

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

Susan Bernal López*, Marisol Gordillo, Ruby Mejía de Gutiérrez, Erich Rodríguez Martínez, Silvio Delvasto Arjona, Robert Cuero

Grupo Materiales Compuestos, CENM, Universidad del Valle. Calle 13 N.º 100-00, Escuela de Ingeniería de Materiales, Ciudad Universitaria Meléndez, A.A. 2188, Cali, Colombia.

(Recibido el 9 de octubre de 2008. Aceptado el 26 de mayo de 2009)

Resumen

En este artículo se presentan los valores de resistencia a la compresión de concretos alternativos de activación alcalina, basados en mezclas binarias de una escoria siderúrgica (GBFS) y un metacaolín (MK) de alta pureza, a edades de curado de 7, 28, 90 y 180 días. Como activante alcalino se empleó una solución de *waterglass* ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$), cuya dosificación fue ajustada para lograr una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del sistema cementante en un rango entre 3,6 y 4,4. Los resultados a 28 días de curado se analizaron a través de la Metodología de Superficie de Respuesta (M.S.R) considerando como variables en estudio: el contenido de MK en el cementante (CMK) y la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Rm). A partir del modelo estadístico obtenido, se presentan los contornos de resistencia a la compresión de estos materiales en función de los factores en estudio y se predice que los concretos producidos con cementos alternativos con una relación GBFS/(GBFS+MK) de 0,9 y con un Rm de 4,2, podrían desarrollar resistencias a la compresión de hasta 74 MPa. Cabe anotar que los concretos basados en sistemas binarios de GBFS/MK presentan resistencias a la compresión de hasta 56 MPa y 80 MPa, a 7 y 180 días de curado respectivamente, comportamiento característico de materiales de alto desempeño mecánico.

----- *Palabras clave:* Escoria siderúrgica, metacaolín, cementos de activación alcalina, resistencia a la compresión, metodología de superficie de respuesta.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 330 24 36, fax: + 57 + 2 + 339 24 50, correo electrónico: susana.bernal@gmail.com (S. Bernal)

Abstract

In this paper is to present the compressive strength reported by alternative concrete at ages of curing of 7, 28, 90 and 180 days. These materials were produced applying alkaline activation processes to binary systems based on granulated-blast furnace slag (GBFS) and high purity metakaolin (MK). As alkali-activator a *waterglass* solution ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) was used and its dosages were adjusted in order to get a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio between 3.6 and 4.4. The results at 28 days of curing were analyzed through the statistical methodology of response surface (M.S.R). As study factors have been considered: the amount of MK into the binder (CMK) and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio in the binder (Rm). From the proposed statistical model the compressive strength contours, as function of the binder variables, are identified and it is predicted that concretes elaborated from alternative binders with a GBFS/(GBFS+MK) ratio of 0.9 and Rm of 4.2, it is possible to obtain compressive strengths up to 74 MPa. It important stand out that concrete composed by binary systems of GBFS/MK to develop compressive strengths up to 56 MPa at 7 days of curing and up to 80 MPa at 180 days of curing, which is expected for high mechanical performance materials.

----- **Keywords:** Granulated-blast furnace slag, metakaoline, alkaline activated binders, compressive strength, response surface methodology.

Introducción

Los cementos de activación alcalina o cementos alcalinos hacen referencia a cualquier sistema que use un activador alcalino para iniciar una reacción o una serie de reacciones que producirán un material con propiedades cementantes [1]. La existencia de cementos de activación alcalina data de los años 1940's [2-4], siendo reconocido Glukhovsky como el investigador que sentó las bases teóricas y desarrolló los cementos y concretos alcalinos basados en materias primas con altos contenidos de calcio tales como la escoria siderúrgica de alto horno (GBFS). Estos materiales se caracterizan por presentar propiedades mecánicas comparables e incluso superiores a las de cementos Pórtland y por su elevada estabilidad, química frente a medios agresivos.

La activación alcalina no es un proceso exclusivo para la GBFS. En las últimas décadas, se estableció el término de *geopolímeros* a sistemas de redes amorfas de aluminosilicatos de Na^+ o K^+ ,

formados por un proceso de activación alcalina denominado *geopolimerización*. Los materiales reactivos a partir de los cuales es posible la obtención de los geopolímeros presentan una composición química rica en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) y constan de elevadas cantidades de fases sólidas altamente energéticas (fases vítreas); tal es el caso de las cenizas volantes tipo F (FA) y el metacaolín (MK) [5, 6]. Cabe anotar que las materias primas utilizadas para la producción de estos nuevos materiales se caracterizan por presentar muy bajos contenidos de calcio, siendo esta la principal diferencia con los cementos alcalinos formulados por Glukhovsky.

A pesar que tanto los cementos activados de GBFS como geopolímeros basados en FA y MK, son considerados sistemas cementantes de activación alcalina, se ha identificado que tanto la estructura formada como las rutas de los mecanismos químicos de adquisición de resistencias mecánicas son diferentes a los tradicionales del cemento Pórtland [1, 2]. Algunos investigadores

reportan que el endurecimiento de escorias y materiales que contienen altos contenidos de calcio activados alcalinamente, se caracteriza por presentar reacciones tanto de condensación como de hidratación [7-9], mientras que las propiedades enlazantes de los geopolímeros, basados en MK, son generalmente atribuidas al resultado de la formación de una estructura tridimensional amorfa tipo aluminosilicato [10, 11].

Recientes estudios dan a conocer la producción de cementos alcalinos a partir de la activación de dos materiales simultáneamente, en la búsqueda de que desventajas tales como los tiempos de fraguado elevados de un proceso de activación de GBFS [12] puedan ser superadas con el mejoramiento de las características de la geopolimerización de FA o MK. Estos trabajos se han enfocado en el estudio de pastas, haciendo especial énfasis en la identificación de las características microestructurales de los sistemas binarios basados en alguna de las siguientes combinaciones: FA/MK, FA/GBFS, MK/GBFS. Fernández – Jiménez et al [13] reporta que la activación alcalina de FA/MK genera un material con propiedades cementantes que exhibe mayores valores de resistencia que los reportados por la activación alcalina de únicamente MK. Por su parte, Puertas et al [14, 15] estudió las resistencias a edades tempranas de sistemas de activación alcalina de FA/GBFS, donde observó que conforme se incrementan los contenidos de GBFS en el sistema cementante la resistencia es superior. Estos resultados son coherentes a lo obtenido por Zhao et al [16], quien al emplear soluciones activantes de baja alcalinidad identificó como dosificación óptima un sistema cementante formado por un 70% de GBFS, un 18% de FA y un 12% de activante.

Solo unas pocas publicaciones hacen referencia a estudios en pastas elaboradas en sistemas binarios basados en GBFS/MK. Yip et al [1] observó que materias primas con estructuras silíceas tales como GBFS presentan disoluciones más altas en soluciones alcalinas que aquellas que presentan estructuras laminares ó en cadena tales como las identificables en MK, lo que mejora la estabilidad del material. Yunsheng et

al [17] afirma que cuando se incorpora GBFS y MK en igual proporción en el sistema cementante, es posible la obtención de elevada resistencias a la compresión. Por su parte, Cheng et al [18] identificó que con el incremento en el contenido de MK en este tipo de sistemas, se obtienen materiales menos densos y con una mayor porosidad en comparación con aquellos basados únicamente en GBFS. Cabe resaltar que a pesar de las excelentes propiedades identificadas en los cementos alcalinos basados en sistemas binarios, no se encuentran reportes de su aplicación como material de construcción para la producción de morteros o concretos, siendo estos los productos finales a utilizar en construcción civil.

El objetivo del presente estudio fue dar a conocer el desarrollo de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS y MK y aplicar una metodología de superficie de respuesta (M.S.R) que permita predecir la resistencia a la compresión de estos materiales a 28 días de curado, en función de los parámetros de la mezcla primaria tales como el contenido de MK y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la búsqueda de optimizar esta propiedad a través de la identificación de las regiones que conducen a un valor mínimo ó máximo de resistencia. El modelo planteado puede ser usado para propósitos de producción de estos materiales, en función del desempeño mecánico que se requiera del concreto, a partir del ajuste de las variables de dosificación.

Procedimiento experimental

Materiales y preparación de muestras

La composición química y las propiedades físicas de la escoria siderúrgica (GBFS) y el metacaolín (MK) empleados se presentan en la tabla 1. Los cementos de activación alcalina en estudio fueron preparados a partir de la mezcla binaria de GBFS/MK, cuyos porcentajes de incorporación de MK fueron del 10% y 20%. Se prepararon cementantes basados únicamente en GBFS como sistema de referencia. Como acti-

vante alcalino se emplearon diferentes soluciones de *waterglass*, basadas en una mezcla de un silicato de sodio comercial ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y un hidróxido de sodio (NaOH) al 50%, las cuales fueron dosificadas de manera que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del sistema fuese 4.4, 4.0 y 3.6. Partiendo de lo anterior, se prepararon un total de nueve sistemas cementantes.

Tabla 1 Composición química y propiedades físicas de las materias primas empleadas para la producción de los nuevos cementantes

Componente	GBFS	MK
SiO_2 (%)	32,29	50,72
Al_2O_3 (%)	16,25	44,63
Fe_2O_3 (%)	2,35	-
CaO (%)	42,45	2,69
MgO (%)	2,87	-
Pérdida fuego (%)	1,91	1,02
Superficie específica (m^2/kg)	498	391
Gravedad específica (kg/m^3)	3000	2500
Color	Gris claro	Beige

Los concretos de activación alcalina fueron diseñados con una cantidad de cementante de 400 kg por metro cúbico de mezcla fresca, de acuerdo a las recomendaciones de la normativa ACI

211, haciendo los ajustes necesarios. La relación agua/cementante anhidro se mantuvo constante para todos los casos en estudio en un valor de 0,47. El agregado grueso empleado para la producción de los concretos corresponde a una grava de tipo silíceo con tamaño máximo de 19 mm, gravedad específica de $3,00 \text{ g}/\text{cm}^3$, una humedad del 0,4% y una capacidad de absorción del 0,81%. Como agregado fino se empleó una arena de río con un módulo de finura de 3,21, gravedad específica $2,46 \text{ g}/\text{cm}^3$, humedad del 2,46% y capacidad de absorción del 7,04%. Cabe anotar que estos concretos exhibieron un comportamiento autocompactante durante los primeros minutos de colocación, seguido por una pérdida considerable de la trabajabilidad y no se identificaron rasgos de sangrado o segregación en los mismos.

Plan de experimentación

Se elaboraron muestras cilíndricas de concreto con diámetro de 76,2 mm y una altura de 152,4 mm para la evaluación de la resistencia a la compresión, de acuerdo a la normativa ASTM C 39, a edades de curado de 7, 28, 90 y 180 días. Cada medición corresponde a un valor promedio de tres observaciones. Estos especímenes fueron curados bajo condiciones de humedad relativa del 90% para prevenir la disolución y lixiviación del activante alcalino, lo cual podría afectar los procesos de reacción y la formación de los productos de hidratación a las diferentes edades de curado.

Tabla 2 Factores y niveles que definen el diseño factorial 2^2 completo

Factores de estudio	Niveles	Puntos centrados
Relación molar del sistema ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Rm)	(-) nivel inferior [3,6]	[4,0]
	(+) nivel superior [4,4]	
Cantidad de metacaolín incorporado (CMK)	(-) nivel inferior [0,0]	[0,1]
	(+) nivel superior [0,2]	

El análisis de los resultados de la resistencia a la compresión aplicando la metodología de superficie de respuesta (M.S.R) fue llevado a cabo únicamente para la edad de curado de 28 días,

partiendo de la base que en construcción civil esta propiedad es una de las variables de mayor relevancia en el diseño de estructuras, tanto simples como reforzadas. Los factores y niveles que

definen el diseño factorial 2² completo y los puntos centrados, se definen en la tabla 2. Los tratamientos que corresponden a las combinaciones que se puedan generar entre los niveles de cada factor (+, -), se presentan en la tabla 3.

Tabla 3 Tratamientos correspondientes a las combinaciones de los niveles del diseño factorial

Tratamientos	Factores de estudio	
	CMK	Rm
(1)	-	-
a	+	-
b	-	+
ab	+	+

A través de la planeación de la toma de información por medio del diseño estadístico experimental, específicamente un diseño central compuesto, y apoyado en el software Minitab versión 15, se realizaron los cálculos pertinentes para obtener los resultados referentes al modelamiento de la resistencia a la compresión.

Metodología para el procesamiento analítico del modelo de superficie de respuesta

En el presente estudio se tienen dos variables independientes X_1 : CMK y X_2 : Rm, y la variable de respuesta (Y) que corresponde a la resistencia a la compresión de las muestras a 28 días de curado, la cual puede ser expresada en función de las variables independientes (X_i) como $Y = f(x_1, x_2)$. La superficie generada por la función anterior puede ser descrita en tres dimensiones, de manera que X_1 corresponde a la abscisa, X_2 a la ordenada y la variable respuesta (Y) perpendicular a X_1, X_2 en el plano.

Para aplicar la estrategia de primer orden, se utilizó un diseño central compuesto completo para un factorial 2² con 5 puntos centrados, más 4 puntos de las combinaciones de puntos centrados con factorial (tabla 3). Teniendo en consideración el gran número de condiciones en estudio, se traba-

jó con los factores codificados tal como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Cuadro resumen de la codificación de los factores de estudio en función de los valores correspondientes a los diferentes niveles

Niveles de los factores reales		Codificación de los niveles de los factores	
Rm	CMK	Rm	CMK
3,6	0,0	-1	-1
3,6	0,2	-1	1
4,4	0,0	1	-1
4,4	0,2	1	1
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,1	0	0
4,0	0,2	0	1
3,6	0,1	-1	0
4,4	0,1	1	0

En el análisis de los resultados para plantear el M.S.R, con base en el procedimiento propuesto por Méndez [19], se propuso inicialmente un modelo matemático lineal con el que se buscaba obtener a partir del análisis de la varianza que *la falta de ajuste* es significativa, lo cual nos sugiere, con un nivel de significancia de 0,0001, que la superficie se ajusta a una curva y por tanto se debe plantear un modelo cuadrático. Para la obtención de estos resultados se utilizó el paquete estadístico Minitab 15, en su procedimiento DOE (*response surface*).

El análisis de la varianza (ANOVA), que se lleva a cabo para verificar la idoneidad del modelo que se plantea para describir la variable resistencia a la compresión, se fundamenta en la descomposición de la variabilidad total en sus fuentes de variación como consecuencia de las diferencias que

se presentan entre los tratamientos (efectos principales) y que se relacionan con los diferentes factores de estudio. Los *p-value* obtenidos con el ANOVA, determinan el nivel de significancia de cada factor y de sus interacciones. Cuando el *p-value* es menor que 0,05, los factores o sus interacciones tienen un efecto estadísticamente significativo en la respuesta del material a un nivel de significancia del 95%.

Resultados y discusión

Resistencia a la compresión

En la figura 1 se observa que tanto la R_m como el CMK tienen un efecto significativo sobre el comportamiento mecánico de los concretos en estudio. En términos generales se aprecia un incremento en la resistencia a la compresión a mayores tiempos de curado, siendo ello coherente con lo reportado por concretos basados en cementos convencionales. Cabe anotar que todas las mezclas evaluadas exhibieron resistencia a la compresión hasta de 60 MPa a tan solo 7 días de curado, lo que muestra el elevado desarrollo resistente de estos concretos a edades tempranas de curado y permite catalogarlos como concretos de altas prestaciones mecánicas.

En concretos basados en cementantes con un R_m de 3,6 (figura 1-A) se identifica que la sustitución parcial de la GBFS por MK genera un incremento en la resistencia a la compresión. Los valores de resistencia reportados por mezclas dosificadas con un 10% y 20% de MK en el cementante son similares, exhibiendo un aumento en esta propiedad de hasta un 131% con la incorporación de un 20% de MK respecto de concretos basados únicamente en GBFS a 28 días de curado. En estos concretos se obtuvieron resistencias máximas de hasta 51 MPa a 90 días de curado. Así mismo, se aprecia un incremento de hasta un 16% en la resistencia a la compresión a edades avanzadas de curado (180 días) en los concretos elaborados con cementantes binarios que presentan un 20% de MK.

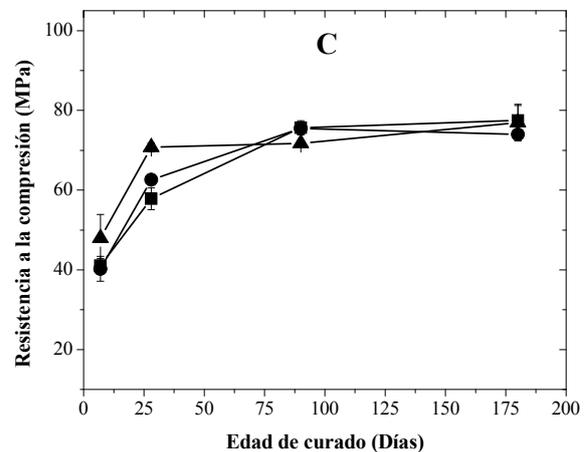
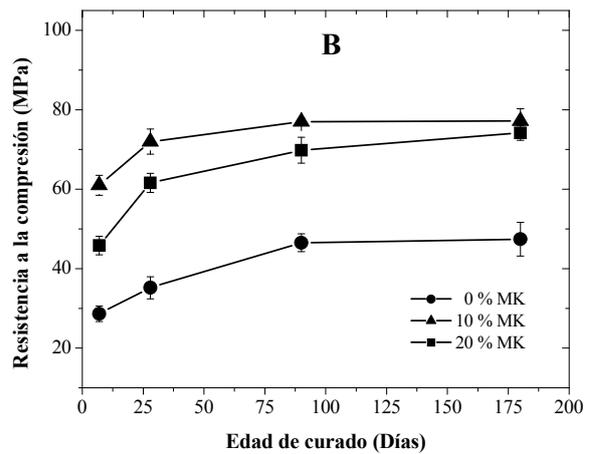
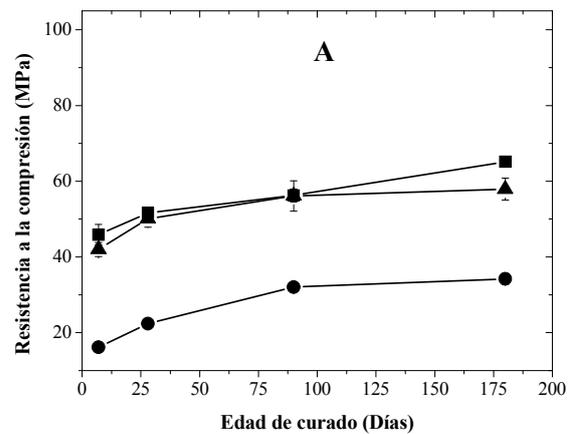


Figura 1 Resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 del sistema cementante. A- 3,6, B- 4,0 y C- 4,4

Al incrementar la R_m en el sistema cementante a un valor de 4,0 (figura 1-B), se observan diferencias significativas en el desarrollo resistente de los concretos en estudio en función de los porcentajes de sustitución de GBFS por MK. Las resistencias a la compresión más elevadas fueron identificadas en concretos basados en sistemas binarios de GBFS/MK, a semejanza de lo apreciado en sistemas elaborados con una R_m de 3,6. Cabe anotar que en estos concretos los valores de resistencia a la compresión más altos fueron reportados para aquellos sistemas que presentaron una relación GBFS/(GBFS+MK) de 0,9 a todas las edades de curado, observándose desarrollo de resistencias de hasta 77 MPa a 90 días de curado siendo ello un 38% superior a lo obtenido en mezclas elaboradas con el mismo porcentaje de incorporación de MK y con R_m de 3,6. Las mezclas con 20% de MK y R_m de 4,0 exhiben un incremento en la resistencia a la compresión de hasta un 75% respecto de concretos basados únicamente en GBFS y una reducción de la resistencia de un 14% comparativamente con concretos con una relación GBFS/(GBFS+MK) de 0,9. A edades avanzadas de curado (180 días), la resistencia a la compresión es comparable a la reportada por los concretos con 90 días, independientemente del contenido de MK en el sistema cementante, donde se aprecian incrementos en esta propiedad de tan solo un 6% en mezclas con 20% de MK, lo cual podría considerarse dentro del error del ensayo.

En las condiciones de mayor R_m (figura 1-C) no se identifica una variación tan significativa en la resistencia a la compresión de los concretos con la incorporación de MK en el sistema, respecto de aquellos elaborados con un R_m de 3,6 y 4,0. Estos materiales reportan resistencias a la compresión de hasta 76 MPa a 90 días de curado, siendo estos los valores más elevados obtenidos en concretos sin adición de MK bajo todas las condiciones en estudio. Las mezclas con una relación GBFS/(GBFS+MK) de 0,9 presentan incrementos en la resistencia a la compresión de hasta un 13% a 28 días de curado respecto de muestras basadas únicamente en GBFS; sin embargo, bajo esta

condición de activación a edades más avanzadas de curado (90 y 180 días), la resistencia a la compresión de todas las mezclas en estudio (con y sin adición de MK) son comparables (~ 80 MPa).

En cementos de activación alcalina basados únicamente en GBFS el desarrollo resistente se asocia principalmente a dos factores: a) la naturaleza de las reacciones de hidratación que tienen lugar en estos materiales y que son gobernadas por fenómenos de disolución y precipitación, los cuales presentan una cinética de reacción mayor que las reacciones de difusión en la hidratación del cemento Pórtland [2, 3] y b) a los productos de reacción formados que se basan fundamentalmente en geles tipo silicato cálcico hidratado (C-S-H) [20]. Por su parte, cuando estos cementos son basados únicamente en MK las propiedades resistentes de los geopolímeros son atribuidas a la formación de una red amorfa o semi-cristalina tridimensional de aluminosilicatos alcalinos (ASA) referenciados como polisialatos [5, 6].

Yip [1] identificó que en sistemas binarios de GBFS/MK la coexistencia de las fases (gel de ASA y gel de C-S-H) es dependiente de la alcalinidad del activador alcalino, de manera que se favorece la formación del gel C-S-H junto con el gel ASA cuando se incorporan bajas concentraciones de NaOH, como lo es el caso de aquellos concretos cuyo R_m fue de 4,4, ya que la solución activante empleada para la elaboración de éstos se caracteriza por presentar los menores contenidos de NaOH de los sistemas en estudio. La formación simultánea del gel C-S-H y el gel de ASA 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 [21]. Por su parte, en condiciones de alta alcalinidad, como lo es el caso de cementantes con un R_m de 3,6, se ha identificado como producto de reacción la red geopolimérica de aluminosilicatos como fase dominante con pequeños precipitados de calcio dispersos dentro del cementante, donde no se identifica la fase del gel de C-S-H [1], al cual se atribuye el desarrollo resistente de materiales cementantes.

Cabe anotar que Ermen et al [22] reportó que concretos de alta resistencia mecánica basados en cemento Pórtland con diferentes adiciones minerales, tales como humo de sílice y ceniza volante, a 28 días de curado y relaciones agua/cementante entre 0,26 y 0,30 exhiben resistencias a la compresión hasta 55 MPa y que para concretos de activación alcalina basados únicamente en GBFS, activados con *waterglass* a 28 días de curado, se han obtenido resistencias similares o superiores a ésta misma edad de curado [23, 24, 25]. Lo anterior permite apreciar que los concretos basados en sistemas binarios de GBFS/MK de activación alcalina, en función de las condiciones de dosificación del cementante, desarrollan una resistencia a la compresión significativa (~70 MPa) y comparable a la reportada en la literatura científica para concretos considerados de muy alto desempeño mecánico.

Análisis de la información derivada de la M.S.R

Con base en el análisis de los resultados a través de la M.S.R, empleando el método de mínimos cuadrados para el modelo cuadrático, se determinó el modelo de la resistencia a la compresión de la variable respuesta: resistencia a la compresión, el

cual presentó estimaciones con valores muy significativos (*valor de p* de 0,0001) y un buen ajuste (R^2 : 98,6%). La ecuación de modelamiento propuesta en este artículo para la predicción de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina a 28 días de curado, en función de los factores y condiciones en estudio, se presenta a continuación:

$$\sigma_c = -1053,41 + 503,29Rm + 1166,43CMK - 56,76(Rm)^2 - 1291,60(CMK)^2 - 212,63Rm * CMK$$

A partir del ANOVA (tabla 5), se observa claramente que la regresión es el componente más relevante para explicar la resistencia a la compresión ($SC_{regresión} = 2335,32$), mientras que la suma de cuadrados de los errores es solo de 32,16. Lo anterior es coherente con los resultados de las pruebas de hipótesis que evalúan las fuentes de variación, donde para un nivel de significancia del 0,55 *la falta de ajuste* no es significativa, lo que sugiere que el modelo empleado es adecuado para el procesamiento de los datos de resistencia a la compresión. Así mismo, se puede identificar que con un *p-value* de 0,000, los efectos lineales (X_1, X_2), los efectos cuadráticos (X_1^2, X_2^2) e interacciones (X_1X_2) son significativos, lo que permite inferir que en la superficie de respuesta hay curvatura.

Tabla 5 Análisis de la varianza para el modelo cuadrático propuesto para la predicción de resistencia a la compresión de concretos alternativos de activación alcalina

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrados medios	F	Valor de p
Regresión	5	2335,32	467,06	101,65	0,000
Lineal	2	872,05	409,58	89,14	0,000
Cuadrático	2	1173,93	586,96	127,74	0,000
Interacción	1	289,34	289,34	62,97	0,000
Residual	7	32,16	4,59		
Error Puro	2	25,32	5,07		
Falta de Ajuste	5	6,85	3,42	0,68	0,550
TOTAL	12	2367,49			

Validación de los supuestos del modelo de segundo orden

A partir de la prueba de hipótesis, donde se examina si los errores siguen una distribución normal, fue posible comprobar que el modelo cuadrático cumplió satisfactoriamente con los supuestos sobre el modelo. En la figura 2 se observa que la línea forma una estimación de la función de la distribución acumulativa para la población de los datos, por lo tanto, los datos siguen la distribución normal. Con respecto a la hipótesis planteada para validar el supuesto de que los errores tienen varianzas común se aplicó la prueba de Bartlett's, con un nivel de significancia de 0,122 para el factor R_m y 0,493 para el factor CMK , obteniéndose que las varianzas son homogéneas, por lo tanto se considera oportuna la aplicación de este modelo para la predicción de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS/MK.

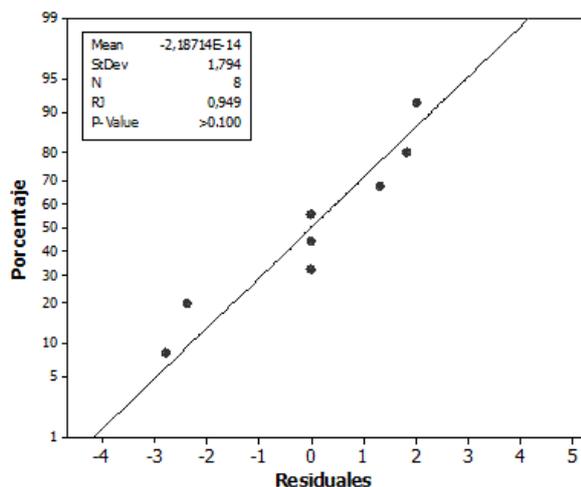


Figura 2 Normalidad de los residuales del modelo cuadrático aplicado a la población de datos de resistencia a la compresión a 28 días de curado de concretos de activación alcalina

Análisis de la superficie de respuesta ajustada

Este método permite ajustar las variables de entrada (en este caso CMK y R_m) para la maxi-

mización de la variable respuesta: resistencia a la compresión de concretos activados alcalinamente basados en sistemas binarios de GBFS/MK. Para realizar la interpretación de la superficie de respuesta se utilizan métodos como la determinación del punto crítico, transformación canónica y la función de utilidad. En este estudio se adoptó la función de conveniencia para buscar soluciones coherentes a la realidad del experimento. En la tabla 6, se presentan las diferentes soluciones locales de optimización de la resistencia, donde la primera solución local corresponde a la misma solución global partiendo de la base que se tiene una sola variable de respuesta.

La conveniencia o predicibilidad (D) está en un rango entre cero (0) y uno (1), donde uno (1) representa el caso ideal; el cero (0) indica que esa respuesta está fuera de los límites aceptables. Los valores de optimización de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina se presentan en la figura 3. Cabe anotar que los contornos de resistencia para estos materiales (figura 3) son una herramienta valiosa para el diseño y potencial producción concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS/MK, en función de los requerimientos mecánicos de la aplicación para la cual son elaborados.

A partir de la optimización personal (figura 4), se observa que cuando el R_m es 4,2460 y el CMK es 0,1, es posible aumentar la predicción de la resistencia a la compresión a 73,67 MPa, respecto de la predicción optimizada para las soluciones locales. Por otra parte, se identifica que al reducir la R_m del sistema cementante la resistencia tiende a tomar valores menores, siendo esto dependiente del contenido de MK , de tal manera que en sistemas basados únicamente en GBFS ($CMK=0$), para un mismo R_m la resistencia a la compresión se puede reducir hasta en un 16%, con una disminución de la conveniencia del modelo de un 22%.

Tabla 6 Optimización de la resistencia a la compresión con base en la función de utilidad de la M.S.R

Condiciones de la resistencia a la compresión	Soluciones locales	Predicción de la resistencia a la compresión
Valor objetivo*: 30 MPa Valor Máximo: 70 MPa	CMK del 10% y un Rm =4,0	70,24 MPa - D=1
	CMK del 4,5% y un Rm =4,0	69,99 MPa - D=0,999
	CMK del 14,5% y un Rm =3,9	38,90 MPa - D=0,97

*Determinado a partir de los valores mínimos de resistencia a la compresión

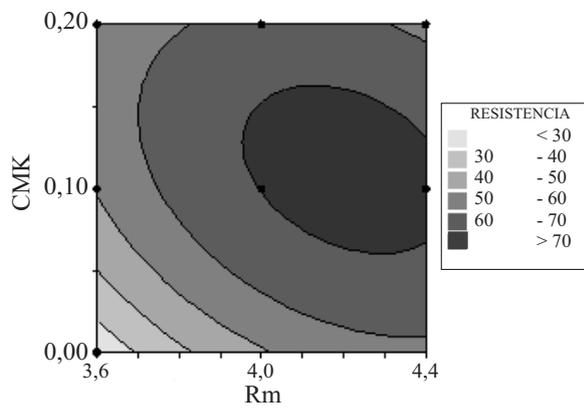


Figura 3 Contornos para la predicción de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina en función de la Rm y el CMK en el sistema cementante

Conclusiones

Los concretos binarios de activación alcalina con relaciones GBFS/(GBFS+MK) iguales o superiores a 0,9 presentan resistencias a la compresión en un rango entre 40 MPa y 60 MPa a 7 días de curado, independientemente de la Rm del sistema cementante, siendo estos valores de resistencia comparables a aquellos obtenidos en concretos convencionales de cemento Portland que presentan incorporación de aditivos y adiciones minerales a edades superiores de curado (28 días). Lo anterior revela el enorme potencial de estos nuevos concretos para su aplicación como materiales de construcción con muy altos desempeños mecánicos a edades tempranas de curado.

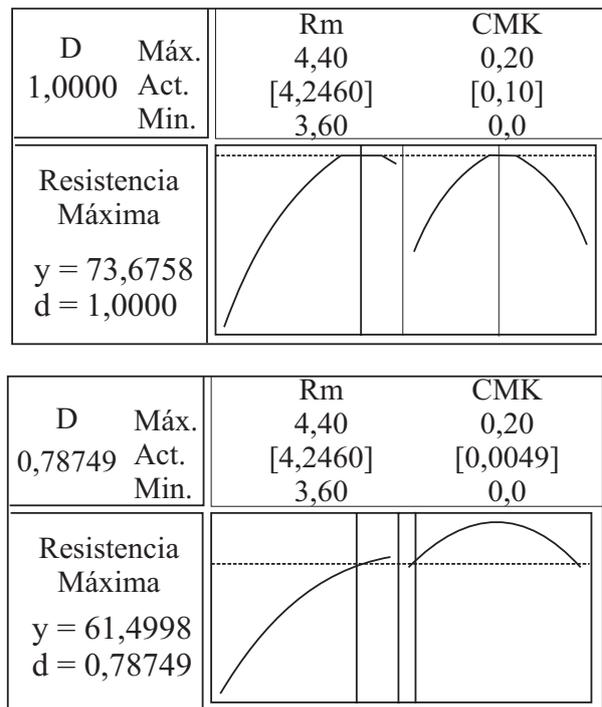


Figura 4 Predicción de optimización personalizada de la resistencia a la compresión de concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS/MK

Se aprecia en los concretos de referencia basados únicamente en GBFS un incremento en la resistencia a la compresión con el aumento de la relación Rm, lo cual permite intuir que la reducción de la alcalinidad de la solución activante provee un medio más estable para los productos de reacción que se forman tras la activación de este subproducto. Caso contrario a lo observado en

sistemas binarios GBFS/MK donde el incremento de la alcalinidad, asociado a mayores valores de R_m , favorece el desarrollo resistente conforme se incrementan los contenidos de MK en el sistema cementante como consecuencia de la formación de redes de tipo aluminosilicato altamente estables bajo estas condiciones de activación.

Las resistencias a la compresión más elevadas (28 días) son reportadas por los concretos en estudio al incorporar en 10% de MK, independientemente del R_m del sistema cementante, siendo ello coherente con la predicción de optimización determinada a partir del modelo planteado aplicando la M.S.R, lo que confirma la efectividad de la aplicación de este tipo de metodologías para el pronóstico del comportamiento mecánico concretos alternativos.

En términos generales, en todos los concretos de activación alcalina basados en sistemas binarios de GBFS/MK se identifica un efecto significativo del contenido de MK y las condiciones de activación (en función de las relaciones molares del sistema) en el desarrollo resistente. Lo anterior es coherente con la expresión matemática planteada en este artículo para la predicción de la resistencia a la compresión de estos concretos. A partir de ello es posible identificar las condiciones de dosificación más oportunas para su producción en función de las propiedades mecánicas que se requieran en el momento de su aplicación. Cabe anotar que esto es aplicable únicamente para los concretos que son elaborados bajo las mismas condiciones que se plantean en el presente estudio.

Agradecimientos

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

Referencias

1. C. K. Yip, G. C. Lukey, J.S.J. Van Deventer. “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrated at the early stage of alkaline activation”. *Cem Concr Res.* Vol. 35. 2005. pp. 1688-1697.
2. F. Puertas. “Cementos de escoria activados alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro”. *Mater Const.* Vol. 45. 1995. pp. 53-64.
3. S. D. Wang, K. L. Scrivener. “Hydration products of alkali activated slag cement”. *Cem Concr Res.* Vol. 25. 1995. pp. 561-571.
4. D. Roy. “Alkali-activated cements opportunities and challenges”. *Cem. Concr. Res.* Vol. 29. 1999. pp. 249-254.
5. J. Davidovits. “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”. *J. Therm. Anal.* Vol. 37. 1991. pp. 1633-1656.
6. J. Davidovits. “Properties of Geopolymer Cement”. *Proc 1st Inter Conf on Alkali Cem and Concr, Scientific Research Institute on Binders and Materials.* Kiev State Technical University. Kiev (Ukraine). 1994. pp. 131-149.
7. W. J. McCarter, T. M. Chrisp, G. Starrs. “The early hydration of alkali-activated slag: development in monitoring techniques”. *Cem. Concr. Comp.* Vol. 21. 1999. pp. 277-283.
8. A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. “Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements”. *Adv. Cem. Res.* Vol. 15. 2003. pp. 129-136.
9. A. Buchwald, M. Schulz. “Alkali – activated binders by use of industrial by-products”. *Cem. Concr. Res.* Vol. 35. 2005. pp. 968-973.
10. W. K. W. Lee. *Solid-Gel Interactions in Geopolymers.* Doctoral Thesis. Melbourne (Australia): Department of Chemical and Biomolecular Engineering. The University of Melbourne. 2002. pp. 4-37.
11. D. Hardjito, V. Rangan. “Development and properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete”. *Research Report GCI.* Perth, Australia. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. 2005. pp. 1-10.
12. A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. “Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature”. *Adv. Cem. Res.* Vol. 13. 2001. pp. 115-121.
13. A. Fernandez-Jiménez, M. Monzo, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. “Alkaline activation of metakaoline-fly ash

- mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements”. *Microp. Mesop. Mat.* Vol. 108. 2007. pp.41-49
14. F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, T. Vazquez. “Alkali-activated fly ash/slag cement: strength behavior and hydration products”. *Cem Concr Res.* Vol 30. 2000. pp. 1625- 1632.
 15. F. Puertas, A. Fernández-Jiménez. “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag paste”. *Cem. Concr. Comp.* Vol. 25. 2003. pp. 287–292.
 16. F. Q. Zhao, W. Ni, H. J. Wang, H. J. Liu. “Activated fly ash/slag blended cement”. *Conserv. Recyc.* Vol. 52. 2007. pp. 303–313
 17. Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, C. Lin. “Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer”. *J. Hazard. Mat.* 2007. pp. 143.
 18. T. W. Cheng, J. P. Chiu. “Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag”. *Miner. Eng.* Vol. 16. 2003. pp. 205-210.
 19. I. Méndez. *Metodología de Superficie de Respuesta.* Instituto de Investigaciones en matemáticas Aplicadas y en Sistemas. UNAM. México D.F. 1980. pp. 5-30.
 20. C. Shi. “Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes”. *Proceedings del 10th Intern. Cong Chem Cem (Goteborg).* Trondlheim. Noruega. Vol.3-3ii099. 1997. pp. 1-8.
 21. A. Buchwald, H. Hilbig, Ch. Kaps. “Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence of their composition”. *J. Mat. Sci.* Vol. 42. 2007. pp. 3024-3032.
 22. T. K. Erdem, Ö. Kirca. “Use of binary and ternary blends in high strength concrete”. *Const. Build. Mat.* Vol. 22. 2008. pp. 1477-1483.
 23. F. G. Collins, J.G. Sanjayan. “Workability and mechanical properties of alkali-activated slag concrete”. *Cem. Concr. Res.* Vol. 29. 1999. pp. 455-458.
 14. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y-B. Cheng. “Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete”. *Cem. Concr. Res.* Vol. 30. 2000. pp. 1367-1374.
 25. E. Rodríguez, S. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas. “Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente”. *Mater. Const.* Vol. 58. 2008. pp. 53-67.