

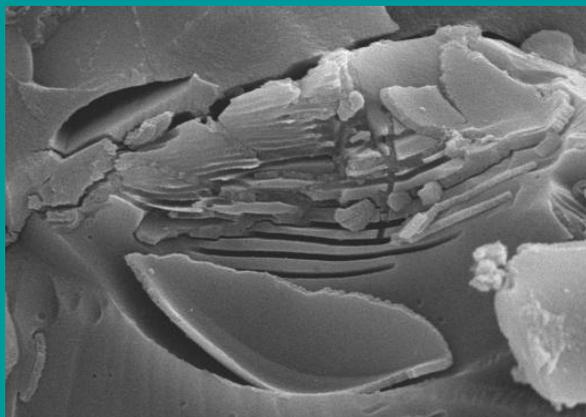


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

*Caracterización y determinación
de las propiedades cementantes
de escorias de fundición de
cobre del siglo XIX de la Región
de Atacama, Chile para su uso
en construcción*

Tesis Doctoral

Amin Nazer Varela



Departamento de Ingeniería
de la Construcción y de
Proyectos de Ingeniería Civil

Directores:

Dr. José Monzó Balbuena
Dr. Jordi Payá Bernabeu

Valencia, Mayo 2016



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de
Ingeniería Civil

Tesis Doctoral

*Caracterización y determinación de las propiedades
cementantes de escorias de cobre del siglo XIX de la Región
de Atacama, Chile para su uso en construcción*

Presentada por: D. Amin Nazer Varela

Para la obtención del
Grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia

Dirigida por:

Dr. José Monzó Balbuena
Dr. Jordi Payá Bernabeu

Valencia, Mayo de 2016

Dedicatoria

A mis padres Salvador y Nancy

A mi “pequeña” hija Karin

Agradecimientos

Deseo dar mi especial agradecimiento a las personas que gestionan el Proyecto Erasmus Mundus Acción 2, por otorgarme una beca doctoral y darme la oportunidad de poder cumplir con un anhelo, con un nuevo desafío personal en la Universitat Politècnica de València.

Asimismo, mis agradecimientos a las autoridades y colegas de la Universidad de Atacama en Chile, por brindarme su amistad y confianza en el desarrollo de este proyecto académico.

Agradecer muy especialmente a mis directores: a José Monzó Balbuena, por su orientación científica-académica y sus permanentes palabras de aliento, y a Jordi Payá Bernabeu por su guía en el conocimiento que me ha posibilitado aprender tantas cosas nuevas en el ámbito de los materiales.

También a Lourdes Soriano y Victoria Borrachero por su cordialidad, dedicación y apoyo en las que en su momento me parecían interminables jornadas de laboratorio. A Noelia Bouzón, gracias por la permanente colaboración. Agradezco a Ana Mellado por su amable ayuda en aspectos medioambientales y a Mercedes Bonilla por esas cordiales pláticas y palabras de estímulo. A Lucía Reig por su inapreciable hospitalidad.

También deseo expresar mis agradecimientos a Ángel, Nuria y Patricia por la colaboración prestada en los ensayos por ICP.

A Edelmira Gálvez por su gestión en el envío de algunas muestras. A las empresas Atlantic Copper, Altonorte y Codelco División Salvador por las muestras cedidas para nuestro estudio.

Agradecimientos a mis compañeras y compañeros por apoyarme en las experiencias de laboratorio: Yasna, Clara, Alba, Edwin, Vicente, Mauro y Melges.

Gracias por la amistad y por las actividades que compartimos junto a Edwin, Eva, Pablo y Juan, que me hicieron sentir que no estaba tan lejos de casa.

Resumen

En el siglo XIX, en la Región de Atacama, Chile, se establecieron decenas de fundiciones cercanas a los yacimientos mineros. Estas fundiciones generaron escorias de cobre, las cuales han permanecido en los vertederos como depósitos abandonados por al menos 100 años, sin que exista hasta ahora, un uso de éstas en el área de la construcción. La literatura científica reporta pocos estudios sobre el uso de escorias de cobre de vertederos antiguos como un material cementante. Este plan de investigación, consistió en estudiar las propiedades cementantes de las escorias de cobre y proponer a la industria de la construcción chilena la posibilidad de su uso como un material alternativo.

Se estudiaron 7 diferentes escorias de cobre, 4 de ellas del siglo XIX procedentes de vertederos abandonados en la Región de Atacama y, con el propósito de establecer comparaciones, otras 3 escorias de cobre de fundiciones actuales. Se fabricaron pastas de cal hidratada y cemento, morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria, y morteros con escoria activada alcalinamente. Diferentes técnicas de ensayo se utilizaron en la caracterización y determinación de la reactividad puzolánica de las escorias de cobre: FRX, DRX, ATG, ADL, FTIR, FESEM, PIM, reactividad en suspensiones acuosas por el método conductimétrico y aspectos medioambientales utilizando el ensayo de disponibilidad basado en la norma NEN 7371. Los resultados indican que todas las escorias de cobre poseen reactividad puzolánica en diversos grados y pueden ser utilizadas como materiales alternativos en mezclas de cemento Pórtland y en cementos de activación alcalina. En la resistencia a la compresión en morteros con sustituciones de cemento Pórtland por un 25% de escoria de cobre, se obtuvo como promedio una resistencia a compresión de 58 MPa a los 28 días de curado. En morteros de escoria activada alcalinamente, los mejores resultados se consiguieron a temperaturas de curado de 65°C a la edad de 7 días, alcanzando resistencias a compresión en el intervalo de 44-63 MPa. Los resultados obtenidos sugieren que las escorias del siglo XIX poseen propiedades cementantes para ser utilizadas como un nuevo material en la construcción civil.

Resum

Al segle XIX, a la Regió d'Atacama, Xile, es van establir desenes de foneries properes als jaciments miners. En aquestes foneries es van generar escòries de coure, les quals han romàs en els abocadors com dipòsits abandonats per almenys 100 anys, sense haver-hi tingut cap ús al dia d'avui, dins l'àrea de la construcció. La literatura científica reporta pocs estudis sobre l'ús d'escòries de coure d'abocadors antics com un material cimentant. Aquesta investigació du a terme un pla que va consistir a estudiar les propietats cimentants de les escòries de coure i proposar a la indústria de la construcció xilena la possibilitat del seu ús com un material alternatiu.

S'han estudiat set diferents escòries de coure, 4 d'elles del segle XIX procedents d'abocadors abandonats a la Regió d'Atacama, i, amb el propòsit d'establir comparacions, 3 escòries de coure de foneries actuals. Es van fabricar pastes amb calç hidratada i ciment portland, morters de ciment Pòrtland amb substitució parcial per escòria, i morters d'escòria activada alcalinament. Amb la finalitat de caracteritzar i determinar la reactivitat putzolànica de les escòries de coure es va emprar una combinació de diferents tècniques d'assaig: FRX, DRX, ATG, ADL, FTIR, FESEM, PIM, reactivitat en suspensions aquoses pel mètode conductimètric i aspectes mediambientals utilitzant l'assaig de disponibilitat basat en la norma NEN 7371.

Els resultats indiquen que totes les escòries de coure posseeixen reactivitat putzolànica en diversos graus i que poden ser utilitzades en ciments portland i en ciments d'activació alcalina. Quant a la resistència a compressió als morters amb substitucions de ciment Pòrtland per un 25% d'escòria de coure, es va obtenir com a mitjana 58 MPa als 28 dies de guarit. Respecte als morters d'escòria activada alcalinament, els millors resultats es van aconseguir a temperatures de guarit de 65°C i a la edat de 7 dies, aconseguint resistències a compressió entre els 44 i 63 MPa. Els resultats obtinguts suggereixen que les escòries del segle XIX posseeixen propietats cimentants per a ser utilitzades com un nou material en la construcció civil.

Abstract

In the nineteenth century, in the Atacama Region, Chile, dozens of nearby smelters to mining sites were established. The copper slags generated have remained in landfills abandoned for at least 100 years without any use of these so far in the area of construction. The scientific literature reports few studies about on the use of copper slag of old landfills as a cementitious material. In this research plan the cementitious properties of the copper slag were studied and the possibility of its use as an alternative material to the Chilean construction industry is proposed.

Seven different copper slags were studied, 4 of them coming from the abandoned dumps in Atacama region in the nineteenth century and, for comparison, 3 other current smelting copper slags. Pastes Hydrated lime and cement pastes containing copper slags, mortars with replacement of Portland cement by slags, and alkali activated copper slag mortars were made. Different techniques for copper slag characterization and reactivity were used: XRF, XRD, TGA, LDA, FTIR, FESEM, PIM, reactivity in aqueous suspensions by the conductimetric method and environmental aspects of availability were based on NEN 7371 standard. The results indicated that all the copper slags have pozzolanic reactivity with different reactivity degrees and they can be used as alternative material for Portland cement based binder and for alkali activated cement. In the compressive strength in mortars with Portland cement substitutions by 25% of copper slag an average compressive strength of 58 MPa at 28 days curing time was obtained. In alkali activated slag mortars the best results were achieved at curing temperature of 65°C and 7 days curing time with compressive strength in the range 44-63 MPa. The obtained results suggest that nineteenth century copper slags have cementitious properties to be utilized as a new material in civil construction.

Convenciones

EC	Escoria de cobre
CP	Cemento Pórtland
CH	Hidróxido de calcio
EC-PN	Escoria de cobre Playa Negra
EC-PQ	Escoria de cobre Púquios
EC-CA	Escoria de cobre Canto de Agua
EC-NT	Escoria de cobre Nantoco
EC-SV	Escoria de cobre Salvador
EC-AN	Escoria de cobre Altonorte
EC-HV	Escoria de cobre Huelva
ECAA	Pasta de escoria de cobre activada alcalinamente
CP0	100% cemento Pórtland, control
PN25	mezcla con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre
PNAA	Escoria de cobre Playa Negra activada alcalinamente
PNAA-20	Escoria de cobre Playa Negra activada alcalinamente y curada a 20°C
PNAA-65	Escoria de cobre Playa Negra activada alcalinamente y curada a 65°C
AA EC-PQ	Escoria de cobre Púquios activada alcalinamente
Lc	Pérdida de conductividad eléctrica
30% EC-PN	Pasta con 30% de escoria de cobre Playa Negra
50% EC-PN	Pasta con 50% de escoria de cobre Playa Negra
IAR	Índice de actividad resistente, en %
SG	Ganancia de resistencia, en %

Índice de contenido

Dedicatoria.....	VII
Agradecimientos.....	IX
Resumen.....	XI
Resum.....	XIII
Abstract.....	XV
Convenciones.....	XVII
Capítulo I.....	1
1 Introducción.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Hipótesis.....	4
Capítulo II.....	5
2 Estado del arte.....	5
2.1 Escorias de cobre.....	5
2.2 Procesos de fundición del cobre.....	7
2.2.1 Proceso de fundición actual.....	7
2.2.2 Proceso de fundición de cobre en el siglo XIX.....	10
2.3 Escoriales abandonados y su efecto en el medio ambiente.....	15
2.4 Usos de la escoria de cobre en la construcción.....	23
2.5 Caracterización de las escorias de cobre.....	26
2.5.1 Composición mineralógica.....	27
2.5.2 Características físicas y mecánicas de las escorias de cobre.....	28
2.5.3 Características químicas de las escorias de cobre.....	29
2.6 Escorias de cobre en pastas de cal y pastas de cemento Pórtland.....	33
2.7 Morteros de cemento Pórtland con escoria de cobre.....	36
2.8 Morteros y pastas con escoria de cobre activada alcalinamente.....	39
Conclusiones del Capítulo Estado del arte.....	42
Capítulo III.....	45
3 Objetivos.....	45
3.1 Objetivo General.....	45
3.2 Objetivos específicos.....	45
3.3 Estructura de la tesis.....	45
Capítulo IV.....	47
4 Procedimiento Experimental.....	47
4.1 Materiales.....	47
4.1.1 Escorias de cobre (EC).....	47
4.1.2 Cemento.....	49
4.1.3 Hidróxido de calcio.....	49
4.1.4 Hidróxido de sodio.....	49
4.1.5 Silicato de sodio.....	49
4.1.6 Áridos.....	49
4.1.7 Agua.....	50
4.1.8 Otros reactivos químicos.....	50

4.1.9	Papel de filtro.....	50
4.2	Equipos y procedimientos.....	51
4.2.1	Toma de muestras in situ.....	51
4.2.2	Molienda de la EC.....	51
4.2.3	Densidad Real.....	52
4.2.4	Residuo insoluble.....	53
4.2.5	Pérdida al fuego.....	53
4.2.6	Granulometría por difracción láser.....	53
4.2.7	Fluorescencia de rayos X.....	53
4.2.8	Difracción de rayos X.....	54
4.2.9	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier.....	54
4.2.10	Análisis termogravimétrico.....	54
4.2.11	Microscopía electrónica de barrido.....	55
4.2.12	Porosimetría por intrusión de mercurio.....	57
4.2.13	Conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas.....	58
4.2.14	Pastas de cal.....	58
4.2.15	Pastas de cemento Pórtland.....	59
4.2.16	Pastas de EC activadas alcalinamente (AA EC).....	59
4.2.17	Morteros de cemento Pórtland.....	60
4.2.18	Morteros con EC activadas alcalinamente.....	62
4.2.19	Lixiviados.....	63
Capítulo V	69
5	Resultados y discusión.....	69
5.1	Caracterización de las escorias de cobre.....	69
5.1.1	Caracterización química.....	69
5.1.2	Caracterización física.....	71
5.1.2.1	Densidad real, pérdida al fuego y residuo insoluble.....	71
5.1.2.2	Granulometría y morfología de las escorias de cobre.....	72
5.1.2.3	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.....	74
5.1.2.4	Análisis termogravimétrico.....	78
5.1.3	Caracterización mineralógica.....	81
Conclusiones sobre la caracterización de las escorias de cobre.....		84
5.2	Reactividad puzolánica de las escorias de cobre.....	86
5.2.1	Reactividad de escorias de cobre en suspensiones acuosas.....	86
5.2.1.1	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN.....	87
5.2.1.2	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PQ.....	93
5.2.1.3	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-CA.....	95
5.2.1.4	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-NT.....	96
5.2.1.5	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-SV.....	98
5.2.1.6	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-AN.....	99
5.2.1.7	pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-HV.....	100
Conclusiones sobre la reactividad de las escorias de cobre en suspensiones acuosas.....		104
5.2.2	Actividad puzolánica en pastas de cal/escorias de cobre (CH/EC).....	106
5.2.2.1	Pastas de cal/escoria de cobre Playa Negra (PN).....	107
5.2.2.2	Pastas de cal/escoria de cobre Púquios (PQ).....	112
5.2.2.3	Pastas de cal/escoria de cobre Huelva (HV).....	116

Conclusiones sobre la actividad puzolánica en pastas de CH/EC.....	120
5.2.3 Reactividad de escorias de cobre en pastas de cemento Pórtland.....	122
5.2.3.1 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Playa Negra.....	123
5.2.3.1.1 Porosimetría por intrusión de mercurio en morteros de control y CP/EC-PN.....	127
5.2.3.2 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Púquios.....	129
5.2.3.3 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Huelva.....	134
Conclusiones sobre la actividad puzolánica en pastas de CP/EC.....	139
5.2.4 Reactividad en pastas de escorias de cobre activadas alcalinamente.....	139
5.2.4.1 Pastas de EC-PN activadas alcalinamente.....	139
5.2.4.2 Pastas de EC-PQ activadas alcalinamente.....	143
5.2.4.3 Pastas de EC-HV activadas alcalinamente.....	146
Conclusiones sobre la reactividad de las escorias de cobre activadas alcalinamente.....	149
5.2.5 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre.....	150
5.2.5.1 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Playa Negra.....	152
5.2.5.2 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Púquios.....	154
5.2.5.3 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Canto del Agua.....	156
5.2.5.4 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Nantoco.....	159
5.2.5.5 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Salvador.....	162
Tabla 5.26: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-SV.....	163
5.2.5.6 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Altonorte.....	164
5.2.5.7 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Huelva.....	167
5.2.5.8 Algunas consideraciones respecto al parámetro Ganancia de Resistencia.....	169
5.2.5.9 Resistencias mecánicas de morteros con diferentes sustituciones de CP por EC-HV. Influencia de la relaciones w/binder y árido/binder.....	171
Conclusiones sobre la resistencia a compresión en morteros de cemento.....	174
5.2.6 Resistencia a compresión de morteros de escoria de cobre activada alcalinamente (AA).....	175
5.2.6.1 Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN.....	176
5.2.6.2 Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ.....	178
5.2.6.3 Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA.....	180

5.2.6.4	Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT.....	182
5.2.6.5	Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV.....	184
5.2.6.6	Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN.....	185
5.2.6.7	Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV.....	187
5.2.6.8	Resumen de los valores de resistencias mecánicas para las escorias de cobre activada alcalinamente.....	189
	Conclusiones sobre resistencia a compresión de EC activadas alcalinamente	193
5.3	Aspectos medioambientales.....	194
5.3.1	Análisis químico del material de partida.....	194
5.3.2	Ensayo de disponibilidad y capacidad de neutralización ácida de pastas de CP/EC y EC activadas alcalinamente.....	197
5.3.2.1	Disponibilidad en pastas CP/EC.....	198
5.3.2.2	Disponibilidad en pastas ECAA.....	200
5.3.2.3	Capacidad de neutralización ácida de pastas CP/EC y pastas ECAA.....	202
	Conclusiones sobre aspectos medioambientales.....	205
Capítulo VI.....		207
6 Conclusiones generales.....		207
6.1	Caracterización de las escorias de cobre.....	207
6.2	Reactividad puzolánica de escorias de cobre en suspensiones acuosas	207
6.3	Actividad puzolánica en pastas de CH/EC.....	207
6.4	Actividad puzolánica en pastas de cementos.....	208
6.5	Reactividad de pastas con escorias activadas alcalinamente.....	208
6.6	Resistencia a la compresión de morteros de cemento.....	208
6.7	Resistencia a la compresión de morteros con escorias de cobre activadas alcalinamente.....	209
6.8	Aspectos medioambientales.....	210
6.9	Conclusión general.....	211
Capítulo VII.....		213
7 Líneas futuras de investigación.....		213
Capítulo VIII.....		215
8 Referencias.....		215

Índice de figuras

Figura 1.1: Producción de cemento y escorias de cobre en Chile periodo 2010-13....	3
Figura 2.1: Vertido y enfriamiento al aire de escoria de cobre de una fundición actual. [Foto: Carlos Danyau].....	6
Figura 2.2: Proceso simplificado de la producción de cobre en la actualidad.....	9
Figura 2.3: Obtención de ánodos. a) horno refinación y b) moldeo de ánodos.....	9
Figura 2.4: Chimeneas de fundición de cobre del siglo XIX. Labrar, Atacama, Chile.	10
Figura 2.5: Barra de cobre fundida a principios del siglo XIX.....	11
Figura 2.6: Procedimientos metalúrgicos del cobre usados en Chile en el S. XIX. a) antiguo, y b) reformado.....	12
Figura 2.7: Vertederos de residuos mineros: relaves hidrometalúrgicos y escorias de fundición de cobre. Canto del Agua, Atacama, Chile.....	13
Figura 2.8: Antiguos vertederos de escorias de cobre, Atacama- Chile.....	14
Figura 2.9: Moldeo de escorias de cobre usadas en algunas fundiciones chilenas. a) forma semi-ovoide, b) prismática, c) cónica y d) prismática plana.....	14
Figura 2.10: Jerarquía de los residuos y su relación con costes e impacto medioambiental.....	16
Figura 2.11: Efectos del vertido y abandono de escorias de cobre.....	17
Figura 2.12: Uso de escorias antiguas como árido en hormigones. a) y b). En pavimento: c) bloques de EC unidos por arena y d) bloques de EC con ladrillos refractarios.....	25
Figura 2.13: Uso de escorias antiguas como mampuesto. a) Muro en la localidad de Chañaral, b) muro de contención en Carrizal Bajo, c) estanque de agua en Playa Negra, y d) estanque en Canto del Agua.....	26
Figura 4.1: Muestra original escoria de cobre: a) Púquios, b) Huelva.....	48
Figura 4.2: Vistas de vertederos y calicatas practicadas para la toma de muestras de escorias de cobre antiguas.....	52
Figura 4.3: Equipo ICP utilizado en la determinación de concentraciones de metales pesados en EC y pastas.....	68
Figura 5.1: Óxidos mayoritarios contenidos en las EC y CP.....	71
Figura 5.2: Curvas de distribución de tamaño de partículas. a) CP, b) EC antiguas, c)	

EC modernas.....	73
Figura 5.3: Micrografías FESEM a 1000X de las escorias molidas: a) EC-PN, b) EC-PQ, c) EC-CA, d) EC-NT, e) EC-SV, f) EC-AN y g) EC-HV.....	74
Figura 5.4: Espectros FTIR de las escorias de cobre molidas.....	75
Figura 5.5: TG y DTG escorias de cobre antiguas.....	79
Figura 5.6: TG y DTG de escorias de cobre modernas.....	80
Figura 5.7: Difractogramas de DRX de escorias de cobre antiguas.....	82
Figura 5.8: Difractogramas de DRX de las escorias de cobre modernas.....	83
Figura 5.9: Medidas de conductividad eléctrica de suspensiones 0/10 a 60°C.....	86
Figura 5.10: Medidas de conductividad eléctrica (σ) y pH de la suspensión CH/EC-PN=0/10 a 40, 50 y 60°C.....	88
Figura 5.11: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 40°C	88
Figura 5.12: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 50°C	89
Figura 5.13: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 60°C.....	89
Figura 5.14: DTG suspensiones CH/EC-PN a 60°C.....	90
Figura 5.15: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 40°C.	92
Figura 5.16: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 50°C	92
Figura 5.17: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 60°C.	93
Figura 5.18: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PQ a 60°C	94
Figura 5.19: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PQ a 60°C.	94
Figura 5.20: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-CA a 60°C.....	95
Figura 5.21: Pérdida de conductividad eléctrica suspensiones CH/EC-CA a 60°C... ..	96
Figura 5.22: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-NT a 60°C.....	97
Figura 5.23: Pérdida de conductividad eléctrica suspensiones CH/EC-NT a 60°C... ..	97
Figura 5.24: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-SV.....	98
Figura 5.25: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-SV.....	98

Figura 5.26: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-AN.....	99
Figura 5.27: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-AN.....	99
Figura 5.28: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-HV a 40 y 60°C.....	100
Figura 5.29: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-HV a 40 y 60°C.....	101
Figura 5.30: Curvas de regresión de Lc para CH/EC=1/9 a 60°C.....	102
Figura 5.31: Resultados de insaturación de suspensiones CH/EC=1/9 a 60°C.....	104
Figura 5.32: DTG de pastas CH/EC-PN curadas a 20 y 40°C.....	107
Figura 5.33: Espectros FTIR de pastas CH/EC-PN.....	110
Figura 5.34: Micrografías de EC-PN original y pastas CH/EC-PN curadas a 28 y 90 días a 20°C y 40°C.....	111
Figura 5.35: DTG de pastas CH/EC-PQ curadas a 40°C y 20°C.....	112
Figura 5.36: Espectros FTIR de pastas CH/EC-PQ.....	114
Figura 5.37: Micrografías de EC-PQ original y de pastas CH/EC-PQ curadas a 90 días a 20°C y 40°C.....	115
Figura 5.38: DTG de pastas CH/EC-HV curadas a 20°C y 40°C.....	116
Figura 5.39: FTIR pastas de CH/EC-HV curadas a 20°C y 40°C.....	118
Figura 5.40: Micrografías de EC-HV original y pastas CH/EC-HV curadas a 28 días a 20 y 40°C.....	119
Figura 5.41: Micrografías de pastas CH/EC-HV curadas a 90 días y 20°C.....	120
Figura 5.42: Fijación de cal en pastas CH/EC.....	121
Figura 5.43: DTG pastas CP/EC-PN.....	124
Figura 5.44: Espectros FTIR pastas CP/EC-PN. a) 30%EC-PN, b) 50% EC-PN y c) comparación de pastas 30 y 50% EC-PN a 90 días.....	126
Figura 5.45: Micrografías de EC-PN original y de pastas CP/EC-PN.....	127
Figura 5.46: Curvas de intrusión de mercurio en muestras de mortero control y CP25.....	128
Figura 5.47: DTG pastas CP/EC-PQ.....	129
Figura 5.48: Espectros FTIR EC-PQ original y de pastas CP/EC-PQ.....	133
Figura 5.49: Micrografías de EC-PQ original y de pastas CP/EC-PQ.....	134

Figura 5.50: DTG Pastas CP/EC-HV.....	135
Figura 5.51: FTIR pasta de CP/EC-HV a 28 días de curado.....	137
Figura 5.52: Micrográficas FESEM pastas CP/EC-HV.....	138
Figura 5.53: Curvas DTG de pastas con EC-PN activada alcalinamente.....	140
Figura 5.54: Espectros FTIR pastas de EC-PN activadas alcalinamente.....	141
Figura 5.55: Micrográficas de EC-PN original y de pastas con EC-PN activadas alcalinamente.....	142
Figura 5.56: Curvas DTG de pastas con EC-PQ activada alcalinamente.....	143
Figura 5.57: Espectros FTIR pastas de EC-PQ activadas alcalinamente.....	144
Figura 5.58: Micrográficas SEM de EC-PQ original y de pastas con EC-PQ activadas alcalinamente.....	145
Figura 5.59: Curvas DTG de pastas con EC-HV activada alcalinamente.....	147
Figura 5.60: Espectros FTIR pastas de EC-HV activadas alcalinamente.....	148
Figura 5.61: Micrográficas FESEM de pastas con EC-HV activadas alcalinamente.	149
Figura 5.62: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-PN.	154
Figura 5.63: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-PQ	156
Figura 5.64: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-CA	159
Figura 5.65: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-NT.	161
Figura 5.66: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-SV.	164
Figura 5.67: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-AN.	166
Figura 5.68: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-HV.	169
Figura 5.69: Valores de ganancia de resistencia (SG) en morteros CP/EC.....	171
Figura 5.70: Curva de fluidez de morteros CP/EC-HV.....	173
Figura 5.71: Resistencias a compresión de morteros AA EC-PN curados a 20 y 65°C.	177

Figura 5.72: Resistencias a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 20 y 65°C.	180
Figura 5.73: Resistencias a compresión de morteros AA EC-CA curados a 20 y 65°C.	182
Figura 5.74: Resistencias a compresión de morteros AA EC-NT curados a 20 y 65°C.	183
Figura 5.75: Resistencias a compresión de morteros AA EC-SV con 5% de hidróxido cálcico curados a 20 y 65°C.....	185
Figura 5.76: Resistencias a compresión de morteros AA EC-AN curados a 20 y 65°C.	187
Figura 5.77: Resistencias a compresión de morteros AA EC-HV curados a 20 y 65°C.	189
Figura 5.78: Resistencias a compresión de EC activadas alcalinamente a 20°C....	190
Figura 5.79: Resistencias a compresión de EC activadas alcalinamente a 65°C....	191
Figura 5.80: Correlación entre el contenido de CaO y la resistencia a compresión de morteros con EC antiguas activadas alcalinamente curadas a 20°C.....	192
Figura 5.81: Correlación entre el contenido de CaO y la resistencia a compresión de morteros con EC antiguas activadas alcalinamente curadas a 65°C.....	192
Figura 5.82: Ataque ácido del material de partida en ciclos de ebullición en el baño de arena, previo a la determinación de metales.....	195
Figura 5.83: Disponibilidades de Cu y Zn de pastas CP/EC.....	199
Figura 5.84: Capacidad de neutralización ácida (ANC) de pastas CP/EC.....	203
Figura 5.85: Capacidad de neutralización ácida (ANC) de pastas con ECAA a 20°C y 65°C.....	203
Figura 5.86: Comparativa de ANC v/s tiempo entre las pastas control, PNAA-20 y PNAA-65 a pH7.....	204

Índice de Tablas

Tabla 2.1: Propiedades físicas y mecánicas de las escorias de cobre [73].....	28
Tabla 2.2: Elementos químicos de las escorias de cobre reportados en la literatura, % en peso [31].....	30
Tabla 2.3: Elementos químicos traza de las escorias de cobre reportados en la literatura, en mg/kg [31].....	31
Tabla 2.4: Límites de lixiviabilidad de metales pesados según normas MEQO y USEPA.....	32
Tabla 4.1: Coordenadas de ubicación de escoriales.....	48
Tabla 4.2: Composición química y pérdida al fuego del cemento Pórtland, % en peso.....	49
Tabla 4.3: Parámetros de diseño utilizados en pastas AA EC.....	60
Tabla 4.4: Dosificación de morteros de CP con sustitución de EC.....	62
Tabla 4.5: Nomenclatura de pastas en ensayo de lixiviación.....	66
Tabla 4.6: Volúmenes de los patrones en ICP-OES.....	67
Tabla 4.7: Concentraciones de los patrones en ICP-OES.....	68
Tabla 5.1: Composición química y otros parámetros físicos de CP y EC.....	70
Tabla 5.2: Diámetro medio y tiempo de molienda de las escorias.....	72
Tabla 5.3: Bandas FTIR de escorias de cobre.....	76
Tabla 5.4: Variaciones de masa y sus rangos obtenidos por termogravimetría.....	78
Tabla 5.5: Ecuaciones de regresión de suspensiones CH/EC=1/9 a 60°C.....	103
Tabla 5.6: Resultados de insaturación de suspensiones CH/EC.....	103
Tabla 5.7: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-PN=1/1, curadas a 20 y 40°C.....	108
Tabla 5.8: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-PQ=1/1, curadas a 20 y 40°C.....	113
Tabla 5.9: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-HV=1/1, curadas a 20 y 40°C.....	117
Tabla 5.10: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas de CP/EC-PN.....	124
Tabla 5.11: Datos de PIM para morteros CP y CP25 curados a 28 días.....	128
Tabla 5.12: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas de CP/EC-PQ.....	130
Tabla 5.13: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas CP/EC-HV.....	136
Tabla 5.14: Pérdidas de masa pastas AA EC-PN, en %.....	140
Tabla 5.15: Pérdidas de masa en pastas AA EC-PQ, en %.....	144
Tabla 5.16: Pérdidas de masa en pastas AA EC-HV, en %.....	146
Tabla 5.17: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Playa Negra por un 25%.....	153
Tabla 5.18: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-PN.....	154
Tabla 5.19: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Púquios por un 25%.....	155
Tabla 5.20: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-PQ.....	156
Tabla 5.21: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC	

Canto del Agua por un 25%.....	157
Tabla 5.22: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-CA.....	158
Tabla 5.23: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Nantoco por un 25%.....	160
Tabla 5.24: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-NT.....	161
Tabla 5.25: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Salvador por un 25%.....	162
Tabla 5.26: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-SV.....	163
Tabla 5.27: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Altonorte por un 25%.....	165
Tabla 5.28: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-AN.....	166
Tabla 5.29: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Huelva por un 25%.....	167
Tabla 5.30: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-HV.....	168
Tabla 5.31: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=3/1 y w/binder=0,45.....	172
Tabla 5.32: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=3/1 y w/binder=0,40.....	172
Tabla 5.33: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=2/1 y w/binder=0,35.....	172
Tabla 5.34: Ganancia de resistencia de morteros CP/EC-HV, (% de sustitución)....	174
Tabla 5.35: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN curados a 20°C.....	176
Tabla 5.36: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN curados a 65°C.....	177
Tabla 5.37: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 20°C.....	178
Tabla 5.38: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 65°C.....	179
Tabla 5.39: Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA curados a 20°C.....	181
Tabla 5.40: Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA curados a 65°C.....	181
Tabla 5.41: Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT curados a 20°C.....	182
Tabla 5.42: Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT curados a 65°C.....	183
Tabla 5.43: Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV curados a 20°C.....	184
Tabla 5.44: Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV con adición de 5% de CH curados a 65°C.....	185
Tabla 5.45: Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN con 5% de CH, curados a 20°C.....	186
Tabla 5.46: Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN con 5% de CH, curados a 65°C.....	186
Tabla 5.47: Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV curados a 20°C.....	188
Tabla 5.48: Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV curados a 65°C.....	188
Tabla 5.49: Concentraciones de elementos contaminantes de las escorias de cobre, mg/kg.....	196
Tabla 5.50: Relación de valores de óxidos obtenidos por FRX y por ICP.....	196
Tabla 5.51: Disponibilidad de los metales presentes en los lixiviados de pastas	

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

CP/EC.....	198
Tabla 5.52: Valores de disponibilidad en pastas ECAA.....	200
Tabla 5.53: Niveles de retención (LR) de metales pesados en pastas de EC activadas alcalinamente a pH4 y pH7, en %.....	202

Capítulo I

1 Introducción

1.1 Motivación

El cobre es un elemento metálico que tiene demanda industrial principalmente por sus buenas propiedades de conductividad eléctrica. La necesidad de su uso en las áreas de la electricidad y la electrónica, hacen que este metal tenga interés estratégico en muchos países.

En la naturaleza es raro encontrar cobre puro, también llamado cobre nativo. Por lo general el cobre está asociado a otros elementos químicos formando 2 tipos de depósitos minerales, los sulfurados y los oxidados. Los principales minerales sulfurados de cobre explotados en las minas chilenas son la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), enargita (Cu_3AsS_4) y la tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [1].

La obtención industrial del cobre a partir de minerales oxidados, se hace mediante procesos hidrometalúrgicos, mientras que en los minerales sulfurados se hace por procesos pirometalúrgicos en las fundiciones primarias. Aplicar uno u otro procedimiento, implica la emisión de gases y el vertido de residuos al medio ambiente. En este aspecto, y teniendo en consideración el análisis de ciclo de vida del cobre de la cuna a la puerta, se ha estimado que en la producción de 1 kg de cobre metálico fundido, se generan 210 kg de residuos mineros, 113 kg de relaves, 2 kg de escoria, 2,3 kg de co-productos que contienen azufre, y emisiones al aire de 0,5 kg de CO_2 y 0,2 kg de SO_2 [2].

Se asume que Chile es un país con tradición minera-metalúrgica desde tiempos preincaicos, actividad que ha tenido un desarrollo sostenido

a partir el siglo XIX. Antecedentes bibliográficos describen que en el Norte de Chile, particularmente en la Región de Atacama, se establecieron fundiciones cercanas a los yacimientos mineros de cobre. Una estadística chilena del año 1858, registró 145 fundiciones de cobre con un total de 347 hornos, situadas en su gran mayoría en el Norte Chico, zona geográfica que actualmente comprende las regiones de Coquimbo y Atacama [3]. Estas fundiciones generaron grandes cantidades de escorias de cobre, las cuales han permanecido en los vertederos como depósitos abandonados desde entonces, sin que exista hasta ahora, un uso de estos residuos en el área de la construcción. No obstante, debido al auge minero actual, algunos de estos escoriales están siendo explotados por una reducida cantidad de empresas beneficiadoras de minerales que recuperan elementos con valor comercial mediante su molienda y flotación. Sin embargo, vertederos no explotados seguirán en su condición de abandono por un tiempo indeterminado.

Estudios a nivel mundial muestran que las escorias de cobre de fundiciones modernas pueden tener un importante uso en el sector de la construcción, ya sea empleándolas como un sustituto de áridos en morteros y hormigones o como adición al cemento Pórtland. Sin embargo, en la literatura científica existen pocos estudios sobre el uso de escorias de cobre de vertederos antiguos como un material cementoso y a esta fecha, se cuenta con tan sólo una publicación sobre las propiedades puzolánicas de 2 escorias de cobre generadas por fundiciones chilenas en el siglo XIX, investigación que ha sido parte de esta tesis doctoral [4].

Por otra parte, es bien conocido que los recursos naturales disminuyen, es por ello que se incentiva fuertemente el reciclaje y la reutilización de los residuos. Particularmente en la fabricación de cemento, se demandan ingentes cantidades de energía y materia prima, que en su transformación emiten gases de efecto invernadero. Se ha sostenido que un hormigón nunca será sostenible si está basado en el uso de recursos minerales no renovables [5], y como medida para revertir esta situación, se propone la incorporación de materiales alternativos que posean propiedades cementantes que sustituyan parcial o totalmente al cemento Pórtland. Este planteamiento, sin duda contribuirá a la reducción, no sólo del uso de

recursos no renovables, sino también la reducción de las emisiones de gases y el vertido de residuos al medio ambiente.

Chile es uno de los mayores productores de cobre de fundición del mundo, lo que implica que es uno de los principales generadores de escorias de cobre a nivel global. En la Figura 1.1 se muestra comparativamente la producción de cemento y la generación de escorias de cobre en Chile para el período 2010-13. A partir de información de diversas fuentes [6]–[8], se puede estimar que las escorias de cobre representan un valor medio correspondiente al 69% del cemento producido anualmente para ese periodo. Además, se debe tener en consideración que las escorias de cobre han continuado acumulándose en vertederos desde los inicios de la República en el año 1810 y hasta nuestros días. Esta información, sugiere que la escoria de cobre, por su abundancia podría ser considerada como una buena materia prima alternativa en la fabricación de nuevos productos para la construcción.

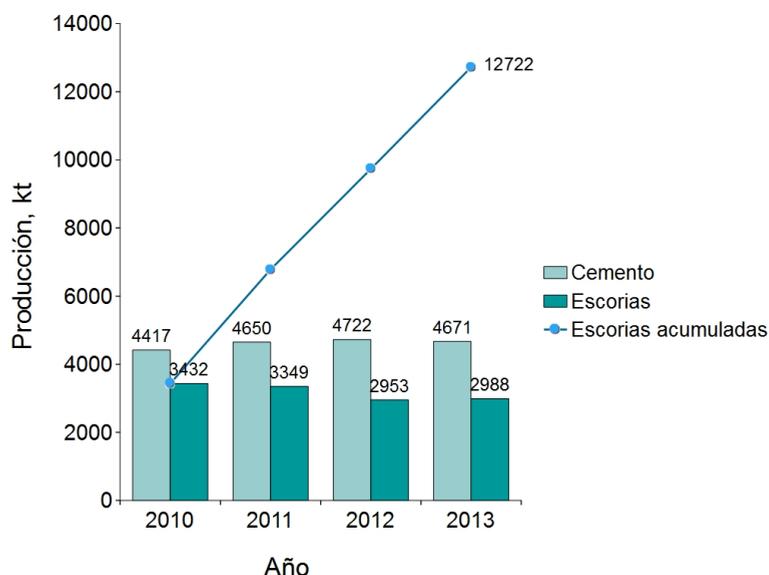


Figura 1.1: Producción de cemento y escorias de cobre en Chile periodo 2010-13.

Teniendo como base lo expuesto anteriormente, el plan de investigación de esta tesis doctoral, pretende estudiar y proponer a la industria de la construcción chilena, una posibilidad de uso de escorias de cobre que posean propiedades cementantes y que se encuentran depositadas en antiguos vertederos abandonados en la Región de Atacama.

Las muestras de escorias del siglo XIX estudiadas son de los vertederos que hemos denominado Playa Negra, Púquios, Nantoco y Canto del Agua, nombres propios del sector en donde se encuentran estos residuos.

Con el propósito de contar con antecedentes que permitan una comparación de las características, propiedades puzolánicas y de activación alcalina de estas escorias antiguas, se ha estimado conveniente estudiar tres escorias de producción actual: dos provenientes de las fundiciones chilenas Altonorte y Potrerillos (División Salvador), y una de producción española de la fundición Atlantic Copper, establecida en Huelva (España).

1.2 Hipótesis

Las escorias de cobre de vertederos chilenos del siglo XIX, poseen propiedades conglomerantes y pueden usarse como un nuevo componente para la fabricación de materiales de construcción.

Capítulo II

2 Estado del arte

2.1 Escorias de cobre

Las escorias de cobre (EC), son residuos industriales pertenecientes al grupo de las escorias no ferrosas y son generadas durante el proceso de producción de placas de cobre llamadas ánodos, un producto semi-terminado de unos 225 kg con una pureza del 99,7%.

Un estudio indica que las fundiciones primarias generan entre 2,2 y 3 toneladas de EC por cada tonelada de cobre producido [9]. Por otra parte, de acuerdo con la información aportada por Ambler [10], una fundición de comienzos del siglo XX con hornos de calcinación, convertidores y hornos de reverbero, similar a los que fueran usados en las 3 últimas décadas del siglo XIX, nos permite calcular que por cada tonelada de barra de cobre producida, se generaba aproximadamente 2,5 toneladas de EC, que como se puede observar, es un coeficiente que está dentro de los estándares de una fundición moderna. Debido a la implantación de nuevas tecnologías, se puede lograr una disminución de las cantidades de EC vertidas. De acuerdo con los datos aportados por Goonan [2], actualmente el coeficiente de generación de escorias en Chile es 1,53, indicador obtenido de la producción de EC de seis fundiciones, de un total de siete fundiciones existentes.

Las EC pueden ser vertidas y enfriadas lentamente al aire, o pasar por un proceso de enfriamiento rápido con chorro de aire o agua. Las EC enfriadas al aire son de color negro vítreo mostrando baja absorción de agua, mientras que las que son enfriadas con agua son amorfas, granuladas

y con mayor capacidad de absorción [11]. Es frecuente encontrar en las EC fases mineralógicas en forma de fayalita y magnetita [12]



Figura 2.1: Vertido y enfriamiento al aire de escoria de cobre de una fundición actual. [Foto: Carlos Danyau]

Actualmente, las EC modernas se comercializan en los sectores minería y construcción, usándose principalmente como material de relleno y como material abrasivo. Las EC antiguas, normalmente son tratadas en celdas de flotación, con el propósito de recuperar el cobre y el molibdeno. Una descripción más acabada sobre el uso de las EC utilizadas en la construcción son tratadas en el apartado 2.4.

Como se ha visto, la obtención de cobre está asociada a la generación de emisiones y residuos como la escoria. En los siguientes apartados, se mostrarán de forma simplificada los procesos de fundición de cobre actual y aquellos empleados a mediados del siglo XIX en Chile.

2.2 Procesos de fundición del cobre

2.2.1 Proceso de fundición actual

La producción de ánodos de cobre comprende dos grandes procesos sucesivos: hidrometalurgia y pirometalurgia del cobre. La hidrometalurgia procesa el mineral obtenido en el yacimiento de cobre, permitiendo su concentración al separar las partículas minerales que contienen cobre. El tratamiento hidrometalúrgico consiste básicamente en moler el mineral, bien sea en trituradoras rotatorias, de bolas o molinos semiautógenos (SAG), pasando luego a las celdas de flotación en donde se hace burbujear aire en un medio acuoso, manteniendo la mezcla en constante agitación para que el proceso sea intensivo. Se incorporan reactivos químicos que cumplen diferentes funciones: espumantes, colectores, depresantes y reguladores de pH como la cal. Se obtiene así, una fase rica de concentrados de cobre y una pulpa de descarte llamada relave, que contiene partículas de roca, reactivos químicos y agua, los que son conducidos a vertederos o también conocidos como tranques de relave. Así, el contenido de cobre ha sido aumentado desde valores del orden del 1% (originales en la roca mineralizada) a un valor de hasta 31% de cobre total [1]. Ya siendo parte del proceso pirometalúrgico, el concentrado obtenido es secado en horno rotatorio sin llegar a la fusión, lo que contribuye a eliminar el agua y volatilizar parte del azufre. Luego, este concentrado pasa por tres etapas propias de una fundición de cobre: fusión, conversión y pirorefinación. Concluidas estas etapas se obtiene el ánodo, el que es sometido a un tratamiento de electrorefinación en la refinería para obtener así, el producto final llamado cátodo de cobre con una pureza de 99,99%.

La fusión se realiza en hornos ya sea del tipo reverbero, Reactor Noranda, Flash Outokumpu, Convertidor Modificado Teniente o combinación de ellos. En Chile se emplea el Convertidor Modificado Teniente que realiza la doble función de fusión-conversión. El propósito de la fusión, es oxidar con aire y oxígeno industrial, el azufre y el hierro presentes en el concentrado de minerales de cobre, en hornos a temperaturas que fluctúan entre los 1.200 y 1.300°C, para producir dos fases no mezclables: una fase rica en cobre llamada metal blanco o mata (74-76% Cu) y otra fase llamada escoria (8% Cu) [12]. La separación de la mata de la escoria se hace más

fluida si la escoria está saturada de SO_2 y a temperaturas de horno superiores a 1200°C . Por otra parte, la adición de los óxidos CaO y Al_2O_3 favorecen la estabilidad de la estructura de la escoria [13]. La importancia de la cal radica en el hecho de permitir que el punto de fusión de la escoria sea inferior, con lo que se consigue mantenerla líquida después de la reducción y disminuir la viscosidad para ayudar a la recolección del metal [14]. El azufre se convierte en gas SO_2 , y el hierro, que en el concentrado se encuentra asociado al cobre y otros elementos, forma magnetita la que pasa a ser parte de la escoria formada. En esta etapa se agrega sílice, la que tiene por objeto captar el hierro contenido en los minerales sulfurados fundidos y concentrarlo en la parte más liviana de la mezcla fundida [15]. La escoria por tanto, está constituida por óxidos, fayalita, magnetita, sílice libre, cobre y otros elementos minerales. Esta escoria recircula en el sistema para ser tratada en los denominados hornos de limpieza, en donde por reducción de la magnetita, se recupera prácticamente casi todo el cobre, el que luego pasará a la etapa de conversión.

El objetivo de la conversión es eliminar el Fe, el S y otras impurezas remanentes de la mata. A este cobre fundido se le llama cobre *blíster*. El convertidor usado puede ser el Peirce-Smith o el Convertidor Modificado Teniente. En el proceso se producen gases conteniendo principalmente arsénico, bismuto, cadmio, mercurio, plomo, antimonio y estaño, mientras que el zinc es eliminado junto con el hierro en las escorias [15].

Por otra parte, la pirometales tiene el objetivo principal de remover el oxígeno y el azufre remanente del cobre *blíster*. En la refinación, en algunos casos, se suele introducir troncos de madera en el horno. En este caso, la ignición de la madera permite captar el oxígeno que contiene el cobre blíster como impureza y lo transforma en anhídrido carbónico (CO_2) que es liberado a la atmósfera. Las salidas del sistema son gases ricos en SO_2 , los que posteriormente son transformados en ácido sulfúrico. Se emite además, CO_2 , N_2 , O_2 , arsénico, flúor, vapor de agua y partículas sólidas en suspensión [15].

En la Figura 2.2, se muestra un diagrama simplificado de la producción de cobre en una fundición actual y en la Figura 2.3, la fotografías muestran el horno de piro refinación y moldeo de ánodos [16].

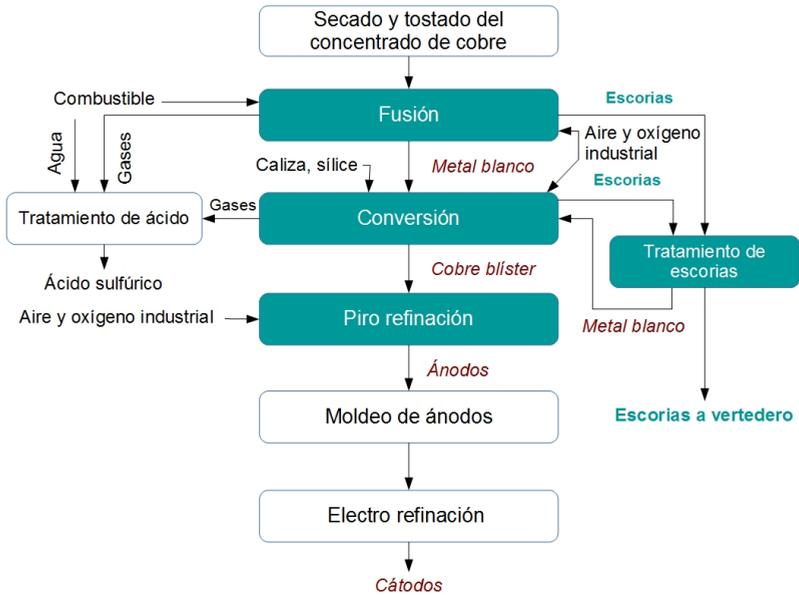


Figura 2.2: Proceso simplificado de la producción de cobre en la actualidad.

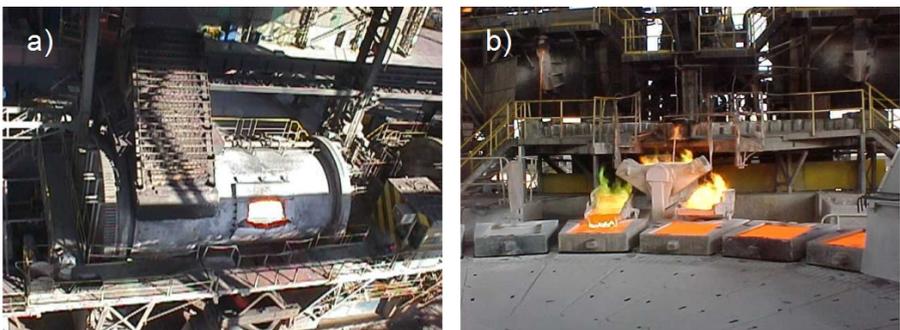


Figura 2.3: Obtención de ánodos. a) horno refinación y b) moldeo de ánodos.

2.2.2 Proceso de fundición de cobre en el siglo XIX

La composición química de las escorias de cobre varía con el tipo de horno usado [17], el proceso metalúrgico y la composición del concentrado [18]. Para tener una aproximación de los tipos de hornos de una fundición chilena en el siglo XIX, la literatura nos muestra 4 tipos, pudiéndose usar uno o varios de ellos conjuntamente:

- a) horno de reverbero «sistema moderno» en el que varios de estos hornos son servidos por una sola chimenea,
- b) horno de reverbero «sistema antiguo», es decir, cada uno con su chimenea,
- c) horno de calcinación que permite eliminar los elementos volátiles de los concentrados de minerales como los sulfuros y,
- d) horno de manga o de viento, que usaba un fuelle para avivar la combustión. Es un horno de barro, de baja eficiencia y consume ingente cantidad de leña [19].



Figura 2.4: Chimeneas de fundición de cobre del siglo XIX. Labrar, Atacama, Chile.



Figura 2.5: Barra de cobre fundida a principios del siglo XIX.

Según Aracena [20], la fundición del cobre en sí, practicaba normalmente tres fundiciones sucesivas de un mineral de partida conteniendo hasta un 13 % de cobre. Con la primera fundición se obtenía el eje o régulo con 43 a 45% de cobre, material que pasaba a una segunda fusión para tener leyes que fluctuaban entre 68-70% de cobre. Con la tercera y última fundición se conseguían barras con una pureza de entre el 98-99%, a este procedimiento metalúrgico se le conoce como «sistema antiguo». El tiempo medio empleado en la primera y segunda fundición normalmente era de 5 ¼ horas, mientras que la tercera fundición ocupaba entre 27 y 28 horas. Posteriormente se innovó radicalmente reduciendo tan sólo a dos las fundiciones sucesivas del mineral, lo que trajo consigo un ahorro de tiempo en la producción de barras de cobre. A esta fundición se le llamó *Napier's improved system*, o «sistema reformado» [20].

La leña o el carbón mineral fueron los combustibles que alimentaban los hornos de fundición y normalmente se mezclaba el carbón nacional, proveniente de los depósitos de Lota ubicados al Sur de Chile, con el carbón inglés [20], [21].

Estos procedimientos metalúrgicos del cobre usados en la segunda mitad del siglo XIX en Chile, se muestran en la Figura 2.6. En ambos procesos de fundición se obtenían escorias que contenían entre 0,4 y 0,6 % de cobre.

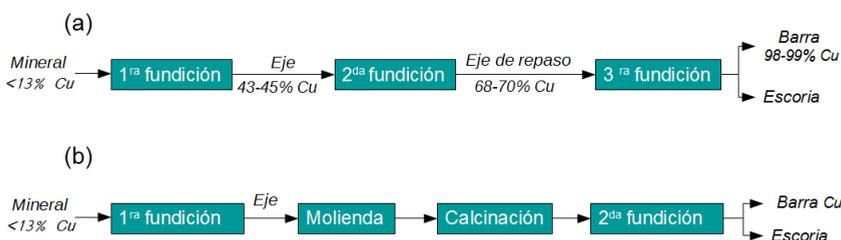


Figura 2.6: Procedimientos metalúrgicos del cobre usados en Chile en el S. XIX. a) antiguo, y b) reformado.

De acuerdo con la información aportada por Aracena [20], se puede estimar que para la obtención de 1 tonelada de cobre fundido con leyes de 96-97% por el sistema reformado, se necesitaban aproximadamente 6 toneladas de mineral de cobre y 5 toneladas de carbón mineral. Por otra parte, con la información aportada por Cobo [22], se estima que usando el método antiguo, se requería consumir 6 toneladas de mineral con ley de 10% de cobre y 2 toneladas de leña seca para obtener 1 tonelada de cobre en barra. El sistema reformado fue cuestionado en su momento por el mayor consumo de energía y mano de obra [20], no obstante aquello, se consiguió eliminar la tala de árboles en zonas semi desérticas.

Respecto a los tipos de hornos usados en esos asentamientos metalúrgicos, se tiene referencia que el horno reverbero comenzó a usarse en Chile en el año 1831 [23], antecedente que nos indicaría que las principales fundiciones establecidas en la Región de Atacama en el siglo XIX los habrían usado. Según lo describe Aracena [20], en la localidad de Canto del Agua hubo 2 fundiciones con numerosas chimeneas activas. Una de las fundiciones contaba con hornos de reverbero del sistema reformado, mientras que en Caldera, lugar de procedencia de las escorias de Playa Negra, las dos fundiciones existentes estaban montadas con hornos de

reverbero sistema antiguo. Otra fuente del año 1894 reporta que en Canto del Agua estaban activos cuatro hornos de fundición de reverbero quemando carbón nacional y calcinando al aire libre [3]. De las fundiciones Nantoco y Púquios no se cuenta con mayor información.

El vertido de las EC se hacía preferentemente por vaciado directo al vertedero ya sea a la tierra o al mar (Figuras 2.7 y 2.8). Los medios de transporte de las EC hasta el vertedero fueron carretillas o carros sobre raíles. Además de depositarlas en vertederos, algunas administraciones de las fundiciones idearon moldes en los cuales se vaciaba la EC al rojo vivo, sea para transportarlas a los vertederos de las inmediaciones por la facilidad de manejo que representaba para el operario, o para usarlas posteriormente como material de construcción.

En la Figura 2.9 se muestran algunas formas de EC moldeadas in situ: semi-ovoide, prismática y cónica.



Figura 2.7: Vertederos de residuos mineros: relaves hidrometalúrgicos y escorias de fundición de cobre. Canto del Agua, Atacama, Chile.

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción



Figura 2.8: Antiguos vertederos de escorias de cobre, Atacama- Chile.



Figura 2.9: Moldeo de escorias de cobre usadas en algunas fundiciones chilenas. a) forma semi-ovoide, b) prismática, c) cónica y d) prismática plana.

2.3 Escoriales abandonados y su efecto en el medio ambiente.

Hoy en día, encontrar usos apropiados para los residuos generados por el sector minero-metalúrgico es una tarea pendiente. Por otra parte, los vertederos de EC antiguos a esta fecha, no cuentan con barreras técnicas que impidan o limiten sus potenciales efectos contaminantes al suelo. Es por ello que toman importancia las regulaciones referidas a la generación y gestión de los residuos industriales, sobre todo con el compromiso de reducir los efectos negativos para la salud humana y para el medio ambiente, y en lo posible, favorecer la valorización del residuo.

Los investigadores y las políticas de inversión pública han hecho esfuerzos importantes para valorizar estos residuos metalúrgicos, estudiando y probando diversas aplicaciones en la construcción.

Para entender el concepto de valorización del residuo, la Directiva 2008/98/CE [24] la define como: *«cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general»*.

Una gran parte de las EC son vertidas sin un reciclaje adecuado [25], y poder llevarlas a un nivel superior como lo es la valorización, abre interesantes opciones para ser usado como material de construcción alternativo.

Basado en esa Directiva, se presenta en la Figura 2.10, una propuesta de jerarquía de los residuos en función de los costes y su impacto medioambiental.

Se puede observar que el vertido de las escorias, causa el mayor impacto ambiental y no presenta una disminución de los costes, en este caso por uso del suelo y transporte.

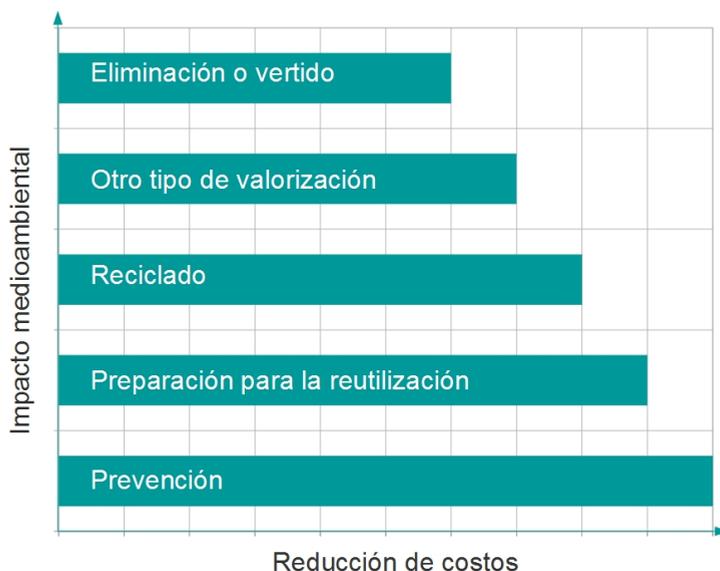


Figura 2.10: Jerarquía de los residuos y su relación con costes e impacto medioambiental.

Por otra parte, el vertido y abandono de EC trae consigo otros efectos, lo cual se muestran en la Figura 2.11, modelo que puede ser representativo para otros residuos industriales. Los efectos potenciales observados, producto de su vertido y abandono, pueden agruparse en los siguientes: efectos sobre el suelo, biológicos, en el paisaje, sociales y económicos.

Otro aspecto importante es saber si los residuos efectivamente pueden ser usados como material de construcción sin que estos afecten al medio ambiente. Esto puede ocurrir debido a factores de meteorización, degradación o por transformaciones físico-químicas de las EC. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha identificado cuatro características, o atributos para un residuo peligroso: inflamabilidad [26], corrosividad [27], reactividad [28], y toxicidad [29] (designados con el código de residuo "D"). Normalmente, las EC pasan las 3 primeras pruebas [30].

Efectos sobre el suelo	<ul style="list-style-type: none"> • Compactación del suelo • Fluencia, fallas • Desprendimientos por fenómenos sísmicos • Destrucción de playas
Efectos biológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de la capa vegetal • Lixiviación de metales pesados • Pérdida de calidad del agua y suelo
Efectos en el paisaje	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminación visual • Generación de barreras en cauces naturales • Acarreos por aluviones y maremotos
Efectos sociales	<ul style="list-style-type: none"> • Alteración o destrucción de lugares históricos • Percepción de un vivir en entornos contaminados
Efectos económicos	<ul style="list-style-type: none"> • Daños derivados del transporte por aluviones y maremotos • Pérdida de suelo fértil • Uso de suelo

Figura 2.11: Efectos del vertido y abandono de escorias de cobre.

Los ensayos de lixiviación son indispensables en la caracterización de residuos y materiales de la construcción. Las pruebas de lixiviación se utilizan para investigar la movilidad de los elementos traza contenidos en los residuos sólidos, ayudando a predecir su comportamiento medioambiental a largo plazo [31].

Las EC, como potencial material cementante, pueden estar compuestas de sustancias tóxicas solubles al agua de lluvia, al agua de escorrentía superficial o a las aguas subterráneas, pudiendo dar lugar a procesos de lixiviación.

Si la concentración de un componente lixiviado es muy elevada, se produce una amenaza potencial en el medio ambiente [32]. El comportamiento de las EC expuestas al medio ambiente a largo plazo puede presentar variaciones importantes entre un tipo de escoria y otra. En este sentido, las EC se deberán estudiar en ambientes extremadamente ácidos y fuertemente alcalinos, considerando también valores intermedios

[33].

Los análisis de interés incluyen la pérdida al fuego (PF), la determinación de las especies C y S, y ocasionalmente los isótopos estables. Para investigar la movilidad de los diferentes elementos, la escoria sólida puede ser lixiviada con diferentes soluciones. El sólido se ataca con ácidos logrando disoluciones completas o parciales y cada una tiene ventajas y desventajas [31]. Existen estudios que confirman que las EC son químicamente inertes, mientras que otros investigadores han reportado que algunas presentan niveles de peligrosidad al medio ambiente.

Las legislaciones chilena [34], estadounidense [35] y europea [36]–[38], clasifican a las EC como residuo no peligroso, sin embargo, éstas pueden estar en los rangos de peligrosidad debido a sus lixiviados [39] particularmente derivados de fenómenos de degradación con el tiempo, lo que puede llevar a tener una fuente potencial de metales tóxicos [40], [41]. Es así como se ha determinado que las EC enfriadas con agua, presentan menores concentraciones de As en las disoluciones lixiviadas que las EC enfriadas lentamente al aire [30]. De acuerdo con la composición química, algunas escorias de hierro pueden ser meteorizadas dando lugar a la disolución de los óxidos de calcio, carbonatos, y silicatos produciendo un lixiviado alcalino, que entonces o bien se evapora o interactúa con la escoria [31].

Un estudio TCLP (*Toxicity characteristic leaching procedure*) realizado por Parsons, Bird, Einaudi y col. [42] a EC antiguas vertidas entre los años 1860-1950 por la Mina Penn en EEUU, determinó que éstas aportaban altas proporciones en peso de una serie de elementos tóxicos: los niveles de zinc de hasta el 28%, cobre hasta un 6%, plomo 11%, cadmio 1,4%, y arsénico cercanos a 1%. El arrastre de estos elementos por las aguas de un río favorecieron su contaminación a niveles de peligrosidad en las proximidades del vertedero. Los principales procesos presentes fueron: disolución de la fayalita, willemita y vidrio de las EC, oxidación de sulfuro y precipitación secundaria de los minerales [42], [43].

Ettler y col. [44], estudiaron tres tipos de escorias de la zona Tsumeb en Namibia, generadas por diferentes tecnologías de fundición: (i) Escorias

de procesamiento de mineral de carbonato/óxido en una fundición de Cu-Pb (entre los años 1907-1948), (ii) EC y Pb de una fundición de minerales de sulfuro (1963-1970) y (iii) EC granulada (1980-2000). Las escorias de tecnología más antigua mostraron la presencia de arseniatos, lo que indicó que estas escorias presentaron una alteración a largo plazo. Las escorias más actuales estaban compuestas de fases vítreas de alta temperatura: aluminosilicatos de Ca-Fe, vidrios ricos en Pb-Zn y óxidos. Los análisis también permitieron determinar las transformaciones secundarias de la superficie de las EC debidas a la exposición ambiental por décadas. Pudieron detectar complejos altamente solubles de Cu-Pb-(Ca) y algunas especies de arseniatos. Además realizaron dos pruebas de lixiviación a corto plazo por lotes estandarizados (EN 12457 y USEPA TCLP). Las pruebas determinaron que los contenidos de As, Pb y Cd en el lixiviado, superaban los límites reglamentarios. El cálculo de modelado de la solubilidad (PHREEQC-2), predijo que los arseniatos complejos son solubles al agua de lluvia, pudiendo aportar As, Pb y Cu en el entorno del vertedero.

Lagos y Luraschi [30], usaron el ensayo de lixiviación TCLP método 1311, aceptado por la EPA para definir la lixiviableidad de un material bajo condiciones naturales. Los análisis se realizaron a 9 muestras de EC chilenas actuales, provenientes de 3 tipos de hornos de fundición: horno de limpieza de EC, horno de reverbero y convertidor Teniente. Las muestras fueron homogeneizadas, molidas, tamizadas (-65# Tyler), secadas y pesadas. Las concentraciones de 12 elementos se determinaron por espectroscopía de absorción atómica y los polvos resultantes del filtrado de los eluatos se analizaron por difracción de rayos-X. Los resultados permitieron establecer una correlación lineal entre la concentración de Cu lixiviado y el contenido de Cu en la muestra original. A mayor contenido de Cu en la escoria se obtiene una mayor concentración de Cu en el eluato. En general, las EC pasan la prueba de TCLP, excepto para las EC que contenían Cu>12%, condición extremadamente rara en las escorias chilenas. Además, se concluyó que el Pb puede precipitar cuando la calcopirita cristaliza con la EC, facilitando la disolución del plomo.

Potysz y col. [33], estudiaron las concentraciones de elementos

metálicos lixiviados tanto en EC antiguas compuestas por fayalita como en EC modernas compuestas por dióxido y sulfuro. Otra EC moderna fue una del tipo granulada con menor contenido de fases cristalinas. Empleando el método USEPA 1313 fueron ensayadas a pH comprendidos entre 2 y 13. Se determinó que todas las EC aportaron las máximas concentraciones de lixiviados contaminantes para pH 2-4, disminuyendo significativamente a pH neutro y aumentando levemente bajo condiciones altamente alcalinas. Se cree que la disminución a pH neutro puede deberse a la precipitación de metal, como oxi-hidróxido, y se incrementan a $\text{pH} > 10$ al aumentar la solubilidad de la muestra. Señalan que, teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de experimentos de lixiviación dependientes del pH, la mineralogía y la composición química de las EC son factores principales que afectan a la preferencia de los metales que se lixivian. Además, condiciones alcalinas hacen mucho más estables a las escorias. La escoria granulada debe manejarse con un cuidado especial sólo si se expone a condiciones fuertemente ácidas.

Otro estudio muy interesante sobre lixiviación de elementos pesados en una escoria fayalítica lo desarrollaron Sánchez de Rojas, Rivera y Frías [45]. El método empleado fue el establecido en la Orden Ministerial española del 13 de octubre de 1989 sobre la caracterización de residuos tóxicos y peligrosos [46]. La experiencia se realizó inicialmente a pH 5 y luego con otra muestra a pH 6,7, posteriormente los elementos pesados se cuantificaron mediante el ensayo espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP). Las cantidades lixiviadas disminuyen con el aumento del valor del pH. Los resultados indicaron que el elemento más soluble es el calcio, con 25,3 ppm y 24,9 ppm a pH 5 y pH 6,7 respectivamente. Los autores plantean que «esto se debe a que para ambos valores de pH el calcio se encuentra como Ca^{2+} , y no como precipitado. Las concentraciones de Fe fueron similares en los dos pH, ya que para ambos valores de pH el hierro puede estar mayoritariamente en disolución. El Cu, Zn y Pb se lixivian de forma diferente según el pH, así el ion Cu a $\text{pH} > 5$ puede precipitar como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o CuO , por lo que los valores en el lixiviado difieren significativamente para los dos pHs considerados, de forma que a pH 5 la concentración de Cu en el lixiviado es 440 veces superior que a pH 6,7. En el caso del Zn, ocurre algo similar, ya que este elemento puede estar a partir

de pH 6 en forma de precipitado de $Zn(OH)_2$, por lo que a pH 6,7 la concentración de Zn^{2+} es 20 veces inferior que a pH 5. También, a $pH < 7$ la especie predominante del plomo es Pb^{2+} , por lo que también existen diferencias en los valores de lixiviación, ya que a pH 6,7 el plomo puede estar en mayor medida en forma de hidróxido que a pH 5». Los elementos Cd, Co, Cr, Mn, Ni fueron $<0,01$ ppm y el Hg <1 $\mu g/L$.

Por otra parte, Vítková y col. [47], realizaron ensayos de lixiviación a una EC de Zambia, con el objetivo de verificar la influencia del tamaño de partícula en las concentraciones de Cu, Co y Zn. Siguieron, con algunas modificaciones, los métodos por lotes y pH_{stat} establecidos por las normas EN 12457-2 y CEN/TS 14997 respectivamente. Tres muestras de EC fueron molidas en un triturador de mandíbulas a 3 diferentes rangos de tamaño: <5 mm, <4 mm y <1 mm. Los resultados mostraron que la presencia de partículas finas a pH 4, incrementaron dramáticamente las concentraciones de metales en los lixiviados de escoria. Las concentraciones más altas se obtuvieron a un pH de 4 y 5 con una disminución gradual hacia condiciones cercanas a pH neutro y un ligero aumento a pH 11 o 12. Aunque los niveles de metal lixiviados en el lote estaban por debajo de los criterios de la UE para materiales no peligrosos, el efecto de preparación de la muestra en el comportamiento de lixiviación fue crucial en condiciones ácidas. La liberación de metal más alta se detectó en la escoria triturada a <1 mm y a pH 4 (1,872 mg Cu/kg). La mayor lixiviación de Cu y Co a partir de partículas de escoria fina en condiciones ácidas, sugiere un riesgo de su movilización en suelos ácidos en el área del vertedero.

Los investigadores Dung y col. [48], estudiaron los niveles de contaminación de la EC de descarte usada en operaciones de limpieza por chorro abrasivo de embarcaciones en la bahía Ninh Hoa en Vietnam. Evaluaron el estado de la contaminación por metales pesados contenidos en los sedimentos y en el suelo de los alrededores del vertedero de las EC, a través de pruebas de lixiviación, pH y difracción de rayos-X (DRX), agregando en los cálculos un factor de enriquecimiento. Evaluaron muestras de diferentes estratos de suelo hasta una profundidad de 1,6 m y en un radio de 110 m en la superficie. Los resultados indicaron que los niveles de As, Cr, Ni, Pb y Zn de las muestras de tierra, se clasificaron en las

categorías que van de enriquecido moderadamente grave a enriquecido grave; mientras que el Cu mostró enriquecimiento extremadamente grave. En cuanto al suelo muestreado en el vertedero, estaba fuertemente contaminado con As, Cu y Zn (enriquecimiento muy grave) mientras que las concentraciones de Cr, Ni y Pb fueron clasificados como enriquecido grave. Los resultados de las pruebas de lixiviación en cascada de las escorias, mostraron que las concentraciones de los eluatos fueron menores que el límite establecido en la UE para residuos no peligrosos, a excepción del Cu. Los resultados de los ensayos de lixiviación pH_{stat} a pH 4 con escoria, indicaron que tras la acidificación, la liberación de metales pesados a partir de la fracción <1 mm es mayor en comparación con la muestra a granel. También se observó en los resultados de ensayos de lixiviación pH_{stat} , una importante liberación de Cu en ambas fracciones (fracción <1 mm y en la muestra a granel).

Por otra parte, la solubilidad de los compuestos de aquellas EC que se han vertido directamente al océano, como es el caso de las escorias del vertedero Playa Negra en Chile, puede afectar en alguna medida al medio marino. Al respecto, Nazer, Pavez y González [49], determinaron los niveles de algunos metales pesados contenidos en el agua de mar, por el efecto que pudieron generar las EC de un vertedero del siglo XIX en contacto con las olas. El estudio concluyó que las muestras de agua estaban en el rango de índices permitidos por las normas de calidad primaria para la protección de aguas marinas aptas para actividades de recreación en Chile, a excepción de Pb que sobrepasó levemente el índice máximo en la zona aledaña al vertedero [50].

Saraswathy, Karthick y Muralidharan [51], estudiaron la lixiviación de elementos pesados de una EC inmersa en tres medios acuosos tales como agua potable, agua de mar, y agua de lluvia ácida artificial, con pH 7,2, 8,7 y 2-4 respectivamente, utilizando espectroscopia de absorción atómica (AAS). Los datos obtenidos fueron comparados con los límites fijados por el ensayo TCLP. Las proporciones sólido/líquido fueron 0,5/1 y 1/1 evaluando a 1, 25, 60, 120 y 180 días. Los autores confirman que la EC en los medios acuosos dichos, desprenden cantidades insignificantes de metales pesados, incluso después de los 180 días de ensayo, siguiendo el siguiente orden: agua de

lluvia ácida>agua de mar>agua potable.

Shanmuganathan y col. [52] estudiaron la estabilidad de elementos químicos contaminantes a largo plazo de una EC fayalítica de la India en contacto con agua de mar. Para ello, emplearon 4 métodos de extracción: USEPA 1320, activación mecánica de las EC seguida de extracción con agua de mar, lixiviación bajo presión de EC (a 1000 psi) en N₂ y O₂ por 4 horas a distintas temperaturas hasta 120°C (autoclave) y activación mecánica de EC (molida) seguida por lixiviación bajo presión en el rango de temperatura de entre 40 y 120°C (autoclave). En estas cuatro pruebas, la lixiviación de la EC fue mayor en agua de mar que en ácidos al compararse con los índices fijados por el procedimiento TCLP. Sin embargo, la concentración más alta de todos los elementos relevantes en el lixiviado estaba por debajo de los límites prescritos en el método 1311 de la USEPA.

2.4 Usos de la escoria de cobre en la construcción

En este apartado, se hace una revisión general de los principales usos de las EC en el área de la construcción civil. El comportamiento resistente y otras propiedades de pastas y morteros, serán tratadas con más detalle en los apartados 2.5.2 al 2.8.

El uso de las EC como material de construcción, posee la triple ventaja de eliminar los costes de vertido, el coste de nuevos materiales, y minimiza los problemas de contaminación [53].

Su uso, en general, dependerá de la composición química y propiedades físicas que posea la EC. En la actualidad las EC presentan gran potencial para ser usadas como material de construcción en obras viales [54], aplicaciones geotécnicas [55], [56], drenaje, balasto, como agregado pétreo en mortero, hormigón [57], [58] y mezclas de asfalto [59]–[61]; como material abrasivo [62], como sustituto del cemento [17], [56], [63]–[72], como materia prima en la fabricación del cemento Pórtland [73], [73]–[76] e incluso existe un estudio sobre morteros con propiedad biocida, capaz de inhibir el crecimiento de algas en canales de agua [79]. La literatura también reporta estudios sobre su uso en conglomerantes activados alcalinamente [9], [80]–[82].

Por otra parte, los residuos de EC del arenado con chorro abrasivo de estructuras metálicas, han encontrado aplicaciones en pavimentos y materiales de edificación [83].

También ha sido estudiado el residuo de la flotación de la escoria de cobre en la fabricación del cemento [84]. Mientras que las EC antiguas, son el foco de la investigación sobre el reprocesamiento para la recuperación de metales [31].

De acuerdo con Payá [85], hay residuos que se consideran dentro del ámbito de la investigación, sin embargo son considerados «residuos minerales industriales fuera de norma». Al respecto, contamos con escasas regulaciones que permiten el uso de las EC. Podemos mencionar que tres países permiten su uso como agregado pétreo: Estados Unidos [86], Korea [87] y Japón [88].

En España se tiene el antecedente que la norma UNE-ENV 197-1:1992 permitió el uso de EC, clasificándola como una puzolana industrial limitando su proporción en masa en hasta un 15% en los cementos Pórtland-puzolana, cemento Pórtland-compuesto, cemento puzolánico y cemento compuesto.

Posteriormente, la norma 197-1:2000 la excluye, motivo atribuido a la posibilidad de lixiviar metales pesados. Estudios posteriores realizados por el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, confirmaron que los elementos pesados eran fijados en la matriz de cemento haciendo de la escoria un material estable y apto para su uso [89]. No obstante ello, se tiene previsto en la próxima revisión de la normativa europea EN 197-1, la obligación de aceptar, por todos los estados miembros, la inclusión de nuevas adiciones a las ya existentes [90], en las que puede nuevamente tener cabida la EC.

Chile tiene proyectado realizar inversiones en proyectos viales que incluyen a la EC principalmente como material de relleno en bases de caminos [91], aunque no está exenta de debate por el potencial efecto contaminante que supone su traslado y contribución de lixiviados al suelo [41].

Respecto al uso de las EC chilenas del siglo XIX, los usos más frecuentes observados in situ han sido en la construcción de cimientos, suelos, muros, pisos, bases de soporte de estanques de agua, estanques acumuladores de agua, muros de contención, base de caminos y líneas férreas.

En la Figura 2.12 a) y b), muestra el uso de EC triturada como sustituto de árido de río en la fabricación de hormigón en viviendas antiguas, y en c) y d) como material de pavimento.



Figura 2.12: Uso de escorias antiguas como árido en hormigones. a) y b). En pavimento: c) bloques de EC unidos por arena y d) bloques de EC con ladrillos refractarios.

La Figura 2.13 muestra el uso predominante de las EC como mampuestos en muros.



Figura 2.13: Uso de escorias antiguas como mampuesto. a) Muro en la localidad de Chañaral, b) muro de contención en Carrizal Bajo, c) estanque de agua en Playa Negra, y d) estanque en Canto del Agua.

2.5 Caracterización de las escorias de cobre

La adecuada caracterización física de los materiales es importante para predecir su comportamiento y rendimiento [92]. Características como la densidad, la distribución de tamaño de partícula, área superficial y la forma de un material, son determinadas por ensayos que habitualmente están definidas para el cemento, pudiendo no ser apropiadas para otros materiales, de allí la importancia de realizar una selección de los instrumentos y métodos adecuados [93].

La composición química de los materiales les confiere diferentes propiedades, por ejemplo, densidad, conductividad, índice de refracción y, aun cuando la composición principal es la misma, diferentes estructuras

crystalinas o impurezas pueden dar lugar a diferentes propiedades [92]. En general, se asume que la EC posee propiedades puzolánicas/cementantes, ya que contiene CaO y otros óxidos como Al_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3 [94]. Debe tenerse en cuenta que reacción puzolánica es la reactividad de la EC con el hidróxido cálcico (CH) liberado por la hidratación del cemento Pórtland. Por lo tanto, una medida del consumo de CH puede proporcionar una ruta alternativa a la determinación de actividad puzolánica [95].

2.5.1 Composición mineralógica

La mayoría de los estudios sobre EC nos muestran que la caracterización mineralógica se realiza mediante el ensayo de difracción de rayos-X. Otros ensayos útiles son la microscopía electrónica por barrido (SEM: scanning electron microscopy) y el ensayo de energías dispersivas de rayos X (EMPA: electron micro probe analysis), los que permiten determinar las fases químicas de materiales vítreos, las que no son fáciles de identificar por difracción de rayos-X [31]. La espectroscopía Raman ha sido usada para identificar productos de meteorización secundaria en algunas EC [96].

La composición mineralógica, influye no sólo en los constituyentes activos, sino también en la avidez por el agua, lo cual se relaciona directamente con la resistencia de morteros y hormigones, su trabajabilidad, fisuración por retracción y otras propiedades [97]. Generalmente, es la microestructura quien gobierna la resistencia y durabilidad de los materiales basados en el cemento [98].

Las fases mineralógicas reportadas usualmente son las correspondientes al grupo de las olivinas, con la fórmula $[\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}]_2\text{SiO}_4$, predominando la fayalita (Fe_2SiO_4). También se encuentran fases entre la kirschsteinita y la fayalita o cerca del término de la fayalita y la unión de forsterita-fayalita. Otras EC son del grupo espinela, particularmente la magnetita. Además se han reportado hercinita, franklinita, gahnita y ulvöspinel. En el grupo de los piroxenos, se ha reportado con una menor frecuencia, hedenbergita y diópsido; mientras que en el grupo de la melilita se encuentra la akermanita, gelenita y hardystonita [31].

2.5.2 Características físicas y mecánicas de las escorias de cobre

El aumento, tanto de la finura del material, como de la temperatura de curado de una mezcla conglomerante, producen un incremento en la velocidad de reacción puzolánica [99]. Otra influencia importante es la velocidad de enfriamiento de las EC que se relaciona con el grado de reactividad puzolánica. Las EC enfriadas rápidamente pueden tener propiedades cementantes o puzolánicas, al igual que las EC que contienen mayor CaO pueden ser más reactivas [17]. Además pueden presentar propiedades resistentes a ciclos hielo-deshielo y resistencia a la abrasión [100]. Otra aptitud interesante es que las EC presentan una baja absorción de agua, variando entre 0,15–0,55 % [100], lo que implica un ahorro potencial de agua en el diseño de mezclas conglomerantes [101]. Es de importancia en la reactividad de un material, la distribución de tamaño de partícula. Los materiales tienden a ser más reactivos si son $<45 \mu\text{m}$ [102]. En la tabla Tabla 2.1 se resumen algunas características físicas y mecánicas recopiladas por Gorai y col. [73]

Tabla 2.1: Propiedades físicas y mecánicas de las escorias de cobre [73]

Apariencia	Negra, vítrea, más vesicular cuando es granulada
Unidad de peso	2.800-3.800 (kg/m ³)
Absorción	0,13 %
Densidad aparente	2.309-2.598 kg/m ³
Conductividad	500 $\mu\text{S/cm}$
Gravedad específica	2,8-3,8
Dureza	6-7 Mohs
Humedad	< 5%
Cloruro soluble en agua	< 50 ppm
Pérdida por abrasión	24,1 %
Pérdida por ataque de sulfato de sodio	0,90 %
Ángulo de fricción interna	40-53

Algunas propiedades físicas se pueden obtener mediante ensayos termogravimétricos, pérdida al fuego o pérdida por calcinación (PF), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), microscopía, residuo insoluble, ensayos de compresión y flexión, permeabilidad, resistencia al fuego, porosimetría por intrusión de mercurio (PIM), superficie específica (BET), permeabilidad al aire Blaine, granulometría y durabilidad, entre otras.

El término "porosimetría" se utiliza a menudo para incluir las mediciones relacionadas con la porosidad de un material. La técnica de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) se basa en la intrusión de mercurio en una estructura porosa bajo presiones controladas rigurosamente [103]. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se clasifican en microporos ($\text{\AA} < 2\text{nm}$), capilares o mesoporos ($2\text{nm} < \text{\AA} < 50\text{nm}$) y macroporos ($\text{\AA} > 50\text{nm}$).

2.5.3 Características químicas de las escorias de cobre

Para el análisis total de la muestra, algunas de las técnicas más utilizadas son la fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), la espectroscopia de absorción atómica (AAS), y análisis elemental automatizado (EA) mediante la combustión de C, N, S, y/o H. Otros métodos reportados incluyen análisis infrarrojo (IR) para C y S, de activación de neutrones (NA), generación de hidruros (HG) para Hg, análisis gravimétrico y volumétrico y fotometría (GVP) [31].

En general, las escorias modernas están compuestas principalmente por Fe_2O_3 : 35–60%, SiO_2 : 25–40%, CaO : 2–10%, Al_2O_3 : 3–15%, CuO : 0.3–2.1%, MgO : 0.7–3.5% [9]. Sin embargo, dada la diversidad de los minerales que componen el concentrado de cobre y el tipo de proceso de fundición empleado, las EC pueden tener composiciones diferentes, incluso fuera de estos rangos.

Piatak, Parsons y Seals [31] han hecho una recopilación de datos de los elementos químicos de las EC reportados en publicaciones científicas y son mostrados en las Tablas 2.2 y 2.3. En ellas se puede observar que los

valores promedio de las EC están compuestas mayoritariamente de SiO₂ y FeO y las trazas predominantes corresponden al Co, As, Ba y Cd.

Para los materiales de reemplazo al cemento Pórtland generalmente se requiere un estado estructural amorfo, lo que representa un material con alta energía interna y, por lo tanto, muy inestables termodinámicamente y muy reactivos químicamente [104].

La EC con alto contenido de MgO, 5,55%, raramente es usada por la posibilidad de experimentar expansión provocando inestabilidad de volumen en los hormigones [95].

Tabla 2.2: Elementos químicos de las escorias de cobre reportados en la literatura, % en peso [31].

	Mínimo	Máximo	Promedio	n1	n2
Al ₂ O ₃	0,01	18,9	6,17	97	13
CaO	0,15	21,9	7,06	97	13
FeO _{total}	0,67	62,0	33,1	107	14
K ₂ O	0,01	4,83	1,35	95	12
MgO	0,09	6,45	1,79	96	12
MnO	0,03	6,55	0,54	94	11
Na ₂ O	0,01	4,31	0,45	95	12
S	0,01	6,51	1,40	91	11
SiO ₂	9,82	70,7	35,9	93	12
TiO ₂	0,1	1,66	0,39	88	11

Abreviaturas: n1= número de muestras, n2=número de fuentes

Tabla 2.3: Elementos químicos traza de las escorias de cobre reportados en la literatura, en mg/kg [31].

	Mínimo	Máximo	Promedio	n1	n2
As	0,800	75.865	3.315	74	9
Ba	28,00	29.000	2.226	66	8
Cd	0,43	14.000	1.055	41	11
Co	15,00	24.104	3.317	53	7
Cr	13,00	7.510	455	61	6
Cu	1400,00	353.580	25.088	97	11
Ni	2,00	935	70.900	65	8
Pb	6,20	183.800	14.205	92	10
Zn	44,00	280.000	36.314	95	10

Abreviaturas: n1= número de muestras, n2=número de fuentes

En la Tabla 2.4 Shi, Meyer y Behnood [9] nos muestran los límites de algunos metales pesados regulados por normas medioambientales de Malasia (MEQO) y la USEPA. La Norma A es el límite permitido del efluente para ser lanzado de forma segura en cualquier área de influencia, mientras que la Norma B es el del efluente para ser vertido en cualquier sistema de agua terrestre.

Un estudio muy interesante desarrollado por Suda, Saeki y Saito [105], relaciona la composición química y las propiedades físicas del gel silicato cálcico hidratado (C-S-H). Los resultados experimentales mostraron que la relación H_2O/Si del C-S-H es proporcional a la relación Ca/Si , independientemente de la proporción de la mezcla, la temperatura de curado y el tipo de aglutinante. Además, encontraron una relación inversamente proporcional entre el ratio Ca/Si y superficie específica del C-S-H.

Las EC poseen niveles apreciables de hierro (35-60%), lo que puede afectar su reactividad en matrices basadas en CP y activación alcalina. El hierro puede estar presente en la EC, ya sea como un formador o modificador de red en las fases vítreas, o como fases de óxido discretas tal

como la magnetita [106].

Tabla 2.4: Límites de lixiviabilidad de metales pesados según normas MEQO y USEPA.

Elemento, mg/l	MEQO		USEPA
	Norma A	Norma B	
Cu	0,2	1,0	N/R
Ni	0,2	1,0	-
Pb	0,2	0,5	5,0
Zn	1,0	1,0	N/R
As	-	-	5,0
Cr	-	-	5,0
Cd	-	-	1,0

Keite, Lukey y Van Deventer [106], comprobaron que el contenido de hierro, alúmina y sílice en activación alcalina de cenizas volantes, no tiene mayor influencia en los resultados de resistencia mecánica de morteros. Además, Daux y col. [107], en un estudio de la disolución de los vidrios basálticos, confirmaron que tiene mayor importancia la afinidad química de los elementos, que el contenido de alúmina y sílice reactiva presente. Por otra parte, Provis [108] analizando los resultados de Daux y col., indica que las cenizas volantes se comportarían de forma similar a los vidrios que contienen niveles significativos de formación de redes de Fe^{3+} en condiciones ligeramente alcalinas. Ocurriría que la reprecipitación del hierro disuelto como fases hidróxido u oxihidróxido, es mucho más rápida que la reprecipitación de Si y Al. Esto puede tener un efecto similar con respecto a la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La eliminación de los iones OH^- de la fase de solución retardarían la disolución de las partículas restantes, así como también proporcionarían sitios de nucleación. Essaidi y col. [109], reportaron que la presencia de óxido de hierro modifica la formación de compuestos activados alcalinamente que conducen a la formación de materiales estables. Plantean que estos materiales contienen diferentes redes

específicas y las interacciones entre las diversas redes inhiben las propiedades mecánicas. Por otra parte, Jordan y col. [110], estudiaron la adsorción y absorción de silicatos (H_4SiO_4) en superficies de compuestos minerales de hierro a diferentes pH, concluyendo que el orden creciente de afinidad del silicato que se adsorbe corresponde a: magnetita, hematita y goetita. En consecuencia, la presencia de silicatos en la superficie de estos compuestos, puede modificar la disponibilidad de sitios de la superficie, así como la carga superficial, que como consecuencia podría influir en la reactividad de la superficie global de estos sólidos hacia aniones o cationes. En otro estudio, Choi y Lee [111] confirman el efecto inhibitorio del Fe_2O_3 en procesos de activación alcalina de relaves mineros y de escorias de fundición de residuos sólidos municipales curadas a $60^\circ C$. Choi y Lee, concluyeron que sustituyendo cantidades crecientes de Fe_2O_3 (5-15% en peso) al conglomerante, se producían importantes disminuciones, tanto en la resistencia a la compresión de pastas activadas alcalinamente, como en la formación del gel C-S-H. Se destaca que las muestras de relaves mineros y de escorias, tenían un alto contenido de CaO, 11 y 36%, respectivamente, elemento que otorga efectos positivos en las propiedades mecánicas en materiales activados alcalinamente [112], [113].

2.6 Escorias de cobre en pastas de cal y pastas de cemento Pórtland

Se plantea que las EC y de níquel enfriadas al aire, forman fases cristalinas y no poseen propiedades cementantes por ser deficitarias en calcio, no obstante si son enfriadas bruscamente forman vidrio y tendrían un comportamiento inverso [102]. Otros estudios, citados por Shi, Meyer y Behnood [9], indican que ciertas EC poseen propiedades hidráulicas sin necesidad de que sean completamente vidrio. La EC tiene además, buen efecto de relleno (*filling effect*) y puede mejorar la estructura de poros en un conglomerante haciéndola más densa [18]. Por otra parte, las interacciones en pastas de EC/CH y en pastas EC/CP pueden ser estudiadas a nivel microscópico.

Tixier, Devaguptapu y Mobasher [114], mediante la técnica de DRX estudiaron el comportamiento puzolánico de pastas fabricadas con 95% de

EC y 5% de cal hidratada para la relación agua/sólido de 0,23. Se observó que la intensidad el pico de la CH (2,629 Å) disminuyó con la edad de curado, lo que es un indicativo del consumo de cal en el proceso, evidenciando la propiedad puzolánica de la escoria, en este caso a edades mayores a 28 días de curado. No se distinguieron otros productos de hidratación, probablemente ocultos debido a la gran cantidad de picos de compuestos inertes que pudieron solaparse.

Sánchez de Rojas y col. [68], prepararon una solución saturada de cal y una muestra de EC principalmente fayalítica, con el propósito de estudiar de forma acelerada la actividad puzolánica de la EC en el tiempo (2h, 1, 7, 28 y 90 días) a temperatura de 40°C. Los resultados indicaron que a los 90 días de curado, la EC fijó cantidades significativas de cal: a las 24 h midieron un 1,7% de CaO [sic, por CH] fijado, mientras que a los 90 días fue de 60%. Su estudio incluyó la caracterización de productos de hidratación de pastas de CP con 30% de EC con relación w/b=0,4, mediante microscopía electrónica de barrido. Observaron que el aluminio y el hierro están presentes en la formación del C-S-H. No se observó aluminato cálcico hidratado en los productos formados.

Iacobescu y col. [115] estudiaron la reactividad hidráulica de 2 pastas de EC sintéticas con adición de 20% de CH a edades de 3 y 28 días. Las EC fueron fundidas en el laboratorio a 1.550°C y enfriadas bruscamente con agua. Las fases amorfas y los contenidos de CH fueron determinados mediante DRX cuantitativa. Una EC contenía 70,9% (26,1% de magnetita), y la otra EC un 99,6% de fase amorfa (% en peso). El calor de hidratación de las pastas se determinó mediante calorimetría de conducción isotérmica a 20°C y la cal fijada se obtuvo mediante ATG. En los ensayos sirvió de muestra patrón una pasta de EC exenta de CH. Los resultados permitieron deducir que ambas EC reaccionaron con el CH, probablemente formando un gel C-S-H amorfo. La magnetita no participó en la reacción. En ambas escorias, una mayor cantidad CH había reaccionado antes de los 3 días de curado. La escoria con el mayor contenido de sílice mostró una reacción ligeramente superior respecto de la otra muestra, presentando más CH consumida, probablemente debido al mayor contenido de sílice amorfa.

Mobasher, Devaguptapu y Ariño [116] estudiaron los productos de

hidratación en pastas de CP con sustituciones de un 10% de EC mediante DRX y PIM. Los tiempos de fraguado fueron determinados por el aparato de Gilmore, mostrando un retardo tanto en el inicio como en el término respecto de la pasta patrón (100% CP). Con la adición de cal (1,5% en peso) como activador, los tiempos se redujeron significativamente. En los estudios de DRX, la muestra control y la muestra con EC mostraron presencia de etringita, C_2S , C_3S , C_3A y CSH_2 (yeso). La medida de la hidratación se basó en el pico de CH de la muestra control. Por otra parte, al realizar el ensayo PIM, se determinó que el volumen total de mercurio que se introdujo en la pasta control fue menor que en la pasta de cemento con sustitución de escoria, indicando que había una porosidad total mayor para la pasta de EC. Esto se puede atribuir a un menor grado de hidratación de la muestra con EC. Además se observó que la pasta de EC tenía mayor porosidad gel en comparación con la pasta control, mientras que esta última mostró mayor porosidad capilar. La reducción de la porosidad capilar puede ser atribuida al tamaño de las partículas de escoria y su rol en la densificación de la microestructura.

En otro trabajo realizado por Tixier [117], se estudió mediante DRX, método semi-cuantitativo, la reactividad de pastas constituidas por 85% de una EC enfriada al aire, con adición de 5% de CH y 10% de microsilica. Se observó que la EC reaccionó con el CH, siendo más notorio a edades superiores a los 28 días de curado. No se observaron nuevos productos de hidratación.

Además, Tixier, Devaguptapu y Mobasher [114], fabricaron pastas de CP con sustitución del 15% de EC enfriada al aire, la que fue comparada con otra pasta sin sustitución que sirvió de patrón. Ambas pastas se prepararon con una relación agua/sólido=0,29. Estudiaron la variación de la intensidad de los picos de de CH (2,63 Å) y de los silicatos de calcio anhidro (alita/belita 2,74 Å) por análisis de DRX semi-cuantitativo. Las intensidades de las pastas de la escoria/cemento se corrigieron haciéndolas coincidir con las intensidades de la pasta con 100% de cemento. Los resultados no mostraron cambios de las intensidades de los picos de los procesos de formación de CH. Además, no se pudo diferenciar claramente si existen tendencias a la disminución de la cantidad de alita/belita. Por otra parte, por

ATG se cuantificó la cal fijada. Las magnitudes de pérdida de peso se normalizaron en base al peso del CP en bruto en la muestra de referencia. Las muestras con EC mostraron mayor cantidad de productos de hidratación que la pasta patrón. La muestra ensayada a los 56 días de curado mostró menos productos de hidratación y menos portlandita, hecho que sugiere la idea de que las pastas con escoria se hidratan lentamente sin afectar negativamente el proceso. Por otra parte, observaron mediante el ensayo PIM, que en pastas con sustitución de un 10% de CP por EC, el conglomerante incrementó la porosidad gel y disminuyó la porosidad capilar, propiedad que muestra la densificación de la microestructura. Con los resultados obtenidos mediante PIM podemos apreciar que son coincidentes con el trabajo de Mobasher, Devaguptapu y Ariño [106].

Tixier [117] estudió pastas de CP con sustitución de 15% de EC enfriada al aire, con relación $w/b=0,34$. La reactividad de la EC fue verificada mediante DRX y ATG comparándola con una pasta patrón con 100% de CP. Determinó que la EC tiene poca influencia en la hidratación a largo plazo del cemento. La cantidad ligeramente menor de portlandita a largo plazo en la pasta de CP/EC, en comparación con el patrón pareció indicar una reacción débil entre la EC y el CH. Sin embargo, la cantidad de CH no parece disminuir después de 28 días, porque el débil consumo de CH por la escoria puede ser compensado por la lenta y continua formación de CH por la hidratación del cemento.

2.7 Morteros de cemento Pórtland con escoria de cobre

En un mortero u hormigón de cemento se pueden apreciar interacciones a nivel macroscópico, en los que el agregado pétreo está disperso en la matriz de la pasta de cemento, y microscópico en la que se producen dos fases, una fase de hidratación de la pasta de cemento y otra fase conocida como zona de interfase. La porosidad juega un rol fundamental en las propiedades finales de la mezcla [98]. Otros factores tales como la relación agua/cemento, condiciones de curado, puzolanicidad y la edad de las muestras deben estudiarse adecuadamente. La EC activada con hidróxido de sodio (NaOH) o el incremento del contenido de CaO, puede exhibir propiedades cementantes pudiendo ser utilizada como

sustituto parcial o total del cemento Pórtland [51].

Moura y Dal Molin [63], determinaron que una EC fayalítica de Brasil posee actividad puzolánica (norma NBR 5752), siendo clasificada como puzolana clase E de acuerdo a la norma NBR 12653. La muestra fue un mortero constituido por un 65% de CP y un 35% de EC (% en peso) con relación $w/b=0,45$. Al compararse con el mortero patrón, arrojó un índice de actividad del 87%, valor que está sobre el mínimo exigido ($\geq 75\%$ a los 28 días de curado). Además, confirmaron mediante un ensayo de puzolanidad por método químico (NBR 5753) que la EC posee actividad puzolánica, pudiéndose usar como material cementante.

Mobasher, Devaguptapu y Ariño [116], estudiaron la reactividad de morteros con sustituciones del 5, 10 y 15% de CP por EC, midiendo la resistencia a la compresión de muestras curadas a 1, 7, 28 y 90 días. Los resultados mostraron que a edades superiores a 7 días, las muestras con EC aumentaron progresivamente hasta la edad de 90 días de curado obteniéndose resistencias significativamente mayores que las observadas en la muestra control. Adicionalmente, se prepararon muestras con una sustitución de CP por EC del 15% y con la adición del 1,5% de cal como activador. En este caso, las resistencias a compresión de los morteros con EC fueron mayores que la muestra control entre los 28 y 90 días de curado. Las muestras con activador ganaron más resistencia que las muestras sin el activador. Como se ha descrito, la mayor ganancia de resistencia ocurrió entre los 28-90 días de curado, tendencia verificada para muestras con y sin el uso del activador.

Ariño y Mobasher [74] prepararon probetas de mortero con sustituciones de CP por EC granulada de hasta un 15% con las relaciones $w/b=0,4$ y $0,5$. Los resultados de las pruebas de resistencia a compresión indicaron que las muestras con EC fueron un 5% más resistentes, pero a la vez más frágiles que el mortero patrón (100% CP).

Sánchez de Rojas y col. [68], estudiaron la resistencia mecánica de morteros con sustituciones de CP por EC de un 30% a 7, 28, 90, 180 y 360 días de curado. La relación w/b fue de $0,5$ y la relación árido/conglomerante fue $3/1$. La resistencia a flexión fue menor que la de

control en todos los casos, mientras que la resistencia a la compresión fue levemente inferior a la de control. A partir de los 28 días de curado, la EC manifestó un comportamiento puzolánico que contribuyó a la resistencia mecánica del mortero. Los autores del estudio también evaluaron el calor de hidratación de las muestras, encontrando que en las muestras con EC el calor fue menor que en la muestra control, debido a su lenta hidratación.

Tixier, Devaguptapu y Mobasher [114] trabajaron con morteros con sustituciones de CP por EC de hasta un 15% agregando 1,5% de cal hidratada como activador de las reacciones puzolánicas. La relación árido fino/conglomerante fue de 2/1. Las sustituciones fueron 0, 5, 10 y 15% y ensayadas a compresión a 1, 7, 28 y 90 días. La resistencia mecánica de los morteros con EC se incrementaron significativamente a partir de los 28 días de curado y presentando valores superiores al mortero patrón.

Orizola [104] estudio las propiedades de morteros con sustituciones de CP por EC de un 25 y 40% de EC granulada chilena. Determinó que la EC actuaba como un retardador de fraguado y con mayor efectividad a medida que se aumentó la cantidad de sustitución de la EC. Esto significó que a mayor cantidad de EC en la mezcla, se obtenía menor calor de hidratación. En ensayos de resistencia a la compresión y a la flexión de los morteros a edades de 7, 28 y 60 días, las muestras con EC presentaron menores resistencias que el mortero patrón para todas las edades, sin embargo todas superaron la condición mínima requerida por la norma chilena NCH 158. Otra serie de morteros con sustituciones de CP por EC de un 40%, pero en este caso se incorporó un aditivo reductor de agua, lo que arrojó resistencias sensiblemente mayores que aquellos morteros con 25 y 40% de EC sin este aditivo. También se concluyó que los morteros tienen un mal desempeño al estar expuestos a una solución sulfatada. Se consiguió medir una expansión de hasta 5 veces el límite establecido por la normativa. Además, a las probetas se les evaluó el comportamiento a la expansión en autoclave en atmósfera saturada de agua, cumpliendo con los requisitos establecidos. De igual manera, cumplió los estándares para ensayo de lixiviación TCLP.

Un estudio sobre el uso de EC de una fundición de Omán en morteros fue realizado por Taha y col. [67]. Prepararon muestras de mortero en

probetas cúbicas y cilíndricas con relación $w/b=1,33$, ensayadas a compresión, a edades de 7, 14, 28 y 56 días de curado. Se fabricaron dos tipos de muestras: una de ellas sin CP, en donde la EC mostró propiedades hidráulicas, y otra muestra con 16% de CP y 84% de EC, que mostró mejor resistencia a la compresión que la muestra anterior. La mayor resistencia a compresión fue de 475 kPa a los 14 días de curado; después tuvo una reducción significativa, mientras que la muestra exenta de CP, aumentó la resistencia a la compresión a los 14 días de curado; después disminuyó ligeramente y luego aumentó de nuevo alcanzando los 217 kPa a 56 días de curado.

2.8 Morteros y pastas con escoria de cobre activada alcalinamente

Los materiales activados alcalinamente, o cementos alcalinos fueron investigados por Glukhovskiy en el año 1957 [118]. Preparó un nuevo tipo de conglomerante, sin recurrir al tradicional cemento Pórtland, mezclando NaOH y escoria de alto horno. La activación alcalina se considera que es una reacción de polimerización entre un material fuente de aluminosilicato y una solución alcalina formando una estructura estable, normalmente una zeolita amorfa [119].

En un sistema ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cementos alcalinos pueden agruparse en tres categorías [118]:

1. Cementos moderadamente ricos en calcio, en que está presente el sistema $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. La activación ocurre bajo condiciones alcalinas relativamente moderadas. En este caso el producto de reacción principal es un gel C-S-H, similar al gel obtenido durante la hidratación del cemento Pórtland, que ocupa un pequeño porcentaje de Al en su estructura (gel C-A-S-H).
2. Cementos con bajo contenido en calcio, en el que está presente el sistema $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. En este caso se requieren unas condiciones de trabajo más agresivas para poner en marcha las reacciones (medios altamente alcalinos y curado a temperaturas de 60 a 200°C). El principal producto de reacción formado en este caso es un polímero alcalino inorgánico y tridimensional, un gel N-A-S-H

que puede ser considerado como un precursor de la zeolita.

3. Cementos híbridos, con contenidos de CaO, SiO₂ y Al₂O₃ >20%. Obedece a un procedimiento de activación alcalina mixta, una combinación de los dos anteriores. El sistema es: [(Na,K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O]-[(Na,K)₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O]. Los productos de reacción que precipitan como resultado de la hidratación del cemento híbrido son muy complejas, comprende una mezcla de geles cementantes, incluyendo C-A-S-H y geles (N, C)-A-S-H.

En la literatura hay pocos estudios sobre EC activadas alcalinamente o cementos alcalinos que usen EC. Deja y Malolepszy [80], estudiaron el comportamiento de pastas y morteros con EC granulada activada alcalinamente, en un medio con cloruros. El objetivo fue determinar la resistencia a la corrosión por la acción de los cloruros mediante ensayos de resistencia a la flexión y a la compresión en morteros y observaciones de la microestructura (SEM) y mediciones a la microporosidad (PIM) en pastas. Prepararon dos grupos de muestras: una de ellas compuesta por EC y 5% de NaOH (% en peso) y otra muestra que contenía un 60% de escoria de alto horno, 40% de EC y 5% de NaOH. La EC estudiada en este trabajo contenía una baja cantidad de Fe₂O₃ (13,43%) y alto contenido en CaO (19,25%), lo que escapa a la composición normal de las EC modernas.

Las relaciones w/b fueron de 0,28 y 0,4 para pastas y morteros respectivamente. Usaron dos tipos de curado de las muestras: en condiciones estándar y con baja presión de vapor a 80°C durante 8 h aproximadamente. Luego, las muestras fueron sumergidas en una solución con alta concentración de iones cloruro. Esta concentración alcanzaba hasta 10 veces la que contiene el agua de mar, siendo también, superior a la concentración media de las aguas que atacan usualmente a las estructuras de hormigón en la práctica. Las resistencias a la flexión y a la compresión fueron registradas a los 28 y 90 días. Los resultados mostraron alta resistencia a la corrosión de las muestras, observando que la muestra formada por escoria de alto horno y EC presentó resistencias más bajas que aquella que contenía sólo EC.

Las observaciones con SEM a 90 días de curado, pusieron de manifiesto la presencia de geles y productos de hidratación semicristalinos en las pastas. Por PIM comprobaron que los los poros de tamaño >7500 nm han sido ocupados por productos de hidratación. Los autores concluyen que las altas concentraciones de iones cloruro del medio afectan la química de la red acelerando la activación alcalina de las pastas con EC.

Los mismos autores continuaron su estudio evaluando la resistencia a la corrosión a largo plazo, a 1, 3 y 5 años [81]. Los resultados confirmaron una muy alta resistencia a la corrosión de los morteros con EC activados alcalinamente en un medio con altas concentraciones de iones cloruro. Además, las probetas de EC y escoria de alto horno ganaron resistencia a largo plazo, pudiendo atribuirse a la activación de los cloruros. Por otra parte, se observó una microestructura compacta y densa.

Iacobescu y col. [82] investigaron el efecto de las condiciones de curado en las propiedades físico-mecánicas y lixiviación de metales pesados de morteros de activación alcalina obtenidos a base de escoria fayalítica amorfa. Tres series de muestras idénticas en su composición se curaron en diferentes ambientes durante 28 días: (a) 20 °C y la humedad relativa (RH) ~ 50%, (b) 20 °C y RH ≥ 90 % y (c) 60 °C y HR ~ 20%. En la preparación de las muestras se usó EC, arena y soluciones activadoras (NaOH 10M y Na₂SiO₃). La EC se caracterizó por FRX, DRX cuantitativa y análisis por ICP-OES. La microquímica y morfología se analizó por EMPA-WDS. Para la prueba de lixiviación se utilizaron dos métodos, la prueba del tanque (EA NEN 7375) y la prueba granular (BS EN 12.457-1: 2002). Los resultados mostraron que el curado a 20 °C y RH ≥ 90% presentó las mejores propiedades físico-mecánicas.

Los análisis por EMPA revelaron la presencia de metales pesados en la matriz. El contenido de hierro aumentó ligeramente en la matriz cuando el curado fue a 20°C y RH ≥ 90%. A pH alto (11-13) la lixiviación de Zn, Cr y Ni cumplió con la normativa holandesa para la prueba del tanque mientras que para Pb, Cu y As no cumplió. El ensayo de lixiviación granular mostró que la liberación de Pb, Cu y Zn está por encima de los límites reglamentarios, mientras que As, Cr y Ni cumplen con la normativa. Como conclusión general, se encontró que las condiciones de curado no tienen un impacto

importante en la lixiviación, pero pueden afectar a las propiedades mecánicas y a la química de la red.

Se ha estudiado un método de activación mecánica de escoria (molienda) en atmósfera de CO₂. Kalinkin y col. [120], activaron una escoria granulada de Cu-Ni, tanto en aire como en atmósfera de CO₂ (P=10⁵ Pa). Los ensayos realizados fueron DRX, SEM-EDX, FTIR, TEM, y calorimetría isotérmica de conducción. La activación mecánica de la escoria se llevó a cabo en un molino de bolas planetario-centrífugo durante 10 min bajo las atmósferas de aire y CO₂. Las muestras se activaron alcalinamente mezclando la escoria activada mecánicamente con solución de silicato de sodio (con relación molar SiO₂/Na₂O=1,5) y curado a temperatura y humedad ambiente durante 360 días. La activación mecánica de la escoria en CO₂ mostró una mayor resistencia a la compresión de las probetas en el largo plazo, en comparación con la activación mecánica realizada en aire. La mayor resistencia a la compresión de las muestras activadas mecánicamente en CO₂ se atribuyó a una mayor reactividad de las partículas de escoria inducida por la quimisorción de moléculas de CO₂ en forma de iones de carbonato distorsionados en el curso de la activación mecánica.

Conclusiones del Capítulo Estado del arte

La escoria es un residuo de la fundición del cobre, abundante desde los inicios del siglo XIX y que seguirá generándose en Chile a razón de 1,5 toneladas por cada tonelada de ánodo producido. Las características químicas y propiedades de la escoria, están en función del tipo de mineral de cobre, el proceso metalúrgico seguido y su forma de enfriamiento.

El vertido de las EC antiguas en botaderos sin control fue una práctica frecuente, aunque también han tenido un destino diferente, al moldearse y ser utilizada como material alternativo en la construcción. La gestión del residuo industrial involucra la reducción de los efectos negativos para la salud humana y para el medioambiente, además si son inertes, pueden valorizarse como un subproducto que perfectamente puede

sustituir a otros materiales tradicionales en la construcción. Por otra parte, este residuo actualmente tiene limitaciones regulatorias en su uso, salvo en países como Japón, Korea y EEUU que permiten su uso como agregado pétreo en morteros y hormigones. No obstante, las investigaciones sobre sus potenciales usos son muy amplios en el sector de la construcción civil, desde aplicaciones como biocidas a nuevos materiales.

La adecuada caracterización de un material es importante para predecir su comportamiento y rendimiento. Normalmente, los ensayos practicados al cemento son aplicados a la EC, pudiendo no ser apropiados, de ahí la importancia de realizar una selección de los instrumentos y métodos más adecuados. La micro-estructura es la que gobierna la resistencia mecánica y durabilidad de los materiales basados en matrices de cemento. Las EC en general están constituidas principalmente por compuestos basados en Fe_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3 , pudiendo presentar fases cristalinas, amorfas o una combinación de estas. La fase cristalina más usual es la fayalita, seguida de la magnetita. Se acepta que las EC más reactivas son las EC amorfas, aunque hay estudios que afirman que ciertas EC cristalinas son igualmente reactivas. Las EC enfriadas rápidamente pueden tener propiedades cementantes o puzolánicas, al igual que las EC que contienen mayor contenido de CaO pueden ser más reactivas. El alto contenido de hierro de la escoria, podría afectar negativamente la reactividad en matrices de CP y en activación alcalina.

El estudio de EC en pastas de cal, pastas de cemento y morteros, confirman que existe reactividad suficiente para su fraguado, tomando mayor tiempo que un conglomerante basado solamente en el cemento Pórtland.

Capítulo III

3 Objetivos

3.1 Objetivo General

Determinar la viabilidad de uso de escorias de cobre del siglo XIX como conglomerantes en la construcción.

3.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar físico-químicamente las escorias con potencial carácter puzolánico.
- b) Evaluar la actividad puzolánica de las escorias.
- c) Estudiar el comportamiento mecánico de los morteros fabricados con escoria de cobre con sustitución parcial de cemento Pórtland.
- d) Estudiar las posibilidades de uso de las escorias de cobre en conglomerantes activados alcalinamente.

3.3 Estructura de la tesis

La tesis doctoral se plantea en una estructura clásica basada en el método científico, en la cual los principales tópicos se agrupan en los siguientes apartados: revisión del estado del conocimiento, sección experimental, resultados y discusión, y finalmente las principales conclusiones obtenidas. El estudio está enfocado principalmente a la determinación de la reactividad de las escorias de cobre como material de sustitución en matrices de cemento Pórtland y en matrices de activación alcalina, verificando su comportamiento mecánico tanto en morteros de

cemento Pórtland, como en morteros con escoria de cobre activada alcalinamente.

El estado del conocimiento sobre aspectos metalúrgicos del cobre, la caracterización de las escorias de cobre y el estudio del comportamiento mecánico y ambiental en pastas y morteros con escorias de cobre, son tratados en el capítulo II.

Los materiales, equipos y los procedimientos experimentales usados en la investigación son descritos en el capítulo IV.

En el capítulo V se entregan los resultados y discusión sobre la reactividad, actividad puzolánica y aspectos medioambientales de las escorias de cobre estudiadas. Luego, las conclusiones en el capítulo VI y las propuestas para líneas futuras de investigación se plantean en el capítulo VII. Finalmente, en el capítulo VIII son listadas las referencias científicas citadas en la presente tesis doctoral.

Capítulo IV

4 Procedimiento Experimental

4.1 Materiales

4.1.1 Escorias de cobre (EC)

Se emplearon 7 EC en el estudio de reactividad puzolánica, clasificándolas como EC antiguas y EC modernas. Las EC antiguas son de vertederos abandonados en el norte chileno en el siglo XIX y las EC modernas fueron generadas en fundiciones que están operativas a fecha de hoy.

Las EC antiguas provienen de vertederos ubicados en la Región de Atacama y son identificadas como Playa Negra (EC-PN), Púquios (EC-PQ), Canto del Agua (EC-CA) y Nantoco (EC-NT). Entre las EC modernas distinguimos 2 chilenas y 1 española.

Las EC modernas de Chile son de las fundiciones Altonorte (EC-AN) de la Región de Antofagasta, Potrerillos-División Salvador (EC-SV) de la Región de Atacama y la EC española es de la fundición Atlantic Copper de Huelva (EC-HV).

Las escorias han sido enfriadas al aire, a excepción de EC-HV que es granulada. En la Tabla 4.1 se muestra la ubicación de cada escorial.

En la Figura 4.1 se puede observar la materia prima, antes de su molienda, correspondientes a las EC de Púquios y Huelva. La EC-HV forma partículas granuladas y es fácilmente fracturada con los dedos de la mano.

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Tabla 4.1: Coordenadas de ubicación de escoriales

Escorial	Latitud	Longitud
EC-PN	27° 03' 39" S	70° 48' 45" O
EC-PQ	27° 07' 00" S	69° 53' 56" O
EC-CA	28° 09' 04" S	70° 54' 37" O
EC-NT	27° 32' 30" S	40° 16' 11" O
EC-AN	23° 48' 21" S	70° 20' 41" O
EC-SV	26° 30' 10" S	69° 23' 23" O
EC-HV	37° 14' 03" N	06° 56' 41" O

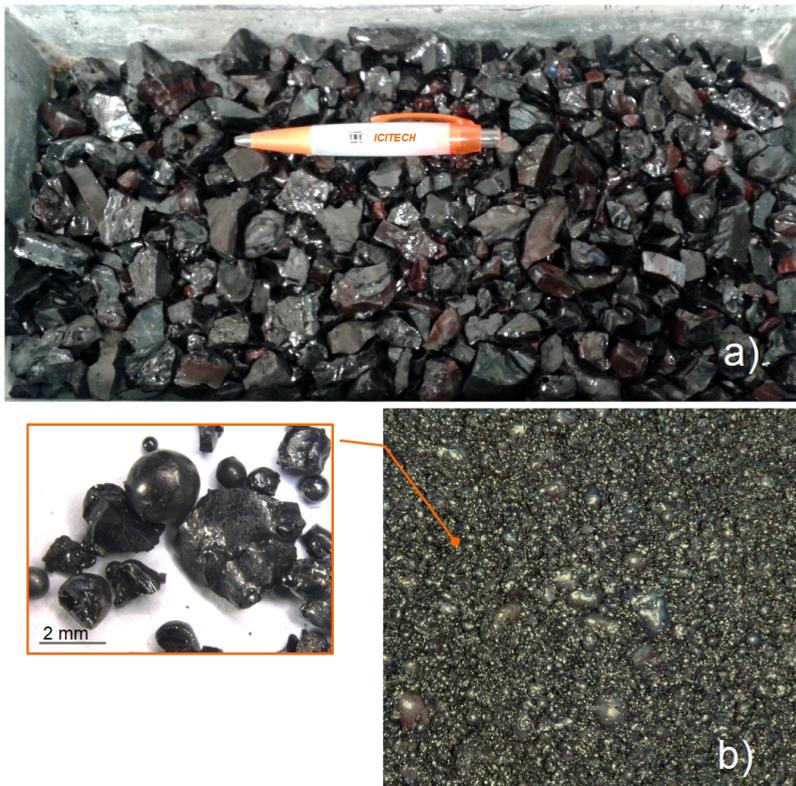


Figura 4.1: Muestra original escoria de cobre: a) Púquios, b) Huelva.

4.1.2 Cemento

El cemento utilizado en pastas y morteros es cemento Pórtland tipo CEM I-52,5 R de la empresa Lafarge, que cumple con requisitos de la norma EN 197-1:2011 [121] y su composición química y pérdida al fuego se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Composición química y pérdida al fuego del cemento Pórtland, % en peso

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	otros	PF
20,39	4,51	4,71	64,32	1,18	1,67	0,97	0,07	0,15	2,02

4.1.3 Hidróxido de calcio

Se utilizó hidróxido de calcio [Ca(OH)₂], para evaluar la reactividad puzolánica de la EC en pastas CH/EC y en las medidas de conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas saturadas de CH. El CH utilizado fue suministrado por Panreac S.A., con un grado de pureza superior al 95%.

4.1.4 Hidróxido de sodio

En la preparación de las soluciones alcalinas para la producción de pastas y morteros activados alcalinamente fueron utilizados *pellets* de hidróxido de sodio (NaOH), distribuidos por la empresa Panreac S.A. Según especificación del fabricante, el hidróxido de sodio presenta una pureza del orden del 98%.

4.1.5 Silicato de sodio

En la activación alcalina de la EC se utilizó silicato de sodio (Na₂SiO₃) o *waterglass*, suministrado por la empresa Merck, con la siguiente composición: 8% Na₂O, 28% SiO₂ y 64% de H₂O, % en masa, con una densidad de 1,35 g/cm³ y un pH entre 11-11,5.

4.1.6 Áridos

En la preparación de los morteros se utilizó arena normalizada CEN de la empresa alemana Normensand, cumpliendo con la norma UNE EN 196-1 [122], mientras que en morteros con EC activada alcalinamente se

usó arena de origen silíceo con Módulo de Finura MF=4,3, procedente de la empresa española Caolines Lapiedra (Lliria, Valencia).

4.1.7 Agua

En la preparación de pastas, determinación del residuo insoluble, ensayos de lixiviación de metales pesados y en las medidas de conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas saturadas de CH, se utilizó agua desionizada. En morteros, agua potable de la red pública de Valencia.

4.1.8 Otros reactivos químicos

Otros reactivos químicos utilizados para la realización de los análisis en el laboratorio fueron los siguientes:

- Vaselina y acetona suministradas por la empresa Panreac S. A.
- En el ensayo de la determinación del residuo insoluble de las EC se utilizó ácido clorhídrico concentrado (~37%) suministrado por la empresa Fisher Chemical, con disoluciones 1:3 y 1:9. Además se emplearon disoluciones de hidróxido de potasio, de nitrato de plata y naranja de metilo y carbonato de sodio.
- Ácido nítrico 1 M en ensayo de disponibilidad por lixiviación.
- Indicador Calcón y EDTA a 0,005 M en ensayo de la determinación del Ca^{2+} .

4.1.9 Papel de filtro

- Papel filtro 150 mm de diámetro, Whatman grado 42, tamaño de poro 2,5 μm .
- Papel filtro 50 mm de diámetro, Whatman grado 1, tamaño de poro 11 μm .

4.2 Equipos y procedimientos

4.2.1 Toma de muestras in situ

La toma de muestras de EC antiguas desde los diferentes vertederos, se realizó mediante excavaciones manuales hasta una profundidad media de 0,70 m. Se descartaron las EC superficiales con el propósito de prescindir de muestras potencialmente meteorizadas o contaminadas con polvo u otras sustancias. En algunos casos la superficie del escorial estaba cubierta por material granular que facilitaba el paso vehicular.

Se practicaron 5 calicatas en el vertedero y desde cada una de ellas, se extrajo una cantidad de muestra que se depositó en bolsas plásticas totalizando 40 kg aproximadamente, las cuales fueron llevadas al laboratorio de Obras Civiles de la Universidad de Atacama, Chile, para homogeneizarlas. Posteriormente, la muestra de cada escorial fue mezclada, cuarteada y almacenada para su molienda. En la Figura 4.2, se pueden observar algunas de las calicatas realizadas para la toma de muestras de EC antiguas.

Las EC modernas fueron aportadas por cada empresa de fundición, las que en general presentaban tamaños que variaban entre 5-10 cm de diámetro.

4.2.2 Molienda de la EC

En la Universidad de Atacama se trituraron EC antiguas de manera secuencial en 2 diferentes machacadoras: de mandíbula y de rodillo, hasta alcanzar un tamaño medio de 35 μm . La muestra se homogeneizó en cortador de Riffle (32" x 1/2") y alrededor de 2 kg de polvo de cada EC, siguieron su molienda en los laboratorios de la Universitat Politècnica de València (UPV). La molienda final se realizó en un molino de bolas modelo Speedy 1 de la firma italiana Nannetti. La escoria se depositó dentro de un recipiente de porcelana de un litro de capacidad, en el cual se introdujeron 60 bolas de alúmina de 18 mm de diámetro y 500 g de escoria, molienda que tomó 35 minutos. Con el uso del temporizador del molino, cada 5 minutos se extrajo una pequeña muestra del material molido verificándose su granulometría por el ensayo de análisis por difracción láser (ADL).



Figura 4.2: Vistas de vertederos y calicatas practicadas para la toma de muestras de escorias de cobre antiguas.

Las EC modernas fueron trituradas en la UPV en dos etapas. La primera etapa consistió en trituración hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 2 mm, operación que fue realizada mediante el uso de una trituradora de mandíbulas modelo BB200 Mangan, de la casa comercial Retsch. Luego pasaron a molienda en el molino de bolas por tiempos de hasta 1 hora.

4.2.3 Densidad Real

La determinación de la densidad real se realizó aplicando el procedimiento del volumenómetro de Le Chatelier establecido en la norma UNE 8013 [123]. Es un ensayo propio del cemento y consiste en colocar una masa conocida de cemento (en nuestro estudio EC también), en un volumenómetro Le Chatelier. El volumen desplazado nos permite calcular la

densidad real del material.

4.2.4 Residuo insoluble

La determinación del residuo insoluble es también un ensayo propio para el cemento. Es un baremo del grado de cocción del clínker, nos daría por lo tanto la sílice que no ha reaccionado con la cal del crudo [124]. Se aplicó a la EC, dada su condición de material sustituto del CP en pastas y morteros. El procedimiento se realizó de acuerdo al método que usa ácido clorhídrico e hidróxido de potasio, según la norma UNE-EN 196-2 [125].

4.2.5 Pérdida al fuego

La pérdida al fuego o pérdida por calcinación corresponde a la variación de masa del cemento, debida a la pérdida de agua combinada y del dióxido de carbono presentes en la muestra. El ensayo se aplicó a las EC usando una mufla Carbolite de la casa comercial RFH, a temperatura de 950°C durante 1 hora. El procedimiento del cálculo seguido fue el indicado en la ecuación 37 de la norma UNE-EN 196-2 [125].

4.2.6 Granulometría por difracción láser

En la determinación de la distribución del tamaño de partícula o granulometría de la EC molida, se usó el granulómetro láser modelo Mastersizer 2000 del fabricante Malvern Instruments, para rangos de 0,02 a 2.000 micras y el programa informático Mastersizer 2000 ver. 3.01. El equipo está diseñado para emitir un frente de luz láser monocromática a las partículas, asumiendo que son de forma esférica. Realiza una estimación de los tamaños mediante los parámetros $D_{(0,1)}$, $D_{(0,5)}$ y $D_{(0,9)}$, los que representan el percentil pasante de un determinado tamaño de partícula de la muestra. En las determinaciones granulométricas, se usó adicionalmente ultrasonidos para dispersar las partículas en el medio acuoso. El disolvente usado en las experiencias fue agua desionizada, excepto para el cemento en que se empleó isopropanol.

4.2.7 Fluorescencia de rayos X

En la determinación de la composición química de las diferentes EC, se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). Es una técnica

espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra, con una fuente de radiación X. El equipo usado fue un espectrómetro secuencial de rayos X, marca Philips MAGIC PRO modelo PW2400 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. El equipo está constituido por un espectro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento, entre el flúor y el uranio de muestras sólidas.

4.2.8 Difracción de rayos X

El difractómetro de rayos X utilizado fue el modelo Brucker AXS D8 Advance. Se ha utilizado la radiación $K\alpha$ de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación $K\beta$ de Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40 KV respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo 2θ entre 5° y 70° , con un ángulo de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 2 s/paso.

4.2.9 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier

Las muestras molidas de EC se evaluaron por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro de la marca Bruker, modelo Tensor 27. Este equipo trabaja en el rango infrarrojo medio (MIR), de 7.800 a 370 cm^{-1} y presenta una resolución estándar de 1 cm^{-1} . En nuestro caso, se ha utilizado una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4.000 y los 400 cm^{-1} , puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

4.2.10 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica en la que la masa de una sustancia se controla como una función de la temperatura o del tiempo, cuando la muestra se somete a un programa de temperatura y atmósfera controlada [126]. Las variaciones de masa pueden ser obtenidas desde los termogramas (TG) generados por un programa informático o mediante la derivada de la curva (DTG) que muestra mayor sensibilidad en la medición. En el ATG de las EC y de las pastas se ha utilizado el módulo TGA 850 de la empresa Mettler-Toledo. Este equipo permite medir

simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA). Cuenta con una electro-balanza horizontal con resolución de 0,1 µg, un horno y sensores de temperatura que envían datos al software STARe versión 10,00d. En las mediciones, se usaron crisoles de aluminio de 100 µL sellados y con micro-orificio para temperaturas de hasta 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min; y crisoles de alúmina de 70 µL con tapa para temperaturas de hasta 1000°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min. La atmósfera usada fue aire y en algunos ensayos fue gas nitrógeno con flujo de 75 mL/min. Para el ensayo, las muestras de EC de partida y de pastas, deben estar pulverizadas, secas y con tamaño de partículas <125 µm. El procedimiento usado para detener el avance de los procesos de hidratación de las pastas, fue agregar acetona a los polvos y luego de filtrarlos con bomba de vacío, terminando con un secado durante 30 minutos en estufa a 60°C.

4.2.11 Microscopía electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) o *Scanning Electron Microscope* (SEM), permite el examen morfológico en detalle (20X-100.000X) y análisis químico elemental de compuestos inorgánicos de muestras sólidas. Las muestras destinadas al SEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra. Las muestras originales de EC y pastas con EC, fueron analizadas en dos modelos de SEM:

- Microscopio electrónico de emisión (SEM), modelo JEOL JSM 6300 con sistema de micro-análisis de rayos X Link-Oxford-Isis. Las muestras fueron recubiertas con oro y para la obtención de imágenes se aplicó un voltaje de 20 kV con el uso del software de análisis cualitativo y cuantitativo SEMQUANT que utiliza el método ZAF. Finalmente, la adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Autobeam. El recubrimiento se realizó en el equipo BALTEC SCD 005, con un tiempo de exposición de la muestra de 90 segundos, a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5 mm. La presión a la que se realizó el proceso de recubrimiento

fue de $2,4 \cdot 10^{-2}$ mbar.

- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS, permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02-5 kV), en nuestro caso se trabajó a 3 kV. La preparación de muestras para la visualización en este equipo, necesita un recubridor de alto vacío, modelo EM MED020 de la marca LEICA. Previamente a este paso, es necesario colocar las muestras en el portamuestras y hacerles un puente de plata seguido de un recubrimiento de platino con un tiempo de exposición de 30 segundos. El FESEM de la UPV cuenta con los siguientes detectores:
 - Detector de electrones secundarios *SE2*: ofrece la imagen SEM típica de la topografía de la superficie de la muestra con una gran profundidad de campo
 - Detector de electrones secundarios *in lens*: situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía y ofrece las imágenes de mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de cualquier material
 - Detector de electrones retrodispersados *AsB*: es sensible a la variación de número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que se utiliza para observar los cambios en la composición química del espécimen
 - Detector de electrones retrodispersados *in lens EsB*: es independiente del detector de secundarios *in lens*, lo que le permite ofrecer señal de retrodispersados pura, sin ninguna contaminación de electrones secundarios y a muy bajo potencial de aceleración
 - Detector de energía dispersiva de Rayos X, *EDS* (OXFORD INSTRUMENTS): recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de

electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra. Esta técnica se conoce como Microanálisis por EDS. Los softwares EDS usados en nuestro estudio fueron AZTEC e INCA de Oxford Instruments.

4.2.12 Porosimetría por intrusión de mercurio

El equipo usado en ensayo PIM de la muestra de mortero fue el porosímetro AutoPore IV 9500 de Micromeritics, con las siguientes características [103]:

- Capacidad para medir diámetros de poro en un rango que va desde 0,003 a ~ 1000 micrones
- Paquete para el cálculo de los datos, que incluye tortuosidad, permeabilidad, compresión, relación ancho/garganta de poro, dimensión fractal, tamaño de partícula según Mayer-Stowe, entre otros.
- Operación en diferentes modos: en modo de escaneo o tiempo, en rampa o equilibrio
- Colección de datos de alta resolución, mejor que 0.1 μ L en volumen tanto para la intrusión como para la extrusión
- Presión controlada puede aumentar en incrementos tan pequeños como 0,05 psia en un rango que va desde 2 a 50 psia. Esto permite recoger datos detallados en la región de los macroporos.

Las muestras se secaron en estufa a 60°C hasta peso constante. Cada muestra de los distintos morteros a analizar, de un peso aproximado de 1-2 g y una morfología redondeada, se mantiene en el desecador durante 24 h, se pesa y se introduce en el penetrómetro. Se engrasa el vértice superior de la cámara de muestra, con objeto de sellar la tapa del penetrómetro. Una vez finalizado el montaje se introduce en el porosímetro y se somete a vacío; cuando la presión interior alcanza 50 μ mHg se inicia la

intrusión de mercurio. Una vez que el penetrómetro queda saturado, se inicia la evacuación del mercurio y se van registrando los distintos valores para presión-intrusión hasta llegar a la presión atmosférica [127].

4.2.13 Conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas

Se evaluó la reactividad puzolánica de las EC por el método conductimétrico [128]. La técnica consiste en medir la evolución del pH y la conductividad eléctrica de mezclas de CH y puzolanas reactivas a diferentes proporciones de CH/puzolana (2/8, 2,5/7,5, 3/7, 3,5/6,5, 4/6, y 4,5/5,5) durante 168 h. La reducción del pH y de la conductividad eléctrica muestran la insaturación de la suspensión con respecto al CH, mostrando el progreso de la reacción puzolánica. Las lecturas de pH y conductividad eléctrica se realizan inicialmente a 0, 4 y 8 h, y luego cada 24 horas. La variación de pH y conductividad eléctrica de las mezclas (1 gramo en total, en 50 mL de agua desionizada dentro de un matraz Erlenmeyer sellado) se evalúa a diferentes temperaturas, normalmente 40, 50 y 60°C. El ensayo comienza con la preparación de las suspensiones saturadas de CH. Las diferentes suspensiones contenidas en los matraces Erlenmeyer, deben estar permanentemente en agitación para favorecer el contacto entre las partículas molidas de EC y el CH. El tiempo de insaturación está asociado con la pérdida de conductividad eléctrica (LC) para valores $\geq 30\%$ [128]. En este ensayo se usó un pHmetro Crison micro PH2001, un conductímetro Crison micro CM2201 y un baño de agua termostático con agitación Julabo-SW22, rango de 20 a 99.9°C. Con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre el comportamiento puzolánico de la EC, en este estudio, se ha adaptado el método con algunas variaciones en las proporciones CH/EC (1/9, 2/8, 3/7, 4/6 y 5/5).

4.2.14 Pastas de cal

La actividad puzolánica de la EC ha sido evaluada mediante el cálculo de la cal reaccionada en pastas con sustituciones de CH. Para ello se fabricaron pastas con proporciones CH/EC=1/1, con relación w/b=0,50 curadas a temperaturas de 20°C y 40°C. El conglomerante correspondió a la

suma de los sólidos. Un grupo de pastas fue curado durante 28 y 90 días a 20°C y otro grupo fue curado a 40°C por 15, 28 y 90 días en un baño termostático Presistern, modelo 6000141 de 20 litros de capacidad, con termostato hidráulico y rango de temperatura controlada entre 5 y 110°C. Todas las pastas se conservaron en frascos plásticos sellados y en condiciones de humedad relativa >95% hasta la edad de ensayo.

4.2.15 Pastas de cemento Pórtland

Se prepararon pastas CP/EC en proporciones 100/0 correspondiente a la pasta control, 50/50 y 70/30 con relación $w/b=0,30$ y curadas a 20°C en cámara durante 7, 28 y 90 días. El conglomerante correspondió a la suma del sólido. Al igual que las pastas CH/EC, fueron conservadas en frascos plásticos sellados y en condiciones de humedad relativa >95% hasta la edad de ensayo y los ensayos practicados fueron ATG, FTIR, DRX y FESEM.

4.2.16 Pastas de EC activadas alcalinamente (AA EC)

La solución activadora alcalina para elaborar pasta con EC activada alcalinamente, fue preparada con silicato de sodio, agua e hidróxido de sodio. Una vez que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente, se agregó la EC molida. Los parámetros de diseño utilizadas en pastas AA EC, tales como las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, las relaciones w/b y la adición de CH son mostradas en la Tabla 4.3. Los mejores resultados de consistencia y fraguado de las pastas AA EC se consiguieron para el módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1,46$, excepto en las pastas AA EC-HV, las cuales lograron fraguar con la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0,88$. En todos los casos se utilizó la concentración $\text{Na}^+ = 5\text{m}$.

Se prepararon 2 grupos de muestras idénticas, variando la condición de temperatura de curado. Las muestras fueron curadas a 20°C en cámara húmeda por 1, 3, 7 y 28 días y a 65°C durante 1, 3 y 7 días en baño térmico.

En ambas condiciones de curado la humedad relativa fue >95%. El estudio de la microestructura de las pastas AA EC se hizo usando las técnicas ATG, FTIR, DRX y FESEM.

Tabla 4.3: Parámetros de diseño utilizados en pastas AA EC.

Pasta	Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O	Concentración Na ⁺ , m	Relación w/b	Adición de CH
AA EC-PN	1,46	5	0,30	—
AA EC-PQ	1,46	5	0,30	—
AA EC-CA	1,46	5	0,35	—
AA EC-NT	1,46	5	0,30	—
AA EC-SV	1,46	5	0,45	5%
AA EC-AN	1,46	5	0,45	5%
AA EC-HV	0,88	5	0,30	—

4.2.17 Morteros de cemento Pórtland

Se evaluó la resistencia a la compresión de morteros de CP con sustituciones de 25% EC, salvo en morteros de CP con sustituciones de 15, 25, 35 y 45% de EC-HV (% en peso). En la fabricación de morteros se siguieron las instrucciones de amasado, curado de las muestras y la determinación de la resistencia a la compresión de acuerdo a la norma UNE-EN 196-1 [122]. Las probetas de dimensiones 40x40x40 mm³ se ensayaron por triplicado a compresión a 7, 28, 90 y 180 días (salvo en EC-PN y EC-PQ a 28 y 90 días) en una prensa Ibertest modelo MUP-60.

Las relaciones w/b empleadas variaron en función de la trabajabilidad del mortero, entre 0,40-0,45 y relación árido/binder de 3/1, siendo el binder la suma de CP y EC. Un estudio adicional en morteros de CP/EC-HV, se preparó con la relación árido/binder=2/1 y ensayadas a 3, 7, 28 y 90 días. Las dosificaciones de los morteros de CP con sustitución de EC se muestran en la Tabla 4.4.

Transcurridas las primeras 24 horas en la cámara húmeda se procede al desmolde de las probetas, tras lo cual, se sumergen en agua con cal para evitar la lixiviación de portlandita y se conservan en la cámara húmeda curándose hasta la edad de ensayo.

La medida de la trabajabilidad en morteros se realizó utilizando una

mesa de sacudidas, de acuerdo a la norma UNE-EN1015-3 [129].

En la evaluación estadística de resultados de resistencia a la compresión de los morteros, se siguió el procedimiento de la norma UNE 83485 EX [130] siguiente:

Se debe comprobar que los resultados del ensayo a la compresión de mortero de control y el de sustitución, no presenten algún valor aberrante. Para ello, y dentro de cada serie de los tres resultados de cada mortero de ensayo o de control, se evaluará si alguno de ellos es aberrante, por lo que se usa la siguiente fórmula:

$$V = \frac{r}{d} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

V= coeficiente de variación

r= recorrido relativo, siendo

$$r = \frac{R}{X} \cdot 100 \quad , \text{ con} \quad (\text{Ec. 2})$$

R= diferencia entre el valor mayor y menor de los tres resultados

X= valor medio de los tres resultados

d= factor que depende del número de resultados. En el caso de tres resultados su valor es de 1,693 y en el caso de dos es de 1,128.

Un gran número de experiencias indica que un recorrido relativo mayor del 10% entre los valores de los tres obtenidos de la misma muestra señala que ha habido un notable error sistemático en la realización del ensayo. Este valor del 10% del recorrido relativo para los tres resultados pasa a ser del 6,7% para el recorrido relativo de dos resultados [130].

Tabla 4.4: Dosificación de morteros de CP con sustitución de EC

Sustitución EC	conglomerante		Arena, g				Agua, g		
	CP, g	EC, g	árido/binder		agua/binder				
			a/b=3/1	a/b=2/1	w/b=0,35	w/b=0,40	w/b=0,44	w/b=0,45	
0%	450,0	0,0	1.350	900	157,5	180,0	198,0	202,5	
15%	382,5	67,5	1.350	900	157,5	180,0	-	202,5	
25%	337,5	112,5	1.350	900	157,5	180,0	198,0	202,5	
35%	292,5	157,5	1.350	900	157,5	180,0	-	202,5	
45%	247,5	202,5	1.350	900	157,5	180,0	-	202,5	

4.2.18 Morteros con EC activadas alcalinamente

Se evaluó la resistencia a la compresión de morteros con EC activada alcalinamente de probetas cúbicas de dimensiones 40x40x40 mm³. Los morteros se prepararon con la relación w/b=0,30 y las muestras fueron curadas por 7, 28 y 90 días en cámara termostática a 20°C y humedad relativa >95%. Otro grupo de muestras idénticas fueron curadas a temperatura de 65°C por 3 y 7 días. Al igual que en las pastas AA EC, en los morteros con EC activada alcalinamente se utilizó la concentración Na⁺= 5m y el módulo SiO₂/Na₂O=1,46, excepto en los morteros AA EC-HV, los cuales lograron fraguar con la relación SiO₂/Na₂O=0,88.

El tiempo total de amasado fue de 4 minutos y 30 segundos. En primer lugar, se da tiempo con el propósito de homogeneizar el activador alcalino durante 30 segundos y a continuación se adiciona el precursor, mezclándose ambos componentes hasta los 2 minutos. Seguidamente se añade la arena y se mantiene la mezcla en agitación hasta el tiempo total de amasado. Todo el proceso se realiza en la velocidad lenta de la amasadora.

Para el proceso de vibrado se ha utilizado una mesa vibratoria sobre la que se coloca el molde y se sujeta firmemente a la misma. A medida que se va vertiendo la mezcla en el molde se va vibrando entre 2 y 3 minutos, tiempo de compactación que está en función de las propiedades reológicas de la mezcla.

Luego del proceso de vibrado, los moldes se recubren con un film plástico para evitar la evaporación de agua y la carbonatación de la

muestra. A continuación, los moldes se trasladan hasta su lugar de curado.

Las probetas que se curan en cámara húmeda podrán ser desmoldadas a las 24 horas, si se observa que el endurecimiento ha comenzado, mientras que las probetas que se curan en baño térmico se pueden desmoldar 4 horas después de haberlas introducido en el baño. Una vez desmoldadas se devuelven a sus respectivos lugares de curado, hasta la edad de ensayo a la compresión. Si se introducen en cámara húmeda, se ha de recubrir cada probeta con film plástico. Si se curan en baño térmico, las probetas desmoldadas se introducen en cajas de plástico selladas y sin presencia de agua.

4.2.19 Lixiviados

Los estudios sobre la lixiviación de metales pesados, están dirigidos a materiales granulares para uso en la construcción y a residuos. Según la norma UNE-EN 12457-1 [131] define ensayo de lixiviación como el ensayo durante el cual un material se pone en contacto con un lixiviante y se extraen algunos de los constituyentes del material. El lixiviante es el líquido empleado en un ensayo de lixiviación y un eluato es la solución recuperada de un ensayo de lixiviación.

El parámetro de capacidad de neutralización ácida (ANC) es una medida de la cantidad de protones (ácido) que puede neutralizar un material por unidad de masa del mismo. Este parámetro puede ser determinado siguiendo los protocolos NEN 7371 [132]. La ANC es una propiedad muy útil para establecer durante cuánto tiempo se espera que un material pueda mantener su propio pH de equilibrio cuando se expone a la lluvia ácida, al CO₂ atmosférico o a la actividad biológica. La resistencia de la matriz cementante al ataque ácido depende de la morfología del material, incluyendo su densidad y su porosidad, y de la capacidad de los componentes de la matriz para neutralizar el ácido.

La enfermedad de Wilson es causada por la acumulación de cobre en el hígado y sistema nervioso central debido a la incapacidad del cuerpo para excretarlo. Los efectos agudos que puede causar incluyen úlceras gastrointestinales, necrosis hepática y daño renal. Por otra parte, el cinc es poco tóxico, salvo cuando se ingieren cantidades elevadas, superiores a

150 mg kg⁻¹. Los síntomas de intoxicación son náuseas, vómitos y fiebre [133].

Para la biota, incluido el ser humano, el plomo es un elemento no esencial y potencialmente nocivo. Cuando este metal alcanza niveles tóxicos provoca la disminución de la fotosíntesis vegetal y el desarrollo de anemia en mamíferos. En las plantas además del efecto ya mencionado, se le atribuye la reducción en el crecimiento, en la biomasa y la transpiración; además de lesiones cromosómicas, inhibición de la división celular e interferencia con enzimas ligadas al metabolismo del nitrógeno [134].

El cadmio es un metal pesado no esencial, es decir, sin ninguna función biológica. Tiende a bioacumularse tanto en ecosistemas acuáticos como terrestres, especialmente en vertebrados, en concreto a través de órganos como el riñón y el hígado, pero también se acumula en invertebrados, algas y plantas. Sus efectos sobre las aves y los mamíferos suelen deberse a la presencia de daño renal [135].

El arsénico y sus compuestos han sido clasificados como cancerígenos para los seres humanos y se han establecido unos valores guía para el agua de bebida de 10 µg/litro [136].

En nuestro estudio se lixiviaron las escorias, pastas de CP/EC y pastas con EC activadas alcalinamente para poder determinar la concentración de los elementos químicos de mayor cuantía, siendo el cobre, cadmio, cinc, plomo y arsénico. La concentración total de los elementos contenidos en las EC, se obtuvo mediante procedimientos de digestión, filtrado y análisis mediante *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES 700 series, Agilent Technologies) conectado al programa informático ICP Expert II.

El procedimiento seguido en el laboratorio consideró las siguientes actividades:

a) Análisis químico del material de partida:

Las EC molidas y secas a peso constante en estufa a 100°C, fueron tamizadas a diámetro <125 µm y guardadas en desecador químico dentro de frascos plásticos sellados, hasta el momento de realizar el análisis.

Luego, fueron atacadas con ácidos concentrados con el propósito de obtener un eluato con los elementos químicos de interés (Cu, Cd, Zn, Pb y As). Para ello, en un tubo de ensayo abierto se preparó una mezcla con 0,5 g de EC, 5 ml HCl y 5 ml de HNO₃.

Cada determinación se realizó por duplicado y en ciclos alternados y sucesivos de digestión diferentes. El primer ciclo consistió en llevar a ebullición la disolución en un baño de arena (Harry Gestigkeit, mod. ST 72) a 150°C durante 30 minutos. El ciclo siguiente fue aplicarles ultrasonidos en un baño de agua caliente durante 15 minutos (Ultrasons H-D, mod. 3000867, JP Selecta). Los ciclos se repitieron 3 veces.

Durante todo el análisis se usó una vitrina de gases (mod. AC 120960SG, Flores Valles) con dispositivo de seguridad de acuerdo con la norma UNE-EN 14175-2 [137]. La masa de cada muestra de EC se determinó en una balanza analítica (MS 104S, Mettler Toledo). Posteriormente, las muestras se filtraron con papel de filtro grado 42 de 2.5 µm de diámetro de poros. Los eluatos fueron diluidos con agua desionizada, aforados a volumen constante de 100 o 250 ml y guardados en frascos plásticos sellados permaneciendo en una nevera hasta el momento del ensayo ICP-OES.

b) Ensayo de Disponibilidad de pastas CP/EC y ECAA.

El ensayo de disponibilidad nos permite conocer la concentración máxima de un elemento que puede ser lixiviado de un material. Las pastas de CP/EC, se fabricaron con sustitución de un 25% en peso de CP por EC, las cuales fueron curadas durante 28 días en cámara con humedad relativa >95% y a temperatura de 20°C. Las pastas de ECAA se prepararon en general de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.2.16 y fueron curadas a 20°C por 28 días y a 65°C por 7 días.

Los ensayos de disponibilidad se basaron en la norma NEN 7371 [132] con una modificación: la solubilidad de las pastas se realizó por duplicado a pH 4 y pH 7 de forma separada. En total se realizaron 52 ensayos, con una duración de 3 h cada una de ellos.

La Tabla 4.5 presenta la nomenclatura y las temperaturas de curado

de las muestras en la experiencia de lixiviación. Las muestras SVAA y HVAA sólo fueron curadas a 65°C, debido a que mostraron baja reactividad a 20°C.

Las concentraciones de As, Cd, Cu, Pb y Zn de los eluatos de las pastas fue determinada mediante ICP-OES.

Tabla 4.5: Nomenclatura de pastas en ensayo de lixiviación.

ID. Muestra	pH 4		pH 7	
	Temperatura de curado		Temperatura de curado	
	20°C	65°C	20°C	65°C
Control	■	–	■	–
PN25	■	–	■	–
PQ25	■	–	■	–
CA25	■	–	■	–
NT25	■	–	■	–
SV25	■	–	■	–
HV25	■	–	■	–
PNAA	■	■	■	■
PQAA	■	■	■	■
SVAA	–	■	–	■
HVAA	–	■	–	■

Para el ensayo de lixiviado de disponibilidad de las pastas se empleó una relación líquido/sólido (L/S) de 50 ml/g (1 g de pasta en polvo en 50 ml de agua desionizada). La suspensión permaneció en agitación constante durante 3 horas con un agitador magnético (Agimatic, JP Selecta). Tras los 10 minutos iniciales de agitación, se registraron los niveles de pH. Luego, cada muestra fue llevada a pH 7 y a pH 4, usando un electrodo de pH (52 04, Crison) conectado a un dosificador conteniendo HNO₃ 1 M (Dosimat 775, Metrohm) con caudal de 4.5 ml/min. La valoración del ácido nítrico nos permite conocer la concentración realmente utilizada en la experiencia. En

nuestro estudio se adoptó el procedimiento de valoración del ácido establecido en el apartado 8.2 de la norma UNE-EN 196-5 [138]. Los eluatos fueron filtrados y enrasados a 250 ml. Posteriormente, las diluciones fueron guardadas en botellas de polipropileno y conservadas en nevera hasta el realizar el análisis mediante ICP-OES.

El ensayo de disponibilidad nos permitió asimismo calcular la Capacidad de Neutralización Ácida (ANC) de las muestras.

c) Análisis ICP-OES

Todas las muestras fueron evaluadas por duplicado, realizando adicionalmente un blanco. Los patrones analíticos de cada elemento estudiado en ICP (ICP-OES 700 series, Agilent Technologies, Figura 4.3), a partir de concentraciones de 1000 mg/L, fueron preparados para 50 mL de acuerdo a los volúmenes de la Tabla 4.6. Las concentraciones de los distintos patrones que formaron las curvas de calibrado de cada elemento analizado se muestran en las Tablas 4.6 y 4.7.

Las longitudes de onda de emisión utilizadas para cada elemento fueron las siguientes:

As 188,980 nm	Cu 324,754 nm	Cd 226,502 nm	Zn 202,548 nm
As 193,696 nm	Cu 327,395 nm	Pb 283,305 nm	Zn 213,857 nm

Tabla 4.6: Volúmenes de los patrones en ICP-OES.

Patrón	Vol. Pb ₁₀₀₀ μL	Vol. Cu ₁₀₀₀ μL	Vol. Zn ₁₀₀₀ μL	Vol. As ₁₀₀₀ μL	Vol. Cd ₁₀₀₀ μL
P0	0	0	0	0	0
P1	25	200	200	25	5
P2	50	400	400	50	15
P3	150	600	600	75	25
P4	250	800	800	150	37.5
P5	350	1000	1000	200	50

Tabla 4.7: Concentraciones de los patrones en ICP-OES.

Patrón	Pb ₁₀₀₀ mg/L	Cu ₁₀₀₀ mg/L	Zn ₁₀₀₀ mg/L	As ₁₀₀₀ mg/L	Cd ₁₀₀₀ mg/L
P0	0	0	0	0	0
P1	0,5	4	4	0,5	0,1
P2	1	8	8	1	0,3
P3	3	12	12	1,5	0,5
P4	5	16	16	3	0,75
P5	7	20	20	4	1



Figura 4.3: Equipo ICP utilizado en la determinación de concentraciones de metales pesados en EC y pastas.

Capítulo V

5 Resultados y discusión

5.1 Caracterización de las escorias de cobre

5.1.1 Caracterización química

En la Tabla 5.1 se puede observar la composición química del CP y de las siete EC determinadas mediante FRX. Las EC predominantemente están compuestas de hierro y silicio, mientras que el CP posee mayoritariamente silicio y calcio. Las EC antiguas tienen alto contenido de CaO en relación a las EC modernas, esto es, por una parte, debido a la mineralogía de la materia prima usada en la fundición y, por otra, al diseño y al nivel de control del proceso metalúrgico. Recordemos que el CaO es el material que otorga viscosidad a la mata en el horno, y la cantidad de CaO que se debe aportar al metal fundido está en función del grado de basicidad. Los compuestos básicos son el CaO y el MgO, mientras que son ácidos el SiO₂, Al₂O₃ y P₂O₅.

La basicidad de una escoria se puede estimar calculando el Índice de Basicidad (IB). Este índice se define como la relación $IB_1 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$, aunque también se suele utilizar la relación $IB_2 = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ en las escorias de horno alto. La escoria se considera ácida si $IB < 1$, y es básica si $IB > 1$. En la Tabla 5.1 se indica el IB_2 de las EC y a modo de referencia, se indica además el IB_2 del CP. Al respecto, vemos que las EC en su totalidad son ácidas, presentando el IB_2 el siguiente orden:

EC-PQ > EC-PN > EC-NT > EC-CA > EC-SV > EC-AN > EC-HV

Por otra parte, los bajos niveles de MgO observados asegurarían la estabilidad de volumen por expansión de las mezclas conglomerantes basadas en CP [95].

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Tabla 5.1: Composición química y otros parámetros físicos de CP y EC

	CP	EC-PN	EC-PQ	EC-CA	EC-NT	EC-SV	EC-AN	EC-HV	
Composición química, %	SiO ₂	20,39	39,14	38,33	45,02	49,25	26,45	29,00	27,52
	Fe ₂ O ₃	4,71	30,48	20,40	36,62	18,14	55,84	45,73	62,31
	CaO	64,32	13,41	26,10	7,72	14,32	3,29	1,82	0,92
	Al ₂ O ₃	4,51	8,39	7,76	5,21	8,37	6,25	6,45	2,94
	MgO	1,18	2,09	2,14	1,53	1,05	0,71	0,67	0,41
	K ₂ O	0,97	1,5	0,78	0,54	2,21	1,06	1,41	0,69
	P ₂ O ₅	—	1,20	0,64	0,55	0,16	0,37	0,24	0,11
	Na ₂ O	0,07	1,05	0,64	—	—	1,03	2,11	—
	CuO	—	0,57	0,69	1,24	0,72	2,16	7,74	1,44
	SO ₃	1,67	0,46	0,26	0,49	0,16	1,33	1,98	1,08
	TiO ₂	—	0,38	0,39	0,20	0,43	0,44	0,24	0,31
	ZnO	—	0,36	0,49	0,03	1,79	0,26	1,29	0,96
	BaO	—	0,27	0,04	0,08	0,79	—	0,07	0,11
	MnO	—	0,24	1,05	0,10	1,02	0,07	0,05	—
	Sb ₂ O ₃	—	0,14	0,02	—	0,18	0,03	0,17	0,19
	Co ₃ O ₄	—	0,09	—	0,17	0,07	0,10	0,07	0,09
	Cl	—	0,07	0,03	0,09	0,06	0,05	0,06	—
	PbO	—	0,05	0,10	0,03	0,39	0,01	0,33	0,24
	As ₂ O ₃	—	0,04	0,02	0,21	0,79	0,06	0,21	0,10
	ZrO ₂	—	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	0,03	0,01
	SrO	—	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01
	MoO ₃	—	0,02	0,11	—	0,03	0,32	0,25	0,57
Rb ₂ O	—	0,01	0,01	—	0,01	—	0,01	—	
Otros	0,17	—	—	0,15	0,02	0,09	0,05	—	
Otros parámetros	PF, %	2,02	-2,11	-1,50	-2,51	-3,41	-5,46	-3,46	-6,41
	DR g/cm ³	3,07	3,10	2,96	3,36	2,96	4,00	3,96	3,85
	RI, %	0,9	11,45	0,95	19,32	17,96	25,42	22,36	0,67
	IB	2,63	0,33	0,61	0,18	0,27	0,12	0,07	0,04

PF= Pérdida al Fuego DR=Densidad Real RI= Residuo insoluble IB=Índice de Basicidad

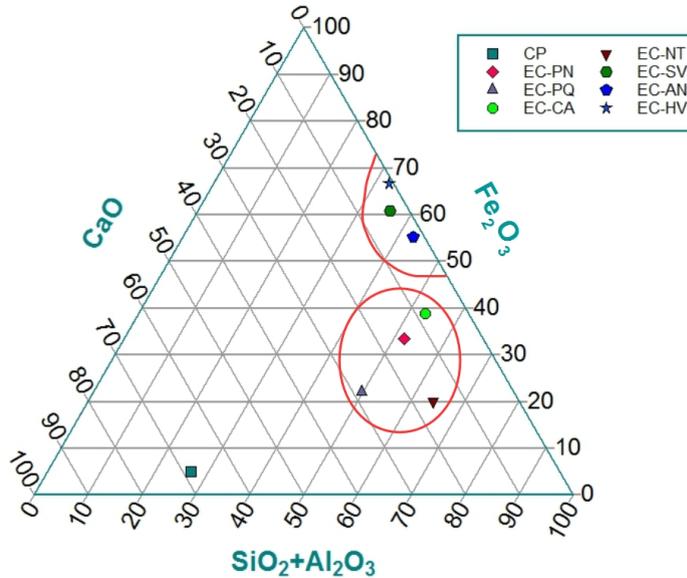


Figura 5.1: Óxidos mayoritarios contenidos en las EC y CP.

La Figura 5.1 presenta en un diagrama ternario, los compuestos mayoritarios del CP y de las EC motivo de nuestro estudio. Se puede observar que las EC antiguas están situadas en una zona diferente de las EC modernas. Mientras que las EC modernas exhiben mayor contenido de hierro y menos compuestos silicoaluminosos, las EC antiguas son algo más ricas en calcio. El CP está distanciada de todas las EC principalmente por su elevado contenido de calcio y bajo contenido de hierro.

5.1.2 Caracterización física

5.1.2.1 Densidad real, pérdida al fuego y residuo insoluble

En la Tabla 5.1 se indican los resultados de la caracterización física que incluye la densidad real, pérdida al fuego y el residuo insoluble de las EC y del CP. Se puede apreciar que las EC antiguas poseen una densidad real promedio de 3,1 g/cm³ mientras que las EC modernas se sitúan en

torno a los 3,9 g/cm³. Las EC modernas muestran un 27% mayor de densidad real que las EC antiguas, esto debido fundamentalmente al contenido de hierro.

Como se ha visto en el capítulo II, el ensayo de pérdida al fuego está diseñado para el cemento, y normalmente arroja valores positivos, es decir, existe una pérdida de masa al final de la prueba. En el caso de las EC se presenta un fenómeno inverso, es decir, que hay ganancia de masa cuando se aumenta la temperatura. Esta ganancia de masa se explicaría por la oxidación de los compuestos ferrosos Fe(II) y de los sulfuros contenidos en la EC, que se han podido transformar en óxidos férricos Fe(III) y sulfatos al término de la calcinación que se realiza con atmósfera de aire [68]

5.1.2.2 Granulometría y morfología de las escorias de cobre

En la Tabla 5.2 se muestra el diámetro medio de las partículas y el tiempo de molienda de las EC. Los tiempos de molienda en la jarra de bolas fluctuaron entre los 30–60 minutos, consiguiendo diámetros medios inferiores a 28 µm. La EC-HV no logró reducir de tamaño a tiempos superiores a 1 h.

Si la relación de los percentiles $D_{(0,9)}/D_{(0,1)}$ mostrada en la Tabla 5.2 es >10, nos indica una distribución de partículas muy amplia [92]. Todas las EC estudiadas superan este índice, siendo particularmente elevado en la EC-PQ. En la Figura 5.2 se presentan las curvas de distribución de partículas del CP y de las EC.

Tabla 5.2: Diámetro medio y tiempo de molienda de las escorias

	EC-PN	EC-PQ	EC-CA	EC-NT	EC-SV	EC-AN	EC-HV
D_{medio} , µm	15,33	15,12	15,03	20,82	18,63	14,03	27,43
t_{molienda} , min	40	35	55	50	50	30	60
$D_{(0,9)}/D_{(0,1)}$	42,5	290,5	28,2	37,3	37,1	32,0	14,1

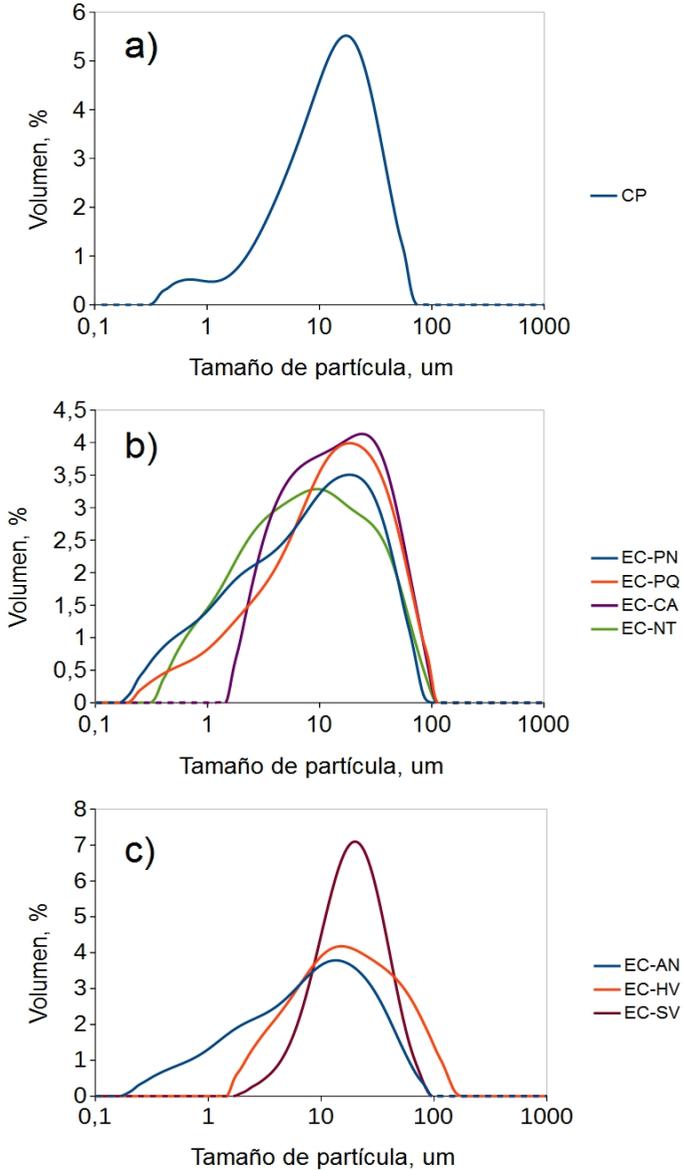


Figura 5.2: Curvas de distribución de tamaño de partículas. a) CP, b) EC antiguas, c) EC modernas.

La morfología de las EC observadas por microscopía electrónica de barrido, en general presentan un aspecto similar. Las micrografías de la Figura 5.3, muestra granos de las EC con fracturas de forma irregular, observándose partículas de mayor tamaño en las EC NT, SV y HV.

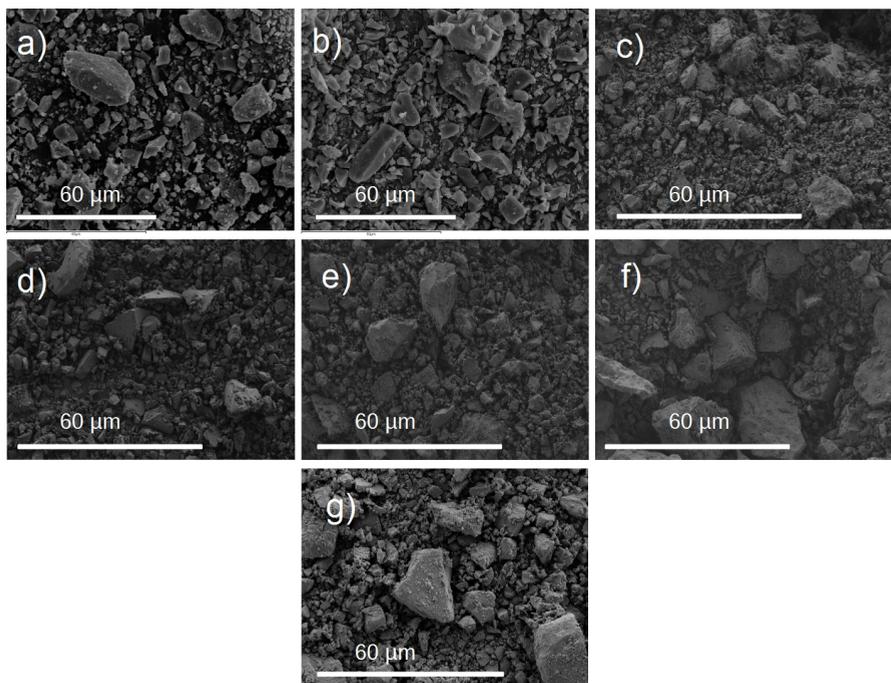


Figura 5.3: Micrografías FESEM a 1000X de las escorias molidas: a) EC-PN, b) EC-PQ, c) EC-CA, d) EC-NT, e) EC-SV, f) EC-AN y g) EC-HV.

5.1.2.3 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

En la Figura 5.4 se presentan los espectros infrarrojos (FTIR) de las escorias molidas. Considerando la actividad de cada muestra en función de la magnitud del número de ondas de los espectros FTIR, podemos identificar 5 zonas.

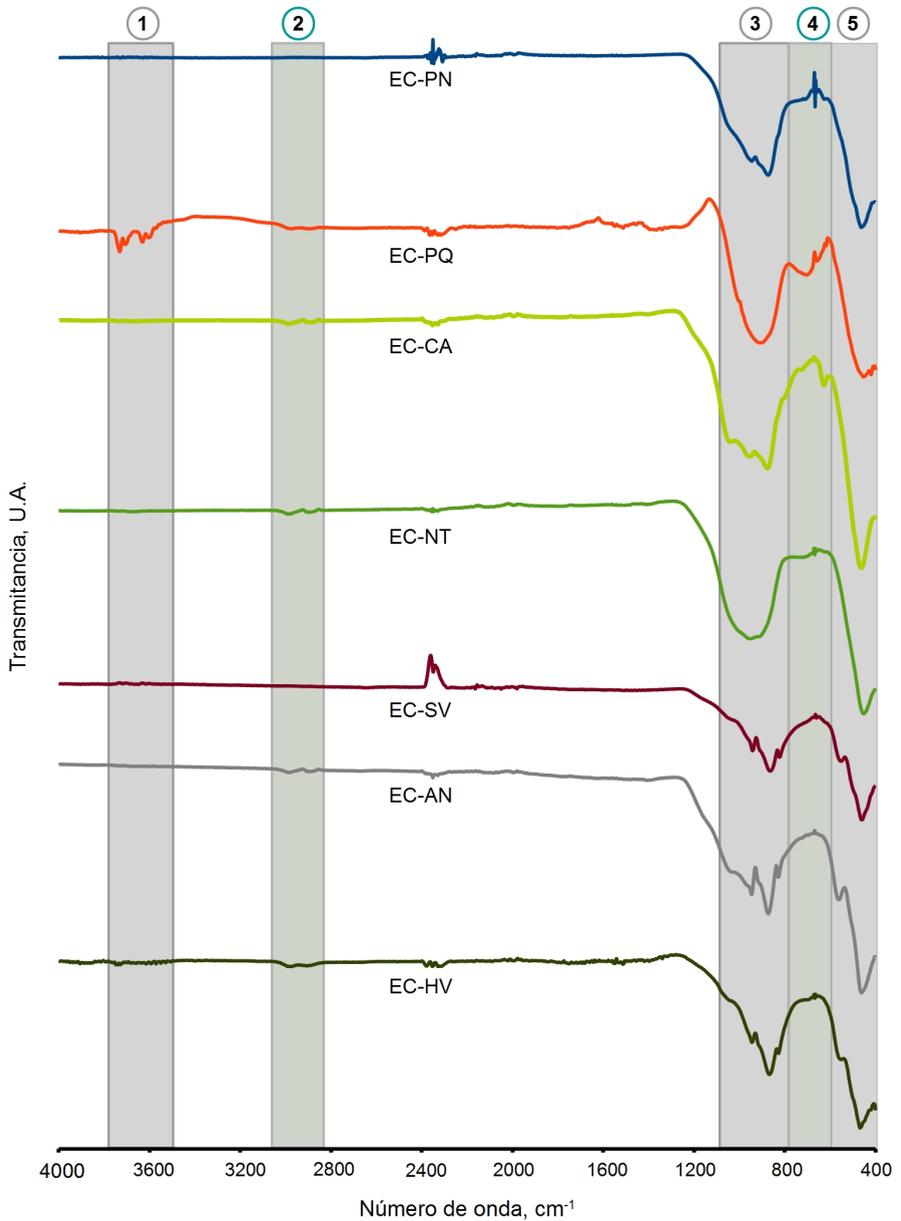


Figura 5.4: Espectros FTIR de las escorias de cobre molidas

Las zonas 3-5 son las que registran la mayor actividad, siendo común a la totalidad de las EC ensayadas. La zona 1 comprende rangos entre 3750-3550 cm^{-1} , la zona 2 entre 3030-2840 cm^{-1} , la zona 3 entre 1100-750 cm^{-1} , la zona 4 entre 750-610 cm^{-1} y la zona 5 entre 610-400 cm^{-1} . Los picos en torno a los 2300 cm^{-1} se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. El detalle de las bandas FTIR y los posibles enlaces son mostrados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Bandas FTIR de escorias de cobre.

Muestra	Número de ondas cm^{-1}	Vibraciones posibles	Ref.
EC-PN	1042	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O	[141]
	950, 876	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	463	División degenerada de ν_4 vibraciones de flexión asimétrica de Si-O	[144]
EC-PQ	3728-3600	Valencia OH^- , simétrica y asimétrica	[145]
	2972	-OH del agua	[143]
	1000, 905	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	704, 617	Enlaces Al-O	[139]
	659	Flexión enlaces Si-O-Si	[139]
	453	Asociadas a deformaciones ν_4 (O-Si-O)	[139]
	445	Flexión de Si-O/Al-O	[141][140]
	418	Enlaces Si-OH	[142]
EC-CA	2988, 2975, 2900	-OH del agua	[143]
	1041	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O	[141]
	955, 875	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	803, 723, 625	Enlaces Al-O	[139]
	461	División degenerada de ν_4 vibraciones de	[144]

Muestra	Número de ondas cm^{-1}	Vibraciones posibles	Ref.
		flexión asimétrica de Si-O	
EC-NT	2990, 2975, 2900	-OH del agua	[143]
	951, 912	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	453	Asociadas a deformaciones ν_4 (O-Si-O)	[139]
EC-SV	1055	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O	[141]
	945, 868	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	825	Extensión simétrica de Si-O del modo ν_1 en SiO_4	[144]
	555	División degenerada de ν_4 vibraciones de flexión asimétrica de Si-O	[144]
	465	División degenerada de ν_4 vibraciones de flexión asimétrica de Si-O	[144]
EC-AN	2988, 2900	-OH del agua	[143]
	1028	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O	[141]
	966, 945, 914, 872	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	827	Extensión simétrica de Si-O del modo ν_1 en SiO_4	[144]
	560, 462	División degenerada de ν_4 vibraciones de flexión asimétrica de Si-O	[144]
EC-HV	2988, 2902	-OH del agua	[143]
	1045	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O	[141]
	943, 868	Extensión asimétrica de Si-O del modo ν_3 en SiO_4	[144]
	827	Extensión simétrica de Si-O del modo ν_1 en SiO_4	[144]
	550, 469	División degenerada de ν_4 vibraciones de flexión asimétrica de Si-O	[144]
	420	Modo de flexión simétrica, rotación y traslación del tetrahedro SiO_4	[144]

5.1.2.4 Análisis termogravimétrico

Las variaciones de masa y los rangos de temperatura en que estas ocurren, se muestran en la Tabla 5.4. En la Figura 5.5 y la Figura 5.6 se representan las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para las EC. Se puede observar, que las EC sufren ganancias de masa en el rango 35-1000°C.

Tabla 5.4: Variaciones de masa y sus rangos obtenidos por termogravimetría.

Muestra	Rango, °C	Temperatura pico, °C	Variación de masa, %
EC-PN	35-200	86	0,46
	590-1000	710	0,13
	35-1000	—	3,15
EC-PQ	600-1000	755	1,65
	35-1000	—	2,15
EC-CA	200-600	500	0,65
	35-1000	—	3,09
EC-NT	600-771	762	0,46
	35-1000	—	2,19
EC-SV	145-622	480	2,49
	850-1000	906	0,59
	35-1000	—	6,16
EC-AN	190-532	500	4,15
	532-617	545	1,10
	740-950	810	-1,53
	35-1000	—	4,68
EC-HV	35-1000	586	6,36

En general, en las curvas TG para el rango de 35-1000°C, muestran una ganancia de masa en todas las curvas termogravimétricas de las EC, lo cual probablemente se deba a los procesos de oxidación anteriormente mencionados en el apartado 5.1.2.1 [77]. Este hecho corroboraría los valores de PF obtenidos (Ver Tabla 5.1).

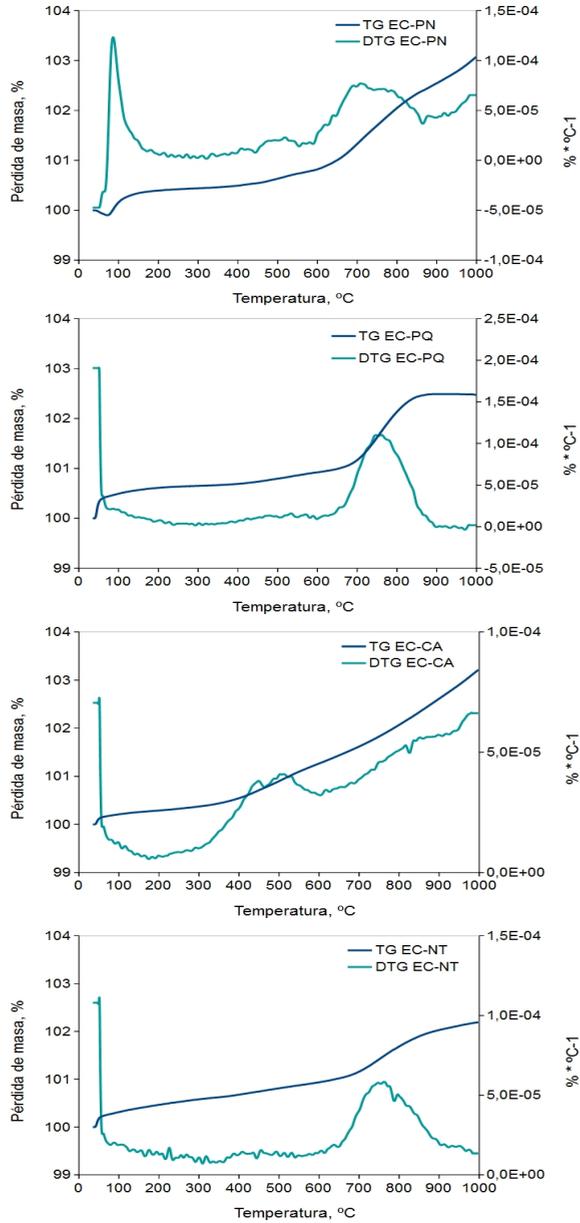


Figura 5.5: TG y DTG escorias de cobre antiguas.

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

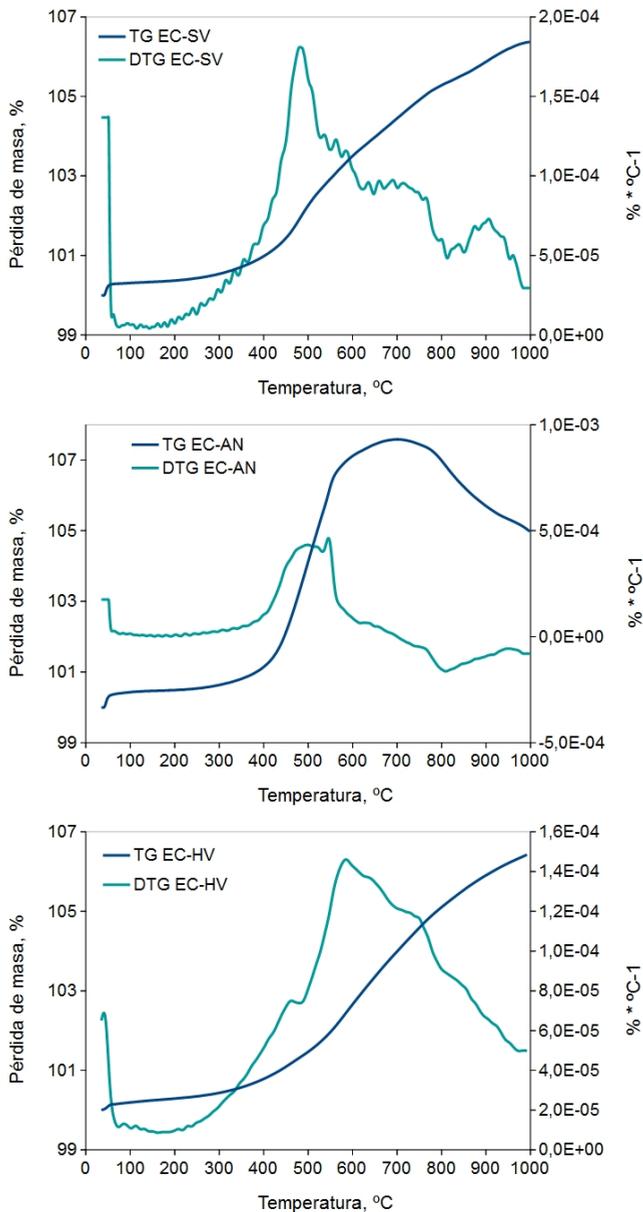


Figura 5.6: TG y DTG de escorias de cobre modernas.

La ganancia de masa para el rango de temperatura entre los 300 y 1000°C, puede tener su origen en la oxidación de la fayalita de acuerdo a la ecuación $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ [146]. Los picos en torno a los 500°C de las escorias EC-CA, EC-SV y EC-AN pueden ser relacionados a las transformaciones de la magnetita a maghemita y los picos en torno a los 760°C de EC-PQ y EC-NT, a las transformaciones de maghemita a hematita [146]. El pico producido a los 900°C aproximadamente en la EC-SV, se debe probablemente a la presencia principalmente de hematita, fase de silicato amorfo y magnetita residual [145].

5.1.3 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las EC se ha obtenido por DRX y sus difractogramas son mostradas en las Figuras 5.7 y 5.8. Los patrones utilizados en la caracterización de estas EC fueron: para el diópsido (CaMgSiO_3): PDFcard 190239, fayalita (Fe_2SiO_4): PDFcard 340178, clinoferrosilita (FeSiO_3): PDFcard 170548, magnetita (Fe_3O_4): PDFcard 190629, cristobalita (SiO_2): PDFcard 391425, microclina (KAlSi_3O_8): PDFcard 190926, wollastonita (CaSiO_3): PDFcard 100489 y maghemita (Fe_2O_3): PDFcard 251502.

En la Figura 5.7 se muestran los difractogramas de rayos-X de las EC antiguas (EC-PN, EC-PQ, EC-CA y EC-NT). La mineralogía de EC-PN es principalmente una estructura cristalina formada por diópsido, magnetita y fayalita. En menor presencia se encuentra la clinoferrosilita.

La EC-PQ es totalmente amorfa, esto se puede verificar por la fuerte desviación en la línea base en el intervalo 20-40 grados 2θ . También se detectaron algunas trazas de compuestos cristalinos como diópsido, fayalita y clinoferrosilita.

La EC-CA presenta cierto carácter amorfo, verificado por la desviación en la línea base en el intervalo 15-25 grados 2θ . Su mineralogía es mayoritariamente fayalita, la cual puede ser observada en el pico de mayor intensidad. Además, están presentes compuestos minoritarios como la magnetita, clinoferrosilita, seguido por la cristobalita. Se detectaron trazas de microclina posiblemente de feldespato proveniente de impurezas presentes en el vertedero.

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

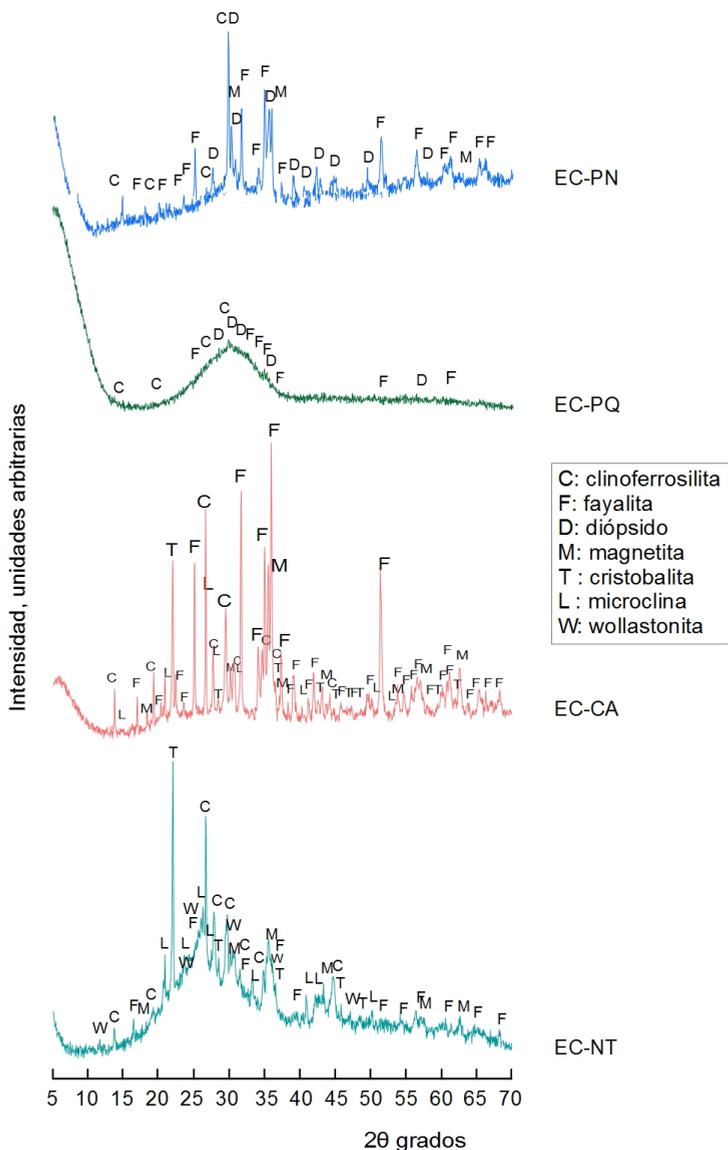


Figura 5.7: Difractogramas de DRX de escorias de cobre antiguas.

La EC-NT posee una fase amorfa, lo cual puede verificarse por la desviación de la línea base en el rango 15-30 grados 2θ . Está constituida principalmente por cristobalita seguida por clinoferrosilita y por compuestos minoritarios como la magnetita, fayalita. Se observaron trazas de wollastonita y trazas de microclina posiblemente de feldespato proveniente de impurezas presentes en el vertedero.

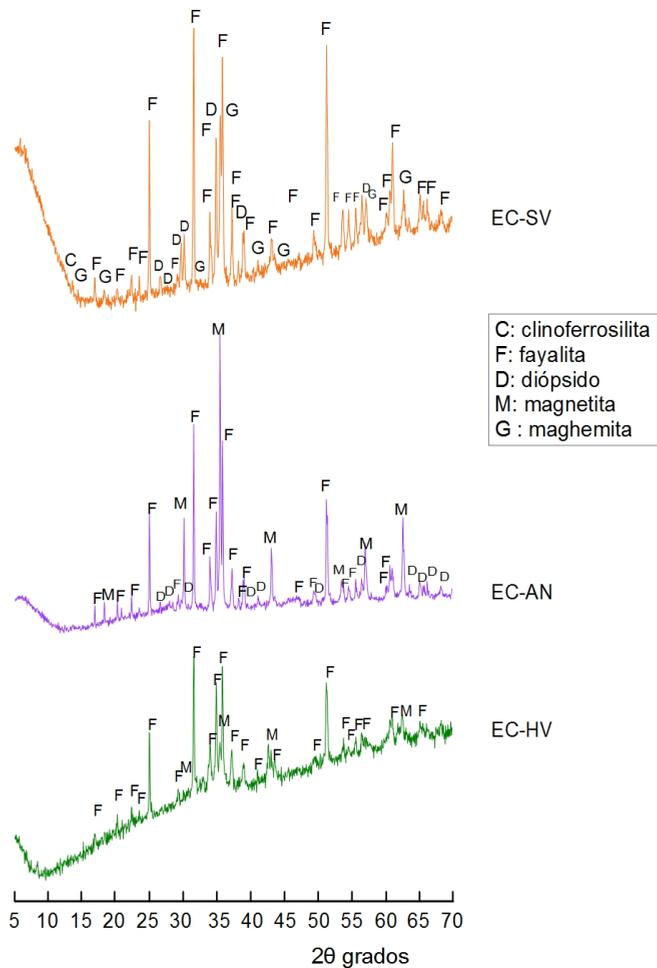


Figura 5.8: Difractogramas de DRX de las escorias de cobre modernas.

En la Figura 5.8 se pueden observar los difractogramas de DRX de las EC modernas.

La EC-SV presenta una estructura cristalina compuesta principalmente por fayalita y por compuestos minoritarios como maghemita y diópsido.

La EC-AN es fundamentalmente cristalina. Su mineralogía corresponde mayoritariamente a magnetita, seguido por el compuesto fayalita. Está presente además, el compuesto minoritario diópsido.

Finalmente, la EC-HV de carácter cristalino está constituida mayoritariamente por el compuesto fayalita y como componente minoritario se observó magnetita.

Conclusiones sobre la caracterización de las escorias de cobre

Las EC fueron caracterizadas química, física y mineralógicamente usando diferentes técnicas de laboratorio. Las EC estudiadas fueron clasificadas químicamente como escorias ácidas de acuerdo al Índice de Basicidad. Las EC antiguas son algo más ricas en Ca que las EC modernas, aunque los elementos principales en todas ellas, son el hierro y el silicio.

La densidad real de las EC estudiadas fluctúan en el rango 2,96-4,00 g/cm³. Las EC modernas registraron una densidad real un 27% mayor que las EC antiguas, esto se debe a que las EC modernas contienen mayores niveles de compuestos de hierro.

También se verificó que en todas las EC la pérdida al fuego en los termogramas DTG, fueron negativas, lo que representa una ganancia de masa con el aumento de la temperatura de ensayo, fenómeno que se explicaría por la oxidaciones de compuestos ferrosos y de sulfuros.

La distribución de tamaño de partículas, tras la molienda del

material, tomó valores de diámetro medio $<28 \mu\text{m}$ para tiempos de molienda inferiores a 1 h. Esta granulometría otorgaría mejores propiedades reactivas a las EC. Por otra parte, la morfología de las partículas de EC muestra que son lisas y de cantos irregulares.

La mayor actividad registrada mediante ensayo FTIR se ubica en el rango de bandas entre los $400\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, zona correspondiente a enlaces de los elementos Si y Al con el oxígeno.

Por último, la mineralogía y estructura es variada. Encontramos un grupo de EC con carácter amorfo (EC-PQ, EC-CA, EC-NT y EC-AN) y otras cristalinas (EC-PN, EC-SV y EC-HV). Las fases minerales mayoritarias presentes en las EC correspondieron a dióxido, fayalita, magnetita y cristobalita.

5.2 Reactividad puzolánica de las escorias de cobre

5.2.1 Reactividad de escorias de cobre en suspensiones acuosas

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 4.2.13, para la evaluación de la reactividad puzolánica de las EC en función de la variación del pH y conductividad eléctrica, se fijaron las diferentes concentraciones de las suspensiones CH/EC: 0/10, 1/9, 2/8, 3/7, 4/6 y 5/5.

En todas las evaluaciones de la reactividad de las EC se optó por realizar el ensayo a temperatura de 60°C, dada la casi nula reactividad observada en los ensayos preliminares a temperaturas inferiores. No obstante, se presentan los resultados obtenidos para la EC-PN a 40, 50 y 60°C y EC-HV a 40 y 60°C. En la Figura 5.9 se muestran las curvas de conductividad eléctrica de las suspensiones CH/EC=0/10 a 60°C.

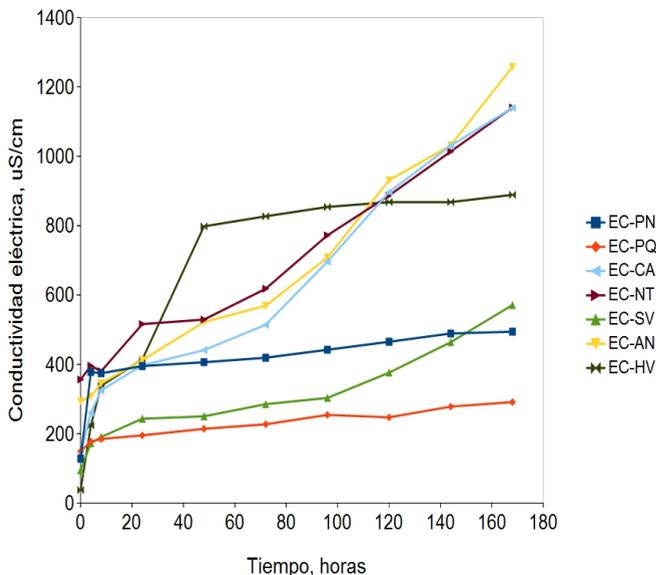


Figura 5.9: Medidas de conductividad eléctrica de suspensiones 0/10 a 60°C.

En la Figura 5.9 se pone de manifiesto que las suspensiones con EC-AN, EC-NT y EC-CA aumentan la conductividad eléctrica casi en forma proporcional al tiempo transcurrido en el ensayo. Este aumento sugiere una contribución de iones a la solución a partir de sales solubles de la EC. Un cambio de pendiente en la curva de CH/EC-SV en torno a las 95 h también tiende a la proporcionalidad. Por otra parte, las suspensiones con EC-PN, EC-PQ y EC-SV adoptan una pendiente con tendencia a mantener los valores de la conductividad eléctrica a partir de las primeras 4 horas de ensayo. De igual manera, la conductividad eléctrica tiende a estabilizarse a partir de las 48 horas en la suspensión con EC-HV.

5.2.1.1 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN

En la Figura 5.10 se presentan las mediciones de pH y conductividad eléctrica (σ) de la suspensión CH/EC-PN=0/10 a temperaturas de 40, 50 y 60°C.

Se puede observar que se produce un aumento de la conductividad eléctrica a 60°C en relación a las medidas obtenidas a 40 y 50°C, poniéndose de manifiesto la tendencia natural del aumento de la conductividad eléctrica con la temperatura.

En las Figuras 5.11 a 5.13 se presentan las medidas de pH a 40°C, 50°C y 60°C para diferentes suspensiones CH/EC-PN.

En la Figura 5.11 se puede apreciar que a 40°C, la curva de pH no varía mayormente durante el periodo de ensayo. Lo mismo ocurre a 50°C (Figura 5.12). Ello significa que las suspensiones están saturadas de hidróxido cálcico, por lo que la reacción puzolánica no ha conseguido en ningún caso consumir de forma importante el CH adicionado.

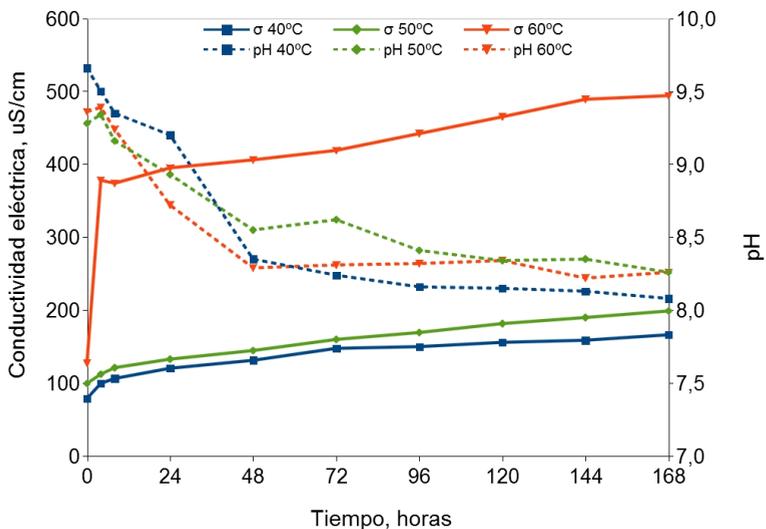


Figura 5.10: Medidas de conductividad eléctrica (σ) y pH de la suspensión CH/EC-PN=0/10 a 40, 50 y 60°C

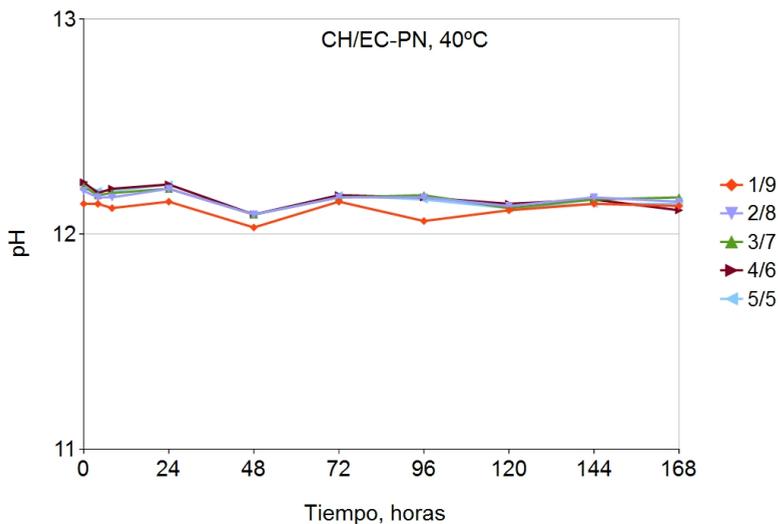


Figura 5.11: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 40°C .

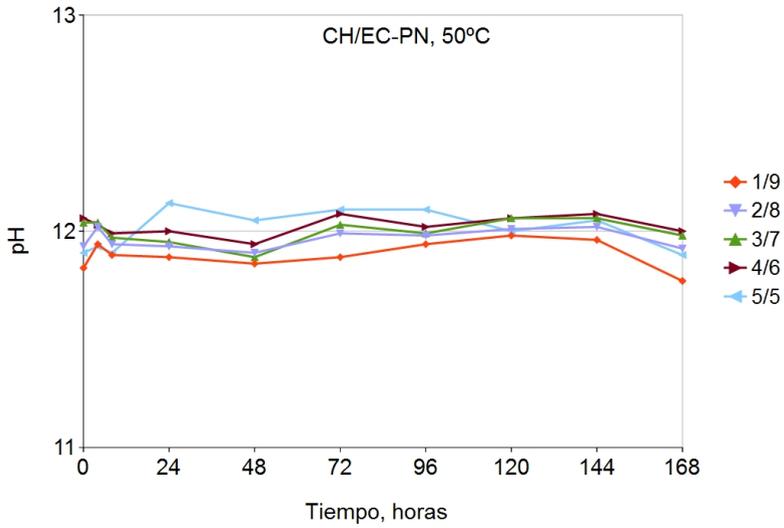


Figura 5.12: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 50°C .

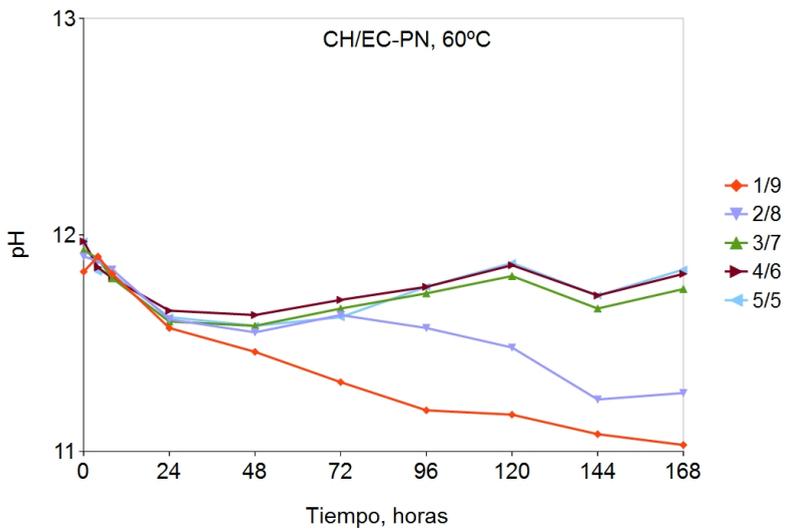


Figura 5.13: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PN a 60°C.

Sin embargo, a temperatura de ensayo de 60°C (Figura 5.13) se aprecia un mayor descenso de la conductividad para las suspensiones 1/9 y 2/8, respecto de las otras suspensiones lo que supone reactividad puzolánica de la EC.

De forma general se constata que salvo para la experiencia realizada a 60°C, donde se presentan diferencias significativas entre las proporciones CH/EC 1/9 y 2/8 y el resto, debidas a un consumo de la cal, que hace disminuir el pH de 12 a 11, en las experiencias a 40°C y 50°C no se observan diferencias significativas entre las distintas proporciones CH/EC.

La reactividad puzolánica de las suspensiones CH/EC-PN también ha sido verificada mediante el ensayo ATG. La Figura 5.14 muestra las curvas DTG del sólido residual obtenido al término del ensayo de reactividad de suspensiones acuosas. Los sólidos de las suspensiones 1/9, 2/8, 3/7 y 4/6 ensayadas a 60°C, fueron recuperados y se detuvo el proceso de hidratación con acetona. Luego se filtraron con bomba de vacío y secaron en estufa a 70°C por 30 minutos. Las partículas <125 micras sirvieron de muestra para el ensayo ATG. En la Figura 5.14 se observa que a partir de 140°C hay una pérdida de masa acentuada hasta la temperatura de 280°C, aproximadamente.

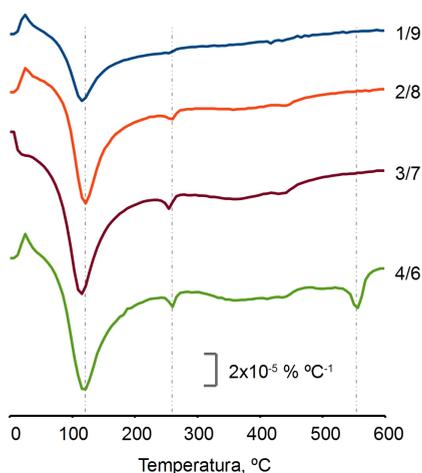


Figura 5.14: DTG suspensiones CH/EC-PN a 60°C.

Dicha pérdida de masa está relacionada con la descomposición de los productos formados en la reacción entre el CH y la EC-PN, que serán C-S-H, C-A-S-H y C-A-H. Por otra parte, en la suspensión 4/6 se observa un incremento en la pérdida de masa (0,47%) alrededor de 555°C que está asociada al proceso de deshidroxilación del CH presente, es decir, el CH que no ha reaccionado con la EC-PN y que se ha mantenido en estado sólido dentro de la suspensión.

Los resultados obtenidos para las series 1/9 y 2/8, en los que se pone de manifiesto la ausencia de CH, estarían de acuerdo con la disminución del pH observado en la Figura 5.13.

La variación de la medida de la conductividad eléctrica puede ser representada en términos de la pérdida de conductividad eléctrica (L_c) expresada en porcentaje (%) y calculada de acuerdo a la ecuación 3 [128].

$$L_c = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

donde:

$$C_i = C_t - C_{\text{puz.}}$$

L_c : Pérdida de conductividad eléctrica, en %

C_0 : Conductividad inicial de la suspensión de hidróxido de calcio antes de añadir la puzolana.

C_i : Valor corregido de la conductividad eléctrica por el aporte de la puzolana

C_t : Valor de la conductividad eléctrica medida en la mezcla cal/puzolana a un tiempo t .

$C_{\text{puz.}}$: Conductividad eléctrica de la puzolana en agua (suspensión 0/10).

Tashima y col.[128], plantean que la insaturación de la suspensión ocurre para $L_c \geq 30\%$ (véase apartado 4.2.13) y $\Delta\text{pH} > 0,15$ donde ΔpH es la diferencia de las medidas de pH entre el tiempo de inicio y el fin del ensayo.

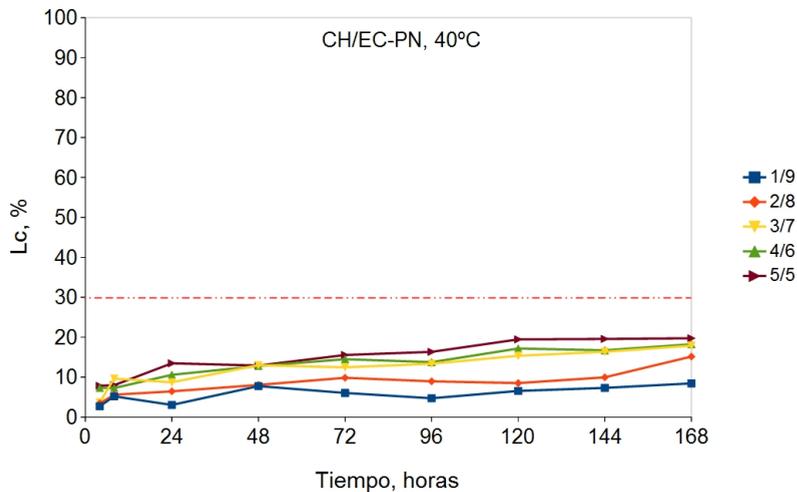


Figura 5.15: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 40°C.

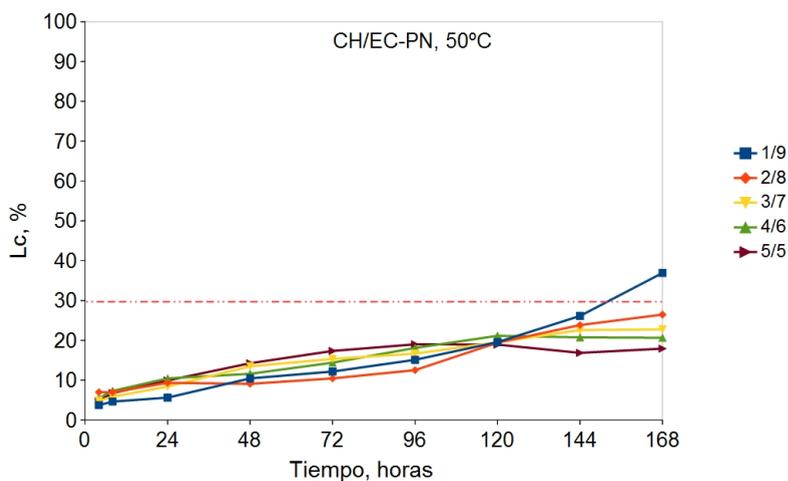


Figura 5.16: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 50°C

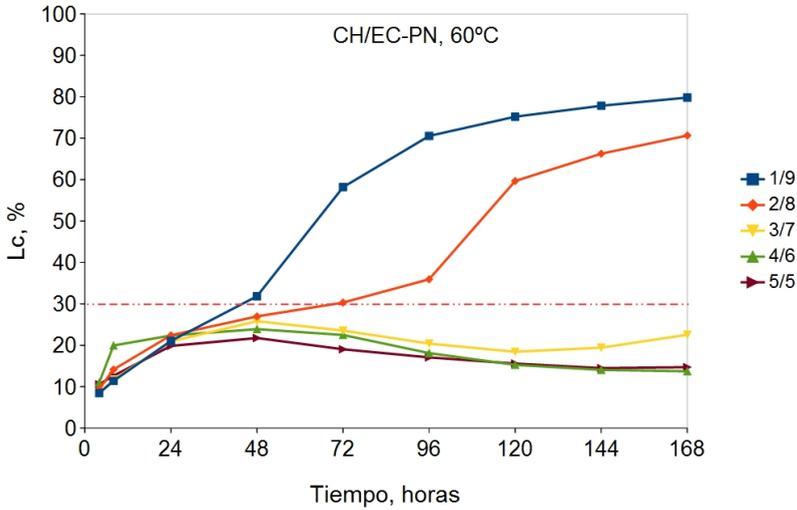


Figura 5.17: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PN a 60°C.

En las Figuras 5.15 a 5.17 se muestran las curvas de Lc de las suspensiones CH/EC-PN para 40, 50 y 60°C.

A la temperatura de 40°C (Figura 5.15), las soluciones no evidencian reactividad puzolánica. Interpolando en la curva de 50°C (Figura 5.16), podemos calcular que a las 153 horas de ensayo sólo la suspensión 1/9 logra la insaturación. Se puede notar que a 60°C y las suspensiones 1/9 y 2/8 (Figura 5.17), presentan reactividad que da lugar a la insaturación en hidróxido cálcico, a las 44 y 72 horas respectivamente.

5.2.1.2 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PQ

En las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra la evolución del pH y la conductividad eléctrica de las suspensiones CH/EC-PQ a 60°C, respectivamente.

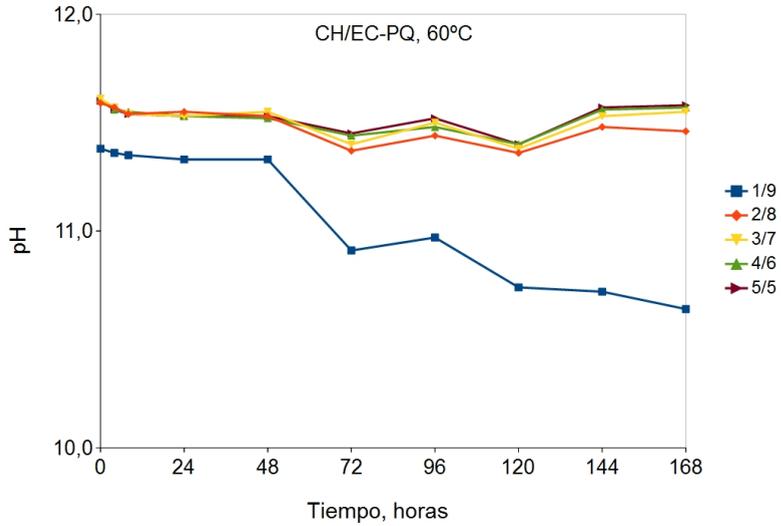


Figura 5.18: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-PQ a 60°C .

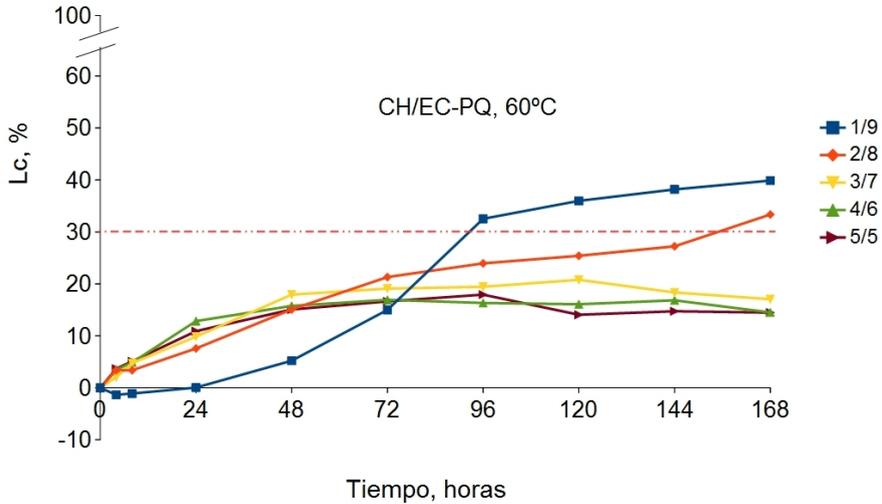


Figura 5.19: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-PQ a 60°C.

En la Figura 5.18 se observa que el pH de la suspensión 1/9 tiende a declinar a partir de las 48 h de ensayo, mientras que las otras concentraciones con mayor contenido de CH no muestran variaciones significativas. Este hecho pone de manifiesto el consumo de CH, lo que haría disminuir el pH por debajo de 11 para la suspensión 1/9. Por otra parte, en la Figura 5.19 la suspensión 1/9 evidencia insaturación, que se pone de manifiesto con una pérdida de conductividad superior al 30% a partir de las 96 horas. Esta pérdida de conductividad eléctrica, se debería a la reacción puzolánica que consumiría la CH en disolución, favoreciendo la insaturación. Este hecho corroboraría la disminución del pH observada en la Figura 5.18. Al final del ensayo, la suspensión 2/8 también presenta insaturación.

5.2.1.3 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-CA

Las Figuras 5.20 y 5.21 representan el pH y pérdida de conductividad eléctrica de las suspensiones CH/EC-CA, respectivamente.

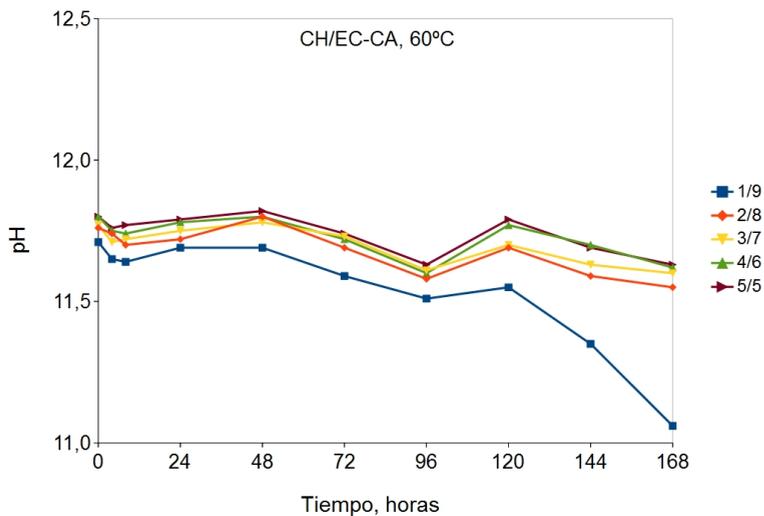


Figura 5.20: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-CA a 60°C.

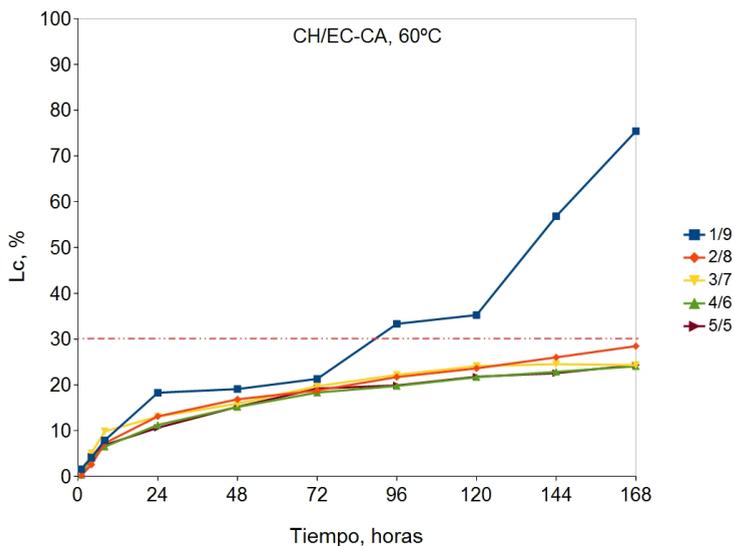


Figura 5.21: Pérdida de conductividad eléctrica suspensiones CH/EC-CA a 60°C.

En la Figura 5.20, la suspensión 1/9 tiende a disminuir el pH con mas notoriedad que las otras suspensiones a las 120 horas de ensayo. Esto indicaría un progreso tardío de la reacción puzolánica.

Analizando la pérdida de conductividad eléctrica en la Figura 5.21, la suspensión 1/9 es la que reacciona en mayor medida a partir de las 72 h de ensayo llegando a alcanzar un Lc máximo de 75% a las 168 h.

5.2.1.4 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-NT

La Figura 5.22 nos muestra la evolución del pH de la suspensión CH/EC-NT a 60°C. Se puede observar que las suspensiones 1/9 y 2/8 disminuyen su valor de pH a las 96 y 144 h respectivamente.

Por otra parte, la Figura 5.23 muestra una importante pérdida de conductividad de la suspensión 1/9 a partir de las 108 horas de ensayo.

La EC-NT en general muestra muestra signos de una tardía evolución de la actividad puzolánica. La reducción del pH de la suspensión 1/9 no es muy relevante, pero el Lc llega a alcanzar el 77% a las 168 horas, similar a la EC-CA.

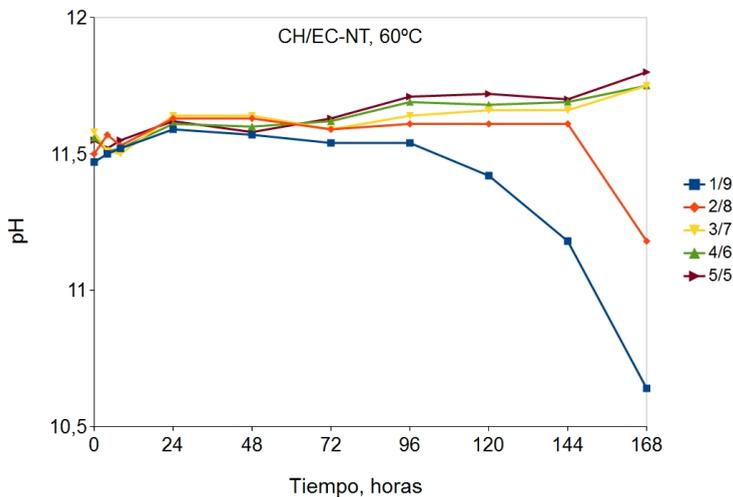


Figura 5.22: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-NT a 60°C.

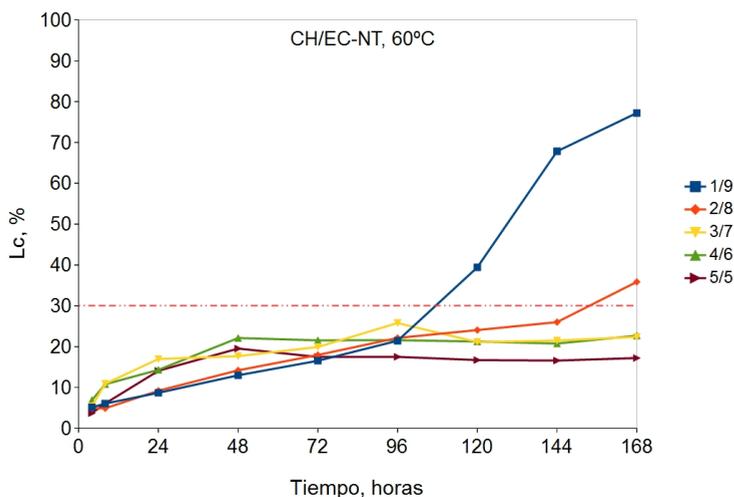


Figura 5.23: Pérdida de conductividad eléctrica suspensiones CH/EC-NT a 60°C

5.2.1.5 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-SV

La Figura 5.24, muestra una caída del pH en la soluciones 1/9 y 2/8. En la Figura 5.25, sólo la Lc de la suspensión 1/9 logra la insaturación a las 75 h. Al término de las 168 h logra un Lc=73%.

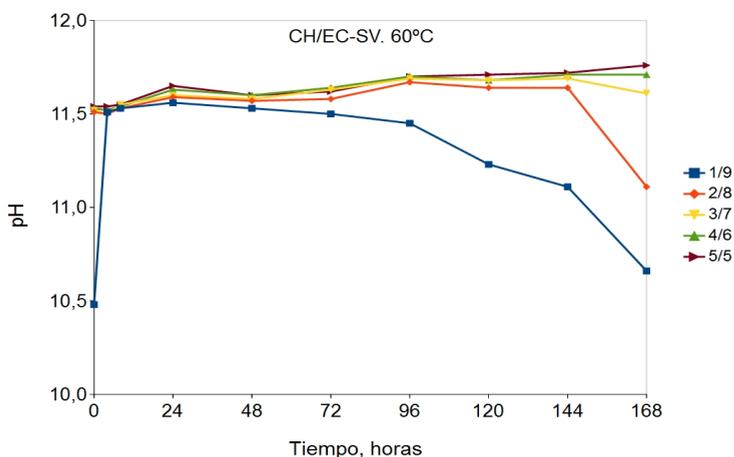


Figura 5.24: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-SV

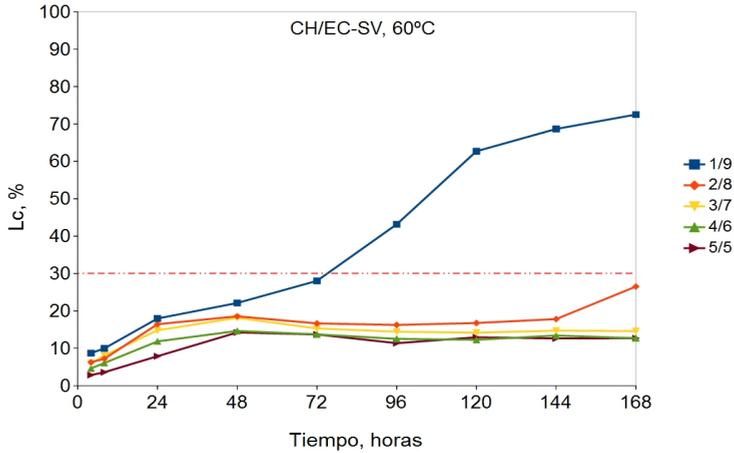


Figura 5.25: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-SV

5.2.1.6 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-AN

En la Figura 5.26 se observa un comportamiento diferente del pH en relación a las EC descritas anteriormente. A partir de las 120 h de ensayo, las soluciones parecen ser más inestables. Por otra parte, la Lc aumenta a las 110 h llegando al 45% a las 168 h para la suspensión 1/9.

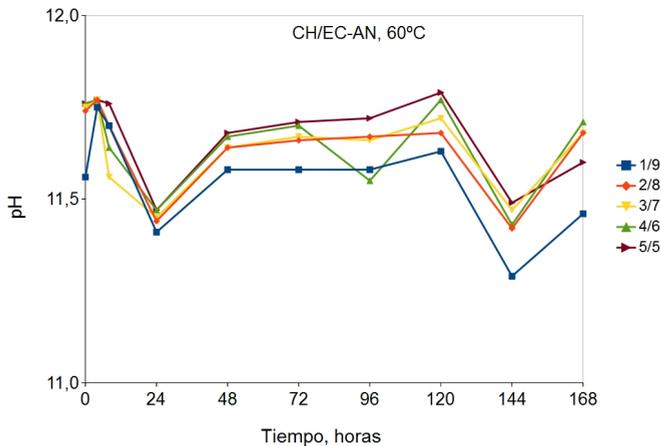


Figura 5.26: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-AN

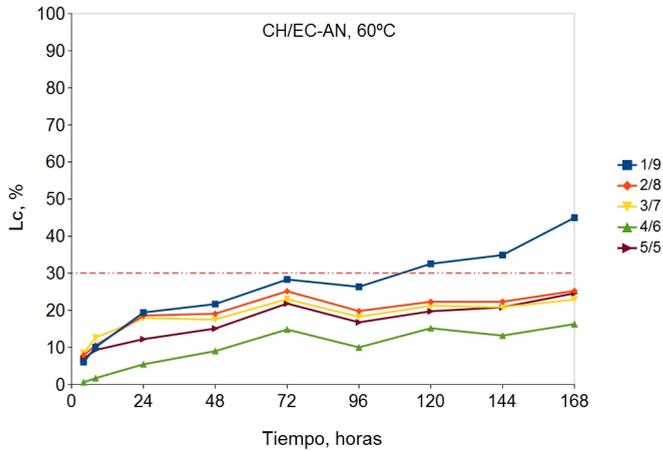


Figura 5.27: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-AN.

5.2.1.7 pH y conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-HV

En las Figuras 5.28 y 5.29 se muestran las curvas de pH y conductividad eléctrica de las suspensiones CH/EC-HV a las temperaturas de 40 y 60°C.

Las suspensiones a 40°C, a diferencia de las curvas a 60°C, muestran las variaciones bruscas del pH aunque tienden a mantenerse en rangos de pH 12-12,5. A 60°C, el pH de la suspensión 1/9 presenta un fuerte descenso en las primeras 48 horas, para luego tender a un valor constante hasta las 168 h, lo que pondría de manifiesto el consumo del CH, debido a la reacción puzolánica. La suspensión 2/8 muestra una leve disminución, lo que nos indica que la EC-HV reaccionaría en menor extensión en estas condiciones.

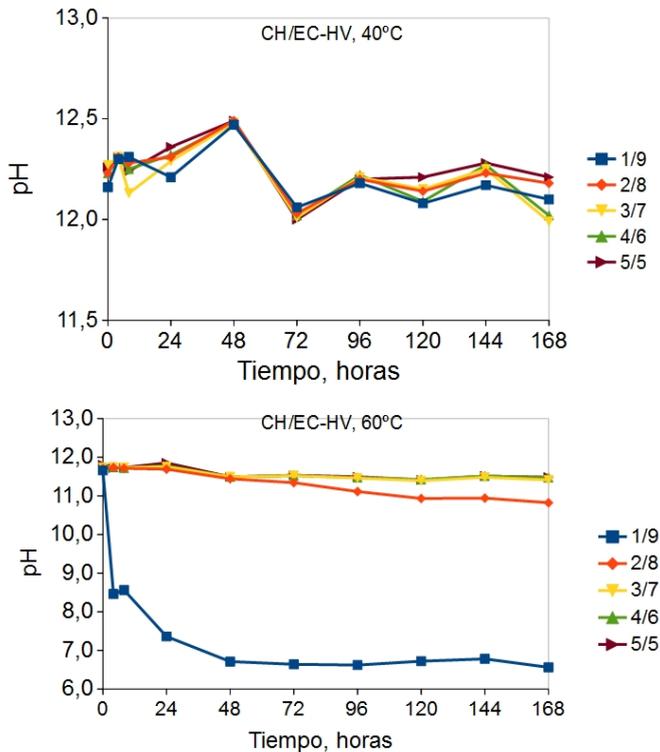


Figura 5.28: Medidas de pH de suspensiones CH/EC-HV a 40 y 60°C.

En la Figura 5.29, se puede observar que las suspensiones 1/9 y 2/8, tanto a 40°C como a 60°C, tienen un carácter más reactivo que las otras suspensiones con mayor cantidad de CH. A temperatura de 40°C, las suspensiones 1/9 y 2/8 sufren insaturación a las 46 y 77 horas respectivamente y ambas suspensiones llegan a alcanzar $L_c > 72\%$ a las 168 horas. Con el aumento de la temperatura de 40°C a 60°C, como cabía esperar, se consigue disminuir el tiempo para el inicio de la insaturación de las suspensiones 1/9 y 2/8 a 15 y 51 horas respectivamente. Al término del ensayo, se alcanzaron pérdidas de conductividad superiores al 84%.

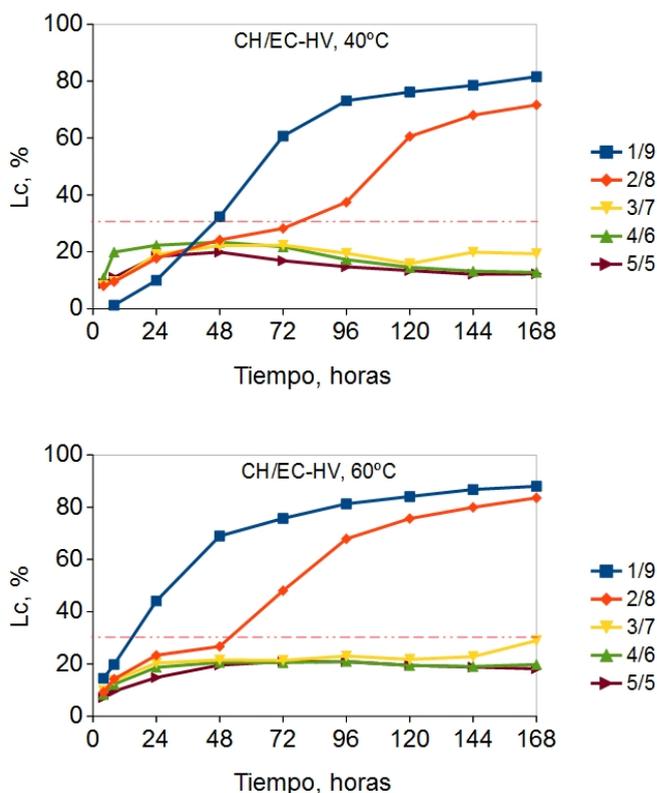


Figura 5.29: Pérdida de conductividad eléctrica de suspensiones CH/EC-HV a 40 y 60°C.

En la Figura 5.30 se presentan las curvas de regresión para Lc de todas las suspensiones CH/EC=1/9 a 60°C, y en la Tabla 5.5 sus correspondientes ecuaciones y coeficientes de determinación R². Podemos observar que todas las curvas Lc obedecen a funciones diferentes, sin embargo tienden a ser semejantes las curvas CH/EC-PN y CH/EC-HV. Un comportamiento similar ocurre en las curvas de Lc de las suspensiones CH/EC-NT y CH/EC-CA. Otro grupo de curvas Lc, aunque con pendientes diferentes, la conformarían CH/EC-SV, CH/EC-AN y CH/EC-PQ.

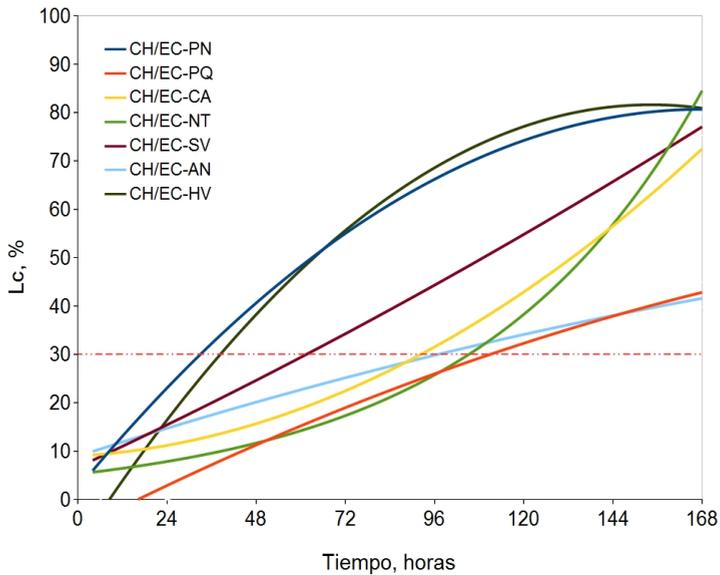


Figura 5.30: Curvas de regresión de Lc para CH/EC=1/9 a 60°C.

La Tabla 5.6 resume los resultados obtenidos en el ensayo de reactividad puzolánica de las EC por el método conductimétrico y la Figura 5.31 muestra el tiempo requerido para la insaturación y los valores de Lc máximo alcanzado en las 168 horas de ensayo. Los resultados pondrían de manifiesto que en la experiencia de 60°C, todas las EC estudiadas presentan reactividad puzolánica con el criterio establecido por Tashima y

Col. [128] ($L_c \geq 30\%$ y $\Delta pH > 0,15$), si bien existirían diferencias significativas de reactividad entre las distintas EC estudiadas.

Tabla 5.5: Ecuaciones de regresión de suspensiones CH/EC=1/9 a 60°C.

Suspensión	Ecuación de regresión	R ²
CH/EC-PN	$0,9x+2,3$	0,98
CH/EC-PQ	$0,39x-6,2$	0,93
CH/EC-CA	$0,04x+9$	0,96
CH/EC-NT	$5,3 e^{0,017x}$	0,99
CH/EC-SV	$0,36x+6,7$	0,97
CH/EC-AN	$0,25x+8,9$	0,93
CH/EC-HV	$-0,004x^2+1,2x-9,8$	0,98

Tabla 5.6: Resultados de insaturación de suspensiones CH/EC.

Suspensión	Temperatura, °C	ΔpH	Tiempo insaturación, h	Lc a 168 h, %
CH/EC-PN=1/9	50	0,17	153	37
CH/EC-PN=1/9	60	0,87	44	80
CH/EC-PN=2/8	60	0,61	72	71
CH/EC-PQ=1/9	60	0,72	92	40
CH/EC-PQ=2/8	60	0,11	156	33
CH/EC-CA=1/9	60	0,65	90	75
CH/EC-NT=1/9	60	0,83	108	77
CH/EC-NT=2/8	60	0,32	154	36
CH/EC-SV=1/9	60	0,85	75	73
CH/EC-AN=1/9	60	0,29	110	45
CH/EC-HV=1/9	40	0,20	46	82
CH/EC-HV=2/8	40	0,13	77	72
CH/EC-HV=1/9	60	1,90	15	88
CH/EC-HV=2/8	60	0,91	51	84

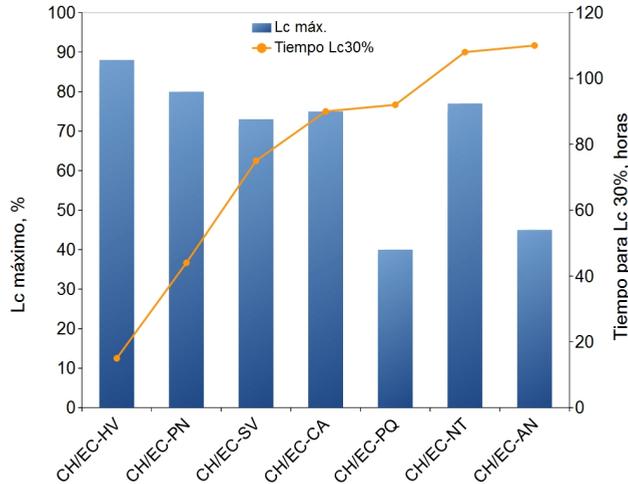


Figura 5.31: Resultados de insaturación de suspensiones CH/EC=1/9 a 60°C.

Conclusiones sobre la reactividad de las escorias de cobre en suspensiones acuosas

Se evaluó la reactividad puzolánica de las EC antiguas y modernas por el método conductimétrico propuesto por Tashima y col. [128] a diferentes temperaturas de ensayo. Una puzolana, se considera reactiva cuando ocurre la insaturación de la suspensión CH/EC. De acuerdo al método, las suspensiones se consideran insaturadas de CH si cumplen con los siguientes límites: $Lc \geq 30\%$ y $\Delta pH > 0,15$.

Como cabía esperar, los resultados nos muestran que los tiempos de insaturación se ven acelerados con el aumento de la temperatura de ensayo. Es así como la suspensión CH/EC-PN=1/9 significó una reducción del tiempo de insaturación del 248% al pasar de 50°C a 60°C y en el caso de la suspensión CH/EC-HV=1/9, un 207% al pasar de 40°C a 60°C.

Por otra parte, la pérdida de conductividad de la suspensión CH/EC-HV=1/9 se ve favorecida en un 116% al aumentar la temperatura desde 40°C a 60°C; mientras que la suspensión con EC-HV sólo significó un 7% debido al aumento de temperatura desde 40°C a 60°C para el mismo periodo de tiempo, este hecho es debido a que esta EC ya mostraba una elevada reactividad a los 40°C, que no se vio significativamente incrementada al aumentar la temperatura de 40°C a 60°C. De acuerdo al método conductimétrico, las EC-PQ y EC-AN han sido las menos reactivas del grupo de EC estudiadas.

En cuanto a la variación del pH, encontramos valores de $\Delta\text{pH} < 0,15$ lo que podría significar que la EC no posee reactividad puzolánica según el método seguido, sin embargo sus medidas de pérdida de conductividad eléctrica son superiores al 30%.

Otro aspecto a considerar es el análisis realizado a las suspensiones con EC-PN mediante ATG (Figura 5.14). Se pudo observar que la curva DTG de la proporción 3/7 ha consumido el total de CH al término del ensayo, mientras que por análisis de pérdida de conductividad, ésta queda por debajo del 30%. Estos resultados sugieren la posibilidad de realizar futuros estudios de sensibilidad, objetivo no contemplado en esta tesis doctoral, para poder ajustar los parámetros límites en puzolanas de naturaleza cristalina.

En general, podemos concluir que todas las EC estudiadas, poseen reactividad puzolánica, especialmente a temperaturas de 60°C y con proporciones bajas de CH.

A las temperaturas de 40°C y 50°C no todas las EC satisfacen las condiciones mínimas sugeridas por el método conductimétrico para L_c y ΔpH , por lo que estos residuos industriales podrían ser clasificados como puzolanas de baja reactividad.

5.2.2 Actividad puzolánica en pastas de cal/escorias de cobre (CH/EC)

Se fabricaron pastas de CH/EC-PN, CH/EC-PQ y CH/EC-HV con la relación 1:1 de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 4.2.14.

Mediante la aplicación de las técnicas de ATG, FTIR y microscopia electrónica, se evaluó la reactividad de las EC frente a CH.

Por otra parte, de acuerdo a las especificaciones del producto, la descomposición térmica del CH se manifiesta a partir de los 550°C, por lo tanto es posible calcular la cal fijada en la pasta de forma indirecta, contando con la información obtenida por termogravimetría para las pérdidas de masa en los rangos 490-600 °C aproximadamente, correspondiente al CH que no ha reaccionado.

En el cálculo de la cal fijada de la pasta CH/EC se utilizó la ecuación 4:

$$Cal\ fijada = \frac{CH_0 - CH_P}{CH_0} * 100, \text{ en } \% \quad (\text{Ec. 4})$$

donde,

CH₀: es la cantidad de CH inicial en la pasta teniendo en cuenta su pureza

CH_P: es la cantidad de CH a una edad P, calculada a través de la relación estequiométrica de la ecuación 5:



$$\text{donde, } CH_P = \frac{H}{PM_H} * PM_{CH} \quad (\text{Ec. 6})$$

H: es la pérdida de agua evaluada en el intervalo 500-600°C

PM_H es el peso molecular del agua (18,052 g/mol)

PM_H es el peso molecular del CH (70,0926 g/mol)

5.2.2.1 Pastas de cal/escoria de cobre Playa Negra (PN)

En la Figura 5.32 se muestran las curvas DTG de las pastas CH/EC-PN y en la Tabla 5.7 las pérdidas de masa (P_m) parciales, totales y la cantidad de cal fijada obtenidas a partir de las curvas DTG y ecuación 4.

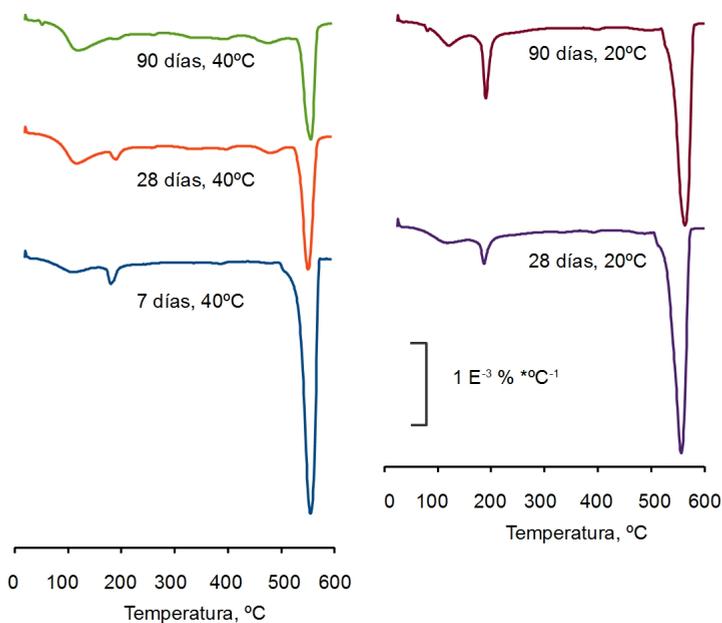


Figura 5.32: DTG de pastas CH/EC-PN curadas a 20 y 40°C.

Para la temperatura de 20°C, tanto a los 28 como a los 90 días de curado, la magnitud de la cal fijada es similar, llegando a alcanzar el 41%.

Sin embargo, con el aumento de la temperatura a 40°C, las pastas tienden a fijar mayor cantidad de cal que a la temperatura de 20°C, llegando a alcanzar a partir de los 28 días, un 70% aumentando levemente, hasta los 75% a los 90 días de curado.

Las pérdidas de masa comprendidas en el rango 100-170°C corresponden principalmente a la deshidratación del C-S-H y entre 180-

250°C se asocian con pérdidas debidas a las deshidrataciones de los C-A-S-H y C-A-H. Las pérdidas de masa en el rango 510-600°C son debidas a la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que como se ha descrito, es información necesaria para el cálculo de la cal fijada por la EC.

Tabla 5.7: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-PN=1/1, curadas a 20 y 40°C.

Temperatura de curado, °C	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
20	28	35-174	1,29	40,62
		174-300	1,00	
		512-600	6,93	
		35-600	12,44	
	90	35-174	1,44	41,31
		174-300	1,64	
		512-600	6,85	
		35-600	13,60	
40	7	35-182	1,19	34,97
		182-253	0,55	
		510-600	7,59	
		35-600	12,29	
	28	35-182	2,14	70,18
		182-253	0,55	
		510-600	3,48	
		35-600	13,00	
	90	35-182	2,20	74,47
		182-253	0,65	
		510-600	2,98	
		35-600	13,31	

A partir de la información de pérdida de masa, podemos calcular el ratio de fijación de CH/EC. Por cada 100 g de mezcla CH/EC se puede combinar químicamente una cierta cantidad de CH.

A la temperatura de 20°C, en la proporción 1:1, se fija CH a una tasa del 41%, lo que representa unos 20 g de CH aproximadamente en 50 g de EC, por lo tanto, el ratio de fijación de CH será de 0,4 g CH/g EC.

En el caso del curado de las muestras a 40°C, este ratio será de 0,7 g CH/g EC a los 28 días. Finalmente podemos decir que en términos de cal fijada a 28 días, el hecho de aumentar la temperatura de curado de 20°C a 40°C, significó un aumento del 75% de fijación de cal.

Los datos revelan que la EC-PN posee reactividad puzolánica, sin embargo ésta se ve fuertemente afectada por la temperatura y edad de curado, esto significa que la EC será más reactiva a edades superiores a 28 días y a temperaturas también mayores a 20°C.

En la Figura 5.33 se representan las curvas de espectros infrarrojos FTIR de las pastas CH/EC-PN a edades de 28 días y a temperaturas de curado de 20°C y 40°C. Como puede observarse, las pastas a las diferentes temperaturas de curado tienen un comportamiento similar entre ellas.

Una nueva banda en 3642 cm⁻¹ corresponde a fuertes vibraciones O-H mostrando que el Ca(OH)₂ no ha reaccionado completamente.

Los picos observados en torno a los 2300 cm⁻¹ se deben posiblemente a la presencia de CO₂ en el momento del ensayo.

Además, nuevas bandas aparecen en las pastas en torno al rango 1416-1412 cm⁻¹ y entre 874-872 cm⁻¹, probablemente debido a vibraciones asociadas a enlaces O-C-O que indicarían la presencia de carbonatos en la pasta [148].

Las bandas de vibraciones en torno a 1054 cm⁻¹, podrían asociarse a enlaces Al-O-Si ó a enlaces Si-O-Si [112].

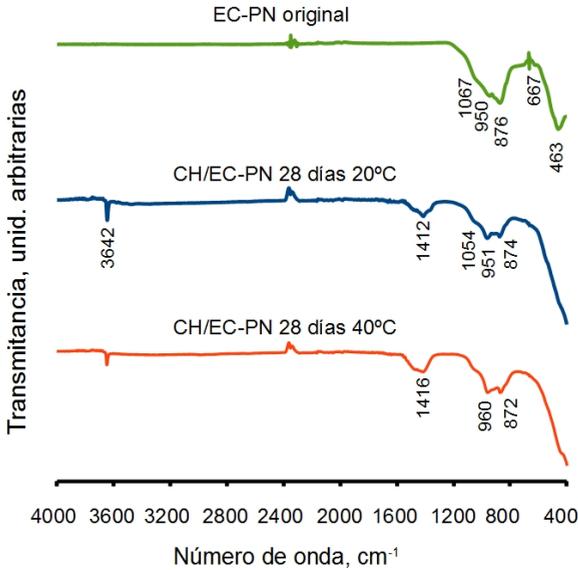


Figura 5.33: Espectros FTIR de pastas CH/EC-PN.

Las bandas situadas en 960 y 950 cm^{-1} estarían relacionadas con los productos de reacción puzolánica como el C-S-H [149], aumentando su intensidad, en la medida que se aumenta la temperatura de curado de las pastas.

Respecto de la EC-PN original, los espectros de las pastas han perdido el pico centrado en los 463 cm^{-1} , lo que indicaría una alteración de los enlaces Si-O.

En la Figura 5.34 se muestran micrografías SEM de la EC original y de las pastas CH/EC-PN a la edad de 28 días y curadas a 20 y 40°C.

En ambas micrografías, se pueden observar que las partículas de EC han reaccionado con el CH y estarían formando compuestos del tipo C-S-H, C-A-S-H y C-A-H.

Las partículas de EC en las pastas son difíciles de observar debido a

que están cubiertas por productos de reacción. La pasta a 20°C muestra una menor cohesión de las partículas que la pasta curada a 40°C, lo que sería coincidente con los resultados obtenidos mediante el ensayo ATG, en razón a que el aumento de la temperatura de curado posibilita la formación de mayor cantidad de productos de hidratación fijando mayor cantidad de CH.

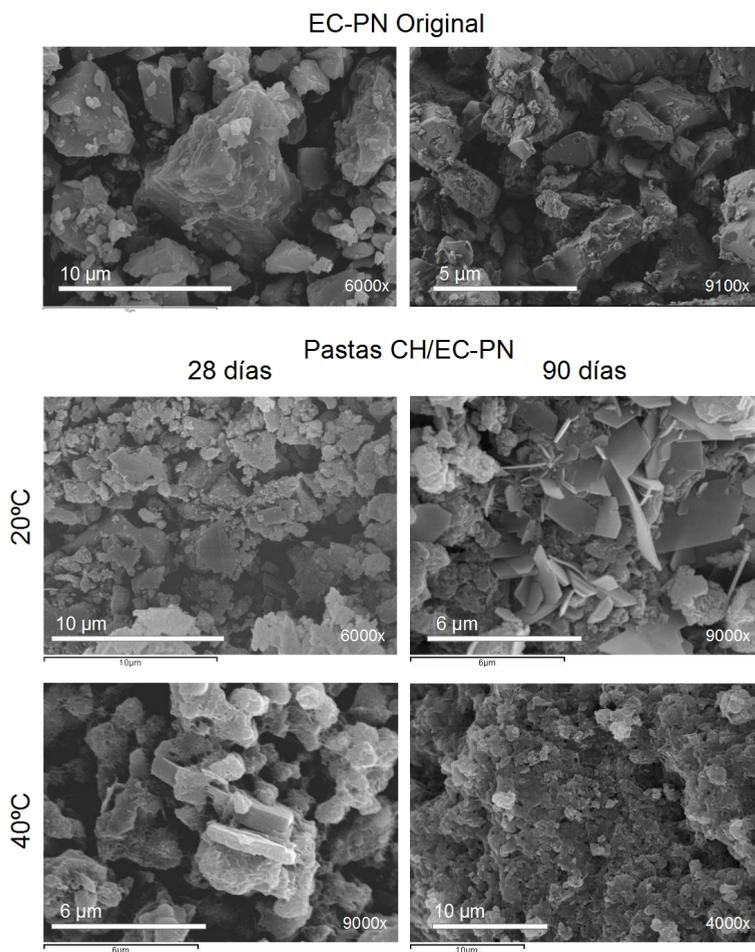


Figura 5.34: Micrografías de EC-PN original y pastas CH/EC-PN curadas a 28 y 90 días a 20°C y 40°C.

5.2.2.2 Pastas de cal/escoria de cobre Púquios (PQ)

En la Figura 5.35 se muestran las curvas DTG de las pastas CH/EC-PQ y en la Tabla 5.8 las pérdidas de masa parciales y totales y el porcentaje de cal fijada obtenida a partir de las curvas DTG.

Esta EC se muestra menos reactiva a la temperatura de curado de 20°C. Por otra parte, logra alcanzar alrededor del 42% de cal fijada a los 90 días de curado a 20°C, cifra muy similar a la EC-PN analizada en el apartado anterior.

Por otra parte, se puede comprobar que el aumento de temperatura desde 20°C a 40°C es relevante en la fijación de cal, aumentando de 19,37% a 46,11% a la edad de 28 días, lo cual representa una ganancia del 138%.

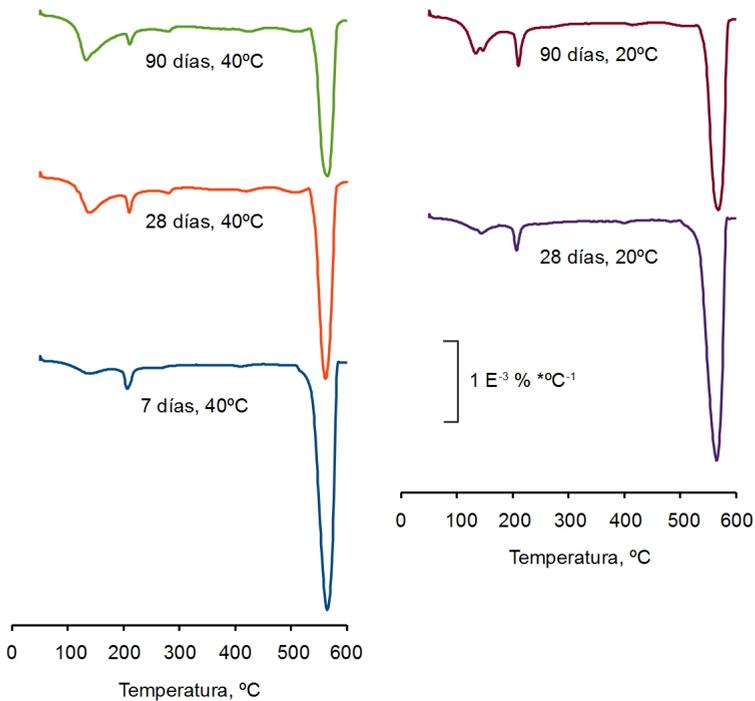


Figura 5.35: DTG de pastas CH/EC-PQ curadas a 40°C y 20°C.

Los ratios de cal fijada a edad de 28 días son 0,19 y 0,46 g CH/g EC para 20 y 40°C respectivamente mientras que para la edad de 90 días, los ratios son 0,42 y 0,54 g CH/g EC respectivamente.

Esta EC presenta reactividad puzolánica y el grado de esa reactividad está en función de la temperatura y edad de curado de la pasta.

Tabla 5.8: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-PQ=1/1, curadas a 20 y 40°C.

Temperatura de curado, °C	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
20	28	35-182	0,94	19,37
		182-228	0,63	
		489-600	9,41	
		35-600	12,59	
	90	35-182	2,05	41,82
		182-228	0,70	
		489-600	6,79	
		35-600	13,72	
40	7	35-185	0,8	24,17
		185-238	0,46	
		509-600	8,85	
		35-600	12,88	
	28	35-185	2,25	46,11
		185-238	0,48	
		509-600	6,29	
		35-600	15,00	
	90	35-185	2,84	53,99
		185-238	0,39	
		509-600	5,37	
		35-600	15,48	

En la Figura 5.36 se muestran los espectros de infrarrojos FTIR de las pastas CH/EC-PQ curadas a 20°C y 40°C durante 28 días.

Los espectros de las pastas no presentan el pico centrado en 453 cm^{-1} que si está presente en la EC-PQ original, lo que indicaría una alteración de los enlaces Si-O, al igual que observamos en EC-PN.

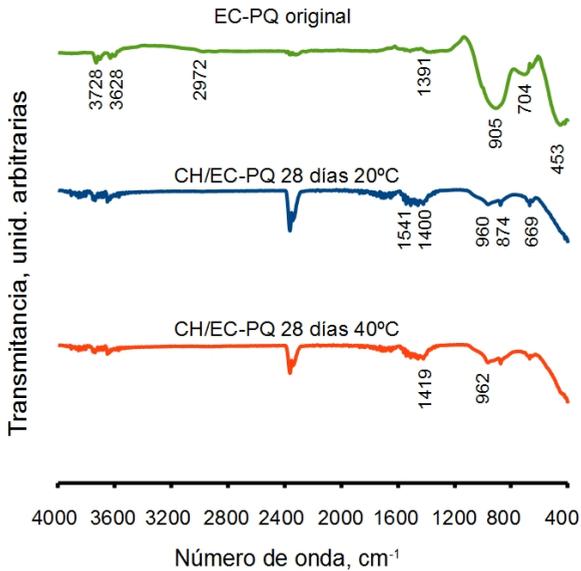


Figura 5.36: Espectros FTIR de pastas CH/EC-PQ.

Por otro lado, sabemos que hay cal no reaccionada en el sistema CH/EC, sin embargo la banda 3642 cm^{-1} correspondiente a la portlandita [150], parece estar solapada (Figura 5.36).

Los picos en torno a los 2400-2300 cm^{-1} se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. Las bandas entre 1541-1400 cm^{-1} y 874 cm^{-1} son atribuidas a la presencia de carbonatos en la pasta [151]. Las bandas comprendidas entre los 1000 y los 400 cm^{-1} muestran un corrimiento hacia la derecha respecto de la EC-PQ original y nuevas bandas situadas en 962 y 960 cm^{-1} debida a la extensión asimétrica del enlace Si-O del modo ν_3 en SiO_4 [144] las cuales se asociarían a la formación de

productos de hidratación como el C-S-H [152]. La banda en 669 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de flexión de los enlaces Si-O-Si [151]. Los espectros FTIR de las pastas CH/EC-PQ, en general son muy similares sin que pueda percibirse notoriamente el efecto de la temperatura en los enlaces de los nuevos productos de hidratación formados. En este sentido, se puede advertir que el fenómeno de reactividad puzolánica de la EC-PQ se produce, si bien se realiza un mejor seguimiento de este por termogravimetría que por FTIR. En la Figura 5.37 se presentan micrografías FESEM de las pasta CH/EC-PQ a edades de 90 días.

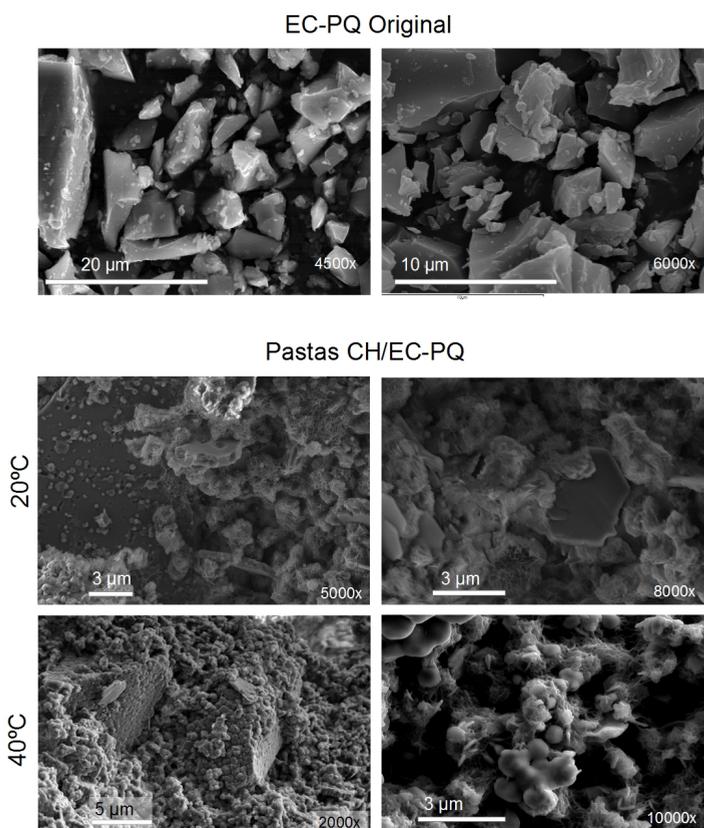


Figura 5.37: Micrografías de EC-PQ original y de pastas CH/EC-PQ curadas a 90 días a 20°C y 40°C.

En ella se puede observar que las partículas de EC-PQ han reaccionado en mayor extensión a temperatura de 40°C que a 20°C. Por otra parte, el microanálisis por EDX reveló una pasta con altos contenidos de Ca (>38%) y Si, y en menor cantidad el Al, lo que sugiere la formación típica de productos de hidratación de C-S-H, C-A-S-H y/o C-A-H y con la presencia del hierro lo que es propio de la composición química de la escoria.

5.2.2.3 Pastas de cal/escoria de cobre Huelva (HV)

En la Figura 5.38 se presentan las curvas de los termogramas de las pastas de CH/EC-HV, curadas a temperaturas de 20 y 40°C a edades de 15, 28 y 90 días. En la Tabla 5.9 se tabulan las pérdidas de masa y porcentajes de cal fijada de las pastas.

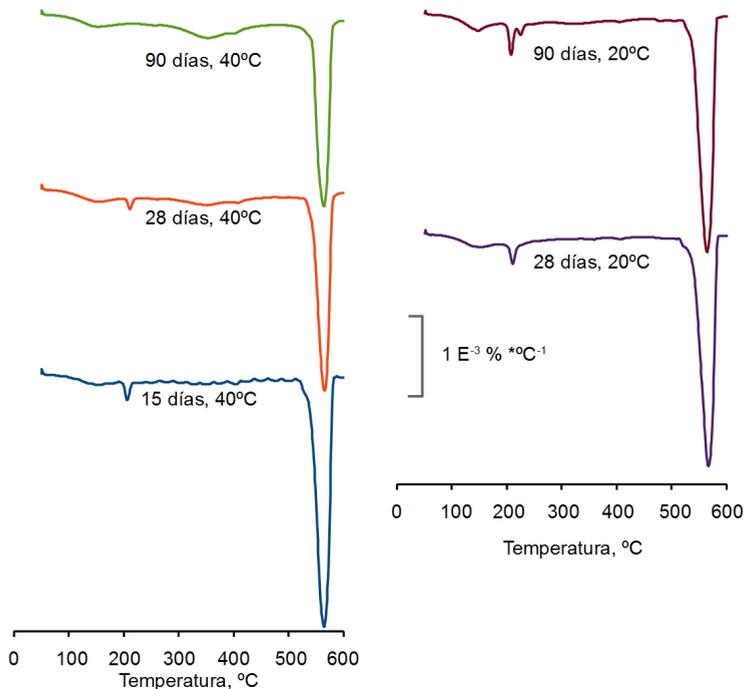


Figura 5.38: DTG de pastas CH/EC-HV curadas a 20°C y 40°C.

Las curvas DTG de las pastas CH/EC-HV curadas a 40°C muestran 3 diferentes picos. Entre 100-180°C corresponde a la deshidratación del producto C-S-H, entre 170-220°C se asigna a las deshidrataciones de productos C-A-S-H y C-A-H y entre los 500-600°C a la deshidroxilación del CH.

En la experiencia a 20°C, se observa que la cal fijada permanece constante entre los 28 y los 90 días de curado, lo que pondría de manifiesto que la reacción puzolánica se ha producido en su máxima extensión a los 28 días a 20°C.

Tabla 5.9: Pérdidas de masa y cal fijada de pastas CH/EC-HV=1/1, curadas a 20 y 40°C.

Temperatura de curado, °C	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
20	28	35-184	0,89	30,94
		179-184	0,73	
		497-600	8,06	
		35-600	11,74	
	90	35-184	1,04	28,97
		179-184	1,06	
		497-600	8,29	
		35-600	13,47	
40	15	175-226	0,34	28,20
		492-600	8,38	
		35-600	12,83	
	28	175-226	0,22	48,33
		492-600	6,03	
		35-600	11,94	
	90	175-226	5,35	48,25
		492-600	6,03	
		35-600	13,35	

Así pues, a partir de este tiempo de curado la EC-HV ya no es capaz de fijar una mayor cantidad de cal. Este hecho vendría corroborado con la experiencia a 40°C, donde tampoco se observa un aumento de la fijación de cal entre los 28 y 90 días de curado, en este caso la fijación de cal se mantuvo constante en el 48%.

Los espectros FTIR de la EC-HV original y pastas de CH/EC-HV se muestran en la Figura 5.39. Los espectros a 15 y 90 días no mostraron cambios respecto de los espectros a 28 días, por este motivo se escogió representar únicamente los datos de 28 días. En las pastas curadas a 20°C y 40°C aparece una nueva banda en 3642 cm⁻¹ que corresponde a fuertes vibraciones O-H, mostrando que el Ca(OH)₂ no ha reaccionado completamente. Los picos en torno a los 2400-2300 cm⁻¹ se deben posiblemente a la presencia de CO₂ en el momento del ensayo.

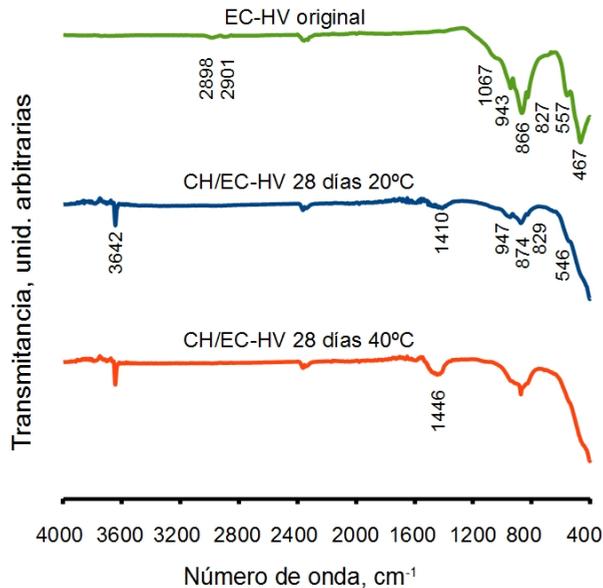


Figura 5.39: FTIR pastas de CH/EC-HV curadas a 20°C y 40°C.

Otras nuevas bandas ubicadas en 1446, 1410 y 874 cm^{-1} se asocian a vibraciones O-C-O [148] que podrían indicar la presencia de carbonatos en la pasta. La banda en 467 cm^{-1} mostrada en la EC-HV original, ya no aparece en las pastas de cal, sugiriendo que el SiO_4 ha reaccionado en la matriz CH/EC, al igual que indicamos en las anteriores EC (EC-PN y EC-PQ).

En las Figuras 5.40 y 5.41 se muestran micrografías FESEM de las pastas CH/EC-HV a edades de 28 y 90 días respectivamente.

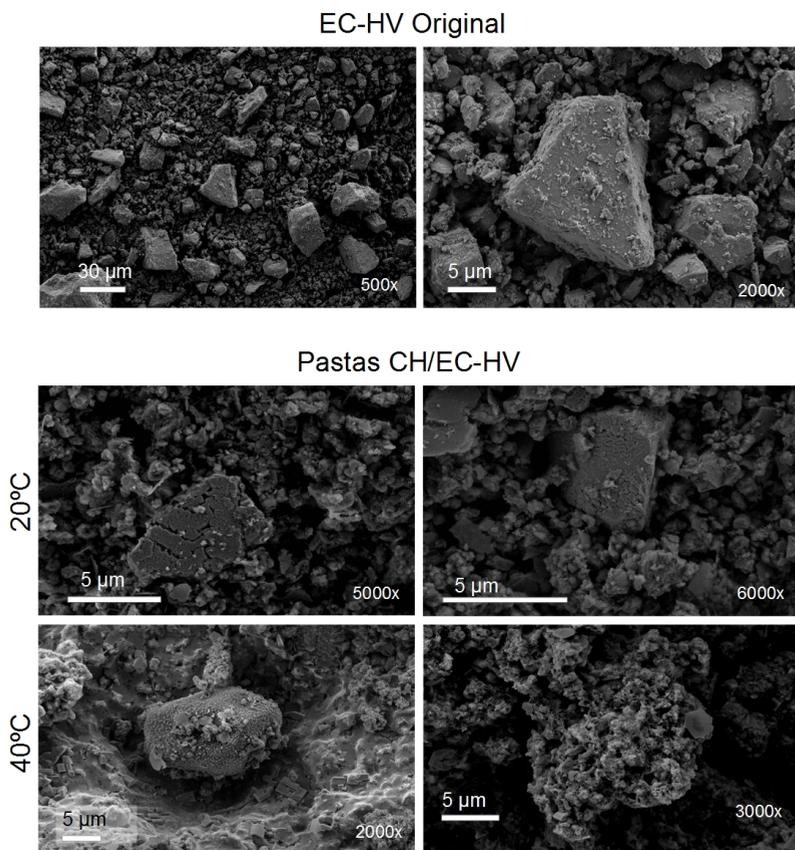


Figura 5.40: Micrografías de EC-HV original y pastas CH/EC-HV curadas a 28 días a 20 y 40°C.

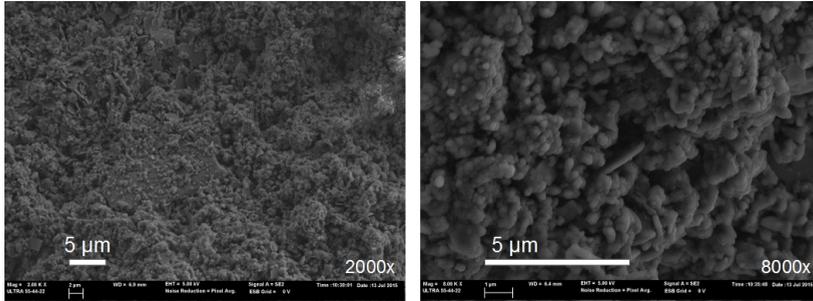


Figura 5.41: Micrografías de pastas CH/EC-HV curadas a 90 días y 20°C.

Las pastas curadas a 20°C muestran una menor compacidad y con un menor grado de reactividad que las pastas curadas a 40°C para edades de 28 días, mientras que a 90 días, la pasta ha seguido reaccionando cubriendo casi totalmente a las partículas con nuevos productos de hidratación, lo que hace que la pasta se vea más compacta. Por microanálisis EDX se observaron altas concentraciones de Ca, Si y Fe en los productos formados, lo que indicaría la presencia de productos puzolánicos.

Conclusiones sobre la actividad puzolánica en pastas de CH/EC

Se fabricaron pastas de cal con sustituciones de 3 tipos escorias de cobre diferentes en proporción 1:1 con el objetivo de estudiar la actividad puzolánica de las escorias a edades de 7, 28 y 90 días y curadas a temperaturas de 20°C y 40°C. Se utilizaron las escorias EC-PN, EC-PQ y EC-HV, siendo de naturaleza cristalina, amorfa y mixta, respectivamente. La microestructura de las pastas fueron estudiadas mediante ensayos ATG, FTIR y microscopía electrónica de barrido.

Mediante el análisis de los termogramas, se determinó que en las tres pastas estudiadas se produjo la mayor fijación de cal en los primeros

28 días a temperaturas de curado de 40°C, incrementando la cantidad a edades superiores (90 días). Como puede observarse en la Figura 5.42 siguiente, para el caso de las pastas curadas a 20°C, éstas no aumentaron significativamente las cantidades de cal fijada entre los 28 y 90 días de curado, salvo la EC-PQ que obtuvo un importante aumento en el periodo. Esto nos indicaría que la EC-PQ adquirió una mayor extensión de la actividad puzolánica a periodos de curado largos. Las EC antiguas (EC-PN y EC-PQ) experimentaron leves aumentos en los ratios de cal fijada entre los 28 y 90 días a temperatura de 40°C, lo que indica que poseen mayor reactividad puzolánica que las otras EC que no siguieron reaccionando, y es mayor a medida que aumenta la temperatura y la edad de curado de las pastas.

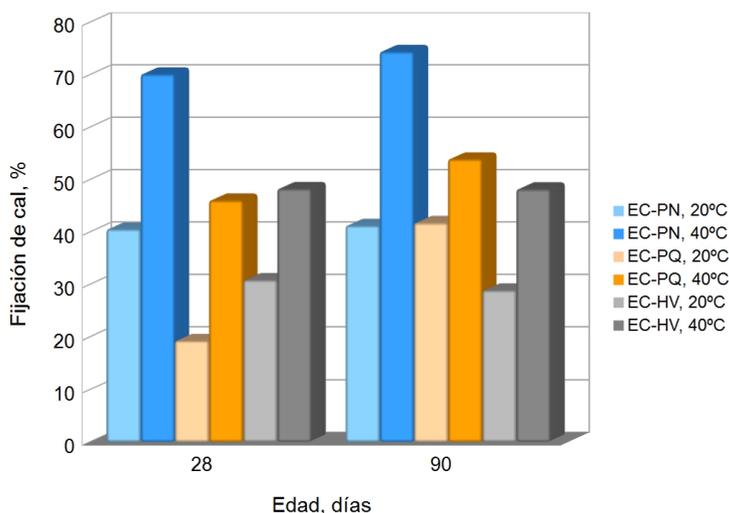


Figura 5.42: Fijación de cal en pastas CH/EC.

Por otra parte, el análisis de los espectros de infrarrojos (FTIR) de las pastas de cal, no parece ser concluyente a la hora de evaluar diferencias de reactividad puzolánica de las pastas de CH/EC a diferentes temperaturas de curado y también entre las distintas EC. Se observaron muy pocos cambios en las bandas de vibraciones de los

enlaces químicos, y en algunos espectros no fue posible identificar la banda 3642 cm^{-1} correspondiente al excedente de CH no fijado en el proceso. No obstante, sí se constataron diferencias claras entre las EC originales y las pastas CH/EC, poniéndose de manifiesto que se había producido la reacción puzolánica.

Las observaciones por microscopía electrónica, mostraron la morfología de las pastas. A temperaturas de 40°C se observó una estructura mas cohesionada que a 20°C , con mayor cantidad de productos de hidratación. Utilizando las técnicas de análisis de los termogramas DTG y estudio de elementos por EDS/EDX de las pastas, se pudo estimar la presencia de productos generados en la reacción puzolánica como el C-S-H, C-A-H y C-A-S-H.

5.2.3 Reactividad de escorias de cobre en pastas de cemento Pórtland

Con el propósito de evaluar la reactividad puzolánica de las EC, se fabricaron pastas de CP/EC-PN, CP/EC-PQ y CP/EC-HV de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.2.15.

Cuando el CP reacciona con el agua se produce una liberación de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ y otros productos de hidratación. A su vez, esta portlandita mediante la reacción puzolánica con la EC puede dar lugar a la formación de nuevos productos de hidratación similares a los formados en la hidratación del CP.

La cal fijada, al igual que en las pastas CH/EC, es un buen indicador para la evaluación de la reactividad puzolánica en pastas de CP. La cal fijada se calcula en función del CH contenido en la pasta control (pastas con sólo CP) y la cal presente en la pasta con EC. Para el cálculo de la cal fijada se emplea la ecuación 7.

$$\text{Cal fijada} = \frac{(\text{CH}_c \times C) - \text{CH}_p}{\text{CH}_c \times C} \times 100, \text{ en } \% \quad (\text{Ec. 7})$$

donde,

CH_C es la cantidad de CH presente en la pasta control para un tiempo de curado determinado.

CH_P es la cantidad de CH presente en la pasta con sustitución de CP por EC a la misma edad de curado.

C es la proporción de CP presente en la pasta, en tanto por uno.

5.2.3.1 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Playa Negra

En la Figura 5.43 se muestran los termogramas DTG de las pastas de control (sólo CP) y las pastas con sustituciones de CP por EC de un 30 y 50% en peso. Se distinguen 4 picos que se pueden diferenciar por los rangos térmicos en que se producen. En el rango entre 100 y 190°C se observan 2 picos, que corresponden a la deshidratación de la etringita y otro solapado al anterior, correspondiente a la deshidratación de la fase C-S-H. Además se observa un pico entre los 190-375°C correspondiente a la deshidratación del C-A-S-H y C-A-H. En el rango de 520-600°C se produce la deshidroxilación del CH.

En la Tabla 5.10 se presentan las pérdidas de masa y la cal fijada en las pastas control y CP/EC-PN. En todas las pastas con sustituciones de EC-PN encontramos que los valores de cal fijada son negativos, lo cual indica que la EC causa un efecto de relleno o *filling effect*, acelerando la hidratación del cemento y por tanto incrementando la producción de CH. Por consiguiente, las partículas de EC actúan fundamentalmente como agente de nucleación, sobre las que se sitúan los productos de la hidratación del cemento. De esta forma, el CP puede seguir hidratándose y aumentando la cantidad de portlandita presente en la matriz.

La tendencia de resultados de cal fijada, sugieren que las pastas con EC-PN tienen una mejor reacción a los 28 días de curado y prácticamente tiende a ser constante hasta los 90 días. Por otra parte, un contenido menor al 30% de EC en la pasta podría arrojar valores de cal fijada positivos. Lo que parece evidente es que si ha habido reacción puzolánica, no consume la cantidad adicional de portlandita que se genera por efecto partícula en la

hidratación del cemento.

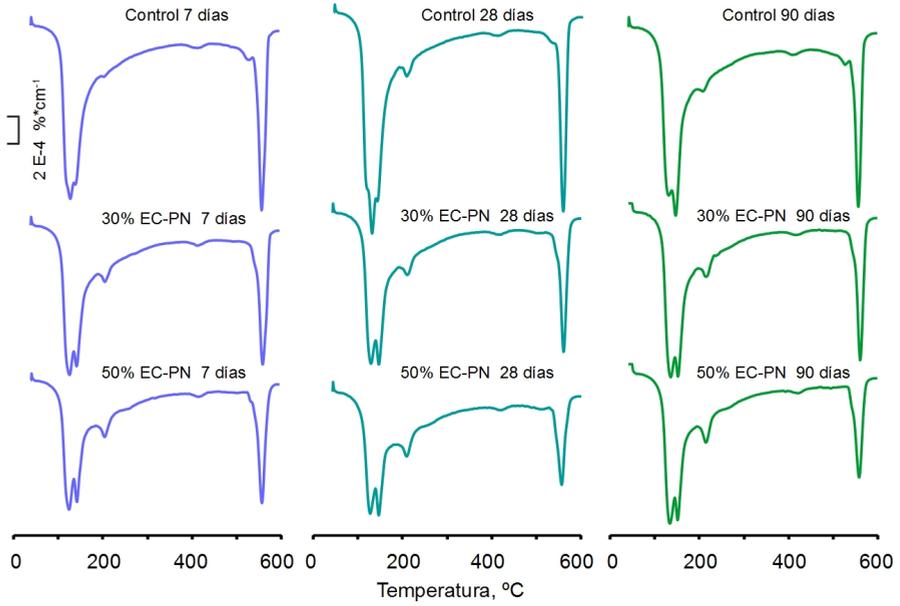


Figura 5.43: DTG pastas CP/EC-PN.

Tabla 5.10: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas de CP/EC-PN

Muestra	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
CP	7	35-190	6,30	—
		190-430	2,24	
		430-600	2,42	
		35-600	16,44	
	28	35-190	7,01	—
		190-430	2,36	
		430-600	2,37	
		35-600	17,84	

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Muestra	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %	
	90	35-190	7,06	—	
		190-430	2,39		
		430-600	2,62		
		35-600	18,95		
30% EC-PN	7	35-190	4,78	-19,83	
		190-377	1,96		
		536-600	2,03		
		35-600	13,85		
	28	35-190	4,97		-3,68
		190-377	2,18		
		536-600	1,72		
		35-600	14,74		
90	35-190	5,47	-5,23		
	190-377	2,27			
	536-600	1,93			
	35-600	15,75			
50% EC-PN	7	35-190	3,79	-43,80	
		190-377	1,86		
		526-600	1,74		
		35-600	11,96		
	28	35-190	3,80		-11,39
		190-377	2,19		
		526-600	1,32		
		35-600	12,47		
	90	35-190	4,70		-11,45
		190-377	2,29		
		526-600	1,46		
		35-600	13,84		

En la Figura 5.44 se muestran los espectros FTIR de las pastas estudiadas.

Las bandas entre $3728-3600\text{ cm}^{-1}$ son debidas a vibraciones de extensión de grupos O-H en H_2O o hidroxilos con un amplio rango de enlaces fuertes por puente de hidrógeno; las bandas entre $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ corresponden a extensiones asimétricas (ν_3) de $[\text{CO}_3]^{2-}$, y las bandas entre $1200-800\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de extensión simétrica y asimétrica de enlaces Si-O [151]. Los picos en torno a los $2400-2300\text{ cm}^{-1}$ se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo.

Los espectros de la pastas con sustituciones de EC presentan algunos desplazamientos de bandas. El desplazamiento de la banda 463 cm^{-1} presente en la muestra de EC original, a frecuencias $453-440\text{ cm}^{-1}$, está asociado con las vibraciones de las estructuras de silicato de una sola cadena (C-S-H) [147].

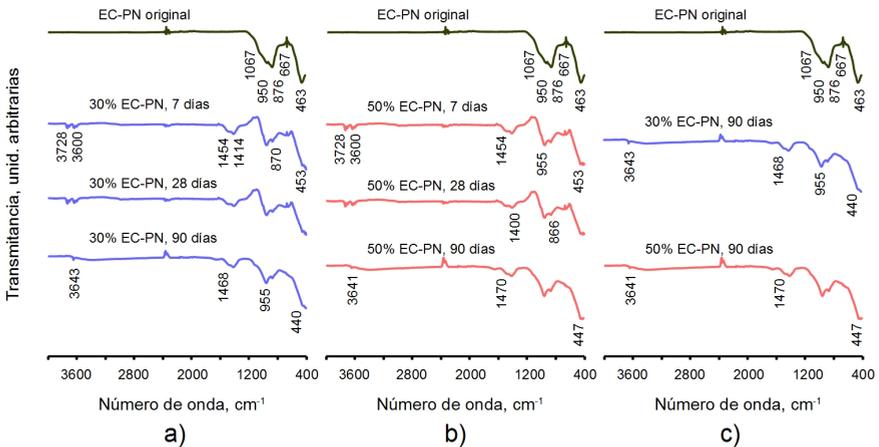


Figura 5.44: Espectros FTIR pastas CP/EC-PN. a) 30%EC-PN, b) 50% EC-PN y c) comparación de pastas 30 y 50% EC-PN a 90 días.

En la Figura 5.45 las micrografías de las pastas, muestran productos de hidratación que recubren a las partículas de EC-PN.

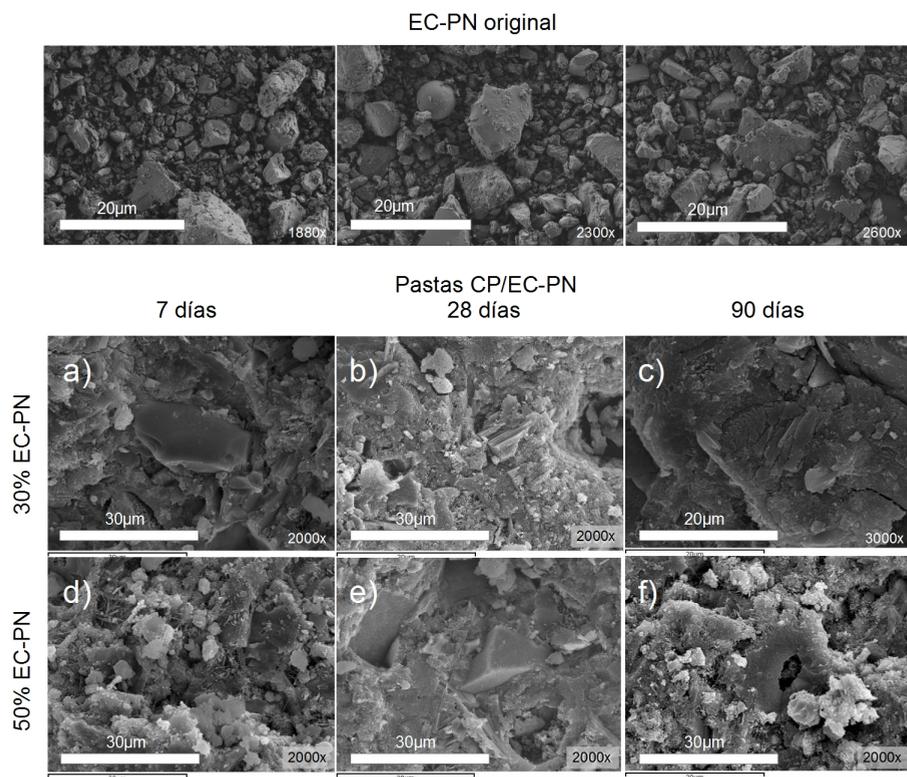


Figura 5.45: Micrografías de EC-PN original y de pastas CP/EC-PN.

5.2.3.1.1 Porosimetría por intrusión de mercurio en morteros de control y CP/EC-PN

Con el propósito de obtener la distribución de poros en los conglomerantes, se ensayaron mediante porosimetría por intrusión de mercurio, solamente las muestras de mortero control y la muestra de mortero CP/EC-PN con 25% de EC curadas a 28 días. El estudio consideró los siguientes rangos de distribución de tamaño de poros: <10 nm, 10-100 nm, 100 nm-1µm, 1-10 µm, 10-100 µm y, >100 µm.

En la Figura 5.46 se presenta la distribución de tamaños de poros de las muestras de mortero control y muestra con sustitución de CP por un

25% de EC-PN (CP25). Las curvas son similares en ambas muestras, que evidencia la afinidad de la EC-PN con en CP al formar un conglomerante compacto.

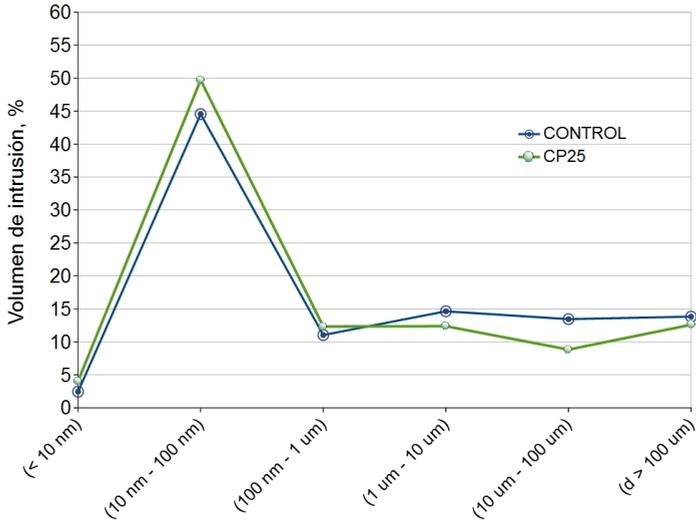


Figura 5.46: Curvas de intrusión de mercurio en muestras de mortero control y CP25.

Como puede verse en la Tabla 5.11, la porosidad total de las muestras de mortero están dentro del mismo orden de magnitud. La porosidad total de la muestra CP es menor en un 8,6% respecto a la porosimetría de CP25. En general hay predominio de poros capilares en ambas muestras de mortero estudiadas.

Tabla 5.11: Datos de PIM para morteros CP y CP25 curados a 28 días.

	Vol. total intrusión, ml/g	Intrusión acumulada al final de extrusión, ml/g	% retenido en la muestra	Porosidad total, %
Control	0,0566	0,03714	65,62	12,78
CP25	0,0635	0,03976	62,65	13,88

Otra característica del medio poroso es la tortuosidad τ , la que es usualmente definida como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos. Existe alta dependencia entre la tortuosidad y la permeabilidad del material [153], en nuestro estudio, los factores τ obtenidos fueron similares, 0,001 y 0,002 para la muestra control y CP25, respectivamente.

5.2.3.2 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Púquios

En la Figura 5.47 se muestran los termogramas DTG de las pastas control (sólo CP) y las pastas con sustituciones de CP por EC de un 30 y 50% en peso.

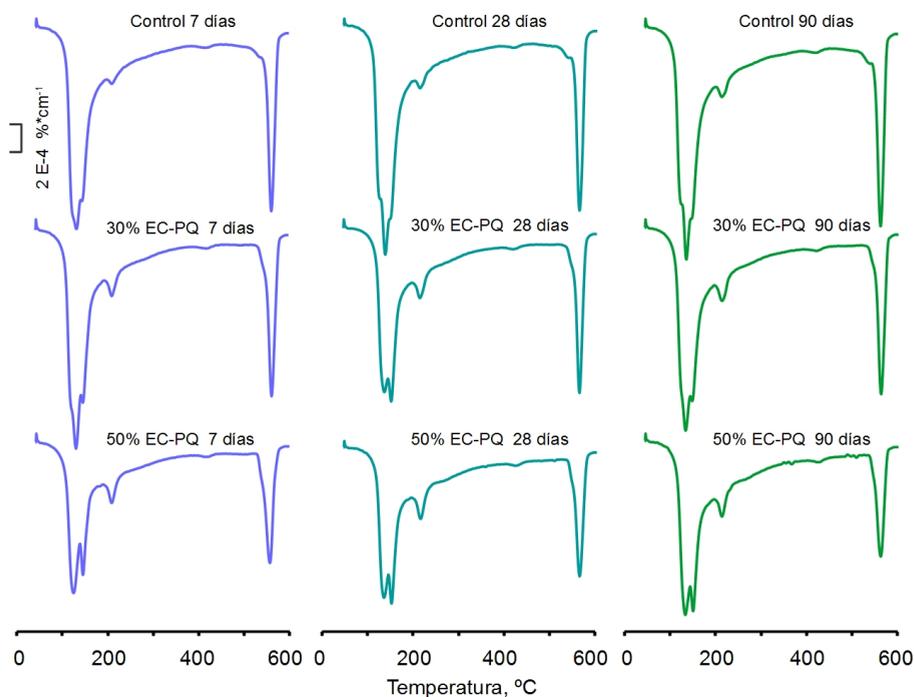


Figura 5.47: DTG pastas CP/EC-PQ.

En los termogramas se distinguen 4 picos diferenciados por los rangos térmicos en que se producen.

En el rango entre 100-190°C se observan 2 picos, que corresponden a la deshidratación de la etringita y otro solapado al anterior, debido a la deshidratación de la fase C-S-H. Además se observa un pico entre los 190-375°C correspondiente a la deshidratación del C-A-S-H y C-A-H. En el rango de 520-600°C se produce la deshidroxilación del CH.

En la Tabla 5.12 se presentan las pérdidas de masa y la cal fijada en las pastas CP/EC-PQ. En todas las pastas con sustituciones de EC-PQ encontramos que los valores de cal fijada son negativos, lo cual indica que la EC causa un efecto de relleno o *filling effect*, acelerando la hidratación del cemento y por tanto incrementando la producción de CH. Por consiguiente, las partículas de EC-PQ actúan fundamentalmente como agente de nucleación, sobre los que se sitúan los productos de la hidratación del cemento. De esta forma, el cemento puede seguir hidratándose y aumentando la cantidad de portlandita presente en la matriz.

Tabla 5.12: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas de CP/EC-PQ

Muestra	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
CP	7	35-190	6,30	
		190-430	2,24	
		430-600	2,42	—
		35-600	16,44	
	28	35-190	7,01	
		190-430	2,36	
		430-600	2,37	—
		35-600	17,84	
	90	35-190	7,06	
		190-430	2,39	
		430-600	2,62	—

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Muestra	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
		35-600	18,95	
30% EC-PQ	7	35-190	6,52	
		190-370	2,20	
		520-600	2,18	-28,69
		35-600	16,02	
	28	35-190	6,17	
		190-370	2,44	
		520-600	2,11	-27,19
		35-600	16,83	
	90	35-190	5,17	
		190-370	2,35	
		520-600	1,96	-6,87
		35-600	14,90	
50% EC-PQ	7	35-183	4,38	
		183-371	1,84	
		522-600	1,78	-47,11
		35-600	12,12	
	28	35-183	4,50	
		183-371	2,20	
		522-600	1,75	-47,68
		35-600	13,24	
	90	35-183	5,16	
		183-371	2,18	
		522-600	1,57	-19,85
		35-600	14,86	

De la información presentada en la Tabla 5.12, se puede observar que la cal fijada a los 7 y a los 28 días, permanece prácticamente constante tanto para sustituciones de 30% EC-PQ como para 50% EC-PQ. Este hecho

nos estaría indicando que en este periodo de tiempo la fijación de cal, y por tanto la reacción puzolánica, está siendo extremadamente lenta. Si nos fijamos en los datos correspondientes a la EC-PN (ver Tabla 5.10), vemos que en este caso si se observaba una reducción muy considerable entre los 7 y los 28 días de curado, lo que indicaría un mayor avance de la reacción puzolánica en este periodo de tiempo. Sin embargo, si observamos en la EC-PQ una mayor fijación de cal entre los 28 y 90 días, si bien manteniéndose todavía en valores negativos, este aumento de la fijación de cal nos indicaría una reacción puzolánica tardía en comparación con la EC-PN.

En la Figura 5.48 se presentan los espectros de la EC-PQ original y de las pastas de CP/EC-PQ obtenidos por el ensayo FTIR, realizadas sólo para 7 y 90 días.

En las pastas con sustituciones aparecen nuevas bandas situadas en los rangos 1420 y 418 cm^{-1} , sin embargo entre ellas no se observan cambios importantes debido a la variación de la edad de curado de las muestras. Las bandas entre los 3728-3600 cm^{-1} son debidas a vibraciones de extensión de grupos O-H en H_2O o hidroxilos con un amplio rango de enlaces fuertes de hidrógeno. Los picos en torno a los 2400-2300 cm^{-1} se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. Las bandas entre 2988 y 2972 cm^{-1} asociadas a vibraciones de -OH del agua [143], sólo están presentes en las pastas 30% EC-PQ.

Las bandas para el rango 1420-1410 se atribuyen a fuertes enlaces de vibración $\nu_3[\text{CO}_3]^{2-}$ [150], [154] cm^{-1} y en el rango 874-711 cm^{-1} a vibraciones de flexión fuera del plano $\nu_2[\text{CO}_3]^{2-}$ [151]. Las bandas comprendidas entre 1047-960 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de extensión de enlaces Si-O [147, 148].

Las bandas entre 744-696 cm^{-1} también pueden ser atribuidas a vibraciones de flexión Si-O-Si, siendo característico de las cadenas de silicatos $(\text{SiO}_3)_\infty$, y la banda 418 cm^{-1} es debida a la deformación del tetrahedro SiO_4 [151].

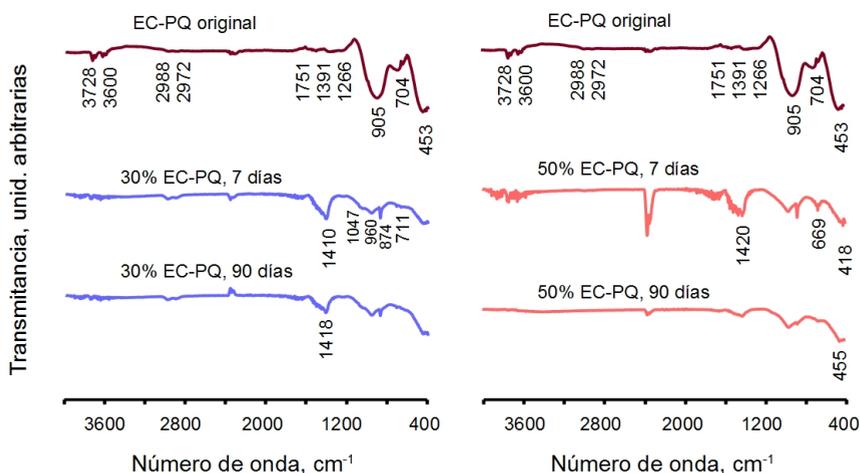


Figura 5.48: Espectros FTIR EC-PQ original y de pastas CP/EC-PQ

En la Figura 5.49 se puede observar la evolución de la formación de productos de hidratación de las pastas con sustituciones de CP por EC-PQ de un 30 y 50% para edades de 7, 28 y 90 días.

Se puede notar que las pastas con 30% de EC-PQ, de mayor contenido de CP, cuentan con partículas un poco más cubiertas de productos de hidratación que las pastas con 50% de escoria.

Los elementos mayoritarios identificados por microanálisis EDS son Ca (48%), Si (14%), Al (6%) y Fe (2%) probablemente constituyendo geles C-S-H, C-A-S-H y etringita. Por otra parte, se observan partículas rodeadas por esta matriz, y que han sido identificadas como partículas de EC, por su elevado contenido de Fe, sin reaccionar completamente.

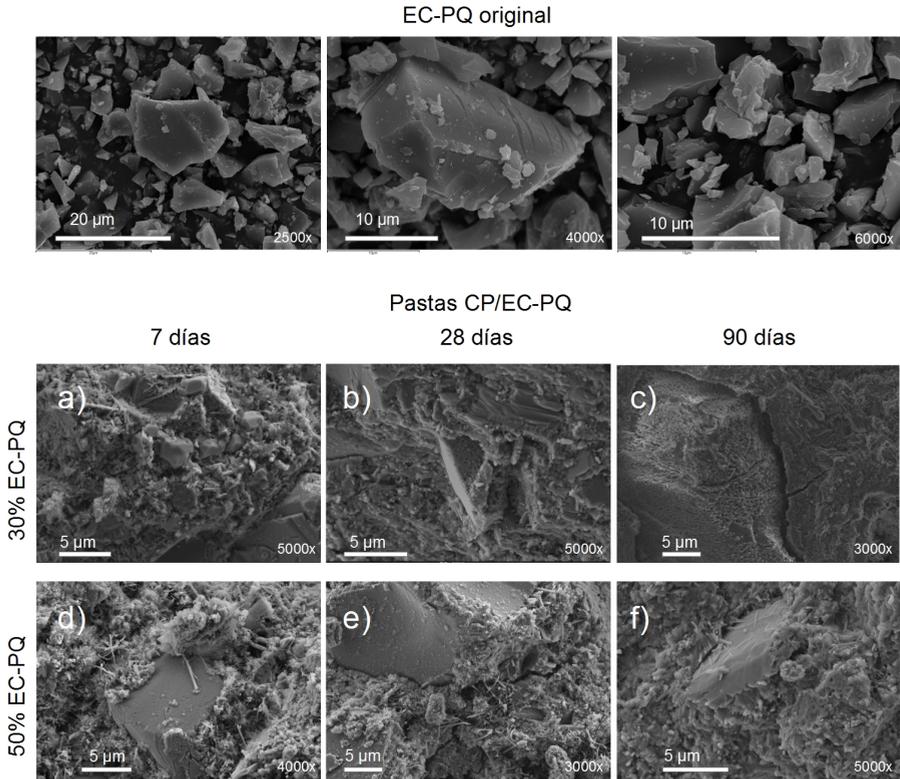


Figura 5.49: Micrografías de EC-PQ original y de pastas CP/EC-PQ.

5.2.3.3 Reactividad en pastas de cemento Pórtland/escoria de cobre Huelva

En la Figura 5.50 se muestran los termogramas DTG de las pastas control (sólo CP) y las pastas con sustituciones de CP por EC de un 30 y 50% en peso para las edades de 7 y 28 días de curado.

Al igual que en otras pastas vistas anteriormente, se distinguen 4 picos diferenciados por los rangos térmicos en que se producen.

En el rango entre 100-190°C se observan 2 picos, que corresponden a la deshidratación de la etringita y otro solapado al anterior correspondiente

a la deshidratación de la fase C-S-H. Además se observa un pico entre los 180-385°C correspondiente a la deshidratación del C-A-S-H y C-A-H. En el rango de 495-600°C se produce la deshidroxilación del CH.

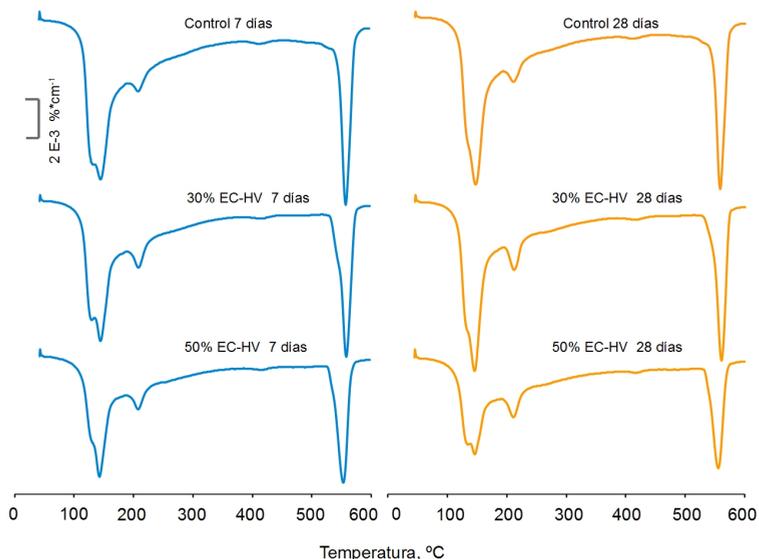


Figura 5.50: DTG Pastas CP/EC-HV

En la Tabla 5.13 se presentan las pérdidas de masa y la cal fijada en las pastas. CP/EC-HV. En todas las pastas con sustituciones de EC-HV encontramos que los valores de cal fijada son negativos, lo cual indica que la EC-HV causaron un efecto de relleno o *filling effect*, acelerando la hidratación del cemento y por tanto incrementando la producción de CH. Por consiguiente, las partículas de EC actúan fundamentalmente como agente de nucleación sobre los que se sitúan los productos de la hidratación del CP, de esta forma el CP puede seguir hidratándose y aumentando la cantidad de portlandita presente en la matriz. La tendencia de los resultados de cal fijada para 30% EC-HV parece haberse detenido a los 7 días de curado, mostrando valores similares a los 28 días. Este hecho nos indica que la reacción puzolánica está siendo extremadamente lenta y de

comportamiento muy similar a CP/EC-PQ.

Tabla 5.13: Pérdidas de masa y fijación de cal en pastas CP/EC-HV

Muestra	Tiempo de curado, días	Rango, °C	Pm, %	Cal fijada, %
CP	7	35-185	4,86	—
		185-380	2,42	
		505-600	2,43	
		35-600	16,32	
	28	35-185	5,25	—
		185-380	2,86	
		505-600	2,66	
		35-600	17,42	
30% EC-HV	7	35-185	4,23	-37,57
		185-380	2,38	
		505-600	2,34	
		35-600	13,91	
	28	35-185	5,14	-36,41
		185-380	2,56	
		495-600	2,54	
		35-600	15,56	
50% EC-HV	7	35-185	3,34	-64,61
		185-380	1,86	
		505-600	2,00	
		35-600	10,70	
	28	35-185	3,47	-45,11
		185-380	2,42	
		495-600	1,93	
		35-600	12,16	

En los espectros FTIR de las pastas CP/EC-HV mostrados en la Figura 5.51, aparecen nuevas bandas en rangos $1447\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$, en 1115 cm^{-1} y un desplazamiento a frecuencias menores desde 467 cm^{-1} a 451 cm^{-1} . Se observa también que las bandas $2988\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ presentes en la EC-HV original, no se encuentran en las pastas.

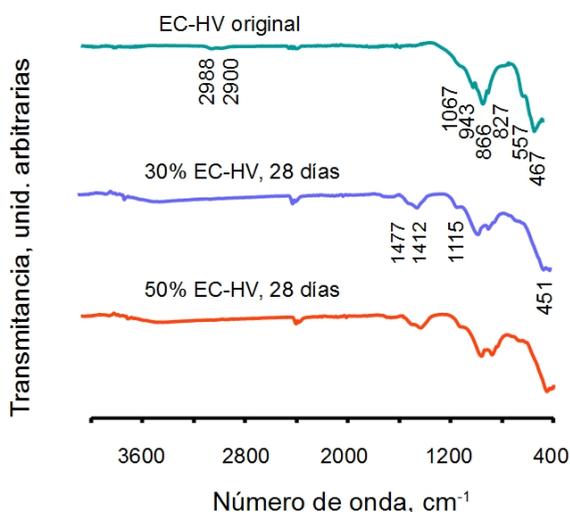


Figura 5.51: FTIR pasta de CP/EC-HV a 28 días de curado.

El rango $1447\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a bandas de carbonatos [151], la banda 1115 cm^{-1} a vibraciones de fuertes enlaces S-O asociada a la etringita, y la banda 451 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de fuertes enlaces de Si-O [150]. Los picos en torno a los $2400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo.

En la Figura 5.52 se se puede observar el desarrollo de la formación de productos de hidratación de las pastas con sustituciones de CP por EC.HV de un 30% y 50%, para las edades de 7, 28 y 90 días. La formación de productos de hidratación comienza tempranamente en ambas pastas, pero a los 28 días, se observa mayor densificación en la pasta con mayor

contenido de CP. A los 90 días, es aún más compacta, sin embargo son visibles algunas partículas con poco cubrimiento de nuevos productos en la muestra con sustitución de 50% EC-HV (Figura 5.52-f). Mediante microanálisis EDX se detectó presencia de Fe (15%, en peso), Ca (23%), Si (12%) y Al (1%), lo puede revelar la presencia de geles de C-S-H, C-A-S-H y etringita.

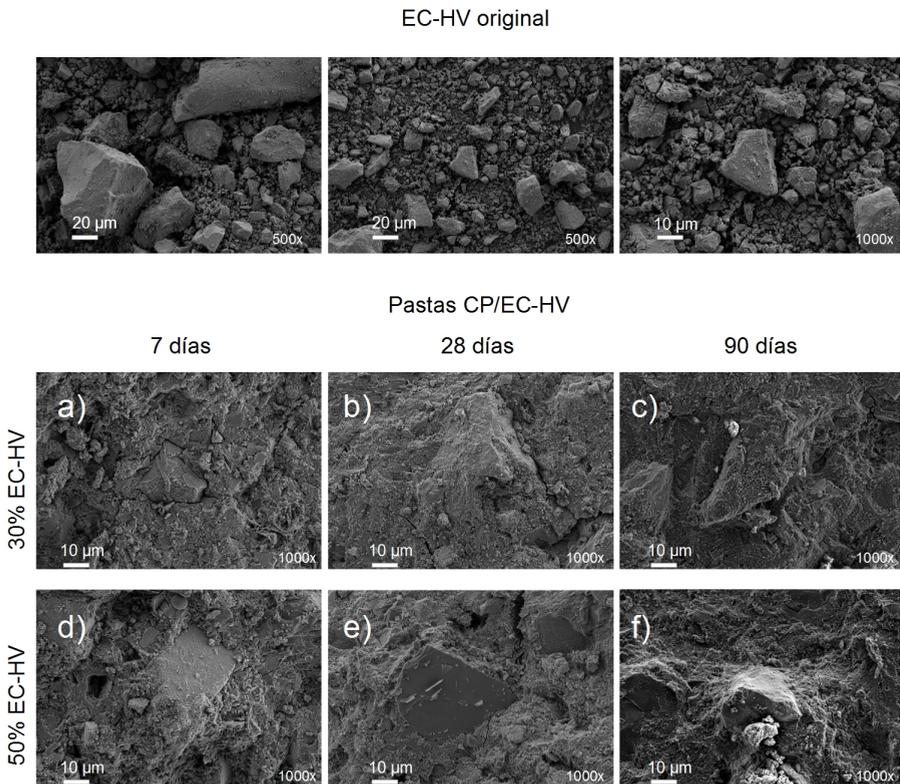


Figura 5.52: Micrografías FESEM pastas CP/EC-HV.

Conclusiones sobre la actividad puzolánica en pastas de CP/EC

En las pastas de CP con sustituciones de EC encontramos que los valores de cal fijada son negativos, lo cual indica que las adiciones minerales causaron un efecto de relleno o *filling effect*, acelerando la hidratación del cemento y por tanto la producción de CH. Por consiguiente, las partículas de EC sirven fundamentalmente como agente de nucleación, donde se sitúan los productos de la hidratación del cemento. Además, el cemento puede seguir hidratándose y aumentando la cantidad de portlandita presente en la matriz. Las EC-PN, EC-PQ y EC-HV son escorias de baja reactividad, si bien presentan un comportamiento diferenciado, la EC-PN muestra un aumento de la reactividad entre los 7 y 28 días de curado, permaneciendo constante a partir de los 28 días. Por otro lado las EC-PQ y EC-HV parecen no reaccionar entre los 7 y 28 días, y por el contrario, se muestran reactivas a partir de los 28 días.

5.2.4 Reactividad en pastas de escorias de cobre activadas alcalinamente

Se prepararon pastas con escorias de cobre activadas alcalinamente de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.2.16. Se activaron alcalinamente las siguientes escorias: EC-PN, EC-PQ y EC-HV.

5.2.4.1 Pastas de EC-PN activadas alcalinamente

Las curvas DTG para las pastas activadas alcalinamente de EC-PN (AA EC-PN) curadas a temperaturas de 20°C durante 7 y 28 días y a 65°C durante 1, 3 y 7 días, son mostradas en la Figura 5.53. En las curvas se observa un pico en el rango de 129-150°C, el cual es característico en la formación de geles en activación alcalina. Las pérdidas de masa en el rango 35-600°C se presentan en la Tabla 5.14.

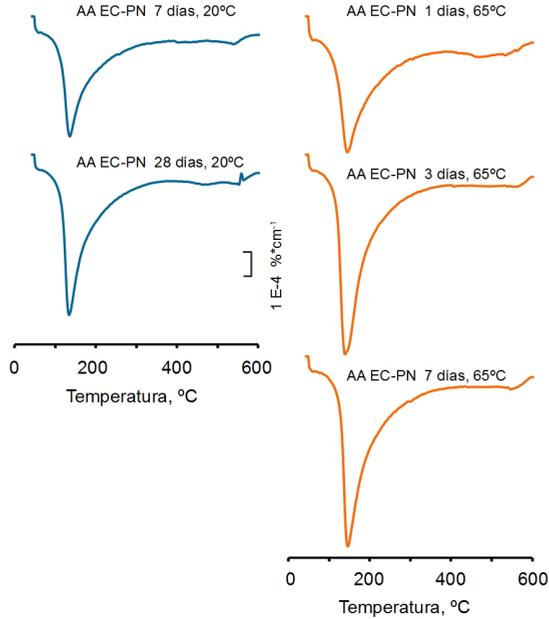


Figura 5.53: Curvas DTG de pastas con EC-PN activada alcalinamente.

Tabla 5.14: Pérdidas de masa pastas AA EC-PN, en %.

Temperatura, °C	Edad de curado, días			
	1	3	7	28
65	6,01	8,27	7,81	—
20	—	—	4,67	6,25

La pérdida de masa es atribuida al agua combinada y a grupos hidroxilos presentes en los hidratos formados en la reacción de activación. El aumento de la pérdida de masa con el tiempo de curado, muestra el progreso de la reacción de la activación alcalina de la EC-PN y al compararse ambas pastas, se observó mayor reactividad en la pasta a la temperatura de curado de 65°C.

Los espectros FTIR de las pastas de EC-PN activadas alcalinamente

curadas a 20°C y 65°C son mostradas en la Figura 5.54. En general, no se observaron grandes cambios en las pastas curadas a las diferentes temperaturas, sin embargo aparecen nuevas bandas y corrimientos de frecuencias respecto del espectro de la escoria original en ambos casos. Las bandas en el rango 3750-3600 cm^{-1} se atribuyen a valencias de vibración simétrica y asimétrica de enlaces OH [145] relacionados con los productos de hidratación. Los picos en torno a los 2400-2300 cm^{-1} se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. Las bandas en el rango 1450-1380 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de deformación de enlaces O-C-O debido a productos de carbonatación originados por la interacción del aire y el hidróxido alcalino. Las bandas en el rango 1000-850 cm^{-1} son atribuidas a procesos de polimerización de los tetrahedros SiO_4 . La banda en 950 cm^{-1} se atribuyó a la materia cristalina de la escoria (fayalita, dióxido y clinoferrosilita). Las bandas en el rango 964-961 cm^{-1} en las pastas AA EC-PN a 65°C, pueden atribuirse a vibraciones de enlaces Si-O-Si. La banda en torno a 443 cm^{-1} se atribuyó a vibraciones de flexión de los enlaces Si-O/Al-O [140], [141].

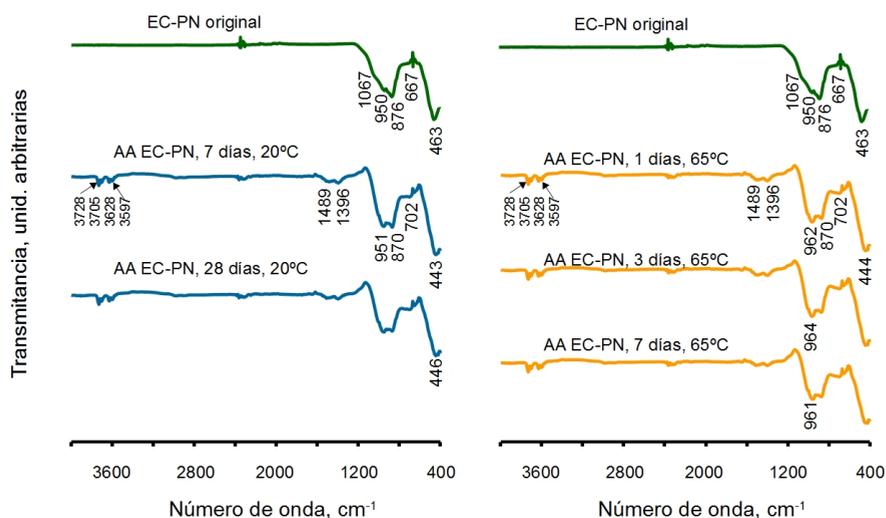


Figura 5.54: Espectros FTIR pastas de EC-PN activadas alcalinamente.

Micrografías SEM de las pastas AA EC-PN son mostradas en la Figura 5.55. En ellas se puede observar que la EC ha reaccionado en la matriz creando principalmente productos de apariencia amorfa.

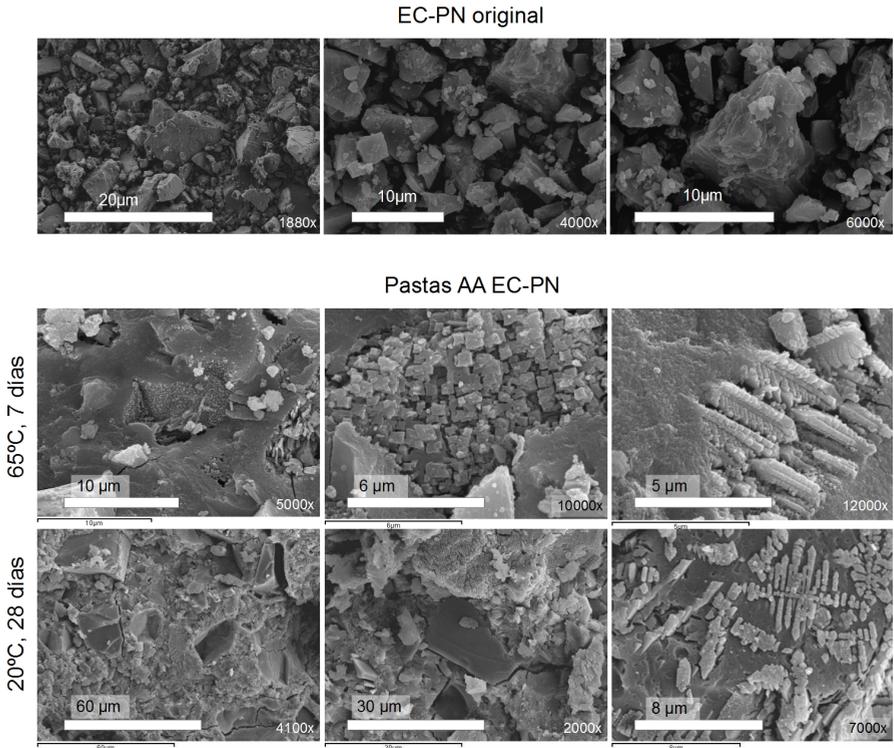


Figura 5.55: Micrografías de EC-PN original y de pastas con EC-PN activadas alcalinamente.

En la pasta curada a 20°C hay presencia de partículas de escoria que aún no han sido atacadas completamente por la solución alcalina.

Además puede notarse que la densificación de la matriz a 65°C parece tener una estructura más uniforme. También se pueden observar compuestos con crecimientos de tipo lineal que no han reaccionado completamente durante el proceso de activación alcalina. El análisis de los resultados obtenidos por las técnicas empleadas nos permite afirmar que se

ha producido una reacción de activación alcalina, con el consiguiente efecto conglomerante.

5.2.4.2 Pastas de EC-PQ activadas alcalinamente

Las curvas DTG para las pastas activadas alcalinamente de EC-PQ (AA EC-PQ) curadas a temperaturas de 20°C y 65°C, son mostradas en la Figura 5.56. Los picos de las pérdidas de masa en el rango 129-148°C son característicos en los geles de activación alcalina como indicábamos anteriormente. El aumento de pérdida de masa en el tiempo evidencia el progreso de la reacción de activación alcalina en las pastas.

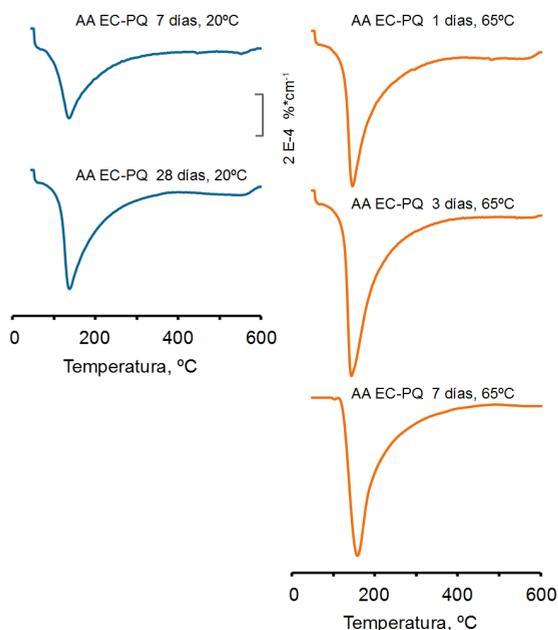


Figura 5.56: Curvas DTG de pastas con EC-PQ activada alcalinamente.

En la Tabla 5.15 se muestran las pérdidas de masa de las pastas de AA EC-PQ, que son crecientes con el aumento de la temperatura y también con la edad de curado.

Tabla 5.15: Pérdidas de masa en pastas AA EC-PQ, en %.

Temperatura, °C	Edad de curado, días			
	1	3	7	28
65	7,67	8,84	9,19	—
20	—	—	4,03	6,45

En la Figura 5.57 se muestran los espectros FTIR de las pastas AA EC-PQ.

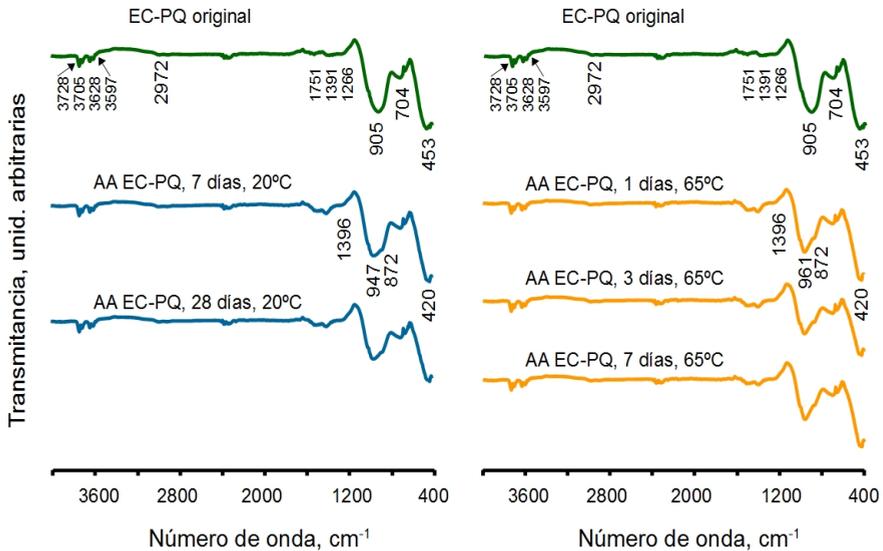


Figura 5.57: Espectros FTIR pastas de EC-PQ activadas alcalinamente.

Las bandas situadas en el rango $3728-3600\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a vibraciones OH [145]. Los picos en torno a los $2400-2300\text{ cm}^{-1}$ se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. La banda en torno a 1396 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de extensión de CO_2 , y la banda en el rango $961-947\text{ cm}^{-1}$ puede asociarse a vibraciones de extensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si, ó bien a enlaces Al-O-Si [112]. Una nueva banda en 872 cm^{-1} se atribuye al proceso de polimerización del tetrahedro SiO_4 . La banda en 420 cm^{-1} puede atribuirse a la deformación del tetrahedro SiO_4 [151]. Así los datos de FTIR pondrían de manifiesto, las diferencias significativas entre la EC-PQ original y las pastas AA EC-PQ, lo que indicaría que se ha producido la reacción de activación alcalina. Sin embargo no se observan diferencias significativas entre las distintas temperaturas y tiempos de curado.

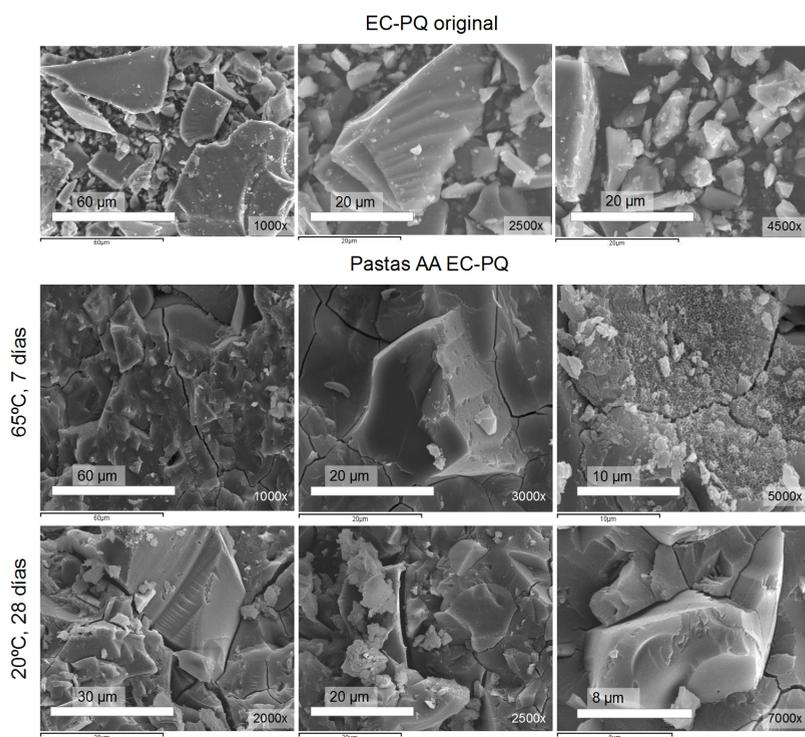


Figura 5.58: Micrografías SEM de EC-PQ original y de pastas con EC-PQ activadas alcalinamente.

En las micrografías de la Figura 5.58 se pone de manifiesto la formación de productos de reacción entre la EC-PQ y el activador alcalino en las pastas curadas a temperaturas de 20°C y 60°C. Se puede observar, la presencia de microfisuras en las pastas curadas a ambas temperaturas.

En la pasta curada a 20°C, este aspecto es particularmente notorio en los límites de interfase del gel amorfo.

De acuerdo al microanálisis de los elementos por EDS, en la pasta curada a 65°C se encontró mayoritariamente Ca(18%), Si (22%), Fe (14%) y Al (4%) [%en peso] lo que sugiere la presencia de silicatos de hierro y calcio en los conglomerantes.

5.2.4.3 Pastas de EC-HV activadas alcalinamente

En la Tabla 5.16 se indican las pérdidas de masa y en Figura 5.59 se muestran las curvas DTG para las pastas activadas alcalinamente de EC-HV (AA EC-HV) curadas a temperaturas de 20°C y 65°C.

Los picos de las pérdidas de masa observados en los termogramas DTG de las pastas AA EC-HV, son característicos en los geles de activación alcalina, como indicábamos anteriormente.

El aumento de la pérdida de masa en el tiempo de curado evidencia el progreso de la reacción de activación alcalina en las pastas.

Los resultados obtenidos, al igual que en las EC anteriores, pondrán de manifiesto la activación alcalina de la misma.

Tabla 5.16: Pérdidas de masa en pastas AA EC-HV, en %.

Temperatura, °C	Edad de curado, días			
	1	3	7	28
65	5,39	6,08	5,84	—
20	—	—	5,47	5,70

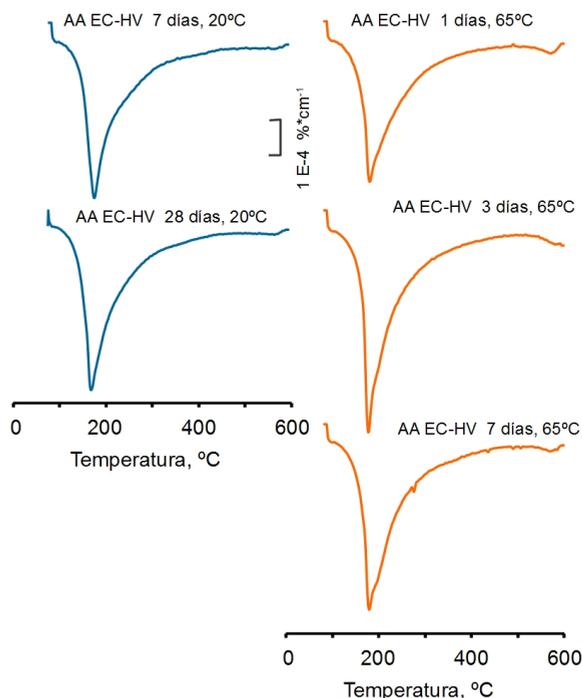


Figura 5.59: Curvas DTG de pastas con EC-HV activada alcalinamente.

En los espectros FTIR de las pastas AA EC-HV de la Figura 5.60 muestran que las frecuencias de la fayalita, prácticamente no han variado por efecto de la temperatura de curado, salvo la banda 467 cm^{-1} de la EC-HV original que ha mudado a bandas de frecuencias más bajas en el rango $460\text{-}440\text{ cm}^{-1}$.

Los picos en torno a los $2400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ se deben posiblemente a la presencia de CO_2 en el momento del ensayo. La banda en 1047 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de enlace Si-O-Si o Al-O-Si [112], al igual que la banda 669 cm^{-1} a vibraciones de flexión de los enlaces Si-O-Si [151]. Las bandas entre $460\text{-}440\text{ cm}^{-1}$, corresponden a vibraciones de flexión de Si-O-

Si y O-Si-O [112].

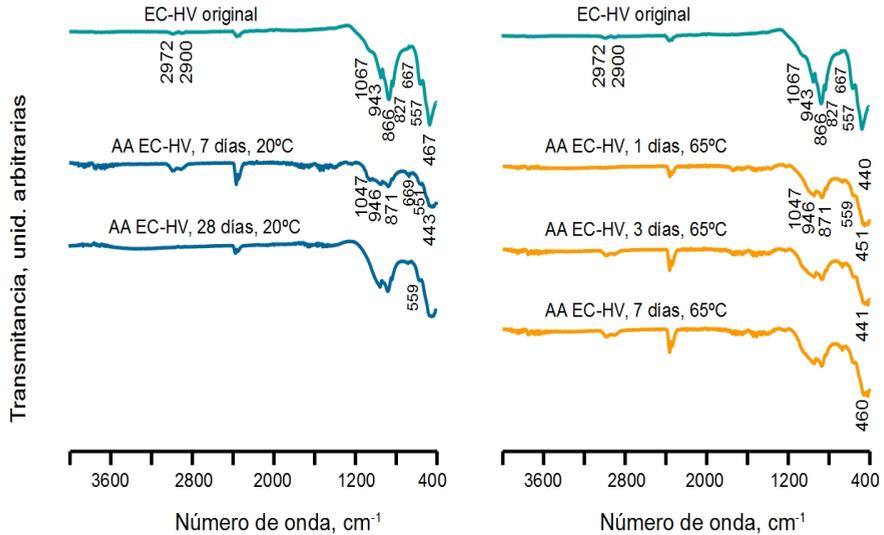


Figura 5.60: Espectros FTIR pastas de EC-HV activadas alcalinamente.

En la Figura 5.61 puede observarse en las micrografías FESEM, que en las pastas AA EC-HV se han formado nuevos productos, sin embargo la matriz es porosa y las partículas de EC no han reaccionado completamente por el efecto de la solución activadora alcalina. También es visible la débil unión de las partículas de EC y productos en la zona de interfase. Mediante microanálisis EDX de las pastas curadas a 65°C, se detectaron elementos mayoritarios (% en peso) como el hierro (49%) correspondientes a la EC sin reaccionar, Si (7%) y Na (2%). Además, en algunos productos se encontró S (21%), Cu (24%) y el Ca en menor cantidad.

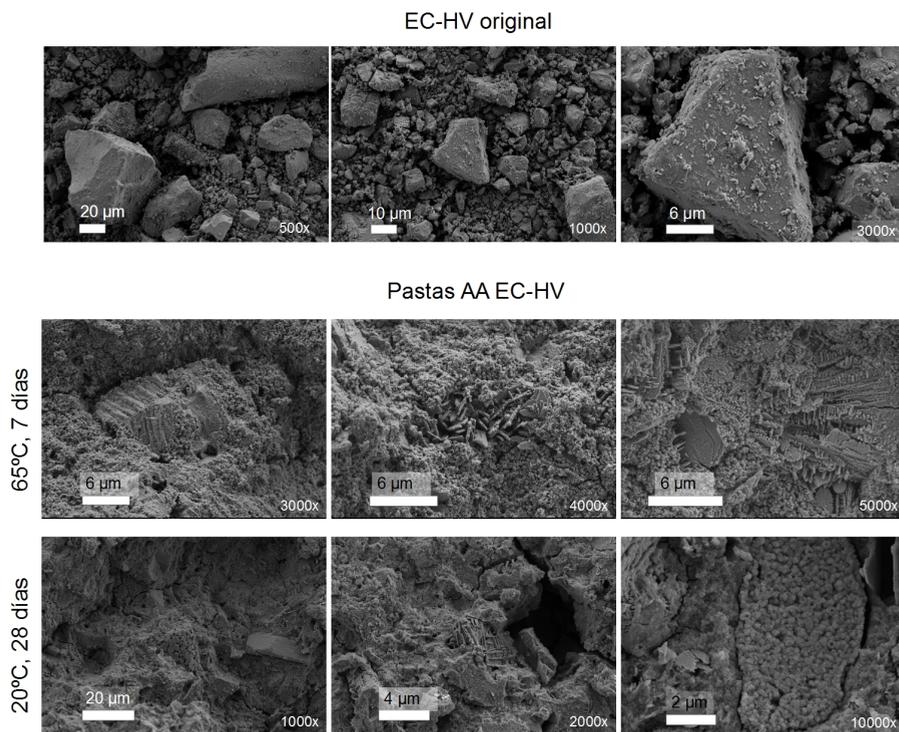


Figura 5.61: Micrografías FESEM de pastas con EC-HV activadas alcalinamente.

Conclusiones sobre la reactividad de las escorias de cobre activadas alcalinamente

Los resultados obtenidos para las tres escorias, AA EC-PN, AA EC-PQ y AA EC-HV, ponen de manifiesto, que todas ellas han sufrido una reacción de activación alcalina, así pues en todos los casos, los datos de DTG mostraron un pico entre 129 y 150°C, característico de la formación de geles de activación alcalina.

Se observa un aumento de la pérdida de masa entre los 35 y los

600°C con la temperatura de curado, lo que indicaría un mayor progreso de la reacción de activación alcalina. También se observa en general, un aumento de la pérdida de masa (35-600°C) con el tiempo de curado.

Los datos de espectroscopía infrarroja corroborarían en todos los casos, que se produce la reacción de activación alcalina con la aparición y/o desplazamiento de las bandas, sin embargo no se observan diferencias significativas entre los distintos tiempos y temperaturas de curado. Así pues, esta técnica no permitiría seguir la evolución de la reacción de activación alcalina en estas condiciones.

Finalmente los datos de microscopía nos permiten en primer lugar, constatar las grandes diferencias existentes entre la morfología de las partículas de las EC originales y las EC una vez que han sido activadas alcalinamente; y en segundo lugar, nos permite realizar un seguimiento de la evolución de la activación alcalina con la temperatura y el tiempo de curado. En este sentido, se constatan algunas diferencias entre las EC antiguas (EC-PN y EC-PQ) y la EC moderna (EC-HV). En esta última, se hace patente la débil unión en la interfase entre las partículas de escoria y los productos formados.

5.2.5 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre.

Se fabricaron probetas de mortero con sustituciones de CP por EC de acuerdo con el procedimiento establecido en el apartado 4.2.17. Los resultados de resistencia a la compresión corresponden a sustituciones de un 0% (control) y un 25% en peso, salvo en morteros de CP con EC-HV que utilizaron sustituciones de 0, 15, 25%, 35 y 45% en peso.

Las resistencias a compresión de los morteros con sustituciones de CP por EC son comparadas con morteros de control diferentes, debido a que se fabricaron en tiempos diferidos, siendo también diferentes las partidas de CP entregadas por el proveedor.

La nomenclatura usada en la identificación de las muestras en las

tablas siguientes, son CP0 y CP25, que representan las sustituciones de EC de 0% (control) y 25%, respectivamente. El número correlativo que le sigue es el número de la probeta ensayada en la serie de muestras. Otros datos, como la relación w/binder utilizada y la fluidez del mortero obtenida por el ensayo en la mesa de sacudidas, se muestran al final de cada tabla.

Una forma para determinar la contribución de una adición a la resistencia mecánica, es mediante el cálculo del porcentaje de ganancia de resistencia (SG) [155], la cual puede calcularse mediante la ecuación 8:

$$SG = \frac{R_s - [R_0 \times c]}{[R_0 \times c]} \times 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

donde SG está dado en % y,

R_s : resistencia a la compresión del mortero con sustitución

R_0 : resistencia del mortero control

c : contenido de cemento Pórtland en el conglomerante, en tanto por uno

Los valores positivos indican que la EC tiene propiedades cementantes (puzolánicas) en las condiciones estudiadas.

Otro indicador adoptado en nuestro estudio es el Índice de Actividad Resistente (IAR) sugerido por la norma UNE-EN 450-1 [156], el cual es utilizado en hormigones con sustituciones de CP por cenizas volantes. Dicha norma, define IAR como: la «relación (en porcentaje), entre la resistencia a compresión de prismas de mortero normalizado, preparado con un 75% del cemento de ensayo más un 25% en masa de cenizas volantes, y la resistencia a compresión de prismas de mortero normalizado, preparado con el 100% del cemento de ensayo, cuando se ensayan al mismo tiempo».

El mortero con sustitución debe satisfacer las condiciones de IAR de 75% y 85% como mínimo para los 28 y 90 días de curado, respectivamente.

El IAR puede ser calculado con la ecuación 9:

$$IAR = \frac{R_s}{R_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

donde,

R_s : resistencia a la compresión del mortero con sustitución

R_0 : resistencia del mortero control

5.2.5.1 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Playa Negra

La Tabla 5.17 muestra los resultados de resistencia a la compresión de morteros con sustitución de CP por EC de un 25% en peso, curados a 20°C a edades de 28 y 90 días.

Además se indican la desviación estándar y el coeficiente de variación de cada muestra, este último calculado de acuerdo a la norma UNE 83485 EX [130] descrita en el apartado 4.2.17.

Como se puede apreciar en la Tabla 5.17, los resultados de resistencia a la compresión de los morteros con sustituciones de CP por 25% EC-PN, son inferiores al control para las edades de 28 y 90 días de curado. Además, se observa que la EC-PN le confiere mayor fluidez a la pasta.

En la Figura 5.62 se muestra un gráfico con los resultados de resistencia a la compresión obtenidos.

Tabla 5.17: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Playa Negra por un 25%.

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
28	CP0-1	143,7	54,6	54,3	1,1	2,34
	CP0-2	144,8	55,2			
	CP0-3	144,9	53,0			
	CP25-1	144,4	46,9	46,5	0,5	1,2
	CP25-2	143,8	46,0			
	CP25-3	143,0	46,6			
90	CP0-4	143,4	64,1	63	1,4	2,6
	CP0-5	144,5	61,3			
	CP0-6	145,1	63,5			
	CP25-4	144,3	51,8	52,7	0,8	1,72
	CP25-5	143,2	53,0			
	CP25-6	143,5	53,3			
W/binder = 0,44		Fluidez CP0 = 14,1 cm		Fluidez CP25=15,7 cm		

Los valores de SG e IAR obtenidos se muestran en la Tabla 5.18. Como podemos apreciar, la EC-PN arroja valores de resistencia inferiores al de control, sin embargo a edades de 28 y 90 días el mortero con sustitución presenta ganancia de resistencia a la compresión.

Además, el IAR obtenido cumple satisfactoriamente el requisito de la norma UNE-EN 450-1 [156], aplicado a cenizas volantes para 28 días y queda levemente por debajo del requisito a los 90 días de curado.

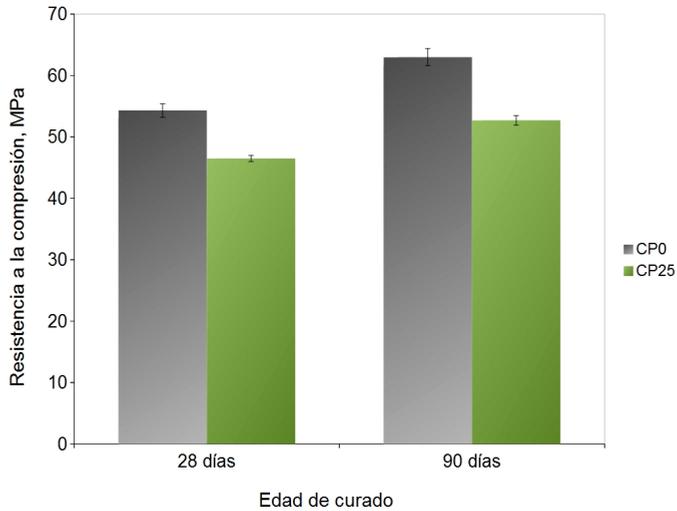


Figura 5.62: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-PN.

Tabla 5.18: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-PN

Edad, días	SG, %	IAR, %
28	14,2	85,6
90	11,5	83,7

5.2.5.2 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Púquios

En la Tabla 5.19 se muestran los resultados de resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC-PQ y en la Figura 5.63, un gráfico que permite comparar los resultados obtenidos.

Tabla 5.19: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Púquios por un 25%.

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
28	CP0-1	143,3	61,6	59	2,3	4,3
	CP0-2	144,2	58,1			
	CP0-3	143,3	57,3			
	CP25-1	144,4	42,8	46,7	4,1	3,4
	CP25-2	143,8	48,7			
	CP25-3	143,4	48,4			
90	CP0-4	145,8	61,2	59,8	1,3	2,6
	CP0-5	144,5	59,6			
	CP0-6	144,4	58,6			
	CP25-4	146,6	59,5	59,8	0,6	1,1
	CP25-5	147,3	59,5			
	CP25-6	146,1	60,6			
W/binder = 0,44		Fluidez CP0 = 14,1 cm		Fluidez CP25=15,7 cm		

Los morteros con EC-PQ presentaron mejores resistencias mecánicas a largo plazo (90 días) que los morteros con EC-PN. A los 28 días, la resistencia a la compresión del mortero control fue mayor que el mortero con sustitución y a los 90 días de curado, llegaron a igualarse.

Los resultados obtenidos en ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente mostrados en la Tabla 5.20, demuestran que la EC-PQ pueda ser considerada como un material cementante y con buenas características reactivas.

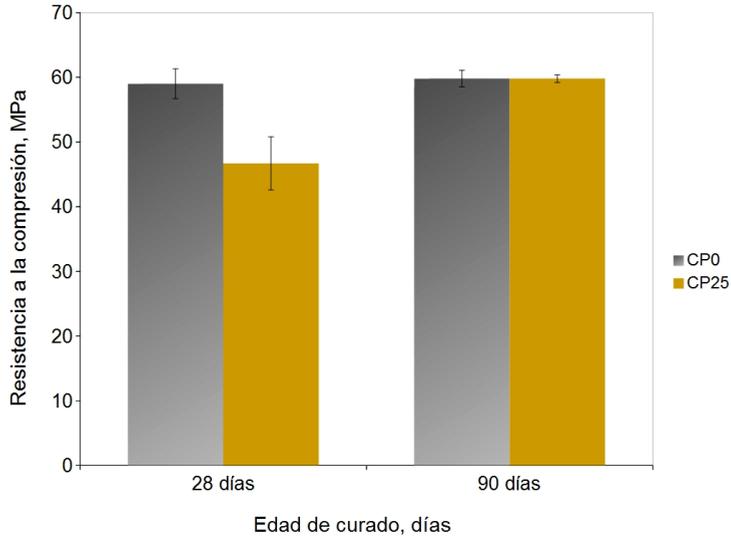


Figura 5.63: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-PQ

Tabla 5.20: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-PQ

Edad, días	SG, %	IAR, %
28	23,7	92,8
90	33,3	100,0

5.2.5.3 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Canto del Agua

La Tabla 5.21 muestra los resultados de resistencia a la compresión de morteros con sustitución de CP por EC-CA de un 25%, curados a 20°C, a edades de 7, 28, 90 y 180 días.

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Tabla 5.21: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Canto del Agua por un 25%.

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	CP0-1	146,2	53,7	52,5	1,0	2,2
	CP0-2	145,4	51,7			
	CP0-3	146,1	52,1			
	CP25-1	144,8	37,9	39,0	1,2	3,5
	CP25-2	144,5	40,2			
	CP25-3	144,2	39,1			
28	CP0-4	146,4	58,9	57,8	2,1	4,2
	CP0-5	145,9	55,8			
	CP0-6	145,7	57,6			
	CP25-4	147,2	47,8	48,3	0,7	1,5
	CP25-5	147,6	48,0			
	CP25-6	146,6	49,1			
90	CP0-7	146,3	61,9	62,1	2,5	4,7
	CP0-8	146,0	59,8			
	CP0-9	147,2	64,7			
	CP25-7	147,5	53,0	51,6	1,5	3,5
	CP25-8	146,7	50,0			
	CP25-9	146,3	51,8			
180	CP0-10	148,0	67,4	68,7	1,2	1,8
	CP0-11	147,4	69,6			
	CP0-12	147,2	69,3			
	CP25-10	144,9	57,9	57,6	0,3	0,6
	CP25-11	145,4	57,3			
	CP25-12	145,9	57,6			
W/binder = 0,45		Fluidez CP0 = 15,7 cm		Fluidez CP25=18,5 cm		

Como se puede apreciar en la Tabla 5.21, los resultados de resistencia a la compresión de los morteros con sustituciones de CP por 25% EC-CA, son inferiores al control para todas las edades. Además, al igual que en las EC presentadas anteriormente, se puede notar que la EC-CA le confiere mayor fluidez a la pasta, lo cual sería un aspecto positivo, ya que permitiría preparar morteros con una menor relación agua/conglomerante y por tanto se esperaría una mayor resistencia a la compresión.

Los resultados obtenidos en ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente se muestran en la Tabla 5.22.

En los primeros 7 días, el mortero con EC-CA tiene una ganancia de resistencia negativa, lo cual indica que la EC tiene un efecto *filling* en el conglomerante. Posteriormente, a edades de 28, 90 y 180 días, la EC-CA contribuye a la resistencia del mortero, cumpliendo además con el requisito mínimo de IAR para los 28 días, sin embargo la ganancia de resistencia no es suficiente en la muestra de 90 días, de modo que el valor de IAR queda por debajo del 85%.

Tabla 5.22: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-CA.

Edad, días	SG, %	IAR, %
7	-1,0	74,3
28	11,4	83,6
90	10,8	83,1
180	11,8	83,8

Los resultados del IAR ponen de manifiesto un aumento hasta los 28 días de curado, manteniéndose constante este índice hasta los 180 días de curado. Este comportamiento nos indicaría un estancamiento de la reacción puzolánica frente a la reacción de hidratación del cemento a partir de los 28 días de curado, con valores muy próximos a los exigidos por la normativa para las cenizas volantes mencionada anteriormente (83,1 % frente a 85%).

En la Figura 5.64 se muestra un gráfico con los resultados de resistencia a la compresión obtenidos.

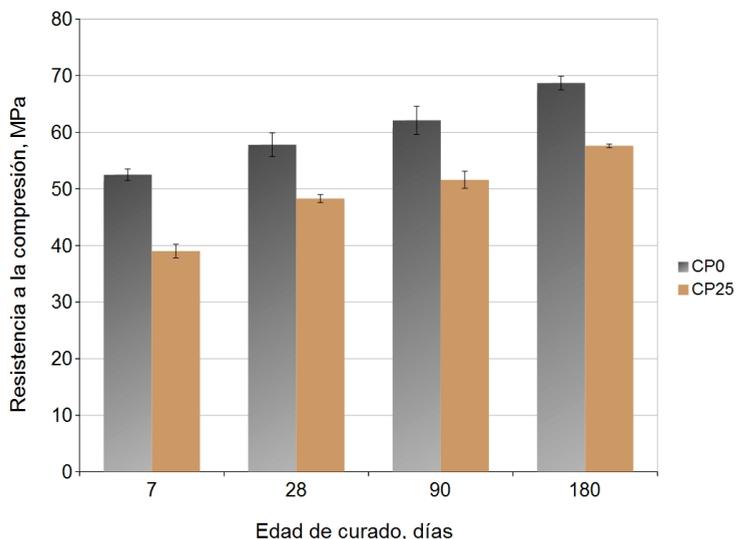


Figura 5.64: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-CA

5.2.5.4 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Nantoco

Los morteros de CP con EC-NT presentaron resistencias a la compresión menores al mortero de control en todas las edades. Los resultados se muestran en la Tabla 5.23 y en la Figura 5.65.

Tabla 5.23: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Nantoco por un 25%.

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	CP0-1	147,1	51,0	51,3	0,3	0,7
	CP0-2	146,5	51,2			
	CP0-3	146,2	51,7			
	CP25-1	146,1	41,9	41,7	0,2	0,4
	CP25-2	145,7	41,5			
	CP25-3	147,5	41,7			
28	CP0-4	149,0	58,1	58,1	0,2	0,3
	CP0-5	146,9	58,0			
	CP0-6	147,0	58,3			
	CP25-4	148,2	47,8	47,5	2,9	7,1
	CP25-5	147,7	44,5			
	CP25-6	147,2	50,1			
90	CP0-7	149,3	65,0	65,1	0,5	0,8
	CP0-8	149,1	64,7			
	CP0-9	148,8	65,6			
	CP25-7	147,8	51,5	54,9	3,0	5,9
	CP25-8	147,3	56,1			
	CP25-9	148,3	57,0			
180	CP0-10	150,1	67,4	67,0	0,4	0,5
	CP0-11	148,7	66,8			
	CP0-12	149,2	66,8			
	CP25-10	147,4	62,1	61,9	0,3	0,4
	CP25-11	147,9	61,6			
	CP25-12	146,1	62,1			
W/binder = 0,45		Fluidez CP0 = 15,1 cm		Fluidez CP25=17,1 cm		

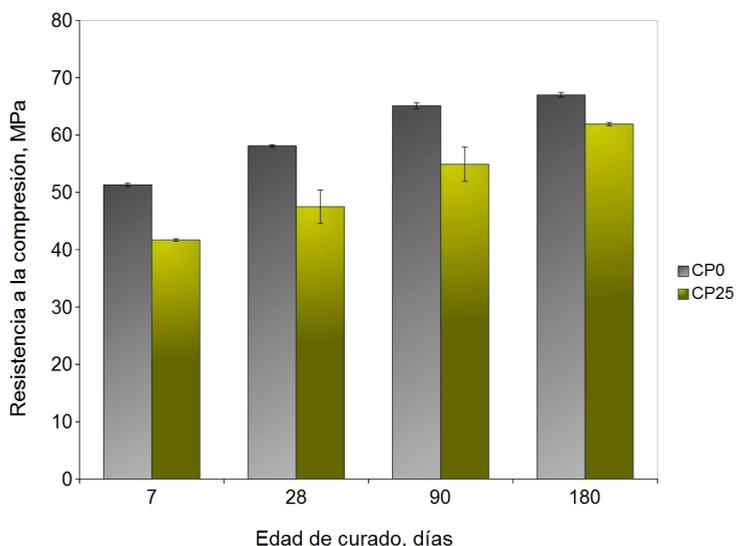


Figura 5.65: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-NT.

Como puede observarse en la Tabla 5.24, la ganancia de resistencia (SG) fue positiva en todos los casos y el Índice de Actividad Resistente cumple satisfactoriamente a edad de 28 días superando el 75% requerido, sin embargo queda levemente por debajo de lo establecido como requisito en la norma EN 450-1 [156] para la edad de 90 días (84,3% frente a 85% requerido). Además, se observa un crecimiento del IAR hasta alcanzar un valor de 92,4% a los 180 días de curado, lo que indica claramente que la escoria sigue reaccionando en el período desde 90 a 180 días de curado.

Tabla 5.24: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-NT.

Edad, días	SG, %	IAR, %
7	8,4	81,3
28	9,0	81,8
90	12,4	84,3
180	23,2	92,4

5.2.5.5 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Salvador

Los morteros de CP con EC-SV también han mostrado resistencias a la compresión inferiores a las del mortero control para todas las edades (Tabla 5.25 y Figura 5.66), siguiendo la tendencia de las EC comentadas anteriormente. Al igual que en las EC anteriores, se constató un aumento significativo de la trabajabilidad al sustituir un 25% en peso de CP por EC-SV.

Tabla 5.25: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Salvador por un 25%.

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	CP0-1	145,8	55,7	54,8	0,8	1,5
	CP0-2	146,0	54,4			
	CP0-3	146,3	54,4			
	CP25-1	147,3	41,5	39,7	1,9	5,7
	CP25-2	148,4	37,7			
	CP25-3	148,2	39,8			
28	CP0-4	146,4	54,1	55,1	1,5	3,0
	CP0-5	145,8	54,4			
	CP0-6	145,2	56,8			
	CP25-4	146,2	43,6	43,5	0,2	0,6
	CP25-5	147,5	43,6			
	CP25-6	147,6	43,2			
90	CP0-7	145,8	60,9	62,5	2,1	3,8
	CP0-8	146,8	64,9			
	CP0-9	146,0	61,6			
	CP25-7	149,1	49,3	48,4	0,9	2,2
	CP25-8	149,2	48,4			

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
	CP25-9	148,1	47,5			
180	CP0-10	146,9	67,1	67,6	0,6	1,1
	CP0-11	146,6	68,3			
	CP0-12	146,7	67,4			
	CP25-10	150,1	54,2	56,1	1,6	3,2
	CP25-11	149,7	57,3			
	CP25-12	148,5	56,7			
W/binder = 0,45		Fluidez CP0 = 15,6 cm		Fluidez CP25=17,1 cm		

Tabla 5.26: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-SV.

Edad, días	SG, %	IAR, %
7	-3,4	72,4
28	5,3	78,9
90	3,3	77,4
180	10,7	83,0

Como puede verse en la Tabla 5.26, el IAR cumple con la normativa para las cenizas volantes para los 28 días (UNE-EN 450-1 [156]), sin embargo queda por debajo de la especificación a los 90 días.

Por otra parte, la ganancia de resistencia sólo ha sido negativa a los 7 días, mientras que a mayor edad la reacción puzolánica contribuye a la resistencia a compresión del mortero.

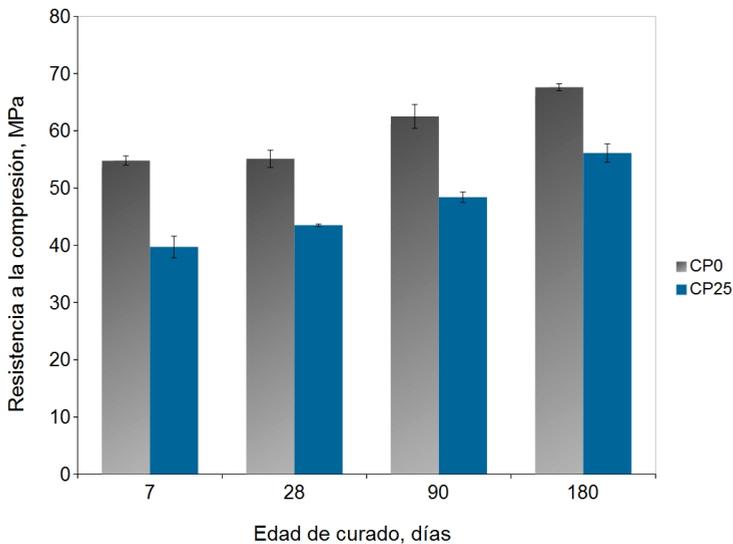


Figura 5.66: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-SV.

5.2.5.6 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Altonorte

Los morteros de CP con EC-AN presentaron resistencias a la compresión menores que el mortero control en todas las edades. Los resultados se muestran en la Tabla 5.27 y en la Figura 5.67.

Como puede observarse en la Tabla 5.28, la ganancia de resistencia fue positiva en todos los casos, excepto a edad de 7 días. El Índice de Actividad Resistente cumple satisfactoriamente los requisitos establecidos en la norma UNE-EN 450-1 [156] para las edades de 28 y 90 días.

Tabla 5.27: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Altonorte por un 25%

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	CP0-1	144,7	52,0	51,8	0,5	1,0
	CP0-2	144,1	51,3			
	CP0-3	144,8	52,3			
	CP25-1	146,3	39,6	38,3	1,3	3,3
	CP25-2	147,2	38,0			
	CP25-3	147,0	37,1			
28	CP0-4	145,1	57,0	56,6	1,2	2,1
	CP0-5	146,3	57,6			
	CP0-6	146,1	55,3			
	CP25-4	145,3	43,5	42,5	0,8	2,0
	CP25-5	146,2	42,0			
	CP25-6	144,9	42,1			
90	CP0-7	145,0	62,5	62,8	0,8	1,3
	CP0-8	146,4	62,2			
	CP0-9	146,5	63,7			
	CP25-7	147,6	54,2	54,3	0,2	0,3
	CP25-8	147,0	54,2			
	CP25-9	146,7	54,5			
180	CP0-10	146,3	66,5	68,4	2,1	3,1
	CP0-11	145,0	68,0			
	CP0-12	146,6	70,7			

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
	CP25-10	147,9	60,3	60,5	1,9	3,1
	CP25-11	147,6	58,8			
	CP25-12	146,3	62,5			
W/binder = 0,45		Fluidez CP0 = 16,0 cm			Fluidez CP25=17,0 cm	

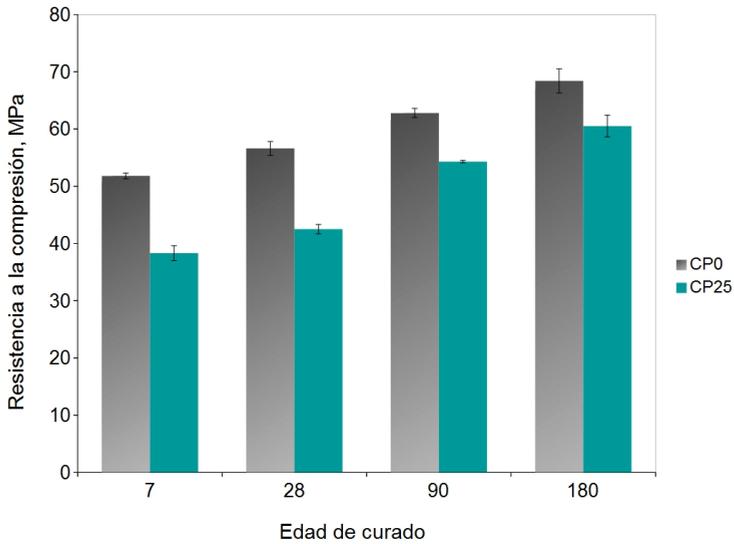


Figura 5.67: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-AN.

Tabla 5.28: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-AN.

Edad, días	SG, %	IAR, %
------------	-------	--------

7	-1,4	73,9
28	0,1	75,1
90	15,3	86,5
180	17,9	88,5

5.2.5.7 Resistencia a compresión de morteros con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre Huelva

En la Tabla 5.29 y Figura 5.68 se muestran los resultados de resistencia a la compresión de morteros control y morteros de CP con EC-HV. En ellas se puede apreciar que las resistencias a la compresión de los morteros con EC-HV presentan valores inferiores al de control para todas las edades de curado al igual que en las EC anteriores.

Tabla 5.29: Resistencias a compresión de morteros con sustitución de CP por EC Huelva por un 25%

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	CP0-1	146,6	53,1	53,3	0,3	1,5
	CP0-2	146,2	53,3			
	CP0-3	147,4	53,6			
	CP25-1	147,4	44,3	42,9	1,5	5,7
	CP25-2	147,8	41,3			
	CP25-3	147,4	43,0			
28	CP0-4	147,1	65,5	65,6	0,1	3,0
	CP0-5	147,3	65,5			

Edad (días)	ID	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
	CP0-6	147,2	65,7			
	CP25-4	149,2	50,7	50,5	0,5	0,6
	CP25-5	149,5	50,0			
	CP25-6	148,9	50,9			
90	CP0-7	145,9	67,4	69,0	2,3	3,8
	CP0-8	146,0	71,7			
	CP0-9	145,8	68,0			
	CP25-7	149,0	58,8	57,7	1,7	2,2
	CP25-8	148,5	55,7			
	CP25-9	149,2	58,5			
180	CP0-10	147,2	70,4	67,2	2,9	1,1
	CP0-11	147,7	64,9			
	CP0-12	146,9	66,2			
	CP25-10	148,3	60,0	59,2	0,9	3,2
	CP25-11	149,2	59,5			
	CP25-12	148,7	58,2			
W/binder = 0,45		Fluidez CP0 = 15,7 cm		Fluidez CP25=16,1 cm		

En la Tabla 5.30 se presentan los resultados del cálculo de ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente. En todos los casos, se ha producido una ganancia en la resistencia, sin embargo el IAR no cumple con la normativa UNE-EN 450-1 [156] para los 90 días de curado, quedando levemente por debajo del límite fijado en la misma.

Tabla 5.30: Ganancia de resistencia e Índice de Actividad Resistente en morteros CP/EC-HV.

Edad, días	SG, %	IAR, %
7	7,3	80,5

28	2,6	77,0
90	11,5	83,6
180	17,5	88,1

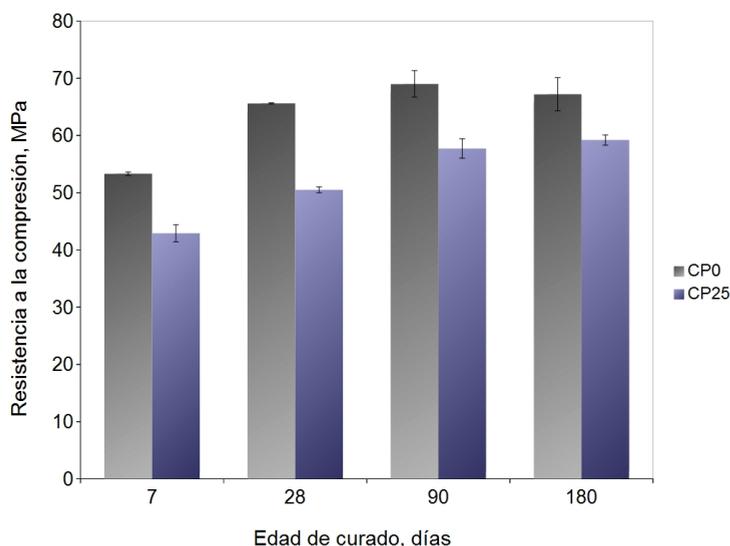


Figura 5.68: Resistencia a la compresión morteros con sustitución de CP por EC-HV.

5.2.5.8 Algunas consideraciones respecto al parámetro Ganancia de Resistencia

El parámetro Ganancia de Resistencia utilizado en los morteros con sustitución de un 25% en peso de CP por EC, sugiere que para valores de $SG \geq 0$ el material contribuye, por su carácter reactivo, a la resistencia mecánica del mortero, pero no establece los límites que permitan considerar al material como puzolana de acuerdo a la normativa.

Por otra parte, el IAR aplicado a cenizas volantes, fija valores

mínimos de 75 y 85% para edades de 28 y 90 días respectivamente, límites que garantizan el uso de ese residuo industrial como una puzolana en matrices de CP.

Conociendo esto, y con el propósito de obtener una cierta equivalencia entre SG e IAR, se propondrán los límites inferiores para el SG en función del IAR.

A partir de las ecuaciones 8 y 9 (páginas 151 y 152), sustituyendo el término R_0 de la Ec.9 en la Ec.8, obtenemos la ecuación 10 siguiente:

$$SG = \left[\frac{IAR}{0,75} \right] - 100 \quad (\text{Ec. 10})$$

donde,

IAR toma los valores límites establecidos en la normativa, en %

el guarismo 0,75 representa la cantidad de CP presente en el mortero, en tanto por uno.

Luego, basado en los resultados obtenidos podemos proponer los siguientes límites para SG:

$SG \geq 0$, para 28 días y,

$SG \geq 13,3$ para 90 días.

Considerando la propuesta de este nuevo criterio de límites para SG, podemos decir que aunque todas las EC contribuyen en la resistencia a compresión de los morteros, tan sólo las EC-PQ y EC-AN podrían ser consideradas como materiales puzolánicos a efectos de una posible normativa para la relaciones w/binder utilizadas en el ensayo. Sin embargo, todas las EC estudiadas presentaron un valor de $SG \geq 0$ ($IAR \geq 75\%$) a los 28 días de curado. Donde se observaron valores $SG < 13,3$, fue para los 90 días de curado, lo que indicaría una reacción puzolánica más lenta que la exigida por la normativa UNE-EN 450-1 [156] para cenizas volantes.

Los valores de SG para los morteros CP/EC estudiados se muestran en la Figura 5.69.

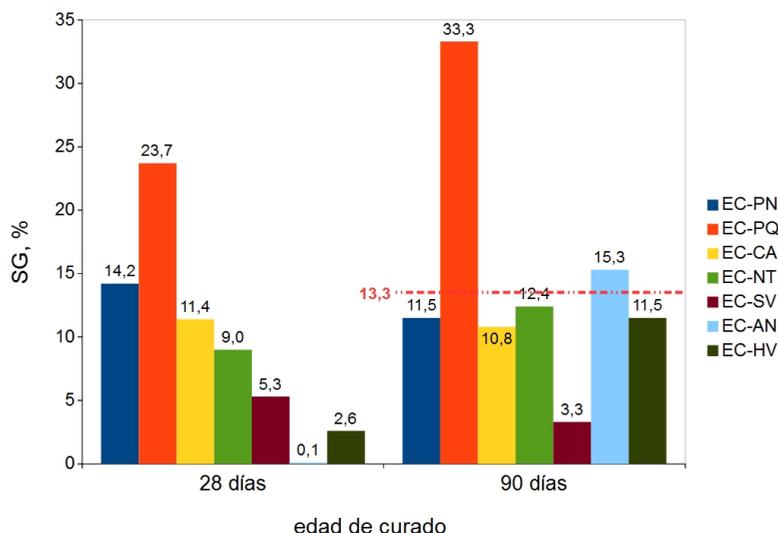


Figura 5.69: Valores de ganancia de resistencia (SG) en morteros CP/EC.

5.2.5.9 Resistencias mecánicas de morteros con diferentes sustituciones de CP por EC-HV. Influencia de la relaciones w/binder y árido/binder.

En este apartado se presentan los resultados de resistencias a compresión en morteros con sustituciones de CP por EC-HV de 0, 15, 25, 35 y 45% en peso para la relación árido/binder=3/1 y las relaciones w/b=0,4 y 0,45 (Tablas 5.31 y 5.32).

Otra serie de morteros con las mismas sustituciones, se estudiaron con la relación w/b=0,35 y relación árido/binder=2/1 (Tabla 5.33). Todas las muestras fueron curadas a 3, 7, 28 y 90 días.

Tabla 5.31: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=3/1 y w/binder=0,45.

Sustitución de EC-HV, %	Edad de curado			
	3 días MPa	7 días MPa	28 días MPa	90 días MPa
0	49,8±1.7	52,1±4.33	63,4±0.9	68,1±1.4
15	38,7±3.5	48,3±0.5	53,6±0.3	59,2±1.7
25	33,5±1.4	39,9±1.2	45,5±3.5	53,0±2.1
35	26,9±0.8	32,4±1.1	40,0±0.5	48,1±3.1
45	18,0±0.2	28,2±0.3	36,0±0.9	43,6±3.1

Tabla 5.32: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=3/1 y w/binder=0,40.

Sustitución de EC-HV, %	Edad de curado			
	3 días MPa	7 días MPa	28 días MPa	90 días MPa
0	52,3±1.9	57,9±3,0	61,9±3.7	69,3±1.7
15	44,8±0.3	47,4±2.1	54,9±1.9	60,4±0.8
25	40,7±1.9	43,3±0.3	52,5±3.6	58,7±1.2
35	34,2±1.9	40,8±1.2	48,6±2.9	54,0±2.9
45	23,4±1.4	30,4±0.2	40,0±0.5	44,2±0.4

Tabla 5.33: Resistencia a compresión de morteros de CP/EC-HV y desviación estándar para relaciones árido/binder=2/1 y w/binder=0,35.

Sustitución de EC-HV, %	Edad de curado			
	3 días MPa	7 días MPa	28 días MPa	90 días MPa
0	67,4±3.4	70,6±3,0	84,9±1.9	87,5±2.3
15	61,8±2.1	65,2±4.3	82,4±1.2	83,8±1.5
25	49,8±1.3	60,1±2.5	71,2±1.5	76,6±1.4
35	46,5±2.2	51,7±1.2	60,3±1.5	72,6±0.8
45	37,8±1.4	44,3±0.9	54,0±0.6	64,5±1.2

Como se observa en las Tablas 5.31, 5.32 y 5.33, en general las resistencias a compresión de los morteros con sustitución han sido menores que el mortero control. La reducción de la relación w/binder de 0,45 a 0,40 supone en general un aumento de la resistencia a compresión como cabría esperar. En ambas series se observa un aumento de la resistencia con el tiempo de curado y una disminución con el porcentaje sustituido de EC-HV.

La Tabla 5.33 muestra que las resistencias de morteros con sustituciones de CP por EC-HV de hasta un 15% en peso son similares respecto del control. Al igual que en las series anteriores, se observa un aumento de la resistencia a compresión con el tiempo de curado y una disminución con el porcentaje de sustitución de CP por EC-HV. Por otra parte, como se puede observar en la Figura 5.70, la EC-HV otorga mayor trabajabilidad a la mezcla, esto es, que a mayor sustitución de CP por EC, el mortero es más trabajable, debido a un mayor efecto lubricante de la EC-HV frente al CP. Este hecho sería positivo, ya que se podrá reducir la relación agua/conglomerante, aumentando las resistencias mecánicas.

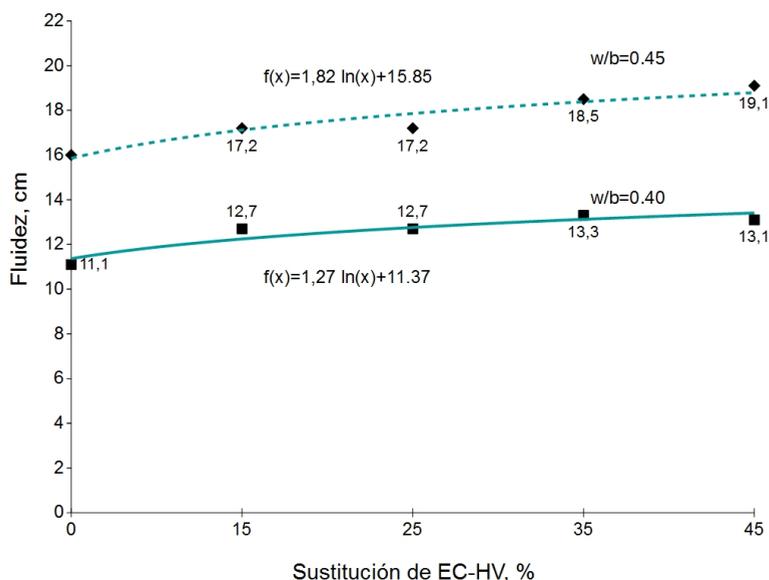


Figura 5.70: Curva de fluidez de morteros CP/EC-HV.

Las SG de los morteros se muestran en la Tabla 5.34. En ella podemos observar que los mejores resultados se dan en los morteros con la relación w/binder=0,40, y con la relación w/binder=0,35.

Como se ha dicho anteriormente, los valores positivos indican que la proporción de EC presente en el binder otorga propiedades cementantes en matrices de CP aportando resistencia a los morteros. Se constata que en la experiencia con árido/binder 2/1 todas las SG son positivas.

Tabla 5.34: Ganancia de resistencia de morteros CP/EC-HV, (% de sustitución)

%EC	árido/b=3/1 y w/b=0,45				árido/b=3/1 y w/b=0,40				árido/b=2/1 y w/b=0,35			
	Edad, días				Edad, días				Edad, días			
	3	7	28	90	3	7	28	90	3	7	28	90
15	-8,2	8,6	0,8	2,1	1,8	-4,7	4,4	2,3	8,9	7,7	13,5	13,6
25	-9,3	2,6	-2,6	3,9	5,1	-8,0	14,0	14,0	-0,5	12,7	11,4	18,0
35	-16,9	-5,3	-2,3	8,6	0,6	8,8	21,6	20,4	5,6	12,7	8,6	29,1
45	-34,5	-2,1	3,1	17,6	-19,6	-6,0	17,3	15,9	3,1	12,7	15,5	35,8

Conclusiones sobre la resistencia a compresión en morteros de cemento

Se fabricaron dos series de probetas de mortero, una serie correspondiente las probetas control (sin EC) y una segunda serie en la que se había sustituido un 25% en peso de CP por EC. Esta serie incluyó a siete tipos de escorias. Finalmente se evaluó la resistencia a compresión de morteros con EC-HV con sustituciones de CP por EC-HV del 0, 15, 25, 35 y 45% en peso, variando las relaciones w/binder y árido/binder.

En todos los casos, la resistencia a la compresión del mortero control fue superior en todas las edades, a aquellas con sustitución de

EC. También se observó en todos los casos, un aumento de la trabajabilidad cuando se sustituía CP por EC, hecho que puede considerarse favorable porque permitirá la reducción de la relación agua/binder mejorando las resistencias mecánicas.

Los indicadores IAR y SG mostraron que hay contribución cementante en todas las EC estudiadas, y las EC-PQ y EC-AN cumplieron la normativa UNE-EN 450-1 [156] para cenizas volantes, que requiere un IAR $\geq 75\%$ para 28 días de curado e IAR $\geq 85\%$ para 90 días de curado. Las EC-PN, EC-CA, EC-NT y EC-HV cumplieron el requisito IAR para los 28 días, quedando levemente por debajo a los 90 días. Los valores de SG fueron positivos en la totalidad de las muestras a partir de los 28 días de curado, lo que evidencia la afinidad de la EC en matrices de CP. Dado que los ensayos de fijación de cal por métodos termogravimétricos mostraron un efecto *filling* importante que favorecía la hidratación del cemento, y que los datos de los ensayos de conductividad eléctrica y pH mostraron una reactividad puzolánica limitada, a la vista de estos resultados mecánicos, podemos proponer que las escorias de cobre, en general, tiene varias contribuciones en el desarrollo de resistencias mecánicas. Por una parte, un efecto *filling* que favorece la hidratación del cemento Pórtland, por otra, un efecto puzolánico y muy probablemente un efecto hidráulico; este último efecto puede atribuirse a los compuestos que contienen calcio, elemento presente en cantidades significativas para algunas escorias de cobre.

5.2.6 Resistencia a compresión de morteros de escoria de cobre activada alcalinamente (AA)

En este apartado se muestran los resultados de la resistencia a compresión obtenida en morteros con EC activadas alcalinamente curadas a temperaturas de 20 y 65°C. El procedimiento seguido ha sido el descrito en el apartado 4.2.18.

5.2.6.1 Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN

En las Tablas 5.35 y 5.36 y en la Figura 5.71, se muestran los resultados de resistencia a compresión obtenidos con temperaturas de curado de 20 y 65°C, respectivamente. Los resultados ponen de manifiesto para ambas temperaturas, un aumento de la resistencia a compresión con la edad de curado.

Tabla 5.35: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	149,9	8,7	8,4	0,3	4,3
	146,6	8,3			
	141,3	8,1			
28	147,7	8,9	9,3	0,3	4,3
	147,0	9,2			
	148,0	9,6			
90	150,9	38,7	39,5	1,1	3,0
	150,5	39,1			
	152,0	40,7			
w/binder = 0,30		Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 1,46		Concentración Na ⁺ = 5m	

En las experiencia realizada a 65°C se observa un aumento mas brusco de la resistencia, así como valores superiores de resistencia con respecto a la experiencia realizada a 20°C. Los resultados obtenidos indican una equivalencia entre la resistencia obtenida a los 3 días de curado a 65°C y los 90 días de curado a 20°C.

Se destaca el hecho que se produce en la experiencia realizada a 20°C, donde apenas se observan diferencias de resistencia entre los 7 y 28 días de curado, y sin embargo se produce un aumento muy significativo entre los 28 y 90 días de curado, donde la resistencia pasa de 9,3 a 39,5 MPa.

Tabla 5.36: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PN curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	146,2	37,1	37,6	0,5	1,4
	156,7	38,0			
	149,4	37,7			
7	157,2	56,2	54,7	2,1	4,7
	146,7	53,3			
	148,0	41,3			
28	150,3	59,1	59,2	1,7	3,4
	145,2	60,9			
	155,0	57,6			

w/binder = 0,30 Relación molar SiO₂/Na₂O= 1,46 Concentración Na⁺= 5m

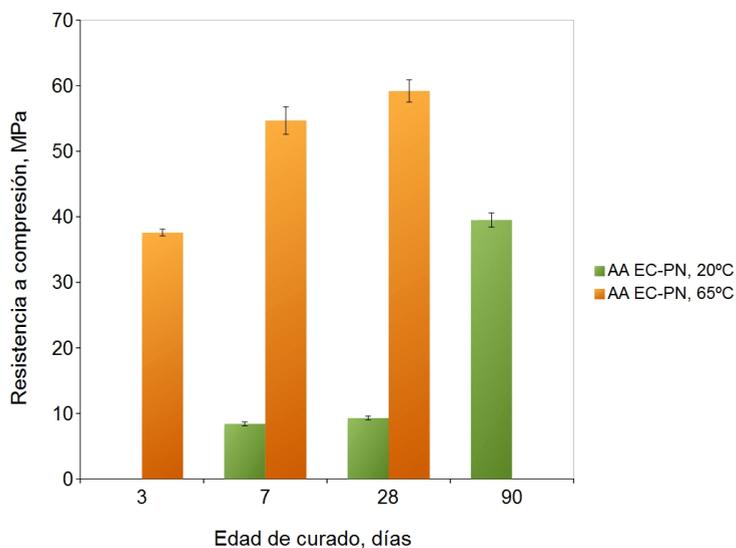


Figura 5.71: Resistencias a compresión de morteros AA EC-PN curados a 20 y 65°C.

5.2.6.2 Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ

En las Tablas 5.37 y 5.38 se presentan los resultados de resistencias a compresión de morteros con EC activada alcalinamente a 20 y 65°C, respectivamente. En las tablas, se puede apreciar que la EC-PQ posee una buena reactividad, mejor que la encontrada para PN.

A la temperatura de curado de 20°C, la muestra evidencia un aumento de la resistencia a medida que las muestras tienen mayores edades. A los 90 días presenta una resistencia mayor que la obtenida en morteros con EC-PN, incluso es superior a la que se logró para la misma escoria en morteros de CP mostrada anteriormente en la Tabla 5.19 (Página 156).

A temperatura de 65°C, las muestras adquieren altas resistencias a edad temprana, siendo de 60 MPa aproximadamente a los 3 días de curado. A edades superiores a 7 días, el aumento de la resistencia continúa, hasta alcanzar los 69 MPa a los 28 días de curado.

Tabla 5.37: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	150,4	13,6	13,7	0,8	6,6
	149,5	13,0			
	151,5	14,6			
28	148,6	34,6	44,3	1,4	4,0
	150,2	43,3			
	151,7	45,3			
90	146,7	63,6	63,7	3,8	7,0
	150,5	67,5			
	147,2	60,0			
w/binder = 0,30		Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 1,46		Concentración Na ⁺ = 5m	

En la Figura 5.72 se puede apreciar que los morteros aumentan su resistencia con la edad y el valor alcanzado a los 28 días con temperatura de 65°C, tiende a igualar al de la muestra a 90 días a 20°C.

En la experiencia a 65°C, el aumento de la resistencia entre 3 y 28 días de curado es leve al igual que en la AA EC-PN (ver Figura 5.71).

Sin embargo en la experiencia a 20°C, entre 7 y 90 días de curado el aumento de la resistencia es más acusado, alcanzándose resistencias muy elevadas a los 90 días. Destacar las diferencias con respecto a la AA EC-PN, donde prácticamente no existían diferencias entre 7 y 28 días de curado, en el caso de la AA EC-PQ las diferencias son mayores, de 13,7 a 44,3 MPa. Más acusadas que entre 28 y 90 días que son de 44,3 a 63,7 MPa, hecho que no ocurría en AA EC-PN.

Finalmente sería relevante señalar que las resistencias alcanzadas a los 28 y 90 días a 20°C, posibilitarían una aplicación práctica de estos morteros de activación alcalina.

Tabla 5.38: Resistencia a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	143,3	54,7	59,6	4,3	7,6
	146,4	61,7			
	147,9	62,3			
7	146,0	62,2	63,9	1,6	2,8
	145,8	64,3			
	145,9	65,2			
28	146,8	69,2	69,1	3,2	5,5
	144,4	72,3			
	144,7	65,8			
w/binder = 0,30		Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 1,46		Concentración Na ⁺ = 5m	

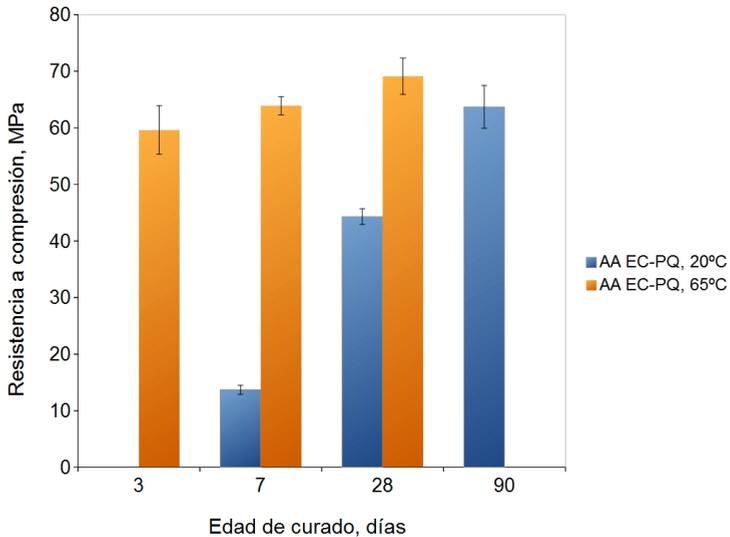


Figura 5.72: Resistencias a compresión de morteros AA EC-PQ curados a 20 y 65°C.

5.2.6.3 Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA

De acuerdo a los resultados mostrados en las Tablas 5.39 y 5.40, los morteros con EC-CA activados alcalinamente muestran una lenta evolución de la resistencia a compresión en el tiempo. A ambas temperaturas de curado, las resistencias a compresión obtenidas quedan muy por debajo de EC anterior.

Las muestras curadas a 20°C sólo consiguen alcanzar los 12,4 MPa a los 90 días de curado, sin embargo, supera en un 103% la resistencia obtenida a los 28 días.

A temperatura de 65°C se consiguen resistencias mayores que a 20°C, es así como a los 3 y 7 días, alcanzan los 21 y 25 MPa, respectivamente.

Los resultados de resistencia a compresión muestran una EC-CA reactiva en un medio fuertemente alcalino.

Tabla 5.39: Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
28	149,4	5,8	6,1	0,4	7,5
	152,9	6,6			
	152,0	5,8			
90	151,4	11,6	12,4	0,8	7,3
	152,0	13,2			
	152,8	12,6			
w/binder = 0,35 Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 1,46 Concentración Na ⁺ = 5m					

Tabla 5.40: Resistencia a compresión de morteros AA EC-CA curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	144,1	21,4	20,9	0,6	3,5
	146,7	20,2			
	145,9	21,1			
7	142,3	24,8	24,6	0,6	2,6
	143,9	25,0			
	144,9	23,9			
w/binder = 0,35 Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 1,46 Concentración Na ⁺ = 5m					

En la Figura 5.73 se observa que las muestras AA EC-CA curadas a 20°C, en todas las edades quedan por debajo de las resistencias a compresión de las muestras curadas a 65°C.

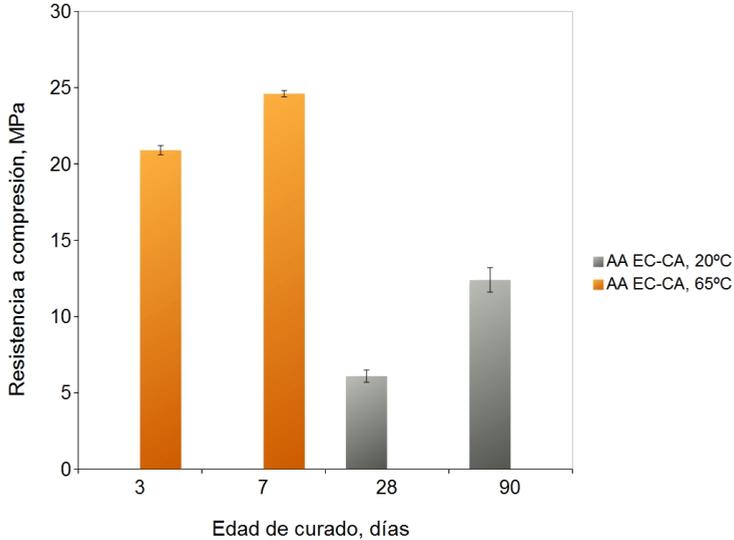


Figura 5.73: Resistencias a compresión de morteros AA EC-CA curados a 20 y 65°C.

5.2.6.4 Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT

En las Tablas 5.41-5.42 y en la Figura 5.74, se presentan los resultados de resistencias a la compresión de morteros AA EC-NT.

Tabla 5.41: Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
28	147,7	12,3	12,8	0,6	5,7
	151,3	12,7			
	150,2	13,5			
90	149,0	28,6	29,2	0,5	2,2
	151,3	29,7			
	150,5	29,2			

w/binder = 0,30 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 Concentración Na⁺ = 5m

Tabla 5.42: Resistencia a compresión de morteros AA EC-NT curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	149,5	42,6	36,1	3,8	2,6
	147,9	36,6			
	149,1	35,5			
7	149,1	51,5	48,2	3,7	9,0
	148,1	44,1			
	149,1	49,0			

w/binder = 0,30 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 Concentración Na⁺ = 5m

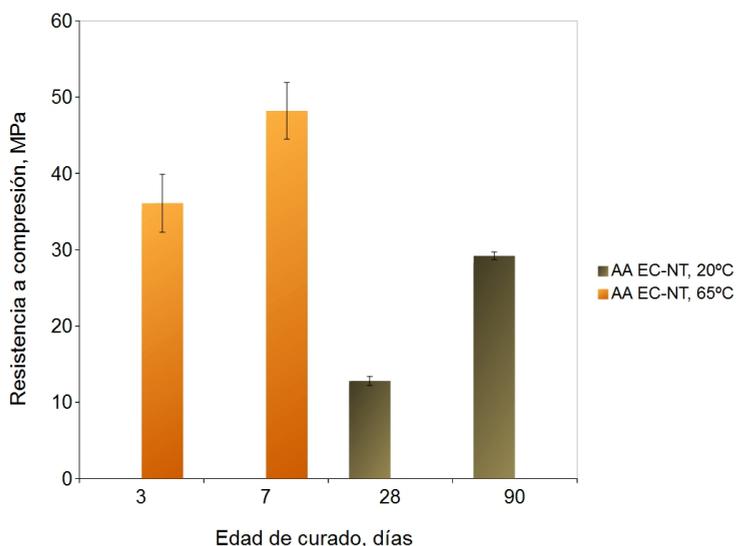


Figura 5.74: Resistencias a compresión de morteros AA EC-NT curados a 20 y 65°C.

Al igual que en los morteros estudiados anteriormente, la temperatura de curado ocupa un rol importante en la reactividad de la EC-NT. La resistencia máxima alcanzada a los 90 días fue de 29,2 MPa

experimentando un incremento del 128% entre los 28-90 días, mientras que a 7 días con temperatura de 65°C se obtuvo 48,2 MPa con un incremento del 34% entre los 3 y 7 días.

5.2.6.5 Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV

La activación de la EC-SV tuvo malos resultados, las muestras no formaron productos conglomerantes lo suficientemente resistentes, deshaciéndose con cierta dificultad, formando terrones a los 7 días de curado. Con el propósito de buscar una solución a este problema, se optó por adicionar un 5% de (CH) al binder, hecho que derivó en la modificación de la relación w/binder para poder tener mezclas frescas trabajables.

. Los resultados permitieron obtener una mejora en la resistencia a compresión, si bien las resistencias obtenidas fueron bajas, en algunas amasadas se produjo un endurecimiento casi espontáneo del mortero que dificultó el moldeo de las probetas. Aunque se repitieron las mezclas y dando un mayor tiempo de amasado, no se consiguió un gran cambio en la fluidez de las mezclas.

En las Tablas 5.43-5.44 y en la Figura 5.74, se presentan los resultados obtenidos a compresión de los morteros AA EC-SV.

Tabla 5.43: Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	148,6	1,2	1,2	0	2,2
	147,7	1,2			
28	149,0	2,8	2,8	0	0
	149,5	2,8			
90	148,3	4,9	5,0	2,9	2,7
	149,9	4,9			

w/binder = 0,45 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 + 5% de Ca(OH)₂, en peso.
 Concentración Na⁺ = 5m

Tabla 5.44: Resistencia a compresión de morteros AA EC-SV con adición de 5% de CH curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	150,5	6,3	5,9	0,3	6,1
	147,8	5,8			
	148,4	5,7			
7	148,5	9,8	9,5	0,2	2,8
	147,8	9,3			
	147,1	9,5			

w/binder = 0,45 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 + 5% de Ca(OH)₂, en peso.
 Concentración Na⁺ = 5m

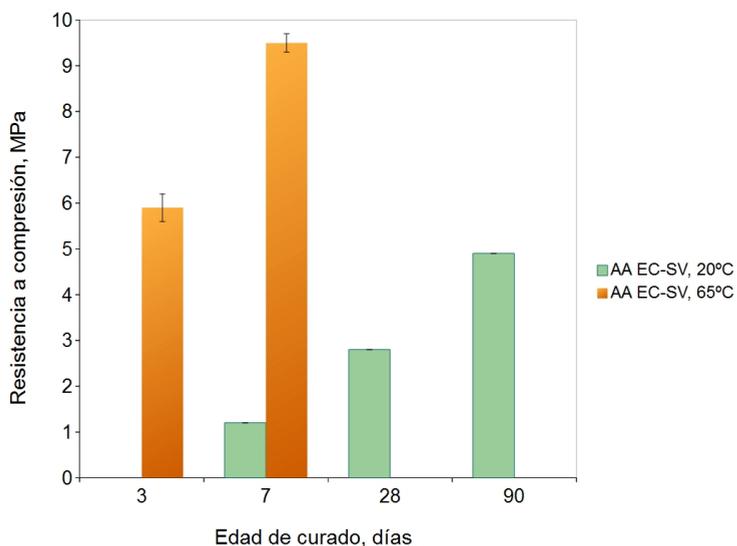


Figura 5.75: Resistencias a compresión de morteros AA EC-SV con 5% de hidróxido cálcico curados a 20 y 65°C.

5.2.6.6 Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN

Al igual como el caso de los morteros AA EC-SV, dados los malos resultados de resistencia iniciales obtenidos, se intentó mejorar adicionando

un 5% de CH al binder, esto originó un efecto de “falso fraguado” en la amasada que dificultó el moldeo de las muestras. En las Tablas 5.45-5.46 y en la Figura 5.76, se presentan los resultados de resistencias a compresión de las muestras AA EC-AN. Se observa que las resistencias a compresión son bajas en relación a las otras EC estudiadas anteriormente, aunque el efecto de la temperatura juega un rol importante en la activación alcalina de la EC-AN.

Tabla 5.45: Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN con 5% de CH, curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
28	145,6	2,5	2,5	0,1	3,6
	146,0	2,5			
	146,7	2,6			
90	146,2	3,5	3,6	0,1	2,5
	146,4	3,5			
	147,0	3,7			

w/binder = 0,45 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 + 5% de Ca(OH)₂, en peso Na⁺ = 5m

Tabla 5.46: Resistencia a compresión de morteros AA EC-AN con 5% de CH, curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	145,8	6,1	6,1	0,2	3,0
	144,1	6,3			
	142,6	6,0			
7	136,7	8,0	7,8	0,2	3,5
	135,7	7,7			
	140,6	8,9			

w/binder = 0,45 Relación SiO₂/Na₂O= 1,46 + 5% de Ca(OH)₂, en peso Na⁺ = 5m

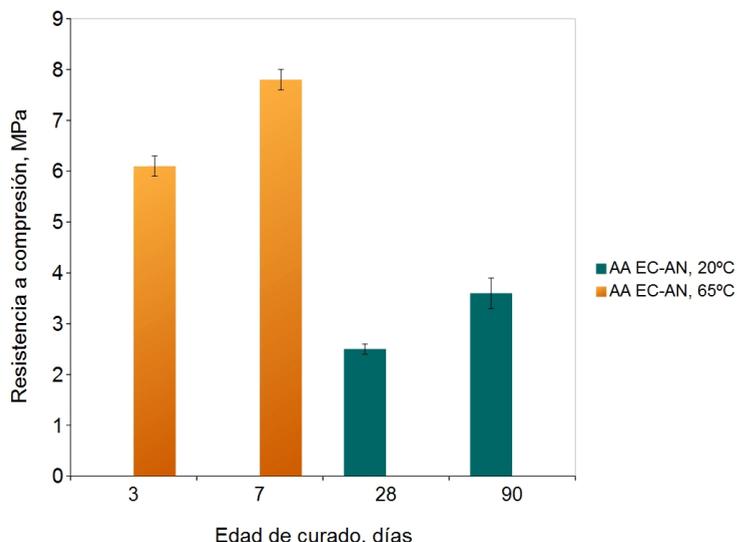


Figura 5.76: Resistencias a compresión de morteros AA EC-AN curados a 20 y 65°C.

5.2.6.7 Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV

En las Tablas 5.47 y 5.48 y en la Figura 5.77, se presentan los resultados obtenidos en ensayo de resistencia a compresión de las muestras de mortero con EC-HV activada alcalinamente. Excepcionalmente en el moldeo de estos morteros se utilizaron moldes prismáticos de 40x40x160 mm³. A diferencia de otros morteros estudiados, las muestras de AA EC-HV curadas a 20°C, mejoran notablemente su resistencia a compresión llegando a alcanzar los 19,2 MPa a la edad de 90 días. Por otra parte, el aumento de la temperatura a 65°C no consigue superar los 10 MPa a los 7 días. Los valores de resistencia obtenidos a los 90 días de curado a 20°C han sido muy superiores a los obtenidos a los 7 días de curado a 65°C. Este hecho no se había producido en ninguna de las otras AA EC estudiadas, tan sólo en AA EC-PQ se alcanzaron resistencia similares, pero no tan relevantes como en este caso.

Tabla 5.47: Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV curados a 20°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
7	621,0	2,5	2,5	0,1	4,9
		2,5			
	614,0	2,7			
	631,3	2,5			
		2,6			
28	614,1	7,1	7,3	0,6	8,0
		7,2			
	617,0	8,0			
	615,8	7,9			
		6,6			
90	611,5	19,9	19,2	1,1	5,8
		20,8			
	617,4	19,1			
	616,1	17,8			
		19,3			
		18,2			
w/binder = 0,30 Relación molar SiO ₂ /Na ₂ O= 0,88 Concentración Na ⁺ = 5m					

Tabla 5.48: Resistencia a compresión de morteros AA EC-HV curados a 65°C.

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
3	644,7	7,7	7,2	0,04	0,5
		7,2			
	647,3	5,7			
	5,8				

Caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de fundición de cobre del siglo XIX de la Región de Atacama, Chile, para su uso en construcción

Edad (días)	Masa (g)	Resistencia (MPa)	Resist. Media (MPa)	DESVEST (MPa)	Coef. Variac. (%)
	632,9	6,6			
		7,1			
7	608,0	10,0	9,8	0,2	1,8
		10,0			
	606,6	10,0			
		10,0			
	610,0	10,0			
		9,0			

w/binder = 0,30 Relación molar SiO₂/Na₂O= 0,88 Concentración Na⁺ = 5m

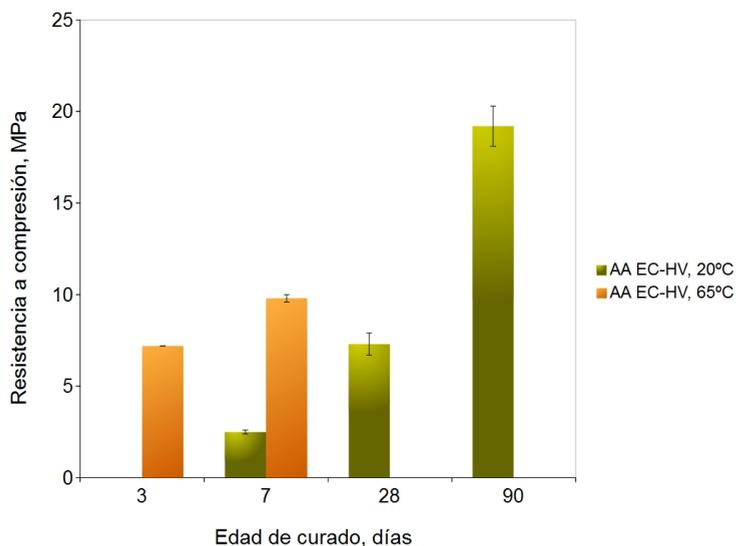


Figura 5.77: Resistencias a compresión de morteros AA EC-HV curados a 20 y 65°C.

5.2.6.8 Resumen de los valores de resistencias mecánicas para las escorias de cobre activada alcalinamente

En las Figuras 5.78 y 5.79 se han representado conjuntamente los

resultados obtenidos para las temperaturas de curado de 20 y 65°C, respectivamente. Los resultados ponen de manifiesto que existe una diferencia muy significativa entre AA EC-PQ y el resto de AA EC estudiadas para el curado a 20°C. Para curados a 65 °C, las escorias PQ, PN y NT son las que ofrecieron mejores comportamientos.

Los morteros de activación alcalina obtenidos a partir de AA EC-PQ presentaron resistencias a compresión superiores a los 40 MPa a los 28 días de curado a 20°C y superiores a los 60 MPa a los 90 días de curado. Destacar también el hecho que estos mismos morteros cuando se curaron a 65°C durante 3 días alcanzaron los 60 MPa, prácticamente la misma resistencia a compresión que a los 90 días de curado a 20°C. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, es importante analizar cuál es el motivo de obtener unas diferencias tan significativas entre las distintas escorias como las que se reflejan en las Figuras 5.78 y 5.79.

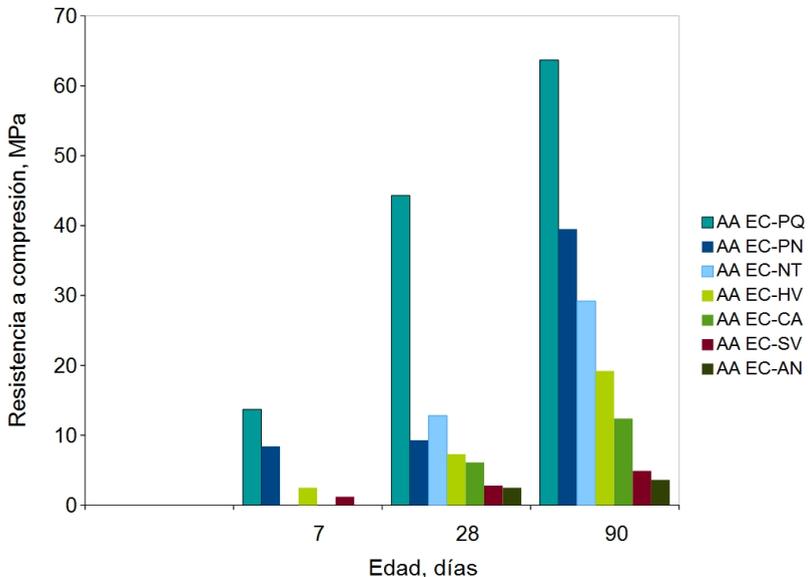


Figura 5.78: Resistencias a compresión de EC activadas alcalinamente a 20°C.

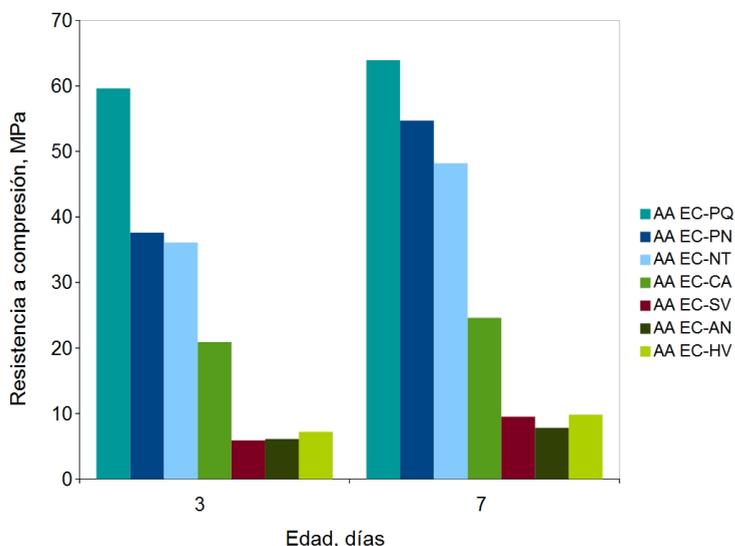


Figura 5.79: Resistencias a compresión de EC activadas alcalinamente a 65°C.

Si nos centramos en la Tabla 5.1 en la que se presenta la composición química de las EC observamos que la EC-PQ es la que tiene un porcentaje mayor de CaO y que las EC que no endurecían en ausencia de hidróxido cálcico (EC-AN y EC-SV) presentaban un bajo contenido en CaO.

Tratando de encontrar una correlación se han representado en las Figuras 5.80 y 5.81 las resistencias a compresión de las escorias de cobre antiguas frente al contenido de CaO para la temperatura de 20°C a edades de 28 y 90 días y para 65°C a edades de 3 y 7 días.

Las curvas de regresión obtenidas y sus correspondientes coeficientes de determinación R^2 mostradas en las Figuras 5.80 y 5.81, nos sugieren que la resistencia a la compresión de los morteros con EC antiguas activadas alcalinamente está fuertemente relacionada con el contenido de CaO presente en la escoria, hecho que afecta positivamente a la resistencia cuanto mayor es su cantidad. Esta tendencia puede confirmarse para todas las edades y temperaturas de curado utilizadas en nuestro estudio.

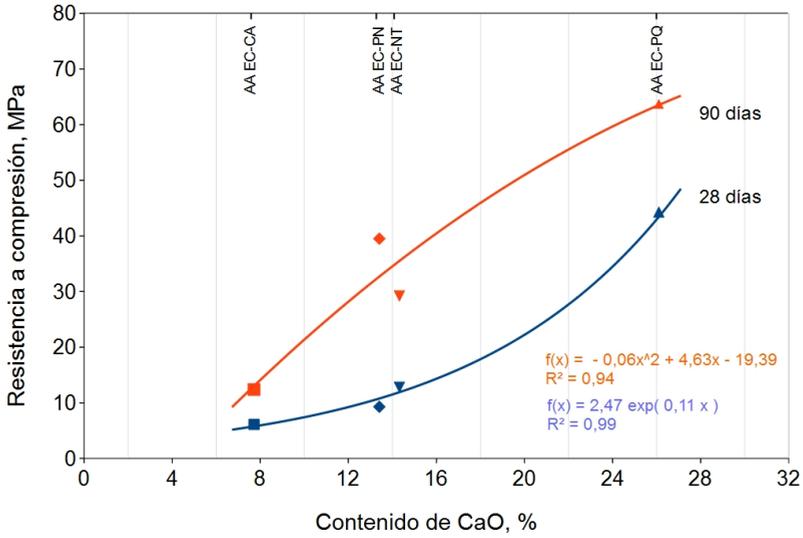


Figura 5.80: Correlación entre el contenido de CaO y la resistencia a compresión de morteros con EC antiguas activadas alcalinamente curadas a 20°C.

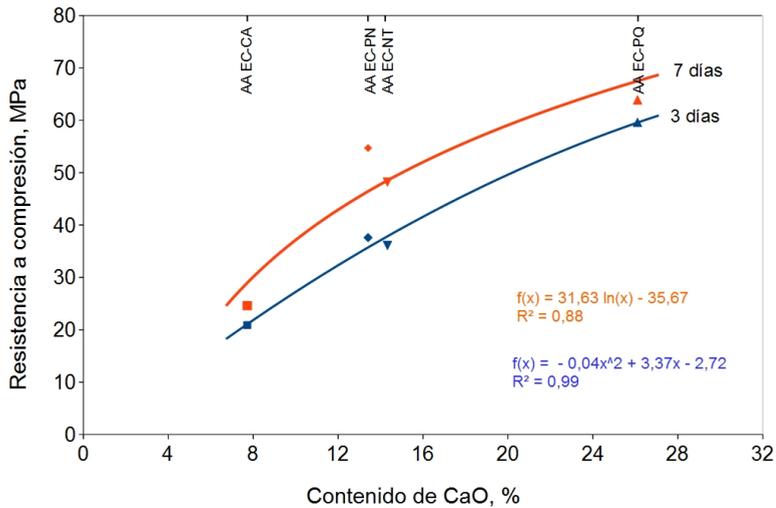


Figura 5.81: Correlación entre el contenido de CaO y la resistencia a compresión de morteros con EC antiguas activadas alcalinamente curadas a 65°C.

La presencia de CaO otorga efectos positivos en las propiedades mecánicas en materiales activados alcalinamente hecho que se confirma en estudios realizados a otros residuos industriales [112], [113].

Conclusiones sobre resistencia a compresión de EC activadas alcalinamente

Las siete EC fueron activadas alcalinamente con soluciones de silicato de sodio e hidróxido de sodio. Las temperaturas de curado fueron de 20°C y 65°C. Se pudo observar que las ECAA son reactivas en diversos grados, siendo más reactivas las EC antiguas que las EC modernas. La resistencia a la compresión de los morteros curados a temperatura de 65°C fueron mayores que los curados a temperatura ambiente para todas las probetas estudiadas, mientras que las EC curadas a temperatura ambiente tienden a un aumento de la resistencia mecánica a edades de 90 días, incluso pudiendo llegar a igualar los resultados obtenidos a temperaturas de 65°C. Con la adición de CH en las probetas de EC-SV y EC-AN, no se lograron resistencias tan altas como con las alcanzadas en los morteros con EC-PQ y EC-PN. Uno de los aspectos más destacable es que la resistencia a la compresión de los morteros con EC antiguas activadas alcalinamente está fuertemente relacionada con el contenido de CaO de la escoria, hecho que afecta positivamente a la resistencia cuanto mayor es su cantidad. Esta tendencia pudo confirmarse para todas las edades y temperaturas de curado utilizadas en nuestro estudio. Este comportamiento puede asociarse a la reactividad hidráulica de estas escorias, hecho que ya se había apuntado a partir de los estudios sobre morteros de cemento Pórtland.

5.3 Aspectos medioambientales

Como se ha visto en el apartado 2.3, la situación de abandono de las EC en vertederos que no disponen de un sistema de confinamiento, presentan un riesgo potencial de contaminación al medioambiente por lixiviación de metales pesados. Altas concentraciones de metales pesados pueden estar presentes en las EC y eventualmente lixivarse por algún tipo de escorrentía.

Estos contaminantes pueden ser inmovilizados parcial o totalmente, si el residuo forma parte de conglomerantes resistentes al ataque ácido y/o alcalino. Entre las alternativas de inmovilización consideradas en esta tesis, está la sustitución de CP por EC en matrices de CP, y también formando parte de conglomerantes obtenidos mediante la activación alcalina de EC.

Las pastas de CP/EC pueden no ser la mejor alternativa si el pH es aproximadamente igual a 1, ya que estas condiciones favorecen la disolución del CP pudiendo causar la lixiviación de metales pesados. La elevada resistencia al ataque ácido que muestran las EC activadas alcalinamente la hacen ser una interesante alternativa como medio de inmovilización de metales pesados. [157].

En los siguientes apartados se lleva a cabo por una parte, el análisis químico de las EC, como material de partida, y por otra, la disponibilidad y la capacidad de neutralización ácida (ANC), tanto en pastas con sustituciones de un 25% en peso de CP por EC, como en pastas de EC activadas alcalinamente. El ensayo de disponibilidad permite valorar el potencial de lixiviado de los contaminantes de un material y el ANC es una medida de la cantidad de ácido que puede neutralizar un material por unidad de masa del mismo.

5.3.1 Análisis químico del material de partida

El objetivo de realizar este análisis era conocer la cantidad total de los metales de interés (As, Cd, Cu, Pb y Zn) en las muestras de EC, a fin de disponer de unos valores de referencia con los que comparar los resultados del apartado siguiente (ensayo de disponibilidad) y poder establecer así el porcentaje de fijación o de inmovilización de los metales en las pastas de

CP y de activación alcalina preparados con dichas EC. Esto nos permitirá averiguar el grado de idoneidad de las mismas desde el punto de vista medioambiental. El procedimiento de análisis químico del material de partida se realizó de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.2.19, letra a).

En la Figura 5.82 se pueden observar las muestras de EC antiguas en plena etapa de ebullición de la disolución mediante ataque ácido en el baño de arena. Luego, estas se llevarían al equipo de ultrasonidos. El ciclo ebullición-ultrasonidos, se realizó 3 veces y luego los eluatos se filtraron para la cuantificación de As, Cd, Cu, Pb y Zn por ICP-OES.



Figura 5.82: Ataque ácido del material de partida en ciclos de ebullición en el baño de arena, previo a la determinación de metales.

Las concentraciones de los metales seleccionados (As, Cd, Cu, Pb y Zn) obtenidos por ataque ácido de las EC, son presentados en la Tabla 5.49. Se puede observar que el Cu y el Zn son los elementos con mayor presencia en los eluatos. También en Tabla 5.49, Tabla 5.51 y Tabla 5.52 se indican los términos LQ y LD, siendo LQ el límite de cuantificación, considerado como el límite de intensidades más bajo para mediciones cuantitativamente precisas y corresponde a la señal igual a la del del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco; mientras que LD corresponde al límite de detección, señal diferente de la señal de una

muestra en blanco, o la señal de fondo. Corresponde a la señal igual a la del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco.

Por otra parte, los datos de las concentraciones de los compuestos As_2O_3 , CuO, PbO y ZnO obtenidos por el ensayo de FRX (Tabla 5.1), pueden ser comparados con los valores determinados por el ensayo ICP. Los resultados de esta comparación se han obtenido utilizando la relación FRX/ICP, los cuales son presentados en la Tabla 5.50, en ella se puede apreciar que los valores se sitúan en el rango 0,18-2,93. La excepción ocurre en los elementos As_2O_3 , PbO y ZnO de la muestra EC-NT la cual muestra desviaciones importantes de la relación FRX/ICP comprendidos en el rango de 10,83-18,30. El contenido de CdO no fue detectado en el ensayo FRX, por lo que los valores FRX/ICP se indican con el valor cero.

Tabla 5.49: Concentraciones de elementos contaminantes de las escorias de cobre, mg/kg.

Elemento	EC-PN	EC-PQ	EC-CA	EC-NT	EC-SV	EC-HV
As	254	93	716	524	245	434
Cd	20	16	< LQ	< LD	< LQ	< LQ
Cu	7131	7738	8950	6052	15189	11405
Pb	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	< LD	2142
Zn	3876	2464	326	978	2457	8124

Tabla 5.50: Relación de valores de óxidos obtenidos por FRX y por ICP.

Compuesto	Relación de valores FRX/ICP					
	EC-PN	EC-PQ	EC-CA	EC-NT	EC-SV	EC-HV
As_2O_3	1,57	2,15	2,93	15,08	2,45	2,30
CdO*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,80	0,89	1,39	1,19	1,42	1,26
PbO	–	–	–	–	–	1,12
ZnO	0,93	1,99	0,92	18,30	1,06	1,18

* No detectado en FRX.

5.3.2 Ensayo de disponibilidad y capacidad de neutralización ácida de pastas de CP/EC y EC activadas alcalinamente

El lixiviado por disponibilidad de cada muestra de pasta se calculó de acuerdo con la ecuación 11:

$$U_{disponib} = \frac{C_{ICP} \times V}{m} \quad (\text{Ec 11})$$

donde,

$U_{disponib}$: es la disponibilidad de un componente, en mg/kg de material seco

C_{ICP} : es la concentración del elemento en el eluato obtenida por ICP, en mg/L

V : es el volumen del líquido del aforo, en ml

m : es el peso de la muestra analizada, en g.

Por otra parte, el cálculo de la capacidad de neutralización ácida (ANC) se realizó mediante el uso de las ecuaciones 12 y 13, para los pH7 y pH4, respectivamente:

$$ANC_{pH7} = \frac{V_{pH7} \times C_{HNO_3}}{m} \quad (\text{Ec 12})$$

$$ANC_{pH4} = \frac{V_{pH4} \times C_{HNO_3}}{m} \quad (\text{Ec 13})$$

donde,

ANC_{pH7} : es una indicación para la capacidad de neutralización ácida del material estudiado, para pH=7 en mol H⁺/kg de material seco

ANC_{pH4} : es una indicación para la capacidad de neutralización ácida del material estudiado, para pH=4 en mol H⁺/kg de material seco

V_{pH7} : es el volumen añadido de ácido nítrico en el ensayo con pH=7, en ml

V_{pH4} : es el volumen añadido de ácido nítrico en el ensayo con pH=4, en ml

C_{HNO_3} : es la concentración de ácido nítrico utilizado en el ensayo, en

mol/L.

m: es el peso de la muestra analizada, en g.

5.3.2.1 Disponibilidad en pastas CP/EC

En la Tabla 5.51 se muestran los resultados promedios de disponibilidad de los metales As, Cd, Cu, Pb y Zn presentes en los eluatos de pastas de CP/EC a pH4 y pH7. Todas las muestras mostraron valores de $pH > 11$ luego de estar en agitación en medio acuoso durante 10 minutos a temperatura ambiente, debido fundamentalmente a la rápida disolución de parte de la portlandita presente.

Tabla 5.51: Disponibilidad de los metales presentes en los lixiviados de pastas CP/EC.

Muestra	Elemento, mg/kg				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Control pH4	< LD	< LD	< LQ	< LD	353,9
Control pH7	< LQ	< LD	< LD	< LD	158,1
PN25 pH4	< LD	1,1	506,9	< LD	381,0
PN25 pH7	< LQ	< LQ	90,8	< LD	75,3
PQ25 pH4	< LD	< LD	359,7	< LD	313,5
PQ25 pH7	< LQ	< LD	75,0	< LD	78,3
CA25 pH4	< LD	< LD	735,5	< LD	229,1
CA25 pH7	< LQ	< LD	231,2	< LD	83,3
NT25 pH4	< LQ	< LD	313,0	< LD	877,0
NT25 pH7	< LQ	< LQ	102,0	< LD	396,6
SV25 pH4	< LQ	< LQ	1062,7	< LD	202,8
SV25 pH7	< LQ	< LD	125,2	< LQ	38,7
HV25 pH4	< LQ	< LQ	531,5	< LQ	281,5
HV25 pH7	< LQ	< LQ	81,2	< LD	75,4

En la Tabla 5.51 podemos apreciar, que las pastas con sustitución de CP por EC contienen los elementos mayoritarios Cu y Zn. En la Figura 5.83 también podemos observar que los elementos Cu y Zn poseen valores mayores a pH4 que a pH7. Además se puede ver que en CP, al igual que las EC, aporta el elemento Zn. Los niveles de As, Pb y Cd, salvo en la pasta PN25 pH4 con 1,1% de Cd, quedan por debajo de los límites LD o LQ.

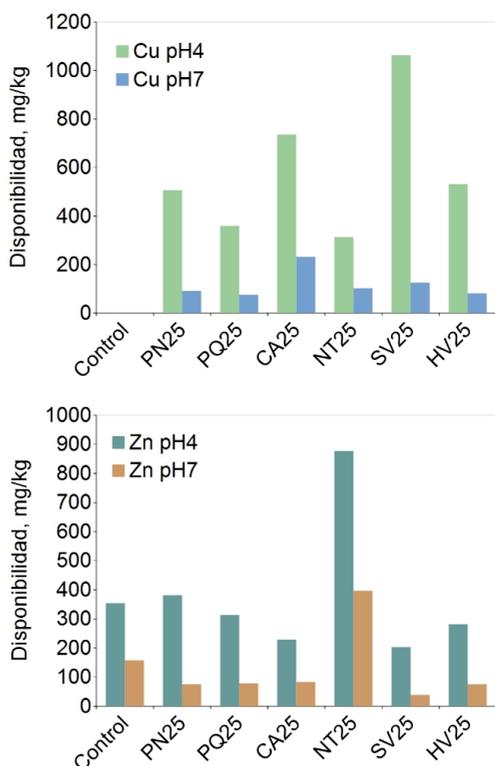


Figura 5.83: Disponibilidades de Cu y Zn de pastas CP/EC.

Del total de muestras estudiadas, la muestra SV25 pH4 presentó el nivel más alto de Cu (1063 mg/kg) y la muestra NT25 pH4 el nivel más alto en Zn (877 mg/kg).

5.3.2.2 Disponibilidad en pastas ECAA

En la Tabla 5.52 se muestran los resultados de disponibilidad de pastas de escoria activada alcalinamente. Los elementos Cu y Zn son los elementos que poseen disponibilidad. En general, las pastas PNAA y PQAA curadas a 20°C proporcionan tras el ensayo de disponibilidad, mayores concentraciones de Cu que las pastas PNAA y PQAA curadas a 65°C. En cuanto al elemento Zn, se puede observar que los valores de disponibilidad son mayores a pH4 en las pastas curadas a 65°C, mientras que la disponibilidad de Zn es mayor a pH7 en las pastas curadas a 20°C.

Por otra parte, si se comparan las disponibilidades obtenidas entre las pastas de cemento y las de activación alcalina conteniendo EC-PN y PQ curadas a 20°C, las muestras con ECAA presentan mayores niveles de disponibilidad en Cu y Zn, siendo especialmente alto en Cu, en la muestra PNAA pH4. En principio, este comportamiento es lógico ya que la proporción de EC en las pastas de activación alcalina es mayor que en las pastas de de CP.

Tabla 5.52: Valores de disponibilidad en pastas ECAA.

Temp. curado	Muestra	Elemento, mg/kg				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn
20°C	PNAA pH4	< LQ	< LQ	1094,06	< LD	434,17
	PNAA pH7	< LQ	< LQ	271,32	< LD	120,26
	PQAA pH4	< LQ	< LD	602,37	< LD	450,08
	PQAA pH7	< LQ	< LD	502,56	< LD	262,18
65°C	PNAA pH4	< LD	< LD	502,52	< LD	514,13
	PNAA pH7	< LQ	< LD	91,30	< LD	57,52
	PQAA pH4	< LD	< LD	471,19	< LD	580,03
	PQAA pH7	< LD	< LD	< LD	< LD	39,18
	SVAA pH4	< LQ	< LD	2766,03	< LD	232,53
	SVAA pH7	< LD	< LD	845,33	< LD	69,57
	HVAA pH4	< LD	< LD	688,69	< LD	1369,97
	HVAA pH7	< LD	< LD	231,06	< LD	182,04

A partir de los resultados de lixiviación de los metales mediante el ensayo de disponibilidad de las pastas con EC activadas alcalinamente, se puede establecer una comparación con los niveles de referencia de este estudio obtenidos del análisis químico realizado al material de partida, mediante la determinación del nivel de retención (LR) de metales pesados en el conglomerante.

Basado en el cálculo de LR utilizado por Buj y col. [158] se puede utilizar la ecuación 14:

$$LR = \frac{Q_0 - Q_f}{Q_0} \times 100 \quad (\text{Ec 14})$$

donde:

LR es el nivel de retención de un determinado metal en la muestra, en %

Q_0 : es la concentración inicial de un metal en la pasta, en mg/kg

Q_f : es la disponibilidad del metal en la pasta, en mg/kg

Los resultados de EC activadas alcalinamente son mostrados en la Tabla 5.53. Además se indica con un guión a aquellos resultados de LR en los cuales Q_0 y/o Q_f tomaban valores menores que LD o LQ. Comparando los LR obtenidos en las pastas con escorias activadas alcalinamente (Tabla 5.53) y haciendo un análisis entre PNAA y PQAA curadas a 20 y a 65°C, observamos que los niveles de retención de del Cu son levemente mayores en las pastas curadas a 65°C que a 20°C.

Por otra parte, en las pastas a pH7 los mejores resultados de LR del Zn a pH4 se obtuvieron en las pastas curadas a 20°C, mientras que a pH7 se consiguen valores mayores a la temperatura de curado de 65°C.

En general podemos decir que los valores de LR, son superiores a 75,4% para el Cu y 68,2% para en Zn. En el caso de la muestra HVAA logró un nivel de retención del 100% del Pb.

Tabla 5.53: Niveles de retención (LR) de metales pesados en pastas de EC activadas alcalinamente a pH4 y pH7, en %.

Temp. curado	Muestra	As	Cd	Cu	Pb	Zn
20°C	PNAa pH4	—	—	79,3	—	84,9
	PNAa pH7	—	—	94,9	—	95,8
	PQAA pH4	—	—	89,5	—	75,3
	PQAA pH7	—	—	91,2	—	85,6
65°C	PNAa pH4	—	—	90,5	—	82,1
	PNAa pH7	—	—	98,3	—	98,0
	PQAA pH4	—	—	91,8	—	68,2
	PQAA pH7	—	—	100,0	—	97,9
	SVAA pH4	—	—	75,4	—	87,2
	SVAA pH7	—	—	92,5	—	96,2
	HVAA pH4	—	—	92,0	100,0	77,6
	HVAA pH7	—	—	97,3	100,0	97,0

5.3.2.3 Capacidad de neutralización ácida de pastas CP/EC y pastas ECAA

Los resultados de la capacidad de neutralización ácida de las pastas de CP/EC y ECAA se muestran en las Figuras 5.84 y 5.85, respectivamente. En la Figura 5.84 se puede apreciar que el ANC de las pastas de CP/EC es levemente mayor para valores de pH ácido que a pH neutro. Además, el ANC de todas las muestras con sustitución de CP por EC tienen valores menores que la pasta control para ambos pH.

Por otra parte, en la Figura 5.85, el ANC de las pastas con ECAA curadas a 20°C (PNAa-20 y PQAA-20) comparadas con el de las pastas curadas a 65°C (PNAa-65 y PQAA-65), prácticamente mantienen sus valores cuando el pH es neutro. En este caso, se puede decir que la temperatura de curado no ha influido mayormente en la capacidad de neutralización ácida para pH7. En todos los casos, el ANC tiene valores mayores a pH4 que a pH7.

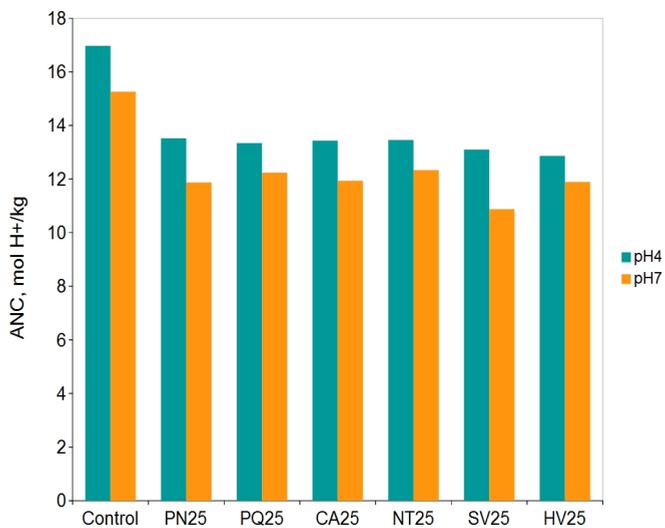


Figura 5.84: Capacidad de neutralización ácida (ANC) de pastas CP/EC.

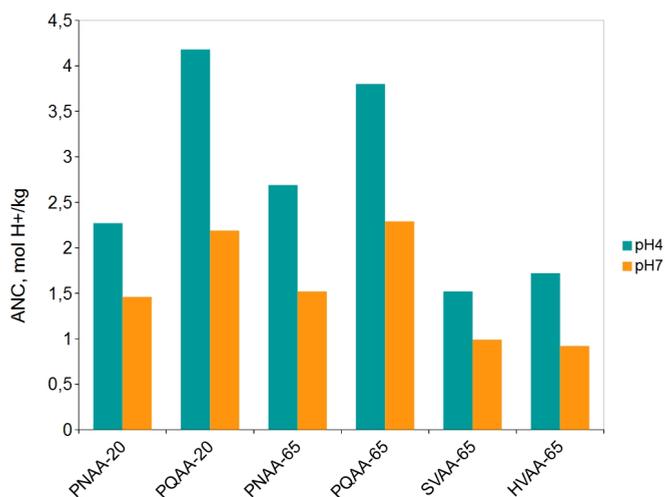


Figura 5.85: Capacidad de neutralización ácida (ANC) de pastas con ECA a 20°C y 65°C.

Los valores de ANC de las pastas de CP/EC son muy superiores a los de las pastas ECAA, lo cual se explica por la alta alcalinidad que posee la matriz de cemento. Los valores de ANC de las pastas ECAA, comparativamente bajos respecto de las pastas de CP/EC, se debe a que los productos cementantes son muy estables frente al ácido, y que la elevada cantidad de componentes alcalinos añadidos con la disolución activadora han sido incorporados a los hidratos cementantes. Ello significa que las pastas producidas tienen una elevada estabilidad porque los productos cementantes son muy resistentes a la lixiviación de los iones alcalinos y alcalinotérreos.

Esto puede explicarse en el ejemplo de la Figura 5.86, en el cual el tiempo de estabilización del pH, obtenido en el ensayo de disponibilidad de las pastas activadas alcalinamente, es mucho menor que el tiempo de la pasta control. En la pasta de cemento se va produciendo una destrucción continua de los productos cementantes, mientras que en las pastas de AA solamente se produce inicialmente una neutralización de los álcalis que no se han combinado químicamente en los geles cementantes.

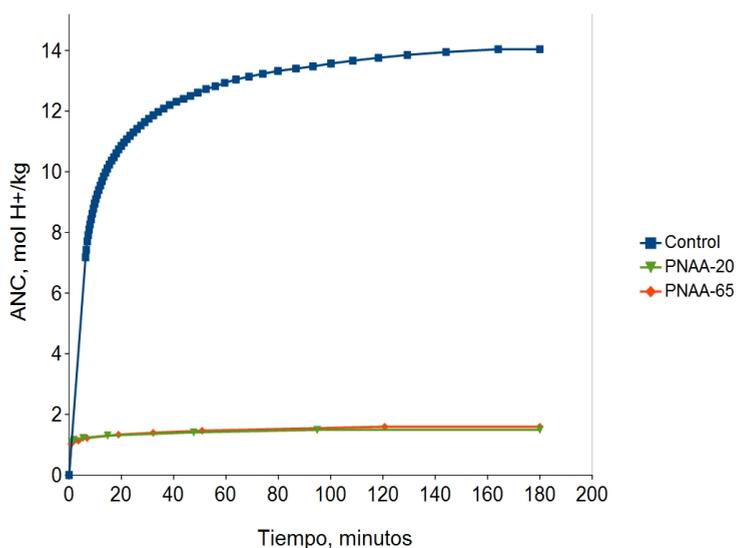


Figura 5.86: Comparativa de ANC v/s tiempo entre las pastas control, PNAА-20 y PNAА-65 a pH7.

Conclusiones sobre aspectos medioambientales

Podemos concluir que los elementos Cu y Zn tienen una mayor disponibilidad respecto de los otros elementos lixiviados, situación que se da tanto en pastas CP/EC como en pastas con EC activadas alcalinamente.

En pastas CP/EC, el Cu y el Zn son lixiviados a mayor proporción a pH ácido. Por otra parte, mientras el As lixivia en mayor cantidad a pH neutro en EC antiguas, en las EC modernas ocurre a valores de pH ácido. El Pb y el Cd fueron los elementos que produjeron concentraciones en los lixiviados más bajas.

En general, las pastas PNAA y PQAA curadas a 20°C presentan mayores concentraciones de elementos pesados en los lixiviados que las pastas PNAA y PQAA curadas a 65°C, lo cual es indicativo de la mayor estabilidad de los materiales curados a 65°C.

En lo referente a ANC, se pudo apreciar que los valores en pastas de CP/EC, son levemente inferiores en condiciones de pH neutro que a pH ácido, estando todas las pastas muy cercanas a los valores de control. Por otro lado, el ANC en pastas con escorias activadas alcalinamente mostraron valores muy reducidos si se comparan con las pastas de CP/EC, explicado por la alta alcalinidad del cemento Pórtland que constituye la matriz. Al igual que en las pastas CP/EC, las ECAA tienen mayores valores a pH4 que a pH7.

En general podemos decir que las escorias activadas alcalinamente presentaron niveles de retención (LR) de metales pesados, de moderados a altos tanto para pH4 como para pH7. Ello significa que la aplicación de estas escorias no va a representar efectos medioambientales adversos en términos de lixiviación, y que su uso en este tipo de mezclas puede ser una solución que reduzca las potenciales lixivaciones de las escorias abandonadas en vertedero.

Capítulo VI

6 Conclusiones generales

6.1 Caracterización de las escorias de cobre

Las escorias de cobre estudiadas se clasifican como escorias ácidas de acuerdo a su índice de basicidad. En lo que a su composición química se refiere, las escorias de cobre antiguas (EC-PN, EC-PQ, EC-NT y EC-CA) son más ricas en CaO que las escorias de cobre modernas (EC-SV, EC-AN y EC-HV). Los óxidos mayoritarios fueron SiO_2 y Fe_2O_3 en todos los casos. La densidad real de las escorias de cobre estudiadas se sitúa entre 2,96 y 4 g/cm^3 , presentando las escorias de cobre modernas valores superiores, debido a los mayores contenidos de óxido de hierro. En todos los casos, la pérdida al fuego fue negativa, lo que supuso una ganancia de masa. Este hecho fue debido a las oxidaciones de compuestos de Fe y S. El grado de amorficidad varió unas escorias a otras.

6.2 Reactividad puzolánica de escorias de cobre en suspensiones acuosas

En general, podemos concluir que todas las EC estudiadas, poseen reactividad puzolánica, demostrado especialmente a temperaturas de 60°C y con proporciones bajas de CH. A las temperaturas de 40°C y 50°C no todas las EC satisfacen las condiciones mínimas sugeridas por el método conductimétrico para Lc y ΔpH , por lo que estos residuos industriales podrían ser clasificados como puzolanas de baja reactividad.

6.3 Actividad puzolánica en pastas de CH/EC

Se evaluó la actividad puzolánica en pastas con sustituciones de cal por EC-PN, EC-PQ y EC-HV curadas a 20 y 40°C, mediante las técnicas

ATG, FTIR y microscopía electrónica. Todas las pastas mostraron reactividad puzolánica. Las pastas curadas a 40°C evidenciaron una mayor cantidad de cal fijada durante los primeros 28 días, hecho que fue confirmado por microscopía, que mostró la formación de productos de hidratación más compactos.

6.4 Actividad puzolánica en pastas de cementos

En las pastas con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre, los valores de cal fijada fueron negativos, lo cual indica que las EC causaron un efecto de relleno (*filling effect*) actuando como agente de nucleación sobre los que se sitúan los productos de hidratación del conglomerante.

6.5 Reactividad de pastas con escorias activadas alcalinamente

Los resultados obtenidos para las tres escorias de cobre estudiadas, EC-PN, EC-PQ y EC-HV, ponen de manifiesto que todas ellas han sufrido una reacción de activación alcalina. Los datos de TG mostraron un pico entre 129 y 150°C característico de la formación de geles de activación alcalina. Los datos de infrarrojos corroboran en todos los casos que se produce una reacción de activación alcalina con la consiguiente aparición y/o desplazamiento de bandas. Finalmente los datos de SEM y FESEM nos permiten observar la morfología de los productos obtenidos en la reacción de activación alcalina y un seguimiento de la evolución de esta con la temperatura y el tiempo de curado.

6.6 Resistencia a la compresión de morteros de cemento

En todos los casos, la resistencia a la compresión del mortero control fue superior en todas las edades, a aquellas con sustitución de EC. También se observó en todos los casos, un aumento de la trabajabilidad cuando se sustituía CP por EC, hecho que puede considerarse favorable porque permitirá la reducción de la relación agua/binder mejorando las resistencias mecánicas.

Los indicadores IAR y SG mostraron que hay actividad cementante en

todas las EC estudiadas, y los morteros de CP con EC-PQ y EC-AN cumplieron la normativa UNE-EN 450-1 [156] para cenizas volantes, que especifica un IAR $\geq 75\%$ para 28 días de curado e IAR $\geq 85\%$ para 90 días de curado. Los morteros con EC-PN, EC-CA, EC-NT y EC-HV cumplieron el requisito IAR para los 28 días, quedando levemente por debajo a los 90 días. Los valores de SG fueron positivos en la totalidad de las muestras a partir de los 28 días de curado, lo que evidencia la afinidad de la EC en matrices de CP. Dado que los valores de reactividad puzolánica en pastas de cemento demostraron que la componente puzolánica no era la más importante, podemos afirmar que el efecto mecánico de la incorporación de EC puede ser fundamentalmente de efecto *filling*, aunque también puede haber una contribución hidráulica.

En morteros con escorias antiguas se consiguieron resistencias en torno a los 48 MPa a los 28 días, y aumentando entre 52-60 MPa a los 90 días. Analizando los indicadores IAR (Índice de actividad resistente) y SG (ganancia de resistencia), se mostró que las EC-PQ y EC-AN se comportaron como un material reactivo.

Finalmente en el estudio mas amplio realizado con EC-HV, el mejor resultado en morteros considerando la SG, se dio para la sustitución de un 35% y para las relaciones $w/b=0,35$ y $\text{árido}/b=2/1$. Ello significa que se pueden elaborar mezclas de buenas prestaciones con elevados porcentajes de sustitución de cemento por esta EC

6.7 Resistencia a la compresión de morteros con escorias de cobre activadas alcalinamente

Las siete EC fueron activadas alcalinamente con soluciones de silicato de sodio e hidróxido de sodio. Las temperaturas de curado fueron de 20°C y 65°C. Se pudo observar que las escorias antiguas aportaron a la resistencia de los morteros en mayor medida que las escorias modernas, salvo los morteros con EC-CA, siendo determinante en los resultados la temperatura de curado de 65°C. La mezcla con EC-PQ alcanzó los 64 MPa a los 7 días de curado a 65°C. Por otra parte, los morteros curados a temperatura ambiente tienden a incrementar su resistencia mecánica a

edades de 90 días. El buen comportamiento de las mezclas con EC que presentaban contenidos de calcio significativos hace pensar que este tipo de residuos presente una actividad hidráulica a tener en cuenta: este comportamiento apuntala la idea de que en mezclas de cemento Pórtland, existe una contribución hidráulica que refuerza el efecto puzolánico y el efecto *filling*.

6.8 Aspectos medioambientales

Podemos concluir que los elementos Cu y Zn tienen los mayores valores de disponibilidad respecto de los otros elementos lixiviados, situación que se da tanto en pastas CP/EC como en pastas con EC activadas alcalinamente.

En pastas CP/EC, el Cu y el Zn emiten mayores valores a pH ácido. Por otra parte, los elementos As, Pb y el Cd mostraron valores menores a los límites de cuantificación.

En general, las pastas PNAA y PQAA curadas a 20°C presentan mayores concentraciones de elementos pesados que las pastas PNAA y PQAA curadas a 65°C, lo cual es indicativo de la mejora en la estabilidad de los productos cementantes y de su capacidad de retención para sistemas curados a alta temperatura.

En lo referente a ANC, se pudo apreciar que los valores en pastas de CP/EC, son levemente inferiores en condiciones de pH neutro que a pH ácido, estando todas las pastas muy cercanas a los valores de control. Por otro lado, el ANC en pastas con escorias activadas alcalinamente mostraron valores muy reducidos si se comparan con las pastas de CP/EC, explicado por la alta alcalinidad del cemento Pórtland que constituye la matriz. Al igual que en las pastas CP/EC, las ECAA tienen mayores valores a pH4 que a pH7.

En general podemos decir que las escorias activadas alcalinamente presentaron niveles de retención (LR) de metales pesados, de moderados a altos tanto para pH4 como para pH7. Con ello se concluye que la aplicación de escorias en este tipo de conglomerantes es una vía muy adecuada para reducir la potencial lixiviación de las escorias de cobre.

6.9 Conclusión general

Los resultados obtenidos en los estudios de la presente tesis doctoral sugieren que las escorias del siglo XIX poseen propiedades cementantes y capacidad de inmovilizar metales pesados que sugieren su utilización como un nuevo material en la construcción civil.

Capítulo VII

7 Líneas futuras de investigación

Una vez concluido el presente estudio sobre la caracterización y determinación de las propiedades cementantes de escorias de cobre, se proponen las siguientes líneas futuras de investigación:

- Evaluar el comportamiento mecánico de morteros y hormigones con sustitución de cemento Pórtland por escoria de cobre, sustituyendo además, escorias de cobre en la función de áridos.
- Estudiar la reactividad de las escorias de cobre en conglomerantes híbridos (CP y EC activadas alcalinamente)
- Desarrollar nuevos sistemas binarios de activación alcalina por combinación de la escoria de cobre con otros materiales reactivos (cenizas volantes, escorias de alto horno, residuos cerámicos, etc.)
- Evaluar la durabilidad de morteros y hormigones con escorias de cobre, tanto en sistemas de cemento Pórtland como en sistemas de activación alcalina
- Estudiar el coste económico y las implicaciones medioambientales en términos de huella de carbono de los conglomerantes diseñados.

Capítulo VIII

8 Referencias

- [1] CODELCO, «Codelco Educa. El cobre.», 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.codelcoeduca.cl/>. [Accedido: 27-ago-2015].
- [2] T. G. Goonan, «Flows of Selected Materials Associated with World Copper Smelting», U.S. Geological Survey, Virginia, 2005.
- [3] Sociedad Nacional de Minería, *Datos estadísticos sobre las minas i fábricas metalúrgicas de la República de Chile correspondientes al año 1893*. Santiago de Chile: Imprenta Nacional, 1894.
- [4] A. Nazer, J. Payá, M. V. Borrachero, y J. Monzó, «Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices.», *J. Environ. Manage.*, vol. 167, pp. 115-123, feb. 2016.
- [5] H. Justnes, «How to Make Concrete More Sustainable», *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 13, n.º 3, pp. 147-154, mar. 2015.
- [6] Comisión Chilena del Cobre, «Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales 1995-2014», Santiago de Chile, 2014.
- [7] (FISEM) Federación Interamericana del Cemento, *Informe Estadístico 2013*. Bogotá, Colombia, 2013.
- [8] «Cámara Chilena de la Construcción (CChC)», 2015. [En línea]. Disponible en: www.cchc.cl. [Accedido: 01-ago-2015].
- [9] C. Shi, C. Meyer, y A. Behnood, «Utilization of copper slag in cement and concrete», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, n.º 10, pp. 1115-1120, ago. 2008.
- [10] J. O. Ambler, «Metalurgical Bookkeeping», Professional Degree, University of Missouri, Rolla, Missouri, 1920.
- [11] O. Onuaguluchi, «Properties of Cement Based Materials Containing Copper Tailings», Tesis Doctoral, Eastern Mediterranean University, Gazimağusa, North Cyprus, Gazimağusa, North Cyprus, 2012.

- [12] W. G. Davenport, M. J. King, M. E. Schlesinger, y A. . Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*. 2002.
- [13] J. López, «Determinación de la actividad del cobre en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O-FeO}$ », Tesis Profesional, Instituto Politécnico Nacional, México, 2008.
- [14] M. Sánchez, «VI International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry», en *Direct reduction of chilean copper slags: A waste treatment alternative*, 2004, p. 15.
- [15] Comisión Chilena del Cobre, «Resumen descriptivo de las tecnologías y operación de las fundiciones primarias de concentrados de cobre de Chile», Punta del Este, Uruguay, may 2005.
- [16] «Noranda Fundición Altonorte», *Presentación Coloquio de Escorias Oxidadas Organizado por el IIMCH*, 2002. [En línea]. Disponible en: http://www.powershow.com/view/3b6e4c-MmNhM/Fundici_n_Altonorte_powerpoint_ppt_presentation. [Accedido: 01-ago-2015].
- [17] C. Shi y J. Qian, «High performance cementing materials from industrial slags -- a review», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 29, n.º 3, pp. 195-207, jun. 2000.
- [18] S. Jun-wei, «Study on the effect of copper slag admixtures to properties and structure of concrete», *Inf. Technol. J.*, vol. 12, n.º 23, pp. 7396-7400, 2013.
- [19] S. Marín Vicuña, *La industria del cobre en Chile : problemas nacionales*. Santiago de Chile: Impr. Universitaria, 1920.
- [20] F. M. Aracena, *Apuntes de viaje. La industria del cobre en la Provincias de Atacama y Coquimbo*. Valparaíso, Chile, 1884.
- [21] B. Vicuña Mackenna, *El libro de la plata*. Santiago de Chile: Imprenta Cervantes, 1882.
- [22] J. Cobo, «Metalurjia. Algunas nociones prácticas sobre el mecanismo de fundiciones de cobre», 6º ed., vol. XX, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 1862, pp. 374-387.
- [23] Departamento del Cobre. Asesoría Comercial, *El cobre en Chile*. Santiago de Chile: Ed. Universitaria, 1960.
- [24] EU, «Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de

- noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.», 2008.
- [25] Oman Daily Observer, «Using copper slag as a construction material», Oman, p. 27, 2009.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), «40 CFR 261.21. Characteristic of ignitability», 1980.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), «40 CFR 261.22. Characteristic of corrosivity», 1980.
- [28] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), «40 CFR 261.23. Characteristic of reactivity», 1980.
- [29] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), «40 CFR 261.24. Toxicity characteristic», 1980.
- [30] G. E. Lagos y A. Luraschi, «Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) applied to Chilean primary copper slags», *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 106, pp. 95-97, 1997.
- [31] N. M. Piatak, M. B. Parsons, y R. R. Seal II, «Characteristics and environmental aspects of slag: A review», *Appl. Geochemistry*, vol. 57, pp. 236-266, 2014.
- [32] A. Hidalgo y C. Alonso, «Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento», *Cons. Super. Investig. Científicas*, pp. 571-581, ago. 2005.
- [33] A. Potysz, J. Kierczak, Y. Fuchs, M. Grybos, G. Guibaud, P. N. L. Lens, y E. D. van Hullebusch, «Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags», *J. Geochemical Explor.*, sep. 2015.
- [34] Ministerio de Salud de Chile, *Reglamento sanitario sobre manejo de residuos peligrosos, D.S. 148*. 2004, p. 50.
- [35] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), «40 CFR §261.4 Exclusions», 1980.
- [36] Secretariat of the Basel Convention, «Guidance in developing national and/or regional strategies for the environmentally sound recovery of hazardous waste.», Geneva, Switzerland, 1996.
- [37] «Real Decreto 952/1997», 1997. [En línea]. Disponible en:

- <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1997-14934>.
- [38] «Decisión 2014/955/UE», 2014. [En línea]. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:32014D0955&from=ES>.
- [39] H. Alter, «The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 43, n.º 4, pp. 353-360, mar. 2005.
- [40] N. M. Piatak, R. R. Seal II, y J. M. Hammarstrom, «Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites», *A Tribut. to Gunter Faure*, vol. 19, n.º 7, pp. 1039-1064, jul. 2004.
- [41] ANIN, «Análisis Informativo», *Denuncian alto contenido de arsénico en escoria donada por Codelco Ventanas para pavimentar caminos*, 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.anin.cl/nota/67/11850/denuncian-alto-contenido-arsenico-escoria-donada-codelco-ventanas-para-pavimentar>. [Accedido: 10-ago-2015].
- [42] «Some smelter slags represent a significant environmental hazard», *Stanford News Service*, Standford, USA, 12-sep-1998.
- [43] M. B. Parsons, D. K. Bird, M. T. Einaudi, y C. N. Alpers, «Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California», *Appl. Geochemistry*, vol. 16, n.º 14, pp. 1567-1593, nov. 2001.
- [44] V. Ettler, Z. Johan, B. Křibek, O. Šebek, y M. Mihaljevič, «Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia», *Appl. Geochemistry*, vol. 24, n.º 1, pp. 1-15, ene. 2009.
- [45] Sánchez de Rojas, J. Rivera, y M. Frías, «VIII Congreso Nacional de Materiales», en *Escorias de cobre: comportamiento puzolánico y fijación de los elementos pesados en morteros*, 2004, pp. 53-60.
- [46] *Orden de 13 de octubre de 1989, sobre Residuos Tóxicos y Peligrosos, métodos de caracterización*. España, 1989, p. BOE nº 270.
- [47] M. Vítková, V. Ettler, M. Mihaljevič, y O. Šebek, «Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag», *J. Hazard. Mater.*, vol. 197, n.º 0, pp. 417-423, dic. 2011.

- [48] T. T. T. Dung, V. Cappuyns, R. Swennen, E. Vassilieva, y N. K. Phung, «Leachability of arsenic and heavy metals from blasted copper slag and contamination of marine sediment and soil in Ninh Hoa district, south central of Vietnam», *Environ. Chang. Sustain. Dev. sources, Transp. fate Geol. agents Environ.*, vol. 44, n.º 0, pp. 80-92, may 2014.
- [49] A. Nazer, O. Pavez, y L. González, «XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)», en *Caracterización de las escorias de cobre y los efectos medioambientales del depósito abandonado en sector Playa Negra, Región de Atacama, Chile*, 2011, pp. 552-557.
- [50] MINSEGPRES, *Decreto 144. Normas primarias de calidad ambiental de las aguas marinas y estuarinas, en el territorio de la República, aptas para actividades de recreación con contacto directo*. 2009, p. 7.
- [51] V. Saraswathy, S. Karthick, y S. Muralidharan, «Corrosion and leaching studies in blended copper slag mortar», *J. Eng. Technol.*, vol. 4, n.º 1, pp. 29-37, ene. 2014.
- [52] P. Shanmuganathan, P. Lakshminathiraj, S. Kumar, A. Sumathy, y S. Srikanth, «Stability of copper smelter slag in sea water», *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 31, n.º 1, pp. 68-76, abr. 2012.
- [53] K. S. Al-Jabri, M. Hisada, A. H. Al-Saidy, y S. K. Al-Oraimi, «Performance of high strength concrete made with copper slag as a fine aggregate», *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n.º 6, pp. 2132-2140, jun. 2009.
- [54] CODELCO, «CODELCO - Corporación Nacional del Cobre , Chile», *Codelco Ventanas hizo entrega de escoria para la construcción de caminos en Puchuncaví y Quintero*, 2015. [En línea]. Disponible en: http://www.codelco.com/codelco-ventanas-hizo-entrega-de-escoria-para-la-construccion-de-caminos/prontus_codelco/2015-07-07/173833.html.
- [55] C. Lavanya, A. S. Rao, y N. D. Kumar, «Proceedings of Indian Geotechnical Conference», en *A review on utilization of copper slag in geotechnical applications*, 2011, pp. 445-448.
- [56] S. H. Chew y S. K. Bharati, «Use of Recycled Copper Slag in Cement-Treated Singapore Marine Clay», Y. Chen, L. Zhan, y X. Tang, Eds. Hangzhou, China: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 705-710.
- [57] B. S. Thomas y R. C. Gupta, «Mechanical properties and durability characteristics of concrete containing solid waste materials», *J. Clean. Prod.*,

- 2013.
- [58] B. M. Mithun y M. C. Narasimhan, «Performance of alkali activated slag concrete mixes incorporating copper slag as fine aggregate», *J. Clean. Prod.*, 2015.
- [59] S. Patel, J. T. Shahu, y A. Senapati, «Feasibility of Copper Slag – Fly Ash Mix as a Road Construction Material», *ACEE Int. J. Transp. Urban Dev.*, vol. 2, n.º 1, abr. 2012.
- [60] H. Hassan y K. Al-Jabri, «Laboratory Evaluation of Hot-Mix Asphalt Concrete Containing Copper Slag Aggregate», *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 23, n.º 6, pp. 879-885, jun. 2011.
- [61] G. Wang y J. Emery, «Technology of Slag Utilization in Highway Construction», 2004, p. 1.
- [62] K. Kambham, S. Sangameswaran, S. R. Datar, y B. Kura, «Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting», *J. Clean. Prod.*, vol. 15, n.º 5, pp. 465-473, 2007.
- [63] W. A. Moura y D. C. C. Dal Molin, «Influence of copper slag admixture in concrete in durability properties», *Ambient. Construido*, vol. 4, n.º 2, pp. 41-56, abr. 2004.
- [64] M. F. M. Zain, M. N. Islam, S. S. Radin, y S. G. Yap, «Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag», *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, n.º 7, pp. 845-851, oct. 2004.
- [65] K. S. Al-Jabri, R. A. Taha, A. Al-Hashmi, y A. S. Al-Harthy, «Effect of copper slag and cement by-pass dust addition on mechanical properties of concrete», *Constr. Build. Mater.*, vol. 20, n.º 5, pp. 322-331, jun. 2006.
- [66] W. A. Moura, J. P. Gonçalves, y M. B. Lima, «Copper slag waste as a supplementary cementing material to concrete», *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n.º 7, pp. 2226-2230, abr. 2007.
- [67] R. A. Taha, A. S. Alnuaimi, K. S. Al-Jabri, y A. S. Al-Harthy, «Evaluation of controlled low strength materials containing industrial by-products», *Build. Environ.*, vol. 42, n.º 9, pp. 3366-3372, sep. 2007.
- [68] M. I. Sánchez de Rojas, J. Rivera, M. Frías, y F. Marín, «Use of recycled copper slag for blended cements», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, n.º 3, pp. 209-217, 2008.

- [69] D. Brindha, T. Baskaran, y S. Nagan, «Assessment of Corrosion and Durability Characteristics of Copper Slag Admixed Concrete», *Int. J. Civ. Struct. Eng.*, vol. 1, n.º 2, pp. 192-210, 2010.
- [70] D. Brindha y S. Nagan, «Durability studies on copper slag admixed concrete», *Asian J. Civ. Eng. (Build. Housing)*, vol. 12, n.º 5, pp. 563-578, 2011.
- [71] M. Najimi, J. Sobhani, y A. R. Pourkhorshidi, «Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack», *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, n.º 4, pp. 1895-1905, abr. 2011.
- [72] O. Peyronnard y M. Benzaazoua, «Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 56, n.º 1, pp. 22-33, nov. 2011.
- [73] B. Gorai, R. K. Jana, y Premchand, «Characteristics and utilization of copper slag—a review», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 39, n.º 4, pp. 299-313, nov. 2003.
- [74] A. M. Ariño y B. Mobasher, «Effect of ground copper slag on strength and toughness of cementitious mixes», *ACI Mater. J.*, vol. 96, n.º 1, pp. 68-73, 1999.
- [75] M. Chockalingam, D. Jayganesh, J. Vijayaraghavan, y J. Jegan, «Scope for reuse of copper slag in concrete- A review», *International J. Civ. Eng. Technol.*, vol. 4, n.º 6, pp. 89-100, dic. 2013.
- [76] L. E. García Medina, E. Orrantía Borunda, y A. Aguilar Elguézabal, «Uso de la escoria de cobre en el proceso de fabricación de clínker para cemento Pórtland», *Mater. Construcción*, vol. 56, n.º 281, pp. 31-40, mar. 2006.
- [77] B. Gorai, R. K. Jana, y Premchand, «Characteristics and utilisation of copper slag--a review», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 39, n.º 4, pp. 299-313, nov. 2003.
- [78] S. Kosmatka, B. Kerkhoff, y W. Panarese, *Design and Control of Concrete Mixtures, EB001*, 14 th. Skokie, Illinois, USA: Portland Cement Association, 2003.
- [79] A. Alum, A. Rashid, B. Mobasher, y M. Abbaszadegan, «Cement-based biocide coatings for controlling algal growth in water distribution canals», *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, n.º 9, pp. 839-847, oct. 2008.

- [80] J. Deja y J. Malolepszy, «Third International Conference Proceedings. Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete», en *Resistance of Alkali-Activated Slag Mortars to Chloride Solution*, 1989, pp. 1547-1563.
- [81] J. Deja y J. Malolepszy, «Proc. Third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete», en *Long term resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution*, 1994, pp. 657-671.
- [82] R. I. Iacobescu, T. Geens, P. T. Jones, B. Blanpain, y Y. Pontikes, «WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities 2nd International Conference», en *Influence of curing condition on the physico-mechanical properties and leaching of inorganic polymers made from quenched fayalite-rich slag*, 2013, pp. 341-346.
- [83] Building and Construction Authority-Singapore, *Sustainable Construction. A Guide on the Use of Recycled Materials. BCA Sustainable Construction Series - 4*. 2008.
- [84] I. Alp, H. Deveci, y H. Süngün, «Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production», *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, n.º 2-3, pp. 390-395, nov. 2008.
- [85] J. Payá, «La transmutación sostenible de los residuos para nuevas materias primas en el ámbito del concreto», *Dyna*, vol. 79, n.º 175, pp. 38-47, 2012.
- [86] Federal Highway Administration. U.S. Department of transportation, «Nonferrous Slags - User Guideline - Asphalt Concrete - User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction - FHWA-RD-97-148». [En línea]. Disponible en: <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/.../pavements/.../research/infrastructure/structures/97148/nfs2.cfm>. [Accedido: 04-nov-2013].
- [87] K. S. Association, *Copper slag aggregate for concrete, KS F2543*. 2000, p. 9.
- [88] J. M. I. Association, *Slag aggregate for concrete. Part 3: Copper slag aggregate, JIS A 5011-3*. 2003, pp. 1-15.
- [89] Instituto Torroja TV, «Reciclado de Materiales - Instituto Torroja TV», 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=hobQIWrij4xk>. [Accedido: 31-ago-2015].
- [90] E. Sabador Azorín, «Cementos ecoeficientes basados en puzolanas alternativas procedentes de la industria cerámica», Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España, 2013.

- [91] «CODELCO - Corporación Nacional del Cobre , Chile Codelco Ventanas hizo entrega de escoria para la construcción de caminos en Puchuncaví y Quintero». [En línea]. Disponible en: http://www.codelco.com/codelco-ventanas-hizo-entrega-de-escoria-para-la-construccion-de-caminos/prontus_codelco/2015-07-07/173833.html. [Accedido: 09-jul-2015].
- [92] H. Merkus, *Particle Size Measurements. Fundamentals, Practice, Quality*, vol. 17. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.
- [93] E. Arvaniti, M. G. Juenger, S. Bernal, J. Duchesne, L. Courard, S. Leroy, J. Provis, A. Klemm, y N. De Belie, «Physical characterization methods for supplementary cementitious materials», *Mater. Struct.*, pp. 1-12, oct. 2014.
- [94] K. S. Al-Jabri, A. H. Al-Saidy, y R. Taha, «Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete», *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, n.º 2, pp. 933-938, feb. 2011.
- [95] H. Yang, K. Fang, y S. Tu, «Copper slag with high MgO as pozzolanic material: soundness, pozzolanic activity and microstructure development», *J. Wuhan Univ. Technol.*, n.º 17, pp. 94-98, 2010.
- [96] J. Kierczak, A. Potysz, A. Pietranik, R. Tyszka, M. Modelska, C. Néel, V. Ettler, y M. Mihaljevič, «Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland)», *J. Geochemical Explor.*, vol. 124, pp. 183-194, ene. 2013.
- [97] M. Gener Rizo y J. Alonso Lavernia, «Influencia de la composición mineralógica de puzolanas naturales en las propiedades de los cementos con adiciones», *Mater. Construcción*, vol. 52, n.º 267, pp. 73-77, 2002.
- [98] B. Kondraivendhan, B. S. Divsholi, y S. Teng, «Estimation of Strength, Permeability and Hydraulic Diffusivity of Pozzolana Blended Concrete Through Pore Size Distribution», *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 11, n.º 9, pp. 230-237, sep. 2013.
- [99] C. Castellano, V. L. Bonavetti, y E. F. Irassar, «Influencia de la finura de la escoria y la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cementos mezcla», *Rev. la Construcción*, vol. 8, n.º 2, pp. 120-128, 2009.
- [100] J. Brito y N. Saikia, «Use of Industrial Waste as Aggregate: Properties of Concrete», Springer London, 2013, pp. 115-228.
- [101] C.-Q. Lye, S.-K. Koh, R. Mangabhai, y R. K. Dhir, «Use of copper slag and washed copper slag as sand in concrete: a state-of-the-art review», *Mag.*

- Concr. Res., vol. 67, n.º 12, pp. 665-679, 2015.
- [102] V. M. Malhotra y P. K. Mehta, *Pozzolanic and cementitious materials. Vol I.* Ottawa, Canadá: Gordon and Breach, 1996.
- [103] Micromeritics, «AutoPore IV». [En línea]. Disponible en: <http://www.micromeritics.com/product-showcase/AutoPore-IV/AutoPore-IV-Spanish-Translation.aspx>. [Accedido: 20-ene-2016].
- [104] S. Orizola, «Uso de escoria de cobre en cementos», Tesis Profesional, Universidad de Chile, Santiago de Chile, Santiago de Chile, 2006.
- [105] Y. Suda, T. Saeki, y T. Saito, «Relation between Chemical Composition and Physical Properties of C-S-H Generated from Cementitious Materials», *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 13, n.º 5, pp. 275-290, may 2015.
- [106] L. Keite, G. Lukey, y S. J. Van Deventer, «1st International Conference on Engineering for Waste Treatment», en *The effect of coal ash glass chemistry on the tailored design of waste-based geopolymeric products*, 2005, p. 8.
- [107] V. Daux, C. Guy, T. Advocat, J.-L. Crovisier, y P. Stille, «Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium», *Chem. Geol.*, vol. 142, n.º 1-2, pp. 109-126, oct. 1997.
- [108] J. L. Provis, «Modeling the formation of geopolymers», Tesis Doctoral, University of Melbourne, Melbourne, Australia, 2006.
- [109] N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, y S. Rossignol, «The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin», *Ceram. - Silikaty*, vol. 58, n.º 1, pp. 1-11, 2014.
- [110] N. Jordan, N. Marmier, C. Lomenech, E. Giffaut, y J.-J. Ehrhardt, «Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: experiments and modelling.», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 312, n.º 2, pp. 224-9, ago. 2007.
- [111] S. C. Choi y W. K. Lee, «Effect of Fe₂O₃ on the Physical Property of Geopolymer Paste», *Adv. Mater. Res.*, vol. 586, pp. 126-129, 2012.
- [112] H. M. Khater, «Effect of Calcium on Geopolymerization of Aluminosilicate Wastes», *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 24, n.º 1, pp. 92-101, ene. 2012.
- [113] S. C. Choi y W. K. Lee, «Effect of CaO and Fe₂O₃ on the Geopolymer Made from Mine Tailing and Melting Slag», *J. Korea Soc. Waste Manag.*, vol. 30, n.º 6, pp. 572-577, 2013.

- [114] R. Tixier, R. Devaguptapu, y B. Mobasher, «The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures», *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, n.º 10, pp. 1569-1580, oct. 1997.
- [115] R. I. Iacobescu, L. Machiels, Y. Pontikes, P. T. Jones, y B. Blanpain, «Slag Valorisation Symposium. The transition to sustainable materials management», en *Hydraulic reactivity of quenched Fe, Si-rich slags in the presence of Ca(OH)₂*, 2013, pp. 315-318.
- [116] B. Mobasher, R. Devaguptapu, y A. M. Ariño, «Proceedings, ASCE, Materials Engineering Conference, Materials for the New Millenium», en *Effect of copper slag on the hydratation of blended cementitious mixtures*, 1996, pp. 1677-1686.
- [117] R. Tixier, «Microestructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials», Tesis Doctoral, Arizona State University, Phoenix, 2000.
- [118] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, y A. Fernández-Jiménez, «A review on alkaline activation: new analytical perspectives», *Mater. Construcción*, vol. 64, n.º 315, 2014.
- [119] V. Castaldelli, J. Akasaki, J. Melges, M. Tashima, L. Soriano, M. Borrachero, J. Monzó, y J. Payá, «Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials», *Materials (Basel)*, vol. 6, n.º 8, pp. 3108-3127, jul. 2013.
- [120] A. M. Kalinkin, S. Kumar, B. I. Gurevich, T. C. Alex, E. V. Kalinkina, V. V. Tyukavkina, V. T. Kalinnikov, y R. Kumar, «Geopolymerization behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere», *Int. J. Miner. Process.*, vol. 112-113, n.º 0, pp. 101-106, sep. 2012.
- [121] *UNE-EN 197-1. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. 2011.
- [122] *UNE-EN 196-1. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*. 2005.
- [123] *UNE 80103. Test methods of cements. Physical analysis. Actual density determination*. 2013.
- [124] F. Triviño Vazquez, «Bases para la interpretación de los resultados de la pérdida al fuego, SO₃ y residuo insoluble», *Mater. Construcción*, vol. 35, n.º 198, p. 3, 1985.

- [125] *UNE-EN 196-2. Method of testing cement-Part 1: Determination of strength.* 2014.
- [126] PerkinElmer, *Thermogravimetric Analysis (TGA). A Beginner's Guide.* 2010.
- [127] P. Lorca, «Efecto de la adición de hidróxido cálcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por ceniza volante», Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, Valencia, España, 2014.
- [128] M. Tashima, L. Soriano, J. Monzó, M. Borrachero, J. Akasaki, y J. Payá, «New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime: pozzolan suspensions», *Mater. Construcción; Vol 64, No 316*, vol. 64, n.º 316, pp. 1-12, 2014.
- [129] *UNE-EN 1015-3. Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flowtable).* 2000.
- [130] *UNE-EN 83485:1996 EX. Adiciones al hormigón. Escorias granuladas molidas de alto horno. Determinación del índice de actividad resistente.* 1996.
- [131] *UNE-EN 12457-1. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 1: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 2 l/kg para materiales con un alto contenido en S.* 2003.
- [132] *NEN 7371. Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten - Vaste grond- en steenachtige materialen.* Nederlands, 2004.
- [133] SAG-Chile, «Criterios de calidad de suelos y aguas de riego». [En línea]. Disponible en: http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/documentos/medio_ambiente/criterios_calidad_suelos_aguas_agricolas/inicio.htm. [Accedido: 25-ene-2016].
- [134] SEMARNAT Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales-México, «Metales Pesados». [En línea]. Disponible en: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>. [Accedido: 25-ene-2016].
- [135] «Consenso Científico sobre Cadmium». [En línea]. Disponible en: <http://www.greenfacts.org/es/cadmium/index.htm>. [Accedido: 25-ene-2016].
- [136] «Consenso Científico sobre el Arsénico». [En línea]. Disponible en:

- <http://www.greenfacts.org/es/arsenico/index.htm>. [Accedido: 25-ene-2016].
- [137] UNE-EN 14175-2. *Vitrinas de gases. Parte 2: Requisitos de seguridad y de funcionamiento*. 2003.
- [138] UNE-EN 196-5. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos*. 2011.
- [139] A. Fernández-Jiménez, «Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso», Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2000.
- [140] K. Komnitsas, D. Zaharaki, y G. Bartzas, «Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilization in ferronickel slag geopolymers», *Geopolymers a new smart W. a Sustain. Dev.*, vol. 73, n.º 0, pp. 103-109, mar. 2013.
- [141] S. K. Nath y S. Kumar, «Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer. 25th Anniversary Session for ACI 228 – Building on the Past for the Future of NDT of Concrete.», *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, n.º 0, pp. 924-930, ene. 2013.
- [142] S. Velázquez, «Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas», Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, Valencia, España, 2002.
- [143] A. R. Sakulich, E. Anderson, C. Schauer, y M. W. Barsoum, «Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete», *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n.º 8, pp. 2951-2957, ago. 2009.
- [144] I. Mihailova y D. Mehandjiev, «Characterization of fayalite from copper slag», *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 45, n.º 3, pp. 317-326, 2010.
- [145] M. Darder, Y. Gonzalez-Alfaro, P. Aranda, y E. Ruiz-Hitzky, «Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 67, pp. 35415-35421, 2014.
- [146] V. . Marghussian y A. Maghsoodipoor, «Fabrication of unglazed floor tiles containing Iranian copper slags», *Ceram. Int.*, vol. 25, n.º 7, pp. 617-622, sep. 1999.

- [147] D. Rabadjieva, S. Gyurov, D. Kovacheva, Y. Kostova, V. Petkova, Nadya, y Petrova, «Copper slag oxidation under isothermal and non-isothermal conditions», *J. Int. Sci. Publ.*, vol. 9, pp. 358-367, 2015.
- [148] A. Allahverdi, B. Shaverdi, y E. Najafi Kani, «Influence of sodium oxide on properties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag», *Int. J. Civ. Eng.*, vol. 8, n.º 4, pp. 304-314, 2010.
- [149] J. C. B. Moraes, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, J. Monzó, M. V. Borrachero, L. Soriano, J. Payá, y M. M. Tashima, «Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars», *Constr. Build. Mater.*, vol. 94, pp. 670-677, sep. 2015.
- [150] M. Horgnies, J. J. Chen, y C. Bouillon, «Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials», en *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 2013, vol. 77, pp. 251-262.
- [151] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, y X. Cong, «Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n.º 3, pp. 742-748, 1999.
- [152] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco, y A. Palomo, «FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H», *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 45, n.º 1, pp. 63-72, 2007.
- [153] R. Campos, I. Barrios, y A. M. González, «Caracterización Petrofísica de las Formaciones Geológicas de la Antiforma de Arroyal (Aguilar de Campoo - Palencia) como Posibles Rocas Almacén y Sello en la Planta de Desarrollo Tecnológico de Almacenamiento Geológico de CO₂ (Hontomín - Burgos)», 2011.
- [154] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, y J. Rodríguez, «A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n.º 12, pp. 2043-2056, oct. 2011.
- [155] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, y E. Peris-Mora, «Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions: Strength development of cement-fly ash mortars», *Waste Manag.*, vol. 16, n.º 1-3, pp. 119-124, ene. 1996.
- [156] *UNE-EN 450-1. Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria*. 2013, p. 34.

- [157] E. Barrie, V. Cappuyns, E. Vassilieva, R. Adriaens, S. Hollanders, D. Garcés, C. Paredes, Y. Pontikes, J. Elsen, y L. Machiels, «Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador», *Appl. Clay Sci.*, vol. 109-110, pp. 95-106, jun. 2015.
- [158] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, y J. de Pablo, «Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals.», *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n.º 1-3, pp. 789-94, mar. 2010.

Micrografía de la portada: Activación alcalina de EC-PQ (28 días a 20°C, 9000x)

La presente Tesis Doctoral fue escrita utilizando la suite LibreOffice Versión 5.0.5.2.