

Resistance to acid corrosion of blended cements mortars with spent fluid catalytic cracking (sFCC) catalyst

Resistencia a la corrosión ácida de morteros de cementos adicionados con catalizador de craqueo catalítico gastado (sFCC)

Silvia Izquierdo^{1*}, Erich Rodríguez*, Ruby Mejía de Gutiérrez*

* Universidad del Valle, Cali. COLOMBIA

Fecha de Recepción: 09/07/2015

Fecha de Aceptación: 09/09/2015

PAG 169-176

Abstract

Spent fluid catalytic cracking (sFCC) catalyst is a residue that is produced in high volumes by the petrochemical industry and has shown a high potential to be used as a supplementary cementitious material (SCM). This article assesses the sFCC effectiveness as a SCM in mortar based on ordinary Portland cement (OPC), as well as its chemical resistance when the materials are immersed in sulfuric (H_2SO_4), acetic (CH_3COOH) and hydrochloric acid (HCl). The performance of the sFCC was compared to other commercially available mineral additions, such as silica fume (SF) and metakaolin (MK). The results show a mechanical strength increase of up to 17% when the sFCC was included, compared to a control mortar without mineral additions. Immersion in H_2SO_4 during 90 days led to the formation of gypsum and a loss of chemical resistance up to ~25% in mortars with MK and sFCC. In the samples immersed in HCl, and particularly those made with sFCC and MK, Friedel's salt was identified due to the ingress of Cl and the subsequent reaction with the monosulfaluminate formed during cement hydration. Immersion in acetic acid led to a loss of strength of up to 57% and 37% in mortars with OPC and sFCC, respectively. Immersion in HCl leads to a stronger attack for blended systems, followed by CH_3COOH and H_2SO_4 . The mortar with 20% of sFCC exhibits the best performance, especially in the presence of sulfuric acid.

Keywords: Spent fluid catalytic cracking catalyst, blended mortars, acid attack, chemical resistance

Resumen

El catalizador de craqueo catalítico gastado (sFCC) es un residuo producido por la industria petroquímica y ha demostrado una elevada potencialidad como adición puzolánica en mezclas de cemento Portland (OPC). El presente artículo evalúa la eficacia del sFCC como adición mineral activa en morteros de cemento Portland, así como la resistencia al ataque químico cuando los materiales producidos son inmersos en ácido sulfúrico (H_2SO_4), acético (CH_3COOH) o clorhídrico (HCl). Se llevó a cabo una comparación del desempeño del sFCC como adición frente a adiciones comercialmente disponibles, tales como humo de sílice (SF) y metacaolín (MK). Los resultados revelan un incremento en las resistencias mecánicas de hasta un 17% en morteros con sFCC en comparación a un mortero referencia sin adición (OPC). La inmersión en H_2SO_4 durante 90 días condujo a la formación de yeso y pérdida de resistencias mecánicas de hasta un ~25% en las mezclas con MK y sFCC. Para las muestras inmersas en HCl y especialmente las constituidas con sFCC y MK, se identificó Sal de Friedel, como consecuencia del ingreso de Cl y posterior reacción con los monosulfaluminatos formados durante la hidratación del cemento. La inmersión en ácido acético condujo a pérdidas de resistencia de hasta un 57% para OPC y 37% para morteros adicionados con sFCC. De esta manera, la inmersión en HCl promueve el mayor ataque para los sistemas adicionados y posterior deterioro, seguido del CH_3COOH y H_2SO_4 . Se destaca el mejor desempeño del mortero con 20% sFCC, en particular en presencia de ácido sulfúrico.

Palabras clave: Catalizador de craqueo catalítico gastado, morteros adicionados, ataque ácido, resistencia química

1. Introducción

El cemento es uno de los insumos de mayor demanda en la industria de la construcción con una producción de ~3.7 Gt/año (Van Oss, 2013). No obstante, a pesar de que la industria cementera tiene un importante impacto económico, su producción es responsable del 5–8% de las emisiones de gases invernadero a nivel mundial, debido a que la obtención de una tonelada de cemento libera aproximadamente 0.89 t de CO_2 (Damtoft et al., 2008). La utilización de adiciones minerales como sustituto parcial del OPC ha sido una de las soluciones de mayor eficacia para la reducción de la huella ecológica ocasionada por el cemento (Imbadi et al., 2012). En este sentido, se ha evaluado diversos minerales naturales, subproductos y desechos industriales, los cuales presentan resultados satisfactorios desde un punto de vista técnico, económico y ambiental (Mehta y Monteiro, 2006; Siddique y Klaus, 2009; Salas et al., 2009).

La estandarización de algunos sub-productos industriales, tales como escoria siderúrgica de alto horno (GBFS), humo de sílice (SF) y cenizas volantes (FA), ha contribuido a definir las propiedades fisicoquímicas requeridas para ser utilizados en la producción de concretos (Lothenbach et al., 2011); sin embargo se estima que su disponibilidad no podrá satisfacer la demanda de ~6 Gt/año de cemento para el 2050 (CEMBUREAU, 2012). Por tanto se continúa evaluando la utilización de otro tipo de desechos industriales, entre los cuales se encuentra el catalizador gastado de craqueo catalítico (sFCC).

El sFCC es un residuo proveniente de la industria petroquímica para el refinamiento de crudo cuya producción es de ~400 kt/año (Zornoza et al., 2008) y ha sido catalogado como un residuo sólido inerte susceptible de ser utilizado (Martínez et al., 2013). El sFCC es un material de carácter cristalino con fases amorfas como consecuencia de la destrucción parcial de la estructura durante la catálisis (Chen et al., 2004) con una composición química basada en Al_2O_3 (37–46%) y SiO_2 (47–58%) (Payá et al., 2003; Izquierdo et al., 2013a). Diversos autores han reportado la eficacia del sFCC en las propiedades de durabilidad de los concretos adicionados (Izquierdo et al., 2013b; Zornoza et al., 2008; Torres et al., 2013; Pacewska et al., 2000); sin embargo, no

¹ Autor de Correspondencia:

Ingeniera de Materiales, Estudiante de Doctorado, Universidad del Valle, Cali, Colombia
E-mail: silvia.izquierdo@correounivalle.edu.co



existen reportes relacionados con el efecto en la resistencia a medios ácidos, lo cual para algunas aplicaciones es ampliamente recomendable.

Este artículo presenta el estudio del comportamiento de morteros adicionados con 10% y 20% de sFCC expuestos a ácido sulfúrico (H₂SO₄), acético (CH₃COOH) y clorhídrico (HCl) a una concentración del 0.1 M. Se consideró el H₂SO₄ puesto que este puede formarse por la oxidación de sulfuros, particularmente piritas presentes en el suelo, o debido a ataques de bacterias aeróbicas en aguas residuales o por presencia de lluvia acida en atmosferas industriales (Li et al., 2009; Allahverdi y Skvara, 2000a); en cuanto al ácido acético puede presentarse asociados a productos de agricultura o a procesos de descomposición de alimentos (Allahverdi y Skvara, 2000; De Belie et al., 1996).

2. Metodología experimental

2.1 Materiales

Se utilizó un residuo de catalizador del proceso de craqueo catalítico (sFCC), el cual fue suministrado por una industria petrolera de Colombia. La eficacia del sFCC fue comparada con un humo de sílice (SF) suministrado por Sika Colombia y un metacaolín Metamax® de Basf (MK). Las muestras fueron producidas con un cemento Pórtland (OPC) (ASTM C150). Las características físico-químicas de los materiales utilizados son presentadas en la Tabla 1.

2.2 Preparación de especímenes y ensayos realizados

2.2.1 Pastas y Morteros

Se prepararon pastas y morteros de cemento con y sin adición (OPC). La adición sFCC fue incorporada en 10 y 20% de sustitución del peso de cemento (10FCC, 20FCC), MK y SF en proporción del 10% (10MK, 10SF). En las pastas se utilizó una relación agua/conglomerante (a/C) de 0.35 y en

los morteros de 0.50. Las pastas fueron vaciadas en moldes cilíndricos de 30×60 mm y para los morteros se utilizaron especímenes cúbicos de 50×50 mm; el curado se realizó bajo agua a temperatura ambiente. Para la producción de morteros se empleó un agregado fino de naturaleza silíceo (Arena de Ottawa).

2.2.2. Inmersión en los medios ácidos y ensayos

Se prepararon soluciones de ácido clorhídrico (HCl), acético (CH₃COOH) y sulfúrico (H₂SO₄) a una concentración de 0.1 M; el pH fue de 1.0, 2.9 y <1.0 respectivamente. Los especímenes fueron inmersos por un periodo de hasta 180 días en cada una de las soluciones; a lo largo del estudio se llevó un control de pH para evitar la neutralización del medio. A las diferentes edades de ensayo se registró la pérdida de peso en los especímenes inmersos en cada solución, para ello el espécimen se lavó previamente y sometió a un proceso de secado a 70°C por 24 horas. Se determinó el cambio de la resistencia a compresión después de 7, 28 y 90 días de inmersión. Complementariamente, los cambios estructurales de cada una de las pastas inmersas hasta 180 días, previamente molidas, lavadas y filtradas con acetona, fue evaluado mediante la utilización de:

- Difracción de rayos X (XRD): Se empleó un difractómetro X'Pert de PanAnalytical usando radiación de Cuα, con un tamaño de paso de 0.020° en un rango 2θ entre 8 y 60°.
- Análisis termogravimétrico (TGA/DTG): Se empleó una termo balanza de SDTQ600 de TA Instruments hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de N.
- Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se empleó un microscopio electrónico de barrido Phenom 2005 de FEI en modo de bajo vacío y un voltaje de aceleración de 5 kV.

Tabla 1. Características de los materiales utilizados

Composición Química y características físicas	sFCC	MK	HS	OPC
SiO ₂	44.13	53.00	>90.00	19.43
Al ₂ O ₃	46.06	43.80	-	4.00
Fe ₂ O ₃	0.81	0.43	-	3.61
CaO	0.52	0.02	-	64.46
MgO	-	0.03	-	1.52
K ₂ O	0.11	0.19	-	0.39
TiO ₂	0.67	1.70	-	0.34
Pérdidas por ignición (950°C)	6.50	0.46	6.00	2.58
Densidad (g/cm ³)	2.63	2.48	2.01	3.15
Tamaño medio de partícula (µm)	16.15	1.20	0.20-0.50	23.0



3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización físico-mecánica

En la Tabla 2 se muestran los valores de resistencia a compresión de los morteros producidos después de 28 y 60 días de curado, en el cual se puede observar que la sustitución de un 10% de cemento por sFCC incrementó la resistencia a 28 días de curado hasta en un 17% respecto al mortero control sin adición (OPC). Por su parte la utilización de MK condujo a un incremento del 11%. Estos resultados son coherentes con lo reportado en la literatura, donde el catalizador de craqueo catalítico gastado (sFCC) exhibe propiedades puzolánicas comparables y en algunos casos superiores al MK (Soriano et al., 2013; Allahverdi et al., 2011; Torres y Torres, 2010; Payá et al., 2013). El incremento de la resistencia a compresión con la utilización de sFCC es atribuido a su elevada reactividad con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del cemento y posterior formación de productos tipo silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), silicoaluminatos cálcicos hidratados (C-A-S-H) y aluminatos cálcicos hidratados (C-A-H) (Izquierdo et al., 2013a). No obstante, el grado de sustitución de cemento por sFCC no tiene una relación directa con el desempeño mecánico, dado que los morteros constituidos con un 20% de sFCC (20FCC) exhibieron un menor incremento de la resistencia a compresión (~7%) comparado al correspondiente 10FCC. La elevada superficie específica del sFCC, por la presencia de estructuras zeolíticas, puede contribuir a la mayor demanda de agua durante el mezclado y por tanto tener un efecto negativo en el desempeño mecánico del material.

Los morteros constituidos con humo de sílice (SF) exhibieron una resistencia hasta un ~8% menor a 28 días de curado comparado con el mortero control OPC. El SF es catalogado como una adición puzolánica de elevada reactividad debido a que está conformado con partículas esféricas de tamaño sub-micrométrico (0.1-0.5 μm) que ocupa los espacios vacíos entre los granos de cemento (efecto filler) y reacciona rápidamente con la portlandita para formar productos tipo C-S-H. Estos dos efectos contribuyen a la obtención de elevadas resistencias mecánicas, especialmente a tempranas edades de curado. No obstante, el SF comercialmente disponible es sometido a un proceso de densificación durante su recolección con el fin de facilitar su manejo y transporte. El material obtenido está constituido de aglomerados de partículas de SF (en algunos casos superiores a 100 μm) que no son destruidos fácilmente durante el amasado y por tanto las micropartículas de SF no son dispersadas homogéneamente. La presencia de dichos aglomerados embebidos en la pasta de cemento hidratada conduce a una disminución de la eficacia del SF y por tanto bajos incrementos de resistencia (Diamond, 2004; Rodríguez et al., 2012).

Los índices de actividad puzolánica de los morteros adicionados con sFCC y MK, incluidos en la Tabla 2 y evaluados con base en la Norma ASTM C311 superan ampliamente la especificación ASTM C618 (75%), confirmando el carácter puzolánico de estas adiciones. Cabe anotar, que la norma ASTM C1240 exige para SF un índice de actividad del orden de 105% a edad de 7 días de curado, lo cual no cumple la adición utilizada, tal como se puede apreciar en la Tabla 2. Estudios de termogravimetría previamente reportados confirman la elevada reactividad del sFCC (Izquierdo et al., 2013a).

3.2 Inmersión de morteros en los medios ácidos

La exposición de los especímenes de morteros a los diferentes medios ácidos conduce en general a un deterioro visible particularmente en la superficie expuesta. Se afirma que los productos de reacción son, además de hidróxidos de sílice, aluminio y óxidos férricos, y las sales de calcio del ácido, que en caso de ser solubles son removidas a la solución generando un proceso de descalcificación que se refleja en pérdidas de peso y de propiedades físico-mecánicas (Pavlik y Uncik, 1997; Allahverdi y Skvara, 2000b). Se identifican como factores que ejercen influencia en la velocidad del ataque: los propios de la solución (resistencia del ácido, solubilidad de su sal cálcica, concentración, pH, difusividad del ácido y su sal), los relacionados al cementante (tipo y cantidades de cemento, naturaleza de los agregados, permeabilidad, tiempo y condiciones de curado) y los externos tales como la temperatura (Allahverdi y Skvara, 2000b).

Los medios ácidos utilizados en el presente estudio, el HCl y el H_2SO_4 son considerados ácidos fuertes mientras el CH_3COOH es un ácido orgánico débil ($\text{pK}_a = 4,756$); cabe anotar que éste último es utilizado generalmente en ensayos de lixiviación ácida porque representa la descomposición de materia orgánica en rellenos sanitarios (Shi y Stegemann, 2000).

Los morteros inmersos en la solución de HCl exhibieron pérdidas de peso del orden del 6% después de 90 días (Tabla 3). Por su parte, la inmersión en CH_3COOH condujo a pérdidas de peso inferiores al 1.5% para cada uno de los materiales. Los sistemas inmersos en H_2SO_4 , por el contrario, muestran en algunos casos ganancia de peso y esto se atribuye a la solubilidad reducida de la sal formada comparado a las sales cálcicas de cloruro y acetato que son altamente solubles (Allahverdi y Skvara, 2000b). Cabe anotar, que los morteros 10MK y 10SF exhibieron las mayores pérdidas de masa en HCl y CH_3COOH . La disminución en la masa de los morteros se atribuye a la solubilización de algunos productos de hidratación y el posterior incremento en la porosidad; se incluye aquí el proceso de descalcificación y la solubilidad de la alúmina y de los óxidos de hierro (Allahverdi y Skvara, 2000a), lo cual ocurre preferentemente a pH inferior a 3.0 como es el caso de este estudio.



Tabla 2. Resistencia a compresión de los morteros producidos

Mortero	Índice de actividad puzolánica (ASTM C311)	Resistencia a Compresión (MPa)	
		28 días	60 días
OPC	--	45.09 ±0.81	50.61 ±0.73
10FCC	1.17	52.61 ±0.58	52.86 ±0.37
20FCC	1.07	48.46 ±0.53	52.82 ±2.71
10MK	1.11	50.21 ±2.09	52.66 ±0.35
10SF	0.92	41.40 ±1.12	41.40 ±1.13

Tabla 3. Pérdida de peso de los morteros a 90 días de inmersión

	Pérdidas de peso (%)		
	HCl	H ₂ SO ₄	CH ₃ -COOH
OPC	5.77	-0.24	0.64
10FCC	5.85	0.16	0.82
20FCC	6.02	1.22	0.51
10MK	6.77	-0.80	1.23
10SF	6.50	-0.21	1.15

La inmersión de los diferentes morteros en los medios ácidos condujo, en términos generales, a un decremento en la resistencia a compresión. En la Figura 1 se puede apreciar los índices de resistencia a compresión calculados a partir de la relación de los valores obtenidos en los morteros inmersos en ácido a un tiempo t (R_{Ct}) y la resistencia inicial de los morteros (R_{Ci}). La mayor pérdida de resistencia fue registrada para los morteros OPC inmersos en CH₃-COOH (Figura 1A) con valores de hasta ~57% a 90 días de inmersión, mientras el mortero 10MK presentó la mejor resistencia al ataque con pérdidas de resistencia del ~31%, seguido de 20FCC. Los morteros 10FCC exhibieron una mayor pérdida de resistencia en comparación con aquellos con un mayor grado de sustitución (20FCC). Para cada uno de los materiales se identificó decrementos significativos (>14%) de la resistencia a partir de 7 días de inmersión. Este ácido es considerado altamente corrosivo, inclusive mayor que el ácido nítrico, y aún más a pH del orden de 3,0 donde se incrementa la disolución de especies aluminicas (Shi y Stegemann, 2000).

Los morteros inmersos en HCl (Figura 1B) presentaron pérdidas de resistencia de hasta un ~12% con 7 días de inmersión. A los 90 días en HCl no se observó diferencias significativas en los morteros en estudio, a excepción del 10FCC, el cual presentó la mayor pérdida de resistencia (~54%). Por otra parte, los morteros inmersos en H₂SO₄ (Figura 1C) reportaron una pérdida de resistencia a compresión de hasta un 25%, siendo el medio ácido de menor ataque. El mayor índice de resistencia obtenido para este medio está íntimamente relacionado con la menor pérdida de peso y la formación de sales cálcicas menos solubles. Otros estudios han reportado pérdidas resistentes hasta del 50% luego de 5 años de exposición de morteros de

OPC a la misma concentración de ácido sulfúrico (Li et al., 2009) y del 34% en presencia de HCl (De Ceukelaire, 1992).

En general, el efecto del tipo de ácido en la velocidad de deterioro de los morteros presenta el siguiente orden de agresividad de mayor a menor, HCl>CH₃COOH>H₂SO₄. Esto confirma que el efecto agresivo es mayoritario en aquellos ácidos con sales cálcicas solubles y entre estos en el ácido más fuerte (Marck et al., 2013). Concuera este resultado con los obtenidos por Pavlík (1994) en pastas de cemento Pórtland. Respecto al tipo de adición, cabe anotar que existen resultados controvertidos en lo que se refiere al efecto de las adiciones en el comportamiento en ácidos del OPC (Pavlik y Uncik, 1997). En este estudio es de destacar el mayor efecto negativo de todas las adiciones evaluadas en presencia de CH₃COOH.



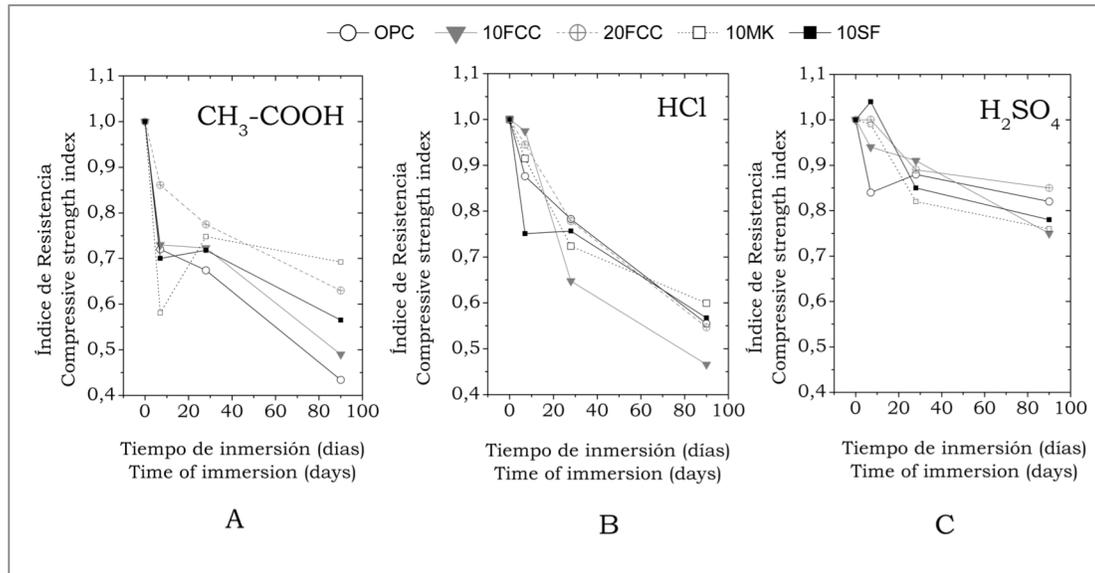


Figura 1. Índice de pérdida de resistencia de los morteros expuestos a los medios ácidos

3.3 Caracterización microestructural 3.3.1 Difracción de rayos X

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de las pastas referencia y expuestas a los diferentes ácidos a 180 días de inmersión. Las pastas evaluadas presentaron los picos característicos de los productos de hidratación del cemento, portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; CH, PDF#01-078-0315), ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; Aft; PDF#03-0013-0350), monosulfoaluminato de calcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; AFm, PDF#00-042-0062), aluminato cálcico hidratado ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; C-A-H, PDF#00-002-0083) y silicato cálcico hidratado ($2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; C-S-H, PDF#00-003-0548). Así mismo se identificaron las fases características del cemento anhidro, tales como alita (Ca_3SiO_5 ; C_3S , PDF#00-042-0551) y belita (Ca_2SiO_4 ; C_2S , PDF#01-083-0464). Para todos los casos se identificó calcita (CaCO_3 , PDF#00-024-0027) como consecuencia de la carbonatación durante la preparación de la muestra. Las muestras constituidas con las adiciones exhiben una mayor desviación de la línea base debido a la presencia de los geles de C-S-H formados durante la reacción puzolánica y una menor intensidad en los picos de CH.

La intensidad de los picos característicos de la portlandita en las muestras inmersas en HCl sufre una ligera disminución por la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el medio ácido y la posterior formación de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Este compuesto no fue identificado mediante XRD debido a su elevada solubilidad (279.3 g/100g de agua) y por tanto es fácilmente lixiviable sin la formación de microgrietas que puedan afectar la estructura interna. Esta lixiviación tiene un efecto significativo en las pérdidas de masa, tal como se observó en la Tabla 3 y el incremento en la porosidad capilar que promueve una caída significativa de la resistencia mecánica (Figura 1). Así mismo, una porción del $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formado por el ataque ácido puede reaccionar con los productos de hidratación ricos en Al_2O_3 , y en función de la relación Ca/Al conduce a la formación de Sal de Friedel, especialmente en presencia de sFCC y MK, tal como se identificó en XRD (Figura 2) ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, PDF#00-035-0105). Estos resultados son coherentes con otros

estudios, en los cuales la formación de la sal de Friedel se atribuye a la reacción del Cl^- de la solución ácida que ha ingresado con los monosulfoaluminatos generados durante la hidratación del cemento (Miyamoto et al., 2013).

La inmersión en H_2SO_4 condujo a la formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PDF#01-074-1433) a partir de la interacción de la portlandita con el H_2SO_4 mediante la reacción: $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$. Esto conduce a un cambio en la geometría y distribución de tamaño de poros en el interior del material. La reducida solubilidad de la sal de yeso (0.24 g/100g de agua) ocasiona menores pérdidas de peso durante la inmersión (Tabla 3), sin embargo al incrementar el contenido de la sal se generan esfuerzos internos en el material, especialmente en la interfase agregado/pasta hidratada, lo cual es coherente con las pérdidas de resistencia registradas en la Figura 1.

Por el contrario, en presencia de ácido acético se da lugar a la formación de la sal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que al igual que la generada por el HCl, presenta una solubilidad alta (34.7 g/100g de agua) y tampoco es visible mediante DRX.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3 muestra las micrográficas de las pastas OPC, 10FCC y 10MK inmersas en H_2SO_4 durante 180 días, en la cual se puede apreciar claramente un deterioro en la zona que se encuentra en contacto directo con el ácido. El ataque ácido se identifica mediante la aparición de microfisuras que viajan hacia el interior de la muestra y el incremento en la porosidad. Aunque no se identifica los cristales de yeso, principalmente debido a la baja magnificación de las imágenes, su presencia y crecimiento genera incremento de esfuerzos internos que conducen a la formación de las microfisuras mostradas en las micrográficas. Teniendo en cuenta que en las imágenes, las zonas que tienen la mayor porosidad abierta por efecto del ataque exhiben una tonalidad más oscura, permite identificar que 10MK presenta el mayor deterioro, coincidiendo con la mayor pérdida resistente (Figura 1).



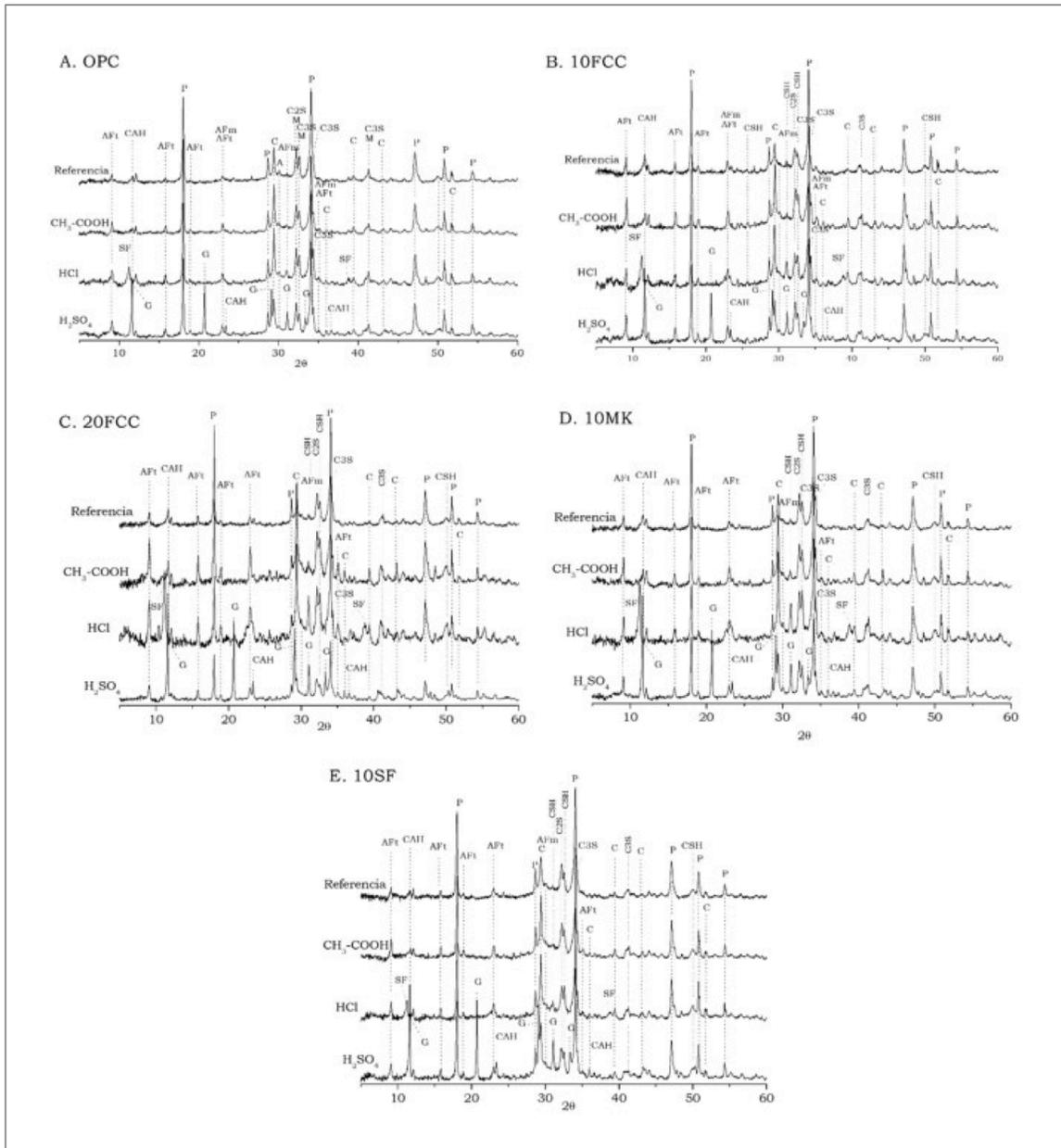


Figura 2. Difractogramas de las pastas inmersas en los ácidos después de 180 días. AFt: ettringita; CAH: Aluminato de calcio hidratado; P: portlandita; AFm: monosulfoaluminato; G: yeso; C2S: silicato bicálcico; C3S: silicato tricálcico; SF: Sal de Friedel; C: calcita

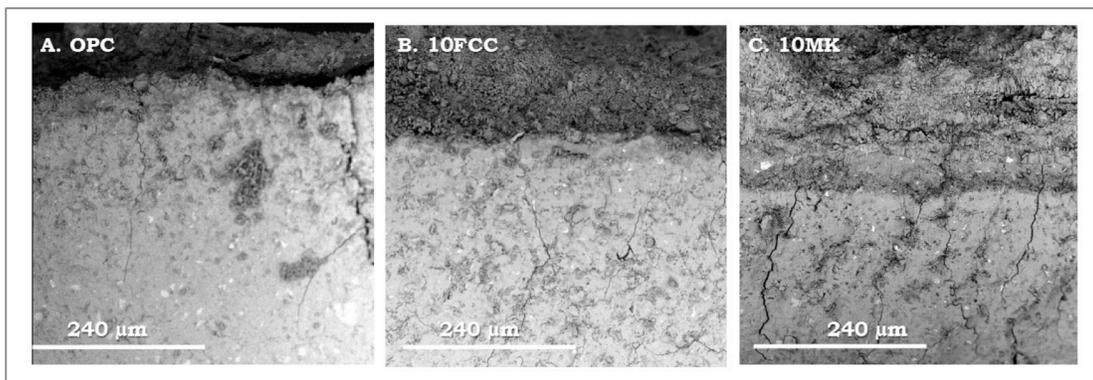


Figura 3. Micrografías de pastas inmersas en ácido sulfúrico después de 180 días

4. Conclusiones

La elevada reactividad del sFCC cuando es incorporado a las mezclas de mortero conduce a un incremento de las resistencias y densificación estructural por efecto de la reacción puzolánica y formación de productos más estables y resistentes químicamente. Los incrementos de resistencia por la incorporación de sFCC reportados fueron de hasta un 17% en comparación a un mortero referencia sin adición. La inmersión en ácido acético para el mortero OPC condujo a una reducción de la resistencia a compresión de hasta un 57%, mientras que morteros adicionados con sFCC reportaron caídas del 37%. El análisis microestructural de los especímenes inmersos en HCl mostró la formación de Sal de Friedel, especialmente en aquellos sistemas constituidos con MK y sFCC. Por su parte, los morteros inmersos en ácido sulfúrico reportaron pérdidas de resistencia de hasta un 25% debido a la formación de cristales de yeso que contribuyen

con el aumento de esfuerzos internos. En general, la velocidad de deterioro de los morteros evaluados presenta el siguiente orden de agresividad de mayor a menor, $HCl > CH_3COOH > H_2SO_4$. El mortero adicionado con un 20% de FCC presenta una resistencia química aceptable para su uso en los medios ácidos estudiados, con resultados comparables al MK en presencia de HCl y CH_3COOH ; se destaca su mejor desempeño en presencia de ácido sulfúrico.

5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad del Valle (Cali, Colombia), al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), y a Colciencias por el apoyo en el desarrollo del presente estudio.

6. Referencias

- Allahverdi A., Skvara F. (2000)**, Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part 2: Kinetics of the phenomenon and mathematical models. *Ceramics-Silikáty*, 44(4), 152–160. Available at: http://www.ceramics-silikaty.cz/2000/2000_04_152.htm
- Allahverdi A., Skvara, F. (2000)**, Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part I: Mechanism of the phenomenon (Review paper). *Ceramics-Silikáty*, 44(3), 114–120. Available at: http://www.ceramics-silikaty.cz/2000/2000_03_114.htm
- Allahverdi, A., Vakiliņa, S., Gharabeglu, P. (2011)**, Effects of RFCC spent catalyst on some physiochemical properties of Portland cement. *Ceramics-Silikáty*, 55(2), 161–168. Available at: http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/2011_02_161.htm
- ASTM C 150 / C150M-12**, Standard Specification for Portland Cement. Available at: <http://www.astm.org/Standards/C150.htm>
- ASTM C311 / C311M - 13**, Standard Test Method for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for use in Portland-Cement Concrete. Available at: <http://www.astm.org/Standards/C311.htm>
- ASTM C618 - 12a**, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Available at: <http://www.astm.org/Standards/C618.htm>
- ASTM C1240 - 12**, Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures. <http://www.astm.org/Standards/C1240.htm>
- CEMBUREAU (2012)**, The European Cement Association. Key Facts and figures. Available at: <http://www.cembureau.be/about-cement/key-facts-figures> [Accessed October 1, 2013].
- De Belie N., Verselder H.J., De Blaere B., Van Nieuwenburg D., Verschoore R. (1996)**, Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids. *Cement and Concrete Research*, 26(11), 1717–1725. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888469600155X>
- De Ceukelaire L. (1992)**, The effects of hydrochloric acid on mortar. *Cement and Concrete Research*, 22(5), 903–914. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469290114B>
- Chen H.-L., Tseng Y.-S., Hsu K.-C. (2004)**, Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and Concrete Composites*, 26(6), 657–664. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946503000489>
- Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E.M. (2008)**, Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 115–127. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607002153>
- Diamond S., Sahu S., Thaulow N. (2004)**, Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1625–1632. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604000626>
- Imbabí M.S., Carrigan C., McKenna S. (2012)**, Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1(2), 194–216. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212609013000071>
- Izquierdo S., Díaz J., Mejía R., Torres J. (2013a)**, Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura. *Revista Ingeniería de Construcción*, 28(2), 141–154. Available at: <http://www.scielo.cl/pdf/ric/v28n2/art03.pdf>
- Izquierdo S., Jaime F., Arenas J.G., Mejía de Gutiérrez R., Torres J. (2013b)**, Evaluación de la corrosión de un acero embebido en morteros adicionados con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC). *Ingeniería y Desarrollo*, 31(1), 22–38. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/inde/v31n1/v31n1a02>
- Li G., Xiong G., Lu Y., Yin Y. (2009)**, The physical and chemical effects of long-term sulphuric acid exposure on hybrid modified cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, 31(5), 325–330. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946509000419>
- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. (2011)**, Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244–1256. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002632>
- Marck A., Alexandra B., Nele D.B. (2013)**, Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, State-of-the-Art Report, RILEM TC 211. Available at: <http://www.springer.com/engineering/civil+engineering/book/978-94-007-5412-6>
- Martínez-López C., Torres J., Mejía de Gutiérrez R., Mellado-Romero A. M., Payá J., Monzo J.M. (2013)**, Uso de test de lixiviación para determinar la migración de contaminantes en morteros de sustitución con residuos de catalizador de craqueo catalítico (FCC). *DYNA*, 80(180), 163–170. Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49628728018>
- Mehta P.K., Monteiro P.J.M. (2006)**, Concrete Microstructure, Properties, and Materials. The McGraw Hill Companies, Estados Unidos.
- Miyamoto S., Hosokawa Y., Minagawa H., Hisada M. (2013)**, Chemical Transformation Behavior of Cement Hydrates Deteriorated by Low Concentration Acid. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 62(5), 327–334.
- Pacewska B., Bukowska M., Wilińska I. (2000)**, Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst. *J. Therm. Anal. and Calor.*, 60, 257–264.
- Pavlik V. (1994)**, Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research*, 24(3), 551–562. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884694901449>
- Pavlik V., Uncik S. (1997)**, The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids. *Cement and Concrete Research*, 27(11), 1731–1745. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884697827020>



SPANISH VERSION.....

- Payá J., Monzo J., Borrachero M.V., Velasquez S. (2013)**, Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue. *Cement and Concrete Composites*, 39(5), 12-17. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.011>
- Payá J., Monzó J., Borrachero M. V., Velázquez S. (2003)**, Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(4), 603-609. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602010268>.
- Rodríguez E., Soriano L., Paya J., Borrachero M.V., Monzo J.M. (2012)**, Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(5), 1099-1107. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.01.011>.
- Salas A., Delvasto S., Mejía de Gutiérrez R., Lange D. (2009)**, Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 39(9), 773-778. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001094>.
- Shi C., Stegemann J. (2000)**, Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research*, 30(5), 803-808. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600002349>.
- Siddique R., Klaus J. (2009)**, Influence of Metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43(3-4), 392-400. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708002706>
- Soriano L., Monzo J., Bonilla M., Tashima M.M., Paya J., Borrachero M.V. (2013)**, Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 42, 41-48. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946513000930>
- Torres N., Izquierdo S., Torres J., Mejía de Gutiérrez R.(2013)**, Resistance to chloride ion penetration and carbonation of blended concrete with a residue of a petrochemical industry. *Ing. e Investig.*, vol. in press.
- Torres N., Torres J. (2010)**, Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition - a review. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 35-42. Available at: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/ingeinvt/article/view/15728/35072>
- Van Oss H.G. (2013)**, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2013-cemen.pdf> (Accesado Enero 2014)
- Zornoza E., Payá J., Garcés P. (2008)**, Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst, *Corrosion Science*, 50(6), 1567-1575. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X08000693>.

