

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MEZCLAS DE ESCORIA VÍTREA DE HORNO ALTO Y METACAOLÍN ACTIVADAS ALCALINAMENTE. ESTUDIO ESTADÍSTICO

¹Higuera I., ²Varga C., ³Palomo J.G., ²Gil-Maroto A., ²Puertas F*.

¹ Escuela de Arquitectura Técnica (UPM), Departamento de Expresión Gráfica Aplicada a la Edificación, Madrid- España

² Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Departamento de Síntesis, Caracterización y Reciclado de Materiales, Madrid-España
C/ Serrano Galvache, 4 28033 Madrid-España

³. Escuela de Arquitectura Técnica (UPM), Departamento de Matemática Aplicada a la Arquitectura Técnica, Madrid-España

puertasf@ietcc.csic.es

RESUMEN

El proceso de fabricación de cemento Pórtland está asociado a un elevado consumo energético (térmico y eléctrico) y a aspectos medioambientales negativos. La industria cementera es una industria altamente contaminante, debido, en gran medida, a las elevadas cantidades de materias primas necesarias para la fabricación del crudo de cemento (explotación de canteras) y a la emisión a la atmósfera de gases (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O , NO_x y SO_2) y partículas. Algunos de estos gases son causantes del efecto invernadero. El CO_2 es el gas con mayor impacto medioambiental; siendo la industria cementera la responsable del 7% de las emisiones antropogénicas globales de CO_2 a nivel mundial.

Es por ello, que el estudio y desarrollo de cementos alternativos y más eco-eficientes que el cemento Portland, es un tema de gran impacto a nivel científico y tecnológico. Entre esos posibles cementos se encuentran los cementos alcalinos que son materiales conglomerantes obtenidos por la interacción química de materiales silico-aluminosos cálcicos y disoluciones fuertemente alcalinas. Diferentes materiales pueden ser susceptibles de activarse alcalinamente, entre ellos se encuentran las escorias vítreas de horno alto, las cenizas volantes y arcillas térmicamente activadas (Ej. metacaolín).

En el presente trabajo de investigación se estudia el comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente con disoluciones de NaOH. El objetivo de este estudio es conocer como afectan parámetros tales como la relación escoria/metacaolín, concentración de la disolución activadora, temperatura y tiempo de curado sobre el desarrollo resistente de las mezclas. A través del estudio estadístico realizado se ha podido establecer la influencia de cada variable y modelizar el comportamiento resistente de estos cementos alcalinos.

1.- Introducción

El desarrollo de cementos alternativos a los cementos Pórtland, que se produzcan a través de procesos menos energéticos y con menor impacto medioambiental, es un tema de interés científico y técnico a nivel nacional e internacional. Unos cementos que pueden cumplir estos requerimientos de eco-eficiencia son los denominados cementos alcalinos. Estos cementos se obtienen por la mezcla íntima de materiales silico-aluminosos (de origen natural o artificial) con disoluciones fuertemente alcalinas [1]. Estos nuevos cementos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, sulfáticos, etc.) y no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son inherentes al proceso de fabricación de los cementos Pórtland [2-7].

Los materiales susceptibles de ser activados alcalinamente pueden ser muy variados, desde arcillas tratadas térmicamente (como el metacaolín) [8] a residuos o subproductos industriales como las escorias vítreas de horno alto y las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas [9-10].

Hay estudios en los que se ha estudiado el proceso de formación, características y propiedades de mezclas de escorias y cenizas volantes activadas alcalinamente [11-12]. Estos estudios pusieron en evidencia que los parámetros más relevantes desde el punto de vista mecánico eran la relación escoria/ceniza y la naturaleza y concentración de la disolución alcalina. También se demostró que en mezclas del 50% de escoria/50% de ceniza activadas con una disolución de NaOH 10M se formaban dos productos de reacción: un gel C-S-H debido a la activación de la escoria y un gel N-A-S-H debido a la activación de la ceniza volante.

En la bibliografía también se recogen algunos trabajos en los que se han estudiados mezclas de escorias/metacaolín activadas alcalinamente [13-15]. Se ha demostrado la formación de geles C-S-H y N-A-S-H, y se ha profundizado en el comportamiento durable (carbonatación) de estos nuevos cementos. Sin embargo, no se conoce cómo afectan los principales parámetros implicados en los procesos de formación de estos cementos (relación escoria/metacaolín, naturaleza y concentración del activador, temperatura de curado, etc.) sobre el desarrollo resistente de estas mezclas.

Es por ello que en el presente trabajo de investigación se estudia el comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente con disoluciones de NaOH. El objetivo de este estudio es conocer como afectan parámetros tales como la relación escoria/metacaolín, concentración de la disolución activadora, temperatura y tiempo de curado sobre el desarrollo resistente de las mezclas. A través del estudio estadístico realizado se ha podido establecer la influencia de cada variable y modelizar el comportamiento resistente de estos cementos alcalinos.

2. Experimental

2.1. Materiales

Para este trabajo se emplearon una escoria granulada de horno alto (BSF) y un metacaolín (MK) obtenido previamente tras la calcinación de un caolín a 750°C durante 2h. La composición química de estos materiales se muestra en la Tabla 1.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃ ⁻	S ₂ ⁻	L.O.I.	I.R.
B.F.S.	35.3	13.7	0.4	4.1	41.0	0.01	----	----	----	0.06	1.9	2.7	0.6
M.K	53.4	43.61	0.6	0.1	0.7	----	0.6	0.2	0.07	0.06	----	----	----

L.O.I.: Pérdida al fuego; I.R.:: Residuo Insoluble

Tabla 1. Composición química de los materiales empleados

2.2. Mezclas preparadas y ensayos realizados

En la Tabla 2 se muestran las mezclas escoria (BFS)/metacaolín (MK) preparadas.

Mezcla	Disolución	Relación L/S
100% BFS	2M	0.35
100% BFS	10M	0.40
70% BFS + 30% MK	2M	0.49
70% BFS + 30% MK	10M	0.54
50% BFS + 50% MK	2M	0.59
50% BFS + 50% MK	10M	0.69
30% BFS + 70% MK	2M	0.69
30% BFS + 70% MK	10M	0.79
100% MK	2M	0.81
100% MK	10M	0.93

Tabla 2. Mezclas Escoria/Metacaolín preparadas

Se empleó como disolución activante una disolución de NaOH con dos concentraciones: 2 y 10M. Se consideró apta la relación líquido/sólido (L/S) con la que se obtuvo un escurrimiento de 70 ± 5 cm. Es por ello, que las relaciones L/S difieren en las diferentes mezclas, aunque su plasticidad era la misma.

Previo a su mezclado con la disolución activadora, la escoria y el metacaolín se mezclaron con un agitador durante 4 horas. Después se prepararon probetas de pastas de cemento de 1 x 1 x 6 cm, acuerdo a la norma EN 196-1.

Para el curado de las probetas se emplearon dos temperaturas diferentes:

- a. $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa del $98 \pm 2\%$ (cámara húmeda) durante 24 horas.
- b. 85°C durante las 2 primeras horas. Las mezclas se mantuvieron en una estufa dentro de un recipiente cerrado con agua para asegurar en todo momento un $98 \pm 2\%$ de humedad relativa. Transcurrido este tiempo se introdujeron en la cámara húmeda durante 22 horas.

En ambos casos, transcurridas las 24 horas se desmoldaron las probetas y se mantuvieron en la cámara húmeda hasta alcanzar los tiempos de curados correspondientes (7 y 28 días). A estas edades las probetas fueron ensayadas mecánicamente a flexión y compresión.

Para el análisis estadístico de los datos, se contemplaron las siguientes variables: relación escoria/metacaolín, concentración del activador, temperatura de curado y tiempo de reacción; siendo las resistencias mecánicas las variables respuesta. En la Tabla 3 se muestran, de manera resumida, dichas variables.

VARIABLES			
Metacolin/escoria 5 niveles	[NaOH] 2 niveles	T^a Curado 2 niveles	Tiempo 2 niveles
100% BSF 70%BSF/30%MK 50%BSF/50%MK 30%BSF/70%MK 100% MK	2M 10M	$22^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ $85^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$	7días 28 días

Tabla 3. Variables contempladas en el estudio

3. Resultados y Discusión

3.1. Evolución Resistente de las pastas

El comportamiento resistente de las diferentes probetas a $22^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $85^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ se muestra, respectivamente, en las Figuras 1 y 2.

El análisis y comparación de los valores resistentes de estas gráficas pone en evidencia algunos aspectos relevantes:

- i) El parámetro concentración de la disolución activadora es claramente determinante a ambas temperaturas de curado. Las mayores resistencias, tanto a flexión como a compresión (ver Figuras 1 y 2), se obtienen cuando la concentración de la disolución de NaOH es de 10M, y hay presencia de metacaolín en las mezclas (ej. 70%BSF/30%MK y 50%BSF/50%MK). Esto está demostrando que en estas condiciones de alcalinidad se está produciendo, no sólo la

activación de la escoria, si no también la del metacaolín. Hay que destacar que en la mezcla 50%BSF/50%MK a los 7 días de curado se obtienen resistencias superiores a los 50MPa y a los 28 días se superan los 70Mpa (valores muy superiores a los de la mezcla 100%BSF y 100%MK).

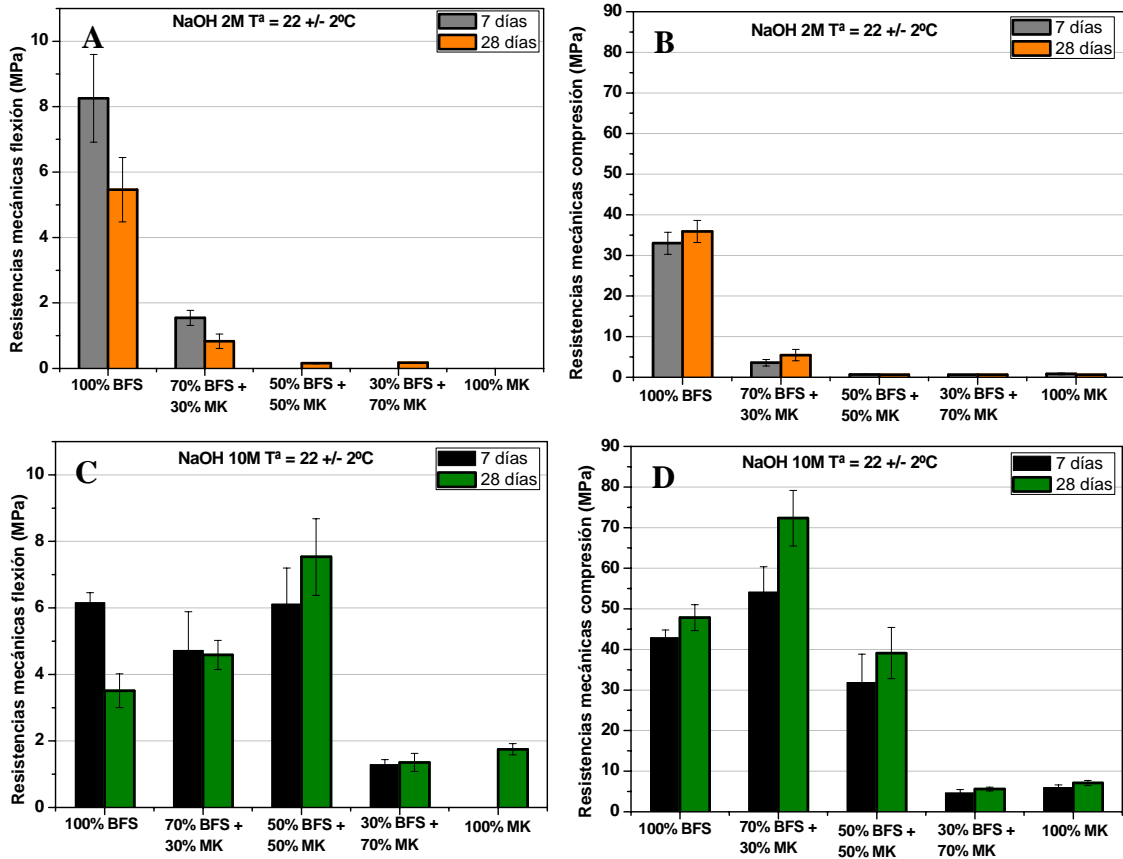


Figura 1. Evolución resistente de las pastas curadas a $22^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$

- ii) La relación BFS/MK también es claramente determinante, especialmente cuando la concentración de NaOH es 10M. Los resultados mecánicos obtenidos, a ambas temperaturas de curado, muestran una acción sinérgica entre la escoria y el metacaolín; ya que los valores resistentes obtenidos muestran que en las mezclas 70%BSF/30%MK y 50%BSF/50%MK se promueve la activación tanto de la escoria como del metacaolín.
- iii) La temperatura de curado no es un factor significativo en el desarrollo resistente. Se observa que aunque se produce un incremento de las resistencias a flexión a los 7 días, a los 28 días las resistencias finales son menores. A compresión se observa un ligero incremento de las resistencias, que parece estar más relacionado con la concentración del activador que con la temperatura de curado.

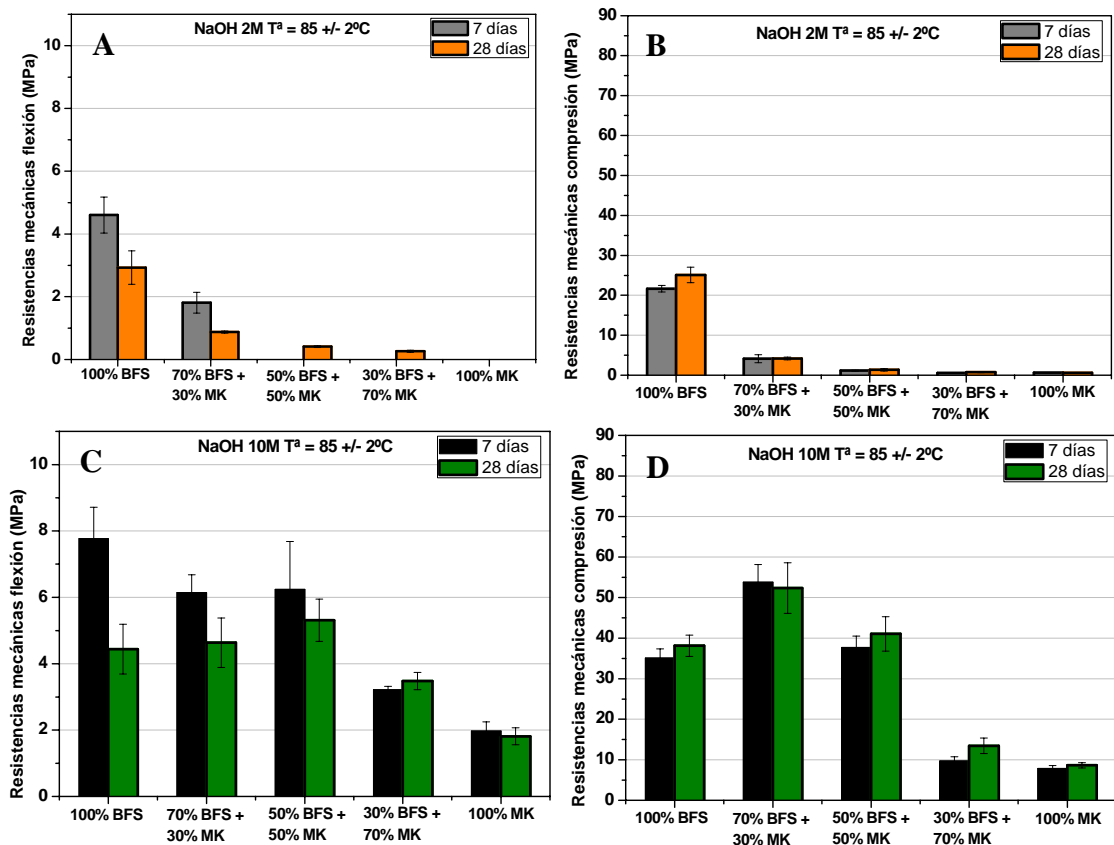


Figura 2. Evolución resistente de las pastas curadas a 85⁰±2⁰C

3. 2. Análisis Estadístico

Se han realizado en ambos casos, tanto para el análisis de la resistencia a la flexión como para la resistencia a la compresión, diseños factoriales completos 5 x 2³ cuyos factores y niveles se encuentran descritos en la tabla 3 de este documento.

Considerando nulas la interacción de orden cuatro, los resultados del análisis fueron los siguientes:

3.2.1. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

El análisis de la varianza muestra como factores significativos, al 95%, los factores **Relación BSF/MK** (p-valor=0.0001), **Concentración de la disolución activadora** (p-valor = 0) y **Edad de rotura** (p-valor = 0.0106). No apareciendo como significativo el factor **Temperatura de curado** (p = 0.3365).

Asimismo, también al 95%, resultan significativas las siguientes interacciones de segundo orden: **Relación BSF/MK - Concentración de la disolución activadora** (p-valor = 0.0004); **Relación BSF/MK - Temperatura de curado** (p = 0.025); **Relación BSF/MK - Edad de rotura** (p-valor = 0.0044) y **Concentración de la disolución activadora - Temperatura de curado** (p = 0.004).

Por otra parte, cabe señalar como significativas las interacciones de tercer orden: **BSF/MK - Concentración de la disolución activadora - Temperatura de curado** (p = 0.01) y **Concentración de la disolución activadora - Temperatura de curado - Edad de rotura** (p-valor = 0.0319).

Obsérvese la presencia del factor **Temperatura de curado** en distintas interacciones significativas, lo que indica que si bien no tiene por sí solo un efecto significativo en la respuesta, sí puede modificar el efecto de los factores más relevantes sobre la resistencia a la flexión, es decir: **la Relación BSF/MK y la Concentración de la disolución activadora**.

Del resto de las interacciones de segundo y tercer orden los p-valores obtenidos no permiten sospechar que puedan resultar significativas.

Los gráficos de la Figura 3 muestran intervalos de confianza al 95% para el comportamiento medio de la resistencia a flexión en los cinco niveles del factor relación BSF/MK y en los dos niveles de la concentración de la disolución activadora, respectivamente.

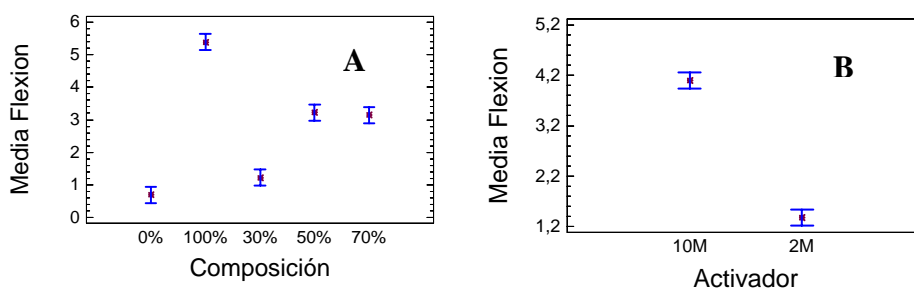


Figura 3. Intervalos de confianza A) Factor relación BFS/MK, B) Concentración de la disolución activadora

En el primero de ellos se puede apreciar cómo la mayor resistencia media a la flexión se da cuando la composición está formada al 100% de escoria, por otro lado la siguiente mayor resistencia se da cuando la relación BSF/MK es de un 70% de escoria y, con una diferencia no significativa, cuando dicha relación es de un 50% de escoria. Por último, las menores resistencias medias se obtienen cuando la composición contiene un 0% de escoria o un 30% de escoria, sin aparecer diferencias significativas entre estos dos niveles. En el segundo gráfico se observa cómo la concentración 10M de la disolución activadora ofrece una resistencia media a la flexión significativamente superior a la concentración 2M.

Los gráficos de la Figura 4, similares a los anteriores, se refieren a la resistencia media a la flexión con respecto a los distintos niveles de la temperatura y de la edad de rotura, respectivamente.

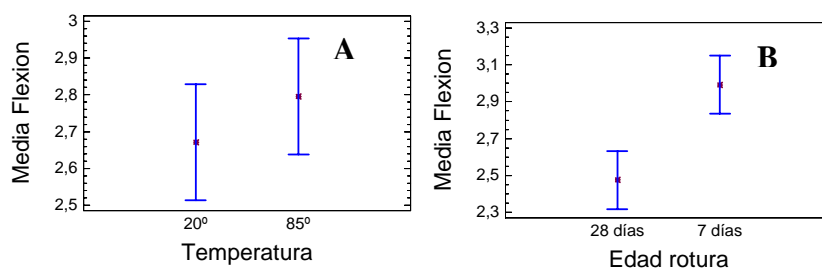


Figura 4. Resistencia media a la flexión respecto a los niveles de A) Temperatura, B) Edad de rotura

En el gráfico referente a la temperatura se aprecia la falta de diferencias significativas en el comportamiento medio de la resistencia a la flexión en los dos niveles de temperaturas experimentados. Sin embargo, en el segundo se puede observar cómo la resistencia media a la flexión es significativamente superior a los siete días de curado, frente a la obtenida a los veintiocho días.

Todos estos resultados se corroboran en la realización de los contrastes dos a dos.

Por otro lado, los gráficos de la Figura 5 muestran que el comportamiento de los residuos originados en este análisis, en un normal probability Plot y en su representación frente a los valores previstos, no hace dudar acerca del cumplimiento de las hipótesis básicas por parte del error experimental, relativas a la normalidad, homocedasticidad e independencia.

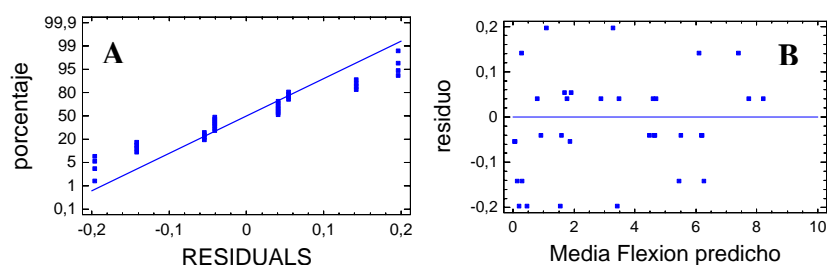


Figura 5. Comportamiento de los residuos

3.2.2. RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Realizado el análisis de la varianza considerando nula la interacción de orden cuatro, se comprobó que todas las interacciones de orden tres resultaban inertes, por lo que los resultados que se presentan a continuación se realizan bajo la hipótesis de que las interacciones de orden tres son nulas.

El análisis de la varianza muestra, de esta manera, como factores significativos, al 95%, los factores **Relación BSF/MK** (p -valor=0), **Concentración de la disolución activadora** (p -valor = 0) y **Edad de rotura** (p -valor = 0.0266). No apareciendo como significativo el factor **Temperatura de curado** ($p = 0.1073$), aunque este p – valor puede generar alguna duda sobre la significatividad del mismo. Asimismo, también al 95%, resultan significativas las siguientes interacciones de segundo orden: **Relación BSF/MK - Concentración de la disolución activadora** (p -valor = 0); **Relación BSF/MK - Temperatura de curado** ($p = 0.0038$).

Obsérvese, en cualquier caso, la presencia del factor **Temperatura de curado** en la interacción con el factor **Relación BSF/MK**, lo que indica que puede modificar el efecto de dicho factor. El resto de las interacciones de segundo orden originan p -valores que no permiten sospechar que puedan resultar significativas.

Los gráficos de la Figura 6 muestran intervalos de confianza al 95% para el comportamiento medio de la resistencia a compresión en los niveles de los dos primeros factores del diseño.

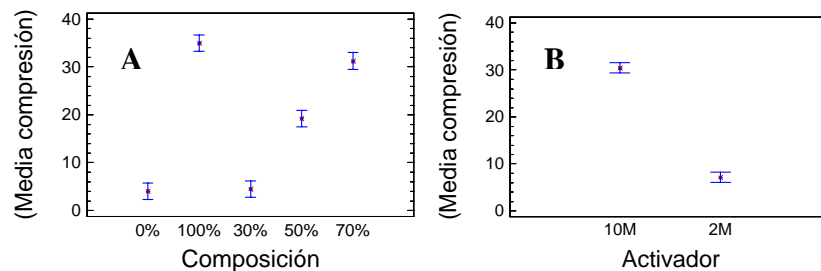


Figura 6. Comportamiento medio de la resistencia a compresión. A) Factor relación BFS/MK, B) Concentración de la disolución activadora

En la Figura 6A se puede apreciar cómo la mayor resistencia media a la compresión se da cuando la composición está formada al 100% de escoria, por otro lado la siguiente mayor resistencia se da cuando la relación BSF/MK es de un 70% de escoria y, a continuación, cuando dicha relación es de un 50% de escoria. Por último, las menores resistencias medias se obtienen cuando la composición contiene un 0% de escoria o un 30% de escoria, sin aparecer diferencias significativas entre estos dos niveles. En la Figura 6B se observa cómo la concentración 10M de la disolución activadora ofrece una resistencia media a la flexión significativamente superior a la concentración 2M.

Los gráficos de la Figura 7 son similares a los anteriores e informan sobre el comportamiento de la resistencia a la compresión con respecto a los otros dos factores del diseño.

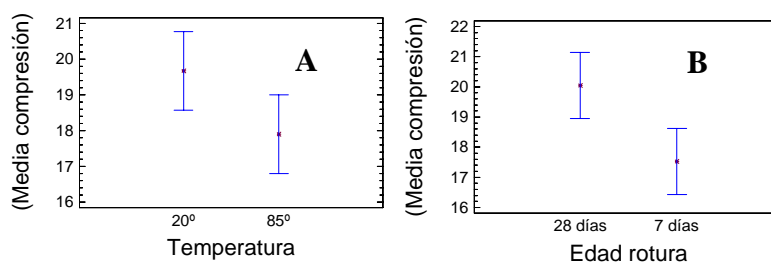


Figura 7. Comportamiento de la resistencia a la compresión. A) Temperatura, B) Edad de rotura

En la Figura 7A se puede observar cómo la temperatura, en este rango, no ofrece diferencias significativas en cuanto a la resistencia a la compresión, y en el segundo se aprecia una diferencia de una significatividad menos relevante que en los casos de la relación BSF/MK, y de la concentración del activador, acorde con el p – valor obtenido, 0.0266, siendo la resistencia a la compresión a 28 días superior a la obtenida a los 7 días.

Por otro lado, los siguientes gráficos muestran el comportamiento de los residuos originados en este análisis, en un normal probability Plot y en su representación frente a los valores previstos.

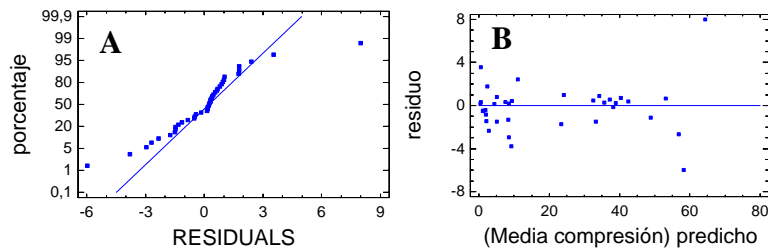


Figura 8. Comportamiento de los residuos

De estos gráficos puede desprenderse alguna duda respecto del cumplimiento de las hipótesis básicas del modelo, en lo relativo a la homocedasticidad y a la normalidad del error experimental.

Una razón que puede justificar este comportamiento de los residuos puede radicar en la presencia de dos valores atípicos, observaciones 15 y 16.

Para intentar subsanar este comportamiento no óptimo de los residuos se han intentado transformaciones de los datos: logaritmo, raíz cuadrada, cuadrado, inversa y varias transformaciones potenciales, no habiendo encontrado ninguna que mejorara razonablemente el resultado aquí presentado.

En cualquier caso, el alejamiento de las hipótesis del modelo no parece excesivo, por lo que se pueden considerar aceptables las conclusiones del análisis.

4. Conclusiones

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- a) La concentración de la disolución activadora es un factor claramente determinante en el comportamiento resistente de las mezclas BSF/MK, a ambas temperaturas de curado. Las mayores resistencias, tanto a flexión como a compresión se obtienen cuando la concentración de la disolución de NaOH es de 10M, y hay presencia de metacaolín en las mezclas (ej. 70%BSF/30%MK y 50%BSF/50%MK). Esto está demostrando, que en estas condiciones de alcalinidad, se está produciendo, no sólo la activación de la escoria, si no también la del metacaolín.
- b) La relación BSF/MK también es claramente determinante, especialmente cuando la concentración de NaOH es 10M. Los resultados mecánicos obtenidos, a ambas temperaturas de curado, muestran una acción sinérgica entre la escoria y el metacaolín.
- c) El análisis estadístico realizado ha puesto en valor la relevancia de estos dos parámetros: Concentración del activador y relación BSF/MK; tanto en el comportamiento de resistencias a flexión como a compresión.
- d) La temperatura de curado no es un factor significativo en el desarrollo resistente. Sin embargo, el análisis estadístico ha demostrado que si bien no tiene por sí solo un efecto significativo en el comportamiento mecánico, sí puede modificar el efecto de los factores más relevantes sobre la resistencia a la flexión y compresión.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la subvención otorgada al proyecto BIA2007- 61380. Los autores también agradecen a A. Gil y F. Gómez su ayuda en la realización de algunos ensayos.

REFERENCIAS

1. Puertas F. (1995). *Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectiva de futuro*. *Materiales de Construcción*, Vol 45, Nº 239, pp. 53-64.
2. Fernández-Jiménez A., Puertas F., Palomo J.G. (1999). *Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour*. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp 593-604
3. Brough A.R., Atkinson A. (2002). *Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, Hydration and Microstructure*. *Cement and Concrete Research*, Vol 32, pp 865-879
4. Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y-B (2002). *Sulfate attack on alkali-activated slag concrete*. *Cement and Concrete Research*, Vol 32, pp 211-216
5. Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y-B (2003). *Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack*. *Cement and Concrete Research*, Vol 33, pp 1607-1611
6. Puertas F., Mejía de Gutierrez R., Fernández-Jiménez A., Delvasto S., Maldonado J. (2002). *Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack*. *Materiales de Construcción*, Vol, 52 nº 267, pp 55-71.
7. Puertas F., Palacios M., Vázquez T. (2006). *Carbonation process of alkali-activated slag mortars*. *Journal of. Material Science*, 41, pp 3071-3082
8. Granizo M.L., Blanco M.T., Puertas F., Palomo A. (1997). *Alkaline activation of metakaolin; influence of synthesis parameters*. *Proceedings of the 10th I.C.C.C. (Goteborg)*, Vol 3, p. 3ii113
9. Puertas F., Fernández-Jiménez A., Blanco M.T. (2004). *Pore solution in alkali-activated slag cement pastes,. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate*. *Cement and Concrete Research*, Vol 34, pp. 195-206
10. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2006). *The role played by the reactive alumina contenting the alkaline activation of fly ashes*. *Micropor. Mesopor. Mater*, Vol 91 (1-3), pp. 111-119
11. Puertas F., Martínez-Ramírez S., Alonso A., Vázquez T. (2000). *Alkali-activated fly ash/slag cement.Strength behaviour and hydration products*. *Cement and Concrete Research*, Vol 30 pp. 1625-1632
12. Puertas F., Fernández-Jiménez A. (2003). *Mineralogical and microestructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes*. *Cement and Concrete Research*, Vol 23, pp. 287-293.
13. Buchwald A., Hilbig H., Kaps Ch. (2007). *Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence of their composition*. *Journal of Material Science*. Vol 42, pp. 3024-3032
14. Bernal S. (2009). *Carbonización en concretos producidos a partir de sistemas binarios de una escoria siderúrgica y un metacaolín activados alcalinamente*. Tesis Doctoral. Universidad del Valle (Cali, Colombia)
15. Chao Li, Henghy Sun, Longtu Li (2010). *A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements*. *Cement and Concrete Research*, Vol 40, pp. 1341-1349