la profundidad del material que está siendo medido, el cual es un criterio que se toma en cuenta para definir el factor de corrección geométrica del espécimen. La mayoría de los equipos disponibles en el mercado para la medición de la resistividad, consideran esta corrección de modo automático, incluido el equipo de proceq usado en este trabajo. [70Spragg et al (2013)] Las lecturas se tomaron por duplicado, girando el espécimen de concreto cilíndrico 90 grados para tomar cada lectura y el proceso se repitió para los 3 especímenes para cada mezcla respectivamente. Debido al desarrollo del proyecto de tesis, que incluye curados de 7, 14 y 28 días, se tomaron las mediciones a los especímenes sin permanecer en curado húmedo como indica la norma a edades superiores, sin embargo, estos especímenes se sometieron a inmersión por un periodo de 36 horas antes de tomar las mediciones correspondientes. De esta forma, se asegura una saturación superficial del espécimen para cumplir de la manera más adecuada posible con lo establecido en la normativa.

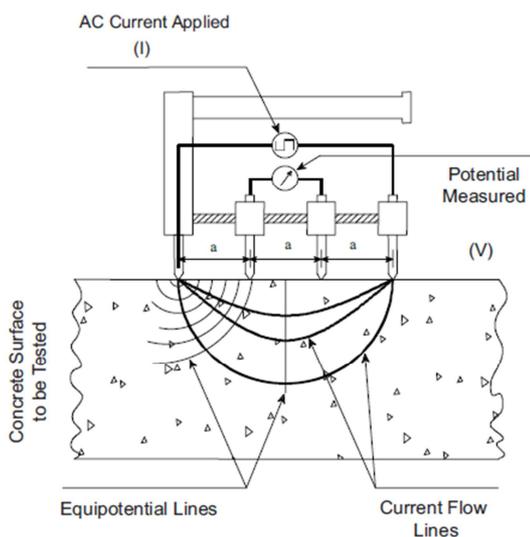


Figura. 23. Arreglo de Wenner



Figura. 24. Dispositivo de Wenner, resistpod
marca proceq

5.8.8.2. Migración iones cloro

El cálculo del coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario, se obtuvo de acuerdo a la norma nórdica NORDTEST NT Build 492 [110]. El arreglo de la prueba se muestra en la Figura. 25. Para esto, se coloca una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 0.3 molar como anolito y una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 10% como catolito. Tras haber preparado las rodajas de concreto de 50mm de espesor al vacío para saturar los poros de concreto con HC, se colocaron en el arreglo para inducir una carga a través del ánodo y el cátodo, para de esta manera migrar los iones cloruro a través del espécimen. Para medir el ingreso de cloruros al espécimen y posteriormente calcular el coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario, se partieron a la mitad las rodajas de concreto y se rociaron con una solución de nitrato de plata (AgNO3) al 0.1 molar y se midió el frente de cloruros como lo indica la norma (Figura. 26).

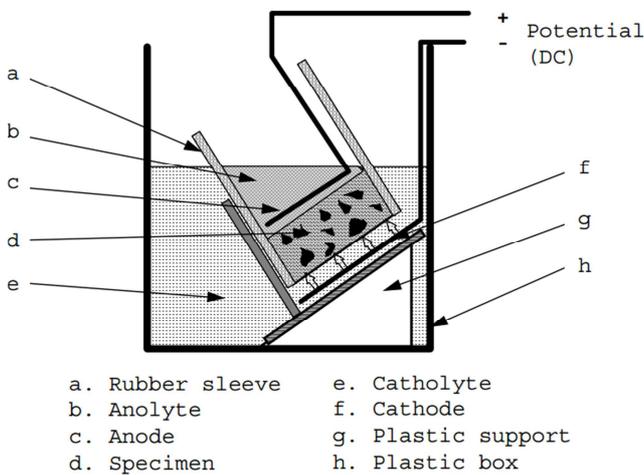


Figura. 25. Arreglo del dispositivo de migración iones cloro

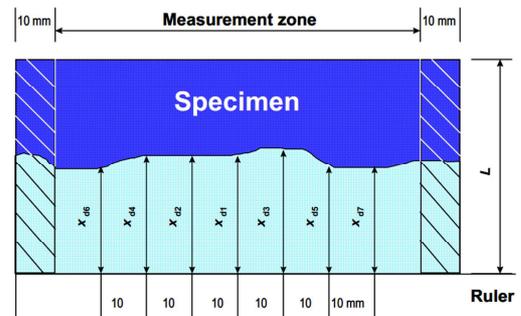


Figura. 26. Medición de las profundidades de penetración de cloruros

En base a los resultados, en función de la segunda ley de Fick modificada, que considera que la difusión es un proceso dependiente del tiempo, la solución de la

ecuación diferencial estima los perfiles de concentración teóricos como indica la Figura. 27 [64]. Posteriormente, mediante una serie de simplificaciones, se calcula el coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario en m^2/s como lo indica la normativa correspondiente. De manera complementaria, cabe mencionar que no se considera en la solución de la ecuación diferencial el contenido inicial de cloruros en la muestra, ya que este valor se toma como cero en las condiciones de frontera. Además, el contenido de cloruros que aporta la pumita a la mezcla, no actúa como un frente, sino que esta teóricamente distribuido de manera homogénea en el concreto, por lo que no tiene una incidencia en el ensaye.

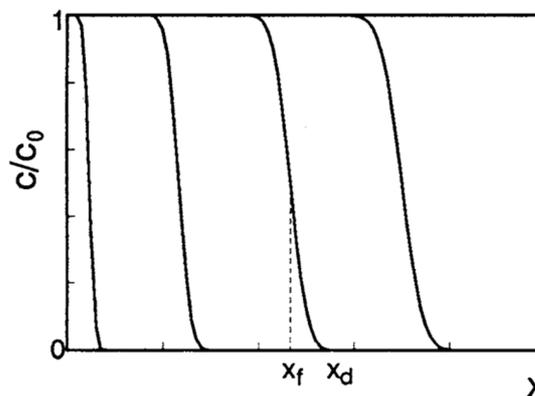


Figura. 27. Perfiles teóricos de concentración de cloruros

Esta prueba se realizó en los especímenes descritos anteriormente, únicamente para las mezclas de referencia y para las mezclas con 20% de sustitución de pumita al cementante a una edad de 28 días, ya que debido a que se encontró una relación significativa entre la resistividad y el coeficiente de migración, el coeficiente de migración a 180 días pudo ser calculado en base a los ensayos de resistividad a esa misma edad, de acuerdo a la fórmula que indica la línea de tendencia de tipo logarítmica que se presenta en el Capítulo 6, en el apartado correspondiente.

5.8.8.3. Modelo de vida útil basado en la segunda ley de Fick

En cuanto a la estimación del tiempo que le tomará a los iones cloruro bajo circunstancias específicas, alcanzar el acero de refuerzo en el concreto y romper su capa pasiva para iniciar un proceso de corrosión, en este trabajo es utilizado el modelo de vida útil de Stanish & Thomas, ya que toma en cuenta la variabilidad de la difusión en el tiempo y resuelve operacionalmente la segunda ley de Fick [54]. Para la aplicación de un modelo de vida útil para los concretos producidos, se tomaron en consideración los valores de difusión de cloruros en estado no estacionario y una serie de condiciones respecto a un caso de estudio, que involucra la exposición de estos concretos a las condiciones expresadas en la Tabla. 7 para cada mezcla de concreto.

El contenido inicial de cloruros se define por el ISO/DIS 1920-11 [111] y por el NORDTEST NT BUILD 492 [110], como el contenido de cloruros existente a una distancia suficientemente remota de la superficie, de manera que no se vea influenciada por la penetración de la solución de cloruros de exposición. Lo anterior es otra razón por la que el contenido inicial de cloruros de las mezclas de concreto con pumita, además de presentar una baja concentración al limitar las sustituciones de pumita al cementante, se desprecia en el desarrollo del modelo de vida útil.

Tabla. 7. Condiciones para el caso de estudio

	REF-AC.6	REF-AC.5	REF-AC.4	20-AC.6	20-AC.5	20-AC.4
Csup (% Peso concreto)	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
CCC (% Peso cemento)	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
Cementante (kg/m3)	300	360	450	300	360	450
Densidad (kg/m3)	2363	2350	2371	2309	2316	2347

Concentración superficial de cloruros

La concentración superficial de cloruros depende de la mezcla usada, de la duración de la exposición y de la concentración de las soluciones usadas para su determinación. Se ha observado que la concentración en la capa superficial cambia a través del tiempo y se ve influenciado por el ligado de cloruros (que depende del tiempo) y un posible cambio en la porosidad causada por la lixiviación del calcio y el llenado de poros resultado de la producción de sal de Friedel [63]. Aunque algunos autores indican que la concentración superficial de cloruros en mezclas con FA y BFS puede llegar al 1.5% del peso del cementante, el modelo de Life-365 [112] maneja un valor de 1% del peso del concreto, por lo que se usó este valor para la solución del modelo.

Contenido crítico de cloruros (CCC).

Las normativas y regulaciones son citadas ocasionalmente, ya que presentan límites en cuanto al contenido tolerable de cloruros en el concreto. Un ejemplo son las normas europeas, que restringen el contenido de cloruros de 0.2% a 0.4% por masa de cementante para concreto reforzado y 0.1% a 0.2% para concreto preesforzado. Estos límites, sin embargo, no son CCC, si no guías prácticas para la producción de concreto. Finalmente, se debe tomar en cuenta, desde un punto de vista práctico, que la obtención del contenido libre de cloruros de la solución de poros, es muy difícil, o tal vez imposible de obtener. [68]. El modelo de vida útil Life-365 toma como el contenido crítico de cloruros el 0.4% del peso del cementante, ya que es un valor con una holgura considerable, debido a que distintos estudios en mezclas de concreto con CPO han determinado que este valor es el CCC mínimo para iniciar un proceso de despasivación del acero de refuerzo en el concreto.

Contenido de CP

El contenido de CP se estableció de acuerdo al diseño de mezclas presentado en el Capítulo 6.

Densidad del concreto

La densidad del concreto se obtuvo derivado de la prueba de masa unitaria resumida en el Capítulo 6.

Recubrimiento

El recubrimiento se estableció en 75 mm considerado como el recubrimiento máximo que se puede asignar a una estructura de concreto expuesta a ambientes agresivos.

En función de lo anterior, se aplicó un modelo de vida útil que predice en función de la misma ecuación diferencial con la que se obtiene el coeficiente de difusión, el tiempo que le toma a los cloruros bajo un caso de estudio en particular, llegar al acero de refuerzo para despasivarlo e iniciar un proceso corrosivo. Este modelo no toma en cuenta el tiempo en el que el acero llegará a un grado de deterioro tal, que ponga en peligro la integridad estructural del elemento.

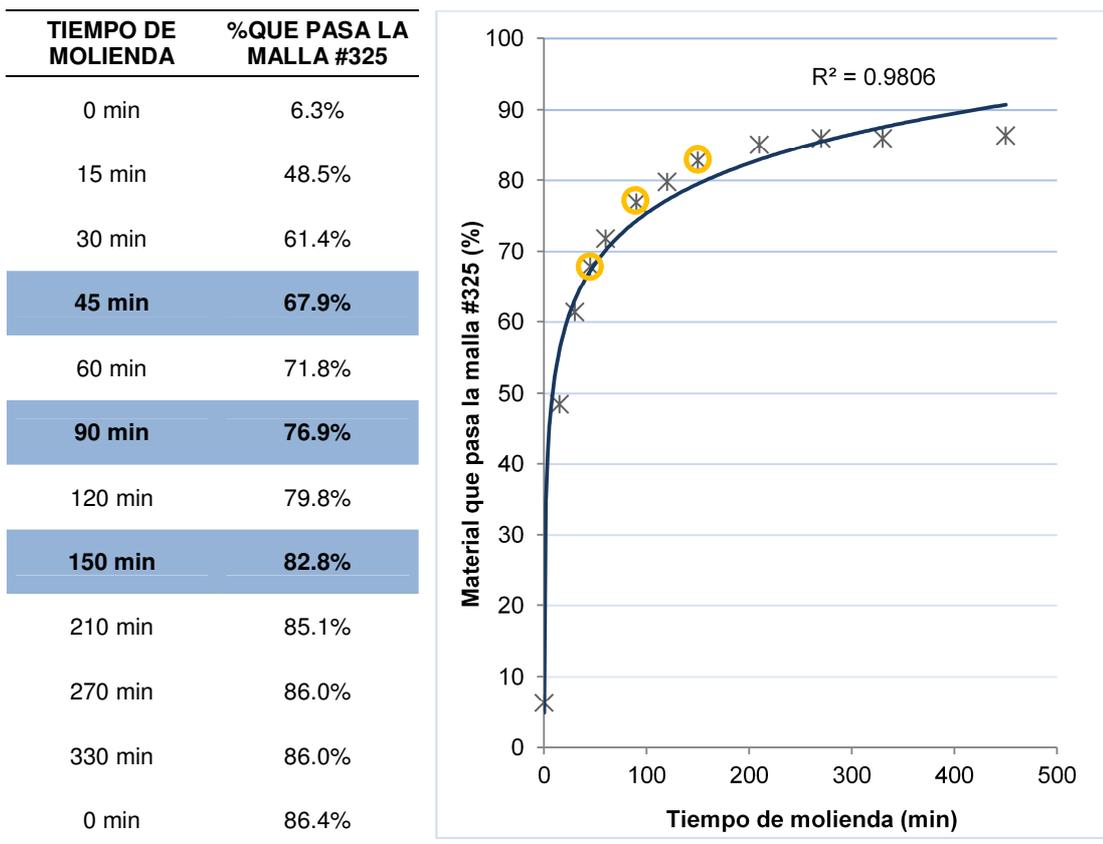
Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1. Obtención de los TPE de la pumita

Mediante la trituración y molienda de la pumita, se elaboró una gráfica de eficiencia de molienda con un comportamiento logarítmico y un R^2 de 98% (Tabla. 8). Las moliendas que resultaron en una finura mayor al 67%, de acuerdo a lo especificado por el ASTM C618-08a [78], se eligieron en función de su posición en la gráfica, partiendo de los puntos en los que el tiempo de molienda tuviese un efecto significativo en la finura.

Tabla. 8. Resumen de pruebas de molienda



Como resultado, se eligieron las moliendas a 45, 90 y 150 minutos, denominadas como M1, M2 y M3 respectivamente, para realizar un estudio y elegir la molienda más eficiente en términos de tiempo requerido para obtenerse, caracterización física y desempeño en sistemas binarios CP – puzolana natural.

6.2. Caracterización de materiales

La caracterización de los materiales utilizados en este trabajo, consto de la determinación de las propiedades físicas requeridas para el diseño de una serie de mezclas de concreto con distintas relaciones a/c y distintas proporciones de pumita y CP.

6.2.1. Materiales cementantes

Se caracterizó el material cementante de acuerdo a lo descrito en el Capítulo 4. Las características físicas de la pumita se obtuvieron para tres tamaños de partícula seleccionados de acuerdo a lo indicado en el Capítulo 5.

6.2.1.1. Densidad

La densidad de los MCS se emplea cuando existe la necesidad de convertir a fracciones volumétricas las sustituciones en masa al cementante y aunque los MCS son reemplazados usualmente en masa, se requiere una cuantificación adecuada del volumen de material cementante para determinar correctamente las proporciones de los componentes de la mezcla. La densidad es usada principalmente para el diseño por el método volumétrico de mezclas de concreto, como lo describe el ACI 211.1 [27]. La densidad de los materiales cementantes fue determinada por duplicado y se muestra en la Tabla. 9. La variación entre las densidades de M2 y M3 es mínima, en comparación con la densidad obtenida con M1.

Tabla. 9. Densidad de los materiales cementantes

Material	Densidad g/cm ³
CPO 40	3.13
M1	2.36
M2	2.43
M3	2.44

6.2.1.2. Distribución de tamaño de partícula

La Figura. 28 muestra el DTP de los materiales cementantes. Las moliendas M2 y M3, muestran un DTP cercano al del CPO 40 y así mismo son muy cercanos entre sí, mientras que la M1 presenta tamaños considerablemente mayores. Los tamaños medios resultantes del DTP, se muestran a un costado del índice de la Figura. 28.

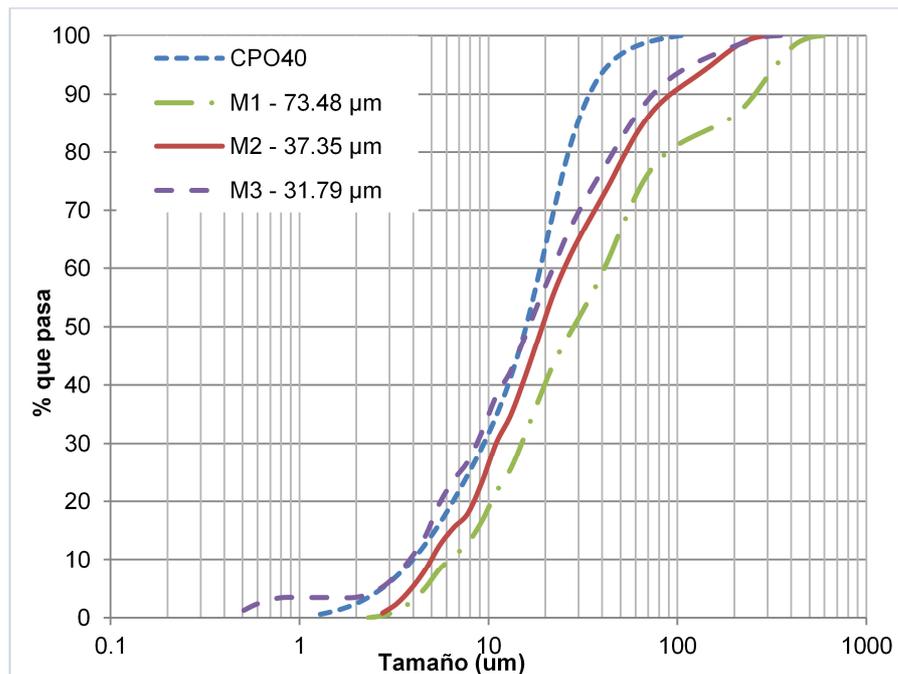


Figura. 28. DTP materiales cementantes

De acuerdo a lo anterior, se presenta la Figura. 29, la cual indica la relación entre la finesa obtenida por el método de la malla #325 y la DTP de los TPE. La relación entre estos datos arroja un R^2 0.93 siguiendo una tendencia lineal. El método de la malla

#325 puede ser usado para estimar los tamaños de partícula de manera inicial, sin embargo, el DTP es un análisis que aunque toma varias consideraciones iniciales que no favorecen el procedimiento, muestra un rango de información más apreciable sobre el tamaño de partícula de estudio.

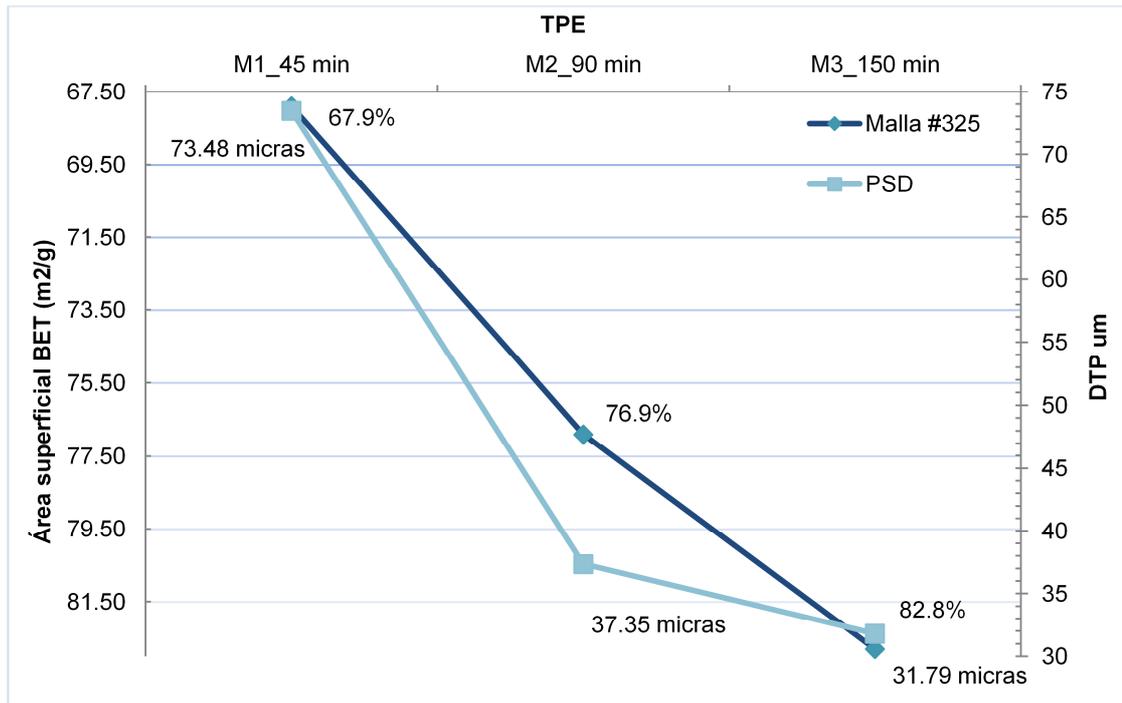


Figura. 29. Malla #325 vs DTP

6.2.1.3. Área superficial por el método BET

El área superficial obtenida por el método BET, se resume en la Figura. 30.

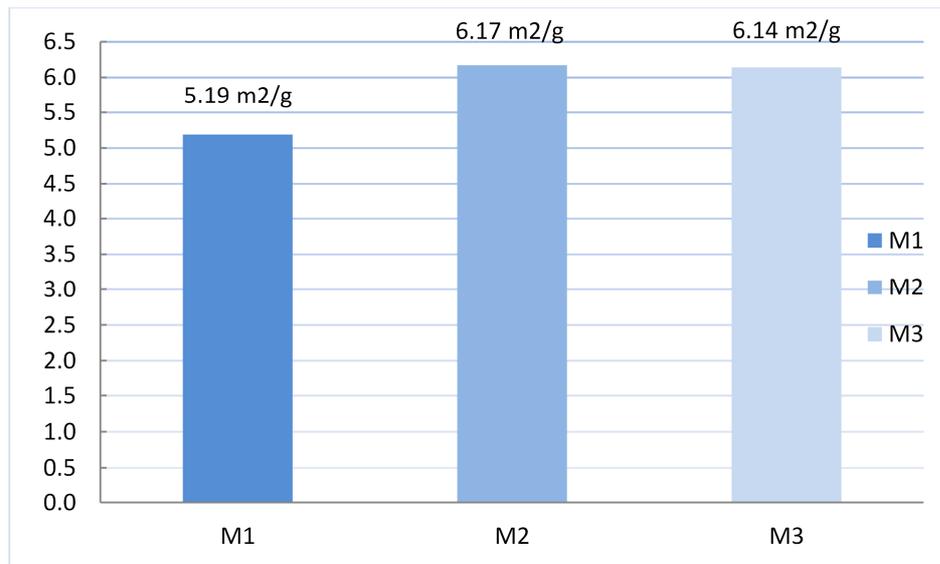


Figura. 30. Área superficial de los TPE

Se encontró una excelente correlación entre los resultados obtenidos de los ensayos de densidad (Chatellier), área superficial (BET) y distribución de tamaño de partícula (difracción láser), como se muestra en la Figura. 31, Figura. 32 y Figura. 33.

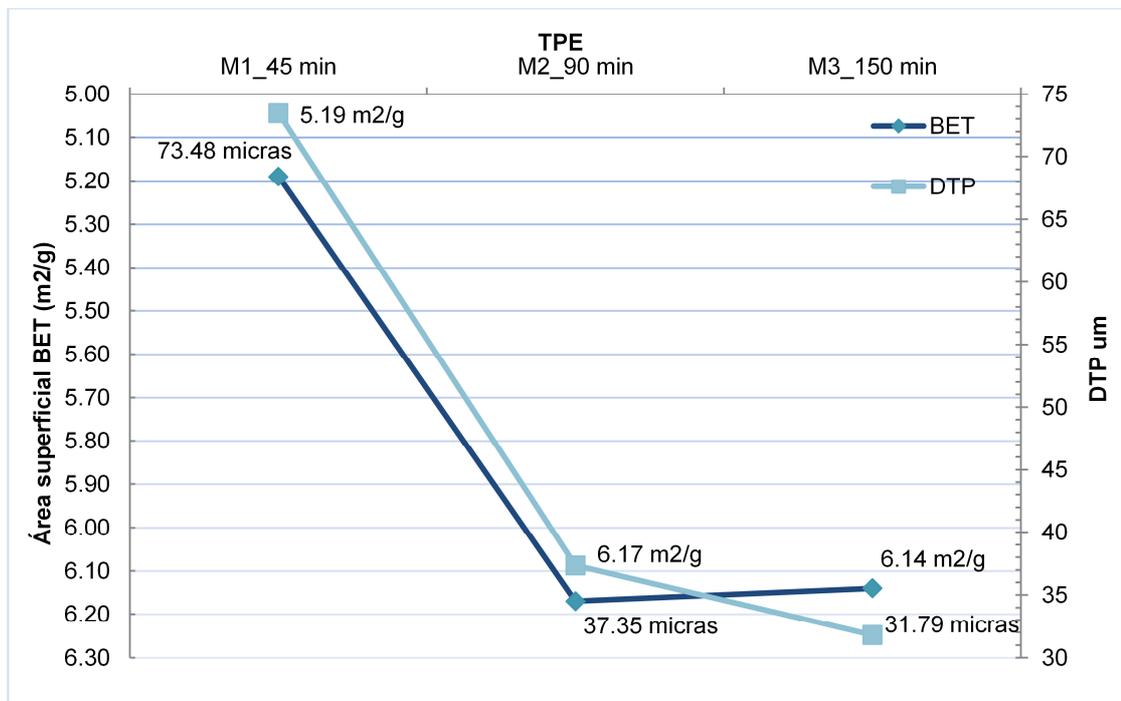


Figura. 31. Área superficial vs DTP

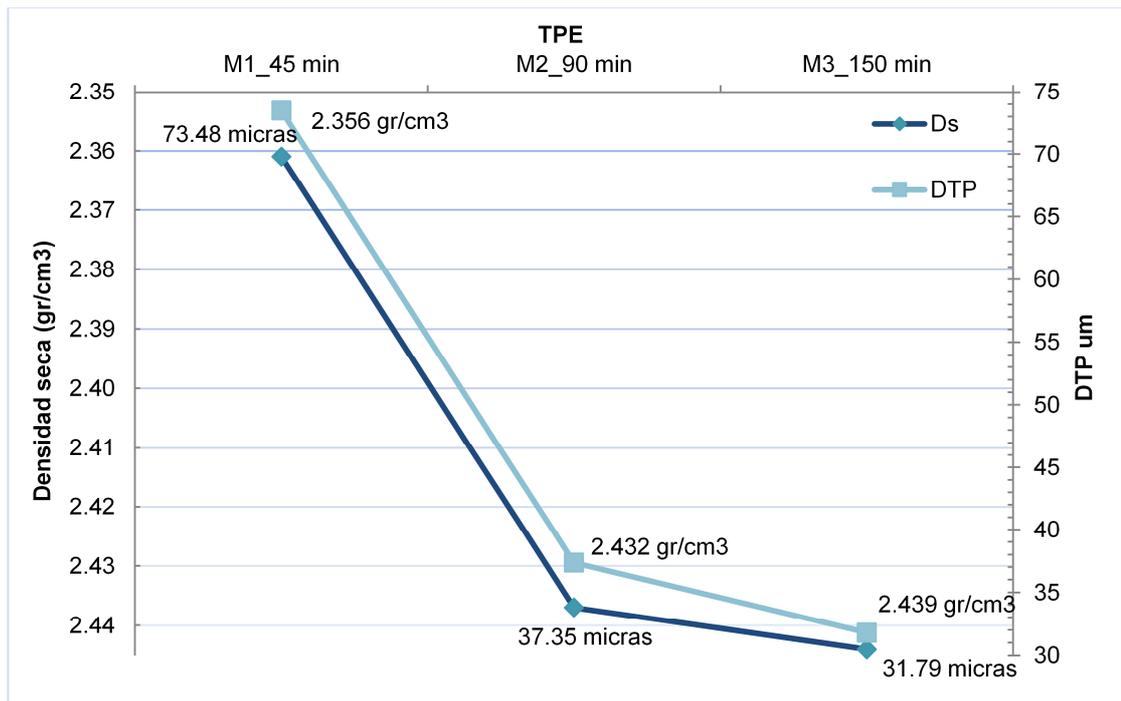


Figura. 32. Densidad vs DTP

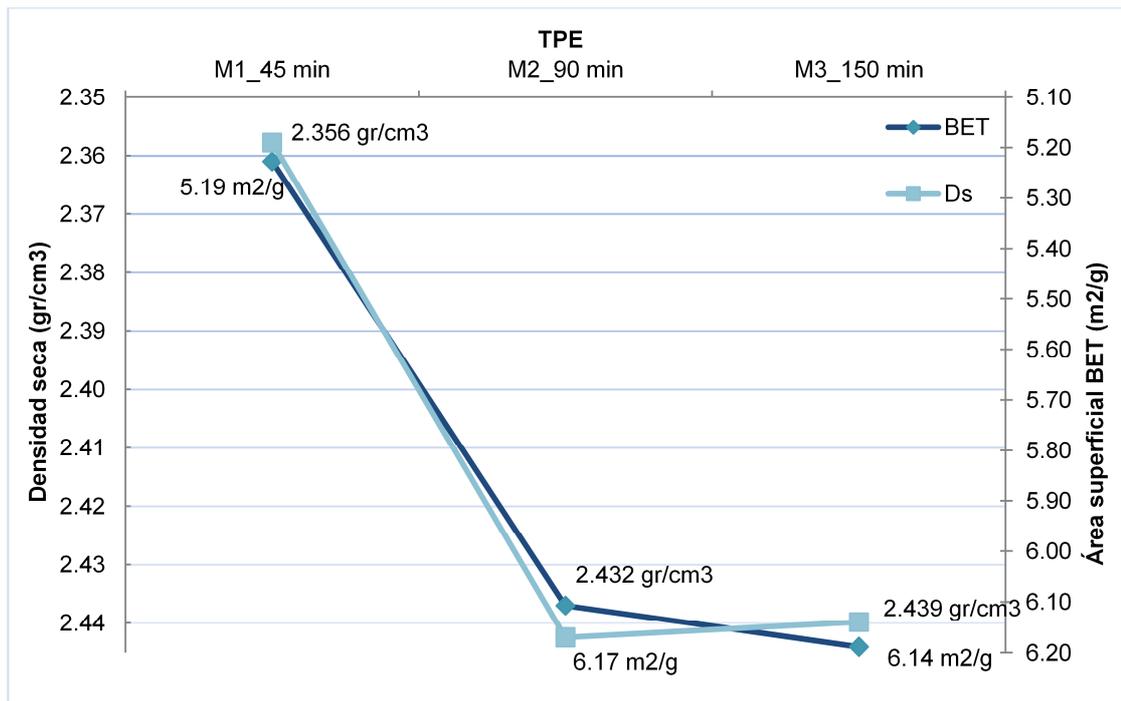


Figura. 33. Densidad vs área superficial

La correlación entre el área superficial y el DTP, la densidad y el DTP y la densidad y el área superficial, resultó en un R² de 0.98, 0.99 y 0.99, respectivamente. Esto indica que

la relación entre las propiedades físicas obtenidas mediante los métodos y ensayos descritos anteriormente, demuestra que estos tres métodos son apropiados para realizar una correcta caracterización de los materiales cementicios, para estimar posteriormente el desempeño de un MCS en relación a sus propiedades físicas.

6.2.1.4. Índice de actividad a la resistencia

La Figura. 34 muestra el IAR, para los TPE seleccionados. Se establecieron días de prueba a 7 y 28 días únicamente, tal como lo indica la norma.

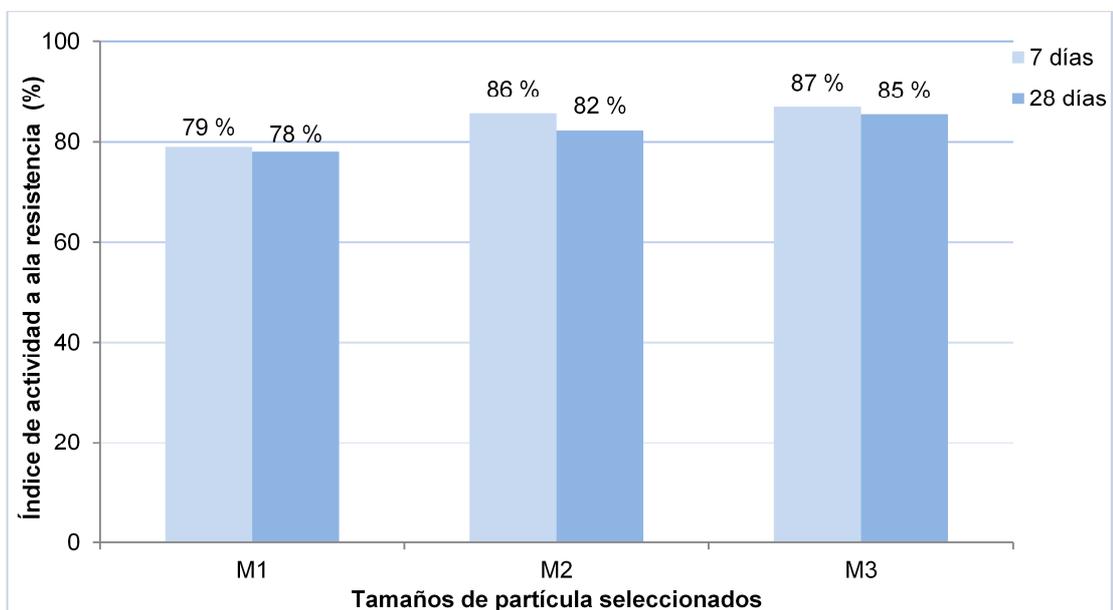


Figura. 34. IAR por sustitución en masa para los TPE

Los tres TPE cumplen con los requerimientos de resistencia especificados en la normativa, por lo que cualquiera de ellos pudo ser usado para las siguientes etapas del proyecto. Sin embargo, se observa un incremento considerable en el IAR para los tamaños de partícula M2 y M3, derivado del aumento en la finura y en el área superficial de los polvos [20]. La formación de una mayor cantidad de puntos de nucleación por consecuencia del aumento de micro polvos, así como las variaciones en la relación a/c provocadas por los requerimientos de fluidez de la norma, son

factores que tienen incidencia en estos resultados [37]. Adicionalmente, un posible desarrollo de la reacción puzolánica a edades tempranas pudiese ocasionar cierto impacto [39].

Por otro lado el requerimiento de agua para alcanzar la fluidez especificada en la normativa se muestra en la Tabla. 10, donde M2 y M3 requirieron un 4% menos de agua que M1 para alcanzar la fluidez objetivo. La Figura. 35 muestra el IAR por sustitución volumétrica al CPO 40, para los TPE seleccionados.

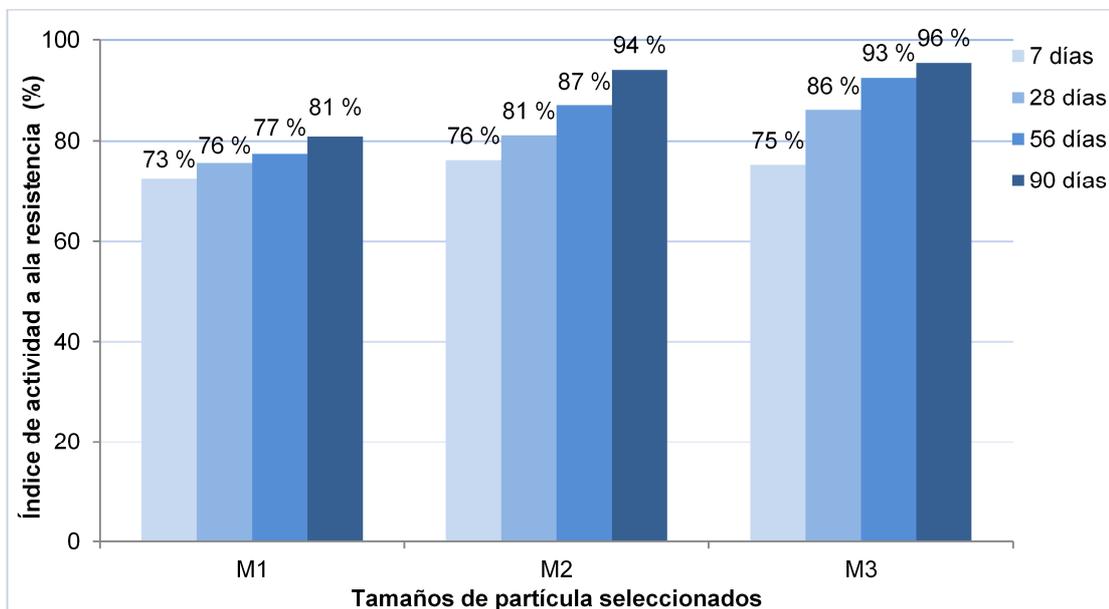


Figura. 35. IAR por sustitución volumétrica para los TPE

Se puede observar que al mantener el volumen de pasta y la relación a/c fijas en el diseño de mezclas, los resultados muestran un comportamiento lineal. Para la M1, se obtuvo a 90 días un IAR de 81%, mientras que para la M2 y la M3 se obtuvieron IAR de 94% y 96% respectivamente. La reactividad puzolánica puede verse ligada generalmente con el tamaño de partícula y con el área superficial, por lo que moler los MCS más finamente suele incrementar su puzolanidad [6]. Además, este incremento en la resistencia a 90 días evidencia el desarrollo de la reacción puzolánica de manera

sustancial, por el constante incremento de la resistencia a compresión contra la mezcla de control, debido a que esta reacción se suele dar a edades entre los 28 y 90 días [23]. El incremento en el IAR por sustitución volumétrica para los tamaños de partícula M2 y M3 a 90 días, fue de un 116% y 118% respectivamente en comparación con el M1. Sin embargo el tiempo de molienda para alcanzar M2 y M3 es un 200% y 333% mayor que el M1 respectivamente.

El requerimiento de aditivo para alcanzar la fluidez requerida por la normativa en el caso de la obtención del IAR por el método volumétrico, se muestra en la Tabla. 10.

Tabla. 10. Requerimientos de agua y aditivo para la obtención del IAR por masa y volumen

	REF	M1_45		M2_90		M3_150	
		Masa	Volumen	Masa	Volumen	Masa	Volumen
AGUA	242 ml	272 ml	0 ml	262 ml	0 ml	262 ml	0 ml
	100%	112%	0%	108%	0%	108%	0%
FLUIDEZ	113	114	98	115	93	118	111
	100%	101%	87%	102%	82%	104%	98%
SP	-	-	0.693 ml	-	0.446 ml	-	0 ml
FLUIDEZ	113	-	113	-	114	-	-
	100%	-	100%	-	101%	-	-

La molienda M1 muestra un requerimiento de agua y SP mucho mayor que las moliendas M2 y M3. Esto es debido a que una alta porosidad interna, incrementa la demanda de agua a través de la absorción del agua por la puzolana, como es el caso de las zeolitas y algunas cenizas de residuos de agricultura [6]. Se puede observar también que la molienda M3 no requirió SP para obtener la fluidez deseada, cuando se utilizó para la obtención del IAR por el método volumétrico. La interacción de los SP y los reductores de agua con los MCS es un área reciente de investigación, particularmente desde que el incremento de la demanda de agua es usualmente manejando a través de la adición de estos aditivos, en vez de incrementar la relación agua cemento. Los autores M. Adjoudj et al (2014), mostraron que los SP base

policarboxilato pueden no ser tan efectivos con puzolanas naturales, que con otros MCS, seguramente debido a su adsorción [113]. La pumita de estudio, mostró en las micrografías para M1 (Figura. 41) que las partículas aún contaban con ciertos poros, mientras que las partículas observadas en M3 (Figura. 43), denotan una forma aplanada y alargada, por lo que ésta pudo haber sido la razón por la que la demanda de agua y SP disminuyó conforme disminuyó el tamaño de partícula.

Además se encontró excelente correlación ($R^2 = 1$) entre los resultados a 90 días del IAR por el método volumétrico y las propiedades físicas de la pumita para los tres TPE, como se muestra en la Figura. 36.

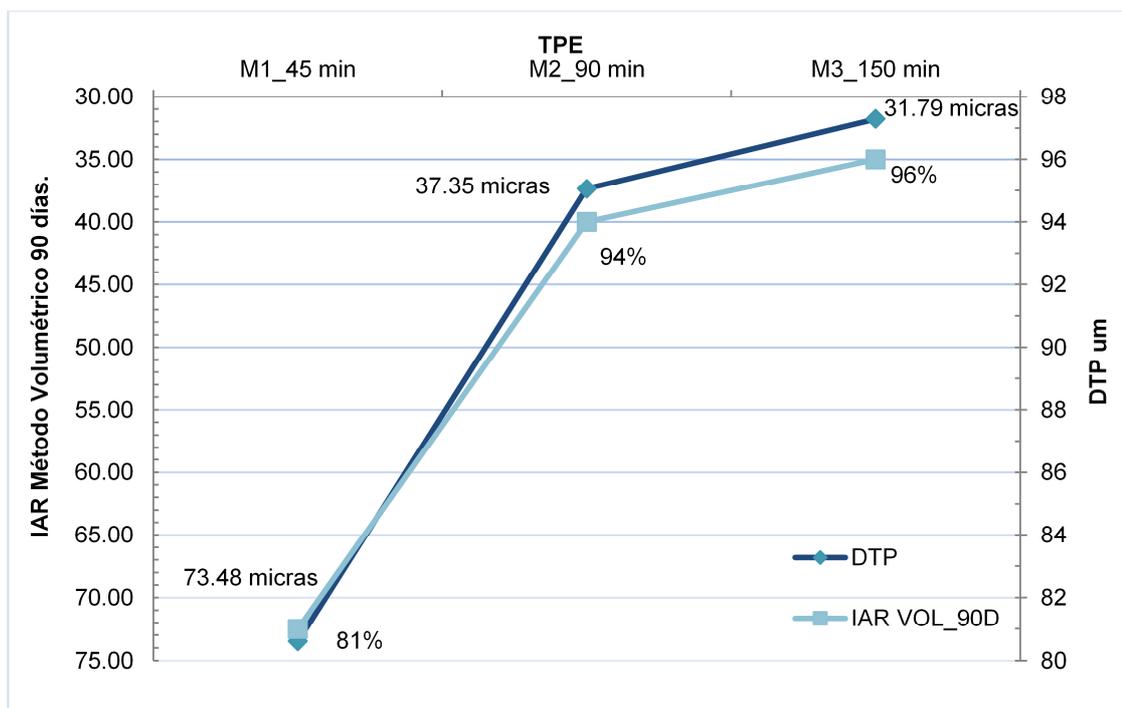


Figura. 36. IAR Vol 90 días vs DTP

6.2.1.5. Composición química

Se realizó la prueba de fluorescencia de rayos x en pastillas, para definir el porcentaje de óxidos de la pumita de estudio (Tabla. 11). Se compararon los resultados con los

requerimientos químicos del ASTM C618-08a [78] para puzolanas naturales, los cuales se cumplieron sin inconvenientes.

Tabla. 11. Fluorescencia de rayos x de los materiales cementantes

PUMITA								
MgO	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	Cl
0,992%	0,109%	3,574%	0,694%	0,073%	3,803%	0,057%	0,041%	0,806%
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + Fe ₂ O ₃			Álcalis eq.	
15,576%	66,642%	4,811%	2,821%	86,021%			6.67%	
CPO 40								
MgO	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	BaO	Cl
1.202%	5.116%	63.678%	0.235%	0.078%	2.263%	0.092%	-	-
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O					Álcalis eq.
4.718%	17.665%	0.659%	0.743%					1.14%

La cantidad de cloro encontrada mediante éste análisis en la pumita, confirma lo encontrado mediante el ensaye de DRX, por lo que se puede considerar que la totalidad del cloro presente en la muestra, se encuentra como NaCl, una fase sumamente soluble que puede aportar iones cloro al sistema, lo cual puede fomentar la corrosión del acero en concreto reforzado [91]. Por otro lado, el total de álcalis equivalentes ($\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{K}_2\text{O}$) del total del cementante, es un factor a analizar, ya que puede fomentar un incremento en la alcalinidad de la solución de poros del concreto, aportando álcalis disponibles para la reacción álcali-sílice con algún agregado reactivo [42]. La composición de óxidos es importante para la puzolanidad, ya que altos contenidos de sílice y alúmina, generalmente contribuyen a la reacción puzolánica. Sin embargo, el contenido de material amorfo es más importante que el contenido de sílice como un factor para predecir la actividad puzolánica a largo plazo, ya que la sílice en estado cristalino no es soluble en la solución de poros del cemento. Debido a lo anterior, la composición por óxidos será usada con cuidado para predecir

el desempeño de la pumita, sólo en conjunto con un análisis de composición de fases como se muestra a continuación [6].

6.2.1.6. Fases mineralógicas

La Figura. 37 muestra el difractograma de la pumita. Se realizó una semi-cuantificación de áreas de picos para tener una idea de la cantidad de material cristalino, en proporción al existente, que conforma al material. Se encontraron fases cristalinas de sílice, como la cristobalita y el SiO_2 , así como una fase de silicatos de aluminio (Cianita). Resaltó de manera significativa el contenido de cloruro de sodio (NaCl), que aunque se encuentra en cantidades muy bajas, puede tener un efecto en la durabilidad de sistemas binarios CP – puzolana natural [91], por lo que se tomó en cuenta para los análisis correspondientes. El contenido de material amorfo en los MCS puede observarse en la curva amorfa del gráfico de DRX, pero solo sirve de modo cualitativo [6]. No se recurrió a ningún otro tipo de análisis para determinar la cantidad de material amorfo presente en la muestra mediante estos medios.

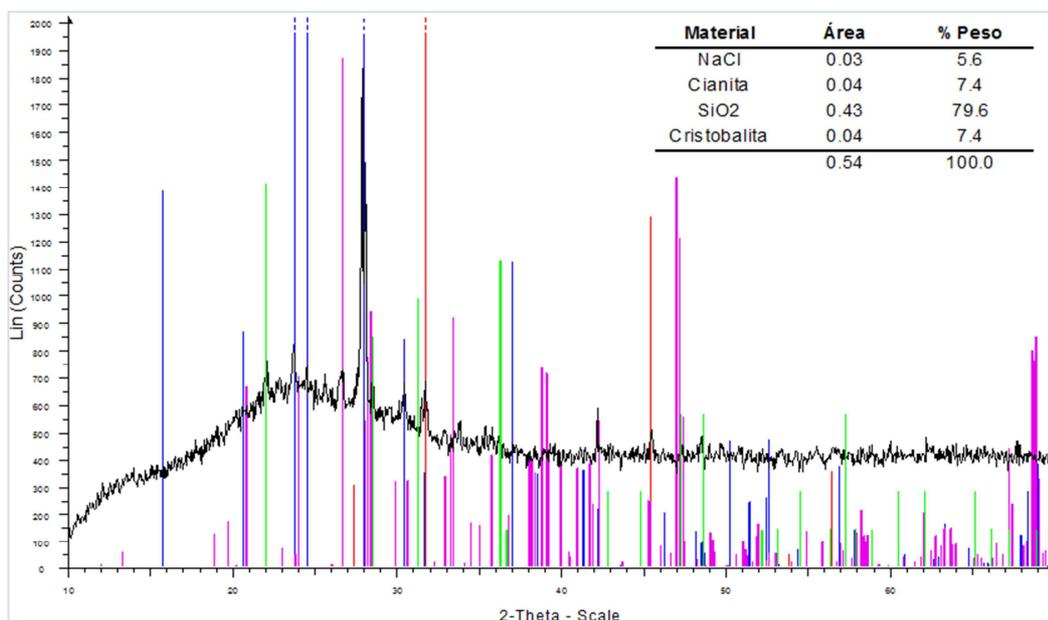


Figura. 37. Difractograma de la pumita con semi-cuantificación por áreas de picos

Un análisis Rietveld, aunque puede cuantificar las fases en estado cristalino y obtener el contenido de material amorfo por substracción, no permite la diferenciación entre distintas fases amorfas. Existen otros métodos como el método parcial o de estructura cristalina no conocida (PONKCS), que toma en cuenta los valores únicos de 2θ tanto para el material cristalino como para el material amorfo, para calcular en conjunto con un análisis Rietveld la composición de fases en estado amorfo. [6].

6.2.1.7. Micrografías de la pumita en greña

Se tomaron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), a una muestra embebida en resina epóxica. Adicionalmente, a los puntos de interés identificados, se les aplicó la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), para identificar su composición elemental.

La (Figura. 38) muestra la estructura vesicular de la pumita. La imagen de la izquierda muestra la superficie porosa del material derivado de la formación de la roca. La imagen de la derecha, muestra la formación de la estructura vesicular de la piedra derivado de la viscosidad del magma félsico que la conforma. La (Figura. 39) por otro lado, muestra filamentos con fases cristalinas depositadas en su superficie. Se confirmó con un EDS, mediante el análisis del punto en la imagen del lado izquierdo y del recuadro en la imagen del lado derecho, que estos filamentos están compuestos por carbono y que los cristales que los rodean son fases de halita (NaCl) respectivamente, como se muestra en la (

Tabla. 12). Finalmente, la (Figura. 40) muestra fases de NaCl de 500 nm, identificadas mediante EDS (

Tabla. 12), que recubren las paredes de la estructura vesicular del material. Con los análisis efectuados, es difícil identificar cual es la razón por la cual el material está

contaminado con fases de halita, sin embargo, se puede inferir que estas fases se encuentran distribuidas de manera uniforme en las paredes internas del material.

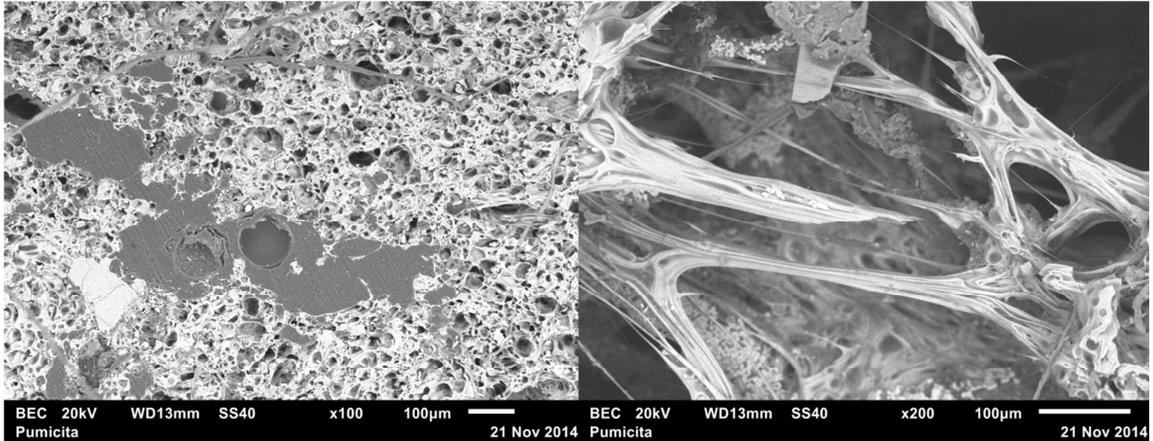


Figura. 38. Estructura vesicular de la pumita

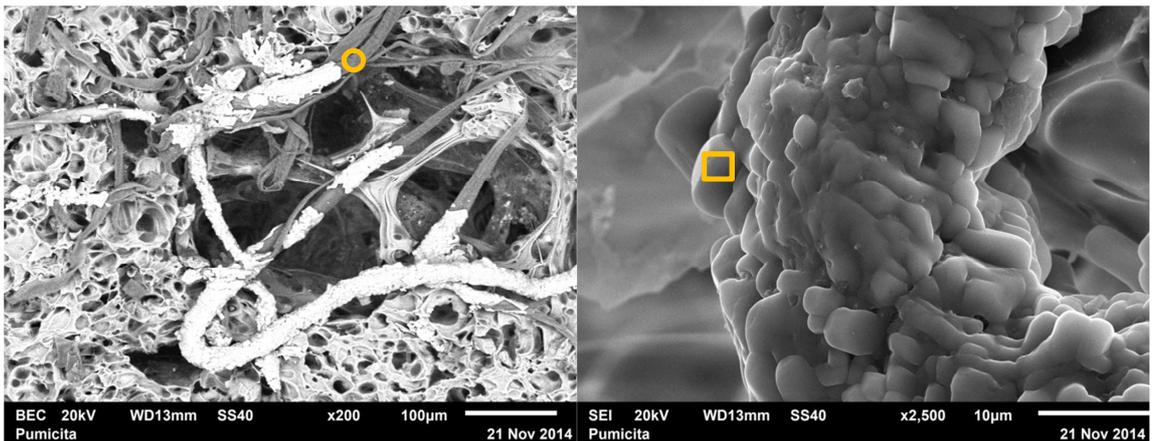


Figura. 39. Fases de NaCl en filamentos de carbono

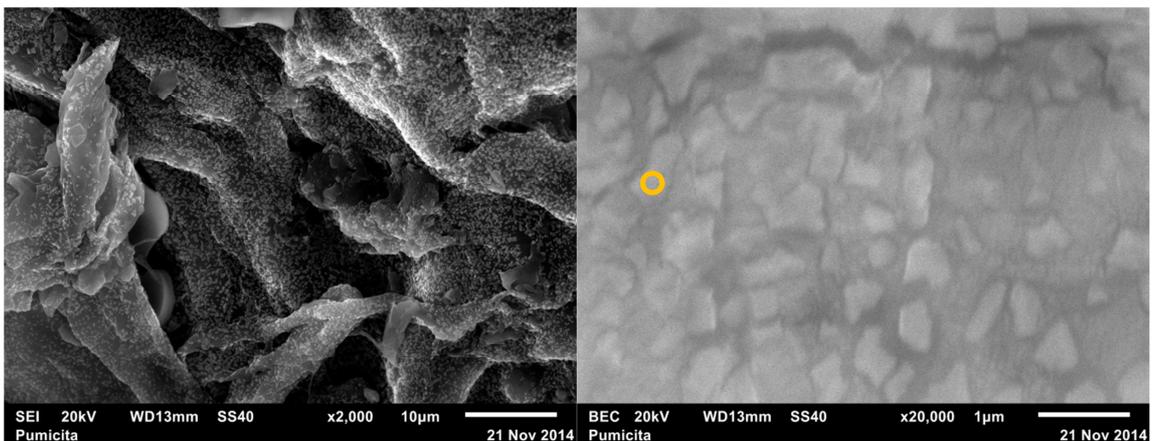


Figura. 40. Fases de NaCl en las paredes de la pumita de 500 nm

Tabla. 12. Análisis por EDS de micrografías de la pumita en greña.

Composición	Figura. 39		Figura. 40
	Izquierda	Derecha	Derecha
Na	-	37.5%	21.8%
Cl	-	52.4%	27.9%
O	-	10.1%	-
C	100%	-	50.3%

6.2.1.8. Micrografías de los TPE seleccionados

Debido a que el requerimiento de agua y SP disminuyó conforme incrementó la finura de las moliendas, se obtuvieron micrografías de las moliendas M1, M2 y M3, ya que generalmente conforme aumenta la finura y el área superficial de un polvo, el requerimiento de agua y de SP incrementa [27], por lo tanto, la morfología de las partículas que componen M1, M2 y M3 debe tener una influencia en el requerimiento de agua y de SP.

La Figura. 41 muestra la morfología de la molienda M1 del lado izquierdo a 5,000x y una micrografía a 25,000x de lo que parece ser un remanente de la estructura vesicular de la pumita. Las paredes de las partículas que conservan rastros de porosidad, pueden ser la razón por la que la demanda de agua y SP incrementa al desarrollar sistemas binarios CP - puzolana natural.

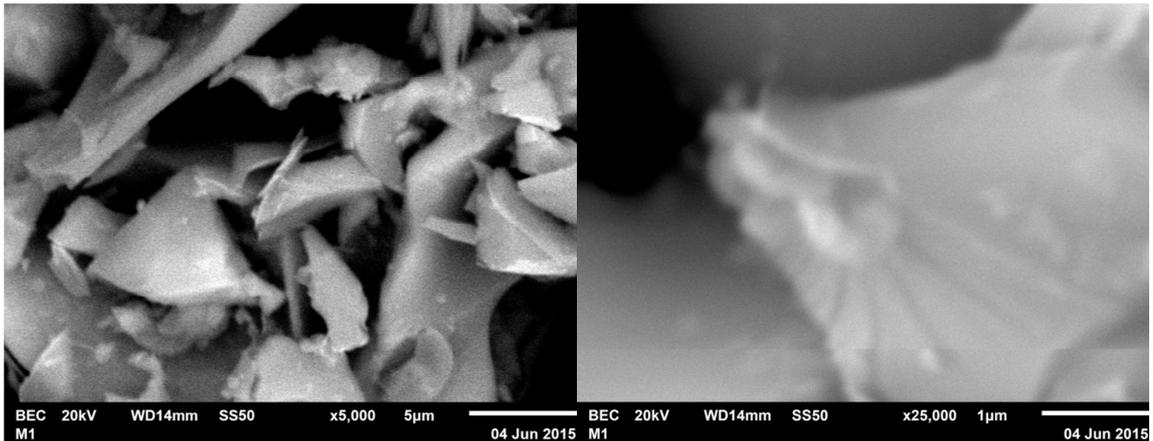


Figura. 41. Micrografía de la molienda M1

La Figura. 42 muestra la morfología de la molienda M2 a 5,000x, la cual no difiere mucho aparentemente de la molienda M1. Sin embargo, al aumentar el tiempo de molienda, las partículas que conservaban rastros de porosidad en sus paredes, pudiesen haberse molido lo suficiente como para eliminar esta característica, disminuyendo el requerimiento de agua y SP en relación a la M1 [6].

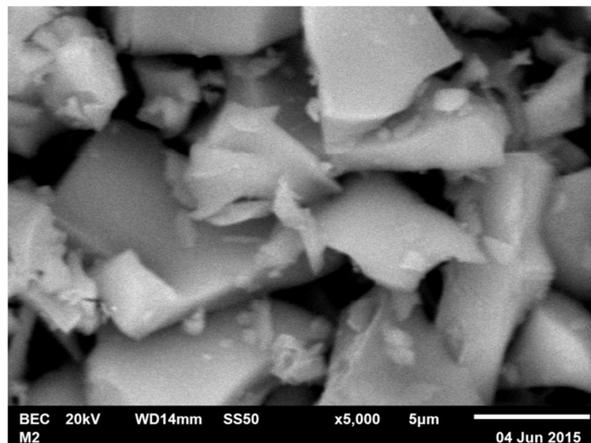


Figura. 42. Micrografía a 5,000x de la molienda M2

La Figura. 43 muestra la morfología de la molienda M3 a 5,000x. Aparentemente, por el incremento en el tiempo de molienda y debido a que la pumita es básicamente un vidrio volcánico, las partículas quedaron aplastadas formando secciones delgadas de

menor tamaño, lo cual incrementó ligeramente el área superficial en relación a M2, pero redujo la demanda de agua y SP al disminuir la adsorción neta de cada partícula.

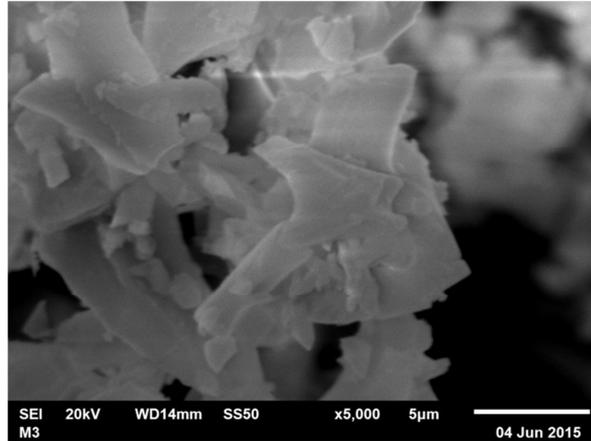


Figura. 43. Micrografía a 5,000x de la molienda M3

6.2.2. Agregados

6.2.2.1. Densidad y absorción

La densidad y absorción de los agregados utilizados para la producción de las mezclas de concreto se presentan en la Tabla. 13.

Tabla. 13. Densidad y absorción de los agregados

Material	Absorción (%)	Densidad (g/cm ³)
AG	0.4	2.72
AF	2.24	2.61

6.2.2.2. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de los agregados se muestra en la Figura. 44. La Figura también muestra el material con tamaños menores a 150 µm presente en el AF.

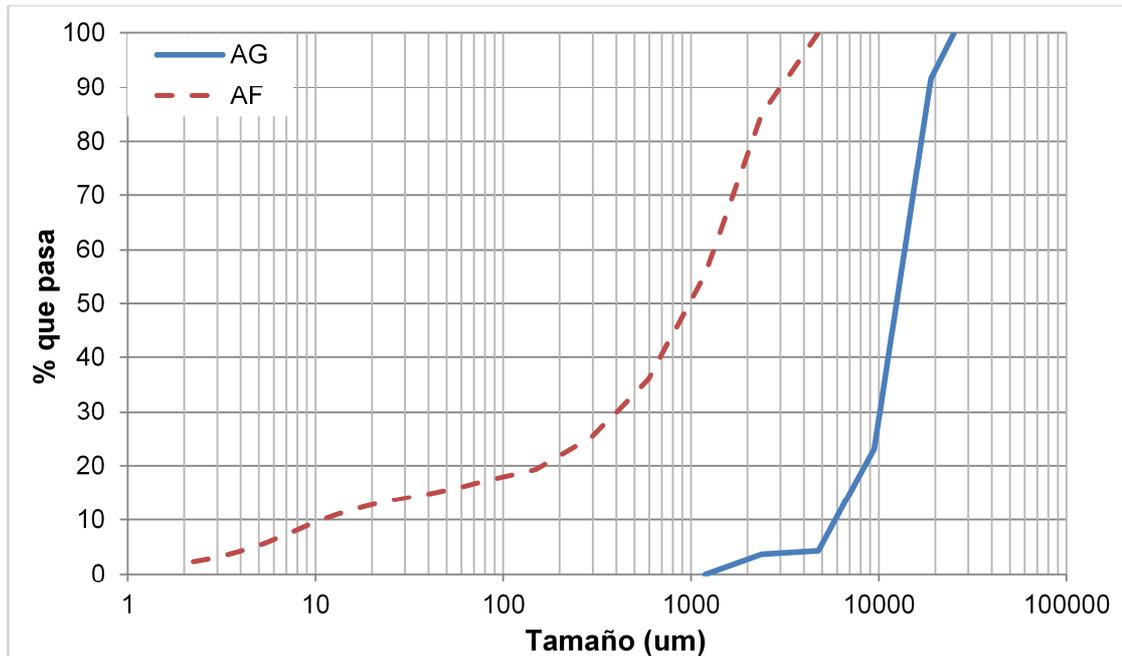


Figura. 44. Análisis granulométrico de los agregados

6.2.3. Aditivo superfluidificante

6.2.3.1. Densidad y contenido de sólidos

La densidad del aditivo SP usado en este trabajo de investigación es de 1.09 gr/cm^3 y su contenido de sólidos es del 40%, por lo que se consideró el restante como parte del agua de reacción en los diseños de mezclas, para no alterar la relación a/c.

6.3. Selección del tamaño de partícula óptimo de proyecto (TPO)

Los análisis efectuados a los TPE se muestran en la Tabla. 14. Así mismo, la Tabla. 14 muestra gráficamente estos resultados.

Tabla. 14. Análisis de los TPE para la determinación del TPO

	Tiempo de molienda (min)	% M1	Densidad (gr/cm ³)	% M1	Área superficial BET (m ² /gr)	% M1
M1	45	100%	2.36	100%	5.19	100%
M2	90	200%	2.43	103%	6.17	119%
M3	150	333%	2.44	104%	6.14	118%
	DTP (µm)	% M1	IAR Masa 28 días (%)	% M1	Agua para fluidez (IAR Masa) (ml)	% M1
M1	73.48	100%	78.04	100%	272	100%
M2	37.35	51%	82.24	105%	260	96%
M3	31.79	43%	85.46	110%	247	91%
	IAR Vol 90 días (%)	% M1	SP para fluidez (IAR Vol) (gr)	% M1	Finura por la malla #325 (%)	% M1
M1	81	100%	0.693	100%	67.9	100%
M2	94	116%	0.446	64%	76.9	113%
M3	96	119%	0.01	1%	82.8	122%

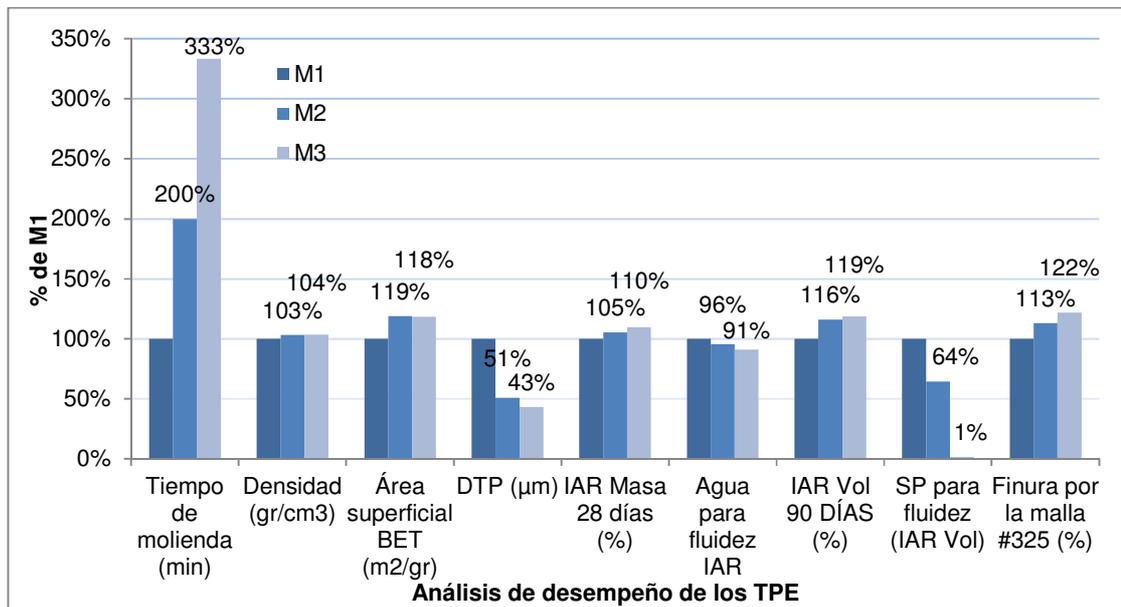


Figura. 45. Análisis gráfico de los TPE para la obtención del TPO

En base a la información obtenida, la molienda seleccionada como el TPO de proyecto se determinó en función de las siguientes consideraciones. El incremento de un 100% y 233% en el tiempo de molienda para M2 y M3 respectivamente en función de M1 es

realmente alto. Sin embargo, las pequeñas variaciones que se pueden observar entre el DTP, el área superficial, la finura, los IAR y el requerimiento de agua y SP para alcanzar cierta fluidez entre las moliendas M2 y M3, no son realmente significativas en comparación con las diferencias que se pueden observar entre estas moliendas y M1. El desempeño de M1, M2 y M3 al incrementar el tiempo de molienda alcanza un pico al llegar a M2. Al ser la variación entre el desempeño de las moliendas M2 y M1 tan considerable y teniendo en cuenta que el tiempo de molienda para obtener M3 es tan alto, se eligió a M2 como el TPO de proyecto, el cual fue usado en para el desarrollo del resto del proyecto.

La Tabla. 15 muestra el análisis de requerimientos para el uso de puzolanas naturales en el concreto de acuerdo al ASTM C618-08a.

Tabla. 15. Requerimientos para puzolanas naturales de acuerdo al ASTM C618-08a

REQUERIMIENTOS QUÍMICOS		
	Pumita	ASTM C618
Óxido de sílice (SiO ₂) + óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) + óxido de hierro (Fe ₂ O ₃), min, %	86,02 %	CUMPLE
Trióxido de sulfuro (SO ₃), max, %	0,11 %	CUMPLE
Contenido de humedad, max, %	0,10 %	CUMPLE
REQUERIMIENTOS FÍSICOS		
Finura: Cantidad de material retenido en la malla #325, max, %	22,80 %	CUMPLE
Índice de Actividad a la Resistencia (IAR):		
Con CP + Pumita a 7 días, min, porcentaje del control	76,18 %	CUMPLE
Con CP + Pumita a 28 días, min, porcentaje del control	81,08 %	CUMPLE
Requerimiento de agua, max, porcentaje del control	106,00 %	CUMPLE

6.4. Determinación de la sustitución máxima de pumita al cementante en masa por contenido de cloruros

El análisis de contenido de cloruros totales obtenido por titulación en muestras de pumita, mostró un total de cloruros promedio de 0.5%, por lo que aplicando la Ecuación 2.1 [27], se obtuvo el contenido total de cloruros en la mezcla. La Tabla. 16 muestra los

porcentajes máximos de sustitución de pumita al cementante por tipo de exposición de acuerdo a la Tabla. 4, considerando que la pumita es la única que aporta cloruros al sistema.

Tabla. 16. Porcentaje máximo de sustitución de pumita al cementante por tipo de exposición

Límites de sustitución de pumita al cementante por tipo de exposición de acuerdo a los límites establecidos en la Tabla. 4 (% de cemento)					Límites máximos de sustitución de pumita al cementante por tipo de exposición para un concreto con x kg/m ³ de cemento
10%	15%	20%	25%	30%	
					16,00%
0,050 %	0,075 %				20,00%
		0,100 %			40,00%
			0,127 %	0,150 %	

Debido a que para concreto reforzado húmedo en servicio se establece un límite de 0.1% de cloruros por masa de cemento, de acuerdo a la Tabla. 4, el porcentaje máximo de sustitución de pumita al cemento para el desarrollo de este trabajo de investigación fue de 20%, con lo cual se establecieron las sustituciones de prueba de 10%, 15% y 20% para complementar la metodología experimental.

6.5. Efecto de la pumita en la reacción álcali sílice (RAS)

La Figura. 46 muestra los resultados del método del AMBT, donde se evalúa el potencial de la pumita para mitigar los efectos de la RAS. La zona sombreada indica el límite de expansión de 0.1% establecido por la norma correspondiente.

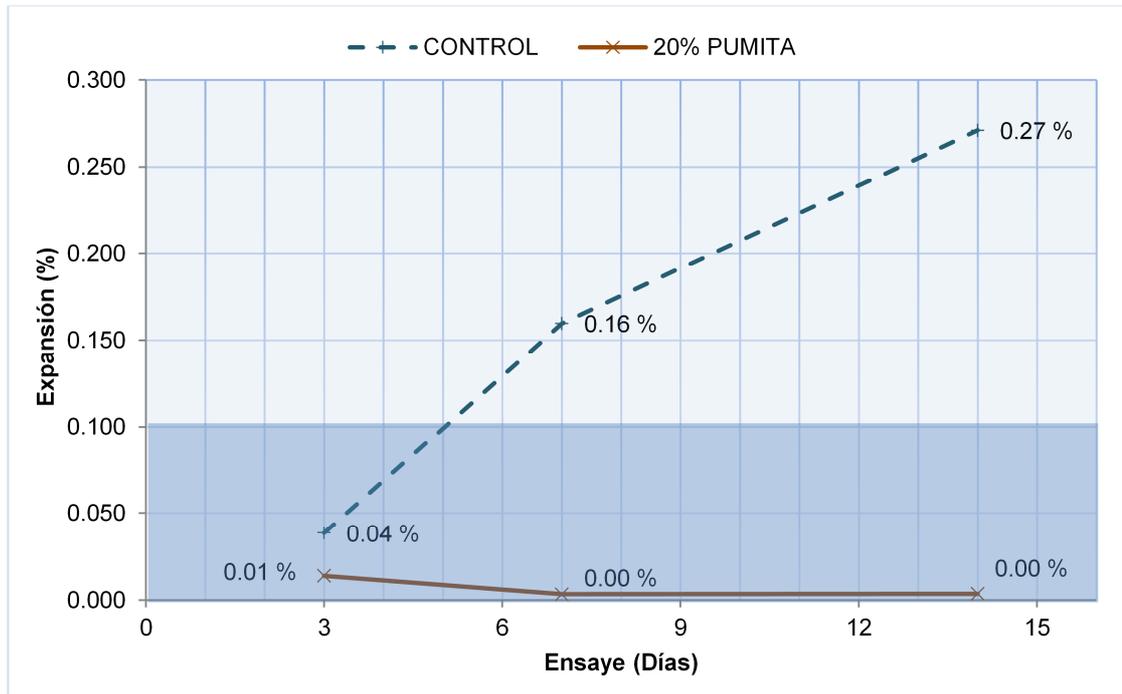


Figura. 46. Efecto de la pumita en la expansión originada por la RAS en barras de mortero

El desempeño de la pumita en la RAS fue determinante, ya que las expansiones se redujeron a valores menores a 0.005%. A pesar de que esta prueba no considera el efecto de la cantidad inagotable de álcalis que atacan el sistema, razón por la cual no debe ser usada para aceptar MCS para controlar la RAS, si no para descartarlos [53], el comportamiento expansivo de los especímenes con pumita muestra que este material puede tener un desempeño prometedor en la CPT a dos años. Los MCS con el tamaño de partícula y el área superficial adecuada, desarrollan productos derivados de la reacción puzolánica durante el tiempo de prueba establecido por la AMBT de 16 días [95], ya que aunque es una prueba acelerada, el incremento de temperatura en el sistema tiene una incidencia en el desarrollo de la reacción puzolánica [20]. Además, el incremento en el volumen de pasta derivado de la diferencia de densidades del cemento y de la pumita, así como el incremento en el área superficial de los polvos que

conforman el sistema, contribuye a formar una mayor cantidad de puntos de nucleación que derivan en la formación de una mayor cantidad de productos de hidratación [37].

Cuando no hay presencia de alúmina en las puzolanas, los álcalis se reducen debido a las reacciones de hidratación iniciales, pero sus concentraciones aumentan lentamente con el tiempo. Por otro lado, las reducciones en la alcalinidad se mantienen estables, es decir, los álcalis no se liberan conforme pasa el tiempo, cuando los MCS contienen alúmina, como es el caso de la pumita, debido a la formación de C-A-S-H [21]. Además, los productos de hidratación de los sistemas que contienen CP y MCS tienen una relación Ca/Si relativamente baja, lo que incrementa la habilidad de los productos de hidratación para ligar los álcalis y así reducir su disponibilidad en la solución de poros [40]. Esta capacidad para ligar álcalis por parte de los hidratos con bajas relaciones Ca/Si se atribuye a la carga de la superficie del hidrato. A medida que la relación Ca/Si disminuye, la carga superficial se vuelve menos positiva o más negativa y atrae los cationes de álcalis (Na^+ y K^+) de la solución de poro circundante [41].

6.6. Evaluación de la pumita como MCS en concreto base CP

6.3.1. Desarrollo de mezclas de concreto

6.3.1.1. Compacidad de agregados

Las propiedades del concreto en estado endurecido, tales como la resistencia a compresión y la durabilidad, son afectadas por el proporcionamiento de la mezcla y por su resultante empaquetamiento de partículas [29]. La Figura. 47 muestra los resultados de la prueba de compacidad.

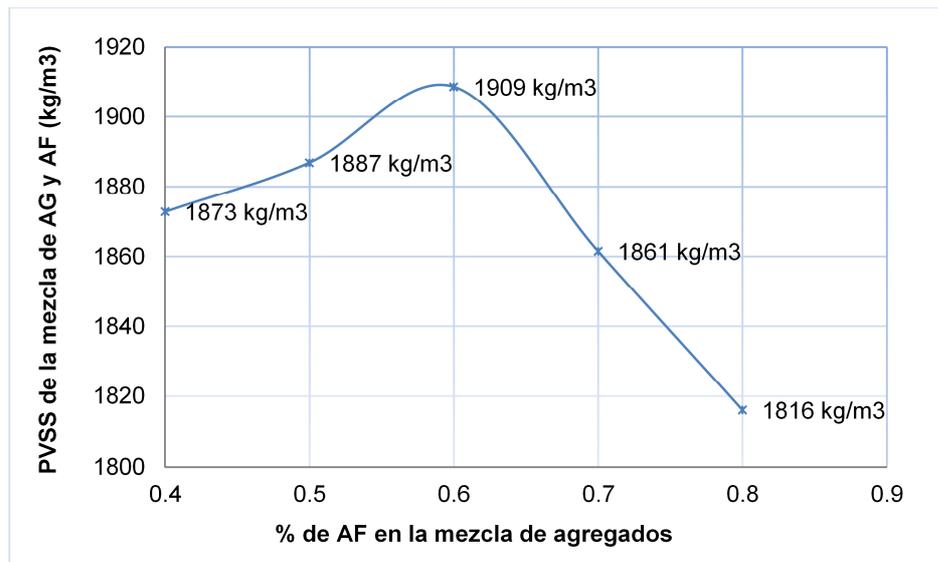


Figura. 47. Compacidad de la mezcla de AG y AF

El PVSS máximo fue cercano a los $1,909 \text{ kg/m}^3$, para una relación proporción de agregados de 40 y 60% respectivamente. Esta mezcla de agregados, se usó para el diseño de las mezclas de concreto presentadas en este trabajo.

6.3.1.2. Puntos de saturación del SP

La Figura. 48, la Figura. 49 y la Figura. 50, muestran gráficamente el comportamiento del SP en función de su dosificación y el tiempo que le toma fluir a través del cono de Marsh, para las relaciones a/c de 0.6, 0.5 y 0.4 respectivamente, donde los puntos de saturación obtenidos fueron de 1.2, 1.5 y 7 ml/kg de cementante respectivamente.

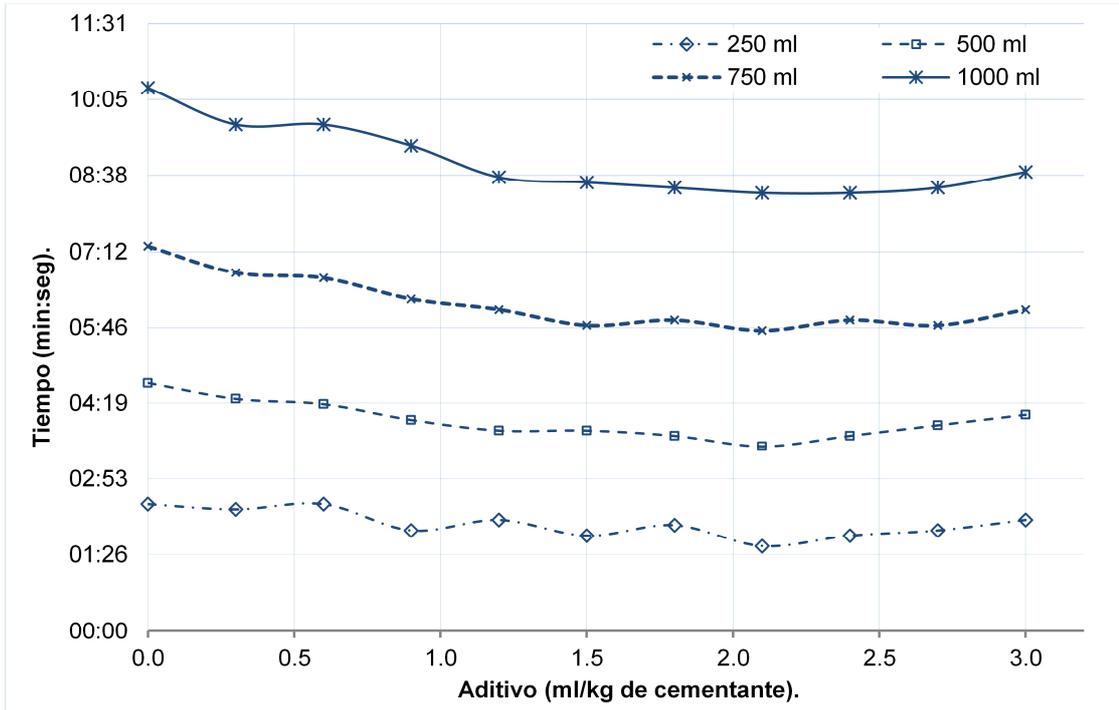


Figura. 48. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.6

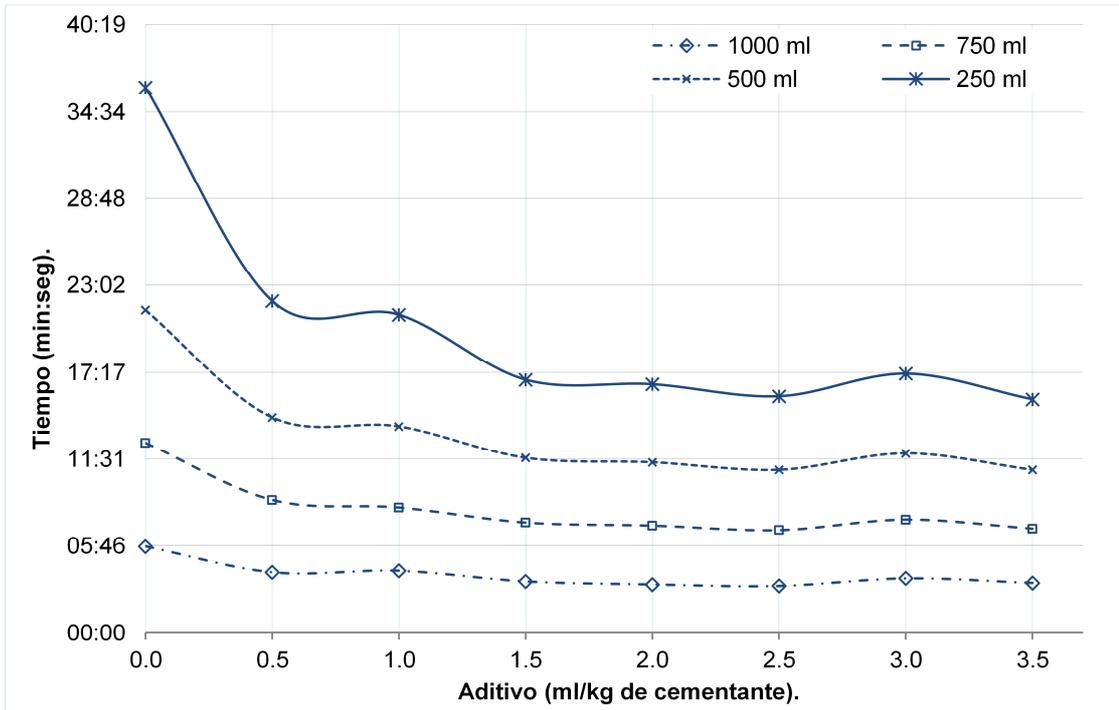


Figura. 49. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.5

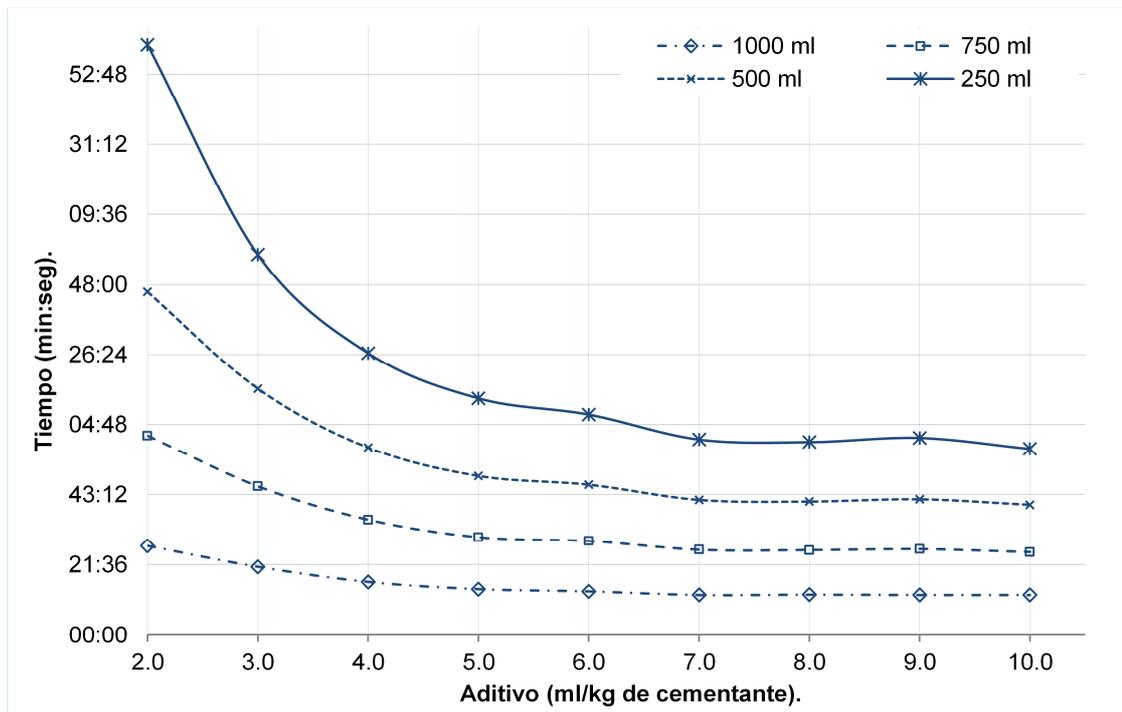


Figura. 50. Comportamiento del aditivo SP con una relación a/c de 0.4

El comportamiento del aditivo varió significativamente en función de la relación a/c. Para la relación a/c de 0.6 y 0.5, la eficiencia del aditivo parece ser muy baja, mientras que para la relación a/c de 0.4, la eficiencia sube significativamente. Esta prueba puede ser usada de manera más eficiente para comparar una serie de aditivos con distintos cementos para determinar su compatibilidad, para de esta manera, escoger en función de este parámetro la combinación de cemento y SP más eficiente [32]. Se tiene que tomar en cuenta que este ensaye únicamente considera la influencia del cemento en el desempeño del aditivo y desprecia cualquier otro factor. Sin embargo, los datos de este estudio se pueden tomar como base para la dosificación del aditivo en las mezclas de prueba iniciales.

6.3.1.3. Diseño de mezclas de concreto

La Tabla. 17 muestra los diseños de mezclas de concreto en kg/m³ considerando los materiales secos sin agua de absorción.

Tabla. 17. Proporcionamiento de mezclas de concreto

Mezcla	Agua	SP	CPO 40R	Pumita	AG	AF
REF-AC.6	179.76	0.39	300.00	0.00	656.00	1208.51
10-AC.6	179.63	0.61	270.00	30.00	656.00	1201.14
15-AC.6	179.56	0.72	255.00	45.00	656.00	1197.46
20-AC.6	179.50	0.84	240.00	60.00	656.00	1193.77
REF-AC.5	179.43	0.95	360.00	0.00	656.00	1157.99
10-AC.5	179.31	1.14	324.00	36.00	656.00	1149.21
15-AC.5	179.25	1.24	306.00	54.00	656.00	1144.82
20-AC.5	179.02	1.64	288.00	72.00	656.00	1140.19
REF-AC.4	178.50	2.50	450.00	0.00	656.00	1081.64
10-AC.4	178.43	2.61	405.00	45.00	656.00	1070.76
15-AC.4	178.30	2.83	382.50	67.50	656.00	1065.19
20-AC.4	178.32	2.80	360.00	90.00	656.00	1059.84

6.3.2. Pruebas en estado fresco

La Tabla. 18 muestra los resultados de las pruebas en estado fresco realizadas.

Tabla. 18. Pruebas al concreto en estado fresco

Mezcla	Revenimiento (mm)	Contenido de aire (%)	Densidad (kg/m ³)	Temperatura (oC)	Tiempo de fraguado (horas)	
REF-AC.6	175	3.40	2363	26	215	335
10-AC.6	165	3.50	2336	26	224	348
15-AC.6	175	3.70	2320	27	235	364
20-AC.6	175	3.80	2309	25	240	373
REF-AC.5	150	3.10	2350	27	197	310
10-AC.5	150	3.70	2331	28	216	327
15-AC.5	180	4.20	2304	27	218	336
20-AC.5	170	3.70	2316	27	225	362
REF-AC.4	160	2.40	2371	26	207	307
10-AC.4	140	2.40	2306	27	201	305
15-AC.4	170	2.70	2352	28	217	333

20-AC.4	140	2.40	2347	28	214	333
----------------	-----	------	------	----	-----	-----

La variación en el revenimiento de ± 20 mm afectó la cantidad de SP usado para cada mezcla. Un análisis del revenimiento obtenido en función de la cantidad de SP dosificado para cada mezcla, de acuerdo a los datos de la Tabla. 17 y de la Tabla. 18, muestra que se dosificaron cantidades mayores de SP en el rango de 113, 51 y 28% para las mezclas con 20% de pumita como sustitución al cementante, que para las mezclas de referencia, lo anterior para las relaciones a/c de 0.6, 0.5 y 0.4 respectivamente. Esto indica que en función de la relación a/c, la cantidad de SP requerido para darle la consistencia adecuada a cada mezcla de concreto adicionada con pumita, disminuye en un 45 y 51% para las relaciones a/c de 0.5 y de 0.4 respectivamente. De acuerdo a lo anterior, se puede inferir que el requerimiento de aditivo para alcanzar la consistencia requerida en mezclas de concreto adicionadas con un 20% de pumita, disminuye conforme baja la relación a/c, a pesar del incremento en la cantidad de pumita en kg/m^3 , lo cual indica que el aditivo trabaja de manera más eficiente con menores relaciones a/c.

La pumita tuvo un efecto en el contenido de aire de manera más significativa en la mezcla con relación a/c de 0.6, aunque varió en las relaciones a/c de 0.5 y 0.4. La influencia del revenimiento tuvo un efecto en el contenido de aire, aunque se observó una tendencia en la disminución del contenido de aire conforme se redujo la relación a/c . La pumita incrementa ligeramente el contenido de aire en el concreto, pero no de forma significativa [34], de tal manera que este factor se puede compensar con el incremento en las propiedades mecánicas y de durabilidad como se muestra en los ensayos correspondientes, aunque una mayor cantidad de aire atrapado alrededor del acero de refuerzo, puede llevar a generar problemas por la ausencia de productos de

hidratación en esos puntos, disminuyendo el CCC para iniciar un proceso corrosivo [56].

La densidad del concreto fue disminuyendo en función de la cantidad de pumita añadida a la mezcla, aunque no de forma significativa, para cada relación a/c. Por otro lado la temperatura del concreto en estado fresco aumento relativamente, debido al aumento del contenido de cemento en el diseño de mezclas [6] [32]. Adicionalmente, las tasas de reacción puzolánica son más sensibles a la temperatura y reaccionan más lento que el CP a temperaturas menores a 15°C, pero las tasas se pueden acelerar a temperaturas mayores a 27°C, es debido a esto que esta sensibilidad a la temperatura suele ser un limitante en cuanto a los niveles de reemplazo de MCS en ambientes fríos, pero permite mayores reemplazos en ambientes calientes. Es debido a esto que se observaron variaciones leves en los tiempos de fraguado. Además los álcalis también suelen incrementar la tasa de reacción de los materiales vítreos, aunque este evento es complicado debido a la influencia negativa de los álcalis en la resistencia a compresión a largo plazo [18].

La Figura. 51 muestra un análisis gráfico de la influencia de la pumita en el tiempo de fraguado.

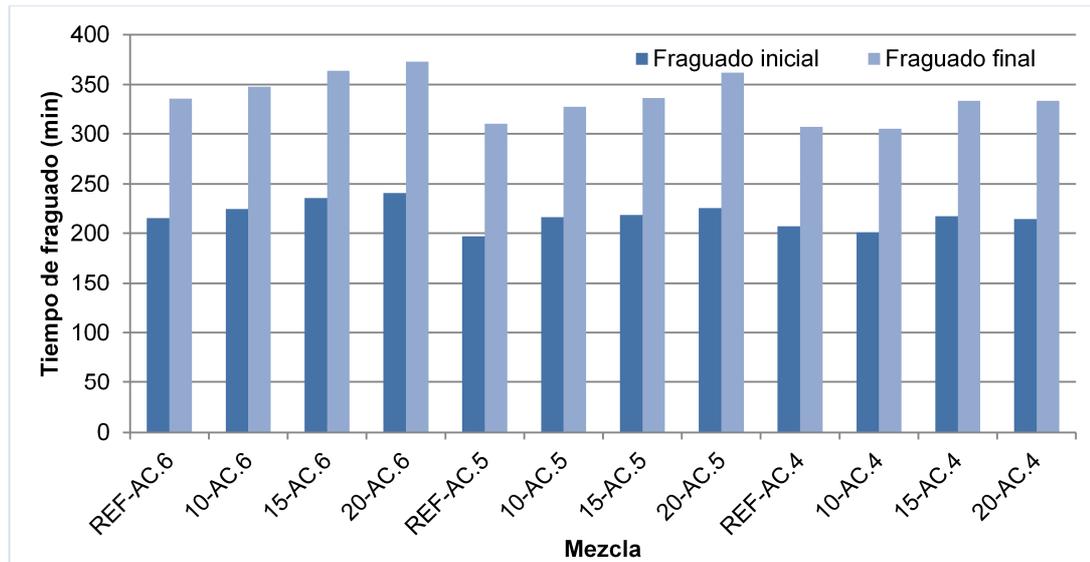


Figura. 51. Tiempos de fraguado de las mezclas de concreto

Aunque esta diferencia no parece ser significativa, se observó un incremento tanto en el tiempo de fraguado inicial como en el final conforme se introdujeron cantidades mayores de pumita al sistema, debido a la reducción de la cantidad de CP. Por otro lado, el tiempo de fraguado disminuyó conforme se redujo la relación a/c , ya que debido a que el agua se mantuvo constante en el diseño de mezclas, el contenido de cementante fue incrementando consecuentemente.

6.3.3. Resistencia a compresión

La Figura. 52 y la Figura. 53 muestran los resultados de los ensayos a compresión realizados, con edades de prueba a 28 y 180 días respectivamente.

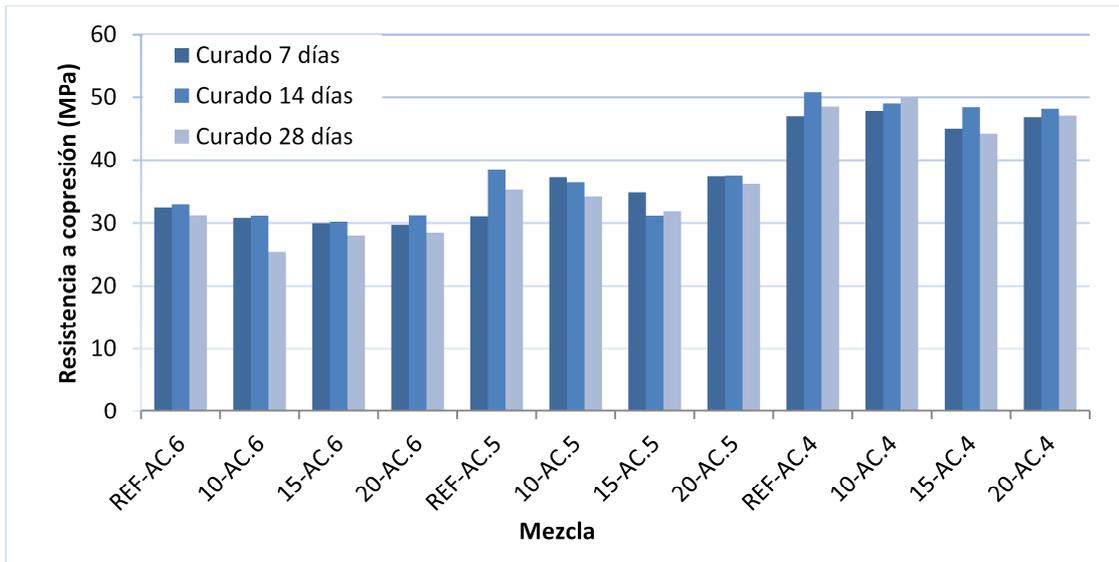


Figura. 52. Resultados de resistencia a compresión a 28 días

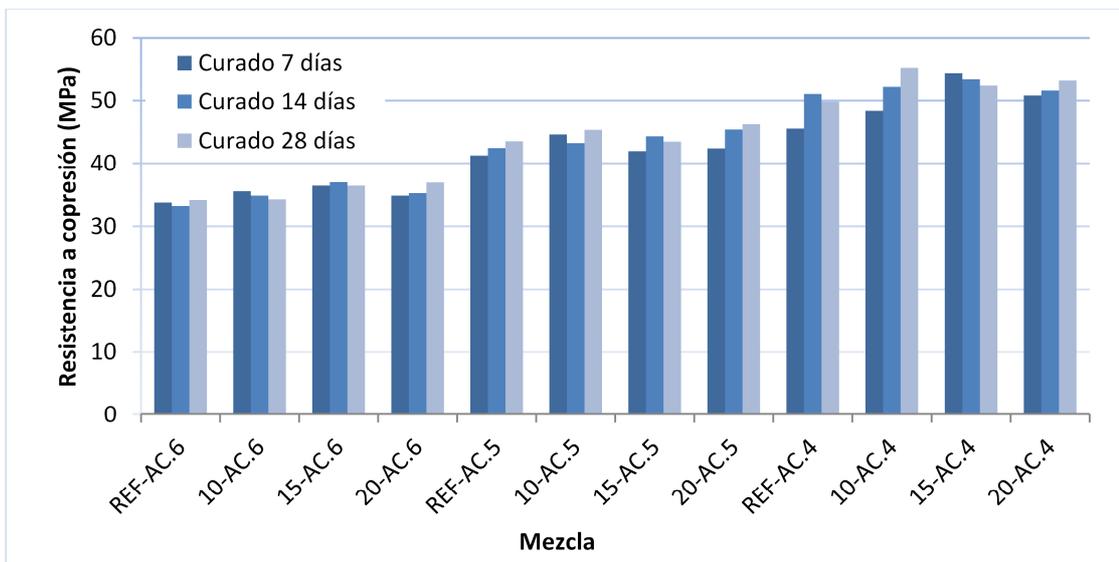


Figura. 53. Resultados de resistencia a compresión a 180 días

La influencia del tipo de curado en la resistencia a compresión no fue significativa, ya que los rangos en cuanto a los valores mostrados para los distintos tipos de curados, caen en la desviación estándar permitida de acuerdo a la normativa.

La resistencia a compresión determinada por las referencias para cada relación a/c, se vio igualada a los 28 días e incluso superada a los 180 días, por las mezclas donde se usó pumita como sustitución al cementante. Por otro lado, la variación en la resistencia

a compresión de las mezclas con distintas relaciones a/c, se observó de forma más significativa para la relación a/c de 0.4. El desarrollo de la reacción puzolánica se puede notar de forma más significativa a los 180 días, debido a la producción de mayores cantidades de productos de hidratación relacionados con esta reacción, que aportaron a la densificación de la matriz cementante [38]. Además el refinamiento de la estructura de poros del concreto, suele verse afectada con la inclusión de MCS al concreto, por lo que este factor fue determinante en los resultados mostrados anteriormente [37].

Los MCS generalmente incrementan la resistencia del concreto a largo plazo debido a la reacción puzolánica y reducen la resistencia a edades tempranas debido a la disolución del cemento. [6]. Por otro lado, el incremento en la resistencia a compresión a edades tempranas, se puede atribuir a la influencia combinada de la aceleración de la hidratación del CPO y el efecto “filler”, mediante el reemplazo de la pumita al CPO. De acuerdo a Detwiler y Mehta, debido a la finesa de algunos MCS, las partículas de estos materiales pueden trabajar inicialmente como puntos de nucleación para la formación de C-S-H y el depósito del HC. Adicionalmente, el incremento significativo en la resistencia a compresión a edades avanzadas, se debe al desarrollo de la reacción puzolánica entre la pumita y el HC para formar más C-S-H. Mientras más HC se consume para formar estos productos de hidratación, la matriz se continuará densificando, generando con esto, un aumento progresivo en la resistencia a compresión [37].

6.3.4. Pruebas de durabilidad

6.3.4.1. Resistividad eléctrica

La Figura. 54, la Figura. 55 y la Figura. 56, muestran los resultados de resistividad eléctrica de las mezclas de referencia y de las mezclas con 20% de sustitución de pumita al cementante para cada relación a/c, con los tiempos de curado correspondientes a 7 y 28 días únicamente. Los resultados de resistividad de toda la serie de mezclas para los tres tipos de curado, se encuentran en el Anexo 1.

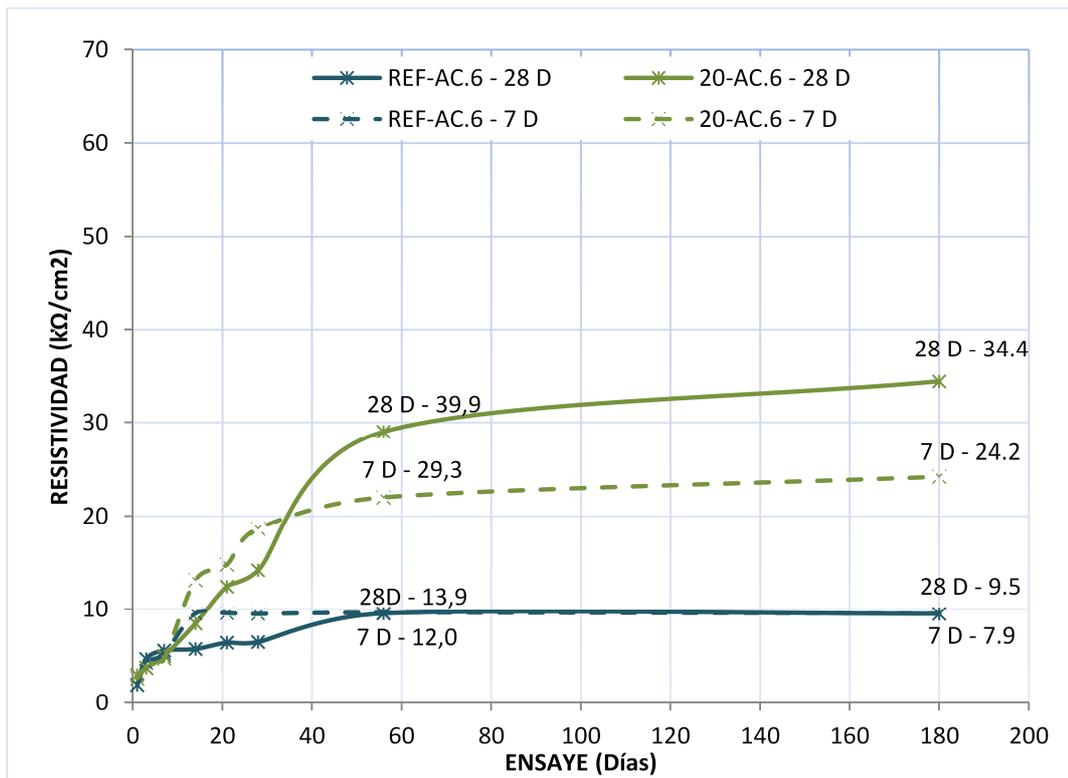


Figura. 54. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.6

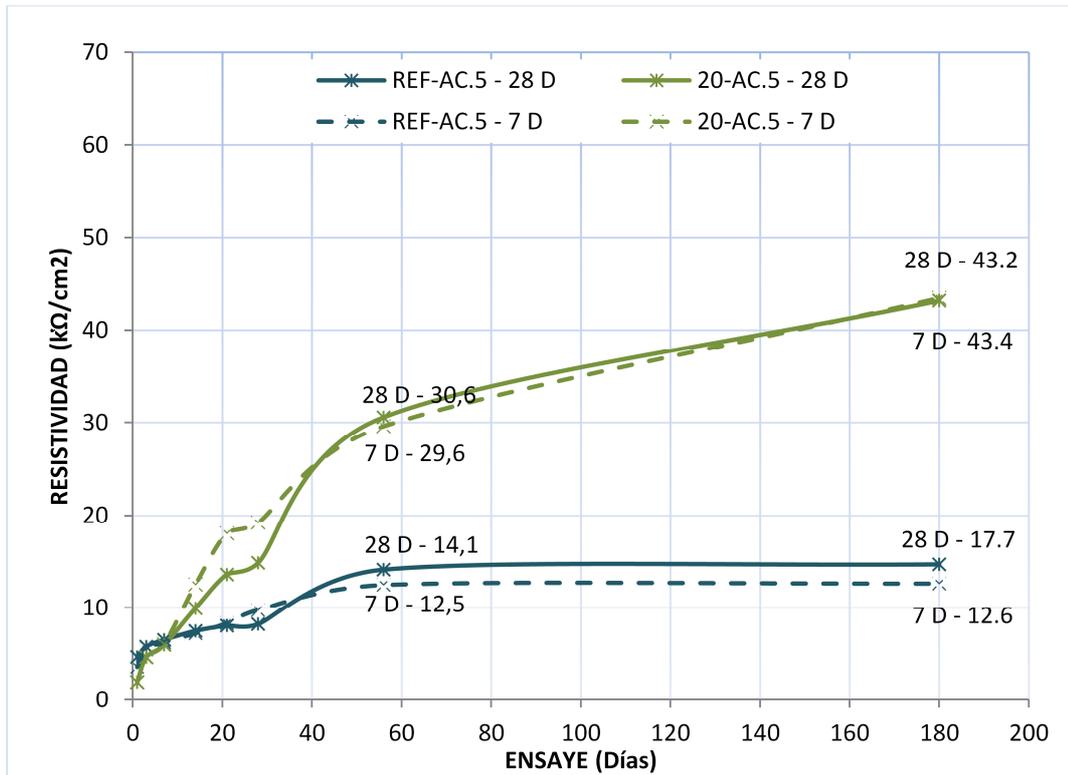


Figura. 55. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.5

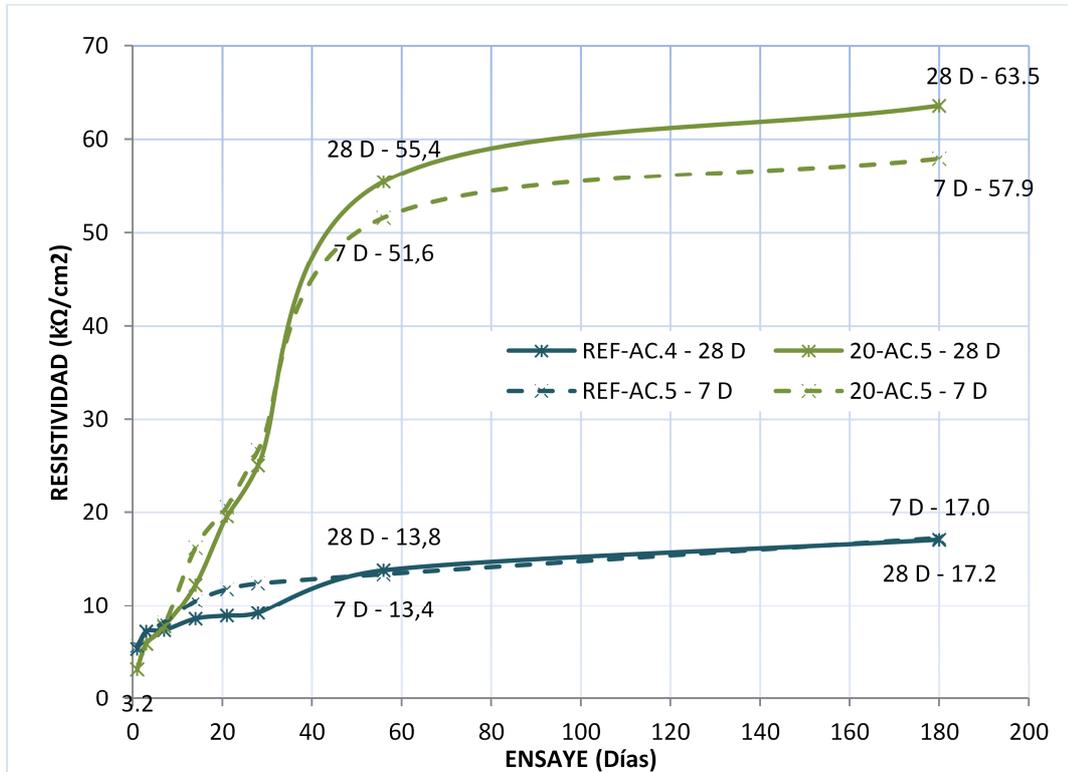


Figura. 56. Resistividad eléctrica para la relación a/c de 0.4

El incremento del contenido de MCS en un sistema, reduce la conductividad eléctrica (aumentando proporcionalmente la resistividad), la cual depende de la resistencia iónica de la solución de poros [6]. La resistividad eléctrica incrementó con respecto al incremento del tiempo de curado y al incremento de adición de pumita en función de la mezcla de referencia, debido a que disminuye la conductividad iónica de la solución de poros (los iones OH^-) y debido a la densificación del empaquetamiento de la microestructura del concreto mediante la disminución del tamaño medio de poros [74]. Las condiciones de curado pueden tener un impacto significativo en la microestructura y en la solución de poro. Los distintos tiempos de curado pueden llevar a diferencias significativas en el grado de hidratación, el cual puede afectar tanto las propiedades de la microestructura como las de la solución de poros. Las estructuras en campo son pensadas para estar entre estas condiciones de curado [75]. Sin embargo, el curado a 7 días es el más usado en la industria.

Los resultados de resistividad, no se compararon con los de resistencia a compresión, ya que uno de los factores más importantes en la resistencia a compresión, es la resistencia de la zona de transición intersticial, la cual no tiene un efecto significativo en la resistividad del concreto. Por otro lado, la composición química de la solución de poros tiene una gran influencia en la resistividad del concreto, mientras que no afecta su resistencia a compresión [66].

6.3.4.2. Coeficiente de difusión de cloruros

La Figura. 57 muestra gráficamente la relación entre el coeficiente de difusión de Cl^- y la resistividad eléctrica de las mezclas de concreto correspondientes a una edad de prueba de 28 días. En función de estos datos, se realizó un análisis gráfico en el cual

se estableció una línea de tendencia para una función de tipo logarítmica, que relaciona los datos obtenidos con un R2 de 96% (Figura. 58).

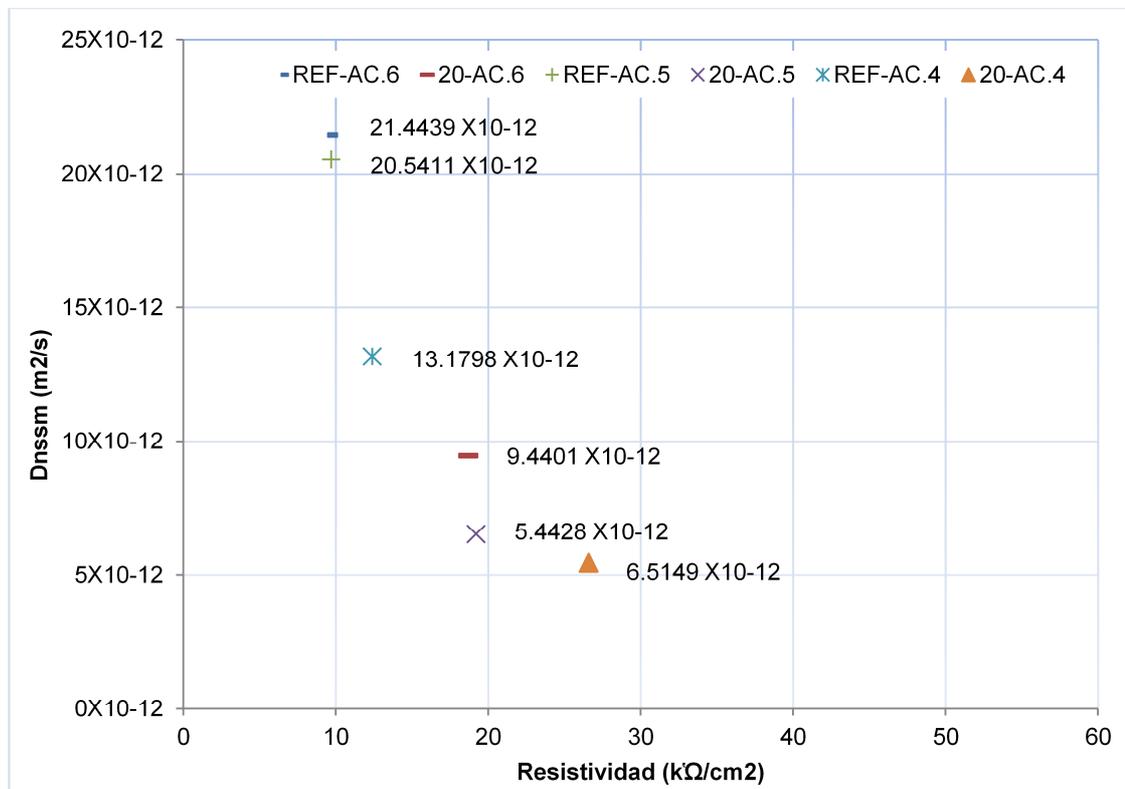


Figura. 57. Dnssm y resistividad eléctrica obtenidos a 28 días

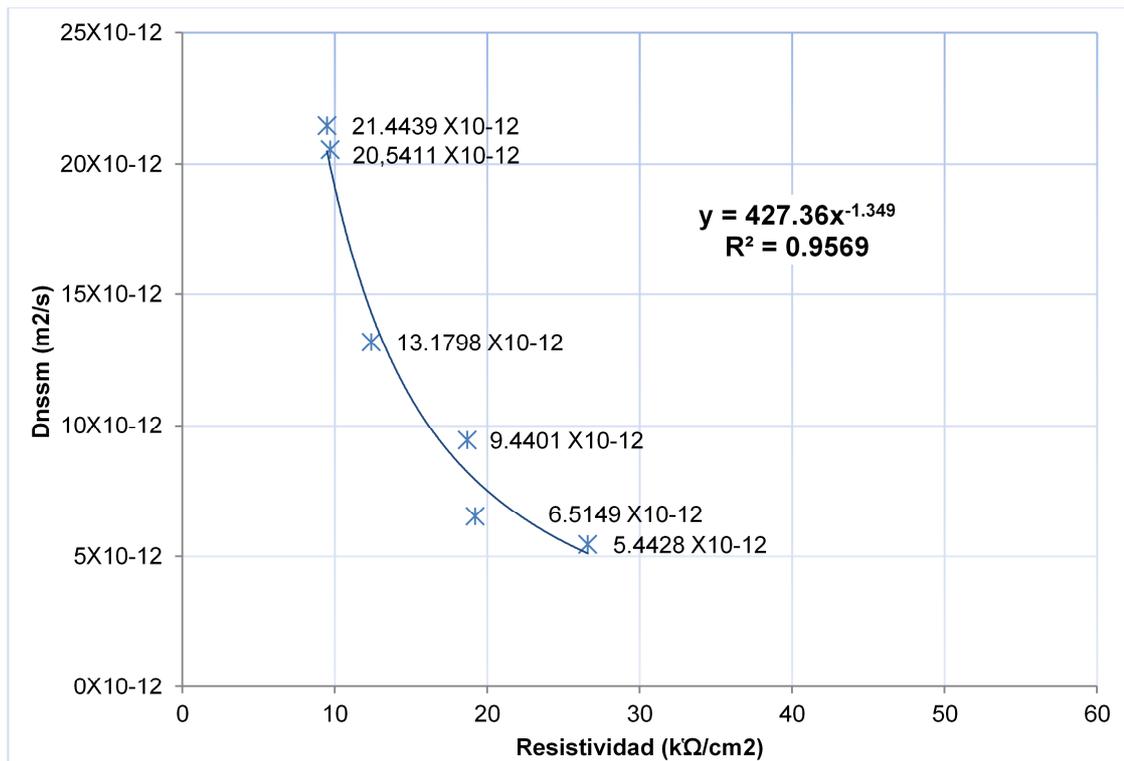


Figura. 58. Relación entre el Dnssm y la resistividad eléctrica obtenidos a 28 días

La Tabla. 19 muestra los resultados de los coeficientes de difusión de Cl⁻ obtenidos a partir de la prueba de migración iones cloro, así como los valores de resistividad eléctrica determinados para las mezclas correspondientes, a una edad de prueba de 28 días. Así mismo, muestra los coeficientes de difusión calculados a partir de la ecuación que representa la línea de tendencia presentada en la Figura. 58 con los resultados de la prueba de resistividad eléctrica a 180 días. Adicionalmente, la Figura. 59 muestra gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla. 19. Resultados del Dnssm y resistividad eléctrica a 28 días y cálculo del Dnssm para 180 días

Edad	Clave	Dnssm (m ² /s)	Resistividad (kΩ/cm)
28 D	REF-AC.6	21.4439 X10-12	9.5
	20-AC.6	9.4401 X10-12	18.7
	REF-AC.5	20.5411 X10-12	9.7
	20-AC.5	6.5149 X10-12	19.2

	REF-AC.4	13.1798 X10 ⁻¹²	12.4
	20-AC.4	5.4428 X10 ⁻¹²	26.6
Determinación del coeficiente de difusión de Cl ⁻ para una edad de 180 días, en función de la ecuación presentada en la (Figura. 58)			
180 D	REF-AC.6	20.5043 X10 ⁻¹²	9.5
	20-AC.6	5.8080 X10 ⁻¹²	24.2
	REF-AC.5	14.0086 X10 ⁻¹²	12.6
	20-AC.5	2.6413 X10 ⁻¹²	43.4
	REF-AC.4	9.2059 X10 ⁻¹²	17.2
	20-AC.4	1.7904 X10 ⁻¹²	57.9

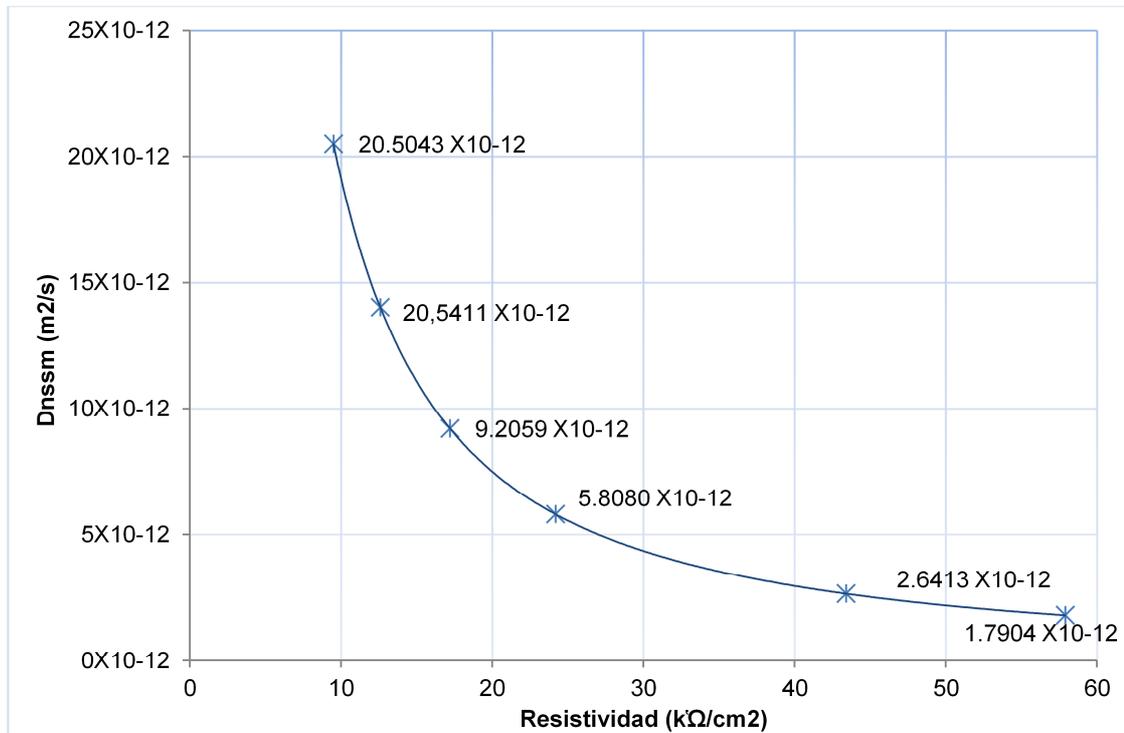


Figura. 59. Gráfico de resultados del Dnssm calculado para 180 días.

Finalmente, la Figura. 60 muestra el gráfico que contiene la relación de datos entre el coeficiente de difusión de cloruros y la resistividad eléctrica para los días de prueba de 28 y 180 días.

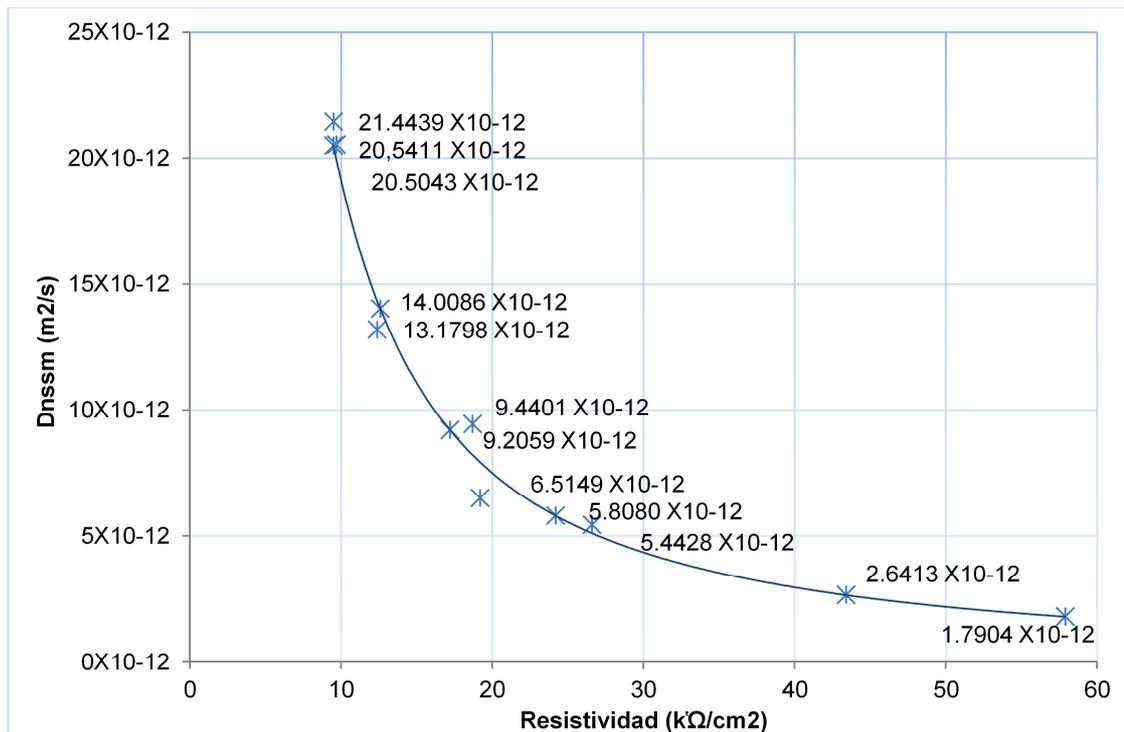


Figura. 60. Gráfico representativo de la relación entre el Dnssm y la resistividad eléctrica para edades de prueba de 28 y 180 días

El uso de la pumita generalmente disminuye la permeabilidad del sistema a los iones cloruro y continúa disminuyendo conforme se aumenta el tiempo de curado, la edad de prueba y la cantidad de pumita en el sistema. La difusión de especies iónicas en el concreto con MCS depende de la cantidad de solución acuosa en la estructura de poros. [6].

6.3.5. Modelo de vida útil

En base al coeficiente de difusión, el modelo de vida útil, muestra el tiempo en el que los iones cloruro teóricamente alcanzarán el acero de refuerzo para así iniciar un proceso corrosivo. La Figura. 61 muestra los resultados de este modelo.

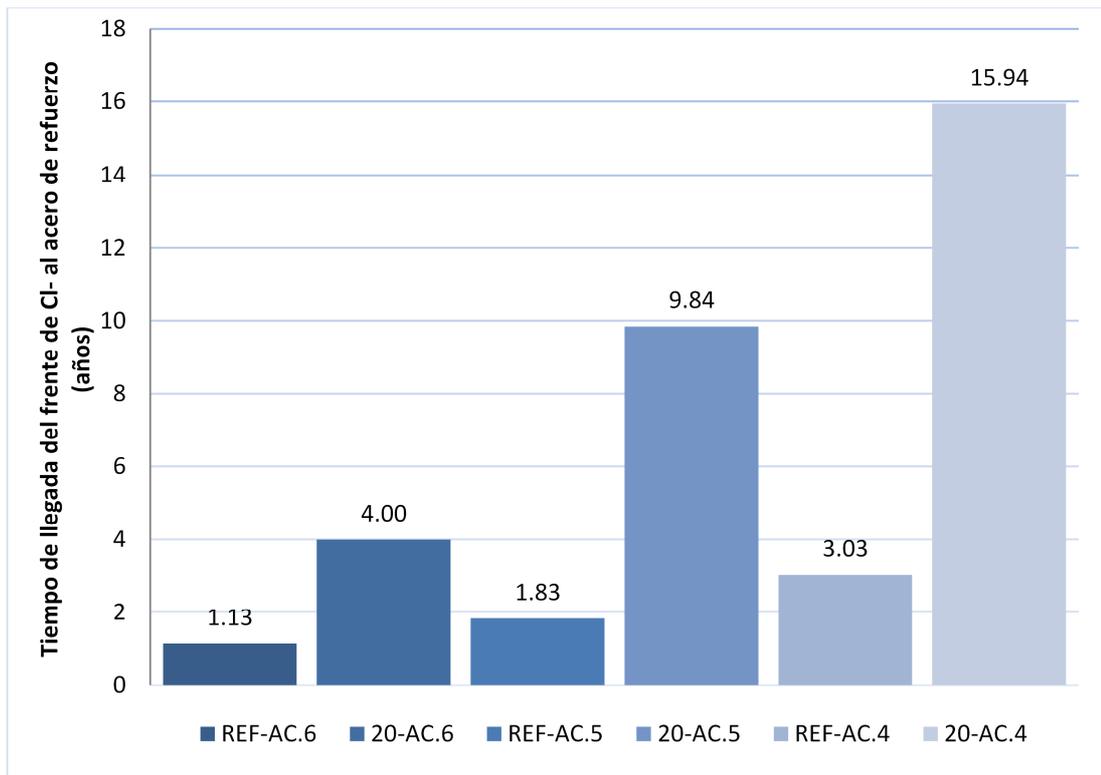


Figura. 61. Tiempo de llegada del frente de cloruros al acero de refuerzo - Dmax (180 d)

Se debe tomar en cuenta que el CCC de 0.4% del peso del cementante, es un valor sumamente bajo, ya que al reducir la relación a/c e incrementar la resistividad de los sistemas con la adición de pumita, el CCC debería disminuir considerablemente. Además, el contenido superficial de cloruros está en función de la absorción capilar de los distintos sistemas, por lo que al tomarse el valor de 1% del peso del concreto, se está sobreestimando significativamente la cantidad de cloruros disponibles para ingresar por absorción para después penetrar más a fondo por difusión.

Es evidente, debido al incremento en el contenido de cementante y a la disminución del coeficiente de difusión, que la reducción de la relación a/c no tiene un efecto tan significativo en la vida útil de un elemento, como el contenido de materiales puzolánicos, que incrementen la resistividad del sistema para retrasar el ingreso de agentes externos.

Capítulo 7

Conclusiones y recomendaciones

En función de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se generaron las siguientes conclusiones, derivadas de la hipótesis y los objetivos descritos en el Capítulo 3.

Caracterización de la pumita

1. Las técnicas de DRX y FRX son esenciales para definir el potencial de un material para ser usado como una puzolana en la producción de concreto base CP. Estas técnicas se pueden complementar con MEB para identificar la estructura de las fases que conforman el material.
2. Las fases de halita encontradas en las paredes vesiculares de la pumita en greña, indican que posiblemente, cuando este material fue extruido del volcán, cayó en el mar, ya que esa zona estuvo por debajo del nivel medio del mar en ese periodo.

Obtención de los tamaños de partícula de estudio (TPE)

3. La obtención de la finesa en polvos por el método de la malla #325, parece ser un buen método para determinar en función de la gráfica de moliendas, los tamaños de partícula que se pueden estudiar más a fondo, para elegir el TPO, en función del tiempo que se requiere para molerlo y de su desempeño en sistemas base CP.
4. La caracterización física de los materiales cementantes de estudio debe incluir la DTP por difracción de rayo láser y el área superficial por el método de adsorción de nitrógeno (BET), debido a que estos tuvieron una excelente

correlación entre ellos y con el IAR obtenido por el método volumétrico a 90 días. Este último muestra el efecto de la reacción puzolánica en el sistema, ya que no modifica el contenido de pasta ni altera la relación a/c, por lo que las variaciones en la resistencia mostradas en función de la referencia, son únicamente alteradas por el desarrollo de una mayor cantidad de productos de hidratación derivados de la reacción puzolánica.

Obtención del tamaño de partícula óptimo de proyecto (TPO).

5. Los datos más representativos que se deben tomar en cuenta para elegir el TPO son el área superficial, la DTP, el IAR por el método volumétrico o el análisis termogravimétrico a 90 días, así como la influencia de los distintos polvos en la trabajabilidad de los sistemas base CP.

Pumita en la RAS

6. La pumita con el TPO tiene un efecto bastante significativo en las expansiones originadas por la RAS de acuerdo a la AMBT tanto por su influencia en el contenido de pasta como por su capacidad de ligar los álcalis disponibles en la solución de poros. Sin embargo, la CPT es indispensable para concluir sobre el efecto de este material en la RAS, debido al alto contenido de álcalis equivalentes.

Contenido de cloro en la pumita

7. Debido a que el cloro presente en la pumita se encuentra en una fase altamente soluble, éste está distribuido teóricamente de forma homogénea en el sistema, por lo que no debe tener una influencia en la diferencia de concentraciones que promueven la difusión de iones en el concreto.

8. Al limitar el contenido de pumita hasta un 20% por su contenido de cloro, se está siendo muy precavido para evitar que estos iones inicien un proceso de despasivación del acero de refuerzo.
9. Además, al incrementar la resistividad del sistema, aunque algún ión cloro este lo suficientemente cerca el acero de refuerzo como para iniciar un proceso electroquímico, la reducción de la conductividad del sistema evitará que este proceso se manifieste rápidamente.

La pumita en las propiedades en estado fresco del concreto

10. La inclusión de la pumita al sistema aumentó el contenido de aire, tanto por su adición como por el incremento de SP requerido para darle la consistencia necesaria al concreto.
11. El tiempo de fraguado de las mezclas de pumita incrementó aunque no de manera significativa, ya que las sustituciones de pumita al CP disminuyen la temperatura y el calor de hidratación y por tanto, el fraguado inicial y final.
12. La densidad del concreto varió debido a la densidad de la pumita, aunque no de manera significativa.
13. La influencia de la pumita en las propiedades en estado fresco en general, es más significativa con mayores relaciones a/c.

La pumita en las propiedades mecánicas del concreto

14. La pumita hasta una sustitución del 20%, no tuvo un efecto en la resistencia a compresión de las referencias con distintas relaciones a/c. A los 180 días inclusive superó a las referencias, por lo que se puede concluir que en cuanto a la resistencia a compresión, este material tiene un excelente desempeño.

La pumita en la durabilidad del concreto

15. La pumita aumento la resistividad considerablemente y redujo el coeficiente de difusión y consecuentemente el tiempo en el que los iones cloruro ingresarán al sistema para atacar el acero de refuerzo. La influencia de la pumita en la durabilidad se torna más significativa conforme se reduce la relación a/c.

La reducción de la relación Ca/Si del C-S-H con MCS incrementa el ligado de álcalis pero no favorece el ligado de cloruros. Sin embargo, ya que la pumita tiene un contenido considerable de Al, la formación de la sal de Friedel es una posibilidad. Además el alto contenido de sílice obtenido mediante FRX y la curva que se puede observar por DRX, indican que gran parte de la composición de la pumita es amorfa y por tanto puede reaccionar con el HC para formar nuevos compuestos derivados de la reacción puzolánica. Por lo tanto, de acuerdo a un extenso análisis bibliográfico y al desarrollo de la metodología experimental de este trabajo, se puede inferir que el contenido de cloruros y álcalis en la pumita no tendrá un efecto deletéreo en sistemas base CP y que su alto contenido de Si y Al favorecerá al sistema en cuanto a su durabilidad, en función de la penetración de agentes externos.

Recomendaciones

1. Para evaluar un material como MCS para la producción de concreto base CP, se debe considerar su composición química y de fases, para de esta forma limitar las sustituciones de MCS al cementante.
2. Se debe considerar que si el material debe ser procesado (triturado y/o molido), se debe hacer una gráfica de procesamiento vs finesa de los polvos para que se identifique el cambio más representativo en la pendiente para de esta forma escoger los TPE. Tras caracterizar físicamente estos polvos, es vital efectuar

pruebas para definir la variación de la capacidad puzolánica del material en función de su tamaño de partícula, para posteriormente, en función de este y otros parámetros descritos en este trabajo, escoger el TPO, en función de su eficiencia

3. Posteriormente, lo más adecuado es diseñar una mezcla de concreto convencional con un alta relación a/c , y otras dos mezclas para condiciones de exposición cada vez más severas, donde se varíe la sustitución de MCS en valores de entre 15 y 20% (0, 15, 30, 45, 60%) para que los resultados sean más significativos.
4. La resistividad del sistema con una relación a/c de 0.6 y 20% de pumita fue muy similar a la del sistema de referencia con una relación a/c de 0.4. Sin embargo, en cuanto al diseño por durabilidad, no se considera que se pudiese usar una relación a/c de 0.6 con MCS, ya que no se especifica la resistividad que pueda tener el sistema. Por lo tanto se sugiere que se incluya de manera sistemática un método para medir la resistividad superficial (principio de Wenner), donde se regule el valor requerido para que un sistema trabaje bajo ciertas condiciones de exposición.
5. Es necesario evaluar la relación entre la resistividad eléctrica y el coeficiente de difusión para sistemas binarios base CP y MCS, ya que variando las relaciones a/c y modificando las sustituciones del MCS al CP, se puede obtener un gráfico representativo con el cual se pueda estimar el coeficiente de difusión de cualquier mezcla con un MCS dado, en base a su resistividad. Además, diseñando mezclas con rangos de resistividad de 10, 50 y 100 kohm-cm, se puede llegar a predecir el coeficiente de difusión de mezclas de concreto convencional hasta mezclas de concreto de alto desempeño, para una mezcla granular y una mezcla de cementantes dada. En función de esto, se pudiese

diseñar la mezcla en función de la resistividad requerida para una condición de exposición dada.

Trabajo futuro

Evaluar la influencia de la pumita para la producción de distintos sistemas compuestos, ya sea como agregado, como MCS y una combinación de ambos, para producir desde concretos convencionales hasta concretos de ultra alto desempeño.

Bibliografía

1. Aitcin P.C. (2008). Binders for durable and sustainable concrete. Modern concrete technology series. Edited by Taylor & Francis. New York. USA.
2. Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto (IMCYC). Proceso de fabricación del cemento Modulo 1.
3. Hossain KMA (2005). Volcanic ash and pumice as cement additives: Pozzolanic, alkali-silica reaction and autoclave expansion characteristics. *Cement and Concrete Research*; 35: 1141-1144.
4. Mehta P.K. (2007). Sustainability of the concrete industry-critical issues. Concrete summit on sustainable development. Washington DC. Strategic Development Council. American Concrete Institute. Farmington Hills. IL.
5. M. Schneider et al (2001). Sustainable cement production, present and future, *Cement & Concrete Research*; 41: 642–650.
6. M. Juenger (2015). Recent Advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete; 78: 71-80.
7. R.D. Hooton et al (2014). Design for durability: the key to improving concrete sustainability, *Construction and Building Materials*; 67: 422–430.
8. Mehta PK (2006). *Concrete: microstructure properties and materials*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc. 659.
9. Kelestemur et al (2010). Corrosion behavior of reinforcing steel embedded in concrete produced with finely ground pumice and silica fume. *Construction and Building Materials*; 24: 1898-1905.
10. Shehata et al (2006). Alkali release characteristics of blended cements. *Cement and Concrete Research*; 36: 1166-1175.

11. G. C. Presley (2006). Pumice, pumicite, and volcanic cinder. *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 743-753D.
12. L. Gunduz (2008). The effects of pumice aggregate/cement ratios on the low-strength concrete properties. *Construction and Building Materials*; 22: 721-728.
13. Hossain KMA (2011). Lightweight concrete incorporating pumice based blended cement and aggregate: Mechanical and durability characteristics. *Construction and Building Materials*; 25: 1186-1195.
14. U.S. Geological Survey (2015). Mineral commodity summaries 2015. Pumice and pumicite; 124-125.
15. ACI Committee 232.1R-12 (2012). Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete.
16. ACI 116R (2005). Cement and Concrete Terminology.
17. Ramírez de Alba H. et al (2010). Materiales Cementantes y Concretos en las antiguas Culturas Americanas. *Redalyc. Ingeniería. Volumen 14*: 67-74.
18. Scrivener et al (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*; 41: 651-665.
19. Pane et al (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*; 35: 1155-1164.
20. Mirzahosseini et al (2015). Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). *Cement & Concrete Composites*; 56: 95-105.
21. B. Lothenbach, et al (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*; 41: 1244-1256.
22. Bhatti, J. I. et al (1986). Estimation of Calcium Hydroxide in OPC, OPC/PFA and OPC/PFA/Polymer Modified Systems. *Thermochimica Acta*; 106: 115–123.

23. Taehwan Kim et al (2012). Effects of Sample Preparation and Interpretation of Thermogravimetric Curves on Calcium Hydroxide in Hydrated Pastes and Mortars. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No. 2290, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., pp. 10–18.
24. Barneyback, R. S. (1983). Alkali-Silica Reaction in Portland Cement Concrete. PhD dissertation. Purdue University, West Lafayette, Ind.
25. Tironi et al (2013). Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. Cement & Concrete Composites; 37: 319-327.
26. D. P. Bentz et al (2011). Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing versus testing based on Constant Volumetric Proportions, Journal of ASTM International, Vol. 9, No. 1.
27. E.C. Arvaniti. (2014) Physical characterization methods for supplementary cementitious materials, Materials and Structures.
28. Ghiasvand E. et al (2014). Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement. Construction and Building Materials; 53: 547-554.
29. G. Quercia (2013). Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. Cement & Concrete Composites; 44: 77-92.
30. I.G. Richardson (1993). The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrates (C–S–H) gel in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research; 23: 131-138.
31. S. Seraj, M. Juenger et al (2014). Evaluating the Performance of alternative Supplementary Cementing Material in Concrete. Center for Transportation Research. The University of Texas at Austin.

32. A. Duran-Herrera et al (2011). Evaluation of sustainable high-volume fly ash concretes. *Cement and Concrete Composites*; 33: 39-45.
33. Hossain KMA (2003). Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cement and Concrete Research*; 33: 1601-1605.
34. Hossain KMA (2004). Properties of volcanic pumice based cement and lightweight concrete. *Cement and Concrete Research*; 34: 283-291.
35. Hossain KMA (2008). Pumice based blended cement concretes exposed to marine environment: Effects of mix composition and curing conditions. *Cement and Concrete Composites*; 30: 97-105.
36. H. Toutanji et al (2004). Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete. *Cement and Concrete Research*; 34: 311-319.
37. Johari et al (2011). Influence of supplementary cementitious materials on engineering properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials*; 25: 2639-2648.
38. Elahi et al (2010). Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*; 24: 292-299.
39. R. Doug Hooton et al (2010). Concrete durability and sustainability as influenced by resistance to fluid ingress and selection of cementitious materials, *Proceedings, Concrete Under Severe Environments, CONSEC'10, Merida, Mexico, June 6-9, 2010*, pp.99-114.
40. S.-U. Hong, (1999). Alkali binding in cement pastes: Part I. The C–S–H phase. *Cement and Concrete Research*; 29: 1893–1903.
41. F.P. Glasser (1985). The alkali binding potential of OPC and blended cements, II *Cemento*; 82: 85–94.

42. J. Duchesne y M.A. Bérubé (1994). Available alkalis from supplementary Cementing Materials. *ACI Materials Journal*, V.91, No. 3.
43. Shehata M.H. et al (2010). The role of Alkali content of Portland cement on the expansion of concrete prisms containing reactive aggregates and supplementary cementing materials. *Cement and Concrete Research*; 40: 569-574.
44. Xiaoqiang Hou et al (2004). Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite. *Cement and Concrete Research*; 34: 1683-1696.
45. M. Thomas (2001). The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete, *Calcium Hydroxide in Concrete, Mater. Sci. Concr.*, 225– 236 (special issue).
46. Ponce J.M. et al (2006). Different Manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*; 36: 1148-1156.
47. Multon et al (2010). Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansión. *Cement and Concrete Research*; 40: 508-516.
48. Mladenovic A. et al (2004). Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates. *Cement and Concrete Research*; 34: 1809-1816.
49. Chatterji S. (2005). Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates. *Cement and Concrete Composites*; 27: 788-795.
50. H. Wang, J.E. Gillott, Mechanism of alkali– silica reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cem Concr Res* 21 (1991) 647– 654.
51. Thomas M. et al (2011). The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. *Cement and Concrete Research*; 41: 1224-1231.
52. Karla Kruse, M. Juenger et al (2013). *Characterizing Fly Ash*. Center for Transportation Research. The University of Texas at Austin.

53. Thomas M. et al (2006). Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali–silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*; 36: 1842-1856.
54. Anile Ossorio et al (2014). Predicción de la vida útil de estructuras de hormigón armado mediante la utilización de un modelo de difusión de cloruro. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* No 72.
55. Hussain et al (1996). Chloride threshold for corrosión of reinforcement in concrete. *ACI Materials Journal*; 6: 534–538.
56. Ki Yong Ann et al (2007). Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*; 49: 4113-4133.
57. Al-Saleh et al (2015). Analysis of total chloride content in concrete. *Case Studies in Construction Materials*; 3: 78-82.
58. G.K. Glass (2000). The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, *Corrosion Science*; 42: 2013–2021
59. M.D.A. Thomas et al (2012). The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*; 42: 1-7.
60. P.K. Mehta (1977). Effect of cement composition on corrosion of reinforcing steel in concrete. *ASTM*; 629: 12–19.
61. Mc Carter WJ et al (1995). Properties of concrete in the cover zone: developments in monitoring techniques. *Magazine of Concrete Research*; 47(172): 243–251.
62. Qiang Yuan et al (2009). Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review. *Construction and Building Materials*; 23: 1-13.

63. Y. Bu et al (2013). Chloride Ingress in Concrete in Different NaCl Concentrations: Comparing Fick's Second Law & Nernst–Planck Approaches. 33rd Cement and Concrete Science Conference. 2-3 September 2013. University of Portsmouth.
64. Tang Luping et al (1992). Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field. ACI Materials Journal. Technical Paper. Title no. 89-M6.
65. Draft International Standard ISO/DIS 1920-11 (2012). Testing of concrete, Part 11. Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion. International Organization for Standardization.
66. Ramezani-pour et al (2011). Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid chloride penetration and compressive strength. *Construction and Building Materials*; 25: 2472-2479.
67. Thomas, M.D.A. (1999). Modelling Chloride Diffusion in Concrete: Effect of Flyash and Slag, *Cement and Concrete Research*, 29: 487-496.
68. Ueli Angst et al (2009). Critical chloride content in reinforced concrete – A review. *Cement and Concrete Research*; 39: 1122-1138.
69. Jens M. Frederiksen (2000). Chloride threshold values for service life design. Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. París, September 2000. RILEM Publications SARL; pp. 397-414.
70. Spragg et al (2013). Electrical Testing of Cement-Based Materials: Role of Testing Techniques, Sample Conditioning, and Accelerated Curing. Publication FHWA/IN/JTRP-2013/28. Joint Transportation Research Program, Indiana Department of Transportation and Purdue University, West Lafayette, Indiana.

71. Hunkeler F. (1996). The resistivity of pore water solution – a decisive parameter of rebar corrosion and repair methods. *Construction and Building Materials*; 10: 381–389.
72. Polder RB (2001). Test methods for on site measurement of resistivity of concrete – a RILEM TC-154 technical recommendation. *Construction and Building Materials*; 15: 125–31.
73. Whiting D (1981). Rapid measurement of the chloride permeability of concrete. *Public Roads*; 45(3): 101–12.
74. Gastaldini et al (2009). Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study. *Construction and Building Materials*; 23: 3411-3419.
75. Weiss, J. (2012). Using a Saturation Function to Interpret the Electrical Properties of Partially Saturated Concrete. *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*; 25(8): 1097–1106.
76. ASTM C150M-09 (2009). Standard Specification for Portland Cement, ASTM International, West Conshohocken, PA.
77. NMX-C-414-ONNCCE-1999 (1999) “Industria de la construcción – cementos hidráulicos – especiaciones y métodos de prueba”
78. ASTM C618-08a (2008). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA
79. NMX-C-111-ONNCCE-2004 (2004) “Industria de la construcción – agregados para concreto hidráulico – especiaciones y métodos de prueba”
80. ASTM C494M-10 (2010). Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA

81. ASTM C188-09 (2009). Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement. ASTM International, West Conshohocken, PA
82. ASTM C311-07 (2007). Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
83. ASTM C128-07a (2007). Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate. ASTM International, West Conshohocken, PA.
84. ASTM C127-07 (2007). Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate. ASTM International, West Conshohocken, PA.
85. ASTM C33M-08 (2008). Standard Specification for Concrete Aggregates. ASTM International, West Conshohocken, PA.
86. ASTM C430-0. (2008). Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by the 45- μm (No. 325) Sieve. ASTM International, West Conshohocken, PA.
87. ASTM C535-09. (2009). Standard Test Method for Resistance to Degradation of Large-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine. ASTM International, West Conshohocken, PA.
88. ACI 318-14 (2014). Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary. ACI committee 318.
89. ASTM C1152M-04 (2012). Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
90. ASTM C1218M-99 (1999). Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
91. ACI 222R-01 (2010). Protection of metals in Concrete Against Corrosion. ACI Committee 222.

92. M. Thomas (2004). Use of blended cements to control expansion of concrete due to alkali-silica reaction, Proc. 8th CANMET/ACI Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Papers, Las Vegas, pp. 591-607.
93. ASTM C1567-08 (2008). Standard Test Method for Determining the Potential Alkali-Silica Reactivity of Combinations of Cementitious Materials and Aggregate (Accelerated Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, PA.
94. ASTM C1260-94 (1994). Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, PA.
95. Folliard et al (2006). Preventing ASR/DEF in New Concrete: Final Report. Center for Transportation Research. The University of Texas at Austin.
96. ASTM C1293-08b (2008). Standard Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction. ASTM International, West Conshohocken, PA.
97. Zhang et al (2011). Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*; 41: 1024-1036.
98. B.K. Marsh, (1998). Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*; 18: 301-310.
99. H.G. Midgley, The determination of calcium hydroxide in set portland cements, *Cem. Concr. Res.* 9 (1) (1979) 77-82.
100. Monteagudo et al (2014). The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. *Thermochimica Acta*; 592: 37-51.
101. ASTM C29M-09 (2009). Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate. ASTM International, West Conshohocken, PA.

102. ASTM C939M-02. (2002). Standard Test Method for Flow of Grout for Replaced-Aggregate Concrete (Flow Cone Method). ASTM International, West Conshohocken, PA.
103. ASTM C143M-10 (2010). Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
104. ASTM C138M-09 (2009). Standard Test Method for Density (Unit Weight), Yield, and Air Content (Gravimetric) of Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
105. ASTM C231M-09b (2009). Standard Test Method for Air Content of Freshly Mixed Concrete by the Pressure Method. ASTM International, West Conshohocken, PA.
106. ASTM C1064M-08 (2008). Standard Test Method for Temperature of Freshly Mixed Hydraulic-Cement Concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA.
107. ASTM C403M-08 (2008). Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance. ASTM International, West Conshohocken, PA.
108. ASTM C31M-09 (2009). Standard Test Method for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field. ASTM International, West Conshohocken, PA.
109. AASHTO Designation: TP 95-11 (2011). Standard Method of Test for Surface Resistivity Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
110. NORDTEST NT Build 492 (2011). Chloride Migration Coefficient From Non-Steady-State Migration Experiments. NORDTEST ISSN 0283-7153. P.O. Box 116. FIN-02151 ESPOO. Proj. 1388.98.
111. ISO/DIS 1920-11 (2011). Testing of concrete Part 11. Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion. International Organization for Standardization. ISO/TC 71/SC 1

112. Life-365 Consortium III (2014). Life-365 Service Life Prediction Model and Computer Program for Predicting the Service Life and Life-Cycle Cost of Reinforced Concrete Exposed to Chlorides. Version 2.2.1.
113. M. Adjoudj (2014). Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer. *Construction & Building Materials*; 70: 549–559.