

Optimización de la resistencia mecánica de cementos binarios MK/GBFS activados alcalinamente por Metodología de Superficie de Respuesta

Marisol Gordillo ¹, Erich D. Rodríguez ² y Ruby Mejía de Gutiérrez, ³

Recepción: 27-02-2013, Aceptación: 12-12-2013

Disponible en línea: 30-01-2014

PACS:81.05.Je; 81.05.Zx; 02.70.Rr

Resumen

El presente artículo muestra la modelación y optimización de la resistencia a la compresión de un conglomerante no convencional libre de cemento Portland, el cual fue producido a partir de la activación alcalina de una mezcla binaria de un metacaolín (MK) y una escoria siderúrgica de alto horno (GBFS). Como factores de estudio se consideró una relación GBFS/(GBFS/MK) entre 0,0-0,8 y una relación molar total SiO_2/Al_2O_3 entre 2,8-4,2. La relación SiO_2/Al_2O_3 fue ajustada a través de la contribución del precursor (MK+GBFS) y el activador alcalino. La evaluación estadística mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) mos-

¹ Doctor en ingeniería, mgordillo@uao.edu.co, Universidad Autónoma de Occidente, Grupo Materiales Compuestos (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

² Doctor en ingeniería, erich.rodriguez@correounivalle.edu.co, Grupo Materiales Compuestos (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

³ Doctor en Ciencias químicas, ruby.mejia@correounivalle.edu.co, Grupo Materiales Compuestos (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

tró un efecto significativo entre la relación molar SiO_2/Al_2O_3 y el contenido de GBFS sobre la resistencia a compresión. Complementariamente se desarrolló una caracterización microestructural a través de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La incorporación de GBFS incrementó la cinética de reacción y la formación de una estructura más densa y compacta. Estos nuevos productos de reacción le otorgaron al material un mayor desempeño mecánico comparado con los constituidos con un 100 % de MK.

Palabras clave: escoria siderúrgica de alto horno; metacaolín; cementos de activación alcalina; resistencia a la compresión; metodología de superficie de respuesta.

Mechanical Strength Optimization of Alkali-Activated MK/GBFS Binary Cements Through the Response Surface Methodology

Abstract

The present article shows the compressive strength modeling and optimization for a non-conventional binder free of clinker, which was produced by the alkali activation of a binary mixture of metakaolin (MK) and a granulated blast furnace slag (GBFS). A GBFS/(GBFS+MK) ratio between 0,0 and 0,8; and the overall SiO_2/Al_2O_3 molar ratio from 2,8 to 4,2 were considered as the main factor of this study. Sodium hydroxide and sodium silicate were used as alkali activator. The overall SiO_2/Al_2O_3 molar ratio corresponds to the silica and alumina contribution from the precursor (MK+GBFS), as well as the alkali activator used. The statistical assessment through response surface methodology (MSR) showed a considerable effect between the SiO_2/Al_2O_3 molar ratio, GBFS content and the compressive strength. Complementary, a microstructural characterization of the materials produced through X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) was performed. The GBFS inclusion leads to an increasing of reaction kinetic and the formation of a more compact structure. These new reaction products gives to the material a higher mechanical performance than those based on a 100% of MK. The study shows the performance prediction in materials with 7 days of curing through the adjustment of some design criteria in order to obtain a binder with a particular mechanical performance.

Key words: granulated blast furnace slag; metakaolin; alkali-activated binders; compressive strength; response surface methodology.

1 Introducción

Los cementos de activación alcalina hacen referencia a la utilización de un mineral de naturaleza amorfa basado en aluminosilicato (llamado precursor) y un agente alcalino (activador) para iniciar una serie de reacciones que pueden llegar a producir un material con propiedades cementantes. El primer estudio sobre cementos libres de clínker basados en la activación alcalina de una escoria y NaOH fue realizado por Purdon en 1940 [1]. Glukhovskiy en 1967 desarrolló un cementante a partir de una arcilla y soluciones constituidas con metales alcalinos [2] y más adelante en 1979 Davidovits otorgó el nombre de geopolímeros a los cementantes producidos a partir de la activación alcalina de minerales basados en aluminosilicatos, específicamente aquellos constituidos con arcillas calcinadas [3]. En 1960, debido a la escasez del cemento Portland (OPC) en la Unión Soviética, y ante la necesidad de construir infraestructuras de vivienda y transporte, canales de riego y drenajes, entre otros, se hizo uso de materiales producidos a partir de la activación alcalina de escoria siderúrgica de alto horno (GBFS) [4],[5]. A partir de la década de los años 70 y en especial en los últimos cinco años se ha publicado numerosa literatura científica sobre el tema, que recoge la información de diferentes investigaciones [4-8].

En general, cualquier material finamente molido que esté constituido por sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), en estado amorfo, puede ser mezclado con una solución activante para obtener un material con características cementantes. En este sentido, se reconocen dos clases de precursores: Materiales ricos en calcio ($> 40\%$), tal como la GBFS o cenizas volantes tipo C (en base a la categorización propuesta por la norma ASTM C618-12a [9]), que al ser activados producen un gel de silicato cálcico hidratado (CSH, C-(A)-S-H). Existe otro tipo de materiales producidos a partir de materias primas con un contenido bajo de calcio, de los cuales se destacan el meta-caolin (MK) y la ceniza volante tipo F, que al ser activados alcalinamente conducen a la formación de geles tipo aluminosilicato sódico hidratado (N-A-S-H) [6].

La mezcla de la fuente de aluminosilicato y el activador alcalino promueve una serie de reacciones (geopolimerización) que se puede desarrollar mediante las siguientes etapas: Disolución de las especies de Si y Al del precursor seguido de la precipitación de las especies disueltas y la poste-

rior policondensación y formación de los productos de reacción con un alto grado de amorficidad. Como productos secundarios es posible identificar estructuras de naturaleza zeolítica con un ordenamiento de corto alcance [10-13]. Los activadores alcalinos más utilizados para la producción de este tipo de materiales son el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, silicato de sodio, silicato de potasio y sus correspondientes mezclas. Se afirma que este proceso de síntesis se ve influenciado por la naturaleza y características fisicoquímicas de las materias primas (proporción de sílice y alúmina presente, finura o área superficial, morfología, entre otros factores), el tipo, proporción del activante utilizado, la temperatura, humedad y tiempo de curado [8].

Estudios recientes han demostrado la viabilidad de producir cementos alcalinos binarios, basados en mezclas de escoria, ceniza volante y/o metacaolín [14-25]. En particular, la inclusión de GBFS al MK contribuye a incrementar la resistencia mecánica, fundamentalmente por la coexistencia del gel aluminosilicato (N(K)-A-S-H) y el gel (C-(A)-S-H) propio de la reacción de la escoria; sin embargo algunos investigadores consideran la existencia de un porcentaje límite de adición de GBFS del 40 % en los sistemas basados en MK [14]. De otra parte, sistemas binarios activados alcalinamente basados en GBFS, como fuente primaria principal, con una adición del 10 % de MK y relaciones molares totales SiO_2/Al_2O_3 de 4,2 y Na_2O/SiO_2 de 0,25 presentan resistencias mecánicas a la compresión en el orden de 60 MPa a una edad de 7 días de curado, donde la adición de MK permite controlar el tiempo de fraguado de la mezcla; no obstante, porcentajes superiores al 10 % de MK en la mezcla reducen la resistencia mecánica [21].

El presente estudio analiza datos experimentales del comportamiento mecánico de sistemas geopoliméricos basados en MK/GBFS mediante la aplicación de técnicas estadísticas, específicamente la metodología de superficie de respuesta (MSR). En general, el análisis estadístico involucra la exploración de los parámetros que exhiben variabilidad para poder llevar a cabo una predicción del comportamiento de los resultados bajo aquellas condiciones no exploradas y bajo las cuales no se cuenta con datos experimentales [26]. A su vez, la metodología de superficie de respuesta es una herramienta empleada en la investigación científica y desarrollo tecnológico, que combina el uso de los diseños experimentales, técnicas de

modelación del análisis de regresión y técnicas matemáticas de optimización [27]. La principal ventaja de este tipo de metodología es el reducido número de pruebas experimentales para evaluar múltiples parámetros y sus interacciones. Diversos estudios han utilizado MSR como una poderosa herramienta estadística en la optimización de parámetros de procesos en diferentes materiales cerámicos [28],[29] y en materiales cementicios [30], [31-35]. Este tipo de metodología igualmente ha sido aplicada en la evaluación de concretos geopoliméricos basados en escoria siderúrgica de alto horno activados alcalinamente [21]. En este estudio se utiliza MSR para optimizar y posteriormente predecir el comportamiento de la resistencia a compresión de los sistemas MK/GBFS a diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 y composiciones de mezcla. Se complementa con un estudio de calorimetría isotérmica y microestructural para lograr el entendimiento de los resultados obtenidos en el proceso de optimización.

2 Metodología Experimental

2.1 Materiales

Los cementos de activación alcalina utilizados en el presente estudio están constituidos por una mezcla binaria de un metacaolín (MK), producido a partir del tratamiento térmico de un caolín de elevada pureza y de origen colombiano a $700^{\circ}C$ durante 1 hora. Como fuente de calcio se empleó una escoria siderúrgica de alto horno (GBFS), proveniente de Acerías Paz del Río (Colombia). La composición química de estos materiales, así como algunas de sus características físicas se presentan en la Tabla 1. De acuerdo a la composición de la escoria los índices de basicidad ($Mb = CaO + MgO/SiO_2 + Al_2O_3$) y de calidad ($CaO + MgO + Al_2O_3/SiO_2 + TiO_2$) fueron de 1,01 y de 1,92, respectivamente. En la Figura 1 se presenta los difractogramas del caolín original (K) y el metacaolín obtenido después del tratamiento térmico (MK). Por medio de la utilización de la base de datos americana de mineralogía para estructuras cristalinas (AMSCD, por sus siglas en inglés), se aprecia la desaparición de los picos característicos de la caolinita (k; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; AMSCD # 1011045) por efecto del tratamiento térmico. Así mismo se identifica una desviación de la línea base ubicada en la región 2θ comprendida entre 20 y 30° , la cual se atribuye principalmente al

grado de amorfidad del material. Por otra parte, se identificó la presencia de algunas trazas de cuarzo (Q; SiO_2 ; AMSCD #0000789) provenientes del caolín utilizado en el tratamiento térmico. El difractograma de la escoria revela su naturaleza vítrea, así como la identificación de señales correspondientes a akermanita (a; $Ca_2Mg(Si_2O_7)$; AMSCD #0004933), gelenita (g; $Ca_2Al[AlSiO_7]$; AMSCD #0005090) y calcita (c; $CaCO_3$; AMSCD #0000098), esta última como consecuencia de la interacción de la escoria con el CO_2 del medio ambiente.

Tabla 1: Composición química y propiedades físicas de la GBFS y el MK

Componente	GBFS	MK
SiO_2	32,91	51,21
Al_2O_3	16,56	45,10
Fe_2O_3	2,40	-
CaO	43,26	2,72
MgO	2,92	-
Pérdida fuego (%)	1,95	1,03
Superficie específica (m^2/kg)	498	391
Gravedad específica (kg/m^3)	3000	2500
Tamaño promedio de partícula (μm)	15,0	13,2

Como solución activante, se utilizó waterglass ($Na_2SiO_3 \cdot nH_2O + NaOH$), constituido por la mezcla de un silicato de sodio comercial constituido por un 32,05 % de SiO_2 , 13,95 % de Na_2O y 54,00 % de H_2O , y un hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico (de pureza del 99 %).

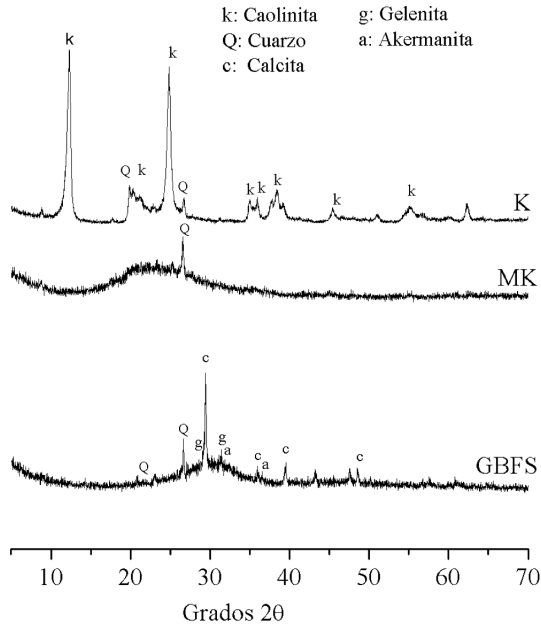


Figura 1: Difractograma del caolín (K), metacaolín (MK) y la escoria siderúrgica de alto horno (GBFS).

2.2 Preparación de mezclas

Para el desarrollo del presente estudio se elaboraron pastas binarias de MK, con adición de GBFS de hasta un 80 %, siguiendo el procedimiento descrito para cemento hidráulico y morteros de consistencia plástica según lo descrito en la normativa ASTM C305-12 [36]. Los sistemas fueron diseñados a partir de la mezcla de los precursores y activadores alcalinos para obtener relaciones molares totales de SiO_2/Al_2O_3 entre 2,8 y 4,2; Na_2O/SiO_2 de 0,25 y H_2O/Na_2O de 12,0. El tiempo de mezclado requerido estuvo en un rango entre 6 a 12 minutos. La variación de los tiempos de mezclado se atribuye a la disminución del tiempo de fraguado con el incremento del contenido de GBFS en la mezcla [37]. Las mezclas fueron vertidas en moldes cilíndricos plásticos de 30 mm diámetro y 60 mm de alto. Los sistemas fueron curados a $60^\circ C$ durante 24 horas y posteriormente almacenados en

una cámara húmeda con una humedad relativa del 90 % hasta la edad de ensayo.

2.3 Modelo y método estadístico de superficie de respuesta

Para el presente estudio se aplicó la metodología de superficie de respuesta (MSR). En la ejecución del experimento se consideraron dos factores: X_1 y X_2 , que corresponden a la relación molar (SiO_2/Al_2O_3) y al contenido de GBFS en la mezcla, respectivamente; con los niveles expresados en la Tabla 2. La variable respuesta en el análisis estadístico fue la resistencia a compresión obtenida en muestras con 7 días de curado mediante la utilización de una prensa universal de ensayos INSTRON 3369 a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. La variable de respuesta se expresa mediante la ecuación (1), donde Y representa la resistencia a compresión (en MPa); β_i : son los coeficientes del modelo con $i=1, 2, 3, 4, 5$; X_1^2 y X_2^2 son los efectos cuadráticos; X_1 y X_2 corresponden al efecto interacción entre la relación molar SiO_2/Al_2O_3 y la proporción de GBFS en la mezcla GBFS/(GBFS+MK) expresada en %; y ϵ representa el error experimental.

Tabla 2: Factores y niveles que definen el diseño experimental

Factores	Niveles
X1: Relación Molar SiO_2/Al_2O_3	2,8; 3,0; 3,4; 3,8; 4,0; 4,2
X2: contenido de GBFS en la mezcla (%)	0 %; 20 %; 40 %; 60 %; 80 %

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \epsilon \quad (1)$$

Se plantea un diseño central compuesto rotacional para los dos factores; bajo la consideración de que los errores presentan una distribución normal $N(0, \sigma^2 I)$. El estimador de máxima verosimilitud de los β puede ser utilizado por medio del método de mínimos cuadrados ordinarios, el cual está dado por: $\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T Y$. Esta es una ecuación matricial que define los estimadores por mínimos cuadrados para todos los coeficientes de regresión simultáneamente, por lo tanto, la ecuación estimada es: $\hat{Y} = X \hat{\beta}$ [27].

El modelo es analizado por medio de un análisis de varianza (ANOVA) con las siguientes hipótesis:

- Hipótesis de falta de ajuste: H_o : La falta de ajuste no es significativa y H_a : la falta de ajuste es significativa
- Hipótesis de no linealidad: H_o : $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ y H_a : $\beta_i \neq 0 \forall i = 1, 2, \dots k$
- Hipótesis de efectos cuadrático: H_o : $\beta_{11} = \beta_{22} = \dots = \beta_{kk} = 0$ y H_a : $\beta_i \neq 0 \forall i = 1, 2, \dots k$

2.4 Calorimetría isotérmica

Este estudio fue llevado a cabo en un calorímetro isotérmico, constituido por un capilar y un termómetro digital. Las mezclas fueron evaluadas en estado fresco registrándose el cambio de temperatura en función del tiempo; los datos fueron recolectados mediante un sistema de adquisición automática durante un periodo de 40 horas. A partir de los datos registrados se calculó los valores del calor liberado.

2.5 Caracterización microestructural

La microestructura y los productos formados luego de la activación del MK y la GBFS fueron evaluados a través de:

- Difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro de RX Rigaku R-INT 2200 equipado con un tubo de rayos catódicos de Cu a una velocidad de escaneo de $5^\circ/min$ y un paso de $0,020$ grados.
- Microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio FEI QUANTA con un voltaje de aceleración de hasta 30 kV. Las muestras fueron previamente precondicionadas mediante un recubrimiento de oro-paladio y evaluadas con alto vacío.

3 Resultados y Discusión

3.1 Resistencia a la compresión

El efecto de la combinación de MK y GBFS en la resistencia a compresión de la mezcla binaria MK/GBFS a 7 días de curado se presenta en la Figura 2. La mayor resistencia promedio (superior a 50 MPa) con coeficiente de variación bajo, se obtiene para la mezcla de relación GBFS/ (GBFS+MK) de 0,8 (equivalente al 80 % de GBFS) y relación molar SiO_2/Al_2O_3 de 3,4 con un coeficiente de variación de 2,52. Para las mezclas con relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 entre 3,8 y 4,2, los coeficientes de variación están entre 14,82 y 16,95 indicando una elevada dispersión de los datos. Los datos obtenidos en la experimentación indican que la adición de GBFS al MK en sistemas con relaciones SiO_2/Al_2O_3 bajas tiene un efecto menos significativo en la resistencia mecánica a compresión.

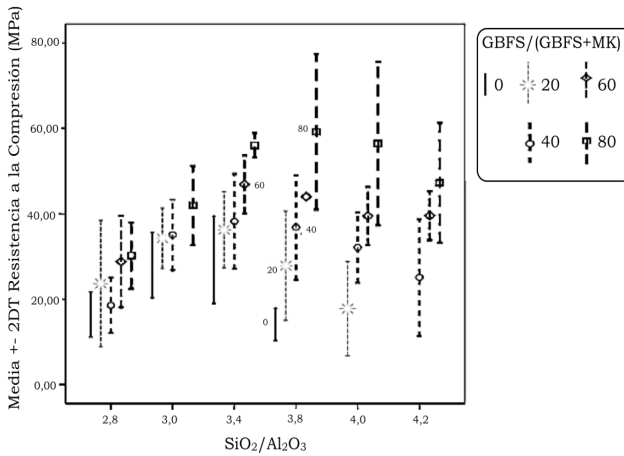


Figura 2: Resistencia a compresión a 7 días de curado de cementantes MK/GBFS activados alcalinamente a diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 .

El comportamiento resistente de estas mezclas binarias MK/GBFS se atribuye a la formación del gel C-A-S-H como consecuencia de la presencia del Ca en la escoria [14], [37], [38]. La formación simultánea del gel C-A-S-H y el gel de aluminosilicato alcalino N-A-S-H en la mezcla binaria se

constituye en un cementante homogéneo con una estructura interconectada altamente densificada y por tanto, se favorece el desarrollo de elevadas resistencias a la compresión al incrementar el contenido de GBFS en la mezcla [14], [37], [38]. Yip *et al* [14] afirman que el papel de GBFS en el sistema MK/GBFS es diferente acorde a la alcalinidad del sistema. Así, a bajas relaciones SiO_2/Al_2O_3 se presenta una alcalinidad mayor, lo cual conduce a la formación del gel geopolimérico (N-A-S-H) como producto de reacción principal; por el contrario, relaciones SiO_2/Al_2O_3 mayores contribuyen a la reducción del grado de alcalinidad del sistema y formación de C-A-S-H, el cual es en este caso el responsable de la mayor resistencia mecánica. Por lo anterior, una mayor cantidad de silicatos solubles en el entorno alcalino, expresado por un valor alto de la relación SiO_2/Al_2O_3 , favorece la precipitación del calcio para la posterior formación de fases más estables y resistentes, específicamente en mezclas basadas en GBFS. No obstante un exceso de estos silicatos como consecuencia de un incremento en la relación SiO_2/Al_2O_3 podría contribuir a una caída en las propiedades mecánicas de los geopolímeros basados en MK [30].

3.2 Optimización de la resistencia a la compresión

La estimación de los parámetros (Tabla 3), empleando el método de mínimos cuadrados para el modelo cuadrático con el que se obtuvo el mejor ajuste R^2 de los resultados obtenidos (82%), da origen a la ecuación 2. Esta expresión se propone para predecir la resistencia a compresión de las mezclas binarias MK/GBFS a las condiciones experimentales del presente estudio. En la Tabla 2 se puede apreciar que los coeficientes considerados en el modelo cuadrático son significativos (p-valor: 0,000), por lo tanto las variables independientes X_1 y X_2 , que corresponden a la relación molar (SiO_2/Al_2O_3) y al contenido de GBFS en la mezcla respectivamente, están en capacidad de predecir la resistencia a compresión denotada por Y , tal como se expresa en la ecuación 2.

$$\hat{Y} = -357,323 + 235,233X_1 - 0,949X_2 - 35,967X_1^2 + 0,384X_1X_2 \quad (2)$$

Tabla 3: Coeficientes de regresión estimados para la resistencia a la compresión.

Término	Coefficiente	SE Coef.	T	p-valor
Constante	-357,319	32,894	-10,863	0,000
SiO_2/Al_2O_3	235,229	19,60	12,000	0,000
Contenido de GBFS	-0,949	0,1439	-6,599	0,000
$SiO_2/Al_2O_3 * SiO_2/Al_2O_3$	-35,967	2,9047	-12,382	0,000
SiO_2/Al_2O_3* Contenido de GBFS %	0,384	0,0421	9,129	0,000

Tabla 4: Análisis de varianza para la resistencia a la compresión.

Fuente de Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Media de cuadrados (CM)	F	p-valor
Regresión	4	13.191,7	3.297,93	120,26	0,000
Lineal	2	8.236,0	192,08	9,94	0,000
Cuadrático	1	2.670,1	204,64	153,32	0,000
Interacción	1	2.285,6	285,57	83,34	0,000
Error residual	105	2.879,4	27,42		
Falta de ajuste	21	815,3	8,83	1,58	0,074
Error puro	84	2.064,1	24,57		
Total	109	16.071,1			

A partir de la prueba de falta de ajuste, (Tabla 4) se obtiene un nivel de significancia de 0,074 y el modelo cuadrático en la superficie de respuesta se ajusta adecuadamente a los datos. Igualmente se prueban las hipótesis sobre los efectos lineales, cuadrático e interacción a un nivel de significancia de 0,000 con un efecto significativo dentro del modelo. Los resultados encontrados en el presente estudio son coherentes con estudios previos donde la MSR aplicada en concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS con la adición de MK, revela un efecto significativo del

contenido de MK y las relaciones molares del sistema sobre el desarrollo resistente [21].

La Figura 3 presenta la optimización de la resistencia con base en los resultados obtenidos. La predicibilidad cercana a su valor máximo 1, fue obtenida en la optimización de la resistencia a la compresión cuando la relación molar SiO_2/Al_2O_3 se ajusta en 3,69 y el contenido de GBFS se estima en 80 % (Figura 3a). Bajo estas condiciones se obtiene la máxima resistencia, 58,38 MPa a edad de 7 días. Las Figuras 3b y 3c, muestran el efecto negativo sobre la resistencia a la compresión de la modificación de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 , manteniendo constante el porcentaje de GBFS en 80 %. Las Figuras 3d y 3e presentan el efecto de modificar el contenido de escoria a valores inferiores al 80 %; en ambos casos se aprecia un decremento en los valores de resistencia a compresión.

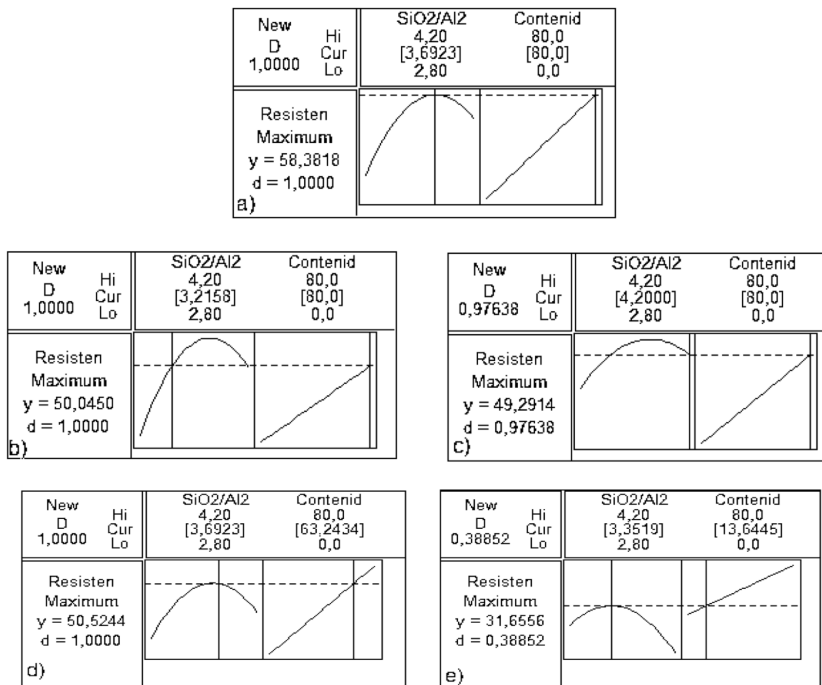


Figura 3: Optimización de la resistencia a la compresión.

La Figura 4 incluye el gráfico de superficie de respuesta (Figura 4a) obtenido en el procesamiento estadístico, y dado que $Y = f(X_1, X_2)$, la superficie de respuesta está en tres dimensiones. Para facilitar la visualización de la superficie de respuesta tridimensional se trazan las líneas de contorno (Figura 4b), que son curvas donde los valores correspondientes a la resistencia se grafican en un plano siendo los ejes coordenados los factores X_1 y X_2 (SiO_2/Al_2O_3 y %GBFS en la mezcla), permitiendo identificar el valor que debe tomar cada factor para obtener una resistencia a compresión determinada a partir de los materiales utilizados en la investigación. Así, este gráfico indica que una relación SiO_2/Al_2O_3 de 3,4 puede dar origen a resistencias a la compresión en el rango comprendido entre 20 y 60 MPa modificando el contenido porcentual de GBFS en la mezcla, desde 0 a 80 %. De igual manera se puede apreciar que contenidos reducidos de GBFS (10 %) limitan la resistencia a valores inferiores a 30 MPa, independientemente de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 utilizada en la mezcla. Por tanto, los resultados obtenidos en el presente estudio brindan la posibilidad de seleccionar mezclas binarias MK/GBFS adecuadas acorde a los requerimientos de resistencia mecánica y a los diversos campos de aplicación.

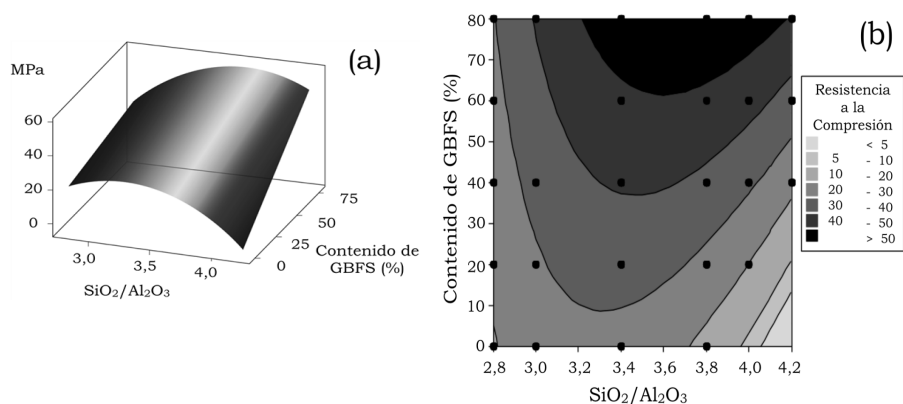


Figura 4: Resistencias a compresión a 7 días de mezclas MK/GBFS. (a) Superficie de respuesta y (b) Contornos de la resistencia.

3.3 Calorimetría

La activación del MK con una solución altamente alcalina involucra una reacción exotérmica, la cual presenta tres etapas: la primera ocurre en un corto periodo de tiempo y se caracteriza por presentar una alta liberación de calor, seguida de un periodo de inducción donde se evidencia una disminución en el flujo de calor. Este periodo de inducción está limitado por la liberación de calor y su intensidad puede depender del contenido de silicatos solubles en el activador alcalino [20]. Posteriormente, se puede presentar una última etapa exotérmica donde ocurre la precipitación de los productos y el calor liberado decrece conforme se desarrolla la reacción y el cual puede ser atribuido a las etapas de aceleración y desaceleración, los cuales dependen fundamentalmente de las condiciones de activación (concentración y módulos Na_2O/SiO_2). A lo largo de las dos primeras etapas el material continúa en estado plástico y para el periodo de inducción, el material ha iniciado el proceso de endurecimiento [31]. La finalización del periodo de inducción coincide con el inicio del fraguado del material [32].

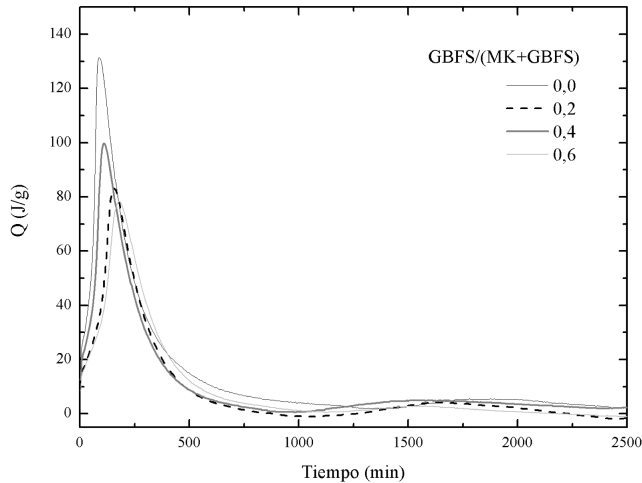


Figura 5: Calorimetría de conducción isotérmica en los sistemas binarios MK/GBFS con módulos SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 de 3,0 y 0,25, respectivamente.

Los datos recolectados para los geopolímeros con relación SiO_2/Al_2O_3 de 3,0 y Na_2O/SiO_2 de 0,25 con diferentes contenidos de GBFS son mostrados en la Figura 5 y permiten identificar claramente un pico de liberación de calor durante los primeros 300 minutos, tendiendo a presentar mayor liberación de calor a medida que se aumenta la relación GBFS/(GBFS+MK), siendo estas mezclas precisamente las que presentaron mayor resistencia a la compresión en el proceso de optimización, tal como puede apreciarse en la gráfica de contorno incluida en la Figura 4b.

La curva de liberación de calor, corresponde al calor de disolución del Si^{4+} y Al^{3+} del MK [31], [33] y a la precipitación de estas especies disueltas para la posterior formación del gel de aluminosilicato [4]. Estas reacciones, son inducidas por la alta concentración alcalina de la solución activante. La presencia de calcio en la reacción promueve la formación de una débil señal (hombro), indicio de una sobreposición de procesos en las reacciones de geopolimerización, y contribuye con la disminución de calor liberado, debido a que es posible identificar un decremento de hasta 12 J/g en el pico máximo. Esta disminución para los sistemas con GBFS puede ser atribuida al menor tamaño medio de partícula del MK frente al presentado por la GBFS. Por tanto una mayor superficie específica del MK puede contribuir para que su disolución sea más reactiva [14], debido a que las partículas con un diámetro superior a $2 \mu m$ son completamente disueltas en las primeras 24 horas de la reacción, mientras que la hidratación de las partículas con un mayor tamaño es mucho más lenta [34]. Así mismo, la GBFS modifica la cinética de reacción ya que acelera la formación de la gel de aluminosilicatos e induce la precipitación de fases tipo C-A-S-H, afectando la inclusión de aluminio en la estructura del silicato [35].

La ausencia de una señal extra en la curva de calorimetría presentada en la Figura 6, que correspondería a la etapa de iniciación o inducción generada inmediatamente después de que la solución alcalina entra en contacto con los precursores (MK/GBFS), puede ser debido a los prolongados tiempos de mezclado (en algunos casos > 5 minutos), lo cual impide su registro. Este tipo de comportamientos ha sido identificado igualmente por otros investigadores [36].

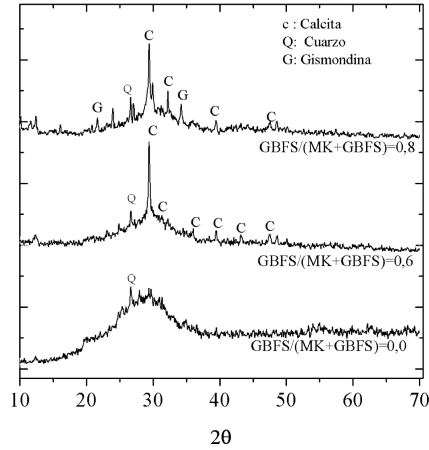


Figura 6: Difractogramas de los sistemas geopoliméricos a una edad de 28 días con un módulo de SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O de 3,0 y 0,25, respectivamente.

3.4 Caracterización microestructural

En la Figura 6 se representan los difractogramas de los geopolímeros para la misma relación SiO_2/Al_2O_3 de 3,0 y Na_2O/SiO_2 de 0,25 con diferentes contenidos de GBFS, evaluada en calorimetría. Con base en los difractogramas es posible observar el elevado contenido de fase amorfa que presenta tanto el sistema simple constituido con un 100% de MK ($GBFS/(GBFS+MK) = 1$), así como los sistemas binarios con un 60 y 80% de GBFS ($GBFS/(GBFS+MK) = 0,6$ y $0,8$), respectivamente. El halo ubicado en el rango 2θ entre 25° y 35° es atribuido fundamentalmente a los geles de aluminosilicatos, silicatos cálcicos hidratados (CSH) y silicoaluminatos cálcicos hidratados [29]. La incorporación de activadores alcalinos a la GBFS promueve la formación de precipitados alcalinos de calcio de muy baja cristalinidad [37], su crecimiento es dependiente de la concentración del ion alcalino, así como de la relación existente entre las fuentes de aluminatos y calcio [38].

Los difractogramas para los sistemas $GBFS/(GBFS+MK) = 0,6$ y $0,8$ muestran la presencia de calcita (C; $CaCO_3$; AMSCD #0000098), la cual se forma por la descalcificación de los geles de C-S-H a partir de

la interacción con el CO_2 del medio ambiente. Sin embargo, la presencia de medios altamente alcalinos en sistemas basados en MK y GBFS puede promover la formación de hidróxido de calcio [14] el cual presenta una mayor susceptibilidad frente al CO_2 . Por su parte, el pico identificado a $26,6^\circ$ en los difractogramas de los sistemas geopoliméricos constituidos con GBFS puede ser atribuido a la presencia de cuarzo (Q; SiO_2 ; AMSCD #0000789), mineral que puede encontrarse en la escoria una menor proporción y que fue previamente identificado en su correspondiente XRD (Figura 1). Así mismo, fue posible identificar gismondina (G; $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4(H_2O)$; AMSCD #0000123) en las muestras con un elevado contenido de GBFS (GBFS/(GBFS+MK) = 0,8), siendo esto coherente con otros resultados reportados anteriormente [20]. Para el presente estudio y bajo las condiciones de activación o condiciones del ensayo no fue posible identificar el crecimiento de fases con naturaleza zeolítica, las cuales pueden ser observadas en sistemas basados en cenizas volantes y/o MK [6].

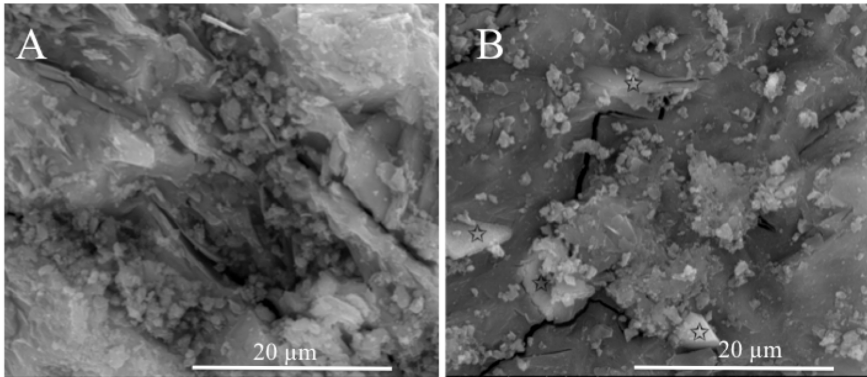


Figura 7: Micrografías de pastas con (A) 0% GBFS y (B) 60% de GBFS a una edad de 7 días de curado con un módulo de SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O de 3,0 y 0,25, respectivamente.

En la Figura 7 se muestra las imágenes obtenidas mediante SEM para las pastas conteniendo 0 y 60% de GBS y producidas con las mismas relaciones anteriores (SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 de 3,0 y 0,25, respectivamente). Las micrografías exhiben diferencias estructurales entre los dos materiales debido a los productos formados. El sistema constituido con un

100 % de MK exhibe una estructura heterogénea, rugosa y con la presencia de una mayor porosidad y partículas de MK sin reaccionar. Por otra parte, el sistema constituido con un 60 % de GBFS exhibe una estructura más compacta, como consecuencia de un mayor grado de policondensación de los productos formados. Este tipo de estructura contribuye a la obtención de un mejor desempeño mecánico, tal como fue identificado previamente en la optimización, donde las mezclas con resistencia a la compresión más altas con una relación molar de SiO_2/Al_2O_3 de 3,0 deben de tener relaciones GBFS/ (GBFS+MK) más altas, tal como se aprecia en la Figura 5, correspondiente al gráfico de la superficie de respuesta.

4 Conclusiones

Con base en los resultados previamente expuestos es posible concluir que:

- Existe interacción entre la relación molar SiO_2/Al_2O_3 y el contenido de GBFS, éste último expresado como la relación GBFS/(GBFS+MK), sobre las propiedades mecánicas del material.
- Los materiales geopoliméricos con relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 de 3,69 y un contenido de GBFS del 80 % exhibieron las resistencias a compresión más altas, 58,38 MPa a edad de 7 días.
- Resistencias a 7 días de curado superiores o equivalentes a 40 MPa solo pueden obtenerse con proporciones de GBFS en la mezcla mayor a 40 % y con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 superior a 3; contenidos reducidos de GBFS (10 %) limitan la resistencia a valores inferiores a 30 MPa, independientemente de la modificación de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 utilizada.
- La inclusión de GBFS al sistema contribuye a un incremento de la resistencia mecánica como consecuencia de la formación de productos de reacción más resistentes. Estos productos exhiben una estructura más densa y compacta para obtener un material potencialmente más resistente al ingreso de agentes agresivos.
- Los resultados anteriores confirman la aplicación de la metodología de superficie de respuesta para determinar las condiciones óptimas

de dosificación y preparación de los cementos binarios aquí evaluados acorde a la resistencia a compresión requerida para una aplicación en particular.

Agradecimientos

Los autores quieren dar su agradecimiento a la Universidad del Valle (Cali, Colombia), al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (Colciencias), y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo en el desarrollo del presente estudio.

Referencias

- [1] A. Purdon, “The action of alkalis on blast-furnace slag”, *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 59, pp. 191-202, 1940.
- [2] V. Glukhovskiy, “Soil silicates. Kiev”, USSR: Gostroiizdat Publish, 1959.
- [3] J. Davidovits, “Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites”, 1979.
- [4] C. Shi, D. M. Roy, and P. Krivenko, *Alkali-activated Cements and Concretes*. London. U.K.: Taylor & Francis, 2006.
- [5] F. Puertas, “Cementos de escoria activados alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro”, *Materiales de Construcción*, vol. 45, no. 239, pp. 53-64, 1995.
- [6] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Oxford - Cambridge - New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [7] F. Pachecotorgal, J. Castrogomes, and S. Jalali, “Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products”, *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1305-1314, Jul. 2008.
- [8] F. Pachecotorgal, J. Castrogomes, and S. Jalali, “Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture”, *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1315-1322, Jul. 2008.

- [9] American Society for Testing & Materials, “ASTM C618 - 12a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”, 2012.
- [10] A. Palomo, “Alkali-activated fly ashes A cement for the future”, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1323-1329, Aug. 1999.
- [11] A. Fernandezjimenez and A. Palomo, “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator”, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1984-1992, Oct. 2005.
- [12] J. S. J. van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, and G. C. Lukey, “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139, no. 3, pp. 506-513, Jan. 2007.
- [13] J. Davidovits, “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”, *Journal Of Thermal Analysis*, vol. 37, no. 8, pp. 1633-1656, 1991.
- [14] C. K. Yip, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 9, pp. 1688-1697, Sep. 2005.
- [15] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, “Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer”, *Journal of hazardous materials*, vol. 143, no. 1-2, pp. 206-13, May 2007.
- [16] F.-Q. Zhao, W. Ni, H.-J. Wang, and H.-J. Liu, “Activated fly ash/slag blended cement”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 52, no. 2, pp. 303-313, Dec. 2007.
- [17] F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, and T. Vázquez, “Alkali-activated fly ash/slag cements”, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 10, pp. 1625-1632, Oct. 2000.
- [18] F. Puertas and A. Fernández-Jiménez, “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 3, pp. 287-292, Apr. 2003.
- [19] S. Bernal, E. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, J. Provis, and S. Delvasto, “Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 3, no. 1, pp. 99-108, 2012.

- [20] S. A. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez, and J. L. Provis, "Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends," *Construction and Building Materials*, vol. 33, pp. 99-108, 2012.
- [21] S. Bernal, M. Gordillo, R. Mejía de Gutiérrez, E. Rodríguez, S. Delvasto, and R. Cuero, "Modelamiento de la resistencia a la compresión de concretos alternativos, usando la metodología de superficie de respuesta (Modeling of the compressive strength of alternative concretes using the response surface methodology)," *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia*, vol. 49, no. 11, pp. 112-123, 2009.
- [22] S. Kumar, R. Kumar, and S. P. Mehrotra, "Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer," *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 3, pp. 607-615, Oct. 2009.
- [23] M. Izquierdo, X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugteren, and C. Fernández-Pereira, "Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, no. 1, pp. 561-6, Jul. 2009.
- [24] M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci, and M. Towler, "The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers.," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, no. 1-3, pp. 623-8, Apr. 2010.
- [25] A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 108, no. 1-3, pp. 41-49, Feb. 2008.
- [26] L. A. Sarabia and M. C. Ortiz, "Response Surface Methodology," In: Brown S, Tauler R, Walczak R (eds.) *Comprehensive Chemometrics*, vol 1, pp. 345-390, 2009. Oxford: Elsevier
- [27] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Second edi. New York. U.S., 2005.
- [28] J.-T. Horng, N.-M. Liu, and K.-T. Chiang, "Investigating the machinability evaluation of Hadfield steel in the hard turning with Al₂O₃/TiC mixed ceramic tool based on the response surface methodology," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 208, no. 1-3, pp. 532-541, Nov. 2008.
- [29] D. Thirumalaikumarasamy, K. Shanmugam, and V. Balasubramanian, "Influences of atmospheric plasma spraying parameters on the porosity level of

- alumina coating on AZ31B magnesium alloy using response surface methodology,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 5, pp. 468-479, Oct. 2012.
- [30] A. Chakchouk, L. Trifi, B. Samet, and S. Bouaziz, “Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity,” *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 1365-1373, Mar. 2009.
- [31] E. K. K. Nambiar and K. Ramamurthy, “Models relating mixture composition to the density and strength of foam concrete using response surface methodology,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, no. 9, pp. 752-760, Oct. 2006.
- [32] B. S. Mohammed, O. C. Fang, K. M. Anwar Hossain, and M. Lachemi, “Mix proportioning of concrete containing paper mill residuals using response surface methodology,” *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 63-68, Oct. 2012.
- [33] M. T. Cihan, A. Güner, and N. Yüzer, “Response surfaces for compressive strength of concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 763-774, Mar. 2013.
- [34] L. E. Chávez-Valencia, C. Hernández-Barriga, and A. Manzano-Ramírez, “Modelación del envejecimiento de los pavimentos asfálticos con la metodología de la superficie de respuesta,” *Ingeniería Investigación*, vol. 12, no. 4, pp. 373-382, 2011.
- [35] J. Fornosa, “Formulaciones de nuevos morteros y cementos especiales basados en sub-productos de magnesio.,” *Universitat de Barcelona*, 2012.
- [36] American Society for Testing & Materials, “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency,” 2012.
- [37] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, “Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers,” *Minerals Engineering*, vol. 14, no. 3, pp. 289-304, Mar. 2001.
- [38] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, “Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 4, pp. 554-564, Apr. 2008.
- [39] M. L. Granizo and M. T. Blanco, “Alkaline Activation of Metakaolin An Isothermal Conduction Calorimetry Study,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 52, no. 3, pp. 957-965.

- [40] S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, and R. Mejía de Gutierrez, "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends," *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 1, pp. 46-54, Jan. 2011.
- [41] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, "Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry," *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 24, pp. 6309-6315, 2000.
- [42] L. Holzer, R. Figi, A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, and F. Winnefeld, "Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement," *Advances in Cement Research*, vol. 18, no. 3, pp. 119-128, Jan. 2006.
- [43] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, and Á. Arteaga Iriarte, "Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 52, no. 3, pp. 945-955, 1998.
- [44] M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-varela, and A. Palomo, "Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 1, pp. 225-231, 2002.
- [45] A. Fernandezjimenez, A. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 6, pp. 1204-1209, Jun. 2005.
- [46] C. K. Yip and J. S. J. van Deventer, "Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder," *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 18, pp. 3851-3860.