

Desarrollo de cementos híbridos activados alcalinamente con desempeño de un cemento de uso general.

González Sossa, Laura Melissa^a,

Díaz Rosero, Jherson Eveiro^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Ing. Ph.D., Asesor del Proyecto de Grado, Gerencia de Innovación y Desarrollo, Cementos Argos S.A., Medellín, Colombia

Resumen

En este trabajo de grado se desarrollaron cementos híbridos activados alcalinamente con el fin de disminuir la relación Clinker/cemento con respecto a un cemento de uso general (CUG), basados en una escoria de alto horno como material suplementario (ESC), un cementante utilizado por la industria (MC), una adición inerte (CA) y yeso. Se evaluó el efecto de tres activadores alcalinos en las mezclas, tomando como variable de respuesta la resistencia a la compresión; se analizaron estadísticamente los resultados con la metodología de superficie de respuesta (MSR), siendo los factores: el porcentaje de Na_2O y la relación *óxido de calcio/silice* (C/S). Además, se evaluó la reacción álcali-agregado de un híbrido vs. el CUG. Para caracterizar las materias primas y los cementos, se utilizaron técnicas analíticas, tales como, microcalorimetría, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Se alcanzaron resistencias similares al CUG a 7 días de curado, y se encontró que un cemento híbrido mitigó la reacción álcali-agregado respecto al CUG.

1. Introducción

Debido a la creciente demanda de cemento en el mundo y por ende las emisiones de dióxido de carbono que conlleva su producción, se ha planteado la búsqueda de materiales cementantes alternativos al cemento Portland ordinario, que cumplan o mejoren su desempeño. La organización meteorológica mundial (OMM) registra un récord en la concentración de CO_2 en la atmósfera para el año 2016, se alcanzaron las 403,3 partes por millón (ppm) superando de nuevo la barrera de los 400 ppm registrados en el año 2015 [1]. Para ese mismo año en la producción del cemento Portland se registraron 1.45 ± 0.20 Gt en emisiones de dióxido de carbono, lo que representa aproximadamente 8% de las emisiones totales de CO_2 . A pesar de que la industria cementera ha propuesto proyectos para disminuir las emisiones, la creciente demanda de cemento (estimado como 3.36–3.48 Gt en 2015 y 3.68–4.38 Gt para el año 2050) ha opacado los impactos positivos [2].

En la actualidad, el principal problema en la industria cementera es la constante emisión de gases de efecto invernadero, principalmente debido a la descomposición de las calizas, la formación del Clinker y al uso de combustibles necesarios para su producción. Entre el 50% y el 60% de las emisiones de CO_2 en la producción de Clinker se generan durante la descomposición de la piedra caliza y otros materiales calcáreos; mientras que, entre el 30% y el 40% de las emisiones de CO_2 son generadas por la quema de combustibles fósiles, realizada principalmente para que se alcancen las altas temperaturas de los hornos y equipos asociados, como los secadores. En términos generales, se producen 0,8 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de cemento [3], lo que convierte a la industria cementera en la responsable de producir cerca de 2Gt de CO_2 al año [4]. Todo esto hace necesario la búsqueda de nuevos materiales cementantes alternativos, que sean capaces de disminuir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera y además logren mejorar algunas propiedades en las que el cemento Portland tradicional muestra deficiencias. Surgen entonces, estrategias para mitigar este impacto ambiental, como son, el incremento de la eficiencia energética, la implementación de combustibles alternativos, la sustitución de materiales no carbonados en el cemento (materiales suplementarios SCM) o el desarrollo de nuevos cementos, capaces de lograr los mismos desempeños en resistencia mecánica y durabilidad con menor cantidad de Clinker, ejemplo de esto son los cementos activados alcalinamente, geopolímeros y cementos híbridos, los cuales emplean menos del 30% de Clinker [5].

Los cementos activados alcalinamente son productos resultantes de la reacción entre los materiales aluminosilicatos (minerales que contienen Al_2O_3 y SiO_2), presentes en desechos de procesos industriales y activadores que contengan sodio [3]. Se sabe que la presencia de ambos, incide en el mecanismo de reacción y en el desempeño mecánico, sin embargo, su influencia a temperaturas cercanas al ambiente no está completamente determinada [6]. Estos cementos muestran mejores resistencias mecánicas, al calor, a ácidos, y sulfatos, con respecto al cemento Portland, además de aportar un beneficio ambiental por la implementación de residuos industriales [2]. Por otra parte, los cementos híbridos son una mezcla de dos o más materiales cementantes, cuyo objetivo es producir cementos con bajo contenido de Clinker (30-20%) y con elevados contenidos de adiciones minerales.

La escoria siderúrgica de alto horno es un residuo industrial que se obtiene durante la producción del arrabio, en cantidades proporcionales a este. Sus constituyentes son similares a los del Clinker, pero en cantidades aleatorias, por lo que se ha considerado implementar la escoria en la elaboración de cemento. La influencia de esta adición en las características de los cementos resultantes está vinculada con la composición de la escoria, tamaño y distribución de partículas, y tiempo de curado, Clinker base, aditivos, y molienda, entre otros [6].

La producción de cementos alcalinos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, debido a la necesidad de la industria cementera de disminuir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera y de emplear materiales cementantes alternativos. Se ha demostrado que los cementos activados alcalinamente pueden ser diseñados para presentar mejores propiedades con respecto al cemento Portland tradicional.

Este tema además ha sido ampliamente estudiado por varios autores, dentro de las investigaciones se han empleado varios tipos de residuos industriales, tales como, la escoria de alto horno, ceniza volante, metacaolín entre otros. K. Wang et al. [7] investigó las propiedades mecánicas y el proceso de reacción de la escoria de alto horno con vidrio, obtiene que la resistencia mecánica a los 7 días fue 67.38 MPa, El fraguado inicial comienza a los 150 min, y finaliza a los 230 min. Por su parte Nematollahi et al. [8] presenta el estudio mecánico-químico de un cemento hidráulico con curado ambiente y empleando ceniza volante, cal viva, hidróxido de sodio y óxido de magnesio como activadores. Encontró que los materiales de concretos resultantes proporcionan niveles deseados de trabajabilidad en estado fresco y resistencia a la compresión después del curado. Fernández et al. [9], estudió la activación alcalina de las cenizas volantes tipo F procedentes de las centrales termoeléctricas que utilizan carbón como combustible. En función del tipo de activador alcalino empleado y tras un curado térmico previo, el material resultante presentó elevadas resistencias mecánicas iniciales (a flexión y a compresión), baja retracción al secado, y una muy buena adherencia matriz-acero, así como una excelente resistencia al ataque ácido y un excelente comportamiento frente al fuego.

Gordillo et al. [10], presenta la modelación y optimización de la resistencia a la compresión de un conglomerante producido a partir de la activación alcalina de una mezcla binaria de un metacaolín (MK) y escoria de alto horno (GBFS). Resultados muestran que la incorporación de GBFS incrementó la cinética de reacción y la formación de una estructura más densa y compacta y a su vez le otorgaron al concreto un mayor desempeño mecánico comparado con los constituidos con un 100 % de MK. La evaluación estadística, mostró un efecto significativo entre la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el contenido de GBFS sobre la resistencia a compresión. Angulo et al. [11], este trabajo evalúa el rendimiento de la reacción álcali-agregado de dos tipos de sistemas aglutinantes: el primer sistema contiene 80% de escoria granulada de alto horno y 20% de cemento Portland y se hidrató en presencia de agua (CE), mientras que el segundo es un cemento híbrido (HB) que incorporó un activador alcalino. Los resultados muestran que los cementos CE y HB tenían expansiones más pequeñas que OPC.

Dentro de estudios relacionados con la variación de activadores, Wianglor et al. [12], investigó la resistencia a la compresión del cemento de metacaolín activado (MK), en reemplazo a 70, 80, 85, 90, 95 y 100% en masa de aglutinante. Se usó hidróxido sódico (NaOH) y silicato sódico (Na_2SiO_3) como agentes activadores. El tiempo de fraguado y la contracción del secado disminuyeron cuando el nivel de reemplazo de metacaolín aumentó, la resistencia a la compresión del cemento de metacaolín activado por álcalis aumentó con el aumento del contenido de PC y aumentó con la temperatura y el curado de las muestras a 60°C mejoró la resistencia a la compresión.

Este proyecto busca responder a las siguientes preguntas de investigación: ¿Según la composición química de los materiales, cuantas formulaciones pueden desarrollarse de cementos híbridos activados alcalinamente que cumplan el mismo desempeño de un cemento de uso general?, ¿Cuál es la influencia de los activadores alcalinos en el desempeño mecánico?, ¿Cómo se ve afectada la durabilidad con la sustitución de materiales activados alcalinamente con respecto a un cemento de uso general?

2. Materiales y métodos.

2.1 Materiales

Los cementos activados alcalinamente utilizados en el presente estudio están constituidos por una mezcla de material cementante (MC), escoria de alto horno (ESC), adición inerte (CA), yeso. Se evaluaron tres activadores alcalinos. La composición química de los materiales se obtiene por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) y se presenta en la Tabla 1. Por otra parte, la composición mineralógica de la escoria de alto horno se obtiene mediante la técnica de difracción de rayos X, y se presenta en la Figura 1.

Tabla 1. Composición química de los materiales presentes en el cemento.

Composición (% masa como óxido)	Material Cementante (MC)	Yeso	Escoria de alto horno (ESC)	Adición inerte (CA)
SiO ₂	20.6	2.9	35.1	3.74
Al ₂ O ₃	5.3	0.4	10.8	1.9
Fe ₂ O ₃	4.06	0.3	0.78	0.6
CaO	67.5	33.3	44.9	51.2
SO ₃	0.4	44.6	2.5	0.1
LOI	0.4	16.6	0	41.3

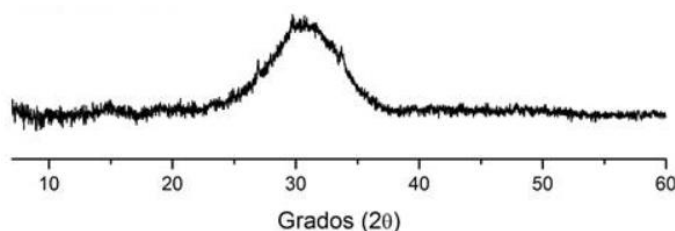


Figura 1. Difractograma de la escoria de alto horno.

2.2 Pastas

2.2.1 Preparación de pastas

Todos los materiales fueron previamente secados y molidos hasta obtener un tamaño de partícula similar al cemento UG. Las pastas preparadas fueron colocadas en moldes de 2x2x2 cm y se evaluaron a compresión después de 7 días de curado.

2.2.1.2 Activación de la escoria de alto horno (ESC).

Inicialmente se realizó el pretratamiento de la muestra, el cual consiste en el secado y molienda hasta obtener un tamaño de partícula semejante al del material cementante (MC), para posteriormente realizar las mezclas empleando el activador 1, el cual fue evaluado en cuatro concentraciones garantizando un rango de %Na₂O entre 1,5-6%. Las muestras fueron desmoldadas a las 24 horas, las cuales se curaron a temperatura ambiente (23°C) y curado térmico (70°C); se evaluaron a compresión a la edad de 7 días.

2.2.1.2 Activación de la mezcla de escoria de alto horno (ESC), material cementante (MC) y activador alcalino.

Se realizaron mezclas con la escoria de alto horno (ESC), el material cementante (MC), y yeso, variando la relación calcio/sílice entre 1.64 y 2.87. Se emplearon los 3 activadores alcalinos, evaluados individualmente, el activador 1 y 2 fue evaluado a 4 concentraciones diferentes y el activador 3, a 5. Se prepararon cubos de 2x2x2 cm, que fueron desmoldados a las 24 horas, y se dejaron curando a 22°C hasta alcanzar la edad de ensayo (7 días). Después de ensayar las pastas, se pulverizaron y fueron inmersas en acetona y secadas a 40°C para detener hidratación para ser analizadas con DRX.

2.2.2 Optimización estadística

Para el presente estudio, se aplicó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para analizar el efecto de cada activador alcalino en las mezclas de ESC+MC+yeso. En la ejecución del experimento fueron considerados 2 factores: X1 y X2, que corresponden a la relación calcio/sílice (C/S) y el porcentaje de óxido de sodio (%Na₂O), respectivamente. La variable de respuesta en el análisis estadístico fue la resistencia a la compresión obtenida a 7 días en pastas.

2.2.3 Caracterización

2.2.3.1 Calorimetría de pastas

Este estudio fue llevado a cabo en un calorímetro TAM air calorimeter. Se evaluaron las pastas para los tres activadores, con una relación molar C/S de 1.97 y una relación agua-cemento de 0.5; para el activador 1 se evaluó la mezcla que obtuvo la menor resistencia, en tanto que para el activador 2 y 3, se evaluaron las mezclas que presentaron los valores extremos (mayor y menor) en la resistencia a la compresión; se registró el cambio en la temperatura en función del tiempo, durante un periodo de 72 horas. A partir de los datos registrados se calculó el valor del calor liberado.

2.2.3.1 Difracción de rayos X.

Las fases mineralógicas presentes en esta tesis se identificaron mediante el uso de un difractómetro de Rayos X PANalytical X'Pert PRO. Las muestras fueron escaneadas en el rango de $2\theta = 5-90^\circ$ a una velocidad de escaneo de 0,0167 seg/paso, usando radiación Cu (1.540598 Å) a 45 kV y 40 mA.

2.3 Cementos

2.3.1 Preparación de cementos.

2.3.1.1 Activación de mezcla de escoria de alto horno (ESC), material cementante (MC), activador alcalino y adición inerte.

De las formulaciones de pastas se escoge el activador 2 con la relación C/S 1.97 para la preparación de cementos, se realizan formulaciones con ESC, MC, yeso y dos niveles para la dosificación de la adición inerte (CA). Los cementos fueron homogenizados en el molino de bolas a 45 Hz durante 7 minutos. Para la evaluación de resistencias, se fabricaron morteros de 50x50x50 cm, con arena normalizada como agregado fino con relación arena/cemento de 2.75, a una relación agua/cemento de 0.5, los cubos fueron desenchufados a las 24 horas, y fueron curados hasta la fecha de ensayo. Se ensayaron a las edades de 1,3, y 28; los morteros fueron preparados según la norma NTC 220.

2.3.2 Durabilidad.

2.3.2.1 Reactividad álcali-agregado

Este ensayo permite detectar durante 16 días el potencial de deterioro de los agregados debido a las reacciones con los álcalis. Los especímenes se elaboraron según la norma ASTM C 1260 con una relación agua/cemento de 0.47. Se realizó el ensayo a la mejor formulación de cemento híbrido y al cemento de uso general como referencia. La respuesta es la expansión de las barras y es analizada según la norma. Los ensayos fueron realizados con un agregado fino de carácter reactivo, el cual posee una densidad de partícula de 2.46. La expansión de las barras se determinó según la norma NTC 4927.

2.3.2 Caracterización

2.3.2.1 Calorimetría de cementos.

Se evaluaron los cementos producidos con el activador 2 con la adición de dos niveles CA y un cemento referencia; y se registró el cambio en la temperatura en función del tiempo, durante un periodo de 72 horas. A partir de los datos registrados se calculó el valor del calor libreado.

3. Resultados y análisis

3.1 Resistencia a la compresión.

3.1.1 Activación de la escoria de alto horno (ESC).

El proceso de activación alcalina de la escoria de alto horno puede ser descrito de la siguiente manera, en la etapa inicial se da la ruptura de los enlaces covalentes de Si-O-Si y Al-O-Si, en presencia de un pH alto que es

proporcionado por el activador alcalino; seguido a esto, se produce una acumulación de los productos disueltos, los cuales interactúan entre sí para formar una estructura coagulada, dando lugar a una tercera estructura condensada y endurecida. Este proceso conlleva a la formación de diferentes productos, dentro de los cuales está el silicato cálcico hidratado (CSH), similares a los formados en una pasta de cemento Portland, lo que explica el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos por activación alcalina.

En estudios anteriores se ha comprobado que el factor más determinante en el desarrollo de resistencias mecánicas en escorias de alto horno activadas alcalinamente es la naturaleza del activador [13], seguido de la concentración de este. Los valores óptimos de concentración para activadores de origen sódico se encuentran en el rango de 3-5% de Na_2O [13]. En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos los cuales concuerdan con lo planteado anteriormente, y en la cual se evidencia la influencia de la concentración del activador alcalino y la temperatura de curado en la resistencia mecánica de la activación de escoria de alto horno a 7 días.

Con respecto a la concentración, se puede observar que, la resistencia a la compresión toma su valor máximo a la concentración 3, la cual corresponde a 4.5% de Na_2O y cae a un valor de concentración 4 que corresponde a 6 % de Na_2O . Esta disminución en resistencia se atribuye al exceso de sodio en el sistema, lo que inhibe las reacciones o disuelve los productos de hidratación ya formados.

Por otra parte, en recientes investigaciones se ha encontrado que la temperatura de curado incrementa la resistencia a la compresión a edades tempranas [14], al igual que sucede en sistemas de cemento Portland, debido a que este aumento en la temperatura acelera el proceso de activación de la escoria. Sin embargo, conforme avanza el tiempo de reacción (altas edades) temperaturas altas en el curado provocan una disminución en la resistencia final. Este fenómeno se basa en la formación de grandes cantidades de productos de hidratación a edades tempranas, pero con el tiempo el proceso de difusión es más complicado, resultando en una reacción lenta [15]. Este fenómeno puede observarse en la Figura 2, debido a que cuando se empleó una concentración de 4.5% de Na_2O (C3) y una temperatura de curado de 70°C , la resistencia a la compresión fue superior (casi por 20 MPa) a las mezclas evaluadas a temperatura ambiente.

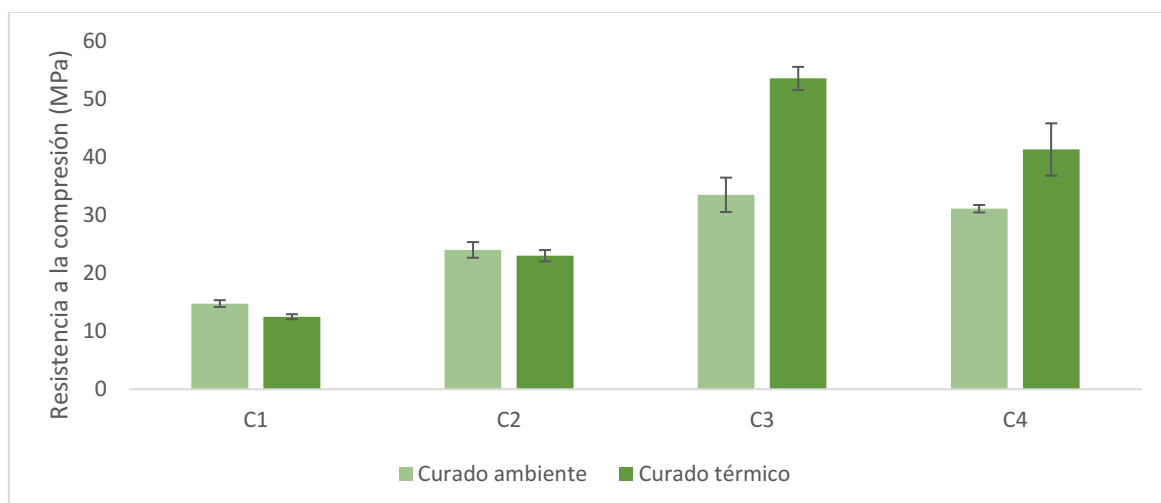


Figura 2. Resistencia a la compresión de especímenes de escoria de alto horno (ESC) con el activador 1 evaluado a diferentes concentraciones a curado ambiente y térmico.

3.1.2 Activación de la mezcla de escoria de alto horno (ESC), material cementante (MC), y yeso.

Se realizaron mezclas de ESC y MC para conseguir relaciones molares de calcio/sílice de 1.63, 1.95 y 2.34 para el activador 1 y 3; y para el activador 2, 1.63, 1.95, 2.34 y 2.81.

3.1.2.1 Activador 1

La figura 3 muestra las variaciones en la resistencia a la compresión en mezclas de ESC, MC y yeso (C/S: 1.63, 1.95 y 2.34) a diferentes concentraciones del activador 1. Por tanto, mientras menor sea la relación C/S mayor contenido de ESC tendrá, mientras que, por el contrario, un mayor contenido de MC, estará representado por una alta relación C/S. La máxima resistencia (64.9 MPa) se presenta a una concentración C2 y a una relación molar de C/S de 1.64. Cabe aclarar que C1 son las mezclas con 0 % de activador, la cual se toma como referencia.

Por otra parte, se puede observar que para todos los sistemas con concentración C1, el valor desarrollado en la resistencia a la compresión está comprendida en el rango de 54 a 58 MPa, lo que podría indicar que, en ausencia del activador, no se favorece la disolución de las especies del aluminosilicato, por esta razón se puede atribuir al MC como el responsable del desarrollo de resistencias. También se logra evidenciar que, la cantidad suministrada del MC varía con respecto a la relación C/S, entre 1.64 a 2.37; por lo que, mayor contenido de material cementante no parece tener un cambio significativo en los valores de resistencia a la compresión alcanzados.

Los sistemas evaluados a relaciones molares de 1.97 y 2.37 muestran que la concentración del activador tiene un efecto negativo en la resistencia a la compresión, esto debido a que la hidratación del Clinker presente en el MC se retardada por el elevado pH que causa el activador alcalino 1 (AA1), disminuyendo el grado de la hidratación de las fases del clinker, impidiendo menor formación de gel C-S-H [16]. Lo que finalmente induce una disminución en la resistencia a la compresión, tan como se muestra en la figura 3. La única mezcla que se favorece con el uso de AA1 es cuando la relación C/S 1.64 (mayor escoria) y la concentración del activador es C2 (la menor concentración), esto se atribuye a que se tiene en la mezcla mayor cantidad de escoria, la cual reacciona con el activador sin afectar las reacciones del clinker de MC, potenciando la resistencia.

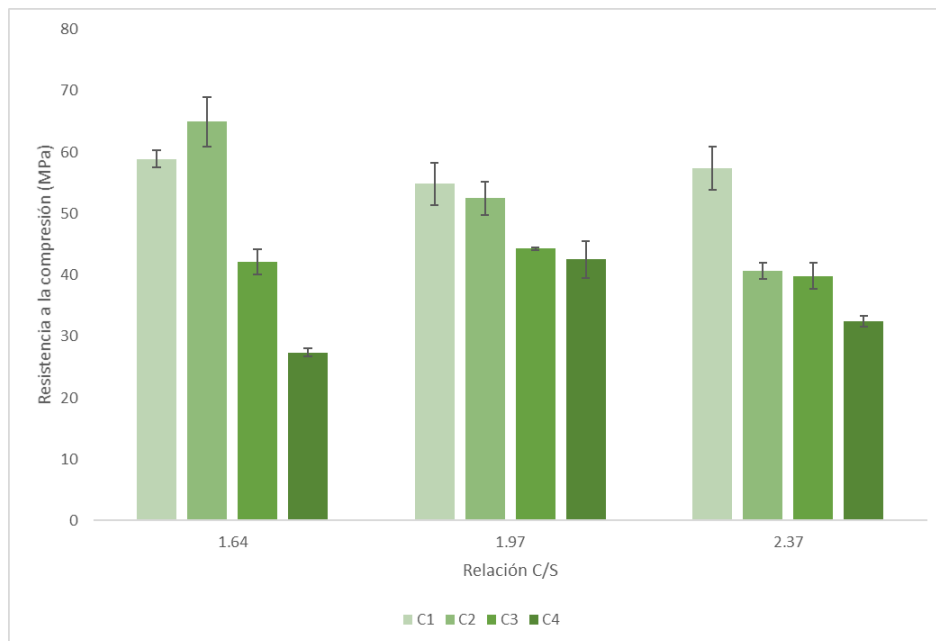


Figura 3. Resistencia a la compresión a 7 días de mezclas MC-ESC-yeso activadas alcalinamente a diferentes concentraciones del activador 1.

3.1.2.2 Activador 2

Se presenta en la figura 4, la variación en la resistencia a la compresión a 7 días, en el sistema ESC-MC-yeso, y cuatro diferentes concentraciones del activador 2 (AA2), y cuatro valores para la relación calcio/sílice (C/S). la concentración C1 es cuando se tiene 0 % de activador alcalino. La máxima resistencia (99.15 MPa) se presenta a una concentración C2 (menor concentración de AA2) para una relación C/S de 1.97.

Por su parte, se logra evidenciar que, la máxima resistencia en los sistemas con relación C/S 1.97, 2.37 y 2.87 fue alcanzada la concentración C2 (la menor concentración de AA2), lo que permite inferir que bajas concentraciones de este activador favorecen el desarrollo de resistencias a edad temprana (7 días). También, se evidencia como a partir de la concentración C3 para dichas relaciones molares la resistencia cae con respecto al máximo, por tal razón, altas concentraciones del activador 2, presentan un efecto negativo en la resistencia a la compresión. Esto ha sido reportado en anteriores investigaciones [17] [18], en donde se indica que altas concentraciones de álcali en el medio, produce la descomposición del gel CSH. Aparte del retardo en la hidratación del MC, esta disminución en resistencia podría atribuirse a que cuando ocurre el proceso de la disolución de las especies de la ESC se libera un alto contenido de Al en el medio, y parte de este se puede incorporar a la estructura del gel CSH, dando lugar a la precipitación de un nuevo gel que evoluciona de la siguiente manera: C-S-H \rightarrow C-(A)-S-H \rightarrow C-A-S-H; este gel resultante puede generar un recubrimiento semi protector alrededor de los granos de cemento anhidro [16], lo cual impide el contacto de este con el agua, imposibilitando que la reacción se desarrolle a una velocidad adecuada, generando así retardos en la hidratación, y por consiguiente disminución en la resistencia a la compresión.

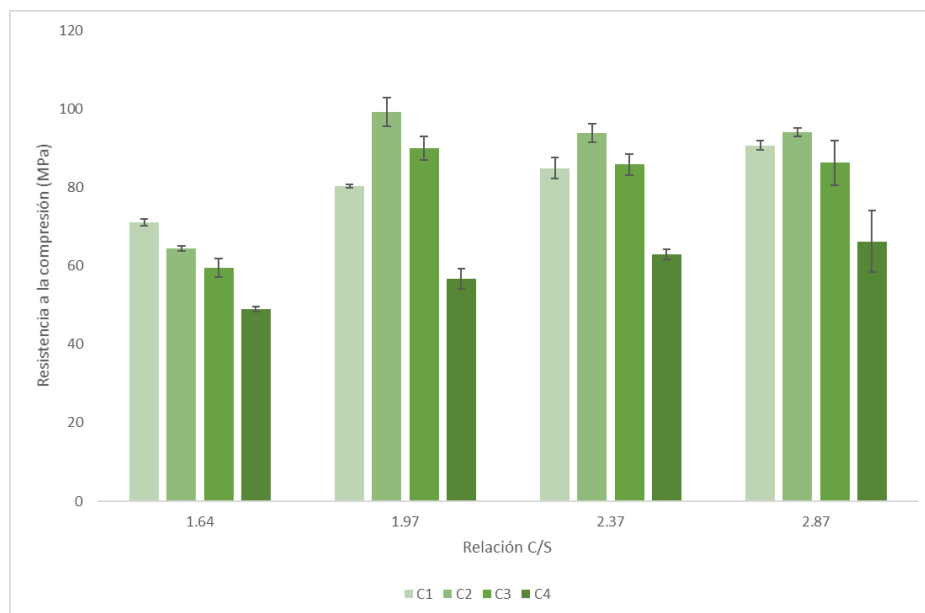


Figura 4. Resistencia a la compresión a 7 días de mezclas MC-ESC-yeso activadas alcalinamente a diferentes concentraciones del activador 2.

3.1.2.3 Activador 3

En la figura 5, se muestra la resistencia a la compresión para mezclas activadas con el activador alcalino 3 (AA3), a diferentes concentraciones (C1 es 0 % AA3). Se encontró que la máxima resistencia a la compresión (113.2 MPa) se alcanza con una relación C/S de 2.37 y a la concentración C2 (la menor concentración de AA3). Para la

relación C/S de 1.97 se obtiene la máxima resistencia (81.8 MPa) a la concentración C2, lo cual es coherente con los resultados obtenidos con el activador 2.

Se observa cómo la resistencia a la compresión alcanza valores superiores a 95 MPa cuando la relación C/S es de 2.37; esto es de esperarse debido a que estos sistemas contiene mayor cantidad de MC y por ende, menor cantidad de ESC; por lo que se podría asegurar que la adición sucesiva de MC en las mezclas tiene un efecto positivo en la resistencia. También es importante anotar, que el efecto del presente activador puede tener un efecto positivo cuando se usa en pequeñas cantidades en la hidratación del clinker del MC. Sin embargo, para el presente estudio se decidió trabajar con una relación C/S de 1.97 para la formulación de cementos híbridos activados alcalinamente, puesto que, bajo estas condiciones, se asegura disminuir la cantidad a utilizar de Clinker presente en los cementos híbridos.

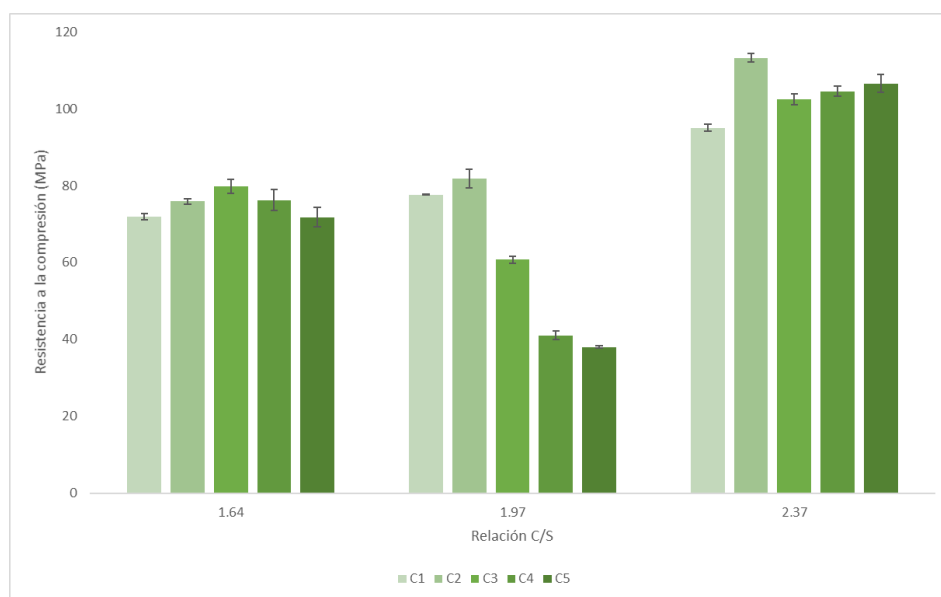


Figura 5. Resistencia a la compresión a 7 días de mezclas MC-ESC-yeso activadas alcalinamente a diferentes concentraciones del activador 3.

3.1.2.4 Activación de mezcla de escoria de alto horno (ESC), material cementante (MC), activador alcalino y adición inerte.

Aunque con el activador 3 se alcanzan resistencias superiores a los 95 MPa para una relación C/S de 2.37, en el desarrollo de los cementos alcalinos se busca realizar mezclas de ESC-MC-CA para conseguir una relación C/S de 1.97, con el objetivo de asegurar una disminución en la cantidad de MC con respecto al cemento referencia (UG) que actualmente se comercializa. Por tal motivo, se decide emplear el activador 2 (AA2) para las formulaciones de cemento híbrido, puesto que con una relación C/S de 1.97 es el que permite obtener resistencias en pastas (100 MPa a 7 días de edad)

En la figura 6 se presenta la resistencia a la compresión de morteros preparados con los cementos activados alcalinamente evaluado en dos niveles de adición inerte (CA) y dos concentraciones del activador 2; frente al cemento referencia (UG). El nivel número 31 representa el nivel 1 de CA, y el 36 el nivel 2. Por tanto, se puede observar como la resistencia es inversamente proporcional a la cantidad de CA añadida, puesto que conforme se adiciona mayor cantidad de CA, la resistencia a la compresión tiende a caer. También se logra apreciar, cómo los morteros preparados con la menor concentración del activador (F1) desarrollan mayor resistencia a la compresión que los preparados con mayor cantidad de activador 2 (F2). Los morteros elaborados con los cementos híbridos, si bien no alcanzan la misma resistencia del cemento referencia, hay una mezcla (F1-31) que alcanza la resistencia

de la normativa colombiana a 7 días (15 MPa a 7 días). Esta mezcla posee menos de la mitad del clinker de un cemento UG convencional, lo cual contribuye con la fabricación de cementos de bajas emisiones de CO₂.

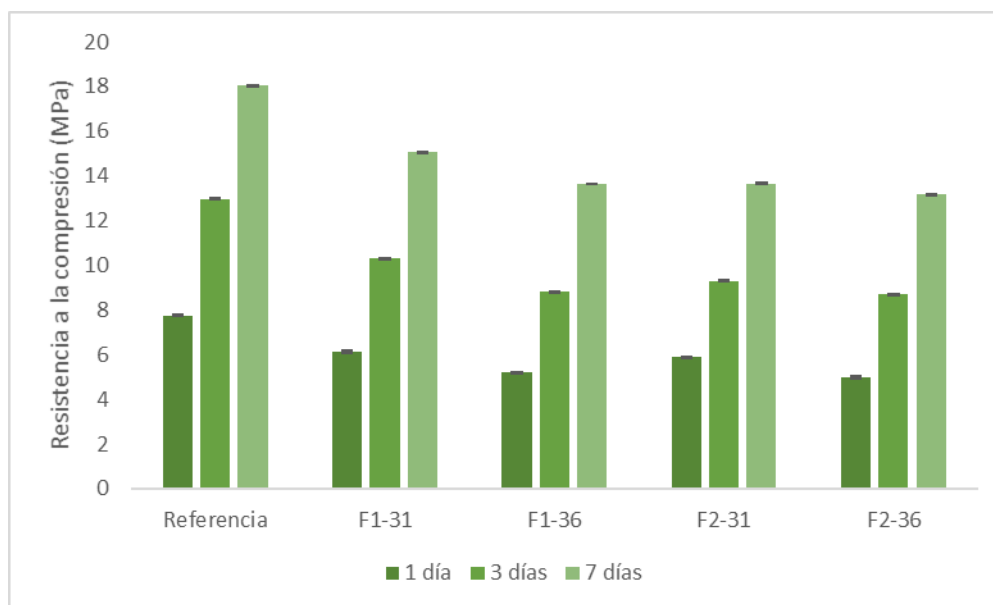


Figura 6. Resistencia a la compresión a 7 días de cemento activados alcalinamente a dos diferentes concentraciones del activador 2 y dos niveles de adición inerte (CA).

3.2 Optimización de la resistencia a la compresión

3.2.1 Activador 1

En la tabla 2 se puede apreciar que únicamente los coeficientes considerados en el modelo lineal son significativos (p-valor: 0.014), por lo que las variables independientes X1 y X2, que corresponden a la relación molar calcio/sílice (C/S) y al %Na₂O, permiten predecir la resistencia a la compresión ($R^2 = 77.43\%$), denotada por Y; y es descrita a continuación:

$$Y = 5 - 976X_2 + 70X_1 - 3489X_2^2 - 21.2X_1^2 + 327X_1X_2$$

Tabla 2. Análisis de varianza para la resistencia a la compresión con el activador 1.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Medida de cuadrados (MC)	F	p-valor
Modelo	5	1084.44	216.889	4.122	0.057
Lineal	2	996.51	498.225	9.46	0.014
Cuadrático	2	30.57	15.286	0.29	0.758
Interacción	1	36.9	36.898	0.7	0.453
Error	6	316.04	52.674		
Total	11	1400.49			

En la figura 6 se presenta la optimización de la resistencia con respecto a los resultados obtenidos. En la cual se observa que, cuando el valor del %Na₂O es cero y la relación C/S es de 1.6437 se obtiene la máxima resistencia, 62.1359 MPa a 7 días.

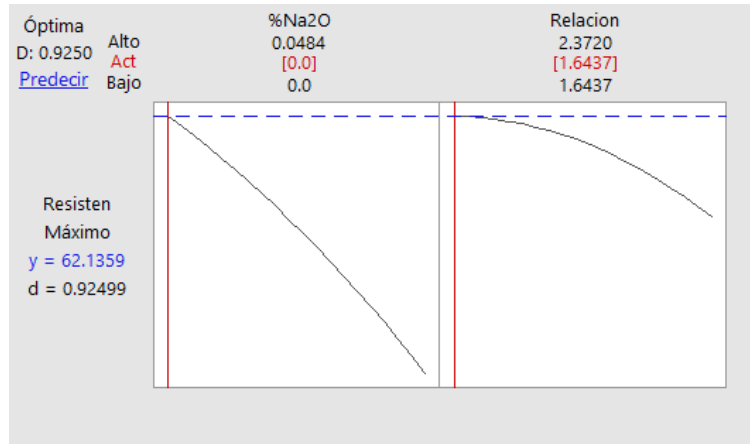


Figura 6. Optimización de la resistencia a la compresión con el activador 1.

En la figura 7 se presenta el gráfico de superficie de respuesta; sin embargo, para facilitar la visualización de la superficie de respuesta tridimensional se presenta el gráfico de contorno. La grafica de contorno permite identificar el valor que debe tomar cada factor para obtener una resistencia a la compresión determinada. Por lo que, se indica que, para obtener resistencias superiores a 60 MPa, se deberá emplear una relación C/S entre 1.7 y 1.9 y la mínima cantidad de %Na₂O. De igual manera, se logra apreciar que, un bajo contenido de %Na₂O en el sistema favorece el desarrollo de resistencias superiores a 55 MPa a 7 días de edad.

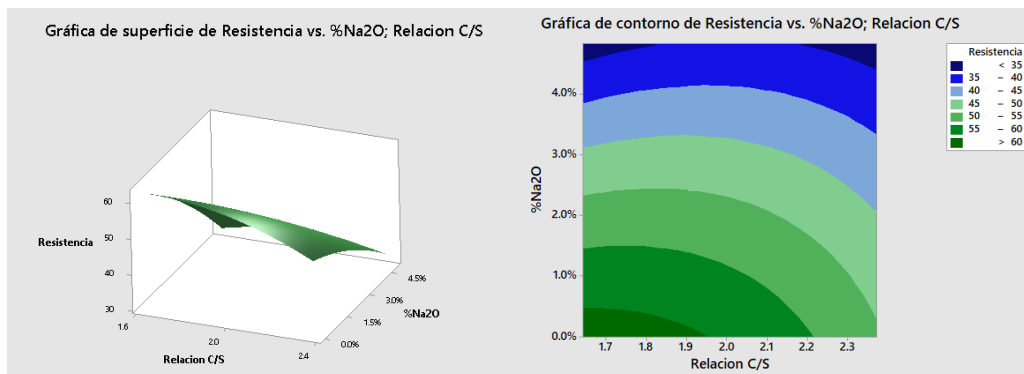


Figura 7. Resistencia a compresión a 7 días, a) superficie de respuesta y b) contornos de resistencia

3.2.1 Activador 2

En la tabla 3 se puede evidencia la significancia sobre los coeficientes considerados en el modelo (p-valor: 0.005), por lo que las variables independientes X₁ y X₂, están en la capacidad de predecir la resistencia a la compresión ($R^2 = 87.03\%$), descrita a continuación:

$$Y = -99.7 - 149.8X_1 + 1653X_2 - 29.3X_1^2 - 115625X_2^2 - 105X_1X_2$$

Tabla 3. Análisis de varianza para la resistencia a la compresión con el activador 2.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Medida de cuadrados (MC)	F	p-valor
Modelo	5	3196.44	639.29	13.42	0.000
Lineal	2	2298.00	1149.00	24.11	0.000
Cuadrático	2	902.02	451.01	9.46	0.005
Interacción	1	2.58	2.58	0.05	0.821
Error	10	476.51	47.65		
Total	13	3672.95			

Los resultados encontrados en el presente estudio concuerdan con anteriores investigaciones, en donde la aplicación de la metodología de superficie de respuesta (MSR) aplicada a cementos activados alcalinamente basados en ESC, presenta un efecto significativo con respecto a las relaciones molares sobre el desarrollo de la resistencia [10].

En la figura 8 se presenta la optimización de la resistencia, en la que se logra apreciar que, cuando el valor del %Na₂O es 0.0060 y la relación C/S es de 12.5494 se obtiene la máxima resistencia, 96.2750 MPa a 7 días.

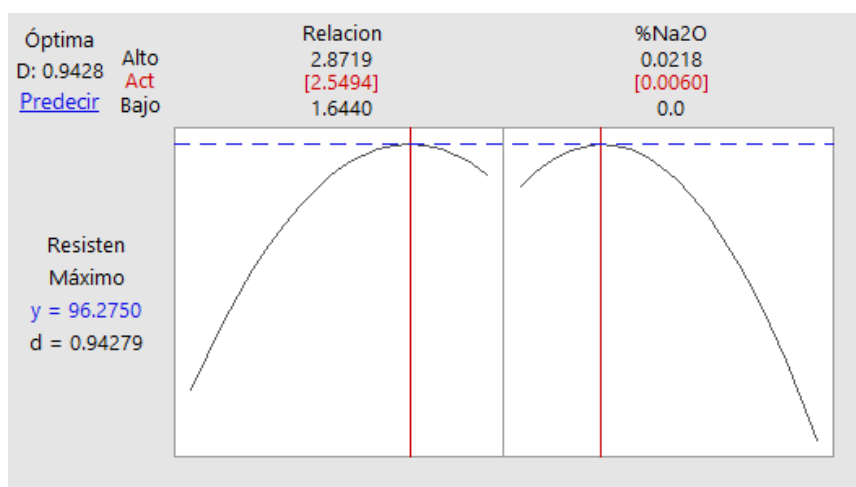


Figura 8. Optimización de la resistencia a la compresión con el activador 2.

En la figura 9 se presenta el gráfico de superficie de respuesta; y el gráfico de contorno. En la gráfica de contorno, se puede observar que, para desarrollar resistencias superiores a 90 MPa, se deberá emplear una relación C/S entre 2.3 y 2.8 y entre 0-1.3% de Na₂O. De igual manera, se logra apreciar que, un bajo contenido de %Na₂O en el sistema favorece la obtención de resistencias superiores a 70 MPa a 7 días de edad.

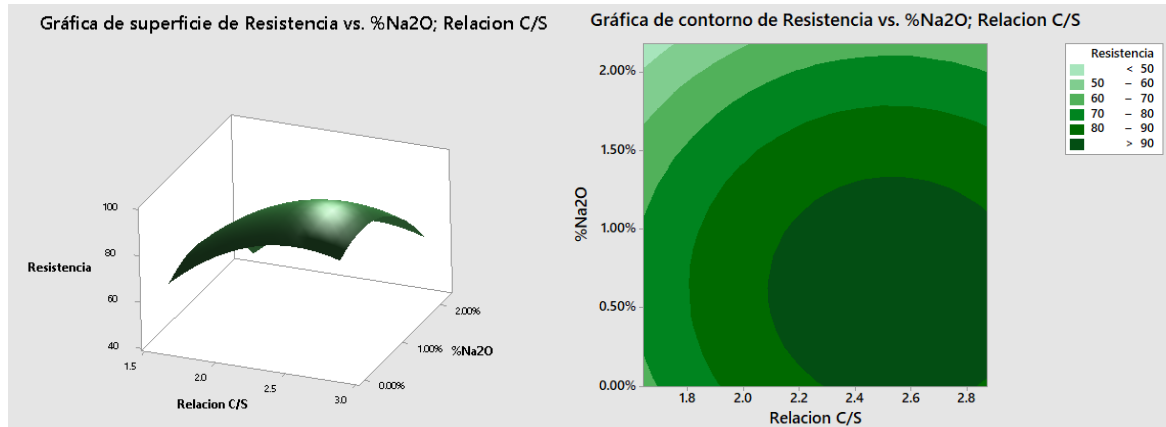


Figura 9. Resistencia a compresión a 7 días, a) superficie de respuesta y b) contornos de resistencia.

3.2.1 Activador 3

En la tabla 4 se puede apreciar que los coeficientes considerados en el modelo cuadrático son significativos (p-valor: 0.007), por lo que las variables independientes X1 y X2, logran predecir la resistencia a la compresión ($R^2 = 80.42\%$), descrita a continuación:

$$Y = 861 - 826X_1 - 1718X_2 + 214X_1^2 - 176498X_2^2 - 1159X_1X_2$$

Tabla 4. Análisis de varianza para la resistencia a la compresión con el activador 3.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Medida de cuadrados (MC)	F	p-valor
Modelo	5	5468.02	1093.6	7.39	0.005
Lineal	2	2471.14	1235.57	8.35	0.009
Cuadrático	2	2682.01	1341.00	9.06	0.007
Interacción	1	25.12	25.12	0.17	0.690
Error	9	1331.67	147.96		
Total	14	6799.69			

En la figura 10 se presenta la optimización de la resistencia basada en los resultados obtenidos. En que se puede observar que, cuando el valor del %Na2O es 0.0029 y la relación C/S es de 2.3724 se obtiene la máxima resistencia, 107.8414 MPa a 7 días.

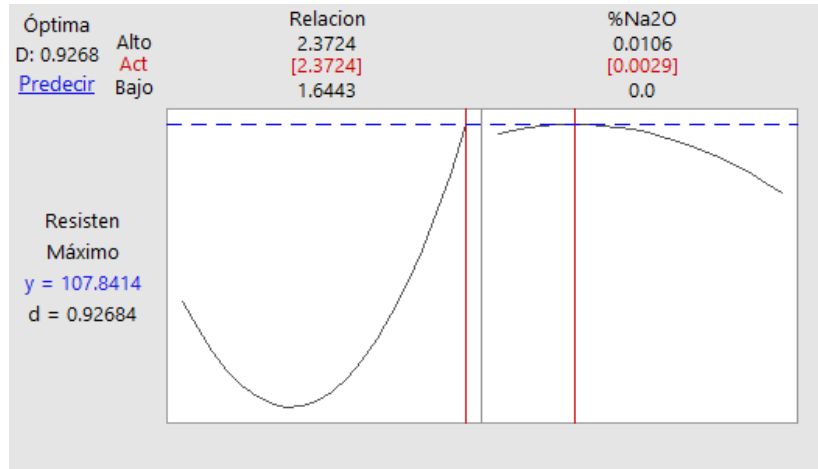


Figura 10. Optimización de la resistencia a la compresión con el activador 3.

Del diagrama de contorno (Figura 11) se puede inferir que los límites del %Na₂O no fueron suficientes para encontrar el óptimo, por lo que se propone ampliar el diseño con respecto a los niveles del %Na₂O.

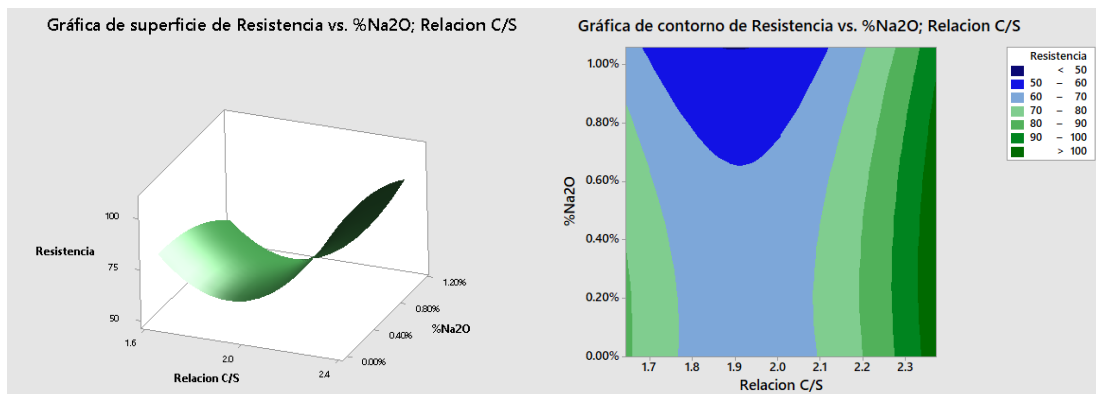


Figura 11. Resistencia a compresión a 7 días, a) superficie de respuesta y b) contornos de resistencia

3.3 Caracterización

3.3.1 Calorimetría

3.3.1.1 Pastas

En el momento en que el cemento portland tradicional y el agua entran en contacto, se produce una liberación de calor, apareciendo el primer máximo que corresponde a los procesos de disolución de los aluminatos y sulfatos presentes, y a la hidratación inicial de los mismos [3]. Posterior a esto, el flujo de calor disminuye hasta el primer mínimo en donde se encuentra el periodo de latencia, durante el cual los procesos continúan incrementando la alcalinidad del medio hasta alcanzar la concentración crítica de iones para que se produzca la reacción masiva del

C₃S. Luego, se registra un incremento en la velocidad de liberación de calor que conduce al segundo máximo que se produce por la formación del gel tobermorita (CSH) a partir de la alita (C₃S) [19].

En la figura 12 a, b y c, se presentan las curvas calorimétricas de las pastas a 72 horas de la hidratación, para las muestras AA1-C1, AA2-C1, AA2-C2, AA3-C1 y AA3-C2 y la referencia. En todas las curvas a excepción de la muestra AA3-C2, se puede observar que las muestras liberan mayor cantidad de calor en el primer máximo con respecto a la mezcla referencia, por lo que puede inferir que la presencia del activador favorece la liberación de calor en el proceso de disolución de las especies de aluminatos y sulfatos presentes en el material cementante y en la escoria, gracias a la naturaleza alcalina del activador. Esto debido a que, la ausencia del activador en la muestra referencia disminuye la activación alcalina de la escoria, puesto que podría ser activada por productos de hidratación del material cementante; por lo que el calor liberado en la referencia podría ser atribuido en su totalidad a la disolución de la especie presentes en el material cementante; por el contrario, en presencia de los activadores, el flujo de calor en la etapa de la hidratación es superior siempre, por lo que se podría inferir que la disolución de la escoria aportó al aumento en la cantidad de calor liberado.

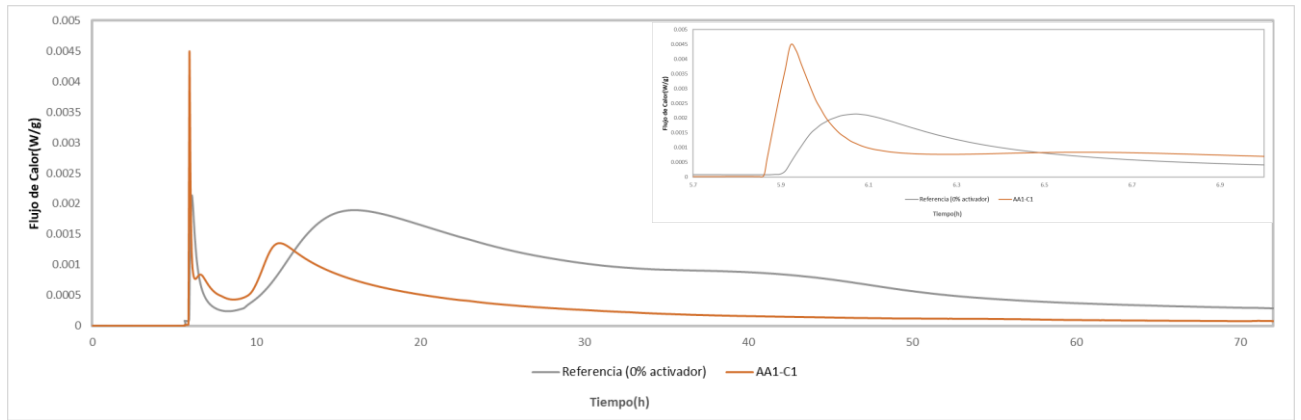
Por otra parte, se observa que el segundo pico de calor liberado se desplaza hacia la derecha en todas las muestras activadas alcalinamente con respecto a la referencia, posiblemente debido al aporte en alcalinidad por parte los activadores, dado que en el período de inducción, el pH en las pastas va en aumento debido a que la concentración de iones Ca²⁺ provenientes del material cementante continúa aumentando hasta alcanzar la sobresaturación y dar paso a la nucleación, el crecimiento del gel C-S-H y los cristales de Ca(OH)₂ [3]. Por lo que, la presencia del activador está aportando mayor alcalinidad a la pasta y estaría acelerando el proceso de sobresaturación.

En la figura 12 a se presenta la mezcla referencia (0% activador) y la mezcla que contiene el activador 1 a concentración 1 (AA1-C1); se puede observar que el segundo pico (hidratación del C₃S) que presenta la muestra AA1-C1 ocurre primero a la referencia, lo que quiere decir que la presencia del activador acelera el proceso de hidratación, sin embargo el área bajo la curva es menor, por lo que se puede inferir que la cantidad de calor liberado es significativamente menor con respecto a la referencia. A su vez, se logra observar como la muestra referencia presenta un tercer pico, atribuido a la hidratación del C₃A, dicho pico no se logra observar en AA1-C1.

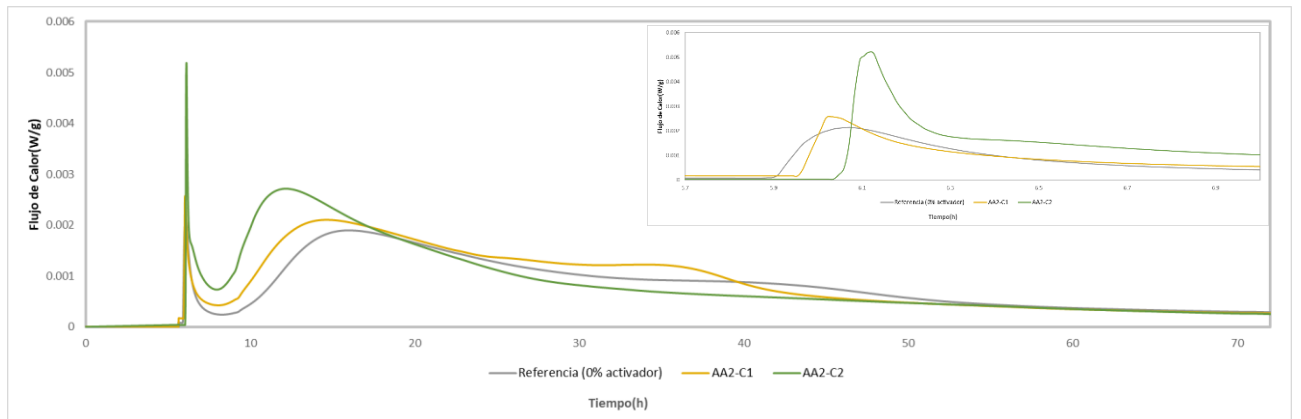
Por su parte, las mezclas AA2-C1 y AA2-C2 son presentadas en la figura 12 b, estas mezclas contienen diferente dosificación de yeso. La muestra referencia contiene la mayor cantidad de yeso con respecto a AA2-C1 y AA2-C2. Acá se puede observar en el segundo máximo, como las muestras AA2-C1 y AA2-C2 presenta una aceleración en el proceso de hidratación con respecto a la referencia; esto debido a que la dosificación de yeso es mayor en AA2-C1 que en AA2-C2. Por esta razón, se logra apreciar como AA2-C2 es la muestra que primero comienza la liberación de calor, y a su vez, la que mayor cantidad de calor libera. Lo anterior permite afirmar la influencia que tiene el yeso en el proceso de hidratación del sistema MC, ESC y activador.

Las muestras preparadas con el activados 3 (AA3-C1 y AA3-C2) contenían la misma cantidad de yeso y se muestran en la figura 12 c, por lo que la aceleración en el registro del segundo máximo puede atribuirse a la presencia del activador, y a su vez, la cantidad de calor liberado en esta etapa es superior al liberado por la referencia. Por esta razón, se puede afirmar nuevamente que la presencia del activador aporta más alcalinidad a la muestra favoreciendo entonces la hidratación del C₃S.

a)



b)



c)

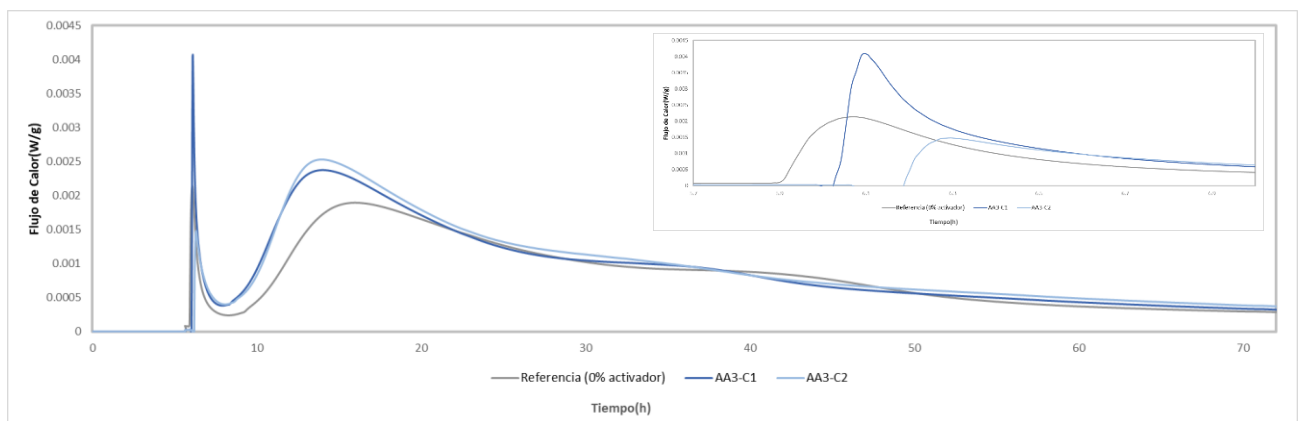


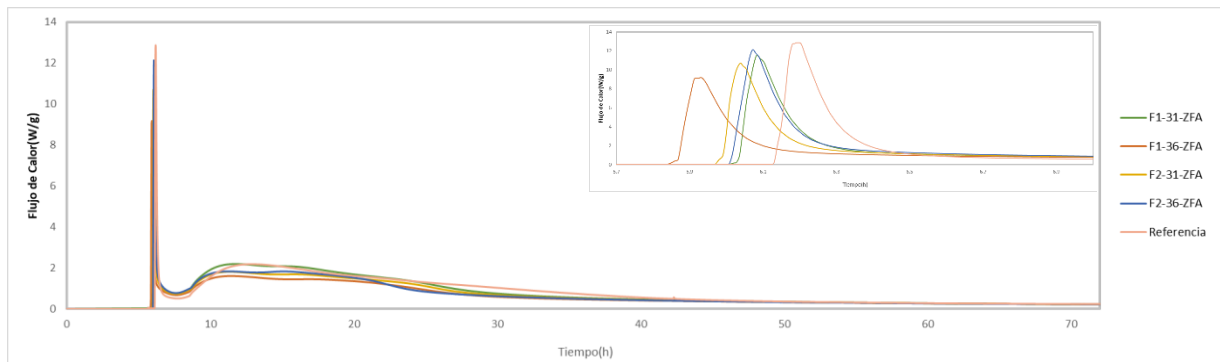
Figura 12. Curvas calorimétricas de las pastas de escoria de alto horno (ESC), material cementante (MC), y yeso, a) Activador alcalino 1-concentración 1, b) Activador alcalino 2-concentración 2, c) Activador alcalino 3 concentración 1 y 2.

3.3.1.1 Cementos.

Se presentan las curvas calorimétricas de los cementos híbridos y el flujo de calor a 72 horas de la hidratación en la figura 13. En todas las curvas de la figura 13 a, se puede observar que todas las muestras liberan una cantidad similar de calor en la fase de disolución de las especies. Por su parte, se logra apreciar que la presencia del activador alcalino en el medio acuoso acelera la disolución de las especies. Posterior a esto, se observa que en el proceso de hidratación las muestras de cemento presentan un comportamiento similar al cemento UG, sin embargo, se muestra como la presencia del activador alcalino en los cementos híbridos acelera la hidratación.

En la figura 13 b, se observa como el cemento referencia libera mayor cantidad de calor con respecto a los cementos híbridos producidos, lo que resulta favorable, puesto que se podría disminuir la tendencia a la retracción.

a)



b)

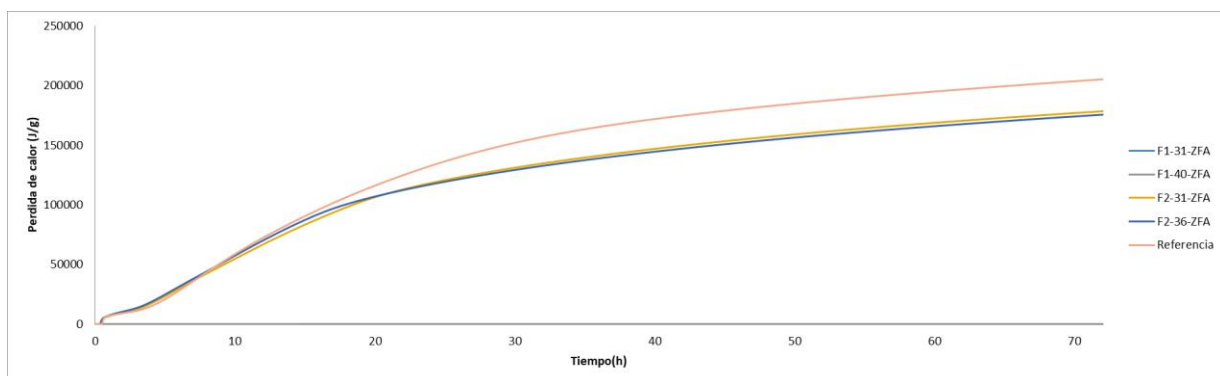


Figura 13. a) Curvas calorimétricas de los cementos híbridos activados alcalinamente y b) Perdida de calor.

3.3.2 Difracción de rayos X.

En la figura 13, 14 y 15, se muestra los patrones de difracción de las muestras activadas alcalinamente con el activador 2 a concentración C1 y C2. En las tres muestras se logra apreciar la presencia de tobermorita (CSH) proveniente de la hidratación del OPC, el cual es principal responsable del desarrollo de resistencia mecánicas; y silicatos anhidros como la alita y la belita, que no lograron hidratarse por completo posiblemente por la rápida formación de C-A-S-H alrededor de las partículas del MC, impidiendo su hidratación completa [16].

3.3.2.1 Activador 1

En la figura 14 se observa como la presencia del activador retarda la hidratación del Clinker presente en el MC, por esta razón, en la muestra AA1-C1 los picos correspondientes a la alita y belita tienen mayor intensidad con respecto a la referencia, lo que sugiere que estos minerales no pudieron hidratarse a una velocidad normal; mientras que, por el contrario, la intensidad de la portlandita en presencia del activador es menor. Con lo que se podría inferir que en la mezcla había exceso de sodio. Según esto, se evidencia la presencia nacolita, producto de la reacción entre el sodio en exceso y el CO₂ del ambiente

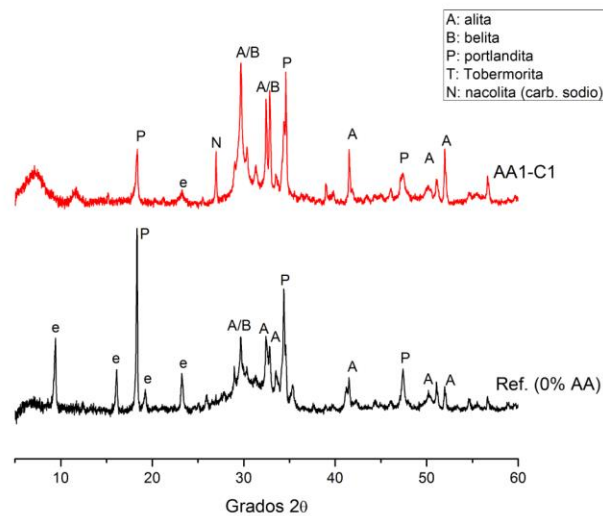


Figura 14. Difractograma para las mezclas AA2-C1 y AA2-C2.

3.3.2.2 Activador 2

En la figura 15, se observa que las tres muestras evaluadas presentan un halo en 18 grados (2θ), característico de la formación de portlandita, y esta a su vez asociada a la hidratación de la alita y la formación de etringita. A la cual pueden ser atribuidas las resistencias mecánicas obtenidas. Caber resaltar que, al ser un ensayo semi cuantitativo no se logran observar en su totalidad todos los productos de hidratación.

Por su parte, se puede apreciar como altas concentraciones del activador 2 desfavorecen la formación de portlandita, y, por ende, se presenta mayor cantidad de alita y belita anhidra. Por el contrario, las condiciones de la muestra referencia y AA2-C1 favorecen la hidratación de los minerales asociados al Clinker presente en el MC.

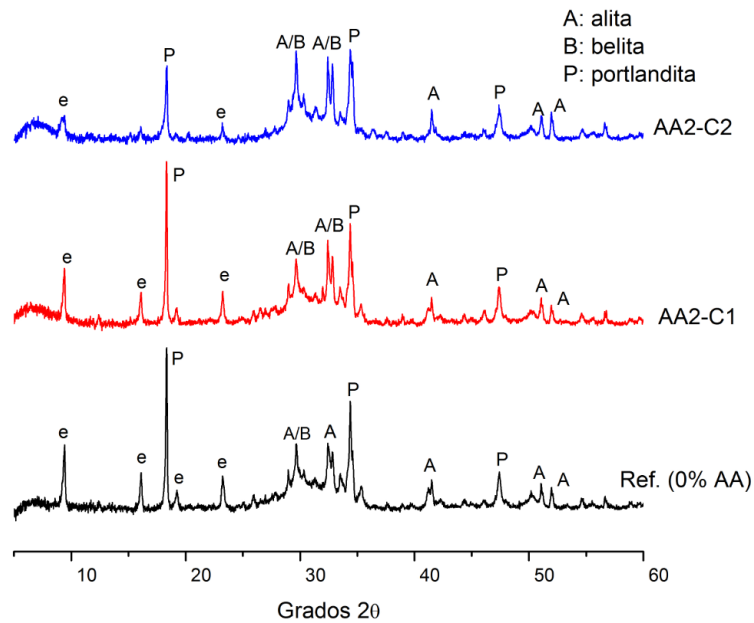


Figura 15. Diffractograma para las mezclas AA2-C1 y AA2-C2.

3.3.2.3 Activador 3

Los patrones de difracción de las muestras activadas alcalinamente por el activador 3 se presentan en la figura 16. En la muestra AA3-C1 se observa la presencia de carbonato de sodio (nacolita), esto debido al sodio que queda libre en el sistema es lixiviado, reaccionando luego con el CO_2 del ambiente [20]; se podría inferir que este compuesto únicamente se forma cuando se tienen altas concentraciones de activador; puesto que, la muestra AA2-C1 que contiene menor concentración del activador no presenta la formación de este mineral.

A su vez, en las muestras activadas alcalinamente, se encuentra un pico destacado en 11 grados (2θ) correspondiente a la sal de friedel. Este compuesto puede encontrarse en pastas de cemento cuando se encuentra dicha pasta entra en contacto con fuente de cloruros, en este caso el cloro es aportado por el activador. Específicamente, el aluminato de calcio presente en el MC reacciona con el cloro para formar la sal de friedel. En el difractograma se puede observar, como con la formación de esta sal, se ve disminuida la intensidad del pico de la etringita, esto debido a que, parte del C_3A se va a la formación de la sal, disminuyendo la cantidad disponible para la formación de etringita.

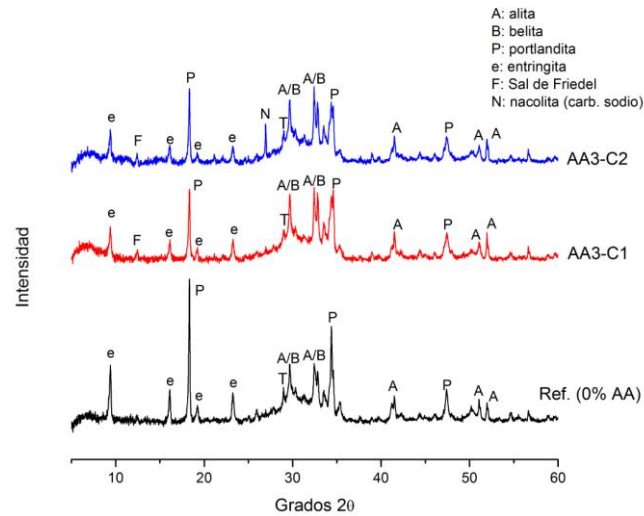


Figura 16. Diffractograma para las mezclas AA3-C1 y AA3-C2.

3.4 Durabilidad

Según la norma ASTM C 1260, un cemento favorece la reacción álcali sílice si cumple con expansión de menor al 0.10% a 16 días, se considera como favorable, por esta razón, en la tabla 5 se observa una expansión del 0.055%, mientras que, el cemento referencia alcanza una expansión de 4.863%, por lo que se evidencia la capacidad del cemento híbrido activado alcalinamente en mitigar la producción de geles expansivos en presencia de un agregado de carácter reactivo. Esto puede deberse, a que la interacción álcali-sílice de ambos sistemas es diferente, y posiblemente el cemento híbrido favorece la formación de productos que no resultan ser expansivos. Por su parte, los álcalis presentes en el cemento referencia, reaccionan con la sílice del reactivo favoreciendo la formación del silicato sódico, que tiende a absorber agua, lo que resulta en la expansión del espécimen. Dicha expansión, puede generar futuras fisuras o deterioro en formulaciones de concreto.

Tabla 5. Expansión de barras de mortero a 16 días.

Barra	%Expansión	Desviación	Error
Cemento UG	4.863%	0.003369927	0.00112
Cemento híbrido	0.055%	4.23333E-05	2.1E-05

4. Conclusiones

Se logra desarrollar un cemento híbrido activado alcalinamente con una disminución de la mitad del Clinker utilizado en un cemento tradicional, sin comprometer la resistencia a la compresión a edades tempranas. Además, se determina que altas concentraciones de los activadores, generan retrasos en la hidratación del Clinker presente en el material cementante, por lo que disminuye la resistencia a la compresión, por su parte, se establece que activadores con valores elevados de pH no son benéficos en presencia de Clinker, debido a que se inhibe la hidratación normal del Clinker. Por último, se logra mitigar la formación de geles expansivos con la implementación del cemento híbrido activado alcalinamente en presencia de un agregado de carácter reactivo.

Referencias

- [1] “Nuevo récord de concentración de CO₂ en la atmósfera | Ciencia | EL PAÍS.” [Online]. Available: https://elpais.com/elpais/2017/10/30/ciencia/1509359304_347557.html. [Accessed: 01-Aug-2018].
- [2] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, and M. Illikainen, “One-part alkali-activated materials: A review,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 103, no. October 2017, pp. 21–34, 2018.
- [3] M. Rend, B. A. Fern, M. Mart, M. Andr, T. A. Jos, and Q. Publicaci, “Desarrollo de nuevos cementos : ‘ C ementos alcalinos y cementos híbridos ,’” 2015.
- [4] C. P. Tipo, G. Cement, and C. Verde, “Emisiones de carbono por parte de la industria del cemento vs cemento verde y Molienda,” pp. 12–13.
- [5] J. F. Rivera, R. M. De Gutierrez, J. M. Mejia, and M. Gordillo, “Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal,” *Rev. la Constr.*, vol. 13, no. 2, pp. 31–39, 2014.
- [6] A. Alain, H. Montilla, A. Alain, and H. Montilla, “Evolución de la reacción y estructura del sistema portlandita - ceniza volante de carbón activado alcalinamente Evolución de la reacción y estructura del sistema portlandita - ceniza volante de carbón activado alcalinamente,” 2018.
- [7] K. tuo Wang, L. qiu Du, X. sen Lv, Y. He, and X. min Cui, “Preparation of drying powder inorganic polymer cement based on alkali-activated slag technology,” *Powder Technol.*, vol. 312, pp. 204–209, 2017.
- [8] F. Matalkah, L. Xu, W. Wu, and P. Soroushian, “Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 1, 2017.
- [9] A. Fernández-Jiménez and Á. Palomo, “Properties and uses of alkali cements,” *Rev. Ing. construcción*, vol. 24, no. 3, pp. 213–232, 2009.
- [10] M. Gordillo, E. D. Rodríguez, and R. Mejía de Gutierrez, “Optimización de la resistencia mecánica de cementos binarios MK/GBFS activados alcalinamente por Metodología de Superficie de Respuesta,” *Ing. y Cienc. - ing.cienc.*, vol. 10, no. 19, pp. 197–220, 2014.
- [11] D. E. Angulo-Ramírez, R. Mejía de Gutiérrez, and M. Medeiros, “Alkali-activated Portland blast furnace slag cement mortars: Performance to alkali-aggregate reaction,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 179, pp. 49–56, 2018.
- [12] K. Wianglor, S. Sinthupinyo, M. Piyaworapaiboon, and A. Chaipanich, “Effect of alkali-activated metakaolin cement on compressive strength of mortars,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 141, pp. 272–279, 2017.
- [13] F. Puertas, M. Palacios, and R. De Gutiérrez, “Morteros de Escoria Activada Alcalinamente . Propiedades y Durabilidad,” *2º Congr. Nac. Argamassas Constr.*, 2007.
- [14] R. Giani, “Influencia en la Resistencia a Compresión de Hormigones por Efecto de la Temperatura Ambiente,” *Rev. la construcción*, vol. 5, pp. 45–55, 2006.
- [15] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, and F. Puertas, “Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1313–1321, 1999.
- [16] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, 2013.
- [17] J. Duchesne and E. J. Reardon, “MEASUREMENT AND PREDICTION OF PORTLANDITE SOLUBILITY IN ALKALI SOLUTIONS,” vol. 25, no. 5, pp. 1043–1053, 1995.
- [18] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, “OPC hydration with highly alkaline solutions,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 123–129, Jul. 2001.
- [19] A. V. F. Rahhal, V. L. Bonavetti, and R. Talero, “Hidratación Temprana de Cementos con Mediano y

Alto Contenido de Adiciones Minerales Cristalinas,” vol. 4, pp. 13–24, 2005.

- [20] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011.