

SOLUBILIDAD Y REACTIVIDAD QUIMICA DEL AZUFRE PRESENTE EN LAS CENIZAS VOLANTES, EN PASTAS DE CEMENTO

POR: EDUARDO IGNACIO VEGA MALDONADO

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad del
Desarrollo para optar al título de Magister en Ciencias de la Ingeniería

PROFESOR GUÍA:

Sr. JAVIER CASTRO SEPÚLVEDA

Marzo 2019

SANTIAGO

© Se autoriza la reproducción de esta obra en modalidad acceso abierto para fines académicos o de investigación, siempre que se incluya la referencia bibliográfica.

A mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se desarrolló en el marco del Proyector Fondecyt Regular 11160804, “Uso de cenizas volantes con alto contenido de sulfatos en el hormigón” liderado por el profesor Javier Castro. El financiamiento de este proyecto hizo posible la realización de esta tesis.

Ante todo, quisiera agradecer en forma especial a mi familia por el apoyo incondicional y paciencia que tuvieron para que yo pudiera lograr la formación personal y profesional que hoy en día tengo.

De igual forma reconocer la atención de los profesores que formaron parte de la comisión examinadora, señores Gabriel Candia, Álvaro González, Franco Zunino, Álvaro Paul y a mi profesor guía Javier Castro. Incluir al profesor Cesar Pailacheo por sus importantes aportes y comentarios durante el desarrollo de este trabajo.

También agradezco a la empresa de Cementos BSA y AES Gener por el suministro de materiales que requería la investigación. Por último, a mis compañeros del laboratorio de Obras Civiles de la Universidad del Desarrollo por estar atento a cualquier necesidad durante el proceso de investigación.

INDICE

RESUMEN.....	VI
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2 HIPÓTESIS	4
1.3 OBJETIVOS	5
1.4 ALCANCES	6
1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS	7
2. PRESENCIA DE AZUFRE EN MATRIZ CEMENTICIA DEL HORMIGÓN.....	8
2.1 DESCRIPCIÓN DE SULFATOS Y SULFITOS	9
2.1.1 <i>Sulfatos como compuesto químico</i>	9
2.1.2 <i>Sulfitos como compuesto químico</i>	11
2.1.3 <i>Diferencias entre Sulfatos y Sulfitos</i>	14
2.2 ELABORACIÓN Y COMPOSICIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	16
2.2.1 <i>Proceso de Fabricación del Cemento</i>	19
2.2.2 <i>Hidratación del Cemento</i>	24
2.3 PROBLEMAS DE DURABILIDAD EN EL HORMIGÓN RELACIONADO A SULFATOS.....	32
2.3.1 <i>Ataque Interno de Sulfatos</i>	36
2.3.2 <i>Ataque Externo de Sulfatos</i>	42
2.3.3 <i>Cómo evitar ataques de sulfatos en el hormigón</i>	50
3. ANTECEDENTES SOBRE CENIZAS VOLANTES	51
3.1 CONSIDERACIONES GENERALES DE CENIZAS VOLANTES	51
3.2 CENIZAS VOLANTES COMO MATERIAL CEMENTICIO SUPLEMENTARIO EN EL HORMIGÓN	53
3.2.1 <i>Propiedades químicas de las cenizas volantes en el Hormigón</i>	53
3.2.2 <i>Propiedades físicas de las cenizas volantes y mecánicas del hormigón con cenizas volantes</i>	56
3.2.3 <i>Efecto en la durabilidad del hormigón al utilizar Cenizas Volantes</i>	57
3.3 CENIZAS VOLANTES EN CHILE	59
3.3.1 <i>Antecedentes generales de cenizas volantes de Chile</i>	59
3.3.2 <i>Obtención de cenizas volantes en termoeléctricas chilenas</i>	59
3.3.3 <i>Normativas relacionada a las Cenizas Volantes para su uso en el cemento</i>	65
4. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR SOLUBILIDAD Y REACTIVIDAD DEL OXIDO DE AZUFRE DE LAS CENIZAS VOLANTES EN PASTAS DE CEMENTO	70
4.1 INTRODUCCIÓN	70
4.2 MATERIALES A UTILIZAR.....	71
4.2.1 <i>Cemento Portland</i>	71
4.2.2 <i>Cenizas Volantes</i>	73
4.2.3 <i>Agua Milli-q y agua des-ionizada</i>	76
4.2.4 <i>Sales de Sulfato y Sulfito</i>	77
4.3 DESCRIPCIÓN DE ENSAYOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	78
4.3.1 <i>Ensayo de Fluorescencia de rayos X</i>	78
4.3.2 <i>Determinación del peso específico</i>	80

4.3.3	<i>Determinación del tiempo de fraguado de las cenizas volantes en pastas de cemento</i>	81
4.4	DESCRIPCIÓN DE TÉCNICA DEL CROMATÓGRAFO IÓNICO	83
4.4.1	<i>Aplicación de la Cromatografía Iónica</i>	83
4.4.2	<i>Proceso de Calibración del Cromatógrafo Iónico</i>	86
4.4.3	<i>Presentación y análisis de resultados de variabilidad del Cromatógrafo iónico</i>	92
4.5	ETAPA 1: ESTUDIO DE SOLUBILIDAD DE SULFITO	93
4.6	ETAPA 2: ESTUDIO DE SOLUBILIDAD DE SULFATOS EN PASTAS DE CEMENTO	97
4.7	ETAPA 3: ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE SULFITOS PRESENTES EN CENIZAS VOLANTES EN PASTAS DE CEMENTOS	100
5.	PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	104
5.1	ETAPA 1: ESTUDIO DE SOLUBILIDAD DE SULFITO	104
5.1.1	<i>Dilución de Sulfito de Calcio en Agua Pura</i>	104
5.1.2	<i>Dilución de Sulfito de Calcio en Agua saturada con Yeso</i>	114
5.1.3	<i>Conclusiones Etapa 1</i>	119
5.2	ETAPA 2: ESTUDIO DE SOLUBILIDAD DE SULFATOS EN PASTAS DE CEMENTO	120
5.2.1	<i>Pastas de cementos con agua potable</i>	120
5.2.2	<i>Pastas de cementos con agua des-ionizada</i>	122
5.2.3	<i>Conclusiones Etapa 2</i>	123
5.3	ETAPA 3: ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE SULFITOS PRESENTES EN CENIZAS VOLANTES EN PASTAS DE CEMENTO	124
5.3.1	<i>Disolución de cenizas volantes en agua pura y saturada en sulfatos</i>	124
5.3.2	<i>Disolución de cenizas volantes en Pastas de Cemento</i>	130
5.3.3	<i>Conclusiones Etapa 3</i>	142
6.	CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES	144
6.1	EFFECTO DE SOLUBILIDAD DE SULFITO EN DISTINTAS SOLUCIONES	144
6.2	REACTIVIDAD DE SULFITOS DE CENIZAS VOLANTES EN PASTAS DE CEMENTOS	145
6.3	RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES	148
	REFERENCIAS	149

RESUMEN

La producción de cemento genera una alta liberación de CO₂ al ambiente, un kg de CO₂ por cada kg de cemento (Neville, 2011; Hasanbeigi et al., 2012) . Es por esto y por su gran utilización, que la industria del hormigón es responsable cerca del 7% de emisiones de CO₂ en el planeta que contribuyen al efecto invernadero (Mehta & Monteiro, 2005).

Las cenizas volantes (FA), desechos generados tras la combustión del carbón mineral en el proceso de producción de energía en centrales termoeléctricas, pueden ser utilizadas para fabricar hormigón, disminuyendo así la necesidad de utilizar cemento, lo que trae como consecuencia mitigar las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En Chile la mayoría de las cenizas volantes no están siendo utilizadas, por su alto contenido de trióxido de azufre, el cuál supera el límite máximo de 5% según la norma ASTM C618. Esta restricción se debe a que el azufre puede reaccionar químicamente con algunos elementos presentes en el hormigón generando problemas de durabilidad en las estructuras y también puede producir alteraciones en el proceso de fraguado. Sin embargo, la reactividad del azufre depende de la forma y del compuesto en el que se encuentren; lo cual la norma no toma en consideración. Es por eso que es necesario estudiar la reactividad del azufre presente en las FA cuando se mezclan con cemento para fabricar hormigón.

Esta tesis aborda las condiciones iniciales de un proceso de investigación de tres años, con el fin de determinar la factibilidad del uso de las FA con alto contenido de azufre en el hormigón. Específicamente este documento se enfoca en la caracterización de las cenizas volantes y la reactividad del contenido del azufre de las cenizas en pastas de cementos, desde el mezclado, hasta su fraguado inicial. La metodología incluyó el análisis de concentración de iones sulfatos

utilizando cromatografía iónica, y la respuesta en tiempos de fraguado por el ensayo Vicat.

Los resultados experimentales indicaron que la forma del azufre presente en las cenizas volantes es prácticamente no reactiva y tampoco es soluble en la solución de poros. Lo que indica que las cenizas volantes no alteran la composición química de la pasta de cemento en tiempos iniciales y además se percibió que las cenizas volantes retardan solo el comienzo del fraguado, posterior a esto el proceso se desarrolla con normalidad.

Se espera en las siguientes investigaciones, realizar ensayos de durabilidad para conocer el comportamiento de probetas de hormigón que contengan cenizas volantes como MCS, en un periodo largo de tiempo y así poder recomendar el uso de este material.

1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes generales

La industria del hormigón busca ser cada vez más sustentable debido a la gran cantidad de emisiones de CO₂ que produce, esto se debe específicamente a la producción de cemento y a su masivo uso. Por cada tonelada de cemento producido, se libera a la atmósfera una tonelada de CO₂ (Neville, 2011; Hasanbeigi et al., 2012), además se estima que la producción mundial de cemento sería de 4.2 mil millones de toneladas anuales (USGS, 2017; Schneider, Romer et al., 2011); lo que la hace responsable del 7% de las emisiones de CO₂ en el planeta (Mehta & Monteiro, 2005). La producción de hormigón superaría los 25 mil millones de toneladas anuales (WBCSD, 2009). Es así como la producción masiva de cemento y hormigón, trae consigo efectos colaterales, que perjudica directamente al planeta; estos se relacionan con el suelo, aire y agua (Martinez, 2011).

Para mitigar el impacto medio ambiental, se busca reducir el contenido de fabricación de clinker del cemento, reemplazándolo por materiales cementicios suplementarios (MCS) (Jain, 2011; Lothenbach et al., 2010), Ellos se definen como materiales inorgánicos que contribuyen en las propiedades de una mezcla cementicia, como la trabajabilidad, resistencia, permeabilidad, etc (ASTM C125, 2013). Estos pueden ser naturales, como la puzolana; o artificiales, dando uso a residuos de otras industrias, como la escoria de alto horno y las cenizas volantes (Hanehara et al., 2001; Pan, 2012). Este último material es el que se utilizará en esta investigación, y será estudiado en pastas de cemento para su posible uso. Las cenizas volantes (FA), en inglés Fly Ash, se definen como residuos sólidos, obtenidos por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos

que acompañan a los gases de combustión de las centrales termoeléctricas (Ahmaruzzaman, 2009).

En Chile, la energía generada en plantas termoeléctricas a base de carbón representa aproximadamente un 21% de la matriz energética no renovable (Ministerio de Energía, 2016). Según el sistema eléctrico nacional (SEN, 2017), a diciembre de 2017, Chile cuenta con una capacidad instalada de 22,369 MW. El 46% de la capacidad corresponde a fuentes renovables (30% hidráulica, 8% solar, 6% eólico, 2% biomasa y 0.2% geotérmica), mientras que el 54% corresponde a fuentes no renovables o térmicas, de las cuales el 21% corresponde a carbón, 20% gas natural y 13% petróleo. Tras la producción del 21% de energía eléctrica, correspondiente a la de carbón, se estima una generación de cenizas volantes de 1.03 millones de toneladas anualmente (Salazar & Araneda, 2009). La mayor parte de estos residuos son tratados como desechos, enviadas a depósitos y a rellenos industriales. De acuerdo a lo que se ha estudiado, existen diversos beneficios respecto al uso de estos residuos en el hormigón, algunos de ellos son beneficios económicos, mejoras en la trabajabilidad del hormigón, reduce la exudación, disminuye la contracción por secado, etc. (Mehta, 2004; Rivera et al., 2015). Es por eso que asociaciones como ECOBA (sigla en inglés de European Coal Combustion Products Association), ACAA (sigla en inglés de American Coal Ash Association) y CIRCA (sigla en inglés de Association of Canadian Industries Recycling Coal Ash) promueven el uso de estos residuos. Generando así, un uso del 59% de la producción de cenizas volantes a nivel mundial en el año 2017 según la American Coal Ash Association.

Tradicionalmente, la industria cementera en Chile ha utilizado puzolanas naturales para producir cementos binarios y disminuir su impacto ambiental. Los cementos binarios son aquellos cementos elaborados de una mezcla íntima de clinker y puzolana, escoria o filler. Hoy en día, los crecientes costos asociados a

la extracción de puzolanas naturales y su transporte vuelven a otros materiales como las FA y escorias de alto horno, más atractivas para ser usadas en la producción de cementos.

Durante el año 2011, en Chile, se realizaron importantes modificaciones legislativas respecto a las regulaciones medio ambientales, destacando principalmente la restricción en la emisión de gases como el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y de material particulado a la atmósfera que originan las centrales termoeléctricas de carbón a través de la combustión para producir energía eléctrica (Decreto 13, 2011). Esta regulación incentivó a las empresas, a generar nuevos procesos para reducir la contaminación del aire. Implementaron desulfurizadores en los conductos que canalizan los gases y las cenizas volantes producidas por la combustión. Si bien existen diferentes tecnologías para realizar este proceso, la más utilizada en Chile se basa en desulfurizadores que inyectan cal viva (CaO) a los vapores, transformando el dióxido de azufre (SO_2) en pequeñas partículas sólidas llamadas sulfito de calcio (CaSO_3). Luego los gases junto a las cenizas volantes y el sulfito de calcio se hacen pasar por filtros de mangas para evitar la emisión de partículas finas a la atmósfera. Por lo tanto, las partículas sólidas como las cenizas volantes y el sulfito de calcio son retenidas y almacenadas en un mismo depósito.

Estas cenizas con sulfito de calcio podrían servir como MCS para el cemento. Sin embargo, por su alto contenido de trióxido de azufre (SO_3), el cual está entre el 8% y 12% (Zunino et al., 2018), no pueden ser utilizadas debido a que superan el límite máximo de 5% de SO_3 en peso de las cenizas según la norma americana ASTM C618 (ASTM C618, 2008). Si bien en Chile el uso de cenizas volantes por si solas no está normado, los cementos que contengan cenizas volantes están reglamentado por la norma NCh 148. El cemento con cenizas volantes tiene limitaciones en el contenido de Azufre, hasta un 4% de SO_3 en su peso. Si bien es cierto, estas normas limitan el contenido de trióxido de azufre debido a que se

pueden generar problemas de durabilidad en el hormigón, pero no profundizan en la forma o composición química en la que se encuentra el azufre, intuyendo que cualquier compuesto que tenga azufre pueda generar los mismos daños. El azufre incluido en el cemento se encuentra en la estructura del yeso, sulfato de calcio di hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en cambio el azufre, presente en las cenizas volantes, está en la forma de sulfito de calcio hidratado ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Estos compuestos son totalmente diferentes, en estructura molecular, número de átomos, solubilidad, reactividad, etc. Por lo tanto, se espera que las reacciones y consecuencias del azufre presente en las cenizas volantes sean distintas a las del azufre presente en el yeso del cemento portland, en el hormigón. Debido a esto es que esta investigación se enfoca específicamente en la solubilidad y reactividad del alto contenido de azufre presente en las cenizas volantes, entendiendo que la solubilidad es un indicador de la capacidad de estos para reaccionar con otros elementos.

1.2 Hipótesis

En la investigación, existe una hipótesis relacionada con la evaluación de la reactividad del alto contenido de azufre de las cenizas volantes:

- Los sulfitos (SO_3) presentes en las cenizas volantes, diluidos en un ambiente saturado de iones, tales como calcio, silicatos, sulfatos, hierro y aluminio contenidos en la solución de poros de una pasta de cemento, los hace insolubles y no reactivos. Por lo tanto, la reacción del azufre en la solución de poros, dependería de la naturaleza y la composición en la que se encuentre el elemento. Es decir, la solubilidad y reactividad del azufre está sujeta a los átomos de oxígeno que contenga y al catión asociado.

Observaciones:

- a) Si los sulfitos (SO_3) de las FA no son solubles en la solución de poros de una pasta de cemento, la aparición de ataque de sulfatos internos es poco probable que suceda. Por otro lado, si estos sulfatos son solubles en la solución de poros se estimará probables problemas de durabilidad y recomendaciones de uso de estas cenizas.
- b) El azufre en el cemento, está presente como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Al mezclar cemento y agua la primera reacción del azufre es la formación de un compuesto llamado etringita, hidrato de trisulfato de aluminato de hexacalcio, lo cual sólo implica la presencia de sulfatos (SO_4) en la solución inicial, por lo tanto, es razonable pensar que, si los sulfitos (SO_3) de las FA fueran reactivos, estos llegarían a actuar de la misma manera química que los sulfatos del yeso, lo cual podría causar problemas en la durabilidad del hormigón.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de la investigación es entender el comportamiento químico correspondiente a la solubilidad y reactividad del azufre, presente en las cenizas volantes como sulfito de calcio (CaSO_3), en mezclas de pastas de cemento, antes del fraguado inicial (12 horas aproximadamente).

Para lograr el objetivo general se requiere cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Entender cómo reacciona el trióxido de azufre (SO_3) del sulfito de calcio como sustancia pura, al disolverlo en agua de alta pureza (Milli-q) y en agua saturada con yeso.
- Conocer la concentración de azufre proveniente del yeso, al mezclar agua con cemento.

- Evaluar la concentración de iones de sulfatos y sulfitos de soluciones de poros de pastas de cemento con cenizas volantes.

1.4 Alcances

A continuación, se presentan los alcances de la investigación:

- Esta investigación se limita a estudiar en el laboratorio la solubilidad y reactividad de las cenizas volantes con alto contenido de azufre en pastas de cementos.
- La confección de las mezclas se desarrolla en el laboratorio de la Universidad del Desarrollo y los materiales son aportados, en el caso del cemento portland, por la empresa BSA y las cenizas volantes por la termoeléctrica Ventanas.
- Las mediciones de concentraciones de óxidos de azufre en soluciones de agua ultra pura con sulfito de calcio y/o sulfato de calcio, se realizarán hasta que se estabilice la solución, ósea hasta cuando no haya cambio de concentración.
- El estudio de solubilidad de cenizas volantes en pastas de cemento, se limita la medición de concentración de iones sulfatos en la solución de poros de las mezclas.
- El reemplazo de cemento por cenizas volantes es en cantidades de volumen, manteniendo constante la relación volumétrica Agua/Sólidos.
- El periodo de ensayos de concentración de iones en la solución de poros se limita por el fraguado inicial de la pasta de cemento, por lo tanto, se ensaya desde que se hace la mezcla de pasta de cemento, hasta cuando comienza el fraguado inicial.

1.5 Estructura de la Tesis

El trabajo realizado en esta tesis se dividió en 6 capítulos, siendo éste el primero de ellos. El contenido de cada capítulo es el siguiente:

- i) Capítulo 1: Introducción. Se define el problema a investigar, el marco de la investigación, los objetivos y el alcance de la investigación.
- ii) Capítulo 2: Presencia de azufre en matriz cementicia del hormigón. Se da a conocer las características de este compuesto, la forma en la que está presente en el cemento, la diferencia entre sulfito y sulfato y los problemas que origina el azufre en el hormigón.
- iii) Capítulo 3: Antecedentes sobre cenizas volantes. Se introduce en el tema de las cenizas volantes, describiendo su forma de obtención, sus propiedades y las normativas relacionadas al uso como MCS.
- iv) Capítulo 4: Diseño experimental. Se explica la metodología del proceso para llegar al objetivo principal del estudio. Se describen los materiales utilizados y los ensayos realizados.
- v) Capítulo 5: Presentación y análisis de resultados. Se exhiben los resultados obtenidos a partir de los procedimientos definidos en el capítulo 4. Se analizan estos resultados y se entregan conclusiones al respecto.
- vi) Capítulo 6: Conclusiones generales y recomendaciones. Capítulo final de esta tesis, donde se entrega las conclusiones y recomendaciones para futuras investigaciones con el fin de verificar la viabilidad del uso de las cenizas volantes con alto contenido de azufre como MCS.

2. PRESENCIA DE AZUFRE EN MATRIZ CEMENTICIA DEL HORMIGÓN

El azufre es un elemento químico no metal. Se simboliza con la letra 'S', su número atómico es 16, que corresponde a la cantidad de protones que tiene el átomo de ese elemento, su masa atómica es 32.064 gr/mol, su estado de oxidación es -2, +2, +4 y +6 (indica el número de electrones que puede aceptar o ceder el elemento) (Gutierrez, 1978; Angelini et al., 1998). El azufre corresponde al grupo 16 en la tabla periódica, antiguamente conocido como VIA, también llamado familia del oxígeno, este grupo se caracteriza por formar compuestos con carácter ácido o básico, siendo los ácidos sustancias que contienen hidrógeno y básicos aquellas que contiene grupos OH^- , hidróxidos (Holguín. & Estrada, 2009). El azufre tiene la característica de tener bastantes formas alotrópicas, propiedad de poseer estructuras atómicas o moleculares diferentes (alrededor de 50) (Gutierrez, 1978). Se encuentra en forma nativa en yacimientos y en volcanes. Como mineral en las formas de pirita (FeS_2), calcocita (Cu_2S), barita (BaSO_4), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre otros (Holguín & Estrada, 2009).

El azufre reacciona en caliente con la mayoría de los elementos, excepto gases nobles, oro, iridio, platino, telurio, dinitrógeno y diyodo. Es por eso, su gran variedad de compuestos. No obstante, para esta investigación es relevante el azufre en forma de sulfato de calcio (CaSO_4) y sulfito de calcio (CaSO_3) a causa de que estos compuestos están presentes en el cemento portland y en las cenizas volantes correspondientemente. Aclarar que compuestos como sulfato de calcio o anhidrita (CaSO_4) pueden encontrarse como yeso o sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o como sulfato de calcio semidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$); esto se debe a que el sulfato de calcio puede absorber moléculas de agua del ambiente y pasar a formar hidratos.

En Chile, la norma NCh 148 limita el contenido de SO_3 en todos los tipos de cemento a un 4% en peso de éste mismo. Sin embargo, el azufre está en forma de sulfato de calcio (CaSO_4) en el cemento y como sulfito de calcio en las cenizas volantes (CaSO_3). Por lo tanto, es importante conocer las propiedades básicas de los sulfatos (SO_4) y sulfitos (SO_3) tales como solubilidad, reactividad con el agua y su estructura química para saber y entender el comportamiento que tendrán estos compuestos en diferentes soluciones como en agua pura o saturada con iones como lo es la solución de poros de una pasta de cemento.

2.1 Descripción de Sulfatos y Sulfitos

2.1.1 Sulfatos como compuesto químico

Compuesto químico se refiere a una sustancia formada por la combinación de dos o más elementos distintos de la tabla periódica. Los sulfatos son sales que tienen en común la presencia del ion sulfato (SO_4^{2-}) (Gutierrez, 1978). Este ion sulfato está compuesto de un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno. El sulfato como es un anión, se le asocian cationes para formar compuestos tales como el sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato de hierro (FeSO_4), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), etc. Los Sulfatos están presente en el medio ambiente en multitudes de rocas comunes. Algunos de ellos son muy abundantes como es el caso del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Dyer, 2014; Marchand, 2002).

Los sulfatos, se forman normalmente mediante reacciones químicas. Se derivan del ácido sulfúrico (H_2SO_4), principalmente de la reacción de éste, con bases (sustancias que contiene grupos OH^- , hidróxidos). También son productos de la reacción del ácido sulfúrico con metales (Esparza, 2000; Gutierrez, 1978).

Algunas reacciones del ácido sulfúrico para formar distintos sulfatos se muestran en las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3.



Las ecuaciones mostradas anteriormente (2.1, 2.2 y 2.3) son reacciones de doble desplazamiento o intercambio, también llamada de doble descomposición o metátesis, con otros compuestos (De Paz, 2011). Es una reacción entre dos compuestos que generalmente están cada uno en solución acuosa. Consiste en que dos elementos que se encuentran en compuestos diferentes intercambian posiciones, formando dos nuevos compuestos. Estas reacciones químicas no presentan cambios en el número de oxidación o carga relativa de los elementos, por lo que también se denominan reacciones no-rédox. La forma general de estas ecuaciones de intercambio de grupos positivos y negativos (De Paz, 2011), se muestra en la Figura 2 – 1.

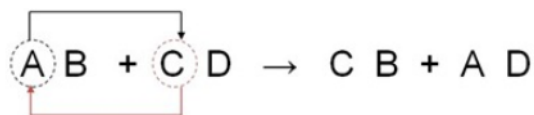
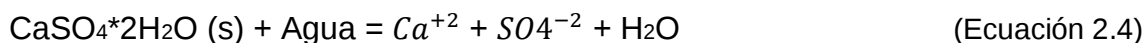


Figura 2 – 1, Esquema de reacción de doble desplazamiento (De Paz, 2011).

Estos y otros sulfatos son altamente solubles en disolventes polares como el agua (Gutierrez, 1978). Los sulfatos al disolverse en agua, generan una reacción iónica, en la cual el compuesto soluble separa sus iones, lo que se denomina disociación (ionización) (Manahan, 2000). Como ejemplo se ilustra en la Ecuación 2.4, la disolución del sulfato de calcio dihidratado o yeso

(CaSO₄*2H₂O) en agua, ya que será este compuesto el que se utilizará para los experimentos en el laboratorio.



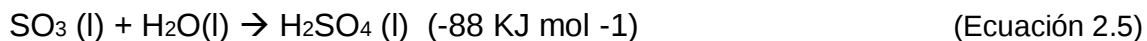
Por lo tanto, a través de esta reacción, podemos saber que el sulfato (SO₄) se mantiene soluble en una solución pura. Sin embargo, al mezclar cemento portland con agua, las reacciones químicas son más complejas debido a que se están mezclando varios compuestos como silicatos de calcio, aluminatos de calcio, aluminatos férricos, sulfatos de calcio, etc. Por consiguiente, el sulfato de calcio o yeso, puede reaccionar con más compuestos que se encuentren en la solución para formar nuevos productos de hidratación.

2.1.2 Sulfitos como compuesto químico

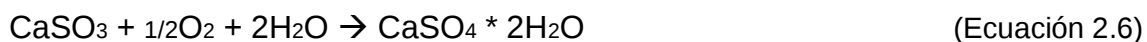
Los sulfitos también son sales y compuestos químicos formado por cationes enlazados a aniones, que contienen el anión SO₃⁻², este ion sulfito está compuesto de un átomo de azufre en el centro y tres de oxígeno formando una pirámide plana trigonal. Al igual que al sulfato, se le asocian cationes, para formar sulfito de sodio, sulfito de magnesio, sulfito de calcio, etc. Los sulfitos se forman al poner en contacto el dióxido de azufre (SO₂) con disoluciones alcalinas. Se trata de sustancias reductoras, pasando el azufre del estado de oxidación +IV a + VI (Gutierrez, 1978).

Los sulfitos o trióxido de azufre (SO₃), es un producto de la oxidación del dióxido de azufre con oxígeno en presencia de un catalizador. Es una molécula plana trigonal. En presencia de agua reacciona violentamente dando lugar a la formación de ácido sulfúrico, haciendo que sea altamente corrosivo (Atkins et al., 2009). La Ecuación 2.5, muestra la reacción del sulfito (SO₃) cuando se mezcla

con agua. Es una reacción de síntesis o de adición en donde los reactantes se juntan para formar una única sustancia (Esparza, 2000).



Cabe destacar que en la investigación no se utiliza sulfito puro (SO_3) sino que se emplea sulfito de calcio (CaSO_3), porque es esta la forma en la que está presente el azufre en las cenizas volantes (Zunino et al., 2018). Este compuesto es un polvo blanco, prácticamente insoluble en agua, no estable, es decir que reacciona con oxígeno y agua, produciendo sulfato de calcio (yeso) (Manahan, 2000).



Su solubilidad en agua se denomina hidrólisis, ya que es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar unión de otra especie química. El sulfito de calcio al estar disuelto en agua se transforma en sulfato de calcio, porque se genera una oxidación, ganando un átomo de oxígeno y perdiendo electrones. Esto se ilustra en la Ecuación 2.7.



Para comprobar si se produce la ecuación 2.7 y si es o no espontánea; se calculan los siguientes conceptos:

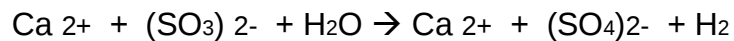
Entalpía: En las reacciones químicas, los enlaces entre átomos pueden romperse, reconstituirse o experimentar ambos procesos, ya sea para absorber o liberar energía. El resultado es un cambio de la energía potencial del sistema. El calor que absorbe o libera un sistema sometido a presión constante se conoce como entalpía, y el cambio de entalpía que se produce en una reacción química

es la entalpía de reacción (ΔH) es igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactantes (Ávila et al., 2008).

Entropía: Mide el desorden molecular, o aleatoriedad molecular. Cuando un sistema se vuelve más desordenado, las posiciones de las moléculas son menos predecibles y la entropía aumenta (Cengel & Boles, 2008).

Energía libre de Gibbs: Determina si una reacción será espontánea en uno o en otro sentido o si estará en equilibrio. A esta contribuyen tanto la entalpía como la entropía (Ávila et al., 2008).

Reacción química:



$$\Delta H_r = (-541.3 - 909.6) - (-541.3 - 486.6 - 285.8) = -137.2 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S_r = (-53.2 + 20.1 + 130.6) - (-53.2 - 29.3 + 69.9) = 110.1 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Rightarrow 0.1101 \text{ KJ/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K})$$

$$\Delta G = -137.2 - 298.15 \cdot 0.1101 = -170.02 \text{ KJ/mol}$$

Como la energía libre de Gibbs es negativa, implica que la reacción o proceso ocurrirá de manera espontánea.

Los datos de entalpía y entropía fueron referenciados del libro Problemas resueltos de química para ingeniería paso a paso (Parapar et al., 2013).

Como conclusión, al incorporar cenizas volantes al cemento para producir una pasta de cemento, se espera que el sulfito de calcio de las FA se transforme en sulfato de calcio (como se mostró en la Ecuación 2.7), mismo compuesto que está presente en el cemento portland, dejándolo disponible para los productos de hidratación. No obstante, según la hipótesis de esta investigación, la conclusión

anterior no se cumpliría ya que las reacciones en un solvente saturado de iones como lo es en una pasta de cemento serían totalmente diferentes. Esto se corroborará empíricamente con los ensayos a realizar.

2.1.3 Diferencias entre Sulfatos y Sulfitos

Los sulfitos y sulfatos son compuestos distintos, con propiedades y composición diferente (Atkins, 2009). Los sulfatos (SO_4) poseen un átomo de azufre y 4 de oxígeno con 2 electrones de valencia más; haciendo un total de 32 electrones de valencia (SO_4^{2-} , $6+6*4+2$). En cambio, los sulfitos poseen un átomo de azufre y 3 de oxígeno, con un total de 24 electrones de valencia (SO_3^{2-} , $6+6*3+2$). Un extracto de las propiedades de los sulfitos y sulfatos se muestra en la Tabla 2 – 1 y 2 – 2.

Tabla 2 – 1, Características de los Sulfito (Atkins, 2009).

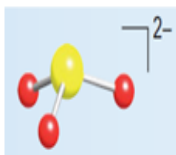
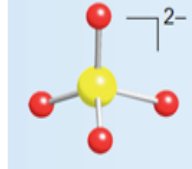
Sulfito	
Característica	
Fórmula	SO_3^{2-}
Número de oxidación	4
Observación	Agente básico reductor
Estructura	

Tabla 2 – 2, Características de los Sulfatos (Atkins, 2009) .

Sulfato	
Característica	
Fórmula	SO_4^{2-}
Número de oxidación	6
Observación	Poco básico
Estructura	

Como ya sabemos los compuestos sulfito y sulfato están presentes como sulfito de calcio en las cenizas volantes y sulfato de calcio en el cemento portland. Propiedades fundamentales, en relación a la investigación, como el peso molecular de cada uno, para poder hacer cálculos de concentración de iones en una solución, y la solubilidad, importante para conocer los límites de

concentración de estos iones, se presentan en las Tablas 2 – 3 y 2 – 4 correspondientemente.

Tabla 2 – 3, Características del Sulfito de Calcio hidratado (Atkins, 2009).

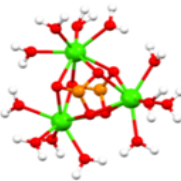
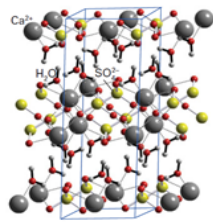
Sulfito de Calcio	
Característica	
Otros nombres	Sulfito cálcico hidratado Trioxosulfato de calcio
Fórmula molecular	$\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masa Molar	120.14 gr/mol
Solubilidad en agua	0.043gr /L
Estructura (Sulfito de Calcio tetrahidratado)	

Tabla 2 – 4, Características del Sulfato de Calcio dihidratado (Atkins, 2009).

Sulfato de Calcio	
Característica	
Otros nombres	Sulfato de cálcio dihidratado Yeso
Fórmula Molecular	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masa Molar	136.14 gr/mol
Solubilidad en agua	2.23gr/L
Estructura	

De las Tablas 2 – 3 y 2 – 4, sulfito de calcio hidratado significa que contiene en su estructura una molécula de agua y sulfato de calcio dihidratado significa que en su estructura contiene dos moléculas de agua. Además, se aprecia que la solubilidad de ambos compuestos es distinta, siendo el sulfato de calcio soluble en agua y el sulfito de calcio casi insoluble, pero este último es reactivo en agua

ya que produce una reacción generando otro compuesto, siendo este sulfato de calcio.

2.2 Elaboración y composición del Cemento Portland

El cemento portland (CP) es un material pulverizado de naturaleza inorgánica que mezclado con agua endurece tanto en aire como en agua (Mindess et al., 2002). Este material posee la característica que al mezclarse con agua se transforma en un sólido aglutinante o “pegamento”, para unir áridos y así formar el hormigón (Dodson, 1990). Este polvo contiene partículas entre 1-50 μm , de color gris debido al óxido de hierro (Mindess et al., 2002).

El CP consiste en clinker, un 95% aproximadamente, más yeso, 5% aproximadamente (Mehta & Monteiro, 2005). Clinker es el producto elaborado por la calcinación de calizas (Carbonato de calcio, CaCO_3) y arcillas (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3). Esta calcinación genera compuestos hidráulicos tales como silicato tricálcico, silicato bicálcico, aluminato tricálcico y ferro aluminato tetracálcico. Aquellos son los cuatro compuestos químicos mayoritarios del CP y en menor medida contiene otros compuestos como óxido de magnesio (MgO), cal libre y sulfatos álcalis. El yeso es el mineral constituido por sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que actúa como retardador de fraguado, generalmente se adiciona el 5% del peso del cemento (Mindess et al, 2002).

Los óxidos que componen la materia prima del cemento se escriben en nomenclatura (ver Tabla 2 – 5), con el fin de simplificar compuestos de reacciones complejas que se producen cuando el cemento se mezcla con agua.

Tabla 2 - 5, Nomenclatura de óxidos (Mindess et al., 2002).

Óxidos	Notación	Nombre Común
CaO	C	Cal
SiO ₂	S	Sílice
Al ₂ O ₃	A	Alúmina
FeO ₃	F	Óxido Férrico
MgO	M	Magnesia
K ₂ O	K	Álcali
Na ₂ O	N	Álcali
SO ₃	$\bar{S}$	Trióxido de Azufre
CO ₂	$\bar{C}$	Dióxido Carbono
H ₂ O	H	Agua

Luego los compuestos hidráulicos activos del cemento portland que se forman por la calcinación de estas materias primas se muestran en la Tabla 2 – 6. Las Tablas 2 – 5 y 2 - 6, muestra la base de la nomenclatura para escribir compuestos de reacción de hidratación del cemento, como por ejemplo los silicatos de calcio hidratados que sería C-S-H o los hidróxidos de calcio, C-H (Ca(OH)₂).

Tabla 2 - 6, Nomenclatura de compuestos hidráulicos del cemento portland (Mindess et al., 2002).

Nombre del Compuesto	Composición Óxidos	Abreviatura	%	Evolución calor hidrat.	Resistencia y endurec.
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C3S	42 - 60	Rápido	Mediano plazo (primeras 4 sem.)
Silicato bicálcico	2CAO.SiO ₂	C2S	14 - 35	Lento	Largo plazo (4 sem. -->)
Aluminato Tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C3A	6 - 13	Muy rápido	Corto plazo (1 - 3 días)
Ferro aluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C4AF	5 - 10	Muy lento	Largo plazo (primeros meses)

Los sulfatos están naturalmente presentes en el cemento portland, en forma de yeso, sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se agregan al Clinker para formar CP y retardar el fraguado de la pasta de cemento (Neville, 2011; Dyer, 2014). El compuesto aluminato de calcio (C_3A) del cemento portland, en ausencia de sulfatos reacciona con el agua produciendo un fraguado relámpago (Mehta & Monteiro, 2005). Para evitar que esto ocurra, al cemento se le añade sulfatos en forma de yeso, lo cual produce que el hormigón o mortero quede como una pasta trabajable para tener tiempo de transportarlo y colocarlo en la obra de construcción (Mindess et al., 2002). El sulfato de calcio reacciona con los aluminatos de calcio formando sulfoaluminatos de calcio, en vez de aluminatos de calcio hidratados.

El cemento portland contiene entre 3-6% en peso de yeso (Mindess, et al., 2002). En Chile, la industria del hormigón se rige según la norma NCh 170 (NCh 170, 2016), la cual establece un máximo de sulfatos, SO_4 , de 2% excluyendo al cemento, es decir entre el contenido de áridos y agua. Se puede utilizar áridos y agua cuyo contenido de sulfatos supere los valores establecidos en la NCh 163 y NCh 1498 siempre que el contenido máximo del hormigón sea menor al 2% establecido anteriormente. Por lo tanto para regularizar el uso del cemento se utiliza la norma NCh 148 la cual establece un máximo de 4% de SO_3 (NCh 148, 1968). Este límite se traduce a un 4.8% de SO_4 o 6.8% sulfato de calcio, CaSO_4 , como máximo admisible en cementos chilenos, esto es principalmente para evitar problemas de durabilidad del hormigón relacionados a ataques de sulfatos, los cuales serán detallados más adelante. (aumenta el porcentaje de 4% a 4.8% o 6.8% puesto que el compuesto SO_4 y CaSO_4 son de mayor peso molecular que el compuesto SO_3)

2.2.1 Proceso de Fabricación del Cemento

En principio, la fabricación de cemento portland es muy simple y se basa en el uso de abundantes materias primas. Una mezcla íntima, generalmente de piedra caliza y arcilla, se calienta en un horno a 1400 a 1600°C, que es el rango de temperatura en el que los materiales interactúan químicamente para formar los silicatos de calcio, que luego se mezclan con yeso para dar origen al cemento portland (Mindess et al., 2002).

La piedra caliza (carbonato de calcio, CaCO_3) es la fuente más común de óxido de calcio, aunque también se usan otras formas de carbonato de calcio, como tiza, depósitos de conchas y lodos calcáreos. La ubicación de las plantas de cemento se determina con mayor frecuencia por la disponibilidad de piedra caliza de alta pureza.

El objetivo del procesamiento de las materias primas es asegurar que estas, que ingresan a los hornos, sean de composición constante y esté completamente pulverizada y mezclada. Además, si el tamaño de partícula es demasiado grande, la combinación química completa no ocurrirá durante el tiempo que el material esté en el horno y dará como resultado un cemento de rendimiento inferior (Neville, 2011).

La secuencia exacta de las operaciones, puede variar considerablemente de una planta a otra, dependiendo de las materias primas, los equipos y el diseño de la planta. A continuación, se presentan tres pasos que llevan a cabo la producción de cemento portland.

- a) Primer Paso: Lo primero es la extracción en alguna cantera, de materia prima, como por ejemplo de piedra caliza. Luego se tritura el material, disminuyendo su tamaño. Este material es transportado a acopios de materias primas, para luego ser llevado a la molienda de crudo; aquí la

caliza se muele y mezcla, junto con otros componentes como arcillas, de forma monitoreada para producir un polvo llamado “harina cruda”. Una vez obtenido este material se lleva a los silos donde es homogenizada y posteriormente transportada al horno (2do paso).

- b) Segundo Paso: Una vez que la alimentación cruda se ha molido y mezclado satisfactoriamente, está lista para entrar en el horno. Este tratamiento térmico se denomina clinkerización. En el horno, se tiene lugar una fusión parcial del material; solo alrededor de un cuarto de la carga está en estado líquido, y es en esta fracción donde se producen las reacciones químicas necesarias.

El horno rotatorio, es un cilindro largo de acero forrado con ladrillos refractarios inclinados unos pocos grados desde la horizontal, se gira alrededor de 60 a 200 rev / h, alrededor de su eje. Los hornos más antiguos pueden alcanzar los 6 m de diámetro y más de 180 metros de longitud con una capacidad de producción superior a 5000 toneladas / día. La alimentación sin procesar entra en el extremo superior, y la combinación de rotación e inclinación mueve lentamente el material a lo largo del horno. Por lo tanto, la materia prima se mueve gradualmente a zonas de aumento de temperatura. (ver Figura 2 - 2). Cuatro procesos distintos tienen lugar en el horno: evaporación, calcinación, clinkerización y enfriamiento. Cada etapa es importante para la quema general del material crudo. Los gases de salida emergen por la parte posterior del horno, estos están a una temperatura de 250 a 450°C y elevan rápidamente la temperatura de la alimentación hasta el punto en que se pierde el agua libre por evaporación.

Una vez que se pierde el agua libre, la carga se calienta rápidamente hasta la temperatura de calcinación. Primero se pierde agua de los materiales arcillosos, aproximadamente a los 600°C y luego se libera el dióxido de carbono de la piedra caliza, aproximadamente a los 900°C. La zona de calcinación se extiende más

de la mitad de la longitud del horno y transforma la carga en una mezcla reactiva de óxidos que pueden entrar en nuevas combinaciones químicas. La combinación química inicial tiene lugar en la última parte de la zona de calcinación alrededor de los 1200°C, cuando los aluminatos y ferritas de calcio (compuestos de las arcillas) se someten a reacciones de estado sólido. Estos compuestos actúan como flujos, derritiéndose alrededor de los 1350°C para comenzar la zona de clinkerización. Aunque puede ocupar quizás solo un cuarto de la longitud total de un horno largo, este es el corazón del horno, donde se produce la combinación química final para formar los silicatos de calcio. La temperatura de carga sube de 1400°C a 1600°C durante el tiempo (15 a 45 min) que se mantiene el material en esta zona.

A medida que la carga se mueve más allá de la llama en los últimos metros (Figura 2 – 2), cae rápidamente la temperatura en la zona de enfriamiento. Aquí la fase líquida se solidifica de nuevo para producir los nódulos duros del Clinker, que salen a una temperatura de aproximadamente 1000°C a 1200°C.

En resumen, en el horno existe 4 zonas, la primera es la de secado para eliminar el agua de las materias primas, la segunda zona es la de calcinación donde se desintegran las materias primas y se libera CO₂ por la descomposición de la piedra caliza, carbonato de calcio ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), además aquí se forma C₂S, C₃A y C₄AF. Luego viene la zona de clinkerización o fusión parcial, en la que se forma C₃S ($\text{C}_2\text{S} + \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$). y por último la zona de enfriamiento. Si la velocidad a la que se enfría el Clinker es lenta, se revierte la formación de C₃S y se forma cal libre. Por esta razón, la velocidad al que se enfría el Clinker puede alterar significativamente la reactividad del cemento final.

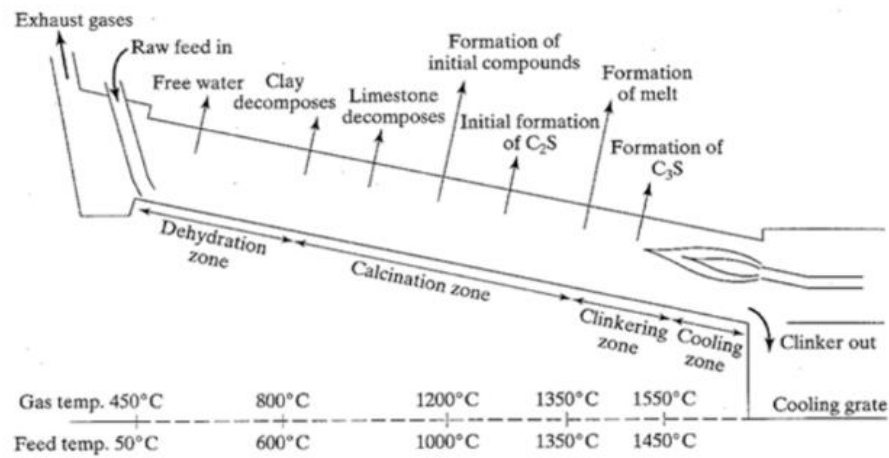


Figura 2 – 2, Proceso de Clinkerización en el horno rotatorio (Mindess et al., 2002).

Luego del proceso de producción de Clinker, los compuestos hidráulicos activos del cemento se presentan en la Tabla 2 – 7.

Tabla 2 – 7, Resumen de compuestos de materia prima y de compuestos del cemento Portland (Mehta et al., 2005).

Oxide	Abbreviation	Compound	Abbreviation
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$
SO_3	$\bar{\text{S}}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

- c) Tercer Paso: Es el proceso final, aquí el material que emerge del horno se conoce como Clinker. Este, tiene la forma de nódulos porosos de color gris oscuro (6 a 50 mm de diámetro), todavía está caliente y se enfría aún más con aire o agua pulverizada, típicamente sobre una rejilla móvil. El Clinker se lleva a los molinos de bolas, donde se muele, junto con una pequeña cantidad de yeso, lo cual da como resultado un polvo fino llamado cemento

portland (Mindess et al., 2002). Una pequeña cantidad de yeso está intercalada con el Clinker para controlar las reacciones tempranas del aluminato tricálcico que, sin la adición de yeso, puede causar el fraguado del Clinker. El cemento portland es Clinker con yeso; sin el yeso, solo es Clinker molido. Además, al Clinker junto con el yeso (cemento portland) se le agrega cantidades controladas de puzolana (Figura 2 – 3), ya sea puzolana natural o artificial, de esta última la más común son las cenizas volantas. Estos tres componentes forman los cementos portland con adiciones o puzolánico. El cemento molido se almacena posteriormente en silos grandes hasta que esté listo para su distribución.

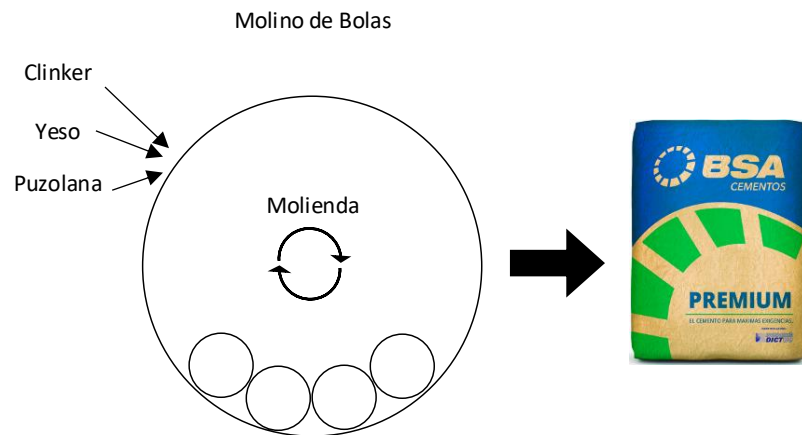


Figura 2 – 3, Molino de bola, donde se muele los dos componentes del Cemento Portland o los tres del cemento puzolánico.

2.2.2 Hidratación del Cemento

Al mezclar el cemento portland con agua, los compuestos constituyentes experimentan una serie de reacciones químicas que son responsables del eventual endurecimiento del concreto. Las reacciones con agua se denominan hidratación, y los nuevos sólidos formados en la hidratación se denominan colectivamente productos de hidratación (Mehta & Monteiro, 2005). Todas las reacciones químicas, se pueden describir mediante velocidades de reacción, calor de reacción y estequiometrías de reacción. Estequiometría es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos, se rige por la ley de conservación de masa (Esparza, 2000).

Las principales reacciones de hidratación del cemento portland son las del silicato tricálcico (C_3S), la del silicato bicálcico (C_2S), la del aluminato tricálcico (C_3A) y la de ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) (Mehta & Monteiro, 2005). Las reacciones se muestran en las Ecuaciones 2.8, 2.9, 2.10 y 2.11.

Silicato Tricálcico (C_3S):



Silicato Bicálcico (C_2S):



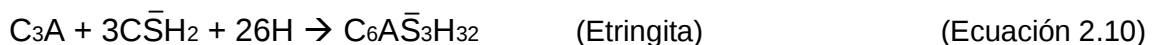
Estas dos reacciones (la hidratación de los silicatos C_3S y C_2S , Ecuación 2.8 y 2.9) en el cemento portland, genera una familia de silicatos de calcio hidratados (CSH), estructuralmente similares entre sí, pero que varían ampliamente en la relación calcio/sílice y en el contenido de agua combinada químicamente. Este compuesto es un gel coloidal y es el principal producto de hidratación, responsable de la resistencia del hormigón. Además, las reacciones (Ecuación

2.8 y 2.9) producen hidróxido de calcio (CH), también llamada Portlandita, que es cal hidratada (Mindess et al., 2002).

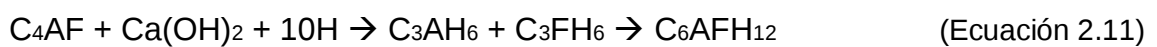
Puesto que la composición de los silicatos de calcos hidratados no está claramente definida, habitualmente se refieren a estos hidratos simplemente como C-S-H, una notación que no implica una composición química fija. Sin embargo, para cálculos estequiométricos la composición aproximada del material puede ser asumida como $C_3S_2H_3$, considerando la hidratación completa de los silicatos (Mehta & Monteiro, 2006). Cálculos estequiométricos establecen que la hidratación de C_3S produciría alrededor de un 61% de C-S-H y un 39% de CH aproximadamente, mientras que la hidratación de C_2S produciría alrededor de un 82% de C-S-H y un 18% de CH aproximadamente (Mehta & Monteiro, 2006). En consecuencia, el C_3S produce más del doble de CH que el formado por la hidratación de C_2S (Neville, 2011).

Por otro lado, la reacción de C_3A con agua es inmediata. Hidratos cristalinos, como C_3AH_6 , C_4AH_{19} y C_2AH_8 se forman rápidamente, con la liberación de una gran cantidad de calor de hidratación. A menos que la rápida hidratación de C_3A se desacelere por algún método. En el cemento portland, esta tarea generalmente se logra mediante la adición de yeso. Por lo tanto, para fines prácticos, no son importantes las reacciones de hidratación de C_3A solo, sino las reacciones de hidratación de C_3A en presencia de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Mehta & Monteiro, 2006). Las reacciones de hidratación de los aluminatos cálcicos del cemento se ilustran en la Ecuación 2.10 y 2.11

Aluminato Tricálcico (C_3A)



Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF)



Estas reacciones son de vital importancia para la investigación, ya que se forma un compuesto llamado Etringita (Ecuación 2.10), este es el culpable, en gran medida, de la limitación de sulfatos en el cemento portland, por problemas asociados a la de durabilidad del hormigón. Este es un hidrato de sulfoaluminato de calcio (ver Figura 2 – 4), cuyo nombre correcto es 6-calcio aluminato -trisulfato-32-hidrato, comúnmente se llama "etringita", que es el nombre dado a un mineral natural de la misma composición. La fórmula a menudo se escribe $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$. La etringita es un producto de hidratación estable solo cuando hay un amplio suministro de sulfato disponible (Tabla 2 - 8). Si el sulfato se consume antes de que el C_3A se haya hidratado por completo, entonces la etringita se transforma en otro hidrato de sulfoaluminato de calcio que contiene menos sulfato (Ecuación 2.13). Este segundo producto se llama monosulfato-12-hidrato de aluminato tetracálcico, o simplemente monosulfoaluminato. (No se conoce mineral de esta composición). A menudo se escribe $C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} \cdot H_{12}$. El monosulfoaluminato a veces puede formarse antes que la etringita, si es que el C_3A hidratante consume los iones sulfato más rápido de lo que puede suministrarse por disolución del yeso en el agua de la mezcla. La formación de etringita ralentiza la hidratación de C_3A creando una barrera de difusión alrededor de C_3A . Esta barrera se descompone durante la conversión a monosulfoaluminato y permite que C_3A reaccione rápidamente (Mindess et al., 2002).

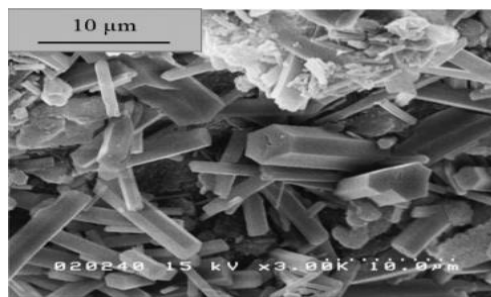


Figura 2 – 4, Micrográficas de los productos de hidratación del C_3A (Jewell, 2015).

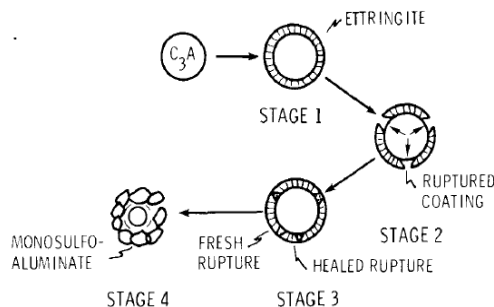
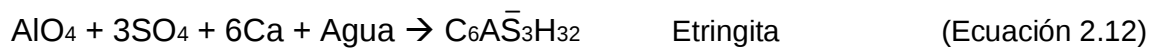


Figura 2 – 5, Secuencia de las reacciones de hidratación del C_3A (Mindess et al., 2002).

Desde el punto de vista de la hidratación del cemento portland, también es conveniente analizar las reacciones de hidratación de C_3A y ferroaluminato juntos, porque cuando este último reacciona con agua en presencia de sulfato, los productos formados son estructuralmente similares a los formados por la hidratación de C_3A . Por ejemplo, dependiendo de la concentración de sulfato, la hidratación de C_4AF produce $C_6A(F)\bar{S}-3H_{32}$ o $C_4A(F)\bar{S}-H_{18}$, a pesar de las diferencias en la composición química, tienen estructuras cristalinas que son similares a etringita y sulfato bajo (monosulfato), respectivamente. Sin embargo, la parte que desempeña el compuesto de ferroaluminato en las primeras reacciones de fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento portland depende principalmente de su composición química y la temperatura de formación. En general, la reactividad de la fase de ferrita es algo más lenta que C_3A , pero aumenta al incrementar el contenido de alúmina y al disminuir la temperatura de formación durante el proceso de clinkerización. En cualquier caso, puede observarse que la reacción de hidratación de los aluminatos que se describen a continuación son aplicables tanto a la fase C_3A como a la fase de ferrita en el cemento portland, aunque, por tema de simplicidad, solo se trata el C_3A . Se han postulado varias teorías para explicar el mecanismo de retraso de C_3A por yeso. Según una teoría, dado que el yeso y los álcalis se disuelven rápidamente, la solubilidad de C_3A se reduce en presencia de iones hidroxilo, álcali y sulfato. Dependiendo de la concentración de aluminato e iones sulfato en

la solución, el producto cristalino precipitante es el hidrato de trisulfato de aluminato de calcio o el hidrato de monosulfato de aluminato de calcio. En soluciones saturadas con iones calcio e hidroxilo, el primero se cristaliza como agujas prismáticas cortas y también se lo conoce como alto sulfato o por su nombre mineralógico, etringita. El monosulfato también se llama sulfato bajo y cristaliza como placas delgadas hexagonales. Las reacciones químicas que producen etringita y monosulfato se ilustran en la Ecuación 2.12 y 2.13 (Mehta et al., 2005).



La etringita suele ser el primer hidrato que cristaliza debido a la alta proporción de sulfato / aluminato en la fase de solución durante la primera hora de hidratación. En cementos portland, normalmente contienen entre 3% a 6% de yeso, la precipitación de etringita contribuye a la rigidez (pérdida de consistencia), fraguado (solidificación de la pasta) y desarrollo temprano de resistencia. Más tarde, después del agotamiento del sulfato cuando la concentración de iones de aluminato en la solución aumenta nuevamente debido a la hidratación renovada de C₃A y C₄AF, la etringita se vuelve inestable y se convierte gradualmente en la fase de monosulfato, que es el producto final de la hidratación de cementos portland. Esto ocurre dentro de 12 a 36 horas. Una vez formado monosulfato en la matriz cementicia, este se puede poner en contacto con una nueva fuente de iones sulfato para formar una vez más etringita (Mindess et al., 2002).

Transformación de Etringita a Monosulfato:



El balance entre aluminato y sulfato en la fase de solución de una pasta de cemento portland hidratada, determina principalmente la formación del producto final que tendrá el material; se muestra en la Tabla 2 - 8. La relación azufre/aluminio es de vital importancia para los problemas de durabilidad a los cuales se enfrentará el hormigón.

Tabla 2 – 8, Formación de productos de hidratación del C₃A (Mindess et al., 2002).

$\frac{C\bar{S}H_2}{C_3A}$	
Razón Molar	Formación de Productos de Hidratación
3.0	Etringita
3.0-1.0	Etringita + monosulfoaluminato
1.0	Monosulfoaluminato
<1.0	Solución sólida de monosulfoaluminato
0	Hidrogranate

Las tasas de hidratación para los compuestos de cemento puro se muestran en la Figura 2 – 6. Se puede ver que C₃A y C₃S son los compuestos más reactivos, mientras que C₂S reacciona más lentamente. La presencia de yeso ralentiza la tasa de hidratación temprana de C₃A. Los datos cuantitativos no están disponibles para C₄AF, pero se cree que la reacción de C₄AF más yeso y más agua es algo más lenta que C₃S, mientras que la hidratación de C₄AF sin yeso es más rápida. La tasa real de hidratación depende del cemento en particular. Debe tenerse en cuenta que tanto C₃A como C₄AF reaccionan con el yeso y con el agua durante la hidratación del cemento. Sin embargo, las tasas de reacciones no necesitan tener una relación directa con el desarrollo de la resistencia del material (ver Figura 2 – 7). Claramente, los silicatos de calcio proporcionan la mayor parte de la resistencia a compresión del cemento portland. Particularmente el C₃S proporciona la mayor parte de la resistencia inicial (en las primeras tres o

cuatro semanas); y en conjunto con el C_2S contribuyen igualmente a la resistencia máxima.

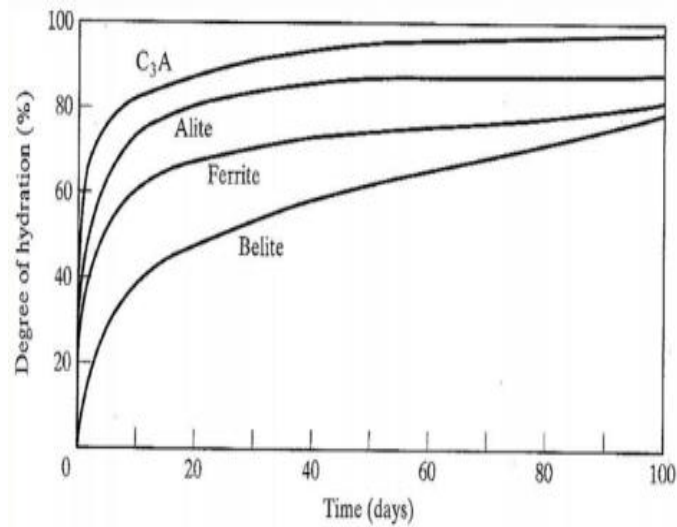


Figura 2 – 6, Grado de hidratación de los compuestos del Cemento Portland (Neville, 2011).

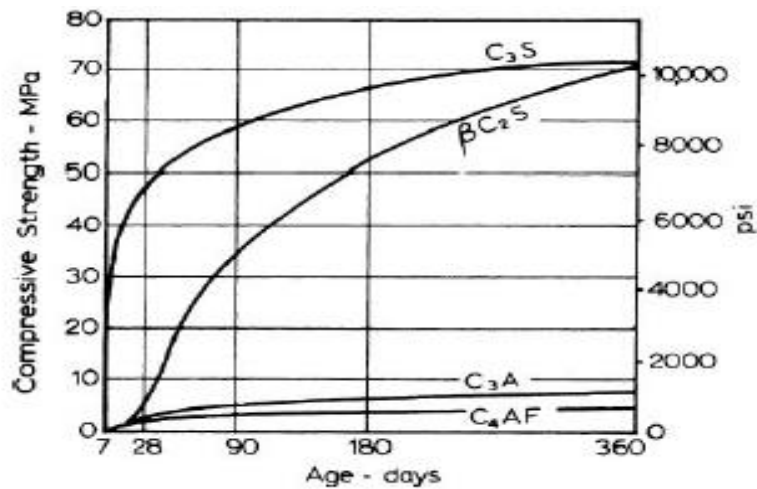


Figura 2 – 7, Resistencia a compresión de los compuestos del Cemento Portland (Neville, 2011).

Las reacciones de hidratación del cemento portland son todas exotérmicas; es decir, liberan calor. Por lo tanto, durante el proceso de endurecimiento, el

concreto se calienta continuamente por el calor interno generado. A través de la tasa de calor producida por el cemento portland al hidratarse, se puede conocer las distintas etapas que este experimenta.

De la Figura 2 – 8, se aprecian 5 etapas. La etapa 1 o periodo inicial desarrolla una evolución de calor inmediato e incrementa rápido el pH de la solución. Luego la etapa 2 o latente donde permanece en estado plástico durante 1 a 4 horas, el cual determina el tiempo de traslado del material. La etapa tres es donde comienza el fraguado inicial y la formación de productos hidratados. La etapa 4 es de desaceleración, pero aún siguen formándose productos de hidratación. Y por último la etapa 5 en la que se gana resistencia a largo plazo (Mindess et al, 2002).

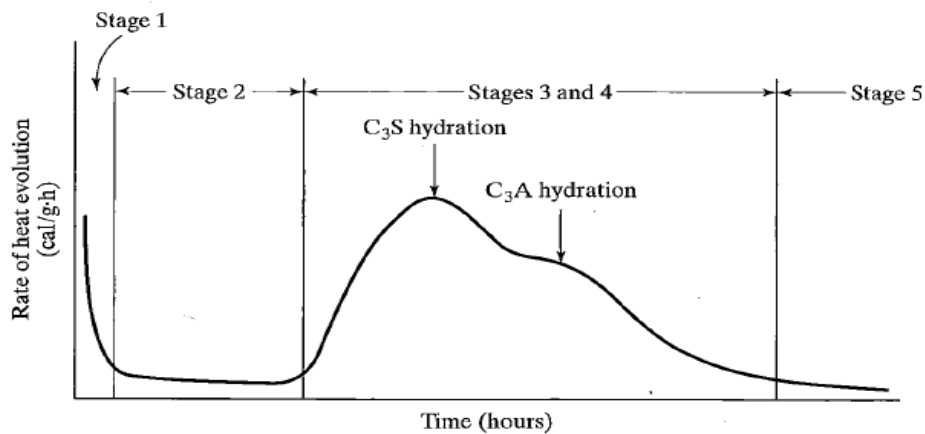


Figura 2 – 8, Tasa de hidratación de los compuestos C₃S y C₃A del Cemento Portland en el tiempo (Mindess et al, 2002).

2.3 Problemas de Durabilidad en el Hormigón relacionado a Sulfatos

De acuerdo a la Real Academia Española, la durabilidad se asocia a la condición de duradero o durable; es decir la duración del material en el tiempo. La durabilidad para el hormigón es lo mismo, se relaciona con la capacidad de resistir las condiciones físicas y químicas a las que va a estar expuesta, durante la vida útil para la que fue proyectada. La vida útil de diseño es el periodo en la que una estructura está destinada a mantenerse en servicio. Es muy dependiente de su naturaleza y función. No conviene hacer estructuras que tengan corta vida útil (que ya no satisfaga su función) debido a que esto se convierte en antieconómico o poco práctico. Uno de los principales factores en la evolución de las tecnologías de la construcción ha sido impulsado por la necesidad de utilizar materiales que son capaces de durar por largos periodos de tiempo (Dyer, 2014). Pero para eso, las estructuras deben luchar contra algunos agentes que pueden causar deterioro y afectar en la durabilidad de los materiales. Algunos factores que influyen son temperatura, radiación (infrarrojo, ultravioleta y radiación térmica), agua (Sólida y líquida), constituyentes normales del aire (oxígeno, dióxido de carbono, espuma de mar), contaminantes del aire, hielo/deshielo, viento, factores biológicos (bacterias, insectos, ataques de hongos, roedores y aves, plantas y árboles), incompatibilidad química (materiales de lixiviación, disolventes, tierra contaminada) y factores de utilidad (desgaste normal o abuso por parte del usuario) (Dyer, 2014).

En general el hormigón se ve afectado por varios de estos agentes, sin embargo, el principal factor de deterioro es el agua. El contacto con el agua en movimiento puede producir erosión a través de la interacción con las partículas de sedimento o a través de un proceso conocido como cavitación; además al penetrar agua,

esta puede congelarse y después descongelarse. Al congelarse, y como característica particular del agua, es que al solidificarse aumenta su volumen en comparación a su estado líquido. Esto puede causar tensiones internas en el hormigón, si es que este no tiene el espacio suficiente para satisfacer el volumen de la congelación, produciendo grietas en el material. También el agua al penetrar en los poros de hormigón puede llevar consigo sustancias que pueden producir deterioro, como por ejemplo los iones cloruro, que corroe el acero del hormigón armado, iones de azufre que pueden transformar el monosulfato en etringita, que como ya se mencionó, es un compuesto expansivo el cual puede producir tensiones internas y provocar grietas, generando un hormigón más permeable y vulnerable; y para finalizar, la presencia de agua en los poros permite procesos perjudiciales, tales como la reacción álcali-sílice (Dyer, 2014) .

Existen dos tipos de mecanismos de deterioro del hormigón los cuales influyen en la durabilidad de este y pasan a ser un problema que se tiene que controlar. Están los mecanismos físicos y químicos (Aguirre & Gutiérrez, 2013). Los físicos pueden causar que se dañe el hormigón a través de pérdida de material de la superficie o por formación de grietas o una combinación de ambos. La pérdida de material puede ser perjudicial porque disminuye el área de la sección transversal y compromete la capacidad de carga del elemento estructural. También reducirá el recubrimiento de hormigón para las barras de acero, haciéndolo más permisible a los agentes externos que afectan a la corrosión. Los mecanismos físicos de deterioro del hormigón son la contracción, que se subdivide en retracción plástica y contracción por secado, el craqueo térmico que también se fragmenta en expansión y contracción térmica; otro mecanismo es la congelación y descongelación y por último la abrasión y erosión (Marchand, 2002).

Por otra parte, están los mecanismos químicos de degradación del hormigón, incluyen la lixiviación de los componentes de la pasta, la carbonatación de

hidróxido de calcio (CH) y CSH. Se enfoca en el deterioro de la matriz del cemento o agregado, además algunos componentes pueden presentar amenazas químicas desde dentro del propio hormigón, estos mecanismos son: reacción álcali-agregado, ataque ácido y el más importante para este documento y el porqué de este estudio, es el ataque de sulfatos, el cual se divide en ataque interno y externo (Marchand, 2002). El ataque de sulfatos se debe a la formación del producto llamado Etringita, que es perjudicial para el hormigón dependiendo en la edad que se forme y como se forme. Este ataque será explicado en profundidad en los capítulos siguientes.

Antes de entrar en detalle con el ataque de sulfatos, es necesario recordar y conocer aún más el compuesto llamado Etringita. Es un producto de la hidratación del cemento portland ($C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$), resultado de la interacción entre el calcio, el sulfato, el aluminato y los iones de hidroxilo (ver sección 2.2.2). A los pocos minutos de la hidratación del cemento, primero aparecen los cristales en forma de aguja del hidrato de trisulfoaluminato de calcio, llamado etringita (Mehta & Monteiro, 2006). Habitualmente se forma en los poros dentro de la matriz de cemento, y su desarrollo progresivo conduce a la formación de "venas " (Dyer, 2014). El entrelazamiento de las agujas retiene una alta cantidad de agua y contribuye a la rigidización de la mezcla a temprana edad. Este compuesto aparece, en general, bien cristalizado y se le observa fácilmente al microscopio óptico, apareciendo en forma de agujas muy finas o de "erizos" característicos. En la Figura 2 – 9, puede verse la morfología típica de la etringita (Cortas agujas prismáticas). Estos cristales inicialmente son demasiado pequeños, no pudiendo actuar como puentes entre las partículas de cemento, permaneciendo así éstas móviles, unas con relación a otras en la pasta formada, quedando ésta en estado plástico durante un determinado período de tiempo.

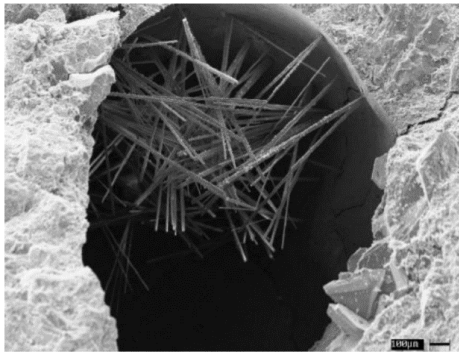


Figura 2 – 9, Etringita en poros del hormigón (Nicole Pagan, Furnas Centrais Eléctricas).

En pastas de cemento portland ordinario, la etringita finalmente se transforma en hidrato de monosulfato, $C_4A\bar{S}-H_{18}$, que forma cristales de placa hexagonal. La presencia del hidrato de monosulfato hace al hormigón vulnerable al ataque de sulfato debido a que este compuesto puede volver a formar etringita si se le suministra iones sulfatos. En la Figura 2 -10 puede verse la morfología típica del monosulfato (delgadas placas hexagonales) (Mehta & Monteiro, 2005).

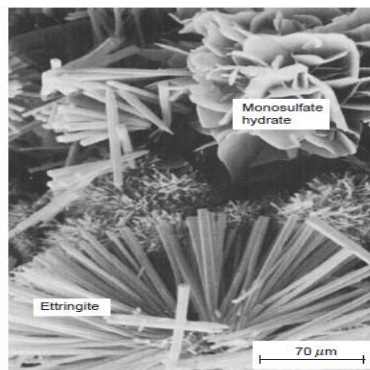


Figura 2 – 10, micrografía electrónica de escaneo de monosulfato (cristales hexagonales) y etringita (cristales en forma de agujas), (Mehta, et al., 2005).

En resumen, los ataques a sulfatos están relacionados con la formación de etringita en la matriz cementicia. Esto puede provocarse por ataque de sulfato

interno o externo, los cuales la mayoría deriva en daños del hormigón, disminuyendo su vida útil.

2.3.1 Ataque Interno de Sulfatos

El ataque de sulfato se utiliza para describir una serie de reacciones químicas entre los iones sulfatos y los componentes del hormigón, principalmente de la pasta de cemento.

El ataque interno de sulfatos se refiere a situaciones en que las fuentes de sulfatos provienen de los componentes del hormigón. La fuente de sulfato puede ser el cemento, materiales cementicios suplementarios (como la escoria o cenizas volantes), el agregado, los aditivos químicos o el agua (Dyer, 2014).

Dos ejemplos de tal ataque son el ataque clásico por exceso de sulfato en el cemento, con respecto a la fase de aluminato de Clinker y la denominada formación de etringita retardada (DEF).

- **Exceso de sulfatos en el cemento:** Mezclas hechas con cementos cuyo contenido de sulfatos (SO_4) se encuentra dentro de los límites admitidos, con agregados cuyo contenido de SO_3 soluble es insignificante y con agua normal, no experimentarán expansiones ni daños. En estas condiciones, debido al agotamiento de oferta de SO_4 disponible (respecto a C_3A), la formación de etringita está prácticamente terminada antes de la etapa de ajuste (fraguado), por lo que no se producen tensiones internas. Por otro lado, si la cantidad de SO_4 en la mezcla es excesiva, la formación de etringita puede continuar incluso en etapas posteriores al ajuste, desarrollando tensiones internas, lo que puede provocar expansión e incluso agrietamiento del hormigón (Marchand, 2002).

- **Formación de etringita retardada:** Otro proceso perjudicial de ataque interno de sulfatos, es la formación de etringita retardada (DEF), también llamada formación de etringita secundaria o inducida por calor. El problema surge sin ninguna fuente externa de sulfatos y resulta exclusivamente como resultados del sulfato constituyente de los materiales; sobre todo en la forma de yeso, compuesto incorporado en el cemento. Este mecanismo ocurre por la descomposición de la etringita, ésta se deshace aproximadamente a los 60°C. Por encima de esta temperatura, el aluminio y el sulfato de la etringita se desarman y están presentes como mono sulfato cristalina y como sustitución en la estructura del gel. La formación de etringita retardada (DEF) surge en condiciones de humedad, ya sea inmersión en agua o la exposición a aire con una humedad relativa de 100% o simplemente al enfriarse nuevamente el material. Estas condiciones hacen que la etringita se vuelva a formar. Sin embargo, en lugar de agujas distribuidas alrededor de los granos de cemento en el material original, la etringita toma la forma de cristales masivos, que se cree que son expansivo, y existen formaciones más o menos esféricas de las cuales no se piensa que están dañando el hormigón (Dyer, 2014).

La formación de etringita retardada se encuentra con más frecuencia en componentes prefabricados de hormigón que se han curado en una autoclave (sistema cerrado para curar hormigones con vapor de agua a alta temperatura y presión) o por otros medios a temperaturas similares. Sin embargo, las aplicaciones de hormigonado de masas, en el que el volumen de material es suficiente para alcanzar temperaturas superiores a 60°C, también puede producir el mismo efecto. Las Figuras 2 – 12, 2 – 13 y 2 – 14 dan cuenta de los efectos y daños causados por la formación de etringita retardada (DEF).

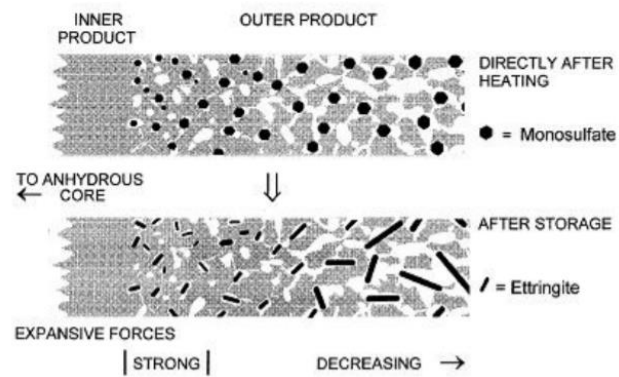


Figura 2 – 12, Efectos de formación de etringita retardada (Taylor et al., 2001).



Figura 2 – 13, Daños causados por formación de etringita (Thomas et al., 2008).

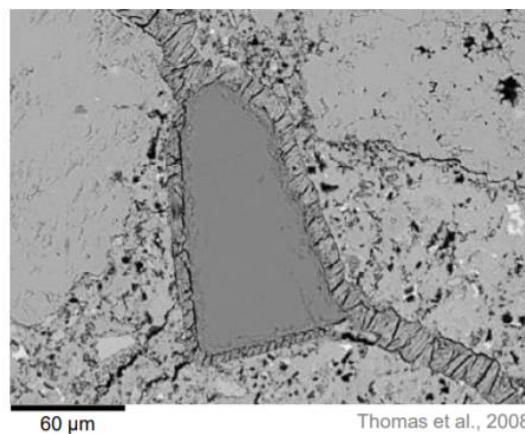


Figura 2 – 14, Daños causados por formación de etringita (Thomas et al., 2008).

La mayor parte de la información microscópica disponible en la literatura se ha obtenido mediante microscopía óptica de luz y microscopía electrónica de barrido (SEM) de electrones retrodispersados (BSE), incluyendo estudios micro analíticos. Observaciones microscópicas reportadas de hormigones incluyen daños y características como (Tosun & Baradan, 2010):

1. Expansión de la pasta de cemento por la formación de huecos y grietas en los bordes, de hasta aproximadamente 25 a 30 micrómetros de ancho, alrededor de las partículas de agregado.
2. Llenado parcial o total de huecos por formación de etringita secundaria.
3. Formación de "nidos" de etringita en la pasta de cemento.
4. Micro fisuras de la pasta.

Estudios empíricos avalan el ataque DEF. Una investigación sobre el efecto de la morfología de la etringita en la expansión relacionada con DEF (Tosun et al., 2010), explica que, al exponer probetas prismáticas de morteros, en condiciones de curado inicial de altas temperaturas, hasta 85°C y luego someterlas a una etapa de enfriamiento, para acelerar el proceso de formación de etringita retardada, se provocan cambios de longitudes en las probetas, a lo cual se denomina expansión, ver Figura 2 – 15. Estas probetas se midieron en el tiempo y se observaron imágenes por microtomografía de rayos X (XMT), ver Figura 2 – 16.

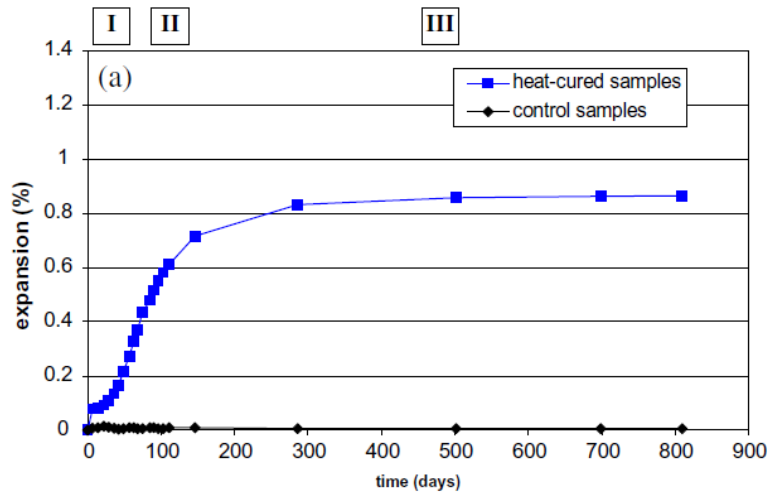


Figura 2 – 15, Expansión de probetas curadas a alta temperatura en relación a probetas de control (Tosun et al., 2010).

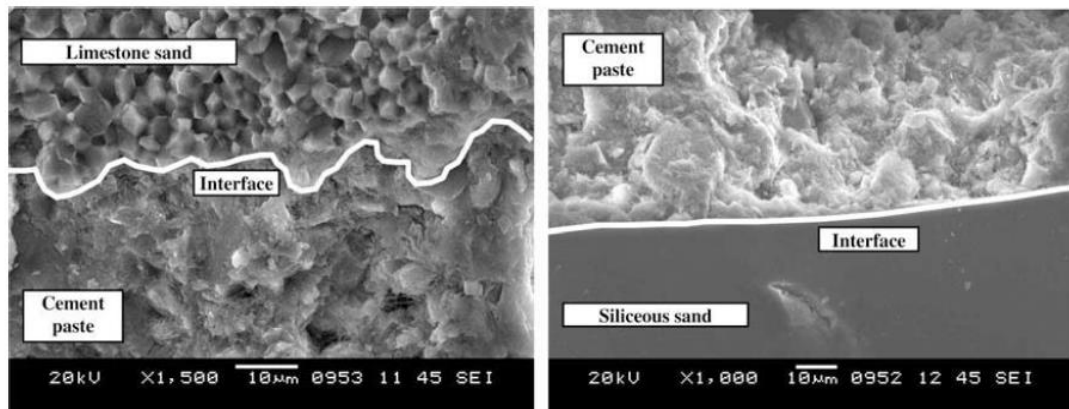


Figura 2 – 16, Vista de superficies agrietada de la pasta de cementos (Tosun et al., 2010).

Se concluyó que la morfología de etringita determina su carácter expansivo, lo cual se relacionado con la edad y la ubicación de la formación. Los estudios SEM, dependientes del tiempo, han revelado que, desde el punto de vista de la expansión, la ubicación de la formación de etringita retardada es un factor crucial que rige la estabilidad a largo plazo de los morteros curados por calor. Inicialmente, la formación de etringita retardada, comienza con la formación de

ettringita de bola independiente del lugar de formación. Una reacción topoquímica con especies de núcleos ricos en aluminio es responsable de la expansión inicial. La estructura de ettringita se expande por precipitación posterior de iones S^{2-} y Ca^{+2} sobre estos pequeños núcleos de ettringita, como resultado del mecanismo de solución pasante. Las ettringitas de bola mantienen su estabilidad cuando se forman en grandes poros de aire atrapados y no causan ninguna expansión hasta que saturan el espacio de poro. Por otro lado, la conversión posterior de ettringita esférica a tipo masivo se ha observado en espacios reducidos (especialmente microgrietas inducidas por contracción) debido a la falta de lugares disponibles. La formación de ettringitas masivas es responsable de la expansión perjudicial en los morteros curados a altas temperaturas (Tosun & Baradan, 2010).

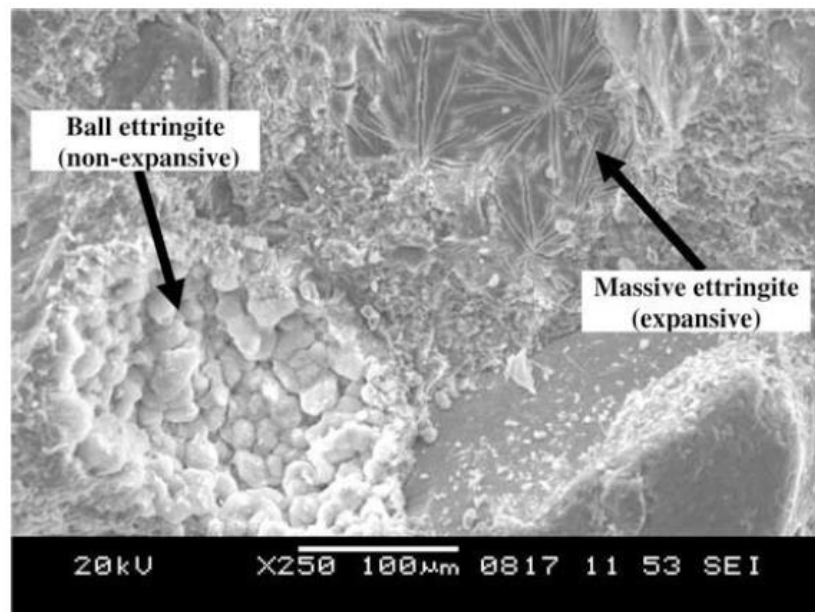


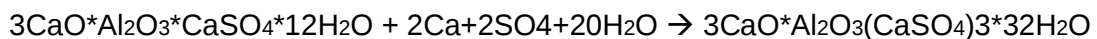
Figura 2 – 17, Etringita masiva y ettringita en forma de bola en morteros curados a altas temperaturas (Tosun et al., 2010).

2.3.2 Ataque Externo de Sulfatos

Este ataque es causado por una fuente externa de sulfatos (no del hormigón propio), estas fuentes incluyen sulfato proveniente de aguas subterráneas, suelo, residuos sólidos industriales, fertilizantes o del SO_3 de la atmosférica a partir de residuos industriales líquidos y del agua de mar.

La forma más común encontrada de ataque de sulfato es la formación de etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ o $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) a partir de la reacción entre el sulfato, que entra al hormigón endurecido, con una fuente de aluminio y calcio (Dyer, 2014). En una pasta de cemento madura, el aluminio está presente como etringita o productos de hidratación como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$ (AFm), y monosulfoaluminato $3\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ (otra fase AFm). Estas fases AFm se producen porque no hay suficientes iones sulfato para la formación de etringita, o está sustituido en el gel de silicato de calcio hidratado (CSH). El aluminio a partir de la fase AFm es generalmente más soluble que el del gel CSH y por lo tanto es normal que esta fase pase a formar etringita (Dyer, 2014).

La fórmula de reacción, que describe el paso de monosulfoaluminato (AFm) a etringita es la siguiente:



Monosulfoaluminato + Iones Externos $\rightarrow$ Etringita (Ecuación 2.15)

El calcio adicional requerido para la reacción, se obtiene a partir de diferentes fuentes, dependiendo del catión asociado al sulfato. Si el sulfato está en la forma de CaSO_4 , sulfato de calcio, este proporciona todo el calcio necesario para la reacción. Sin embargo, cuando el catión asociado al sulfato no es calcio, sino potasio o sodio, el calcio necesario se satisface de productos de hidratación como

la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o del gel CSH, por lo que la matriz del cemento comienza a descalcificarse (Dyer, 2014).

Otro proceso que puede ocurrir, a falta de fases AFm donde el calcio y el aluminio están disponible para formar etringita, es que los sulfatos se combinan con los iones de calcio para formar yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A estos dos procesos, la descalcificación y la formación de yeso, se le asocia la expansión del hormigón (Dyer, 2014). Se ha propuesto que la expansión es producto del catión descalcificado del gel CSH, lo que conduce a un mayor hinchamiento del gel como resultado de la imbibición del agua, ver Figura 2 – 18. Independiente de si este es el caso, la descalcificación dará lugar a la pérdida de resistencia. Estas reacciones, la formación de etringita y de yeso, resultan en expansión debido a que los productos tienen un volumen de aproximadamente 150% de los que tienen los reactivos. Los productos de todas estas reacciones forman cristales en los poros y huecos del hormigón, que finalmente destruyen la integridad del hormigón por sus fuerzas expansivas (Dodson, 1990).

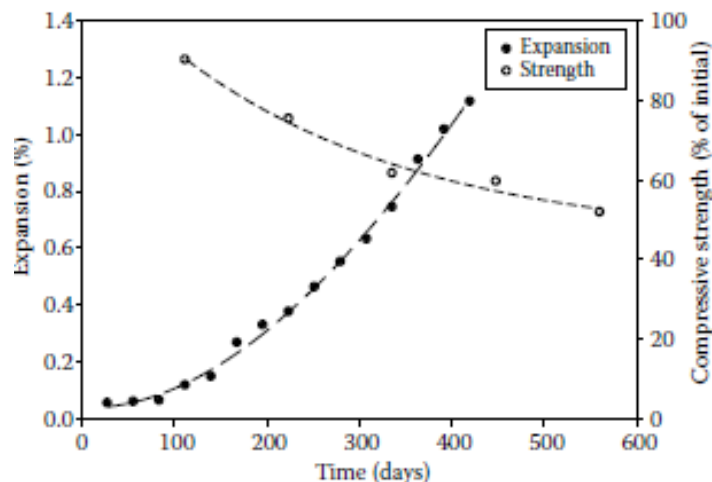


Figura 2 – 18, Cambio de dimensiones y de resistencia a compresión en el tiempo en morteros de cemento Portland expuestos a Sulfatos de Sodio (Dodson, 1990).

El ataque de sulfato provoca la expansión global del hormigón y la formación de microfisuras con la reducción progresiva de la resistencia y rigidez. Lo cual puede llegar a desarrollar un posible macro-agrietamiento y desprendimiento del material.

La lixiviación y la expansión debido a la formación de etringita son dos fenómenos de interacción fuerte. Las observaciones microscópicas, de muestras de mortero sujetos a una combinación de lixiviación y la formación de etringita, muestran tres zonas distintas, ver Figura 2 – 19. La primera zona se caracteriza por microfisuración difusa debido a la lixiviación y por la formación de etringita. En la segunda zona no hay lixiviación y ningún daño visible está presente, pero sigue la formación de etringita. Esta región tiende a expandirse con respecto a la parte interior, por lo tanto, está sujeta a esfuerzo de compresión. En la tercera zona, la reacción aún no se ha desarrollado y el material está agrietado debido a la tensión de tracción que surgen para la compatibilidad de la deformación con la capa de reactivo externo (Cefis & Comi, 2016).

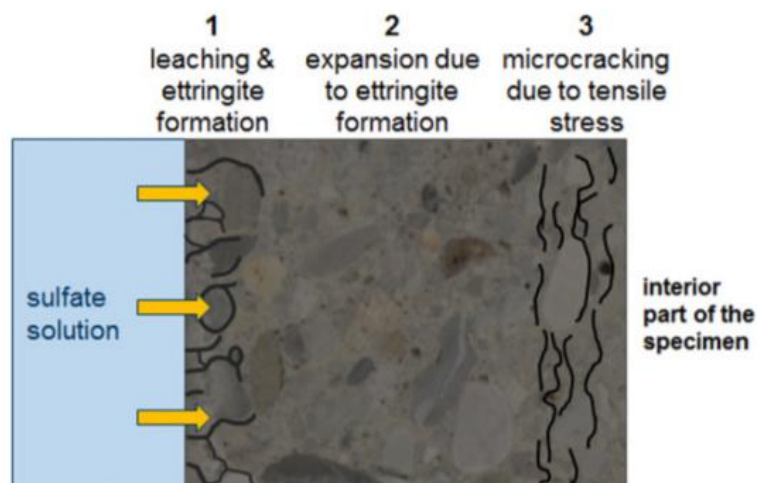


Figura 2 – 19, Vista esquemática de la degradación y formación de tres zonas en una muestra afectada por ataque de sulfatos externos (Cefis et al., 2016).

Se comprueba el mecanismo de la Figura anterior 2 – 19, exponiendo una probeta después de uno y dos años en solución de sulfato sódico al 10%. El daño químico se desarrolla de una manera uniforme a partir de la superficie de la muestra en contacto con la solución agresiva, mientras que el daño de tensión mecánica se desarrolla por debajo de la capa exterior y se concentra cerca de la esquina. Esta predicción es cualitativamente aceptada de acuerdo con la observación experimental (Cefis & Comi, 2016), ver Figura 2 – 20.



Figura 2 – 20, grieta en una probeta después de dos años expuesta a una solución de sulfato sódico al 10% (Cefis et al., 2016).

Además de los ataques mencionados, existen otros tipos de ataques de sulfatos externos, tales como:

- **Formación de Brucita**

Cuando el catión asociado al sulfato es magnesio, resulta la formación de brucita.



Este ataque no es necesariamente problemático, ya que se forma sobre la superficie de hormigón exterior y se ha atribuido a una reducción de permeabilidad. A mayores concentraciones de MgSO_4 ($> 7500 \text{ mg/L}$), la

formación de etringita no se produce y en su lugar forma una combinación de brucita y yeso. Lo negativo de este ataque es que, al precipitar brucita, conduce a una reducción del pH de la solución de poros de hormigón, que lleva a la descalcificación de CSH, por lo tanto, produce su desintegración y la posterior sustitución de iones de calcio con magnesio resultando un débil gel de silicatos de magnesio hidratado. Los daños causados por el ataque de sulfato de magnesio son visibles, ya que los materiales tienden a la pérdida de superficie y a tomar forma de redondeo en los bordes y esquinas (Dyer, 2014). Se ilustra en la Figura 2 – 21, un gráfico con la resistencia típica y el comportamiento de pérdida de masa de probetas de morteros expuestas a este ataque.

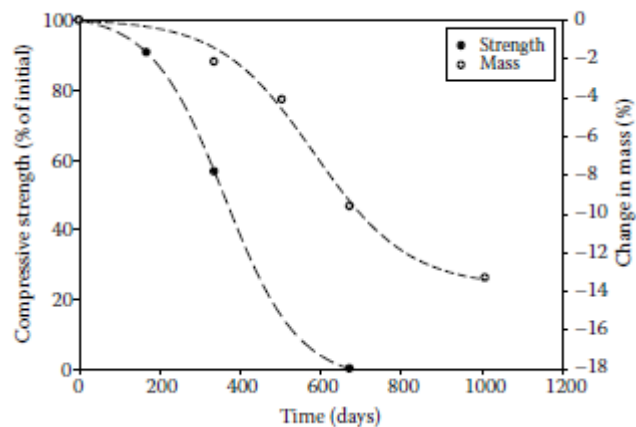


Figura 2 – 21, Resistencia a compresión y pérdida de masa de morteros expuestos a 50.000 ppm de MgSO4 (Dyer, 2014).

- **Formación de Taumasita**

Taumasita es un mineral natural ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (SO_4) (CO_3)), que, en condiciones adecuadas, se puede formar en el hormigón que estén bajo tierra expuestos a iones sulfatos. Su estructura cristalina es similar a la de la etringita, con Si^{4+} reemplazando Al^{3+} y con SO_4^{2-} en parte reemplazado por CO_3^{2-} . La fuente de iones silicios se deriva del gel CSH y los iones de carbonatos se

atribuyen a los agregados que contiene el hormigón y de las aguas subterráneas (Dyer, 2014; Marchand, 2002).

La reacción de formación de taumasita se aprecia en la Ecuación 2.17.



Por lo general se requiere una temperatura inferior a 15°C para permitir que se produzca taumasita. Esta reacción se forma a partir del gel CSH, lo cual conduce a la descomposición del gel, por lo tanto, a una disminución de la resistencia a compresión del material. En casos severos de ataque de taumasita, la matriz de la pasta de cemento endurecida se sustituye completamente por taumasita, lo que lleva a que el hormigón se transforme en un material no cohesivo (Marchand, 2002). Un ejemplo de pérdida de resistencia y de material producido por ataque de taumasita se ilustra en la Figura 2 – 22.

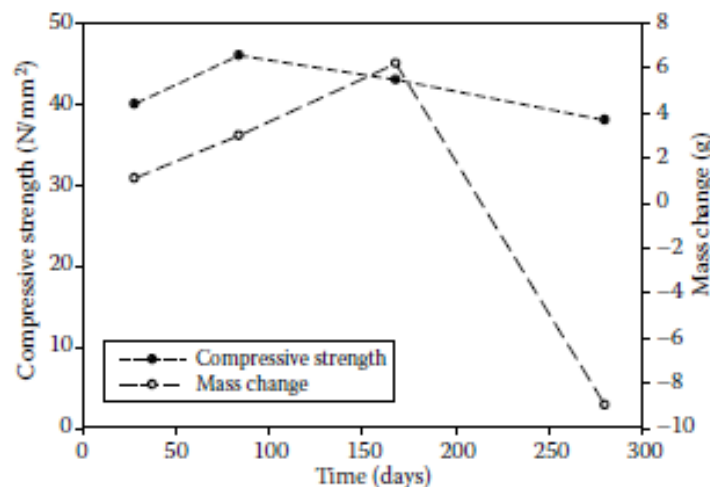


Figura 3 – 22. Resistencia a compresión y pérdida de masa de mortero, expuesto a 50.000 ppm de Sulfato sódico a temperatura de 5°C (Dyer, 2014).

Los ejemplos de ataque de sulfatos que producen tensiones internas en el material, tiene varias teorías para su explicación; la más aceptada es la de presiones de cristalización entre los cristales y las paredes de los poros. La teoría afirma que se producen cuando existen fuerzas de repulsión (fuerzas electrostáticas y de solvatación) entre las caras de cristales y paredes de los poros. Su existencia permite una fina capa de agua para ocupar el espacio entre las dos superficies, que actúa como un medio para el nuevo material que se suministra a la cara cristalina. Este suministro de material permite que el cristal crezca en la medida en que se desarrollen las suficientes presiones para fracturar el material de confinamiento (Dyer, 2014).

La presión máxima ejercida por un solo cristal se puede expresar por la Ecuación 2.18 (Brown y Taylor 1999; Scherer 1999).

$$P = RT/V * \ln (C/C_0) \quad \text{(Ecuación 3.18)}$$

Donde:

P = Presión en MPa.

R = Constante de gas $8.3 \text{ J} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1}$

T = Temperatura en °K.

V = Volumen molar en $\text{m}^3 * \text{mol}^{-1}$

C = Concentración del soluto

C₀ = Solubilidad de equilibrio

Otra hipótesis alternativa, es que las presiones se crean como resultado de un aumento en la concentración de especies disueltas en soluciones de poros (Cornejo, 2017), que a su vez son producidas por el aumento de la solubilidad de los cristales de etringita o yeso causada por las presiones resultantes de su crecimiento en un confinado espacio (Dyer, 2014).

En resumen, la formación de etringita durante la edad temprana del hormigón es normal y útil, ya que actúa para frenar las reacciones de fraguado relámpago que produce el C_3A con el agua. La relación es 3:1, por cada átomo de aluminio se acoplan tres átomos de azufre, si esta relación se cumple se formará etringita antes del fraguado del hormigón y no causará daños expansivos; si a la dosificación le falta azufre y no puede satisfacer la relación, la etringita comienza a convertirse a mono sulfato lo cual es negativo si se incorporan iones de sulfatos externos porque pueden provocar expansión, esto entra en la categoría de ataque de sulfato externo. Si la relación no se cumple, por exceso de azufre, habrá disponible para la formación de yeso produciendo descalcificación o formación de etringita después del periodo de ajuste (ataque de sulfato interno). Algunas de las consecuencias que se pueden producir por el ataque de sulfatos son (Marchand, 2002):

- Desconchado, delaminación, macro cracking y posiblemente la pérdida de cohesión.
- Disolución o eliminación de la pasta de cemento de hidróxido de calcio.
- Disminución de la alcalinidad de la pasta.
- Descalcificación de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$ e incluso descomposición de CSH.
- Formación de yeso, produce un aumento limitado de volumen.

2.3.3 Cómo evitar ataques de sulfatos en el hormigón

Las medidas necesarias para evitar el ataque de sulfatos, son dependientes de los cationes asociados al sulfato, al ambiente en el que una estructura estará operando y a otros factores ambientales. Sin embargo, los dos objetivos claves para la protección del hormigón son los siguientes:

1. Limitar la velocidad de entrada de iones sulfato (Permeabilidad).
2. Limitar la disponibilidad de al menos una de las especies químicas requeridas para la reacción de ataque sulfato.

El primero de estos objetivos, se consigue de mejor forma, mediante la limitación de la relación W / C del hormigón (menor w/c , material más denso, por lo tanto, menos permeable) y, posiblemente, a través de la inclusión de materiales que permitan obtener una matriz cementicia más densa, como las cenizas volantes o cementos con mayor densidad para mejorar la característica de permeación de la pasta de cemento. Sin embargo, hay que señalar que esta segunda opción puede ser de beneficio limitado si el sulfato está presente en cantidades significativas en los materiales cementicios suplementarios (Dyer, 2014).

El segundo objetivo, para evitar que se produzca ataque de sulfato convencional, se logra a través de fijación de límites para la disponibilidad del compuesto C_3A . Es la mejor opción. Restringiendo la disposición este, se controla la cantidad de etringita que se forma al principio de la hidratación de cemento y posteriormente, si sufre ataque externo de sulfatos (Dyer, 2014).

3. Antecedentes sobre Cenizas Volantes

3.1 Consideraciones generales de Cenizas Volantes

Las cenizas volantes se derivan de la combustión del carbón mineral en centrales termoeléctricas, forman parte del grupo de materiales cementicios de la puzolana artificial y son utilizadas en la fabricación de hormigón. La puzolana es un material silíceo-aluminoso (Ahmaruzzaman, 2009) que, aunque no posee propiedades aglomerantes por sí solo, las desarrolla cuando está finamente dividido y en presencia de una mezcla cementante, puesto que experimenta una reacción química con los compuestos de hidratación del cemento, en lo específico con los hidróxidos de calcio (Hedegaard y Hansen, 1992).

Las cenizas volantes al ser residuos, tras la quema de carbón mineral, poseen propiedades dependiendo del tipo de carbón que se utilice. El carbón en general, contiene compuestos orgánicos complejos y sustancias inorgánicas. Al quemarse, la porción orgánica se convierte en gases tales como óxido de carbono, azufre y vapor de agua. Por otro lado, la porción inorgánica no es combustible y es el principal componente de las cenizas. Alrededor del 20% del peso del carbón pasa a ser cenizas (Dodson, 1990). Cabe señalar que no toda la ceniza procedente del carbón es cenizas volantes. Una buena parte de la misma es lo que se denomina “cenizas de fondo”. Las cenizas de fondo se componen de aglomerados grandes, demasiado grandes para ser llevado por la chimenea de los gases de combustión (Querol et al., 1997). Las cenizas volantes como su nombre lo indica “vuelan” con los gases de combustión. Una micrografía de las FA se muestra en la Figura 3 – 1.

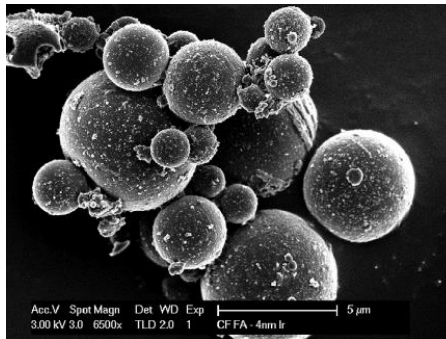


Figura 3 - 1, Micrografía HR-SEM de Cenizas Volantes (Zunnino et al., 2017).

Las FA se utilizan principalmente como MCS en el hormigón (Rivera et al., 2015; Pan, 2012; Ahmaruzzaman, 2009). El uso de FA está en Estados Unidos, reglamentado por la norma ASTM C618, la cual da una serie de recomendaciones y clasifica las cenizas volantes en clase C o clase F para su uso seguro como MCS. Las cenizas volantes clase C se caracteriza por tener un gran contenido de óxido de calcio (CaO) y se deriva del carbón subbituminoso (es un tipo de carbón con diferentes propiedades como cantidades de carbón, humedad, poder calorífico, etc.), en cambio las FA clase F posee un gran contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3) y se deriva del carbón bituminoso (El betún o bitumen es una mezcla de sustancias orgánicas altamente viscosa, negra, de alta densidad completamente soluble en disulfuro de carbono y compuesta principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos) (Dodson, 1990).

El uso de las FA, que cumple con la reglamentación de la norma ASTM 618, está bien documentado y en esta investigación se dará a conocer estudios relevantes para informar sobre los resultados de propiedades químicas, mecánicas, físicas y de durabilidad del hormigón cuando se utiliza las FA como material cementicio suplementario.

3.2 Cenizas Volantes como material cementicio suplementario en el Hormigón

Se denomina material cementicio suplementario a una adición mineral en una matriz cementosa. Hoy en día, los materiales cementosos suplementarios (MCS) son ampliamente utilizados en hormigones, ya sea mezclados en cementos o añadidos por separado en la hormigonera. El uso de MCS, tales como escoria de alto horno, un subproducto de la producción de arrabio, o las cenizas volantes residuos de la combustión de carbón, representa una solución viable para sustituir parcialmente el clinker del cemento portland. El uso de tales materiales, en los que está implicado ningún proceso de clinkerización adicional, conduce a una significativa reducción en las emisiones de CO₂ asociados al uso del hormigón.

La efectividad de la utilización de los materiales cementicios suplementario se debe a la reacción que se genera entre los compuestos de los MCS y el cemento hidratado. Esta aptitud de reacción es porque los MCS contienen sílice amorfa y aluminatos, los cuales forman productos cohesivos y estables en el hormigón.

3.2.1 Propiedades químicas de las cenizas volantes en el Hormigón

Las cenizas volantes se compone principalmente de material aluminosilicatos amorfos (Ahmaruzzaman, 2009); y en menor cantidad, de compuestos tales como óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) entre otros (Ward & French, 2005). Estos compuestos se encuentran en fases cristalinas y amorfas; para determinar compuestos cristalinos se emplea principalmente XRD, ensayo de difracción de rayos X. Es una técnica en la cual se emiten rayos X a una muestra los cuales son difractados por los átomos y medidos según las direcciones e intensidad a la cual refractan. La dirección refractada depende del tamaño y de la forma de celda elemental del cristal y la intensidad se relaciona con la posición de los átomos dentro del cristal (Lindon et

al., 2000). En cambio para cuantificar fases amorfas presentes en las FA se utiliza un método sinérgico (Rietveld) de difracción de rayos X en polvos y Microscopia de barrido (Chancey et al., 2009). El contenido de sílice, aluminatos o hierro y otras propiedades de las cenizas volantes como la pérdida de ignición, área superficial y densidad, dependen del carbón utilizado para la combustión y del proceso de obtención de las FA (Ward & French, 2005).

Los aluminosilicatos de las cenizas volantes reaccionan con agua y los hidróxidos de calcio (CH) que genera la reacción entre el cemento y el agua (ver Ecuación 3.1) para formar compuestos cementantes (Wang, 2014). A esta reacción se le denomina puzolánica, Ecuación 3.2 (Mehta & Monteiro, 2005).

Reacción de Cemento Portland:



Reacción Puzolánica:



La Ecuación 3.2 muestra el producto que se forma al reaccionar la puzolana con el CH de la pasta de cemento, debido a esta reacción es posible la utilización de cenizas volantes en el hormigón. Además esta reacción proporciona una variedad de beneficios en resistencia y durabilidad del hormigón (Rivera et al., 2015; Mehta, 2004; Saha, 2017).

Al incluir MCS como cenizas volantes en hormigones, se obtiene un mayor grado de hidratación del cemento (cantidad relativa de cemento hidratado en la mezcla que se utilizó) (Lawrence et al., 2003). Si bien, la sustitución de cemento por mineral suplementario provoca un aumento de la relación agua/cemento, con lo cual se predice una disminución de la resistencia a la compresión de morteros,

esto no se ajusta a los datos experimentales, ya que no se tiene en cuenta la contribución a la resistencia de la adición mineral (Cyr et al., 2005).

También sabemos que las cenizas volantes procedentes de procesos industriales, retardan el fraguado del hormigón y disminuye la liberación de calor en la reacción de hidratación (Fajun et al., 1984); esto se asocia a que las cenizas volantes se pegan a la superficie del Clinker impidiendo el paso de iones de calcio para que reaccionen formando CH y CSH. La superficie de las cenizas sirve como un sumidero de calcio. El calcio en la solución se elimina por el abundante aluminio asociado a las FA, ya que una fase AFT (Al_2O_3 - Fe_2O_3 – Trisulfatos) se forma preferentemente sobre la superficie de las FA. Esto deprime la concentración de Ca^{+2} en la solución durante las primeras 6 horas de hidratación. Esta depresión retarda la formación de una capa superficial rica en calcio sobre los minerales del Clinker. Por otro lado al sustituir cemento por un material menos reactivo, implica una disminución en el calor liberado en la reacción (Fajun et al., 1984). Sin embargo, últimamente el retraso de la reacción de hidratación de cemento portland con cenizas volantes se les atribuye a los efectos físicos que produce la incorporación de cenizas volantes, tales como la dilución del cemento debido a que existe una mayor razón w/c la cual produce una mayor distancia de separación entre las partículas de cemento, la defloculación es decir una disminución en el nivel de fluculación de las partículas de cemento y a la provisión de nuevos sitios de nucleación a través de la superficie de las cenizas volantes (De la Varga et al., 2018).

Con el fin de disminuir el retraso de hidratación provocado por las FA, se ha estudiado la incorporación de polvo de hidróxido de calcio y de cemento de fraguado rápido, concluyendo que estos reducen significativamente el tiempo de fraguado para mezclas con alto volumen de FA que han mostrado retraso excesivo (Bentz & Ferraris, 2010). En hormigones con alto volumen de cenizas volantes (HVFA), se ha utilizado nano piedra caliza y otros dos materiales de

piedra caliza con tamaños de partículas finas para acelerar las reacciones a edades temprana y reducir los tiempos de ajuste, o sea el tiempo de fraguado (Bentz et al., 2011).

3.2.2 Propiedades físicas de las cenizas volantes y mecánicas del hormigón con cenizas volantes

Las cenizas volantes físicamente son en su mayoría partículas esféricas, sólidas o huecas con aspecto vítreo amorfo (Días & Delfín, 2012). Su tamaño varía desde 10 a 100 micrones, su densidad va de las $2.1 \text{ Ton}/m^3$ a $3.0 \text{ Ton}/m^3$, mientras que la superficie específica puede fluctuar entre 170 a $1000 \text{ m}^2/\text{Kg}$, su color es gris y puede ser más oscuro si contiene carbón que no se ha quemado totalmente (Días & Delfín, 2012; Ahmaruzzaman, 2009).

Al incorporar cenizas volantes a morteros, probetas con esta mezcla, obtienen magnitudes de resistencia a la compresión más baja en los primeros días comparados con probetas con puzolana natural. En promedio hasta los primeros trece días la resistencia de estas probetas es menor, luego excede la resistencia de los morteros con puzolana natural. La resistencia va disminuyendo al aumentar el porcentaje de adición de material cementicio suplementario (Ossa & Jorquera, 1984; Rivera et al., 2015).

Se han realizados diversos estudios sobre el porcentaje de incorporación de cenizas volantes comparando hormigones con 0%, 10%, 20%, 30%, etc, de reemplazo en peso de cemento por cenizas volantes. Uno de ellos muestra que el hormigón con 10% de FA posee mayor resistencia a los 28 y 56 días que todas las otras mezclas (Santaella & Salamanca, 2004).

Se sabe, que la zona de unión entre la pasta y el agregado es el enlace más débil, probablemente el más importante. La unión de estos dos materiales lo

realiza mayoritariamente el hidróxido de calcio (CH). Cuando una puzolana está presente en la mezcla, las fases de cemento portland hidratantes (principalmente los hidróxidos de calcio, CH) reaccionan con el compuesto activo, o vítreo amorfo, de la puzolana, que es primordialmente dióxido de silicio, para formar silicatos de calcio hidratados, CSH. (Dodson, 1990; Wang, 2014). Este último es el "pegamento" principal de la pasta de cemento, mortero y hormigón con el cuál se forman los enlaces más fuertes, resistentes a compresión.

3.2.3 Efecto en la durabilidad del hormigón al utilizar Cenizas Volantes

Ya antes definida, la durabilidad del hormigón se asocia a la condición de duradero o durable; es decir a la vida útil del material. Es por eso que es importante conocer los efectos de esta propiedad al utilizar cenizas volantes como MCS en el hormigón.

Generalmente las FA que se utilizan con contenidos restringidos de azufre aumentan la durabilidad del material debido a que afecta una serie de propiedades, lo que en consecuencia acrecienta la vida útil del hormigón. Como, por ejemplo, en un hormigón fresco, puede afectar las propiedades plásticas del hormigón mediante la mejora de la trabajabilidad, reduciendo la demanda de agua, la segregación, el sangrado, y el calor de hidratación. En un hormigón endurecido, las FA aumenta la resistencia a compresión en el mediano o largo plazo, reduce la permeabilidad, la corrosión del acero de refuerzo, aumenta la resistencia a ataques de sulfato, y reduce la reacción álcali-agregado (Wang, 2014).

En hormigones con alto contenido de cenizas volantes se ha realizado ensayos de resistividad eléctrica en función del tiempo. Los mayores valores de resistividad implican menor permeabilidad. Una vez realizado los ensayos se concluyó que las probetas de hormigones con adición de cenizas volantes tenían

una resistividad de casi el doble que las probetas de hormigón sin FA, a los 28 días y midiéndolas a los 90 días esta diferencia aumento a 3.5 veces (Rivera et al., 2015). Por lo tanto, las mezclas de hormigón que contengan cenizas volantes, tienen potencialmente menor capacidad de absorción de agua, menor permeabilidad de cloruros o de cualquier agente externo (Saha, 2017).

Por consiguiente, respecto a esta investigación al utilizar FA como MCS puede impartir más resistencia a ataques externos debido a que se genera un material menos poroso y por lo tanto menos permeable, lo que implica una reducción de la velocidad de difusión de los iones externos como sulfatos. También se reduce los niveles de Ca(OH)_2 dentro de la matriz de cemento por la reacción puzolánica, lo que genera un limitado nivel de Ca(OH)_2 disponible para producir etringita (Dyer, 2014). Sin embargo, en este estudio se utilizarán FA con alto contenido de azufre, lo cual puede provocar problemas de durabilidad en el hormigón, relacionados a ataques de sulfatos.

3.3 Cenizas Volantes en Chile

3.3.1 Antecedentes generales de cenizas volantes de Chile

Desde el año 2009 se ha proyectado la generación de cenizas volantes en termoeléctricas y se estimó que el año 2016 en Chile se generaron alrededor de 9.966 toneladas/día de cenizas volantes, 3.039.630 toneladas al año por la generación de energía en las Termoeléctricas (Salazar & Araneda, 2009). Estas son consideradas un residuo sólido no peligroso que se depositan en terrenos de acopios cerca de las centrales, lo cual genera un impacto medio ambiental de gran relevancia (Salazar & Araneda, 2009). Actualmente en Chile se utiliza, el 10% en masa, de las cenizas producidas como material de relleno (Ríos, 2016; Minería Chilena, 2014). Este bajo porcentaje se debe en gran medida por las nuevas regulaciones ambientales del año 2011, específicamente la Norma de emisión para centrales termoeléctricas (Decreto 13, 2011), en donde una de las modificaciones, se refiere a la regularización de las emisiones de dióxido de azufre (SO_2). A causa de esta normativa, por lo general, las termoeléctricas chilenas capturan el dióxido de azufre junto con las cenizas volantes; por lo tanto, las cenizas volantes poseen un contenido alto de azufre que oscila entre 8% y 12% (Zunino et al., 2018), superando estándares internacionales, como lo es la de la norma ASTM C618. Es por eso que las industrias de cemento no han incorporado estas cenizas volantes como material cementicio suplementario.

3.3.2 Obtención de cenizas volantes en termoeléctricas chilenas

Las centrales termoeléctricas son instalaciones empleadas en la generación de energía eléctrica a partir de energía liberada en forma de calor. Este calor se obtiene a través de la combustión de carbón, gas natural o petróleo (Fernández, 2005). Las termoeléctricas que utilizan carbón como combustible para producir

calor, generan residuos llamados cenizas. Aproximadamente entre el 20% y 25% del peso del carbón son residuos y de esos, el 80% corresponde a cenizas volantes (Querol et al., 1997).

Un esquema básico de generación de energía de termoeléctricas a carbón se muestra en la Figura 3 – 2:

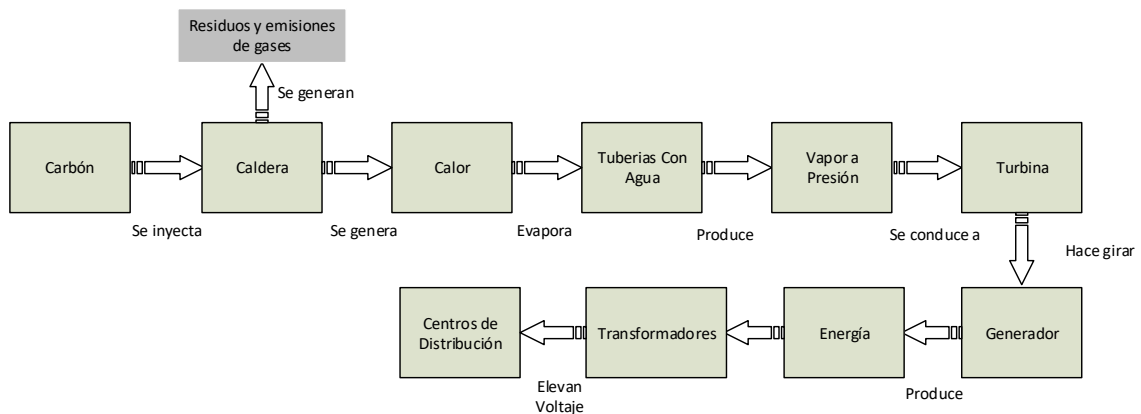


Figura 3 – 2, Esquema básico del proceso de generación de energía de las termoeléctricas (Fernández, 2005).

En general, se almacena el carbón o combustible fósil en un parque adyacente a la central; este es conducido por una cinta transportadora hacia la tolva; esta a su vez controla la alimentación al molino donde el carbón será pulverizado finamente para aumentar la superficie de combustión. Una vez pulverizado, se inyecta a la caldera mezclado con aire caliente para generar combustión y así producir grandes cantidades de calor. La caldera está formada por numerosas cañerías por donde circula agua que es calentada por la quema de carbón para generar vapor a alta temperatura. Por una parte, al generar la combustión se producen residuos sólidos que caen al cenicero siendo transportados a los vertederos, estas son las cenizas de fondo. Los residuos de partículas más finas, las llamadas cenizas volantes, junto con los gases, se hacen pasar por desulfurizadores y luego por filtros de mangas para hacerlos precipitar y

seguidamente almacenarlos; estas FA son las utilizadas en esta investigación. Posteriormente los gases se descargan por la chimenea. Por otro lado, el vapor a alta presión es conducido a los álabes de las turbinas de vapor, haciendo girar el eje de estas turbinas. El vapor utilizado se transforma en líquido, por el efecto del condensador, en donde hacen circular agua, a menor temperatura, comúnmente de mar, por unas cañerías. Esto hace que el vapor caliente se condense y el agua, vuelva a la caldera para ser evaporada, generando un ciclo cerrado. El eje de turbina de vapor hace girar el rotor del generador eléctrico. En el generador, la energía mecánica rotatoria es convertida en eléctrica de media y alta tensión. Luego, la energía eléctrica pasa por un transformador con el objetivo de disminuir las pérdidas del transporte a los puntos de consumo. La tensión de electricidad generada es elevada en el transformador antes de ser enviada a la red general mediante las líneas de transporte de alta tensión (AES Gener, 2017; Fernández, 2005). De forma gráfica, el proceso se puede ver en Figura 3 – 3.

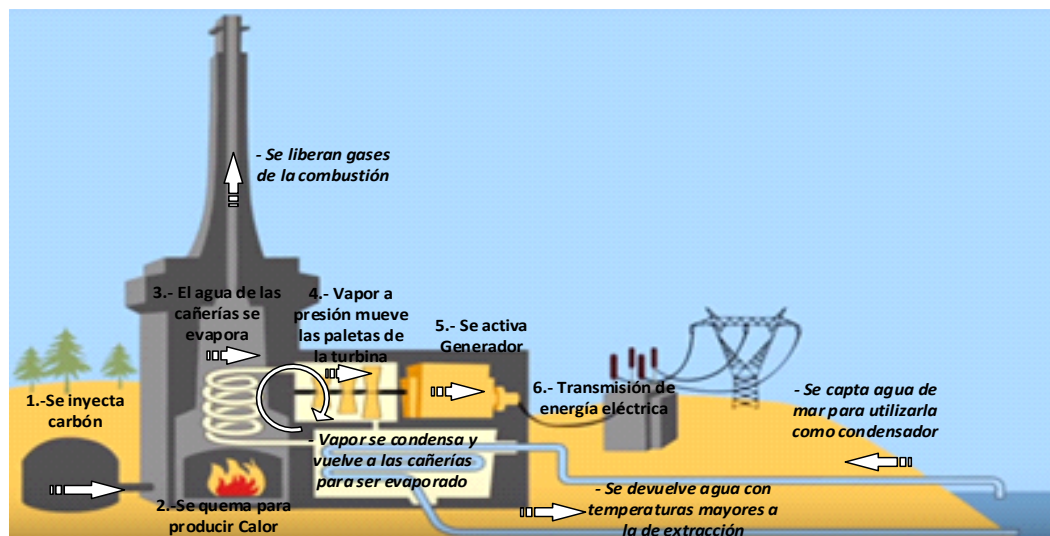


Figura 3 – 3, Imagen de proceso de generación de energía en una planta termoeléctrica (Endesa, 2013).

Las cenizas volantes de esta investigación, provienen específicamente de las centrales termoeléctricas de Ventanas. La Central Termoeléctrica Ventanas está ubicada en la comuna Puchuncaví, en la región de Valparaíso, posee cuatro unidades generadoras con una capacidad instalada de 884 MW.



Figura 3 – 4, Ubicación de Termoelectrica Ventanas.

Cada una de las termoeléctricas de ventanas tiene su propio proceso de captación de residuos que produce la combustión de la quema de carbón. De la Figura 3 - 5, se aprecia que todas las unidades generadoras, tienen un quemador de baja emisiones de óxido de nitrógeno (para realizar la combustión) y luego se observan dos procesos generales para la obtención de residuos.

- a) El primero proceso lo utilizan las unidades 1, 3 y 4. Después del quemador, hay un desulfurizador (FGD) que puede ser de distintos tipos. En Ventanas 1 existe un desulfurizador seco, lo que hace es inyectar a los gases de combustión, cal viva (CaO) como reactante para que se mezcle con el dióxido de azufre (SO_2), convirtiéndolo en pequeñas partículas sólidas de sulfito de calcio (CaSO_3) (Scala et al., 2004), en Ventanas 3 y 4 se utiliza

uno desulfurizador semi-seco que hace lo mismo pero con humedad, donde la cal (CaO) se convierte en cal hidratada (Ca(OH)_2) capturando así el SO_2 (Li et al., 2014; Hill & Zank, 1999), luego de los FGD se instala unos filtros de mangas de alta eficiencia (FMAE) para retener las partículas sólidas más finas, de diámetros de micrómetros. Aquí se retienen las cenizas volantes junto a las partículas de sulfito de calcio generadas por el desulfurizador. Un shock eléctrico sacude los filtros de mangas para que decanten las partículas sólidas con el fin de almacenarlas.

- b) El segundo proceso se refleja en Ventanas 2, después del quemador se utilizan filtros de mangas para capturar las partículas sólidas. En este caso se recaudan solo las cenizas volantes. Posteriormente, se instala el desulfurizador con agua de mar, el cual diluye el SO_2 proveniente de la combustión. Por lo tanto, de los filtros de mangas, decantan cenizas volantes y por otro lado se captura el SO_2 , transformándolo en partículas sólidas.

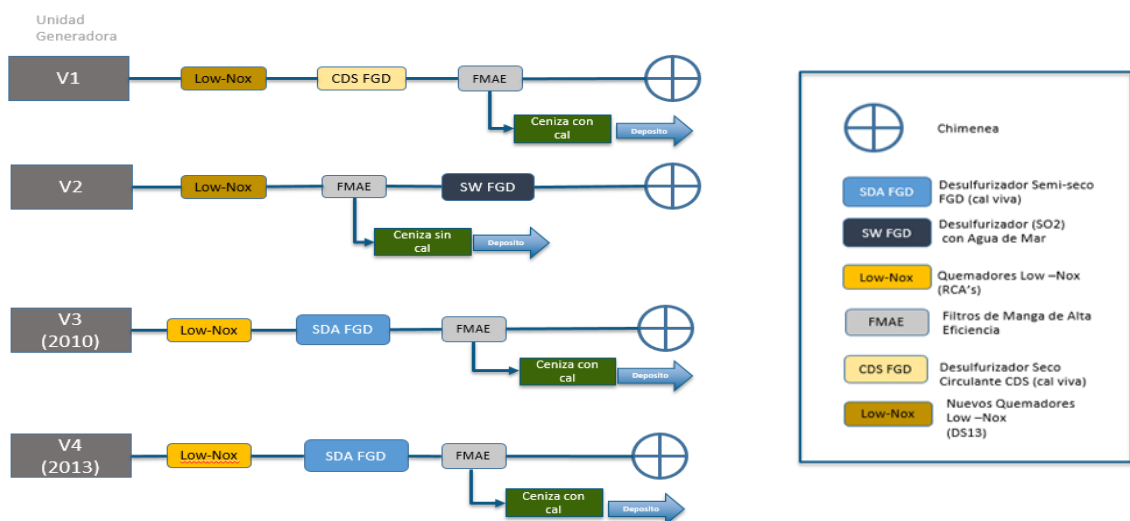


Figura 3 – 5, Proceso de obtención de residuos de las unidades generadoras de Ventanas (AES Gener, 2016).

En síntesis, se consiguen dos tipos de residuos, en el primer proceso se obtienen cenizas volantes con partículas de azufre principalmente de sulfitos de calcio (CaSO_3) (Zunino et al., 2018) y en el segundo proceso se consigue cenizas volantes sin azufre y partículas de sulfito de calcio, por separado.

Son estos residuos, las cenizas volantes, unas con sulfito de calcio (V1, V3, V4) y otras sin (V2), las que se utilizarán para el estudio de solubilidad y reactividad del contenido de azufre en pastas de cemento.

3.3.3 Normativas relacionada a las Cenizas Volantes para su uso en el cemento

En Chile los cementos con cenizas volantes se clasifican en cementos Pozolánicos. Según la norma NCh 148 de acuerdo a la cantidad en peso de puzolana que se utilice, se denominan cemento portland puzolánico con un hasta 30% de este material y en cemento puzolánico que corresponde a una adición entre 30% y 50% de puzolana.

Con el propósito de reglamentar el uso de la puzolana en Chile, se utiliza la norma NCh 161 (NCh 161, 1969) y la norma NCh 148 (NCh 148, 1968). La NCh 161, cuyo nombre es “Puzolana para uso en cementos”, establece especificaciones tales como la magnitud de resistencia que deben tener las probetas con adición de puzolana y el procedimiento para fabricarlas. Por otro lado, la NCh 148, cuyo nombre es “Terminología, clasificación y especificaciones generales”, impone requisitos químicos para los cementos portland puzolánicos y puzolánicos tales como el porcentaje máximo de pérdida con calcinación, residuo insoluble, contenido de MgO , Mn_2O_3 y el más relevante para la investigación, es el contenido máximo de SO_3 , que lo limita hasta un 4% en peso del material cementante, o sea entre el cemento y las cenizas volantes. Cabe destacar que no existe disposición que limite la cantidad de trióxido de azufre (SO_3) máximo para las puzolanas por si solas. Es por eso, que la investigación se guiará por la norma ASTM C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, (ASTM C 618, 2008), ya que, esta norma cubre las exigencias de uso de cenizas volantes de carbón y puzolanas naturales crudas o calcinadas para su uso en hormigón. Da a conocer requerimientos químicos y físicos de las puzolanas para ser utilizadas como MCS. Además, clasifica la puzolana en Clase N y las cenizas volantes en Clase F y Clase C. Dicha clasificación se muestra a continuación.

- Clase N: puzolanas naturales

Las puzolanas naturales en bruto o calcinadas que cumplen con los requisitos aplicables para la clase N, Tabla 3 – 1 y 3 – 2, como algunas tierras de diatomeas, rocas sedimentarias rica en sílice y rocas detrítica de grano fino; tobas y cenizas volcánicas o piedra pómez, calcinadas o no; y diversos materiales que requieren calcinación para inducir propiedades satisfactorias, tales como algunas arcillas y lutitas, podrán ser utilizadas.

- Clase F: Cenizas Volantes

Cenizas normalmente producidas a partir de la quema de antracita o carbón bituminoso que cumpla con los requisitos aplicables para esta clase (ver Tabla 3 – 1 y 3 – 2) podrán ser utilizadas. Esta clase de FA tiene propiedades puzolánicas.

- Clase C: Ceniza Volantes

Cenizas normalmente producidas a partir de lignito o carbón subbituminoso que cumpla con los requisitos aplicables para esta clase, como se da en el presente documento (ver Tabla 3 – 1), pueden ser utilizadas. Esta clase de cenizas volantes, además de tener propiedades puzolánicas, también tiene algunas propiedades cementantes.

La norma ASTM C618 Establece un máximo de SO_3 en las cenizas volantes de un 5% en peso. También define límites mínimos o máximos de compuestos y propiedades. Los cuales se muestran en la Tabla 3 – 1 y 3 – 2.

Tabla 3 – 1, Clasificación de puzolana natural y cenizas volantes, según requerimientos químicos (ASTM C618, 2008).

	Class		
	N	F	C
Silicon dioxide (SiO ₂) plus aluminum oxide (Al ₂ O ₃) plus iron oxide (Fe ₂ O ₃), min, %	70.0	70.0	50.0
Sulfur trioxide (SO ₃), max, %	4.0	5.0	5.0
Moisture content, max, %	3.0	3.0	3.0
Loss on ignition, max, %	10.0	6.0 ^A	6.0

^AThe use of Class F pozzolan containing up to 12.0 % loss on ignition may be approved by the user if either acceptable performance records or laboratory test results are made available.

Tabla 3 – 2, Clasificación de puzolana natural y cenizas volantes, según requerimientos físicos (ASTM C618, 2008).

	Class		
	N	F	C
<i>Fineness:</i> Amount retained when wet-sieved on 45 µm (No. 325) sieve, max, % ^A	34	34	34
<i>Strength activity index:</i> ^B With portland cement, at 7 days, min, percent of control	75 ^C	75 ^C	75 ^C
With portland cement, at 28 days, min, percent of control	75 ^C	75 ^C	75 ^C
Water requirement, max, percent of control	115	105	105
<i>Soundness:</i> ^D Autoclave expansion or contraction, max, %	0.8	0.8	0.8
<i>Uniformity requirements:</i> The density and fineness of individual samples shall not vary from the average established by the ten preceding tests, or by all preceding tests if the number is less than ten, by more than: Density, max variation from average, % Percent retained on 45-µm (No. 325), max variation, percentage points from average	5 5	5 5	5 5

Además la norma ASTM C618 es citada por el código del ACI 318 (ACI 318S-14, 2014) American Concrete Institute, la cual es una organización de los Estados Unidos de América que desarrolla requisitos, normas y recomendaciones técnicas para la edificación de estructuras de hormigón, se presenta la Tabla 3 – 3 en donde se hace referencia a la norma ASTM C618 para la utilización de cenizas volantes. Como en Chile el diseño y cálculo de estructuras de hormigón se base en el código ACI 318, se debería tener como referencia la norma ASTM C618 para la utilización de cenizas volantes como material cementicio suplementario.

Tabla 3 – 3, Límites para los materiales cementantes en hormigón (ASTM C618, 2008).

Materiales cementantes	Porcentaje máximo sobre el total de materiales cementantes en masa
Cenizas volantes u otras puzolanas que cumplen con ASTM C618	25
Cemento de escoria que cumple con ASTM C989M	50
Humo de sílice que cumple con ASTM C1240	10
Total de cenizas volantes u otras puzolanas, escoria y humo de sílice	35
Total de cenizas volantes u otras puzolanas y humo de sílice	50

Sabiendo que la única norma que regulariza la puzolana para su uso es la ASTM C618, ya que las normas chilenas NCh 148 y NCh 161 no aplican a lo anterior, sino para un material en conjunto con el cemento, este estudio de cenizas volantes decide regirse por el límite máximo que establece la norma americana en relación al contenido de SO_3 de las cenizas volantes. Este contenido máximo de 5% de SO_3 se debe a supuestos problemas de durabilidad que se pueden provocar en el hormigón si se excede dicho límite. Particularmente si el contenido de SO_3 de las FA es reactivo en la solución formará compuestos como yeso, etringita o monosulfatos. A su vez estos compuestos pueden generar distintos daños en la matriz cementicia como se describió en las secciones 2.3.1 y 2.3.2. Sin embargo, se intuyó desde un principio en esta investigación que el alto contenido de SO_3 de las cenizas volantes utilizadas en esta investigación no era reactivo pues depende de la forma en que se encuentre. En las FA utilizadas en este estudio el SO_3 está presente como sulfito de calcio (CaSO_3) por lo cual según nuestra hipótesis el SO_3 no produciría los mismos efectos que hicieron establecer los límites de la norma ASTM C618. Bajo este criterio es que esta

investigación estudia la reactividad y solubilidad del alto contenido de SO_3 de las cenizas volantes en pastas de cemento.

Por lo tanto, debido a toda la información entregada sobre la reglamentación de las cenizas volantes, la utilización de estas, sus beneficios, sus posibles problemas y limitaciones por su alto contenido de azufre y por su efecto en la sustentabilidad del hormigón, es que se hace necesario comprender los efectos de reactividad a edad temprana, del alto de contenido de SO_3 de las cenizas volantes en el cemento portland; saber cuánto de ello reacciona y que problemas puede producir cantidades mayores de 5% de SO_3 en una pasta de cemento, con el fin de una futura utilización de estos residuos.

4. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR SOLUBILIDAD Y REACTIVIDAD DEL ÓXIDO DE AZUFRE DE LAS CENIZAS VOLANTES EN PASTAS DE CEMENTO

4.1 Introducción

En este capítulo se presenta el diseño experimental que tiene como objetivo estudiar la solubilidad y reactividad del óxido de azufre presente en las cenizas volantes como sulfito de calcio en pastas de cemento. El diseño del experimento cuenta con 3 etapas consecutivas, las cuales permiten ir obteniendo resultados necesarios para conocer la disolución de los óxidos de azufre, tales como SO_4 y SO_3 contenidos en el cemento y cenizas volantes correspondientemente. Dichas etapas son:

- a) Etapa 1: solubilidad de sulfito, en una solución de agua pura y en una solución saturada de iones sulfatos.
- b) Etapa 2: estudio de solubilidad de sulfatos en pastas de cemento.
- c) Etapa 3: estudio de reactividad de sulfitos, de las FA en pastas de cemento.

Todos los resultados obtenidos en esta investigación son cuantitativos, y estos se basan en concentraciones, de sulfatos y sulfitos (óxidos de azufre) en las distintas soluciones. La mayoría de los ensayos fueron desarrollados en el laboratorio de obras civiles de la Universidad del Desarrollo. Con el fin de medir concentraciones de óxidos de azufre en soluciones, se utilizó la cromatografía iónica de líquidos. A partir de los resultados de este ensayo se puede lograr concluir cuán soluble es cada tipo de óxido de azufre (SO_3 y SO_4) y si es que reaccionan en alguna solución o solvente como agua pura, agua saturada en iones o en una solución de poros de pasta de cemento.

Se comenzará describiendo los materiales a utilizar en esta experiencia, luego los ensayos que permitieron obtener resultados de la investigación y por último se especificará cada una de las etapas experimentales explicando la confección de mezclas y como se desarrolló el procedimiento.

4.2 Materiales a utilizar

4.2.1 Cemento Portland

Según la norma NCh 148 (NCh 148, 1968) en esta investigación se utilizó cemento portland (CP) sin adiciones, y según la norma ASTM C150 (ASTM C 150, 2007) corresponde a un cemento tipo I. El CP fue suministrado por la empresa BSA, planta ubicada en San Bernardo, Santiago. Este cemento, según el ensayo para determinar peso específico relativo de la norma NCh 154, tiene una densidad de 3.190 Kg/m³.

La composición química del cemento portland utilizado en la investigación, se presenta en la Tabla 4 – 1. Esta fue resultado del análisis de Fluorescencia de rayos X, ensayo explicado en la sección 4.3.1. En la Tabla 4 – 1 se muestra la pérdida de ignición (LOI). Esta representa a la pérdida de masa debida a la disociación térmica que experimentan los compuestos que se han formado durante la meteorización que pueden experimentar las partículas de Clinker molido a la humedad y al dióxido de carbono presente en la atmósfera (Gaspar, 1980).

Tabla 4 - 1, Porcentaje de elementos respecto al peso del Cemento Portland.

Elementos	Unidad	Cemento Portland
Fe ₂ O ₃	%	3.21
SiO ₂	%	19.25
CaO	%	65.83
MnO	%	0.09
Al ₂ O ₃	%	5.52
TiO ₂	%	0.23
MgO	%	1.29
P ₂ O ₅	%	0.09
SO₄	%	3.41
K ₂ O	%	0.34
SnO ₂	%	<0.08
V ₂ O ₅	%	<0.04
Cr ₂ O ₃	%	<0.04
CoO	%	<0.02
Ni ₂ O ₃	%	<0.02
CuO	%	0.04
ZnO	%	0.03
As ₂ O ₃	%	<0.01
PbO	%	0.02
BaO	%	<0.07
Na ₂ O	%	0.32
MoO ₃	%	<0.01
LOI	%	2.31
Suma	%	99.75

Importante, para los ensayos de solubilidad, es el contenido de sulfatos (SO₄), el cual es de 3.41 %. Con este valor, sabremos cuanto azufre se disuelve y cuanto de ello forman nuevos compuestos en una solución de poros. Incluso, como sabemos que el azufre en el cemento está en forma de yeso, CaSO₄*2H₂O, asociamos la cantidad de sulfatos (SO₄) a sulfato de calcio (CaSO₄) y calculamos su peso molecular. Luego determinamos el porcentaje que representa este del total de la masa y se obtiene que la cantidad de CaSO₄ del cemento, el cual es de un 4.84%. También se puede interpretar como 2.85% de SO₃, con el fin de poder comparar este valor con el límite máximo de 4% de SO₃, de la norma NCh

148, de modo que el contenido de trióxido de azufre del CP utilizado en la investigación está cumpliendo con este requisito.

4.2.2 Cenizas Volantes

Las cenizas volantes provienen de la termoeléctrica Ventanas, situada en Puchuncaví, V región. Esta posee cuatro unidades generadoras, las cuales generan distintos tipos de cenizas volantes (ver Tabla 4 – 2,) por lo que en la investigación tendrá estudio de las FA V1, FA V2, FA V3 y FA V4.

Tabla 4 – 2, Descripción de Cenizas volantes utilizadas en la investigación.

Tipo de Cenizas Volantes (FA)	Procedencia
	Unidad Generadora
FA V1	Ventanas 1 (V1)
FA V2	Ventanas 2 (V2)
FA V3	Nueva Ventanas (V3)
FA V4	Campiche (V4)

Lo más relevante para el desarrollo de la investigación es el contenido de trióxido de azufre (SO_3) de cada tipo de cenizas volantes, debido a que este óxido de azufre, presente como sulfito de calcio (CaSO_3) en las FA, es el que sobrepasa el límite de la norma ASTM C618 el cual es de un 5% de SO_3 . La cantidad de trióxido de azufre se obtuvo a través del ensayo de Fluorescencia de rayos X.

A continuación, se compara el contenido de SO_3 de las cenizas volantes de ventanas 1, 2, 3 y 4, con el límite máximo permitido. Las cenizas de ventanas 3 y 4 superan el contenido máximo establecido de SO_3 como se muestra en la

Tabla 4 – 3. Esto origina en Chile, un cuestionable uso de las cenizas volantes como MCS, que tiene como consecuencia la no utilización de estas.

Tabla 4 – 3, Porcentaje de SO₃ de cada tipo de Cenizas Volantes.

Muestras	Contenido de SO ₃	Límite de SO ₃ (ASTM C618)
Ventanas 1	4.46%	5%
Ventanas 2	0.09%	5%
Ventanas 3	8.35%	5%
Ventanas 4	6.69%	5%

El peso específico relativo de las cenizas volantes se ilustra en la Tabla 4 – 4, con esto se podrá hacer reemplazos de cemento portland en porciones de volumen por FA; manteniendo siempre constante la razón volumétrica Agua/Sólidos.

Tabla 4 - 4, Peso específico relativo o densidad relativa de las cenizas volantes según su origen y del cemento portland.

Muestra	Densidad (kg/m ³)
Cemento Portland	3190
Cenizas Ventanas 1	2346
Cenizas Ventanas 2	2322
Cenizas Ventanas 3	2280
Cenizas Ventanas 4	2165

Para finalizar la caracterización de las cenizas volantes, se midió el tiempo de fraguado de algunas mezclas de pastas de cemento con cenizas volantes con el fin de saber los tiempos que demora esta reacción.

En general es de vital importancia conocer los tiempos de fraguado de las mezclas de pastas de cemento con cenizas volantes debido a que, en cualquier tipo de obra, el tiempo de fraguado del hormigón es el que restringe el periodo de transporte, colocación y rotación de moldaje, lo cual implica costos. En cambio, para esta investigación es relevante porque los tiempos de fraguado determinan el intervalo de horas para poder extraer solución de poros de una pasta de cemento, debido a que después del fraguado inicial, la centrífuga no es capaz de separar el agua del cemento.

Se utilizaron las cenizas volantes de Ventanas 1 y 3 para hacer pastas de cementos con distintos porcentajes de reemplazo de cemento portland por FA (0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%) manteniendo constante la razón volumétrica Agua/Sólidos. A continuación, en las Tablas 4 – 5 y 4 – 6 se muestra los tiempos de fraguados de los distintos tipos de mezclas de pastas de cemento con cenizas volantes. La mezcla de control contiene 0% de FA incorporado a la pasta de cemento.

Tabla 4 – 5, Tiempos de fraguados y retraso de mezclas con cenizas volantes de Ventanas 1.

Tipo de mezcla	Tiempo Fraguado inicial (hrs)	Tiempo Fraguado Final (hrs)	Tiempo de retraso (F.I)	% de retraso
Mezcla Control	5.27	8.33	0.00	0.00
10% FA	10.83	-	5.57	105.62
20% FA	11.51	14.50	6.24	118.45
30% FA	12.67	15.67	7.40	140.44
40% FA	12.98	16.30	7.71	146.26
50% FA	13.23	16.50	7.96	151.00

Tabla 4 – 6, Tiempos de fraguados y retraso de mezclas con cenizas volantes de Ventanas 3.

Tipo de mezcla	Tiempo Fraguado inicial (hrs)	Tiempo Fraguado Final (hrs)	Tiempo de retraso (F.I)	% de retraso
Mezcla Control	5.27	8.33	0.00	0.00
10% FA	8.42	11.50	3.15	59.83
20% FA	9.45	12.50	4.18	79.35
30% FA	10.41	13.50	5.14	97.53
40% FA	12.62	15.67	7.36	139.60
50% FA	12.92	16.00	7.65	145.21

Es preciso destacar que experimentalmente las cenizas volantes de Ventanas 1, retrasan más el fraguado inicial de la mezcla, comparado con las de cenizas volantes de Ventanas 3. En los dos tipos de mezclas (con cenizas volantes de Ventanas 1 y 3) al aumentar el contenido de reemplazo, aumenta el retraso del fraguado inicial, sin embargo, el lapso de tiempo entre el fraguado inicial y el fraguado final se mantiene en todas las mezclas aproximadamente constante, con un periodo de 3 horas. Esto haría pensar que las cenizas volantes sólo retardan el comienzo de la formación de los productos de hidratación de la pasta de cemento, y luego de esto, la reacción procede con normalidad sin afectar su desarrollo.

4.2.3 Agua Milli-q y agua des-ionizada

El agua Milli-q, es un agua ultra pura que contiene solo iones de oxígeno e hidrógeno formando solo moléculas de H_2O , esta es necesaria como solvente para hacer soluciones donde principalmente se mide la concentración de iones debido al soluto disuelto ya que, si se usara agua de la llave, cambiaría la concentración de la solución afectando la composición de cada mezcla debido a que contiene más elementos que solo H_2O , como por ejemplo sulfato, calcio, cloro, etc y además la concentración de iones del agua potable varía de un día para otro modificando la concentración de iones en cada solución. También se usó agua des ionizada por osmosis inversa. Este es un proceso donde el agua a presión se hace pasar por una membrana semipermeable donde transcurre de una solución más concentrada a una menos concentrada, de esta manera se separa el agua pura de los demás elementos que están disueltos en ella. Esta agua se utiliza para la elaboración de pasta de cemento, es de nivel menos puro

que el agua Milli-q, sin embargo, mantiene constante su concentración de iones en el tiempo, por lo que no será una variable a considerar.

Las mediciones de concentración de iones sulfatos (SO_4) de cada tipo de agua, incluyendo el agua potable, se muestra en la Tabla 4 – 7.

Tabla 4 – 7, Concentración de iones sulfatos un cada tipo de agua.

Tipo de Agua	Concentración promedio de iones sulfatos (SO_4) en ppm
Ultra pura (Milli-q)	0
Des-ionizada	0.138
Potable	315

Comparando los resultados del agua des-ionizada y el agua potable o de la llave, el agua des-ionizada contiene 2279.27 veces menos concentración de SO_4 que el agua potable. Por lo tanto, el agua des-ionizada es la óptima para realizar los ensayos de solubilidad de pastas de cemento ya que impactará en menor magnitud la concentración de iones SO_4 de la pasta de cemento y posee un costo menor que el agua Milli-q.

4.2.4 Sales de Sulfato y Sulfito

Para experimentar solubilidad y reactividad de compuestos de sulfatos presente en el CP y sulfitos presentes en las cenizas volantes se utilizó sales, en forma de polvo de color blanco de sulfito de calcio ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4.3 Descripción de Ensayos Generales de caracterización de materiales

4.3.1 Ensayo de Fluorescencia de rayos X

Para posteriores ensayos de la investigación es fundamental conocer la composición química del cemento portland y de las cenizas volantes con el fin de saber cuánto óxido de azufre contienen dichos materiales.

La composición química del cemento portland se obtuvo a través del ensayo de Fluorescencia de rayos X (FRX). La técnica de Fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X o radiación secundaria (Lindon et al., 2000).

La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra (ver Figura 4 – 1). Esta radiación, convenientemente colimada (paralela), incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\sin \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función

lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia. La intensidad de los rayos-X secundarios permiten estimar la concentración de los analitos (elemento, compuesto o ion que se quiere medir) constituyentes de la muestra mediante la comparación con un estándar de composición química conocida (Beckhoff et al., 2006).

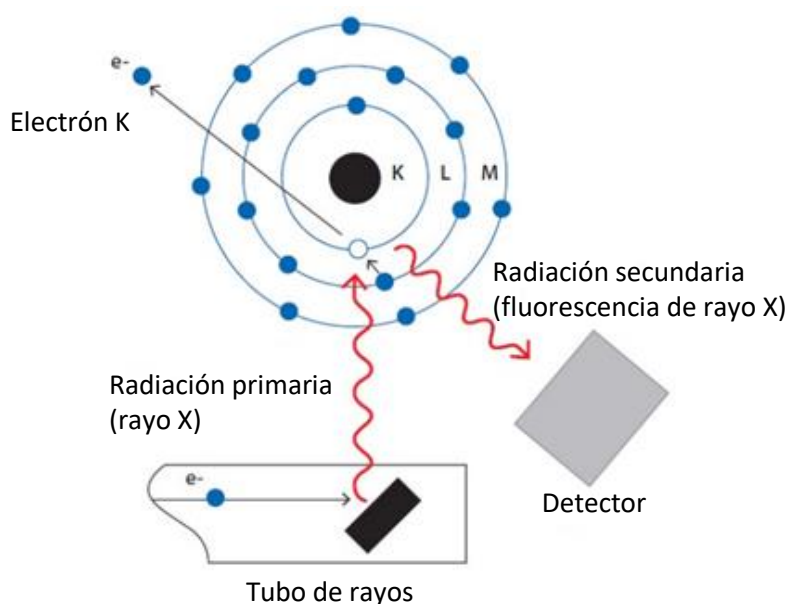


Figura 4 – 1, Radiación X y emisión de fluorescencia de rayos X (Tomachuk et al., 2012).

Particularmente para las cenizas volantes se utilizó el método de Fluorescencia de rayos X mediante la fabricación de perlas de borato de litio.

Esto consiste en la obtención de valores elementales de muestras a través de fluorescencia de rayos X. Para ello en primera instancia la muestra se oxida, debido a que el modelo de cuantificación funciona con compuestos oxidados.

Es importante llevar los compuestos a su estado de oxidación menor para no sobre cuantificar por encontrarse en otros estados de oxidación (Smartlab, 2018). Luego se realiza una muestra vítrea en base a borato de litio, esto con el fin de

eliminar efectos inter elementales y generar una matriz mayoritaria de este compuesto. De esta manera la cuantificación es más certera y adicionalmente se puede analizar un espectro mayor de distintos tipos de minerales (Smartlab, 2018).

4.3.2 Determinación del peso específico

Se realizó la medición del peso específico relativo del cemento portland y de cada tipo de cenizas volantes. Se trabajó bajo la norma NCh 154. Esta norma es para la determinación del peso específico relativo del cemento, sin embargo, la adoptamos de igual manera para las FA, debido a que el método se basa en el volumen desplazado del sólido lo cual funciona perfectamente para las cenizas volantes.

Los pasos se reprodujeron según el procedimiento de la norma NCh 154, Determinación del peso específico relativo del cemento (NCh 154, 1969), el cual se llevó a cabalidad en el laboratorio de obras civiles de la Universidad del Desarrollo.

- 1- Llenar el matraz de Le Chetelier con bencina, hasta un punto comprendido entre las marcas 0 ml y 1 ml.
- 2- Sumergir matraz en un baño de temperatura constante, donde permanecerá hasta que su contenido haya alcanzado la temperatura del agua. Efectuar primera lectura y registrar el volumen V1.
- 3- Pesar una proporción de masa $m = 64$ gr de cemento y agregar al líquido contenido en el matraz (cemento previamente secado).

- 4- Tapar el matraz y hacer girar en una posición inclinada hasta que termine el desprendimiento de burbujas de aire. Si se ha agregado una cantidad apropiada de cemento, el nivel del líquido llegará a su posición final, a un punto comprendido entre las marcas superiores del matraz.
- 5- Registrar el volumen final V2, después de haber dejado sumergido el matraz en el baño a temperatura de constante.
- 6- La diferencia entre V2 – V1 es el volumen del líquido desplazado por la masa del cemento usado en el ensayo.
- 7- Calcular el peso específico relativo en cada determinación según:

$$P_e \text{ relativo} = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

- 8- Repetir las determinaciones hasta que los resultados de tres de ellas no difieran en más de 0.01
- 9- El peso específico relativo es el promedio de las tres determinaciones y su valor se expresa con tres cifras significativas.

4.3.3 Determinación del tiempo de fraguado de las cenizas volantes en pastas de cemento

Se midió el tiempo de fraguado de algunas mezclas de pastas de cemento con cenizas volantes con el fin de saber los tiempos que demora esta reacción.

Las variables para elaborar diferentes tipos de mezclas de pastas de cemento con adición de cenizas volantes, se muestran en la Tabla 4 – 8, la con 0% de cenizas volantes es la mezcla de control. Esta contiene una razón agua/cemento

0.45 (en masas) inicialmente, ya que, a medida que se reemplaza porcentaje de cemento por cenizas volantes, ésta aumenta según el incremento en el porcentaje de reemplazo. La razón que no varía es la razón volumétrica entre agua y sólidos (agua/sólidos). Esta permanece constante en 1.43. El porqué de esto, se debe a que se estudia el comportamiento reactivo de granos sólidos en el mismo espacio de agua disponible para formar productos de hidratación.

Tabla 4 – 8, Fabricación de mezclas de Pastas de Cemento con Cenizas Volantes.

Mezcla	Materiales	Tipo de Ceniza	Razón W/C inicial.	Porcentaje de Cenizas volantes	T° de Curado	Humedad
Número..	Cemento Portland + Cenizas Volantes	V1, V2, V3 y V4	0.45	0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%	23°C	55%

A través del Vicat automático, aparato automatizado que realiza penetraciones con una aguja cada 10 min a una pasta de cemento que se contiene en un molde de 40 mm de alto, se realizó los ensayos para determinar el tiempo de fraguado inicial de las pastas de cemento con FA. La pasta de cemento con el tiempo va adquiriendo resistencia por la formación de los productos de hidratación, por lo que la aguja de Vicat penetra cada vez menos la muestra. Por lo tanto, cuando la aguja penetra 25 mm de los 40 que penetra cuando la pasta está plástica, comienza el fraguado inicial y cuando ésta no penetre, se dice que la pasta de cemento fraguó, ASTM C191 (ASTM C 191, 2008).

Se escogieron sólo dos tipos de cenizas volantes, como muestras, para realizar todas las combinaciones, con el fin de conocer y llegar a conclusiones generales del tiempo de fraguado

4.4 Descripción de Técnica del Cromatógrafo iónico

4.4.1 Aplicación de la Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica (IC) de líquidos es una técnica usada para separar componentes de una mezcla, específicamente iones, identificar cada uno de ellos y cuantificarlos. Los iones se separan a través de propiedades de carga eléctrica y se cuantifican con un detector de conductividad (James & Douglas, 2009).

En palabras simples al cromatógrafo iónico se le introduce una solución a analizar, y esta se hace pasar por una columna que contiene elementos con carga eléctrica contraria a los iones que se quiere medir, por ende, los captura. Luego son eliminados en el flujo, en orden creciente de afinidad. Durante este proceso de eliminación, se cuantifica la cantidad de iones presentes en función de la conductividad eléctrica, y se determina el ion eliminado por el tiempo transcurrido antes de la eliminación.

La IC se compone de dos fases, la fase estacionaria o electroestática fija y la fase móvil. La fase estacionaria insoluble, lleva en la superficie cargas electroestáticas fijas, que retienen a los contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil, esta fase móvil es una disolución acuosa la cual transita por todo el mecanismo del cromatógrafo (James & Douglas, 2009; Lokesh, 2012). En esta investigación se utilizó el cromatógrafo iónico Metrohm 930 Compact Flex. Este equipo se compone principalmente de un sistema de suministro de eluyente o disolvente, una válvula de inyección de muestra, una columna de alta presión, un detector y un software para controlar el equipo y visualizar los resultados (ver Figura 4 – 2 y 4 – 3).

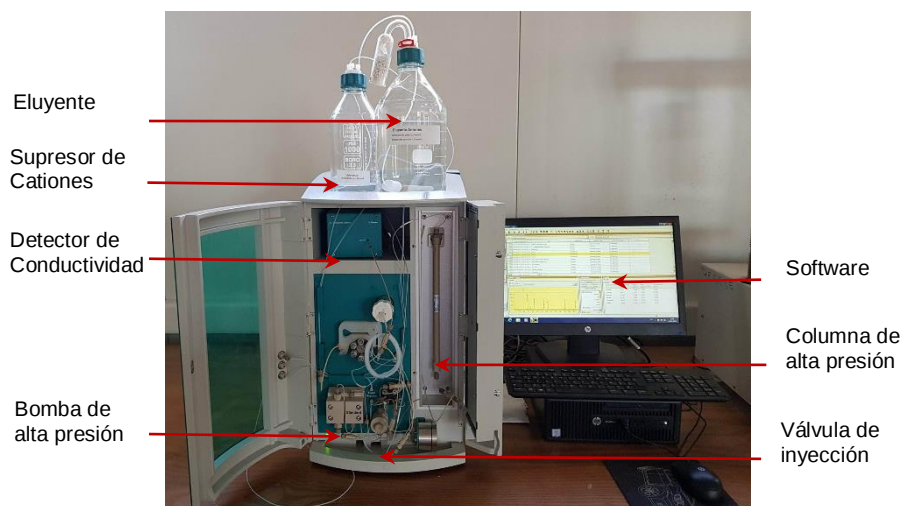


Figura 4 – 2, Componentes del Cromatógrafo iónico de la Universidad del Desarrollo.

El IC posee configuración distinta según los iones que se quieren medir de la muestra a analizar, para los aniones se instala un eluyente o disolvente de aniones que constituye la fase móvil, un supresor de cationes que sirve para eliminar los electrolitos que no interesan antes de medir la conductividad (en este caso los cationes) y una columna de aniones (cargada positivamente, para captar los aniones de la muestra y así formar la fase estacionaria). Para estudiar cationes se utiliza un eluyente para cationes y una columna de cationes, para este estudio no se utiliza supresor de aniones.

Antes de comenzar a utilizar el cromatógrafo, se debe asegurar que esté con los componentes correspondientes para llevar a cabo una medición de cationes o de aniones, dependiendo de los iones que se quiere medir de la muestra. Principalmente fijarse en los eluyentes y en las columnas que son diferente para cada medición.

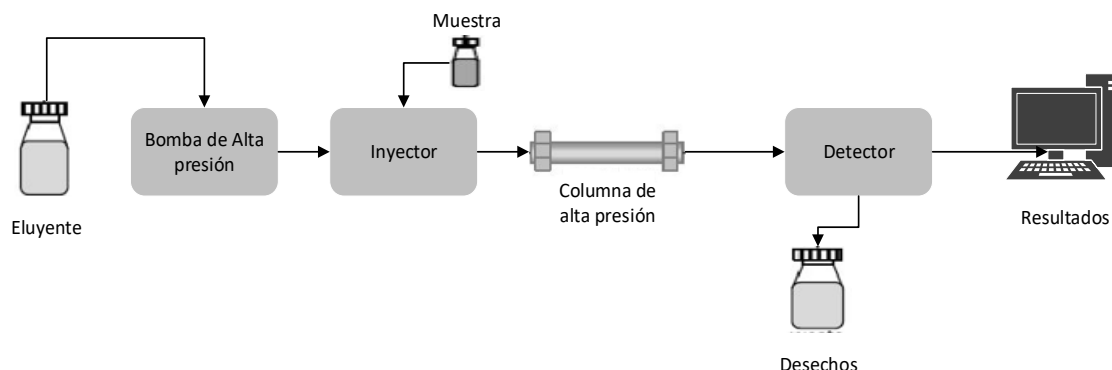


Figura 4 – 3, Proceso del cromatógrafo iónico para medir concentración de iones de una muestra.

Al introducir la solución o muestra, esta es arrastrada por la fase móvil, que la compone el eluyente, hasta la columna que contiene un analito en fase estacionaria. Este analito es una resina de intercambio iónico, formada por una matriz polimérica, que contiene cargas opuestas a los iones que se quiere medir de la muestra, por lo que los atrae y los conserva en la fase estacionaria y a continuación son eliminados por el flujo de la fase móvil dependiendo de la afinidad de los compuestos de la muestra con la fase estacionaria, es decir, los menos afines con la fase, tenderán a permanecer menos tiempos en ella. Este proceso se define elución y se produce por el cambio de fuerza iónica. Los iones conservados en la fase estacionaria son escudados por el incremento de la concentración de especies de la misma carga que desplazan a los iones y se juntan con la fase estacionaria (Haddad & Jackson, 2003). En seguida, estos iones (apartados de la fase estacionaria), pasan a un detector de conductividad eléctrica donde el sensor mide la cantidad de corriente conducida, entre un par de electrodos con un diferencial de potencial y la solución con los analitos de la muestra. La cantidad de corriente se mide en $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se muestran como peaks en el software en $\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$ (ver Figura 4 – 4).

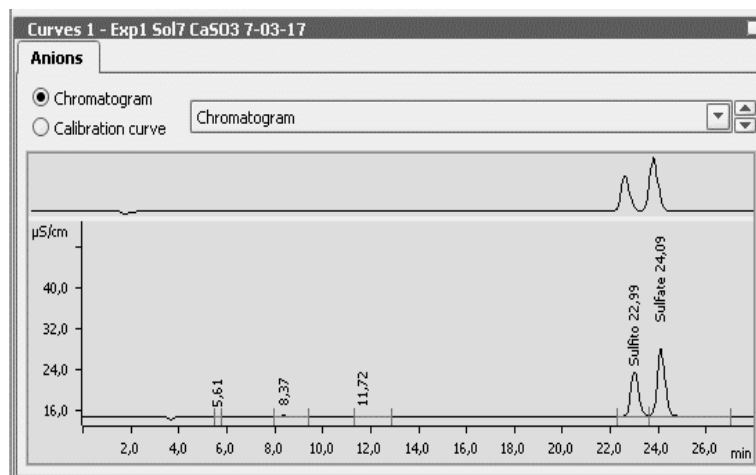


Figura 4 – 4, Medición de concentración en $\mu\text{S}/\text{cm}$, de una solución.

4.4.2 Proceso de Calibración del Cromatógrafo Iónico

Las columnas utilizadas para la detección y cuantificación de los iones, tienen una vida útil determinada, con una duración aproximada de 2000 hrs de uso. Por tal motivo, y dado la variabilidad que puede existir en la forma de captación de iones de cada columna, y la sensibilidad del análisis desarrollado, es que debe desarrollarse una calibración que permita correlacionar las mediciones de conductividad con las concentraciones de todo tipo de ion, para cada columna nueva que se utilice. Por lo tanto, las lecturas de conductividad serán traducirlas a una unidad de medida de concentración, en este caso en partes por millón (ppm). Esto se realiza a través de las mediciones de estándares, que son elementos o compuestos en una solución con una concentración conocida de 1000 ppm. En esta circunstancia, la calibración se realizó para el compuesto o anión SO_4 . Por consiguiente, se utilizó el estándar de SO_4 (ver Figura 4 – 5). Con este estándar el único resultado que se espera del cromatógrafo es un peak de dicho compuesto (ver Figura 4 – 6).



Figura 4 – 5, Solución estándar de SO₄.

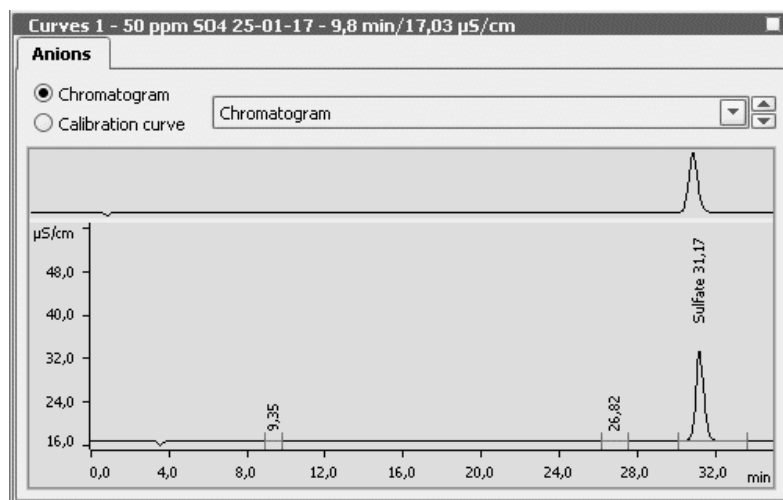


Figura 4 – 6, Gráfico de solución estándar. Único peak que reconoce.

El primer paso para hacer la calibración es elaborar una curva estándar de sulfatos que permita medir la concentración de éste ion. El estándar de SO₄ se diluye en distintas cantidades en agua Milli-q, con el propósito de formar una variedad de soluciones con distintas concentraciones conocidas (ver Tabla 4 – 9).

Tabla 4 – 9, Cantidad de cada elemento para formar el estándar correspondiente.

Cantidad	Dilución 1	Dilución 2	Dilución 3	Dilución 4	Dilución 5	Estándar
Ppm	10	50	100	250	500	1000
Agua Milli-Q (mL)	9.9	9.5	9	7.5	5	0
Estándar SO ₄ (mL)	0.1	0.5	1	2.5	5	10
Total (mL)	10	10	10	10	10	10

El estándar y las diluciones, se midieron por separado en el cromatógrafo. El resultado de cada uno de ellos era una medida de conductividad en el tiempo ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$) que representaba la concentración conocida de las diluciones y del estándar. Luego, utilizando el software se creó una regresión lineal en base a las diluciones y resultados obtenidos, con el fin de poder cuantificar cualquier solución en una medida de concentración en partes por millón (ppm).

Al realizar las mediciones a través del software se muestra unos peaks de concentración en unidades de área de conductividad eléctrica en $\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$. A cada uno de estos resultados, se le asocia la concentración de las diluciones generadas y a la medición del estándar su respectiva concentración de 1000 ppm (ver Tabla 4 – 10).

Tabla 4 – 10, Medición de estándares generados, para crear curva de calibración.

Curva de Calibración		
	Concentración en ppm	Área en $\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$
Dilución 1	10	1.724
Dilución 2	50	8.054
Dilución 3	100	17.861
Dilución 4	250	49.177
Dilución 5	500	101.693
Estándar	1000	202.518

Una vez hecha las mediciones, se emplea el software para crea una recta de regresión lineal, a fin de estimar la concentración en ppm de cualquier solución o muestra a ensayar, en el rango de concentración utilizado para la calibración (ver Figura 4 – 7).

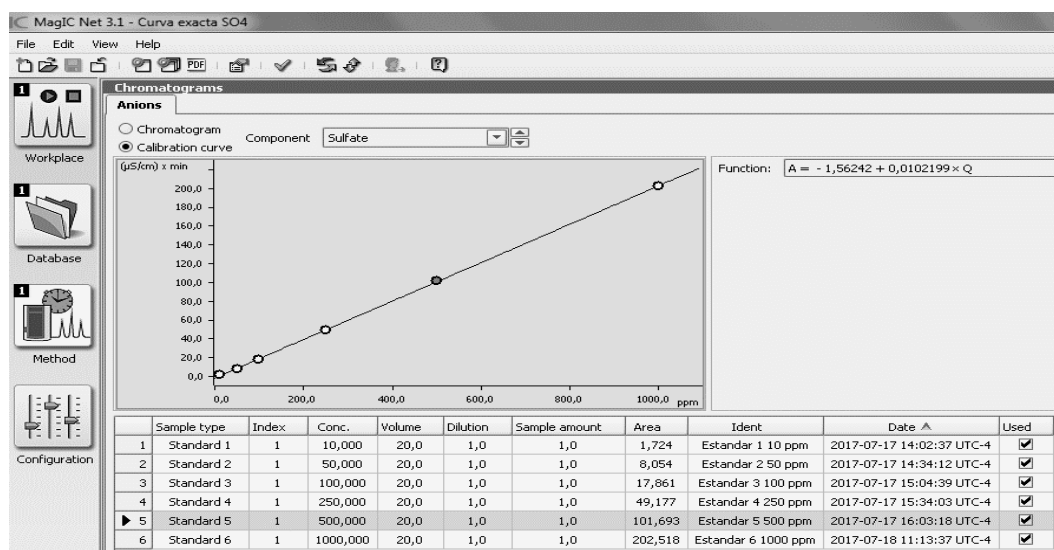


Figura 4 – 7, Curva de calibración generada por el software, para estimar concentración en ppm de cualquier solución.

La regresión lineal con la que se puede calcular la concentración en ppm respecto al área obtenida en el peak en $\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$ se muestra en la Ecuación 4.2.

$$Q = 97.848 \cdot A + 152.880 \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Q: Concentración en ppm (amplificada por 20).

A: Área bajo la curva.

Para corroborar los resultados, se midieron mezclas de distintas concentraciones de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), una de 250 ppm y otra de 2500 ppm. Para los 250 ppm

de sulfato de calcio (yeso) se diluyó 1.25 gr de yeso en 5000 gr de agua Milli-q; con esto se estima la cantidad de sulfato (SO_4) que posee la solución, ya que el cromatógrafo sólo mide aniones o cationes.

Lo que se hizo fue lo siguiente:

Al diluir los 1.25 gr de yeso en 5000 cc de agua milli-q se obtiene 250 ppm de yeso, Ecuación 4.3.

$$250 \text{ ppm} = 1.25\text{gr}/5000\text{cc}; \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Luego se obtuvo la cantidad de moles (cantidad de sustancias que contiene tantas partículas) que posee los 1.25 gr de yeso. Los 1.25 gr de yeso son equivalente al peso molecular del yeso por la cantidad “X” de mol, ver Ecuación 4.4.

$$1.25\text{gr} = 172.2 \text{ gr/mol} * X \text{ mol}; \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

(172.17 gr/mol: Peso molecular de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Despejando la Ecuación 4.4 se consigue la cantidad de mol del yeso.

$$\Rightarrow 7.25 * 10^{-3} \text{ mol};$$

En esta misma cantidad de mol, debe haber cierta cantidad de masa de sulfato SO_4 , lo cual se calcula debido a su peso molecular ver Ecuación 4.5.

$$\Rightarrow 7.25 * 10^{-3} \text{ mol} = X \text{ gr} / (96.061 \text{ gr/mol}); \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

(96.061 gr/mol: Peso molecular de SO_4)

Despejando Ecuación 4.5

$$\Rightarrow X = 0.69 \text{ gr de } \text{SO}_4.$$

Por lo tanto 0.69 gr en 5000 cc implica 138 ppm de SO_4 . Y el resultado del cromatógrafo fue de 133,77 ppm; se obtuvo una desviación de 4.23 ppm y una diferencia entre la estimación y el valor calculado de 3.06%.

Por otro lado, se experimentó lo mismo con una concentración de 2500 ppm de yeso, de esto se calculó 1394 ppm de SO_4 y se consiguió en el cromatógrafo una concentración de 1410,63 ppm, una desviación de 16.63 y una diferencia entre la estimación y el valor calculado de 1.19%. Estos números dan respaldo de que los resultados del cromatógrafo están correctos.

Ya estando calibrado el cromatógrafo, se procede a estudiar la variabilidad de los resultados a través de mediciones de concentración de SO_4 del agua des-ionizada. La misma que se empleará para elaborar mezclas de pastas de cemento. Se mide la variabilidad de los resultados, a fin de determinar la confiabilidad del equipo, para una misma solución. Para aquello se ensayó tres muestras de agua des-ionizada, cada una de estas se midió tres veces consecutivas en dos instantes diferentes (tiempo 0 y tiempo 1), es decir el mismo día en la que se extrajo la muestra y al día siguiente. Almacenando esa muestra en la cámara de curado a 23°C.

Tabla 4 – 11, Descripción y etiqueta de soluciones a ensayar.

Ensayo repetitivo y continuo			Tiempo	Descripción
Muestra	Ensayo	Solución		
1	1	1.1	Tiempo 0	Extracción desde la botella y ensayo.
	2	1.2		
	3	1.3		
2	1	2.1	Tiempo 1	Un día después de la extracción.
	2	2.2		
	3	2.3		
3	1	3.1	Tiempo 1	Un día después de la extracción.
	2	3.2		
	3	3.3		

4.4.3 Presentación y análisis de resultados de variabilidad del Cromatógrafo iónico

A partir de los resultados del procedimiento de calibración discutidos en la sección previa, en la Tabla 4 – 12 se presenta la desviación estándar, el coeficiente de variación y el promedio de la concentración de iones de sulfato en las distintas muestras de agua des-ionizada en tiempo 0 y 1.

Tabla 4 – 12, Estadística de concentraciones de Sulfato

Concentración de Sulfatos (SO ₄)		
Tiempo 0	Promedio	0.113
	Des. Estándar	0.058
Tiempo 1	Promedio	0.091
	Des. Estándar	0.056
Total	Promedio	0.102
	Des. Estándar	0.056

De la Tabla 4 – 12, se aprecia que la cantidad de sulfatos en el agua des-ionizada es ínfima (promediando 0.102 ppm, incluso se puede despreciar) con una desviación de 0.056, corroborando así, que es posible utilizar esta agua en la elaboración de mezclas de pastas de cemento.

Dado estos resultados y los de la sección 4.2.2, donde se midieron mezclas con concentraciones de 250 ppm y 2500 ppm de yeso, dando como resultado diferencias porcentuales de 3.06% y 1.19% correspondientemente, se concluye que la variabilidad de los resultados del cromatógrafo iónico es mínima.

4.5 Etapa 1: Estudio de Solubilidad de Sulfito

Todas las soluciones en esta etapa son molares, cada gramo de soluto se disuelve en 500 gr de solución. Las mezclas se realizaron con agua ultra pura (agua Milli-q). Se empleó polvo de sulfito de calcio y yeso en polvo. Las soluciones en esta etapa se almacenaron en botellas de borsilicato hermética para que no fueran alteradas en su composición debido a factores ambientales como humedad, oxígeno y temperatura. Cada extracción, desde las botellas de borosilicato al cromatógrafo iónico, se realizó a través de jeringas nuevas de 3 ml y la solución fue filtrada por filtros sin usar de 0.22 micrómetros.

Se diseñaron dos experimentos para estudiar el comportamiento de solubilidad y reactividad del sulfito (SO_3) en distintas soluciones. En este caso, SO_3 está presente como sulfito de calcio hidratado en polvo ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En el experimento número 1, se ensayó la disolución del sulfito en agua Milli-q, con el propósito de conocer la reacción típica del sulfito en un solvente puro. En el experimento número 2, se diluyó sulfito de calcio en una solución saturada en yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para tratar de emular la situación de solubilidad de las cenizas volantes en una pasta de cemento. En cada experimento se realizaron 8 soluciones con distintas concentraciones de CaSO_3 , más la de control que en el caso del experimento 1 era agua ultra pura y en el experimento 2 era agua saturada con yeso, estas soluciones de control no poseían sulfito por lo que se mantenían constantes en el tiempo y sirven como referencia respecto a las otras mediciones. En cada solución se estudió la concentración de iones de óxidos de azufre, en el tiempo, hasta 3 meses o hasta que se estabilicen (hasta que no haya más reacción). Estos experimentos se diseñaron con el propósito de conocer el comportamiento del trióxido de azufre en condiciones controladas, ya que las concentraciones en cada solución son conocidas. Por lo tanto, se podrán comparar resultados teóricos y empíricos de solubilidad.

i) Experimento número 1, Dilución de Sulfito de Calcio en Agua Pura.

Se elaboraron 8 soluciones más la de control, con distintas concentraciones de $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con la finalidad de percatarse de los tiempos que demora en reaccionar el SO_3 con el oxígeno del agua para así oxidarse y transformarse en SO_4 . Las soluciones se ensayaron a edades de 1 hora, 24 horas, 72 horas y una vez por semana por 3 meses. Las concentraciones de sulfito de calcio de cada solución se muestran en la Tabla 4 – 13.

Tabla 4 – 13, Soluciones con distintas concentraciones de Sulfito de Calcio ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8	Control
Agua Milli-Q (g)	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000
Sulfito de Calcio $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	0.006	0.011	0.023	0.045	0.090	0.180	0.225	2.250	0.000
Concentración de $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en ppm	11.25	22.50	45.00	90.00	180.00	360.00	450.00	4500.00	0.00

Las soluciones contienen diferentes concentraciones de SO_3 , compuesto incluido dentro del CaSO_3 , estas se calculan dividiendo los gramos de sulfito de calcio hidratado ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) por el peso molecular del compuesto que es 138.153 gr/mol, con esto se consigue los moles que posee la solución. Estos moles se multiplican por el peso molecular del SO_3 que es 80.062 gr/mol. Esto da como resultado los gramos de SO_3 en la solución, luego estos se dividen por la cantidad de solución, que en este caso es 500 gr o cc, y se multiplica por 1.000.000 para tener la concentración en ppm. La Tabla 4 – 14 muestra la concentración de SO_3 de cada solución. Estas concentraciones son teóricas o sea las que debiese haber al diluir esas cantidades de sulfito de calcio en cada solución y serán de

gran utilidad para compararlas con los resultados experimentales entregados por el cromatógrafo iónico.

Tabla 4 – 14, Soluciones con distintas concentraciones de SO₃.

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8	Control
Concentración de SO ₃ en ppm	6.52	13.03	26.07	52.15	104.31	208.62	260.78	2607.82	0.00

Dadas estas soluciones se pretende conocer la solubilidad y reactividad del sulfito (SO₃) a través del tiempo, midiendo por medio del cromatógrafo iónico las concentraciones de óxidos de azufre.

- ii) Experimento número 2, Dilución de Sulfito de Calcio en Agua saturada con sulfatos.

El estudio consta de mediciones a través del tiempo, de la solubilidad y reactividad del sulfito de calcio (CaSO₃*H₂O). El mismo compuesto del experimento anterior, pero ahora disuelto en un solvente saturado con yeso. Se trata de emular una mezcla con un solvente como el de una solución de poros de una pasta de cemento, en el cual se concentra gran cantidad de yeso. Esto se debe a que el cemento contiene 5% de su peso, en yeso (CaSO₄*2H₂O). En vista de aquello, el agua ultra pura se satura con una concentración de 2500 ppm de yeso. Seguidamente se corroboró que, aunque se aumentará la cantidad de yeso en el agua pura este precipitaría ya que el límite o la solubilidad de este compuesto es de 2500 ppm (Parapar et al., 2013). Para esto se mezcla 5 Kg de agua Milli-q y se agrega 12.5 gr de Yeso; esta solución se divide en botellas de borosilicato y a cada una, se le suministra distintas cantidades de sulfito de calcio para obtener diferentes concentraciones. Estas se ensayan a través del tiempo

para conocer su comportamiento químico y observar si reacciona o no. Si es que reacciona saber cuánto y a que tiempo se estabiliza.

Las concentraciones de sulfito de calcio $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en solvente saturado con yeso se ilustra en la Tabla 4 – 15.

Tabla 4 – 15, Soluciones con distintas concentraciones de Sulfito de Calcio (CaSO_3) en solvente saturado con yeso.

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8	Control
Solución Saturada en Sulfato (cc)	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000
Sulfito de Calcio $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	0.006	0.011	0.023	0.045	0.090	0.180	0.225	2.250	0.000
Concentración de $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en ppm	11.25	22.50	45.00	90.00	180.00	360.00	450.00	4500.00	0.00

De esta forma se emula o imita el solvente en el que se diluirán las cenizas volantes, que es el de la solución de poros de una pasta de cemento. Para cada una de las soluciones creadas se calculará la concentración de iones de óxidos de azufre en el tiempo para conocer su reactividad.

Al igual que en el experimento número 1, se ilustra en la Tabla 4 – 16 la concentración de SO_3 , respecto a la cantidad de sulfito que se suministrará a cada solución.

Tabla 4 – 16, Soluciones con distintas concentraciones de SO_3 .

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8	Control
Concentración de SO_3 en ppm	6.52	13.03	26.07	52.15	104.31	208.62	260.78	2607.82	0.00

4.6 Etapa 2: Estudio de Solubilidad de Sulfatos en Pastas de Cemento

Esta etapa experimental se desarrolló con el objetivo de conocer la solubilidad de los iones sulfatos incluidos en el cemento portland. Para ello se elaboran dos tipos de mezclas de pasta de cemento con razón agua/cemento (w/c) de 0.45; una con agua des-ionizada y otra con agua de la llave. Se utilizó dos tipos de agua con el fin de conocer la diferencia de concentración de iones, especialmente de sulfatos que contiene cada una de estas aguas y el efecto que estas producen en la solución de poros de una pasta de cemento. Un tipo de agua como es la des-ionizada contiene concentraciones bajas y constante de iones; en cambio el agua de la llave puede variar en el tiempo y desde el lugar en el que se obtenga. Además, puede tener concentraciones elevadas de diferentes iones, específicamente de sulfatos, los cuales para esta investigación son de vital importancia conocer ya que pueden alterar los resultados de los experimentos. Por lo tanto, se medirá concentraciones de sulfatos de cada agua y de soluciones de poros de pastas de cemento que contengan estas aguas.

Con el fin de obtener mezclas uniformes y repetibles de pastas de cemento, se realizan siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C305 (ASTM C 305, 2006). La cual consiste en:

1. Poner la paleta y recipiente secos en la mezcladora.
2. Verter toda el agua de la mezcla en el recipiente.
3. Añadir el cemento y esperar 30 segundos.
4. Poner la mezcladora a baja velocidad (nivel 1) durante 30 segundos.
5. Detener la mezcladora durante 15 segundos e incorporar la mezcla de los bordes.
6. Arrancar la mezcladora a velocidad media (nivel 2) durante 1 minuto.

En cada mezcla se utilizó una razón w/c de 0.45 (razón con la cual, en teoría, se hidratan todos los granos del cemento) y un volumen total de 265 cc. La dosificación en masa es de 347.05 gr de cemento y 156.17 gr de agua potable o des-ionizada dependiendo el caso.

Una vez elaborada la pasta de cemento, ésta se separó en tubos de centrifuga y se almacenaron selladas en la cámara de curado a 23°C. Luego, cada treinta minutos se retiran cuatro tubos de la cámara de curado y se llevan a la centrifuga para separar la solución de poros de la pasta de cemento (ver Figura 4 – 8); esto se realiza a 6000 rpm durante 3 min. Posteriormente la solución se extrae con una jeringa. Esta se filtra por un filtro de 0.22 µm. Después, la misma solución se diluye 1/100 en agua Milli-q y se ensaya en el cromatógrafo. Por cada media hora se separa la solución de poros, hasta que comience el fraguado inicial de la pasta de cemento (se utiliza el fraguado inicial porque la centrifuga no es capaz de separar la solución de poros cuando la mezcla comienza a solidificarse).

Por consiguiente, se obtenía 4 muestras de la misma solución de poros cada 30 minutos. Con el fin de comprobar si la mezcla de pasta de cemento es homogénea o no y si cambia la concentración de sulfatos en el tiempo, es que se hicieron distintas mediciones a las soluciones de poros de la pasta de cemento. Se ensayó soluciones de poros de distintos tubos del mismo instante de extracción a través del tiempo para ver si variaban al mantenerlas guardadas de un día para otro.

La codificación de una solución de poros es:

Solución X.Y

Donde:

X: Cantidad de intervalos de 30 minutos.

Y: Tubo de extracción (1, 2, 3 o 4)

Tabla 4 – 17, Codificación de soluciones a ensayar.

Soluciones	Tiempo extracción
Sol 1.1	0.5 hr
Sol 2.1	1 hr
Sol 3.1	1.5 hrs
Sol 4.1	2 hrs
Sol 5.1	2.5 hrs
Sol 6.1	3 hrs
Sol 7.1	3.5 hrs
Sol 8.1	4 hrs
Sol 9.1	4.5 hrs
Sol 10.1	5 hrs
Sol 11.1	5.5 hrs
Sol 12.1	6 hrs
Sol 13.1	6.5 hrs
Sol 14.1	7 hrs



Figura 4 – 8, Tubo después de centrifugar. Separación de solución de poros del cemento.

La solución de poros de una pasta de cemento se ensayará de forma instantánea, luego se almacena y se ensaya al tercer día, al séptimo día y al décimo octavo día, con el propósito de conocer la variabilidad de la concentración de sulfatos en la solución de poros a través del tiempo.

4.7 Etapa 3: Estudio de reactividad de sulfitos presentes en cenizas volantes en pastas de cementos

Etapa final de experimentación, que tiene como objetivo estudiar la reactividad del contenido de SO_3 de las cenizas volantes, como material cementicio suplementario, en pastas de cemento. Para lograr esto, se realizaron dos experimentos secuenciales.

En el primer experimento de esta etapa se estudió la reactividad del contenido de azufre de las FA en agua ultra pura y saturada en sulfatos (SO_4). Con este experimento se podrá saber si el sulfito (SO_3) de las cenizas volantes es reactivo en los dos solventes y estimar cuánto SO_3 posee cada tipo de cenizas volantes. El segundo experimento, y el más relevante para la investigación es el estudio la solubilidad y reactividad del sulfito de las cenizas volantes en una pasta de cemento, utilizando agua des-ionizada para las mezclas.

a) Primer experimento, disolución de cenizas volantes en agua pura.

Para esto se disolvió 0.05 gr de FA en 100 gr de agua Milli-q, (obteniendo 500 ppm de FA) y 0.1 gr de FA en 100 gr de agua Milli-q (1000 ppm de FA) con cada tipo de cenizas volantes, luego se midió la concentración óxidos de azufre solubles, ensayando las muestras en el cromatógrafo, a través del tiempo hasta que se estabilizaran las soluciones (sin cambio de concentración). Luego se realizó una mezcla con 76.58 gr de cenizas volantes de Ventanas 1 con 156 gr de agua des-ionizada y para finalizar, se utilizó la misma dosificación anterior, pero con los 156 gr de agua des-ionizada saturada en iones sulfatos o sea con 0.39 gr de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Estas dos mezclas se midieron a edades tempranas de 1 hora, 2 horas, 4 horas y 6 horas, para evaluar la concentración de iones SO_3 y SO_4 , imitando los tiempos de ensayos de pastas de cemento.

- b) Segundo experimento, disolución de cenizas volantes en pastas de cemento.

Se desarrolla el experimento principal que determinaran las condiciones iniciales de reactividad del alto contenido de azufre de las cenizas volantes como material cementicio suplementario.

Habiendo conocido la densidad de las cenizas se procede a realizar mezclas con reemplazo de cemento por cenizas volantes en porcentaje de volumen; estos son de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50% y con una razón inicial de agua/cemento 0.45 para la mezcla de control, la cual contiene 0% de FA e incluye 347.05 gr de cemento y 156.17 gr de agua y a partir de esta se elaboran las mezclas con reemplazo de cemento por FA. Al realizar reemplazos por volumen la razón w/c irá aumentando debido a que la densidad de las FA es menor que el cemento, sin embargo, se mantiene constante la relación volumétrica entre agua y sólidos en todas las pastas de cemento; esto porque es la proporción volumétrica la que controla las propiedades de los elementos y compuestos de hidratación de una pasta de cemento.

Los ensayos se realizaron con dos tipos de cenizas volantes (Ventanas 1 y Ventanas 3), las mismas que se utilizaron para determinar el fraguado de las pastas de cemento con FA, con el propósito de tener un conocimiento general de cómo reacciona el alto contenido de sulfito de las cenizas en la pasta de cemento.

Como se aprecia en la Tabla 4 – 18, se realizan un total de 11 mezclas de pastas de cemento, de las cuales se extrae la solución de poros para ser ensayadas en el cromatógrafo iónico. Los ensayos se realizan por una extensión diferente de tiempo, para las mezclas que contiene cenizas volantes y para la mezcla de control puesto que poseen distintos tiempos de fraguado como quedó evidenciado en la sección 4.2.2 (Tablas 4 – 5 y 4 – 6).

Tabla 4 – 18, Tipos de mezclas para medir solubilidad de sulfatos de Cenizas Volantes en pastas de cemento.

Tipo de Material	Mezcla	% de reemplazo	Razón w/c	Razón w/cementante	Razón Vol. agua/sólidos	Horas de Ensayo por cada Mezcla
Cemento Portland	Control	0	0.45	0.45	1.435	20 min, 40 min, 1 hr, 2 hrs, 4 hrs, 6 hrs.
Cemento Portland + FA Ventanas 1	1	10	0.50	0.46	1.435	20 min, 40 min, 1 hr, 2 hrs, 4 hrs, 6 hrs, 8 hrs y 10 hrs.
	2	20	0.56	0.48		
	3	30	0.64	0.49		
	4	40	0.75	0.50		
	5	50	0.90	0.52		
Cemento Portland + FA Ventanas 3	1	10	0.50	0.46	1.435	
	2	20	0.56	0.48		
	3	30	0.64	0.49		
	4	40	0.75	0.51		
	5	50	0.90	0.52		

Las dosificaciones de cada mezcla se muestran en la Tabla 4 – 19.

Tabla 4 – 19, Dosificación de mezclas de pastas de cemento.

Tipo de Pasta de Cemento	Mezcla	Masa de Agua (gr)	Masa de Cemento (gr)	Masa de Cenizas (gr)
Pasta de Cemento	Control	156.17	347.05	0.00
Pasta de Cemento con FA de Ventanas 1	1	156.17	312.35	25.53
	2	156.17	277.64	51.05
	3	156.17	242.94	76.58
	4	156.17	208.23	102.10
	5	156.17	173.53	127.63
Pasta de Cemento con FA de Ventanas 3	1	156.17	312.35	24.81
	2	156.17	277.64	49.62
	3	156.17	242.94	74.43
	4	156.17	208.23	99.24
	5	156.17	173.53	124.04

La obtención de la solución de poros, de cada mezcla, se realiza en la centrífuga a los 20 minutos, 40 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas y 10 horas y a ese mismo tiempo se mide la concentración de óxidos de azufre para ver cómo cambia la concentración en el periodo plástico de la pasta de cemento hasta su fraguado inicial.

5. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las tres etapas experimentales, descritas en el capítulo anterior.

5.1 Etapa 1: Estudio de Solubilidad de Sulfito

En las secciones 5.1.1 y 5.1.2 se muestra los resultados y análisis de los dos experimentos realizados en esta etapa, es decir del experimento número 1, dilución de sulfito de calcio en agua pura y del número 2, dilución de sulfato de calcio en agua saturada con sulfato.

5.1.1 Dilución de Sulfito de Calcio en Agua Pura

Se evalúa la concentración de óxidos de azufre, por medio del cromatógrafo iónico, en cada una de las soluciones. Estas contienen distintas concentraciones de sulfito de calcio hidratado ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), diluidas en agua Milli-q. Se ensaya a edades de 1 hora, 24 horas, 72 horas y una vez por semana por 3 meses. Se debe recordar que los ensayos de concentración de SO_3 (sulfitos) están en unidades de conductividad eléctrica por tiempo ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$) y las mediciones de concentración de SO_4 (sulfatos) están en unidades de partes por millón (ppm). Como se explicó en la sección 4.3.2, solo se creó una curva de calibración para interpretar mediciones de conductividad eléctrica de SO_4 en ppm debido a que este es un compuesto soluble y por ende existe un estándar de SO_4 de 1000 ppm. De forma opuesta el SO_3 es un compuesto reactivo por lo que no existe un estándar de concentración conocida en ppm para realizar una curva de calibración que asocie unidades de conductividad eléctrica a ppm. De todas

maneras, la conductividad eléctrica será usada para estimar la variación de la concentración de SO_3 .

En la Figura 5 – 1, se ilustra los resultados de la concentración de sulfito (SO_3) de cada solución en el tiempo (Tabla 4 – 13).

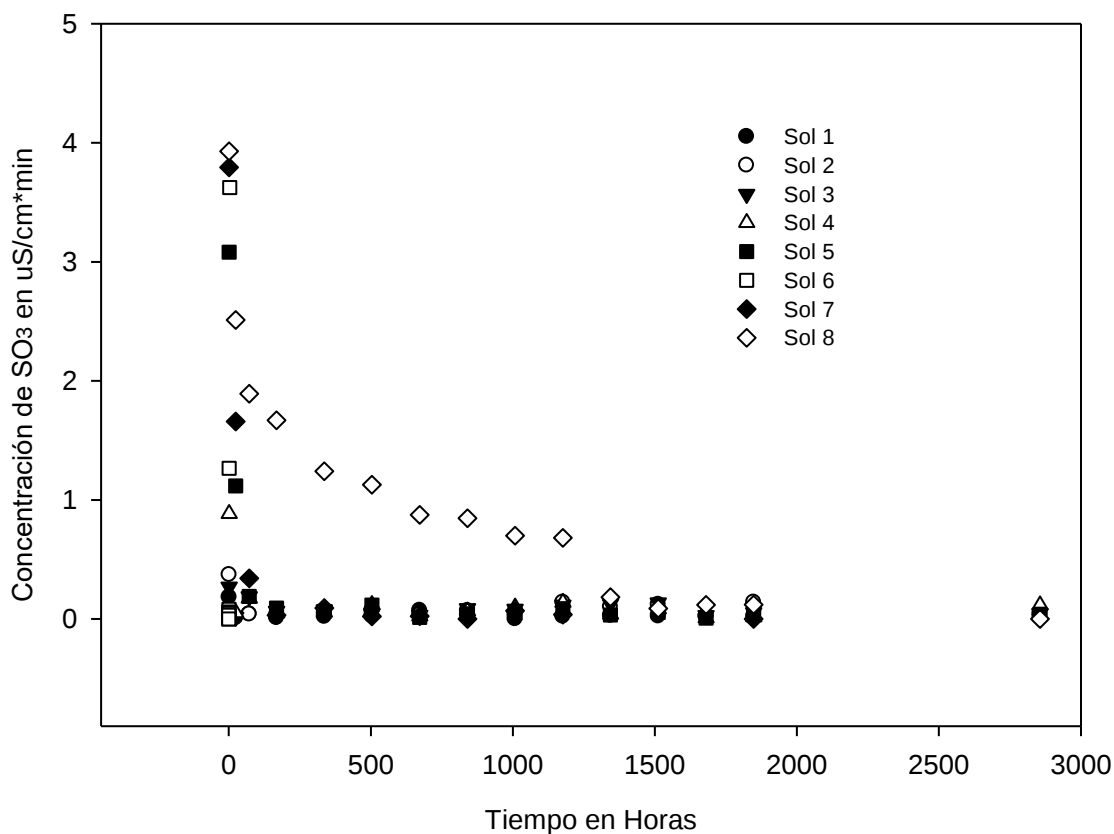


Figura 5 – 1, Concentración de iones sulfitos (SO_3) en cada solución a través del tiempo.

De acuerdo a la Figura 5 – 1, se observa que el SO_3 se disuelve completamente en agua pura o Milli-q, disminuyendo su concentración a través del tiempo, hasta llegar a $0 \mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{min}$. Además, percatándose de la disminución de concentración del sulfito (SO_3) dentro de las primeras 24 horas, tiempo necesario para que fragüe el hormigón, se grafica a mayor escala lo acontecido (ver Figura 5 – 2).

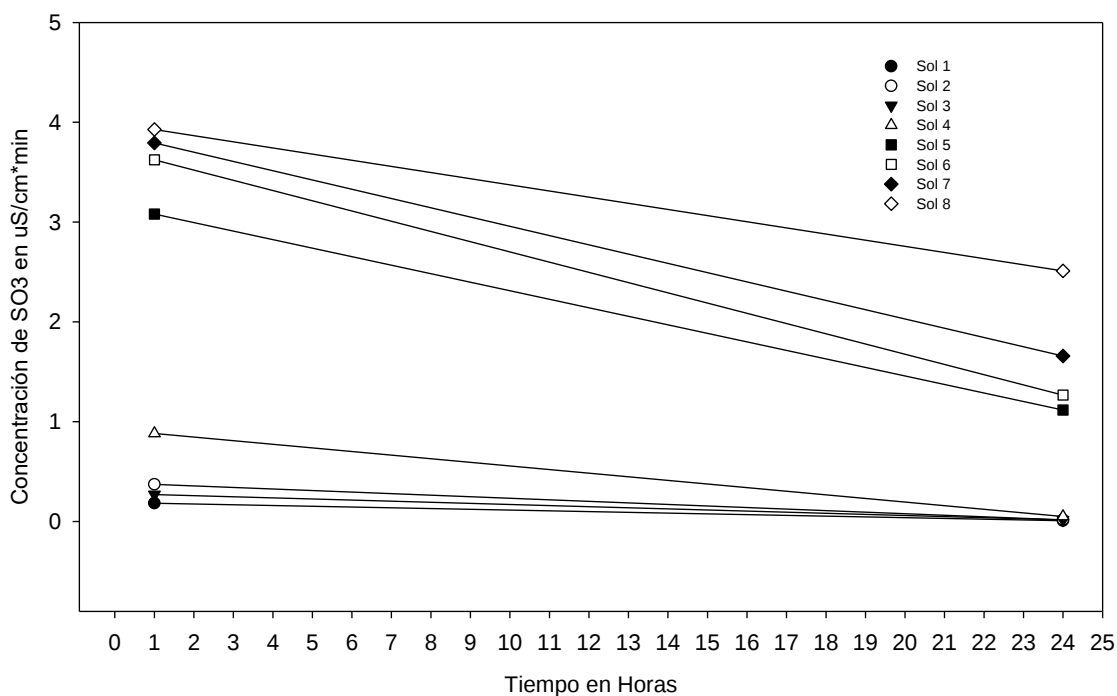


Figura 5 – 2, Concentración de iones sulfitos (SO_3) en cada solución dentro de las primeras 24 horas.

Si bien las soluciones con menor concentración de sulfito (SO_3) (1, 2, 3 y 4), reaccionan en su totalidad durante las primeras 24 horas, las soluciones con mayor concentración de SO_3 , durante las 24 horas siguen manteniendo niveles de concentración de sulfitos, de igual forma menores a las de la primera hora.

Con esto corroboramos que el sulfito no es soluble, sino que reacciona con el oxígeno del agua formando otro compuesto que es SO_4 , sulfato. A causa de esto, se midió la concentración del ion sulfato producido por la oxidación del sulfito.

En la Figura 5 – 3 se aprecian los resultados de la concentración de sulfatos en cada solución debido a la transformación de SO_3 a SO_4 . Además, se ilustra en una recta constante que indica la saturación teórica del ion SO_4 del yeso (sulfato de calcio) en agua a 23°C , la cual revela una concentración de aproximadamente 1400 ppm (Parapar et al., 2013).

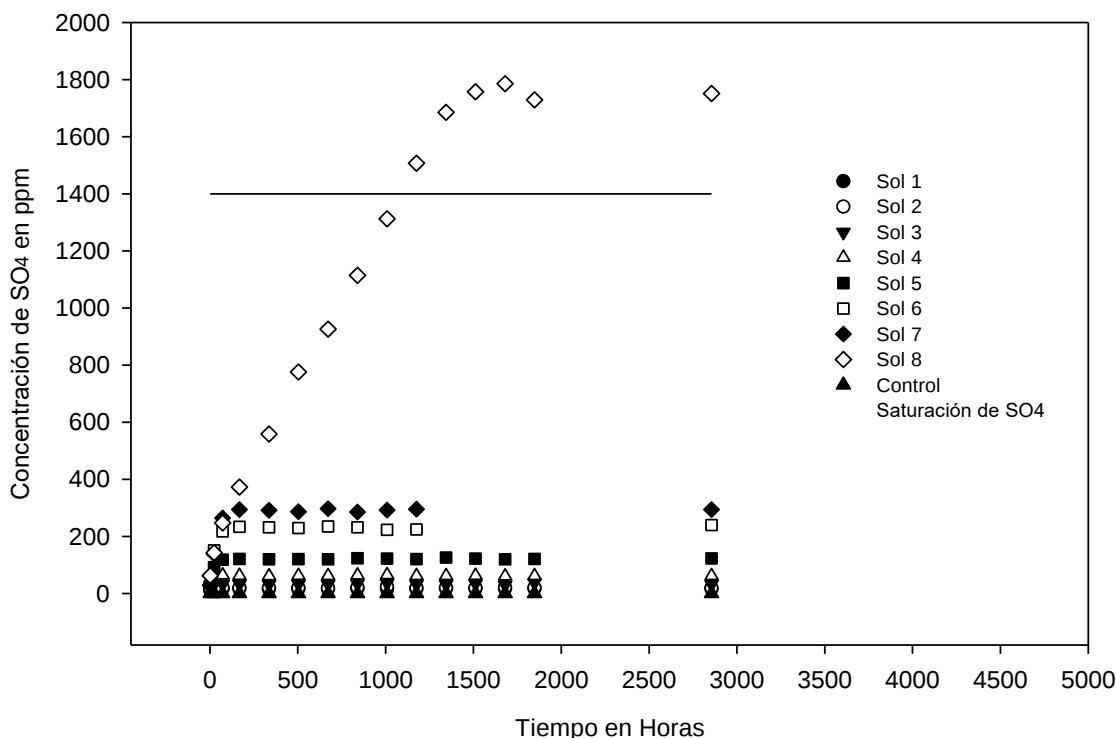


Figura 5 – 3, Concentración de iones sulfatos (SO_4) en cada solución a través del tiempo.

De la Figura 5 – 3, se puede observar como a través del lapso transcurrido, desde que se realizaron las mezclas, se incrementa la concentración de sulfato (SO_4) en ppm, hasta llegar a un punto de equilibrio donde se entiende que se ha disuelto o reaccionado todo el sulfito (SO_3). Esto indica que el contenido de SO_3 disuelto inicialmente en las soluciones, se transforma a SO_4 . Además, se evidencia que el contenido de SO_4 producido por la reacción del sulfito de calcio supera el límite teórico de solubilidad respecto a la dilución del sulfato de calcio (solución n°8).

La reacción que se produce, con el sulfito de calcio y el agua, es una reacción de hidrólisis, $\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2$, donde se observó que el sulfito de calcio pasa a formar sulfato de calcio para luego disociar sus iones en el solvente de agua pura.

Las soluciones 1 a la 7 se estabilizan, manteniendo una concentración constante de SO_4 , a los 7 días. Mientras que la solución 8, que posee mayor concentración de sulfito de calcio, se estabiliza a los 2 meses con 1 semanas alcanzando una concentración de 1800 ppm de SO_4 . Este mismo tiempo, en el que el contenido de sulfato se estabiliza, es el que el sulfito reacciona completamente.

Como se percibe que la formación de SO_4 en la solución depende de la reacción del SO_3 en el agua, en las Figura 5 – 4 y 5 – 5, se compara los cambios de concentración de SO_3 y SO_4 de cada solución en el tiempo. Se puede ver también, que en cada solución a medida que disminuye la concentración de SO_3 , aumenta la concentración de SO_4 , es decir la concentración de SO_3 y SO_4 son inversamente proporcional durante el periodo de ensayo.

Los gráficos deben ser observados con atención por las diferentes escalas utilizadas para las distintas soluciones. Esto se llevó a cabo para apreciar de mejor manera los cambios de concentración que experimenta cada solución.

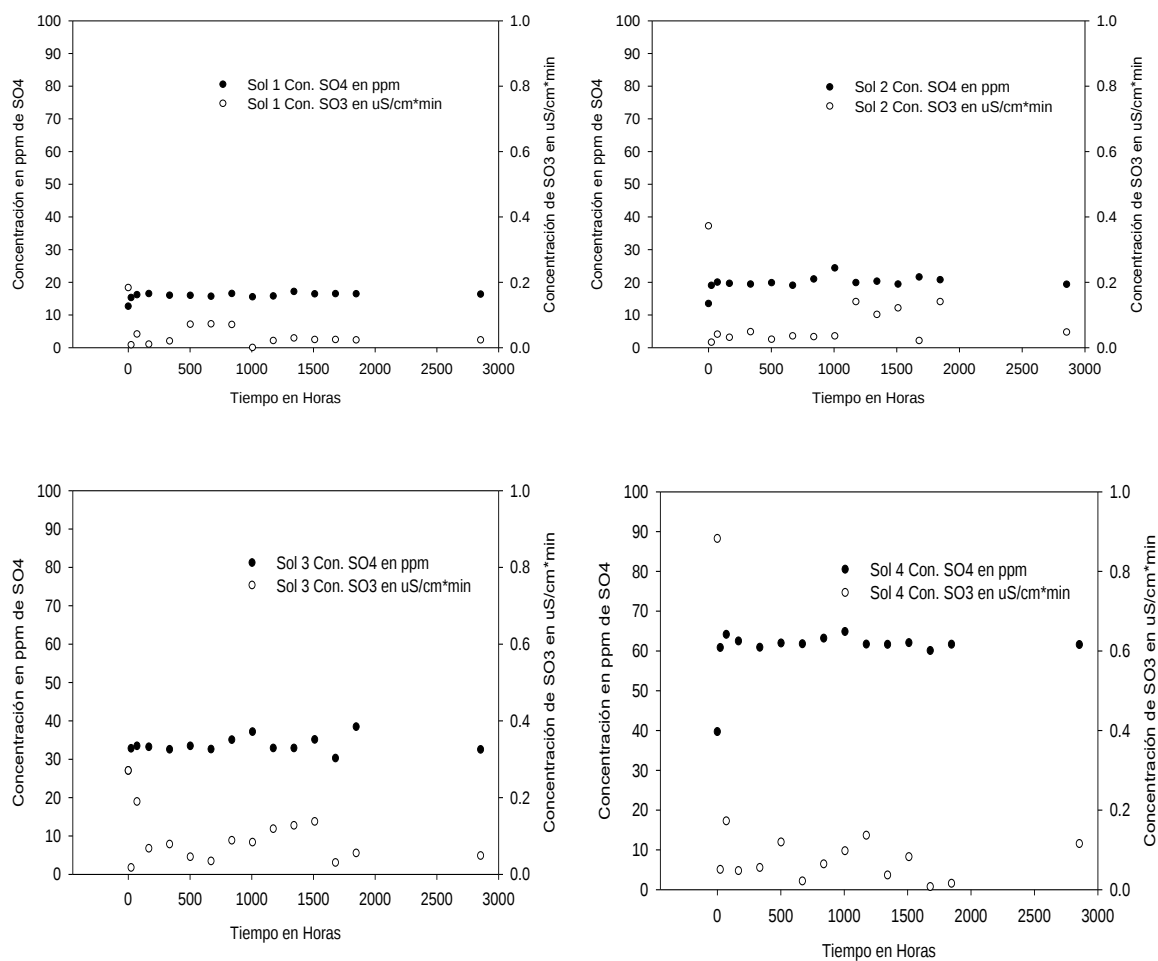


Figura 5 – 4, Concentración de SO_3 y SO_4 de soluciones 1, 2, 3 y 4 en el tiempo.

Las Figura anterior muestra las soluciones 1, 2, 3 y 4. Las otras soluciones 5, 6, 7 y 8 se muestran en la Figura 5 – 5.

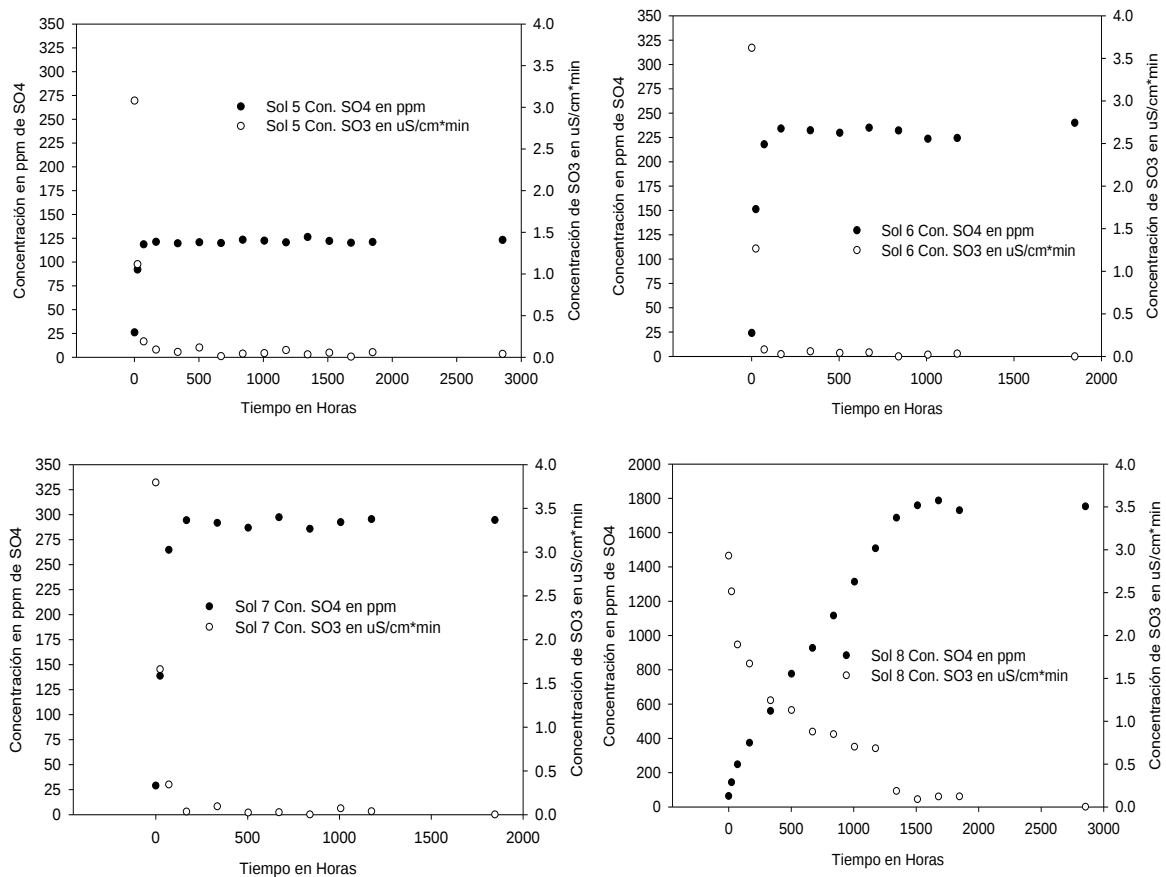


Figura 5 – 5, Concentración de SO_3 y SO_4 de soluciones 5, 6, 7 y 8 en el tiempo.

Con esto, se comprueba que el sulfito (SO_3) proveniente del sulfito de calcio hidratado ($\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), experimenta una relación inversa con la concentración de SO_4 en el transcurso del tiempo.

Se exhibe en la Tabla 5 – 1, el porcentaje de disolución real de cada muestra, comparando el promedio de las concentraciones experimentales estabilizadas (Exp.) respecto a las concentraciones teórica, con el objetivo de verificar los resultados empíricos.

Tabla 5 – 1, Porcentaje de Disolución real del ion SO₄ comparada con la concentración teórica.

	Solución	Solución	Solución	Solución	Solución	Solución	Solución	Solución	Control
Tipo de Concentración	1	2	3	4	5	6	7	8	
Teórica de SO ₃ en ppm	6.95	12.75	26.66	52.16	104.31	208.63	260.78	2607.83	0.00
Teórica de SO ₄ en ppm	8.34	15.30	31.98	62.58	125.16	250.31	312.89	3128.92*	0.00
Exp. de SO ₄ en ppm (IC)	16.20	20.34	33.79	61.93	121.76	231.40	292.09	1755.76	0.00
% de disolución real	100.00*	100.00*	100.00*	98.96	97.29	92.44	93.35	56.11	0.00

La Tabla 5 – 1 muestra la cantidad teórica de SO₃ inicial que posee cada solución, luego indica la cantidad de SO₄ teórica que debiera tener como resultado de la transformación del SO₃ en el agua. Después señala la concentración experimental (promedio) de estabilización que se obtuvo por medio del cromatógrafo y por último el porcentaje de disolución real. De otra manera se puede entender como el porcentaje de transformación de SO₃ a SO₄, debido a la reacción de síntesis que experimenta el SO₃ en conjunto con el agua (H₂O). Los valores con asteriscos requieren ser entendidos ya que entregan información adicional. Comenzando con los tres valores de 100.00* que representan el porcentaje de disolución real, estos poseen error experimental ante tan bajas concentraciones. La solución n°8 exhibe una concentración teórica de SO₄ de 3128.92* ppm si es que todo el SO₃ se transformara en SO₄, no obstante, esta concentración no es posible, debido a que el límite de saturación teórico del SO₄ es de aproximadamente de 1400 ppm, aun así, la concentración medida experimentalmente de SO₄, supera la concentración teórica de saturación del ion SO₄.

Por otro parte si se fija la atención a temprana edad, 24 horas, periodo relevante ya que en experimentos de etapas posteriores solo se podrá estudiar la solución de poros de una pasta de cemento hasta su fraguado inicial y es durante este tiempo donde se produce parte importante de las reacciones entre el cemento y agua, se revela que las soluciones experimentan una disolución dentro de las

primeras 24 horas dependiente de la concentración inicial de sulfito de calcio. A menor concentración de sulfito de calcio (CaSO_3), reacciona aproximadamente todo el sulfito (SO_3), consiguiendo la máxima concentración de sulfatos (SO_4) que se pudiera obtener. A mayor concentración de sulfito de calcio, la concentración de SO_4 , sigue en ascenso durante y después de las primeras 24 horas (ver Figura 5 – 6).

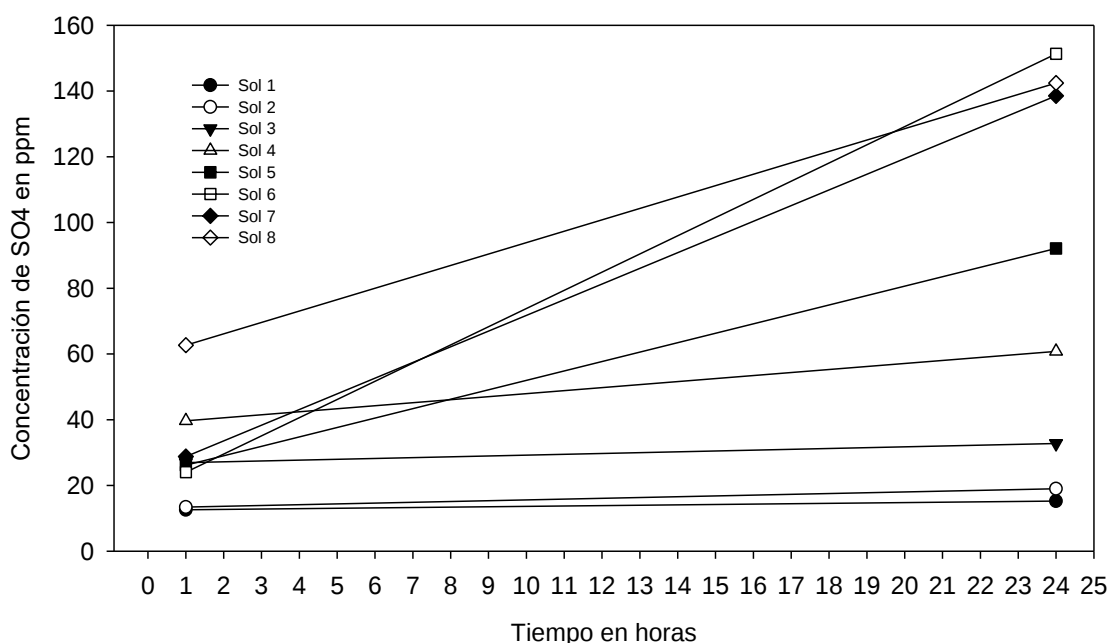


Figura 5 – 6, Concentración de iones sulfatos (SO_4) en cada solución dentro de las primeras 24 horas.

Además, en la Figura 5 – 7, se muestra el porcentaje de disolución de SO_3 de cada solución durante las primeras 24 horas y se percibe que existe un punto de inflexión respecto a la disolución total (100%) del contenido de SO_3 , en el cual aumentando la concentración de sulfito de calcio, comienza a decaer el porcentaje de reacción (solución 4), es decir que con cantidades de sulfito de calcio iguales o menores a la de la solución 4, habrá reaccionado entre el 95% y 100% del contenido de sulfito (SO_3) durante el primer día. Al aumentar la concentración, la disolución comienza a decaer, en otras palabras, reacciona

menos porcentaje del contenido de SO_3 del sulfito de calcio en las 24 horas, por lo que necesita más tiempo para disolverse.

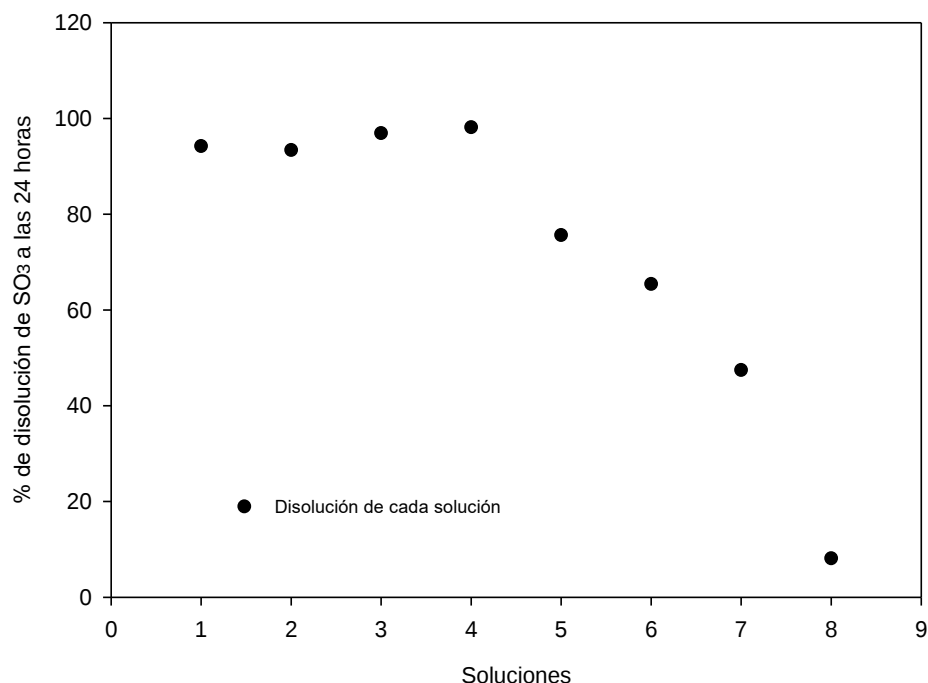


Figura 5 – 7, Porcentaje de disolución de SO_3 de cada solución, en las primeras 24 horas.

El punto de inflexión se observa en la solución 4, la cual tiene una concentración de 90 ppm de sulfito de calcio, incrementando esta cantidad de compuesto, la disolución desciende considerablemente.

Como conclusión del experimento para el estudio de solubilidad de sulfito de calcio en agua Milli-q, se aprecia que el sulfito de calcio es 100% reactivo en agua pura, experimentando una reacción de hidrólisis con el agua hasta un 24.43% más del límite teórico de saturación del ion SO_4 del sulfato de calcio o yeso. Además, de los resultados se desprende que todas las soluciones excepto la n° 8, se estabilizan al 7mo día, en cambio la solución n° 8 a los 2 meses con 1 semana. Durante las primeras 24 horas de disolución existe un punto de inflexión relacionado a la concentración inicial de la mezcla, en la cual, si se supera los 90 ppm de sulfito de calcio, el SO_3 reaccionará durante más tiempo para formar SO_4 .

5.1.2 Dilución de Sulfito de Calcio en Agua saturada con Yeso

Las distintas soluciones saturadas con yeso y con diferente contenido de sulfito de calcio hidratado, se sometieron a ensayos de cromatografía iónica para medir concentraciones de óxidos de azufre. Se evaluaron cada una de ellas, junto con la de control, a edades de 1 hora, 24 horas, 72 horas y una vez por semana durante 3 meses o hasta que se estabilizaran (hasta no experimentar cambio de concentración en la solución).

En la Figura 5 – 8, se muestra la concentración de sulfito (SO_3), de cada solución, en el solvente saturado de sulfato (SO_4). Se percibe que a medida que pasa el tiempo la concentración de SO_3 disminuye, lo que implica una reacción de este compuesto. La línea continua horizontal, representa la solución de control, la cual está saturada de iones SO_4 , y con nula concentración de SO_3 .

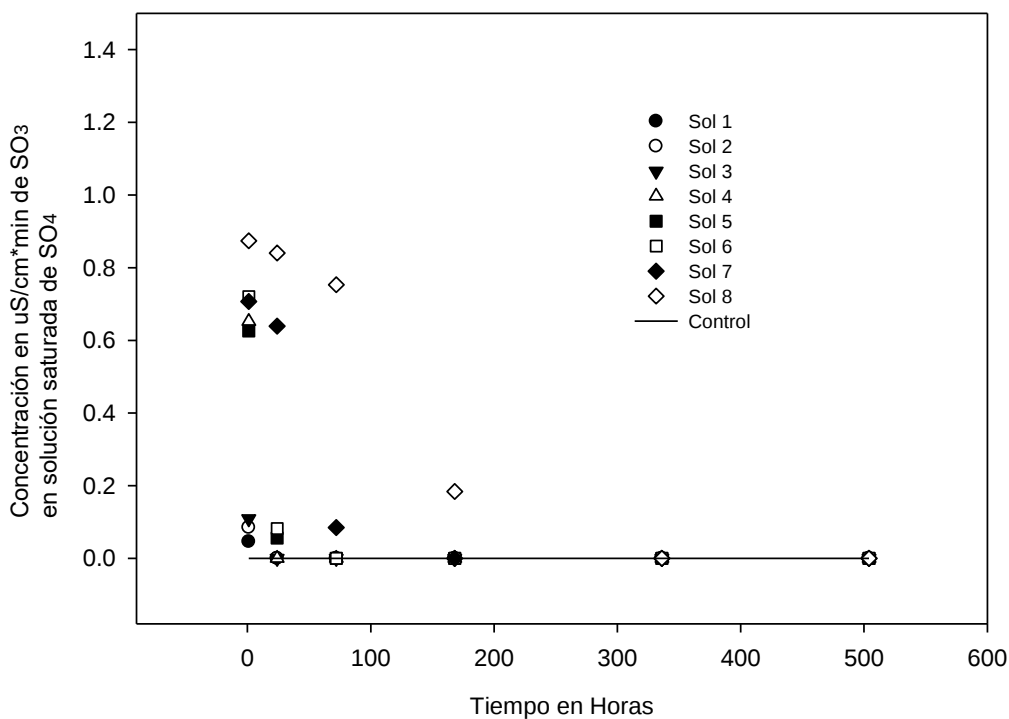


Figura 5 – 8, Concentración de iones sulfitos (SO_3) de cada solución en solvente saturado con yeso, a través del tiempo.

Como lo describe la Figura 5 – 8, el comportamiento de sulfito SO_3 , es similar al del experimento anterior, a medida que pasa el tiempo se disuelve y transforma en SO_4 por la reacción de síntesis. Pero se distingue, ya que el solvente es agua saturada en CaSO_4 , en los tiempos de dilución del SO_3 . Las soluciones n° 1, 2, 3 y 4 al primer día (24 horas) disuelven todo el contenido soluble de SO_3 , obteniendo una concentración de magnitud cero, no así las otras soluciones que durante las primeras 24 horas mantienen concentración de sulfitos SO_3 en el solvente (ver Figura 5 – 9). Al tercer día (72 horas) las soluciones n° 5 y 6 transforman en un 100% los sulfitos (SO_3) a sulfatos (SO_4), a los 7 días (168 hora) la solución 7 y por último la solución 8 a los 14 días (336 horas).

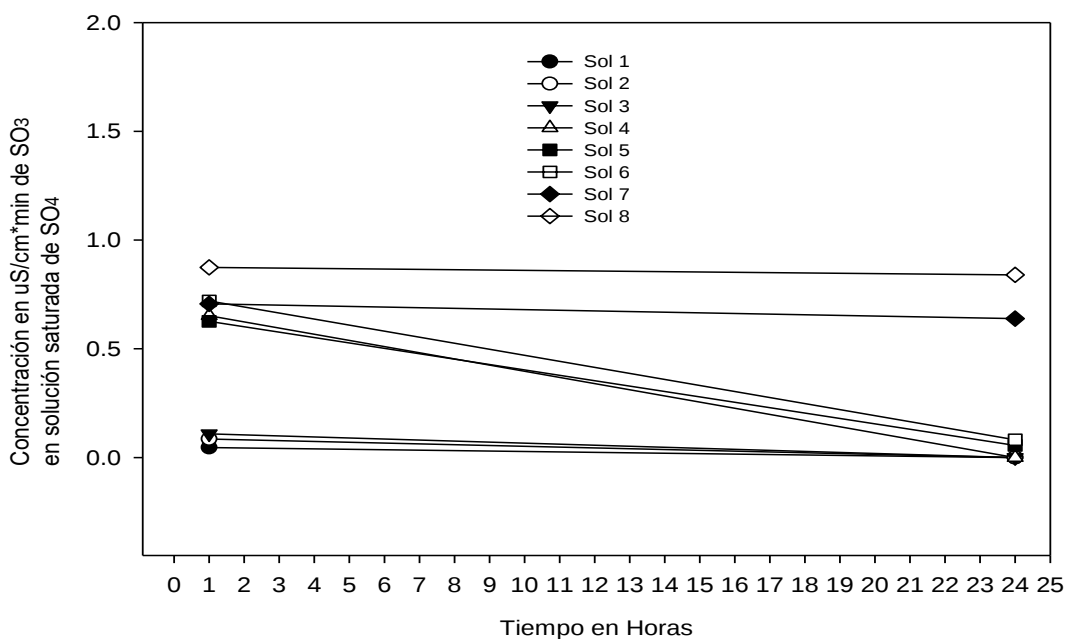


Figura 5 – 9, Concentración de iones sulfitos (SO_3) en cada solución durante las primeras 24 horas en solvente saturado con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Al diluir el sulfito en la solución, este reacciona y se transforma en sulfato, aumentando cada vez más la concentración de SO_4 en la solución. Esta concentración se exhibe en la Figura 5 – 10.

De la Figura 5 – 10, se distingue que las soluciones 1, 2, 3 y 4 se estabilizan a los 3 días (72 horas) y las soluciones 5, 6, 7 y 8 se mantienen estables a los 21 días (504 horas). Que se estabilicen, significa que llegan a un punto de solubilidad, donde no puede aumentar más los niveles la concentración del ion sulfato SO_4 , debido a que ha reaccionado todo el contenido posible de sulfito (SO_3).

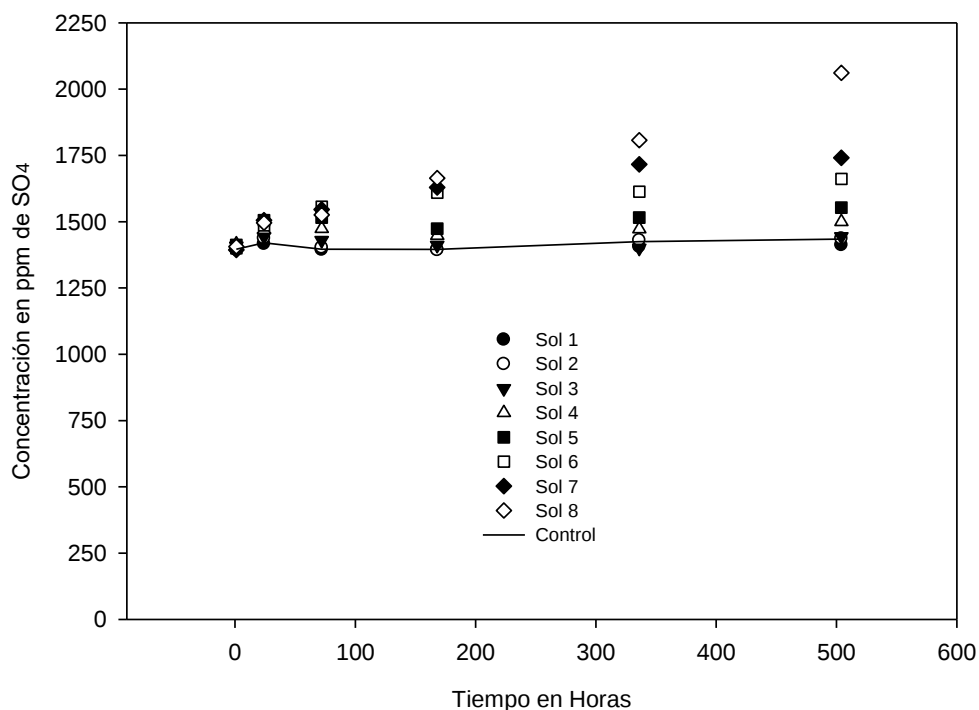


Figura 5 – 10, Concentración de iones sulfatos (SO_4) en cada solución a través del tiempo en solvente saturado con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

De los dos gráficos anteriores, Figura 5 – 8 y Figura 5 – 10, se observa que a medida que disminuye la concentración de SO_3 , aumenta la concentración de

SO₄ en la solución (debido a la reacción del sulfito). Aun estando en una solución saturada de yeso, el SO₃ del sulfito de calcio se transforma en SO₄.

En seguida se ilustra en la Tabla 5 – 2 los porcentajes de reacción de sulfito en solución saturada con yeso respecto a la cantidad inicial diluida en la solución.

Tabla 5 – 2, Porcentaje de disolución real del ion SO₃ comparada con la concentración teórica de SO₄ que debiera haber en la solución.

Tipo de Concentración En ppm	Control	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8
Teórica de SO ₃	0.00	6.52	13.04	26.08	52.16	104.31	208.63	260.78	2607.83
Teórica de SO ₄	0.00	7.82	15.64	31.29	62.58	125.16	250.32	312.90	3128.95
Teórica SO ₄ +2400 Yeso	1394.85	1402.67	1410.49	1426.14	1457.43	1520.01	1645.17	1707.75	4523.80
Exp. de SO ₄ en ppm (IC)	1410.63	1404.78	1419.79	1425.83	1472.01	1514.49	1609.83	1695.25	1934.29
% de disolución real	101.13	100.15	100.66	99.98	101.00	99.64	97.85	99.27	42.76

De otro modo, la Tabla 5 – 2, se puede entender como el porcentaje de reacción de hidrolisis del SO₃ con el H₂O o de transformación de SO₃ a SO₄. Se aprecia que la concentración teórica de SO₄ coincide con la experimental, con una diferencia porcentual máxima de 2.73 en la solución 6. La solución 8 con un porcentaje de disolución real de 42.76% refleja una diferencia porcentual de 57.24. Esto indica que se alcanza la saturación de iones SO₄ en la solución y no puede reaccionar más contenido de SO₃.

Enfocándonos en las primeras 24 horas de reacción del SO₃, de cada solución, se aprecia que, en ambiente saturado también existe un punto de inflexión de la dilución que depende de la concentración inicial de sulfito de calcio. No tan notorio como en el experimento anterior, desde la solución n°4 comienza a decaer la disolución del ion SO₃ al aumentar la concentración de sulfito de calcio (CaSO₃) en la solución. Cantidades menores a 90 ppm de sulfito de calcio, el SO₃ se diluye o reacciona por completo sin problema dentro de las 24 horas; pasando este rango, la reactividad dentro del primer día no será de un 100%, ver Figura 5

– 11. Esto es relevante para ensayos posteriores con pastas de cemento debido a que se puede tener una noción de cuanto sulfito de calcio provenientes de las cenizas volantes reaccionará en una pasta de cemento y durante cuánto tiempo.

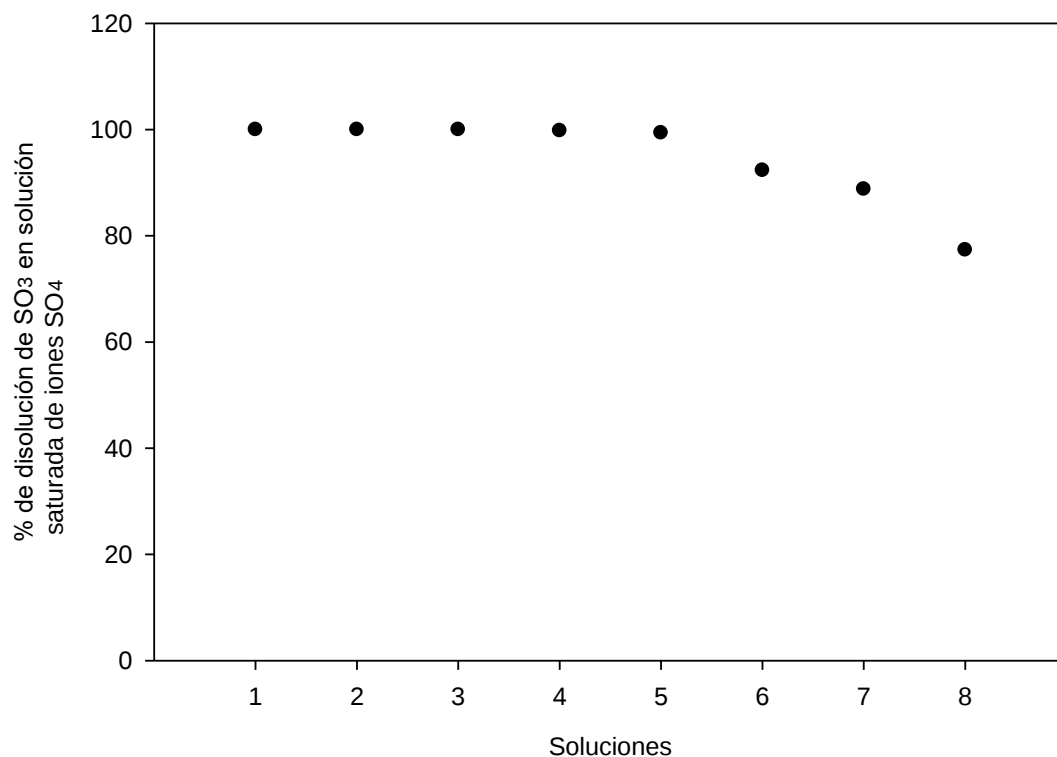


Figura 5 – 11, Porcentaje de disolución de cada solución dentro de las 24 horas con respecto a la disolución total experimental.

5.1.3 Conclusiones Etapa 1

A través de los experimentos se concluye que el sulfito de calcio, CaSO_3 , es reactivo en los dos tipos de solventes utilizados, agua pura Milli-q y agua Milli-q saturada con sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A medida que disminuye el contenido de SO_3 en la solución, aumenta la concentración de SO_4 debido a que se genera una reacción de hidrólisis con el agua donde el sulfito de calcio (CaSO_3) pasa a formar sulfato de calcio (CaSO_4). La reacción de SO_3 a SO_4 se le denomina de síntesis ya que pasa a formar un nuevo compuesto, lo cual con los experimentos quedó evidenciado.

En el experimento 1 y 2 queda demostrado que la reacción del sulfito (SO_3) con el agua aumenta la concentración de sulfatos (SO_4) en cada solución, superando niveles de saturación teórica de iones sulfatos provenientes del compuesto sulfato de calcio dihidratado.

Por último, fijándose en el corto plazo, dentro de las 24 horas, tiempo necesario para que el hormigón fragüe, el sulfito de calcio se diluye y transforma en su totalidad hasta en una concentración de 90 ppm, al pasar de este límite comienza a disminuir el porcentaje de disolución, tardando más tiempo en reaccionar todo el contenido de SO_3 .

5.2 Etapa 2: Estudio de Solubilidad de Sulfatos en Pastas de Cemento

En esta investigación se estudió la solubilidad de sulfato en pastas de cemento según el diseño experimental descrito en la sección 4.5. El objetivo de esta etapa fue conocer la solubilidad de los iones sulfatos en la solución de poros de una pasta de cemento, elaborada con agua potable y otra con agua des-ionizada. Se utilizó dos tipos de agua con el propósito de evaluar la diferencia de concentración de iones sulfatos que contiene cada una de estas aguas y el efecto que estas producen en la solución de poros de una pasta de cemento.

A continuación, en subcapítulos, se presentan los resultados de los ensayos de cada pasta de cemento.

5.2.1 Pastas de cementos con agua potable

Una vez conocida la concentración de sulfatos (SO_4) del agua potable, la cual promediaba 315 ppm (ver sección 4.2.3), se procede a medir la concentración de sulfatos en la solución de poros de la pasta de cemento ($w/c = 0.45$), utilizando agua potable para la mezcla. Una vez hecha la pasta, se extrae soluciones de poros a distintas horas, antes que inicie el fraguado inicial. Luego, estas soluciones se ensayan en el cromatógrafo iónico, después la mismas se almacena y se ensaya al segundo día y al décimo día desde la extracción. Esto para conocer la variabilidad de la solución de poros, durante su fraguado inicial, posteriormente una vez almacenada, y con ello la necesidad de adoptar la modalidad experimental de las etapas siguientes.

De la Figura 5 – 12, se aprecia que, desde la elaboración de la mezcla hasta su fraguado inicial, la concentración de sulfatos en la solución de poros permanece relativamente constante, con valores cercanos a las 6000 ppm. Esta

concentración de iones SO_4 en la solución de poros, excede la saturación teórica de dicho ion la cual es aproximadamente 1400 ppm debido al sulfato de calcio, sin embargo, lo que indica esta concentración cercana a los 6000 ppm es que el cemento portland contiene además de sulfato de calcio, hemihidrato y anhidrita, otros compuestos que contienen SO_4 y que aumentan la solubilidad de este ion como, por ejemplo, sulfato de potasio (K_2SO_4) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) (De la Cruz, et al., 1983).

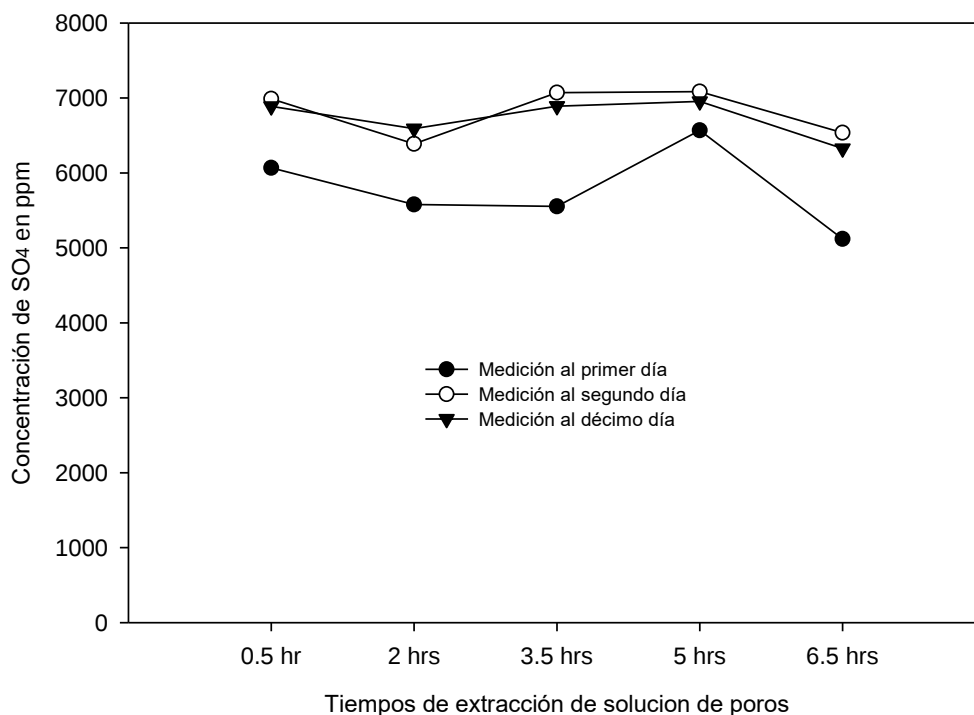


Figura 5 – 12, Concentración de SO_4 en solución de poros, a distintas horas de extracción.

Por otro lado, sabemos a través de resultados de fluorescencia de rayos-X, que el contenido de azufre en el cemento es de 1.14%, lo que implica teóricamente, una concentración máxima de SO_4 de 75,894 ppm en la solución de poros. Sin embargo, los resultados experimentales arrojan un promedio de 6,322 ppm de SO_4 en la solución de poros, o sea existe una diferencia, entre la máxima

concentración teórica si todo se disolviera y lo medido, de 69,572 ppm de SO_4 . Esto puede indicar distintas opciones. Una, que no todo el sulfato del cemento es soluble y precipita sin reaccionar. Otra que gran parte del sulfato reacciona formando otros compuestos como etringita dejando disuelto solo el 8.33% (6,322 ppm) en la solución de poros; o una combinación de ambas opciones.

5.2.2 Pastas de cementos con agua des-ionizada

Se procede a medir la concentración de sulfatos de la solución de poros de pastas de cemento ($w/c= 0.45$), utilizando agua des-ionizada (Figura 5 – 13). El agua utilizada para hacer esta pasta de cemento contiene una concentración despreciable de sulfatos (SO_4), de 0.138 ppm en promedio.

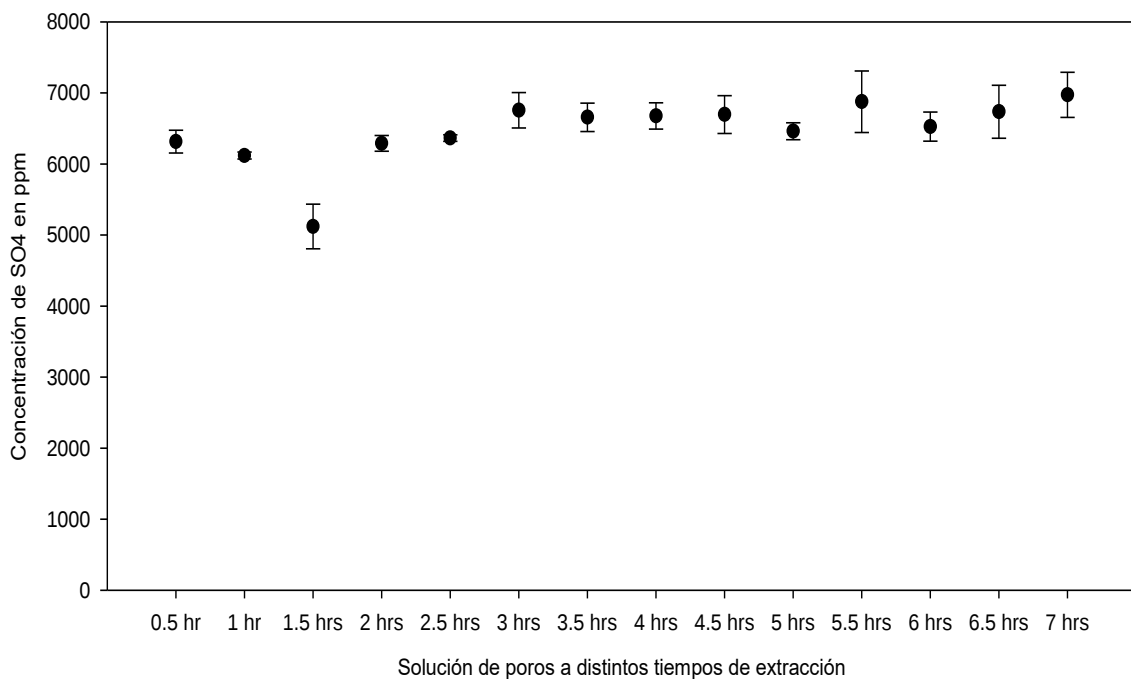


Figura 5 – 13, Concentración de SO_4 en solución de poros al tercer día, a distintas horas de extracción, (T: una desviación estándar).

La Figura 5 – 13 muestra la concentración de sulfatos de tres extracciones de solución de poros de una única pasta de cemento. Estas extracciones fueron ensayadas al tercer día y se puede observar que la concentración de SO_4 se reduce en la mezcla durante los primeros 90 minutos, para luego volver a aumentar, alcanzando valores cercanos al valor inicial (30 min), los cuales serían entre 6000 ppm y 7000 ppm.

5.2.3 Conclusiones Etapa 2

Se concluye que la concentración de sulfatos (SO_4) en una solución de poros de una pasta de cemento en las primeras horas disminuye su magnitud hasta los 90 minutos, luego de este tiempo se mantiene relativamente constante hasta su fraguado inicial (6.5 horas). También se muestra que las pastas de cemento elaboradas con aguas des-ionizada son menos variables y con menos sulfatos extras, por lo que se empleará esta agua para futuras pastas de cemento. Durante todo el periodo de medición la variación de concentración de SO_4 en pastas de cements con agua des-ionizada es de un 5% y un 10.1% en mezclas con agua potable

Por último, si es que todo el contenido de sulfato del cemento portland fuese soluble, teóricamente la concentración máxima de SO_4 sería de 75,894 ppm. Sin embargo, soluble en la solución de poros de una pasta de cemento son 6,372 ppm (en pasta de cemento con agua des-ionizada) o sea, se evidencia una diferencia entre la concentración teórica de sulfatos y la evaluada en los ensayos de 69,522 ppm o 10.85 gr de SO_4 . En otras palabras, existe un 8.39% de SO_4 que no está soluble en la solución de poros de la pasta de cemento por diferentes razones, las cuales pueden ser formación de etringita u otro compuesto, o insolubilidad del anión debido a la saturación.

5.3 Etapa 3: Estudio de reactividad de sulfitos presentes en cenizas volantes en pastas de cemento

Este es el experimento principal de la investigación donde se conocerá empíricamente la reactividad y solubilidad del alto contenido de azufre de las cenizas volantes, presente como sulfito de calcio, utilizándolo como material cementicio suplementario en pastas de cemento. De acuerdo al diseño experimental se llevó a cabo dos experimentos en esta etapa. El primer experimento se realizó para medir la reactividad del contenido de azufre de las FA en agua ultra pura. El segundo experimento, y el más relevante para la investigación es el estudio de la solubilidad y reactividad del sulfito de las cenizas volantes en una pasta de cemento, utilizando agua des-ionizada para las mezclas. A continuación, en subcapítulos, se informa los resultados de cada uno.

5.3.1 Disolución de cenizas volantes en agua pura y saturada en sulfatos

Se comienza por constatar, a través del ensayo de cromatografía iónica, el contenido de sulfitos (SO_3) en los 4 tipos de cenizas volantes mediante la variación de la concentración de iones SO_4 . Recordar que el sulfito es un compuesto reactivo que pasa a formar sulfato (SO_4) en presencia de oxígeno. Es por esto que las mediciones de concentración se realizan al ion sulfato (SO_4) y desde estas mediciones se calcula cuánto es el contenido de SO_3 de las FA. Esto nos permite comparar la cantidad de SO_3 de las FA respecto al contenido de SO_3 obtenido mediante el análisis de Fluorescencia de rayos-X.

Para 4 tipos de cenizas volantes (Ventanas 1, Ventanas 2, Ventanas 3 y Ventanas 4), se disolvieron 0.05 gr de FA en 100 gr de agua pura obteniendo una concentración de 500 ppm y 0.1 gr de FA en 100 gr de agua pura obteniendo una concentración de 1000 ppm. Como las cenizas se diluyen en agua, el contenido

de sulfito (SO_3), experimenta una reacción de síntesis, transformándose en SO_4 y la concentración de este ion sulfato fue medida a través del tiempo en el cromatógrafo iónico. Los resultados obtenidos se grafican en conjunto con las concentraciones de SO_4 que debiese haber en la solución según el contenido de SO_3 de las FA obtenidas a través del ensayo de FRX, en la Figura 5 – 14 y 5 – 15 se ilustra lo descrito.

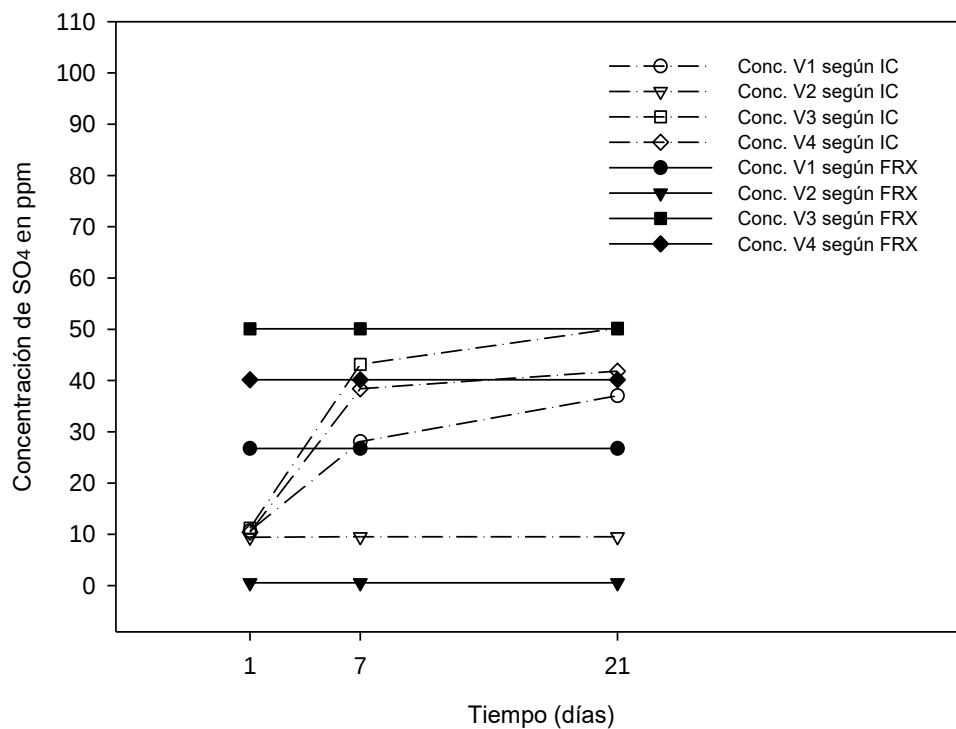


Figura 5 – 14, Concentración de sulfatos (SO_4) de cenizas volantes en Agua Milli-q en una concentración de 500 ppm a través del IC y resultados del contenido de SO_4 según análisis de FRX.

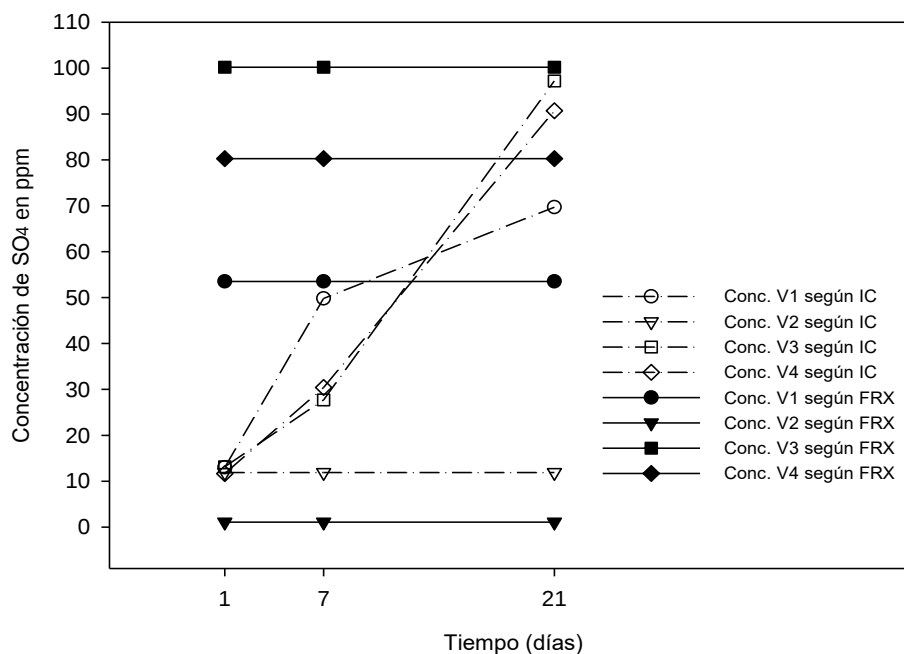


Figura 5 – 15, Concentración de sulfatos (SO_4) de cenizas volantes en Agua Milli-q en una concentración de 1000 ppm a través del IC y resultados del contenido de SO_4 según análisis de FRX.

En la Tabla 5 – 3 y 5 - 4 se compara los porcentajes de SO_3 de cada tipo de cenizas entre los ensayos realizados. Se compara los ensayos con el objetivo de verificar la cantidad de SO_3 que disponen las cenizas volantes.

Tabla 5 – 3, Comparación de resultados del contenido de sulfitos entre medición del cromatógrafo iónico de una solución de 500 ppm de FA y análisis de FRX.

	Ventanas 1		Ventanas 2		Ventanas 3		Ventanas 4	
Resultados de ensayos	% de SO_3	ppm de SO_4	% de SO_3	ppm de SO_4	% de SO_3	ppm de SO_4	% de SO_3	ppm de SO_4
Resultados XRF	4.46	26.76	0.09	0.54	8.35	50.09	6.69	40.13
Resultados IC	6.17	37.04	1.59	9.53	8.37	50.20	6.97	41.84

Tabla 5 – 4, Comparación de resultados del contenido de sulfitos entre medición del cromatógrafo iónico de una solución de 1000 ppm de FA y análisis de FRX.

	Ventanas 1		Ventanas 2		Ventanas 3		Ventanas 4	
Resultados de ensayos	% de SO ₃	ppm de SO ₄	% de SO ₃	ppm de SO ₄	% de SO ₃	ppm de SO ₄	% de SO ₃	ppm de SO ₄
Resultados XRF	4.46	53.52	0.09	1.08	8.35	100.18	6.69	80.26
Resultados IC	5.81	69.69	0.99	11.88	8.02	97.18	7.56	94.70
% de error	30.2		1000.5		3.0		13.0	

Los resultados de la Tabla 5 – 3 y 5 – 4, muestran que existe una coherencia entre las concentraciones de SO₄ de los dos análisis (FRX y IC), estos coinciden en el orden ascendente de la concentración de sulfatos en las cenizas volantes, esto significa que la que contiene menos sulfatos es la FA de Ventanas 2, luego las FA de Ventanas 1, después Ventanas 4 y la que contiene más concentración de SO₃ y por tanto más SO₄ diluido en agua es la FA de Ventanas 3. En la investigación se utilizan los datos de los resultados del análisis de FRX, puesto que el proceso para ensayar muestras a través de FRX es más preciso que el de la elaboración de las soluciones para medir en el cromatógrafo iónico, puesto que al manipular cantidades tan bajas de FA como 0.05 gr se necesita de gran precisión en la balanza y de manejo de este material ya que cualquier movimiento manual o de aire puede hacer variar la cantidad en masa de FA.

Por otro lado, se concluye que el contenido de sulfito (SO₃) de las FA es soluble en Agua Milli-q, alcanzando su máxima concentración, para Ventanas 1, 3 y 4, a los 21 días. En contraste, las FA de Ventanas 2, por el poco contenido de SO₃, alcanza su solubilidad total al primer día.

Por último, se ensayó la mezcla de 76,58 gr de cenizas volantes de Ventanas 1 en 156 gr de agua, misma dosificación que se usará en una mezcla de pastas de cemento con 30% de reemplazo de cemento por cenizas volantes, pero por ahora

sin cemento. Se midió la concentración de sulfitos (SO_3) y sulfatos (SO_4) a temprana edad, durante las primeras 6 horas y los resultados se muestran en la Figura 5 – 16.

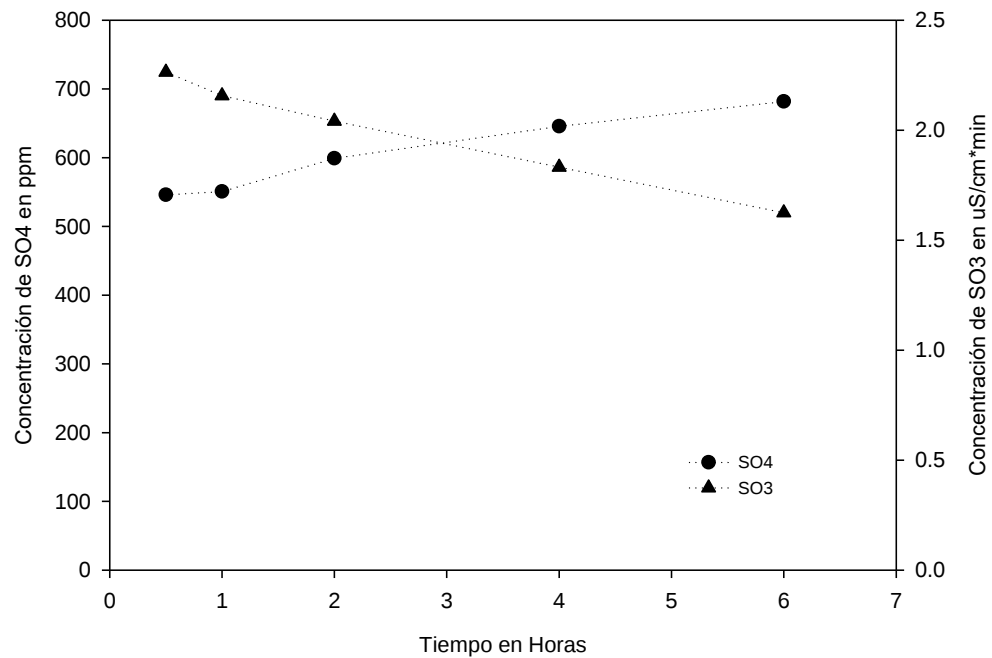


Figura 5 – 16, Concentración de iones SO_3 y SO_4 de mezcla de cenizas volantes con agua des-ionizada.

Respecto a la Figura 5 – 16 se observa que la disminución de sulfitos (SO_3) y aumento de sulfatos (SO_4) tiene un comportamiento inverso y lineal dentro de las primeras 6 horas. Se corrobora que el sulfito mantiene concentración durante esta etapa inicial y que es reactivo en la solución.

La misma dosificación anterior se utilizó para hacer una nueva mezcla, pero ahora los 156 gr de agua están saturados en sulfato de calcio (CaSO_4). Se evaluó la concentración de iones sulfatos (SO_4) y sulfitos (SO_3) durante las primeras 6 horas y los resultados se ilustran en la Figura 5 – 17.

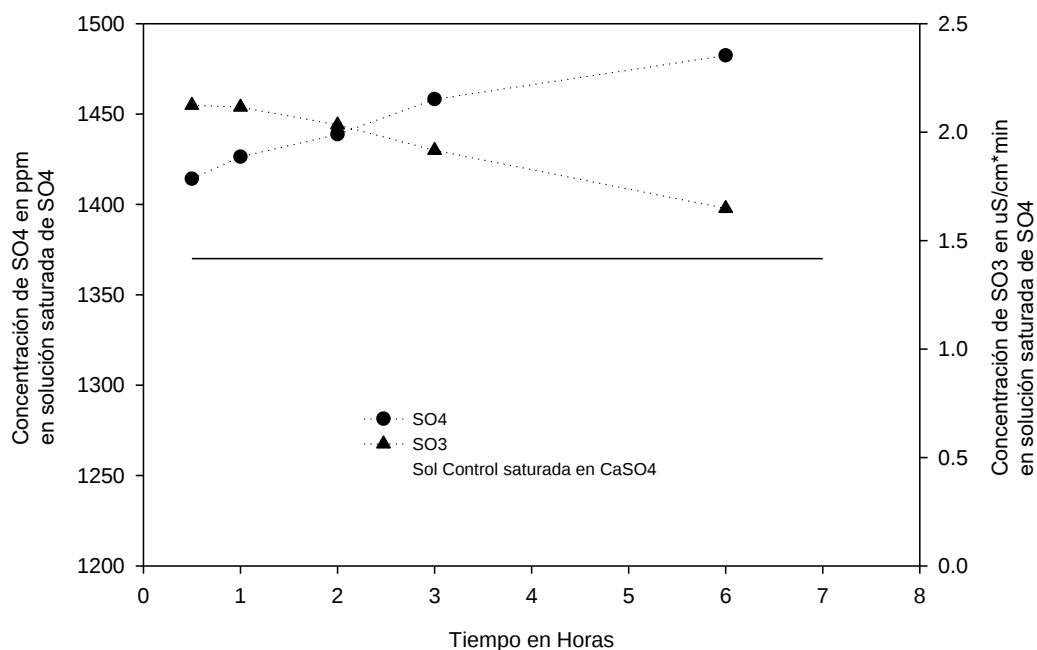


Figura 5 – 17, Concentración de iones SO_3 y SO_4 de mezcla de cenizas volantes con agua des-ionizada saturada en sulfatos.

De la Figura 5 – 17 se percibe que, aunque el solvente esté saturado en sulfatos (SO_4), el sulfito (SO_3) reacciona aumentando la concentración de SO_4 en la solución. La concentración de sulfito durante las primeras 6 horas disminuye, pero a pesar de ello aún contiene una cantidad sin reaccionar. Al diluir 76 gramos de FA de Ventanas 1 en 156 gramos de agua saturada con yeso, teóricamente las cenizas volantes aportarían una concentración de 26268 ppm de SO_4 y lo que aportan en realidad a la media hora son solo 24 ppm de SO_4 o sea 0.09% del total de su contenido de SO_3 . A las 6 horas aportan 92 ppm de SO_4 a la solución o sea un 0.35% de su contenido total de SO_3 si todo reaccionara. En conclusión, el 99% del contenido de SO_3 de las FA no ha reaccionado (durante las 6 horas).

Este resultado es consistente con ensayos donde se agregó SO_3 puro en una solución saturada de CaSO_4 (sección 5.1.2). Por lo tanto, con estos resultados se espera que ocurra una reacción similar en mezclas de pastas de cemento con cenizas volantes.

5.3.2 Disolución de cenizas volantes en Pastas de Cemento

Se experimentó con las cenizas volantes de Ventanas 1 y las cenizas volantes de Ventanas 3, como material cementicio suplementario en pastas de cemento. Se utilizaron estos dos tipos de cenizas, una con el mayor contenido de SO_3 como lo son las procedentes de Ventanas 3 (8.35%) y otra con un contenido intermedio de SO_3 como lo son las FA de Ventanas 1 (4.46%) que cumplen con la norma ASTM C618, para conocer el comportamiento general de la concentración de SO_4 en la solución de poros en pastas de cemento con FA. Se midió la concentración de sulfatos en la solución de poros durante el fraguado inicial. A continuación, se muestran los resultados y análisis de los ensayos en mezclas con FA de Ventanas 1 (Figura 5 – 18) y Ventanas 3 (Figura 5 – 20). En cada gráfico se ilustra la concentración de la pasta de cemento de control que contiene 0% de FA, al no tener reemplazo de CP por FA el proceso de extracción de solución de poros es más corto debido a que comienza antes su fraguado inicial.

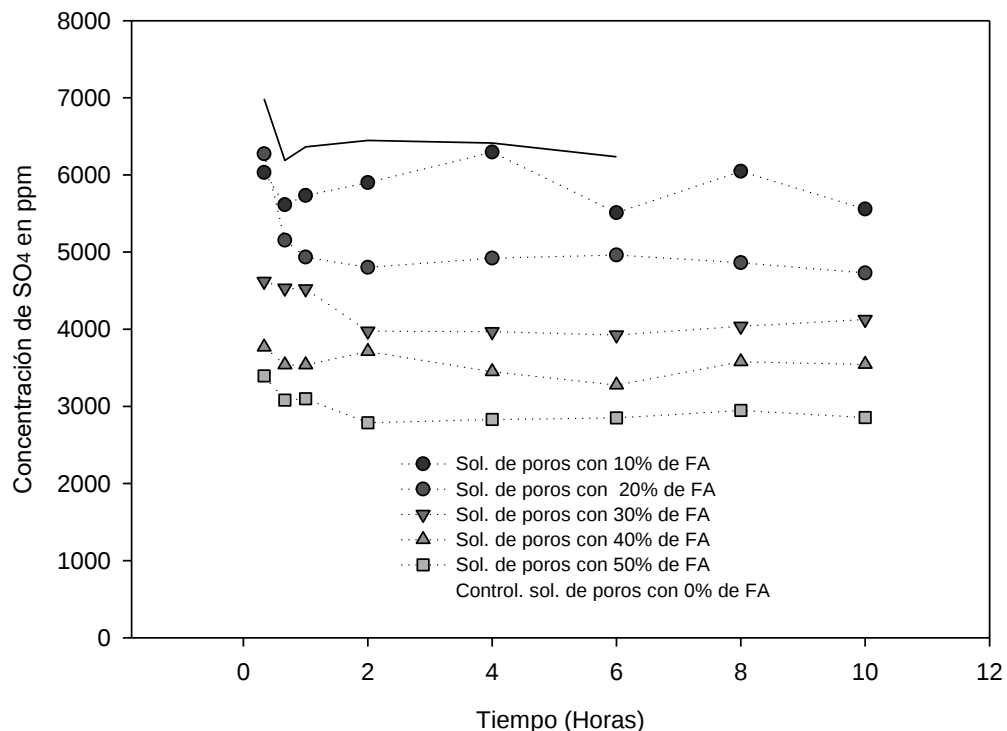


Figura 5 – 18, Concentración de iones SO_4 de cada solución de poros de pastas de cementos con FA de Ventanas 1, en el tiempo.

De la Figura 5 – 18 se percibe que, al aumentar el contenido de FA en la pasta de cemento, la concentración de iones sulfatos disminuye en todas las soluciones de poros en relación a la solución de control que contiene 0% de FA. Esto se debe a la disminución del aporte de SO_4 por parte del cemento. Además, se aprecia una leve disminución de la concentración de iones SO_4 de cada solución entre los 20 minutos y 1 hora; para luego desde las 2 horas en adelante permanecer prácticamente constante. Asimismo, se grafica el contenido, en porcentaje, de iones SO_4 en la última hora, momento anterior al fraguado inicial (a las 10 horas de cada solución), con respecto al porcentaje de reemplazo de cemento por cenizas volantes de Ventanas 1 (Figura 5 – 19).

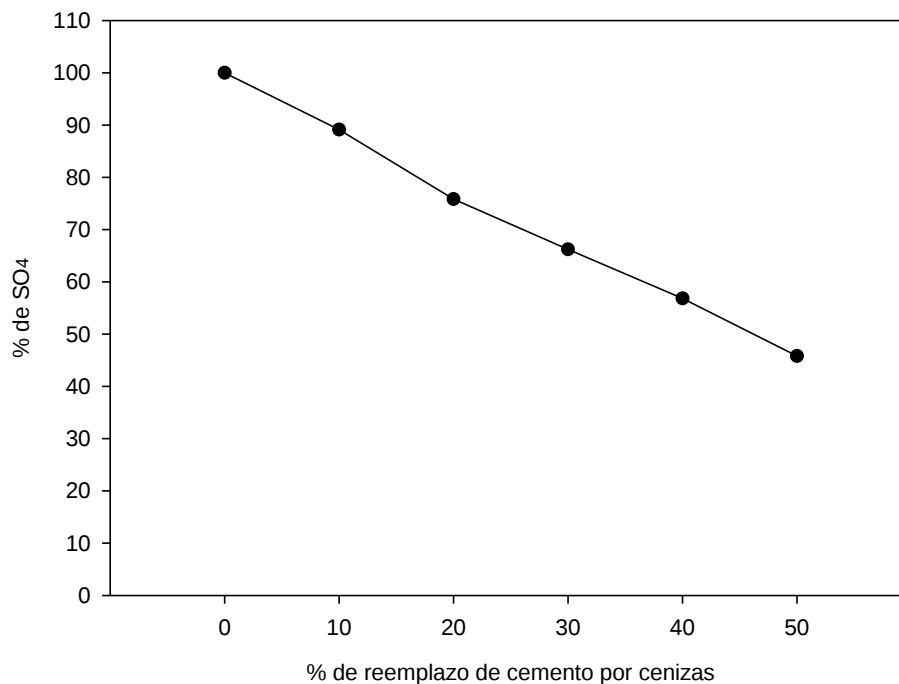


Figura 5 – 19, Cantidad de SO₄ en cada solución de Pastas de Cemento con FA de Ventanas 1.

Por cada porcentaje de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes disminuye de forma similar la cantidad en porcentaje (con una desviación de 5%) de sulfatos (SO₄) solubles en la solución de poros, considerando como referencia el 100%, la concentración de sulfatos de la solución de control con 0% de cenizas volantes en la pasta de cemento a las 6 horas.

Recordar que las cenizas volantes de Ventanas 1 contienen un 4.46% de SO₃, lo cual indica que al introducir cenizas volantes a la pasta de cemento se le está agregando SO₃ a la mezcla y en contraste al disminuir la cantidad de cemento se extrae cierta cantidad de óxido de azufre. Por lo tanto, se calculó cuanto sulfato (SO₄) extra se le agregaba al contenido soluble del cemento portland, en cada reemplazo por FA de Ventanas 1. Los resultados se muestran en la Tabla 5 – 5.

Tabla 5 - 5, Cantidad de sulfatos extras en cada pasta de cemento con reemplazo por cenizas volantes de Ventanas 1.

Ítem	Porcentaje de reemplazo en volumen de CP por FA de Ventanas 1					
	0	10	20	30	40	50
Sulfatos Extras (ppm)	0	8102	16204	24307	32409	40512

Los sulfatos extras en ppm resultan de la suma de iones SO_4 de las FA más el contenido de SO_4 del cemento de esa mezcla, menos la cantidad de SO_4 de la pasta de cemento de control, la que tiene 0% de reemplazo de FA. Lo cual significa cuanto sulfato se está agregando respecto a la pasta de cemento sin adición de cenizas.

Adicionalmente, se exhiben resultados que señalan cuanta concentración teórica de sulfatos debiesen contener las pastas de cemento con cada porcentaje de reemplazo por las FA de Ventanas 1 y se compara con las mediciones empíricas realizadas en el cromatógrafo iónico (Tabla 5 – 6).

De la Tabla 5 – 6, se constata que, al aumentar el porcentaje de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes, teóricamente aumenta el contenido de sulfatos, sin embargo, empíricamente los resultados demuestran lo contrario, no todo el contenido de sulfato de las cenizas volantes es soluble en una solución de poros de una pasta de cemento.

Los datos de concentración de SO_4 en ppm obtenidos por la cromatografía iónica, en la Tabla 5 – 6, son el promedio de la concentración de sulfatos en la última hora del fraguado inicial de cada mezcla de pasta de cemento.

Tabla 5 – 6, Datos de concentración de SO₄ y Porcentaje soluble de SO₄ respecto a la suma total teórica de sulfatos.

Ítem	Porcentaje de reemplazo en volumen de CP por FA de Ventanas 1					
	0	10	20	30	40	50
Contenido SO ₄ por CP (ppm)	6,439.18	5,795.27	5,151.35	4,507.43	3,863.51	3,219.59
Contenido SO ₄ por FA (ppm)	0.00	8,746.39	17,493.77	26,239.16	34,986.55	43,732.93
Suma Total (teórica)	6,439.18	14,541.65	22,644.12	30,746.59	38,849.06	46,951.52

Contenido de SO ₄ en ppm. Resultado de Cromatografía iónica.	6,439.18	5,836.56	4,954.49	4,214.05	3,550.09	3,002.27
Porcentaje de contenido soluble.	100.00	40.14	21.88	13.71	9.14	6.39
% del contenido soluble de SO ₄ respecto a la mezcla de control.	100.00	90.64	76.94	65.44	55.13	46.62

Luego de haber obtenidos los resultados de los ensayos realizados con las cenizas volantes de Ventanas 1, se procede con los de las cenizas volantes de Ventanas 3. Estos se muestran posteriormente.

En la Figura 5 – 20 se exhibe los resultados del ensayo de cromatografía iónica para las soluciones de poros de las pastas de cemento con FA de Ventanas 3. Al igual que en las pastas de cementos de Ventanas 1, la concentración en ppm de sulfatos de la solución de poros de las pastas de cementos con FA de Ventanas 3, disminuye con el aumento progresivo de reemplazo de cemento por cenizas volantes y se nota una baja de concentración de SO₄ entre los 20 minutos y 2 horas en solución de poros, para luego permanecer prácticamente constante durante su fraguado inicial.

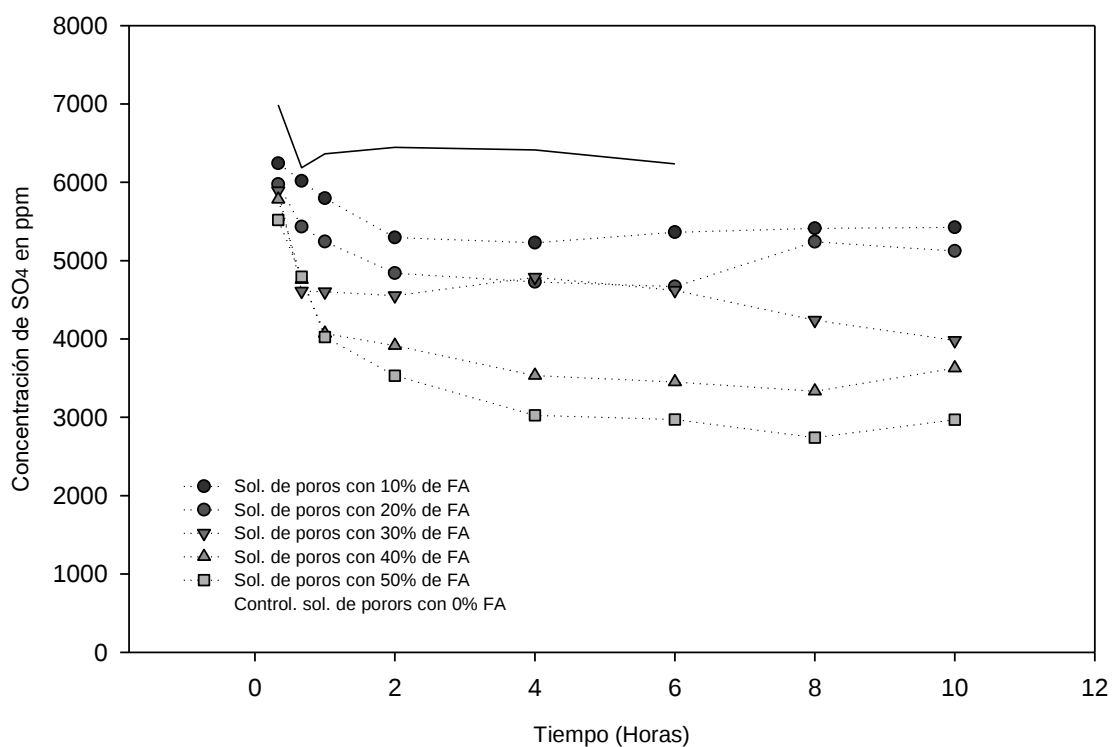


Figura 5 – 20, Concentración de iones SO_4 de cada solución en el tiempo de pastas de cementos con FA de Ventanas 3.

Por otro lado, se grafica el contenido, en porcentaje, de iones SO_4 de cada solución de poros a las 10 horas con respecto al porcentaje de reemplazo de cemento por cenizas volantes de Ventanas 3 (Figura 5 – 21).

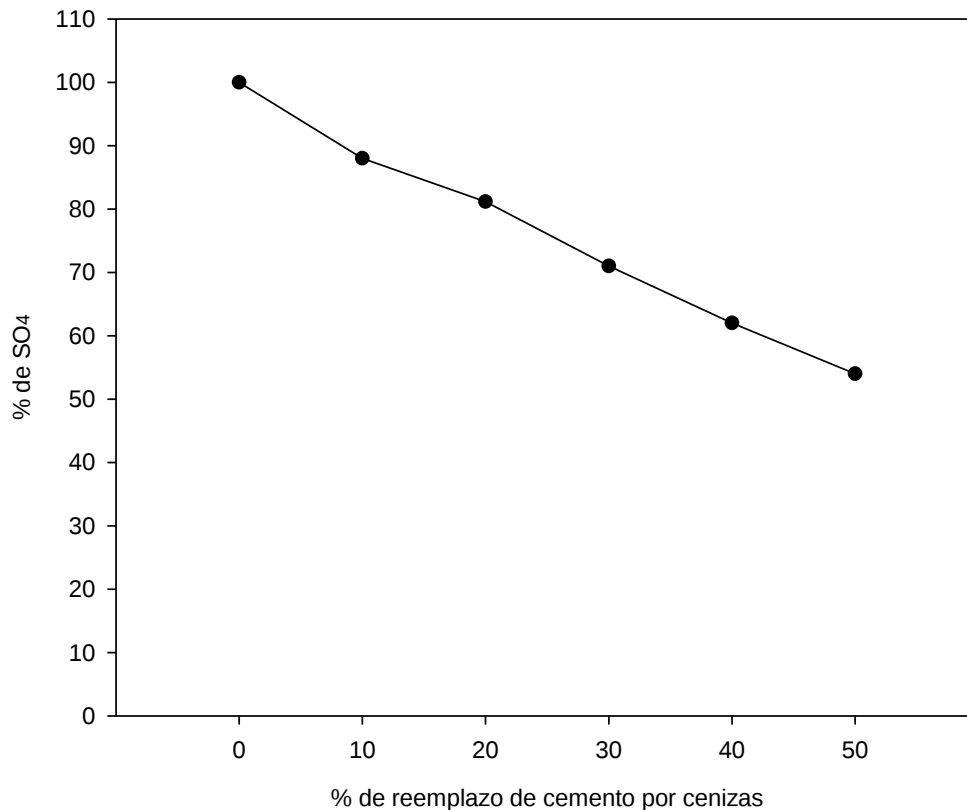


Figura 5 – 21, Cantidad de SO₄ en cada solución de Pastas de Cemento con FA de Ventanas 3.

Por cada porcentaje de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes disminuye de manera similar el porcentaje soluble de sulfatos (SO₄) en la solución de poros respecto a la solubilidad de pasta de cemento de control con 0% de cenizas volantes. Los resultados tienen una desviación máxima de 7.5%, que es el caso de la solución de poros de la pasta de cemento con 50% de cenizas volantes.

Recordando que las cenizas volantes de Ventanas 3 contienen un 8.35% de SO₃, implica que al introducir cenizas volantes a la pasta de cemento se le está agregando SO₃ a la mezcla y por otro lado al disminuir la cantidad de cemento se extrae cierta cantidad de trióxido de azufre. Por lo tanto, se calculó cuanto sulfato (SO₄) extra se le agregaba al contenido soluble del cemento portland, en

cada reemplazo de CP por FA de Ventanas 3. Los resultados se muestran en la Tabla 5 – 7.

Tabla 5 – 7, Cantidad de sulfatos extras en cada pasta de cemento con reemplazo por cenizas volantes de Ventanas 3.

Ítem	Porcentaje de reemplazo en volumen de CP por FA de Ventanas 3					
	0	10	20	30	40	50
Sulfatos Extras (ppm)	0	15,270	30,541	45,812	61,083	76,354

También se muestran resultados que señalan cuanta concentración de sulfatos solubles contienen las pastas de cemento con cada porcentaje de reemplazo por las cenizas de Ventanas 3 (Tabla 5 – 8); respecto a la cantidad extra de sulfatos añadidos a la mezcla.

Tabla 5 – 8, Datos de concentración de SO₄ y Porcentaje soluble de SO₄ respecto a la suma total teórica de sulfatos.

Ítem	Porcentaje de reemplazo en volumen de CP por FA de Ventanas 3					
	0	10	20	30	40	50
Contenido SO ₄ por CP (ppm)	6,439.18	5,795.27	5,151.35	4,507.43	3,863.51	3,219.59
Contenido SO ₄ por FA (ppm)	0.00	15,914.89	31,829.79	47,744.68	63,659.58	79,574.47
Suma Total de SO ₄ en ppm	6,439.18	21,710.16	36,981.14	52,252.11	67,523.09	82,794.06

Contenido de SO ₄ en ppm. Resultado de Cromatografía iónica	6,439.18	5,597.33	5,156.71	4,661.40	4,058.96	3,697.04
Porcentaje de Contenido soluble	100.00	25.78	13.94	8.92	6.01	4.47
% del contenido soluble de SO ₄ respecto a la mezcla de control.	100.00	86.92	80.08	72.39	63.03	57.414

De la Tabla 5 – 8, se aprecia que al disminuir la cantidad de cemento portland y al incrementar la cantidad de cenizas volantes, el porcentaje de contenido de sulfatos solubles en la solución de poros decrece.

Por lo tanto, en vez de tener una concentración mayor de SO_4 debido a que al introducir cenizas volantes se le está agregando más SO_3 a la pasta de cemento, este experimenta un comportamiento totalmente opuesto a lo teóricamente esperado. Que disminuya la concentración de sulfatos puede significar que el contenido de SO_3 de las cenizas en un solvente saturado de iones, como es el caso de la pasta de cemento, no reaccione o reacciona muy poco (tal como lo indica los resultados de la Figura 5 – 17), precipitando principalmente como compuesto no soluble. Se ilustra en la Figura 5 – 22, un resumen del porcentaje de concentraciones máximas teóricas y empíricas de SO_4 de las soluciones de poros de pastas de cementos con reemplazo de FA de Ventanas 1 y Ventanas 3 respecto a la solución de poros de una pasta de cemento sin reemplazo de FA.

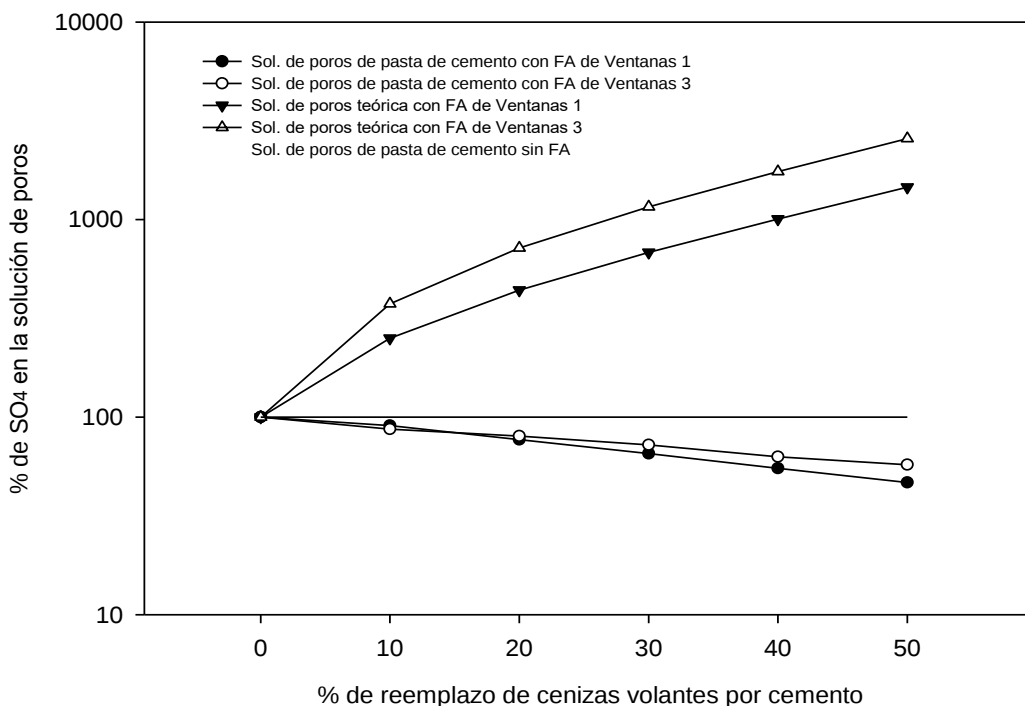


Figura 5 – 22, Porcentaje de concentración de iones SO_4 de cada solución debido a su porcentaje de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes.

Otra arista de la investigación es la formación de etringita en la pasta de cemento, la cual es una gran causante de las condiciones de durabilidad del hormigón. Si bien es cierto con los experimentos realizados no se puede concluir sobre la formación de etringita, se realizan las primeras aproximaciones teóricas sobre la formación de este compuesto. Como se conoció en capítulos en la sección 2.2.2, dependiendo de la razón molar entre $\bar{C}\bar{S}\bar{H}_2$ y $\bar{C}_3\bar{A}$ en la pasta de cemento, es el compuesto que se formará (etringita, monosulfato o ambas) en la matriz cementicia. Para esto se analizará cada pasta de cemento con sus respectivos porcentajes de cenizas volantes. A fin de simplificar el procedimiento se asume que la cantidad de agua y calcio (H y C) están disponible para formar cualquier combinación de razón molar y que solo depende de la cantidad de $\bar{S}$ y A para la formación de etringita o etringita mas mono sulfato o solo monosulfato.

Gracias a los análisis de FRX que determinaron el porcentaje de cada elemento en el cemento portland y en las cenizas volantes, se pudo calcular la razón molecular entre el trióxido de azufre (SO_3) y el trióxido de dialuminio (Al_2O_3) que determina que compuesto resultante habrá en la pasta de cemento. A continuación, se muestra en la Tabla 5 – 9 y Tabla 5 – 10, los resultados de la razón molecular entre el óxido de azufre y óxido de aluminio de cada pasta de cemento con sus respectivos reemplazos de CP por FA de Ventanas 1 y 3.

Tabla 5 – 9, Razón molecular entre SO_3 y Al_2O_3 de cada pasta de cemento con cenizas volantes de Ventanas 1.

	Pastas de Cemento					
	Control 0% FA	10% FA	20% FA	30% FA	40% FA	50% FA
SO_3 moles	0.123	0.125	0.127	0.129	0.131	0.133
Al_2O_3 moles	0.188	0.206	0.224	0.242	0.260	0.278
Razón $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.657	0.608	0.568	0.533	0.503	0.477

Tabla 5 – 10, Razón molecular entre SO_3 y Al_2O_3 de cada pasta de cemento con cenizas volantes de Ventanas 3.

	Pastas de Cemento					
	Control 0% FA	10% FA	20% FA	30% FA	40% FA	50% FA
SO_3 moles	0.188	0.211	0.233	0.256	0.279	0.302
Al_2O_3 moles	0.123	0.137	0.150	0.164	0.178	0.191
Razón $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.657	0.650	0.645	0.640	0.637	0.634

De las Tablas anteriores 5 – 9 y 5 – 10, queda en evidencia que todas las razones molares $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ son menores a 1, lo cual indicaría que la formación del producto de hidratación, en la pasta de cemento es una solución sólida de monosulfatos. En cada aumento de 10% de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes de Ventanas 1 se agrega 1.84 gr más de Al_2O_3 y 0.15 gr de SO_3 ; y para las pastas de cementos con cenizas volantes de Ventanas 3 se incorpora 2.32 gr de Al_2O_3 y 1.08 gr de SO_3 por cada incremento de 10% de reemplazo. Esto demuestra que se añade más óxidos de aluminio que el del SO_3 en las pastas de cemento, lo cual refleja un aumento en el denominador, lo que implica una baja en la razón molecular. Por otro lado, también se confirma que el contenido que se forma en la pasta de cemento es monosulfato y no etringita, puesto que el sulfato extra suministrado por las cenizas volantes no es soluble en la solución de poros de pastas de cementos por lo cual disminuye la concentración de ion sulfato en dicha solución.

Como cada reemplazo aumenta el contenido de aluminio en la pasta de cemento, esta corre el riesgo de sufrir ataque de sulfatos externos debido a que tendrá en su matriz productos de hidratación como los monosulfoaluminatos o fases AFm las cuales son las principales fuentes para la formación de etringita. Pero, desde

otro punto de vista, las pastas de cementos con cenizas volantes contienen un mayor contenido de sulfatos no solubles, lo que favorece a la a la difícil solubilidad de este ion entrante.

Además, guiándose por la norma NCh 148, que estima un máximo de 4% de SO₃ en cementos puzolanicos. Se puede evidenciar de la Tabla 5 – 11, que las pastas de cemento que contienen FA de Ventanas 1, no superan el límite impuesto por la norma, sin embargo, de la Tabla 5 – 12, las mezclas que poseen FA de Ventanas 3, desde un 30% de reemplazo, no cumplen con el límite máximo de 4% de SO₃.

Tabla 5 – 11, Porcentaje de cada pasta de cemento con cenizas volantes de Ventanas 1.

	Pastas de Cemento					
	Control 0% FA	10% FA	20% FA	30% FA	40% FA	50% FA
% de SO ₃ de mezclas con FA de Ventanas 1	2.846	2.968	3.097	3.233	3.377	3.530
Límite de SO ₃ en %	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

Tabla 5 – 12, Porcentaje de cada pasta de cemento con cenizas volantes de Ventanas 3.

	Pastas de Cemento					
	Control 0% FA	10% FA	20% FA	30% FA	40% FA	50% FA
% de SO ₃ de mezclas con FA de Ventanas 3	2.846	3.251	3.681	4.137	4.623	5.141
Límite de SO ₃ en %	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

Se visualiza también que las cenizas volantes que cumplen por si sola la norma ASTM C618, la cual restringe hasta un 5% de SO₃ en ellas, no traspasan la cantidad máxima de sulfato en cementos puzolanicos de la Norma NCh 148, como lo es el caso de las FA de Ventanas 1, sin embargo, las FA de Ventanas 3, las cuales poseen 8,35% de SO₃, superan el límite de la norma ASTM C618, pero a pesar de ellos, en mezclas de 10% y 20% de reemplazo de cemento, satisfacen la Norma NCh 148.

5.3.3 Conclusiones Etapa 3

Durante el capítulo 5.3 se estudió la reactividad del sulfito, de las cenizas volantes, en pastas de cemento. De los resultados experimentales observados se concluye lo siguiente:

- El contenido de trióxido de azufre (SO_3), de las cenizas volantes, es reactivo en agua ultra pura o Milli-q y saturada en sulfato de calcio (CaSO_4). Debido a la reacción química que experimenta el SO_3 con el agua, aumenta la concentración de iones sulfatos en los dos tipos de solventes (agua pura y saturada en sulfato de calcio)
- El sulfito (SO_3) presente en las cenizas volantes, prácticamente no es soluble ni reactivo (no reaccionan transformándose en sulfatos) en la solución de poros de una pasta de cemento. Al aumentar el porcentaje de reemplazo de volumen de cemento por cenizas volantes, teóricamente aumenta el contenido de óxido de azufre en la mezcla, no obstante, empíricamente disminuye la concentración de estos en la solución de poros. Lo cual indica que el sulfito precipita principalmente como un sólido no soluble en la pasta de cemento.
- Por cada porcentaje de reemplazo de cemento portland por cenizas volantes disminuye de manera semejante el mismo porcentaje de concentración de sulfatos en la solución de poros con respecto a la pasta de cemento de control (la cual representa el 100% de concentración de sulfatos).
- Al finalizar el fraguado o el proceso de hidratación de la pasta de cemento con adición de cenizas volantes, esta tendría supuestamente en su matriz fases AFm o monosulfoaluminatos y no etringita. Esto se debe, a que la

razón molecular entre el azufre y aluminio es menor a 1 y además porque el contenido de azufre de las cenizas no es soluble, lo que implica que se reduce aún más la cantidad de azufre disponible para la formación de productos de hidratación, en este caso para la formación de etringita en la pasta de cemento.

- El uso de las cenizas volantes con alto contenido de óxido de azufre, como las procedentes de Ventanas 3 y 4, que superan el contenido máximo de 5% de SO_3 de la norma ASTM C618, no están siendo utilizadas. No obstante, al utilizarlas como material cementicio suplementario en porcentajes menores al 30% de reemplazo en volumen por cemento portland, se ajustan a la Norma NCh 148, por lo que podrían ser empleadas.

6. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

Un tema importante para esta investigación, debido a que es la parte inicial de un largo estudio, es la factibilidad del uso de las cenizas volantes con alto contenido de óxido de azufre como material cementicio suplementario. Si se llegara a concretar el uso de estas cenizas procedentes de la termoeléctrica Ventanas, serviría para que la industria del hormigón sea más sustentable sobre todo en tema medio ambiental, ya que, al sustituir cierta cantidad de gramos de cemento por cenizas volantes, las cuales pertenecen a acopios de basura de las termoeléctricas, se dejaría de producir la misma cantidad en gramos de CO_2 al ambiente, debido a la producción del Clinker del cemento portland. Es por eso que el trabajo desarrollado en esta investigación es para comprender el por qué la limitación del uso de estas cenizas que contienen un porcentaje alto de SO_3 . Específicamente para conocer la reactividad del sulfito en la solución de poros de pastas de cemento con cenizas volantes durante su fraguado inicial y con esto considerar su comportamiento frente a problemas relacionados a ataques de sulfatos.

Las conclusiones generales se agrupan en dos temas, solubilidad del sulfito en distintas soluciones y en la reactividad del sulfito de las cenizas volantes en pastas de cemento.

6.1 Efecto de solubilidad de sulfito en distintas soluciones

De la etapa de dilución de sulfito de calcio en agua Milli-q y en agua saturada con sulfato, las conclusiones más importantes fueron las siguientes:

- a) El trióxido de azufre del sulfito de calcio (CaSO_3), compuesto presente en las cenizas volantes, en estado puro es soluble en agua ultra pura, como

lo es el agua Milli-q, y en agua saturada con sulfato de calcio o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En ambas soluciones el sulfito reacciona, transformado todo su contenido posible en sulfato (SO_4). Mientras mayor sea la cantidad de sulfito en la solución, mayor será el lapso de demora en que reaccione todo el contenido.

- b) Al diluir sulfito de calcio en agua pura o saturada con yeso, éste experimenta una reacción de hidrólisis transformando el sulfito de calcio (CaSO_3) en sulfato de calcio (CaSO_4) por ende particularmente el SO_3 a través de una reacción de síntesis pasa a formar SO_4 . Una vez diluido el sulfito (SO_3) en cualquier solvente, la concentración en el tiempo de este compuesto disminuye, haciendo aumenta la concentración de sulfatos (SO_4) en la solución.

6.2 Reactividad de sulfitos de cenizas volantes en pastas de cementos

De los resultados de la etapa de 3 de experimentación (Sección 5.3), las conclusiones más importantes fueron las siguientes:

- a) El azufre presente en las cenizas volantes como sulfito de calcio (CaSO_3), no aumenta la concentración de iones sulfatos (SO_4) en una pasta de cemento. Por lo tanto, el sulfito (SO_3) que poseen las cenizas volantes, podría considerarse casi no soluble ni reactivo en la solución de poros de la pasta de cemento quedando demostrado empíricamente por los ensayos de medición de concentración de óxidos de azufre en la solución de poros de pastas de cemento con reemplazos. A medida que aumenta el porcentaje de reemplazo de CP por FA, disminuye relativamente en el mismo porcentaje la concentración de sulfatos en la solución de poros. Por

lo tanto, la disponibilidad de iones sulfatos, para formar productos de hidratación en la pasta de cemento decrece con cada aumento de porcentaje de FA.

b) Debido a que el contenido de sulfito es considerado no es soluble ni reactivo para transformarse en sulfato (SO_4) en la solución de poros, conlleva a supuestos beneficios a lo largo de la vida útil de la pasta de cemento, relacionados a los ataques de sulfatos. Estos se detallan a continuación:

- Partiendo por el ataque interno de sulfatos:
 - Existe exceso de SO_3 en algunas pastas de cemento, elaboradas con cenizas volantes de Ventanas 3, según la norma NCh 148, pero como el azufre proveniente de las FA de Ventanas es insoluble en la solución de poros a temprana edad, se supone que no reacciona con el C_3A para formar etringita. Por lo tanto, no se formará etringita posteriormente una vez endurecida la pasta de cemento por exceso de sulfatos. Lo cual es un buen indicio ya que no se afectará la matriz del material por ataque interno de sulfatos.
 - Respecto a la formación retardada de etringita o (DEF), queda evidenciado que, aunque las cenizas tengan un exceso de sulfito, este no es soluble y tampoco reactivo en la solución de poros y además la razón $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ estima que existirá solo compuestos de monosulfatos al terminar el fraguado. Por consiguiente, todo indicaría que no habrá formación de etringita que permanezca en la pasta de cemento durante su fraguado y que pueda ser descompuesta por temperaturas mayores a 60°C para luego

reformarse una vez enfriado el material. En definitiva, como no se forma etringita debido a la composición química de la pasta de cemento con FA de Ventanas, no podrá efectuarse la formación de etringita retardada, por lo que no se generará problemas de expansión ni agrietamiento a causa de este ataque. Esto debe ser demostrado empíricamente con los ensayos correspondientes.

- Debido al ataque de sulfato externo se concluye:
 - Puede producirse ataque de sulfato externo normalmente como en cualquier material de hormigón ya que, en la matriz de las pastas de cemento con cenizas volantes, elaboradas en esta investigación, existe fases monosulfatos que pueden reaccionar con el sulfato externo que penetre el material endurecido para formar etringita y así generar expansión en el material lo cual causa problemas en la durabilidad. Sin embargo, teóricamente las cenizas hacen al material menos permeable (Wang, 2014; Dyer, 2014) por lo que le costará más, a los sulfatos, entrar al material.

6.3 Recomendaciones para futuras investigaciones

Para futuras investigaciones se recomienda repetir algún ensayo de solubilidad de sulfito de calcio en agua, pero ahora con agua a pH 13, más cercano a las condiciones reales de una pasta de cemento, ya que los ensayos anteriores se realizaron con agua a pH 7. Después se sugiere extender el estudio de solución de poros más allá del fraguado utilizando extracción por presión. Luego se debe cerrar el estudio de caracterización físicas de las cenizas volantes, midiendo como por ejemplo la finura de este material, para poder clasificarlas según la norma ASTM C618. Se propone hacer una serie de análisis y ensayos para conocer más propiedades de las cenizas como adición en una pasta de cemento, tales como calorimetría isotérmica que se utilizara para evaluar la hidratación cinética de la mezcla. También se recomienda hacer mezclas con Clinker y FA para probar si estas cumplen la función de yeso en el cemento, que es retardar las reacciones tempranas del Clinker específicamente del C_3A y así utilizar las cenizas volantes como un reemplazo total del yeso. Además, se aconseja hacer ensayos de resistencia de compresión de pastas de cementos con cenizas volantes con reemplazos de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50% para comparar el rendimiento mecánico de los materiales a los 7, 14, 21, 28, 90 y 180 días. Del mismo modo conocer el módulo de elasticidad y medir en el tiempo la resistividad eléctrica de todas las mezclas a 7, 14, 28, 90 y 180 días para obtener parámetros de durabilidad de las pastas de cemento con FA. Mientras más conductividad tenga, mayor es la porosidad del elemento, más transporte de sustancias al interior de la pasta endurecida y por lo tanto menos durable, ya que está más vulnerable a ataques de iones externos. Por último y lo más relevante es hacer barras prismáticas para monitorear si existen cambios de longitudes de estas probetas debido a ataques de sulfatos, en tiempos de hasta 360 días. La formación de etringita o taumasita se verificará adicionalmente mediante la observación SEM (microscopio electrónico de barrido).

Referencias

ACI 318S-14. (2014). American Concrete Institute.

Aguirre, A. M., & Gutiérrez, R. M. (2013). Durabilidad del hormigón armado expuesto a condiciones agresivas.

Ahmaruzzaman, M. (2009). A review on the utilization of fly ash.

Angelini, M., Baumgartner, E., Benítez, C., Bulwik, M., Crubellati, R., Landau, L., Sileo, M. (1998). Temas de Química General.

ASTM C 618. (2008). Norma ASTM C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

ASTM C125. (2013). ASTM C125 Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates.

ASTM C150. (2007). ASTM C150 Standard Specification for Portland Cement.

ASTM C191. (2008). ASTM C191 Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle.

ASTM C305. (2006). ASTM C305 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency.

ASTM C618. (2008). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

Ávila, M., Calderón, P., & Maureira, C. (2008). Química. Santillana.

Beckhoff, B., Langhoff, N., Kanngiesser, B., & Wede, R. (2006). Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.

- Bentz, D. P., & Ferraris, F. C. (2010). Reology and setting of high volume fly ash mixtures.
- Bentz, D. P., Sato, T., De la Varga, I., & Weiss, W. J. (2011). Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures.
- Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, Decreto 13. (2011). Norma de Emisión para Centrales Termoeléctricas.
- Cefis, N., & Comi, C. (2016). Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete.
- Cengel, Y., & Boles, M. (2008). Termodinámica (6^{ta}). Mc Graw Hill.
- Chancey, R. T., Stutzmand, P., Juenger, M. C., & Fowler, D. W. (2009). Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash.
- Cornejo, D. (2017). Determinación del límite de contenido interno total de sulfatos en hormigones con diferentes grados de resistencia.
- Cyr, M., Lawrence, P., & Ringot, E. (2005). Efficiency of mineral admixtures in mortars Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength.
- De la Cruz, I., Vázquez, T., & Fernández-Peña, O. (1983). Sulfatos en el cemento portland y su incidencia sobre el falso fraguado: Estado actual del conocimiento.

- De la Varga, I., Castro, J., Bentz, D. P., Zunino, F., & Weiss, J. (2018).
Evaluating the hydration of high volume fly ash mixtures using chemically
inert fillers. *Construction and Building Materials*, 161, 221-228.
- De Paz, C. (2011). *Full Química*.
- Días, P., & Delfín, F. (2012). ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE OBTENCION DE
HORMIGONES GEOPOLIMERICOS A PARTIT DE DESECHOS
HAMBIENTALES.
- Dodson, V. (1990). *Concrete Admixtures*.
- Dyer, T. (2014). *Concrete Durability*.
- Esparza, R.M. (2000). *Química General*.
- Fajun, W., Michael, W., Grutzect, & Della, R. (1984). The retarding effects of fly
ash upon the hydration of cement paste.
- Fernández, P. (2005). *Centrales Térmicas*.
- Gaspar, D. (1980). Normalización del cemento. Características químicas:
Algunos comentarios sobre los métodos de ensayo.
- Gutierrez, E. (1978). *Química Inorganica*.
- Haddad, P.R., & Jackson, P.E. (2003). *Ion chromatography principles and
applications*.
- Hanehara, S., Tomosawa, F., Kobayakawa, M., & Hwang, K. (2001). Effects of
water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on
pozzolanic reaction of fly ash in cement paste.

- Hasanbeigi, A., Price, L., & Lin, E. (2012). Emerging energy-efficiency and CO₂ emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review.
- Hill, F.F., & Zank, J. (1999). Flue gas desulphurization by spray dry absorption.
- Holguín, S., & Estrada, D. (2009). El oxígeno, el azufre y teorías ácido-base.
- Jain, N. (2011). Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement.
- James, F. S., & Douglas, G. T. (2009). Ion Chromatography.
- Lawrence, P., Cyr, M., & Ringot, E. (2003). Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration.
- Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., & Wang, H. (2014). Reaction process and mechanism analysis for CaS generation in the process of reductive decomposition of CaSO₃ with coal.
- Lindon, J., Tranter, G., & Holmes, J. (2000). Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 1308.
- Lokesh, B. (2012). Applications of ion chromatography for pharmaceutical and biological products.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2010). Supplementary cementitious materials.
- Manahan, S. (2000). Environmental Chemistry.
- Marchand, J. (2002). Sulfate Attack on Concrete.

- Martinez, P. (2011). Construcción Sustentable: rol y posibilidades de desarrollo del hormigón como material sustentable.
- Mehta, P. K. (2004). High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete for Sustainable Development.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2005). Concrete Microstructure, Properties, and Materials (Concrete (3rd ed.)). McGraw-Hill New York.
- Mehta, P.K., & Monteiro, P.J.M. (2006). Microstructure, Properties, and Materials (3th edition).
- Mindess, S., Young, J.F., & Darwin, D. (2002). Concrete (2nd Edition).
- Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration.
- Minería Chilena. (2014). Reutilización de cenizas termoeléctricas en construcción. Minería Chilena.
- Ministerio de Energía. (2016). Anuario Estadístico de Energía 2005-2015.
- NCh 148. (1968). NCh 148 Cemento - Terminología, clasificación y especificaciones generales.
- NCh 154. (1969). NCh 154 Cemento - Determinación del peso específico relativo.
- NCh 161. (1969). NCh 161, Cemento-Puzolana para uso en cementos- Especificaciones.
- NCh 170, Hormigón - Requisitos generales. (2016).
- Neville, A. M. (2011). Properties of concrete. (5th ed.). Pearson Prentice Hall.
- Ossa, M., & Jorquera, H. (1984). Cementos con Cenizas volantes.

- Pan, S. (2012). Effect of fly ash as a cement replacement material on the characteristics of concrete.
- Parapar, J. V., Fernández, C., Miguel, A. R., Alcalde, M., Villegas, R., Vilches, L., ... García, A. (2013). Problemas resueltos de Química para ingeniería.
- Querol, X., Crehuet, R., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Fernandez-Turiel, J.L., Plana, F., & Puigercus, J. (1997). Geoquímica y mineralogía aplicadas a estudios de impactos ambientales derivado de la combustión del carbón.
- Ríos, O. (2016). Caracterización de Propiedades físicas y mecánicas de morteros usando cenizas volantes como material cementicio suplementario.
- Rivera, F., Martínez, P., Castro, J., & López, M. (2015). Massive Volume Fly-Ash Concrete: A More Sustainable Material with Fly Ash Replacing Cement and Aggregates.
- Saha, A. (2017). Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete.
- Salazar, C., & Araneda, C. (2009). Estimación de la generación de cenizas de centrales térmicas a carbón y su reuso en la industria del cemento y hormigón.
- Santaella, L., & Salamanca, R. (2004). Comportamiento del concreto con bajos porcentajes de ceniza volante (termopaipa IV) y agua constante. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, (14).
- Scala, F., D'Ascenzo, M., & Lancia, A. (2004). Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption.

- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., & Bolio, H. (2011). Sustainable cement production present and future.
- SEN. (2017). Sistema Eléctrico Nacional.
- Shriver, & Atkins, P. (2009). *Inorganic Chemistry, 5th Edition* (5th ed.).
- Tosun, K., & Baradan, B. (2010). Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion.
- USGS. (2017). Mineral Commodity Summaries 2017.
- Vance H. Dodson Ph.D. (1990). Concrete Admixtures-Springer US.
- Wang, X. (2014). Effect of fly ash on properties evolution of cement based materials.
- Ward, C.R., & French, D. (2005). Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry.
- WBCSD. (2009). The Cement Sustainability Initiative - Reeceling Concrete.
- Zunino, F., Bentz, D. P., & Castro, J. (2018). Reducing setting time of blended cement paste containing high-SO₃ fly ash (HSFA) using chemical/physical accelerators and by fly ash pre-washing.