

## Resistencia al ataque ácido en pastas de activación alcalina basadas en escoria de alto horno

Marcillo <sup>1</sup>, A., Mellado <sup>1</sup>, A., Borrachero <sup>1</sup>, M.V., Monzó <sup>1</sup>, J., Soriano <sup>1</sup>, L., Payá <sup>1\*</sup>, J.

\*Autor de Contacto: [jjpaya@cst.upv.es](mailto:jjpaya@cst.upv.es)

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA), Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València, València, España.

### RESUMEN

El objetivo es la cuantificación de la durabilidad en medio ácido de cemento obtenido por la activación de la escoria de alto horno por medio de hidróxido sódico o de hidróxido potásico. El trabajo se centró en el análisis de pastas y se comparó con una pasta de cemento Portland. Para ello, se ha usado las técnicas de la medida de la capacidad de neutralización ácida sobre pasta pulverizada y la medida de la masa residual de probetas sumergidas en medios de concentración conocida de ácido nítrico. La conclusión más relevante es que las pastas de activación alcalina tienen una mayor durabilidad que las pastas de cemento Portland: los geles C-A-S-H son más resistentes al ácido que los geles C-S-H.

**Palabras clave:** Activación alcalina; escoria de alto horno; ataque ácido; durabilidad; estabilidad de geles cementantes.

## ABSTRACT

The objective is the quantification of the durability in an acid medium of the cement obtained by the activation of blast furnace slag by means of sodium hydroxide or potassium hydroxide. The work focused on the analysis of pastes and the behaviour was compared to the Portland cement paste. For this, the techniques of measuring the acid neutralization capacity on pulverized paste and the measurement of the residual mass of paste specimens immersed in acid nitric media of a given concentration have been used. The most relevant conclusion is that alkali activated pastes have a greater durability than Portland cement pastes: C-A-S-H gels are more acid resistant than C-S-H gels.

**Keywords:** Alkaline activation; blast furnace slag; acid attack; durability; stability of cementitious gels.

## RESUMO

O objetivo é a quantificação da durabilidade em meio ácido do cimento obtido pela ativação da escória de alto-forno por meio de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. O trabalho centrou-se na análise de pastas e foi comparado com uma pasta de cimento Portland. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de medição da capacidade de neutralização de ácido em pasta pulverizada e medição da massa residual de amostras de pastas imersas em um meio com concentração conhecida de ácido nítrico. A conclusão mais relevante é que as pastas de ativação alcalina têm uma durabilidade melhor do que as pastas de cimento Portland: os géis C-A-S-H são mais resistentes aos ácidos do que os géis C-S-H.

**Palavras-chave:** Ativação alcalina; escória de alto-forno; ataque ácido; durabilidade; estabilidade de géis cimentícios.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los cementos de activación alcalina (AAC, Alkali Activated Cement) son una alternativa interesante a los cementos tradicionales basados en clinker de cemento Portland (OPC, Ordinary Portland Cement), puesto que presentan algunas ventajas tanto tecnológicas (buena resistencia mecánica, resistencia a medios ácidos y, en ocasiones, altas temperatura) como medioambientales (menor huella de carbono, posibilidad de uso de subproductos y residuos industriales, agrícolas y urbanos).

La escoria de alto horno (BFS, Blast Furnace Slag) se ha mostrado como un precursor con excelentes prestaciones en los cementos de activación alcalina, puesto que requiere de unas condiciones suaves de curado (fragua y endurece a temperatura ambiente) y se activa con concentraciones relativamente bajas de activador (hidróxido sódico, carbonato sódico y silicato sódico, así como también con las correspondientes sales potásicas).

Entre otras características, se espera que los nuevos ACC tengan buena durabilidad y resistencia en ambientes agresivos. Concretamente, los ambientes ácidos (entornos industriales, colectores de aguas residuales, empresas de gestión de determinados tipos de fertilizantes), son entornos que ponen en tela de juicio la durabilidad de los sistemas basados en OPC (Zivica & Bajza, 2002). La presencia de una gran cantidad de sales cálcicas (fundamentalmente portlandita y silicatos cálcicos hidratados C-S-H), como productos de la hidratación del OPC, hace que este conglomerante sea muy sensible al ataque ácido (ácidos nítrico, clorhídrico, sulfúrico, entre otros) (Zivica & Bajza, 2001). El ataque ácido supone una decalcificación del C-S-H (Duchesne & Bertron, 2013) que hace que disminuya la resistencia mecánica. En el caso de la activación alcalina de BFS, también los hidratos son ricos en calcio, con una composición basada en gel de silico-aluminato cálcico hidratado (C-A-S-H): la presencia de alúmina reactiva en BFS hace que los geles cementantes obtenidos, de estructura similar a C-S-H, contengan una menor proporción de calcio y una cierta proporción de álcalis (sodio/potasio) (Aiken et al. 2021). La naturaleza de estos geles, de tipo sódico-cálcico o potásico-cálcico (C(N)-A-S-H y C(K)-A-S-H), hace que sean más resistentes al ataque ácido. En principio, la porosidad de estos sistemas es menor que en los basados en OPC, lo que constituye un factor determinante para el ingreso de agentes agresivos desde el exterior (Bernal & Provis, 2014). Se ha reportado que los sistemas de BFS activados con mezcla de silicato y de hidróxido sódicos son más estables que los sistemas de OPC frente al ataque de ácido acético a pH=4 (Bakharev et al. 2003): en este caso los autores proponen que la mayor vulnerabilidad de los C-S-H procedentes de la hidratación del OPC es atribuible a la mayor proporción molar Ca/Si (alrededor de 1.7) en estos geles cementantes; por otra parte, los geles generados en la activación de BFS presentan menor proporción Ca/Si (alrededor de 1.0) lo que hace que sean más estables frente a la descalcificación. La resistencia al ácido de sistemas BFS activados con hidróxido sódico y de hidróxido potásico se ha evaluado frente al ataque de ácido clorhídrico, ácido acético y cloruro amónico (Pereira et al. 2015): en estos casos se ha observado una menor pérdida de masa de los morteros frente al sistema OPC.

El objetivo de esta investigación es analizar y cuantificar el comportamiento de cementos de activación alcalina basados en BFS y activados con hidróxido sódico (NaOH) y con hidróxido potásico (KOH). Se compara dicho comportamiento con el sistema basado en OPC. El análisis comparativo se realiza a través de (Pérez, 2015): a) la determinación de la capacidad de neutralización ácida (ANC, acid neutralization capacity) determinada a pH 7, 4 y 2; b) la evaluación de la masa residual de especímenes de cemento Portland y de escorias activadas alcalinamente a pH 2 y a pH 0, usando ácido nítrico como agente agresivo.

## 2. PROCEDIMIENTO

### 2.1. Materiales utilizados

El cemento Portland comercial (OPC), procedente de Cementval (Puerto de Sagunto, España), es del tipo CEM I-52.5R según la clasificación de la UNE EN 197-1. La escoria (BFS) también fue suministrada por la misma empresa. La composición química del OPC y la BFS se muestra en la Tabla 1. La diferencia en el contenido en CaO entre ambos conglomerantes es notable, siendo mucho mayor para el OPC (63.98%) que para la BFS (40.15%). Los hidróxidos utilizados, en formato de pellets, fueron suministrados por PANREAC QUÍMICA SLU (Castellar del Vallès, Barcelona). La pureza del hidróxido potásico (KOH) era del 85% y la del hidróxido sódico (NaOH) era del 98%. El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) fue suministrado por la misma empresa, con una pureza del 69% y una densidad de  $1.441\text{g/cm}^3$ . Las disoluciones preparadas a partir del ácido nítrico comercial se normalizaron mediante valoración con carbonato de sodio e indicador naranja de metilo.

Tabla 1. Composición química del cemento CEM I-52.5R (OPC) y la escoria (BFS).

Óxido	OPC	BFS
CaO	63.98	40.15
SiO <sub>2</sub>	18.54	30.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.74	10.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.78	1.29
K <sub>2</sub> O	1.11	0.57
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.87
SO <sub>3</sub>	4.41	1.93
MgO	2.14	7.43
Otros	0.96	1.15
Pérdida al fuego	1.95	5.53

## 2.2. Equipamiento

En los ensayos de ANC se utilizó un electrodo de pH de Crison Instruments (Modelo 52 04) y un dosificador automático de Metrohm (modelo Dosimat Plus 805) acoplado a un transmisor DO9765T, de Delta-Ohm, con el que se controlaba la adición de ácido. La preparación de pastas se llevó a cabo con una amasadora planetaria Ibertest. Se usaron dos tipos de moldes para la preparación de especímenes de pasta (Figura 1). La resistencia a compresión de las probetas de (1x1x6) cm se midió con una prensa universal INSTRON modelo 3382. Para moler las pastas curadas se usó un micromolino Pulverisette 0 de Fritsch.



Figura 1. Moldes para la preparación de especímenes de pasta: izquierda, probetas prismáticas de (1x1x6) cm; derecha, probetas cúbicas de 4 cm de lado.

### 2.3. Procedimientos.

#### 2.3.1. Preparación de disoluciones activadoras y disoluciones agresivas.

Se pesó la cantidad correspondiente de pellets de KOH o de NaOH para preparar disoluciones 4 M de estos dos hidróxidos. Las disoluciones se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. La disolución de HNO<sub>3</sub> para la realización de los diferentes ensayos de ataque ácido se preparó con una concentración 1M.

#### 2.3.2. Preparación de especímenes.

La pasta OPC se elaboró mezclando agua y OPC (con una relación en masa agua/cemento de 0.4); las pastas de activación alcalina se realizaron mezclando BFS y la disolución 4M, manteniendo una relación en masa líquido/BFS de 0.4. En ambos casos se amasó la mezcla a velocidad lenta (velocidad de rotación de la pala: 140±5 rpm; velocidad de traslación planetaria de la pala: 62±5 rpm) durante 60 segundos. La pasta de OPC se vertió en los moldes, se vibraron y se guardaron en una cámara húmeda (23°C) durante 24 horas. Posteriormente, se desmoldearon y las probetas se guardaron bajo agua con cal hidratada durante 35 días a 23°C. Para las pastas de activación, los moldes se envolvieron con film plástico y se curaron a 65°C durante 24 horas; tras el desmoldeo, las probetas se envolvieron en film plástico y se mantuvieron a 65°C durante 6 días. El uso de este proceso acelerado de curado pretendía acortar los tiempos y disponer de probetas con una resistencia mecánica adecuada en un período más reducido. Al finalizar este período, se mantuvieron dentro del film a una temperatura de 23°C hasta completar los 35 días de curado. Las pastas de cemento Portland se identifican como OPC, las pastas con escoria se identifican como BFS-N y BFS-K, donde la primera es la preparada con NaOH como activador y la segunda con KOH.

#### 2.3.3. Ensayo mecánico a compresión.

Los prismas de (1x1x6) cm de 35 días de edad, se ensayaron a compresión colocándolos entre dos platos metálicos y ejerciendo la carga sobre las caras laterales opuestas con una velocidad de la cruceta de 1mm/min.

#### 2.3.4. Determinación de la ANC

En la Figura 2 se muestra el montaje para la realización de este ensayo. La capacidad de neutralización ácida (ANC) se determinó sobre muestras secas a 65°C, molidas, y tamizadas por 125µm, de cada una de las pastas preparadas (de 35 días de edad). La ANC se determinó para pH 7, 4 y 2, usando el método continuo o evaluación conjunta, que supone trabajar con una sola muestra en la determinación de los tres valores de ANC (ANC<sub>7</sub>, ANC<sub>4</sub> y ANC<sub>2</sub>) (Pérez, 2015) y siguiendo las directrices marcadas por la norma EA NEN 7371:2004 (EA NEN 7371:2004, 2005). El ensayo se realizó por triplicado para cada pasta estudiada. En este ensayo, 1g de muestra se suspende en 50 mL de agua desionizada mediante agitación magnética. Se programa el dosificador y se establece en el transmisor un margen de pH entre 7.10 y 6.90. Al iniciar el proceso, el pH de la suspensión es superior a 7.10 por lo que se inicia la adición del ácido nítrico desde el dosificador; cuando el pH disminuye por debajo de 6.90, se detiene la adición; y se vuelve a repetir la adición cuando el pH supera el valor de 7.10, y así sucesivamente. Se finaliza la primera etapa cuando no se produce ninguna adición de ácido durante 15 minutos. El proceso continúa reprogramando el transmisor a pH 4, con márgenes entre 4.10 y 3.90; y por último, el ensayo finaliza con la etapa a pH 2, con márgenes entre 2.10 y 1.90. Al finalizar cada parte, se obtiene el valor de ácido

consumido para la neutralización al pH seleccionado, lo que nos permite calcular los valores de ANC en cada uno de ellos. El ANC se calcula con la siguiente ecuación (1):

$$\text{ANC} = \frac{V * C * f}{m} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de ácido consumido en la neutralización (mL), C es la concentración del ácido (en este caso 1M) y f es el factor de concentración del ácido (obtenido a partir de la valoración del ácido con carbonato sódico); m es la masa de la muestra (g). Las unidades de ANC son mmolH<sup>+</sup>/g. Es importante destacar que el valor de V para pH 4 es la suma de los consumos de ácido para pH 7 y pH 4, mientras que para pH 2 es la suma de los tres volúmenes de ácido consumido.

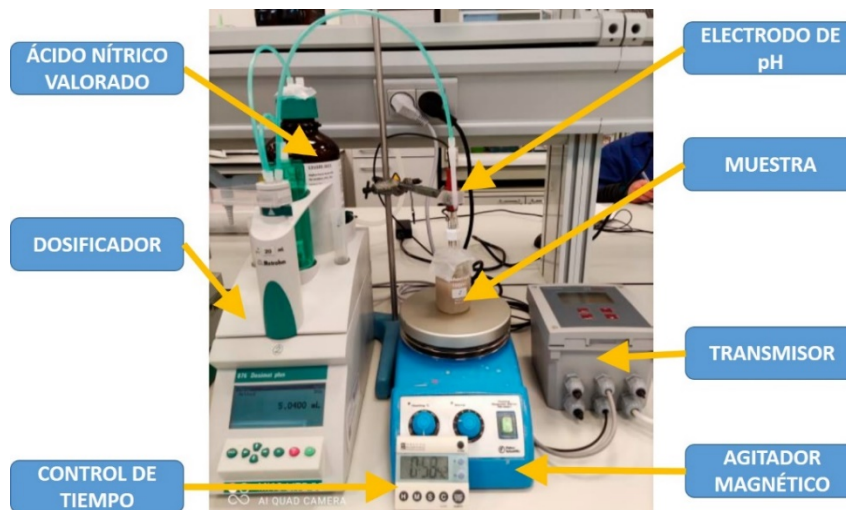


Figura 2. Montaje para la determinación de ANC.

### 2.3.5. Evolución de la masa en probetas prismáticas.

Se procedió a la realización del ensayo según Pérez et al (2015). Se dispusieron 200 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 500 mL, con agitación magnética continua. Se introdujo una probeta de (1x1x6) cm dentro de una pequeña cesta perforada de plástico (Figura 3) y se esperó a que el pH del líquido permaneciera constante por 5 minutos. Se programó el dosificador y el transmisor para que el pH se mantuviera a 2, de manera que cuando se superaba el valor de 2.10 se activaba el vertido de ácido, mientras que cuando era inferior a 1.90 cesaba la adición. Cada cierto tiempo, se anotaba la cantidad de ácido consumido y se extraía la probeta para pesarla, tras lo cual se sumergía de nuevo en la disolución de ácido, continuando el ensayo. La duración total del ensayo fue de 120 horas.

### 2.3.6. Evolución de la masa en probetas cúbicas.

En esta experiencia se usó la misma concentración inicial de ácido que en el caso anterior. Se colocaron 3 probetas cúbicas en un recipiente con 1 L de ácido nítrico 1M y se monitorizó el pH, de manera que cuando se superaba el valor de 2.5, la disolución se renovaba. Cada cierto tiempo, se extraían las probetas y se procedía a determinar su masa. El ensayo se prolongó hasta un máximo de 60 días o hasta que los especímenes presentaban una masa remanente cercana al 50% de su masa inicial.

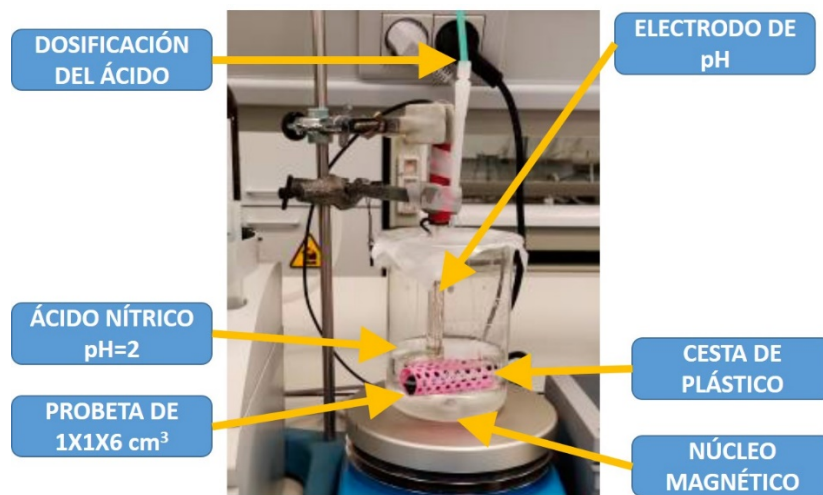


Figura 3. Detalle del ensayo de pérdida de masa en probetas prismáticas

### 3. RESULTADOS

En los siguientes sub-apartados se describen los valores obtenidos en cada uno de los ensayos, así como los comentarios de los aspectos más relevantes.

#### 3.1. Resistencia a compresión.

Se determinó la resistencia mecánica a compresión usando 6 probetas prismáticas de (1x1x6) cm para las pastas OPC, BFS-N y BFS-K. En la Tabla 2 se resumen los valores y las desviaciones estándar para las probetas curadas durante 35 días. El valor de la pasta OPC es muy superior, dado que se trata de un CEM I-52.5R; los valores para las escorias activadas son significativamente inferiores debido a que solamente se ha usado hidróxido como activador y con una concentración relativamente baja de 4M. El objeto de esta dosificación fue reducir la huella de carbono para estos cementos de activación alcalina por lo que se optó por el empleo de únicamente hidróxidos alcalinos sin presencia de silicatos que hubieran dado mayor resistencia mecánica (Font et al., 2020).

Tabla 2. Resistencias mecánicas a compresión de probetas de pasta curadas 35 días.

Pasta	Resistencia a compresión (MPa)	Desviación estándar (MPa)
OPC	64.51	4.48
BFS-N	22.20	2.21
BFS-K	20.88	0.79

#### 3.2. Capacidad de neutralización ácida (ANC).

Cuando una muestra pulverizada de pasta hidratada se suspende en agua desionizada, se produce una ligera lixiviación de las fracciones más solubles de dicha pasta. En el cemento, lo más habitual es que se disuelva algo de portlandita así como los álcalis presentes; en el caso de la escoria activada con hidróxidos, lo más probable es que se lixivie el exceso de álcali usado como activador. En el presente caso, el pH que se alcanza en la suspensión antes de iniciar el ensayo de adición de ácido fue de: 12.47 para OPC, 11.97 para BFS-N y 12.05 para BFS-K.

En la figura 4 se presenta el consumo de ácido para la muestra de OPC (una de las tres muestras analizadas). Se observa el aumento gradual del ácido consumido (expresado en  $\text{mmolH}^+/\text{g}$ ) hasta que se estabiliza de forma asintótica para cada uno de los tres valores de pH establecidos (7, 4 y 2). Se puede observar que la mayor parte del ácido consumido se produce para el pH 7, lo cual significa que para ese valor se produce la neutralización de la portlandita y de una parte importante de los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H).

En la Figura 5 se muestran las curvas correspondientes a las muestras BFS-N y BFS-K. Se puede observar que el consumo de ácido es significativamente menor para pH 7, lo cual está de acuerdo en que los geles cementantes tipo C-A-S-H producidos en la activación de la escoria son menos reactivos frente al ataque ácido a este pH (Bascarevic, 2015). Además, se observa que la estabilización se produce a tiempos más largos (unos 150 minutos frente a los 100 minutos de OPC), lo que sugiere una mayor estabilidad de los geles C-A-S-H frente a los geles C-S-H. A pH 4 el ácido consumido para BFS-N y BFS-K sigue siendo significativamente menor que para OPC, y el tiempo de ataque para esta etapa es de unos 150 minutos (frente a los 50 minutos de OPC). Finalmente, a pH 2 los geles cementantes de la escoria activada son muy inestables y el consumo de ácido es muy grande, llegando a valores similares a los que presenta OPC. En la Tabla 3 se listan los valores de ANC para cada muestra y cada pH.

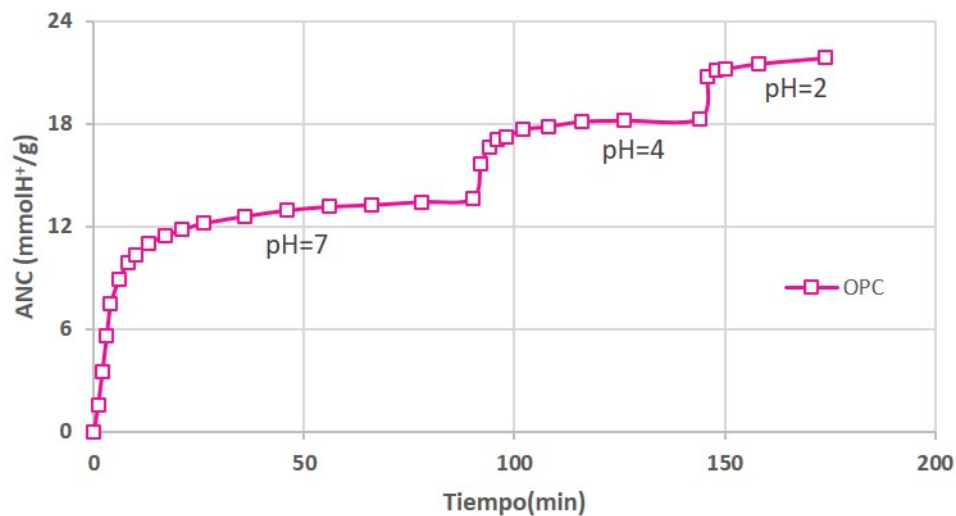


Figura 4. Curva de valores  $\text{mmolH}^+/\text{g}$  vs tiempo (minutos) para la determinación de los valores de ANC en una muestra de pasta OPC.

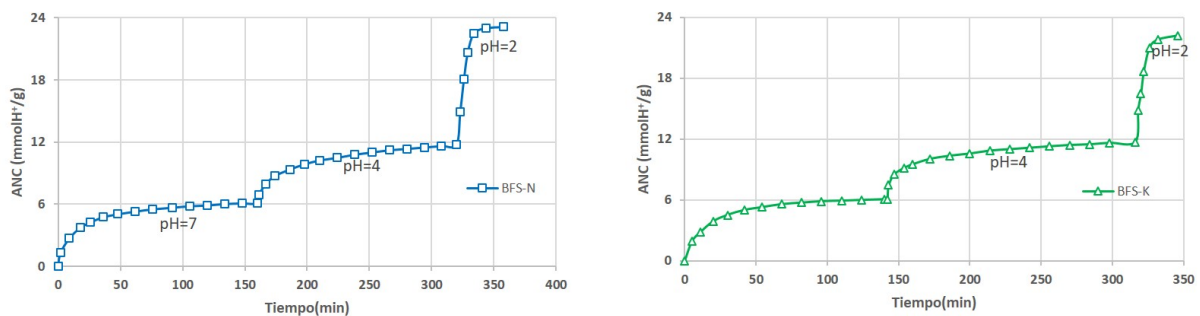


Figura 5. Curvas de valores  $\text{mmolH}^+/\text{g}$  vs tiempo (minutos) para la determinación de los valores de ANC en una muestra de pasta BFS-N (izquierda) y BFS-K (derecha).



Tabla 3. Valores de ANC para las pastas ensayadas y tiempo al que se alcanza el final de la neutralización a cada valor de pH.

Pasta	ANC <sub>7</sub>	ANC <sub>4</sub>	ANC <sub>2</sub>
OPC	13.59 ± 0.39	18.63 ± 0.36	22.03 ± 0.49
BFS-N	6.09 ± 0.06	11.78 ± 0.15	23.40 ± 0.33
BFS-K	6-35 ± 0.27	12.05 ± 0.36	22.73 ± 0.48

### 3.3. Masa residual en probetas prismáticas.

El ensayo se llevó a cabo sumergiendo las probetas en agua y añadiendo ácido nítrico 1M para mantener el pH a un valor de 2.00±0.10. La masa de la probeta y el volumen de ácido consumido se monitorizó durante 120 horas. En la Figura 6 se presentan los datos para la pasta OPC. Se observa un descenso gradual de la masa como consecuencia de la disolución de los hidratos del OPC, hasta llegar al 81.61% de la masa inicial. El consumo de ácido crece de forma continua, hasta los 75.67 mL. En la Figura 7 se muestran las curvas correspondientes a las muestras BFS-N y BFS-K.

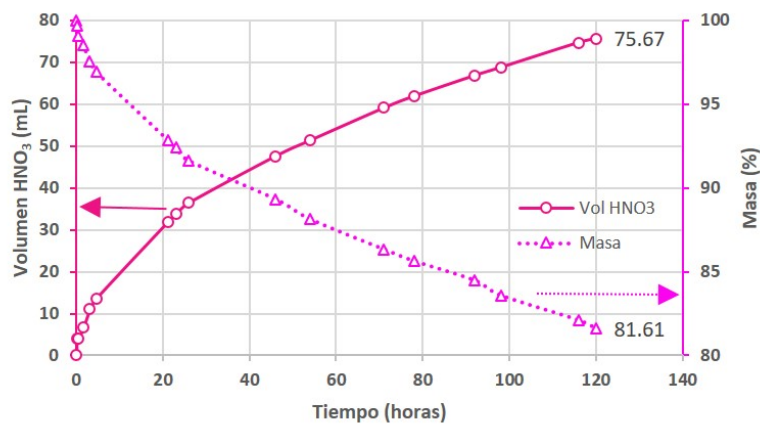


Figura 6. Masa residual (en porcentaje) y ácido nítrico 1M consumido (en mL) en función del tiempo para probetas prismáticas de OPC a pH 2.

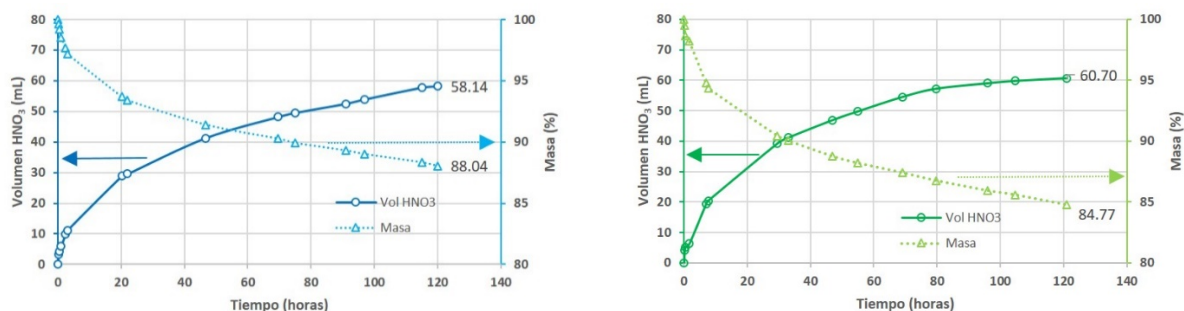


Figura 7. Masa residual (en porcentaje) y ácido nítrico 1M consumido (en mL) en función del tiempo para probetas prismáticas de BFS-N (izquierda) y BFS-K (derecha).

En la Tabla 4 se resumen los valores de masa residual y volumen de ácido consumido a las 48 horas y a las 120 horas. Se puede observar, en todos los casos, que la disolución de las matrices cementantes es muy rápida en las primeras horas, observándose pérdidas de masa cercanas al 5 % (masa remanente del 95%). A pesar de que las pastas de activación alcalina son menos resistentes desde el punto de vista mecánico, se puede ver claramente que el ataque ácido es similar o inferior al encontrado para la pasta de OPC. Ello significa que el comportamiento es bueno y que se podría mejorar de forma sustancial con el incremento de la resistencia mecánica (bien vía reducción de la relación líquido/sólido o bien cambiando la naturaleza del activador, por adición de carbonatos o de silicatos alcalinos). Tanto a las 48 como a las 120 horas, la masa residual de las pastas activadas alcalinamente es superior y el consumo de ácido inferior con respecto a la pasta OPC. Una observación bajo lupa de las superficies atacadas de las probetas mostró el elevado deterioro de la pasta cementante en todos los casos (Figura 8).

Tabla 4. Valores de masa remanente y ácido consumido para las probetas prismáticas atacadas con ácido nítrico a pH=2.

Pasta	48 horas		120 horas	
	Masa remanente (%)	Volumen HNO <sub>3</sub> 1M (mL)	Masa remanente (%)	Volumen HNO <sub>3</sub> 1M (mL)
OPC	89.33	47.57	81.61	75.67
BFS-N	91.41	41.22	85.07	67.51
BFS-K	88.76	46.92	84.77	60.70

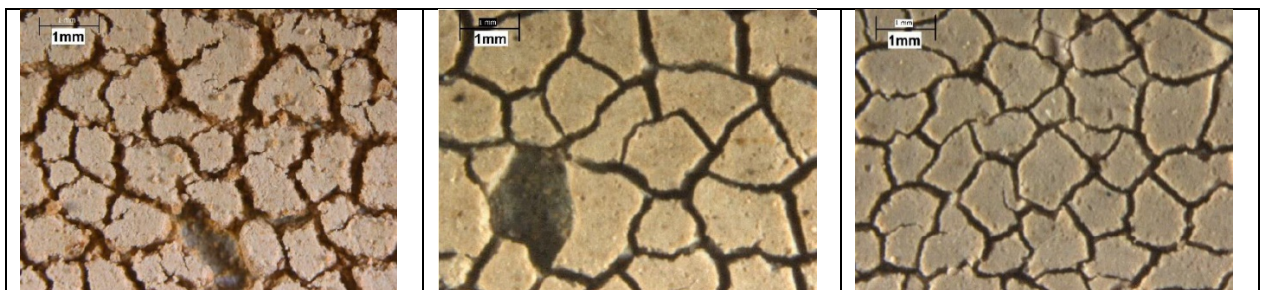


Figura 8. Imágenes de la superficie atacada de las probetas prismáticas: OPC (izquierda), BFS-N (centro) y BFS-K (derecha).

### 3.4. Masa residual en probetas cúbicas.

En este ensayo se incrementó la agresividad del medio ácido, sumergiendo directamente las probetas cúbicas de 4 cm de lado en HNO<sub>3</sub> 1M (lo que supone un pH cercano a 0). Se monitorizó la masa residual a ciertas edades hasta los 60 días y se midió el pH de la disolución; cuando el pH superaba el valor de 2.5, la disolución se reemplazaba por una nueva. En la Figura 9 se muestra la evolución de estos dos parámetros para la pasta OPC. Se puede observar que antes de los 35 días, la masa de la probeta registró un valor cercano al 50% de la masa inicial, lo que se consideró un daño muy extenso y dio lugar a la finalización del ensayo. Las pérdidas de masa más importantes se daban inmediatamente después de cambiar la disolución de ácido nítrico. La segunda sustitución de ácido se produjo a los 11 días y la tercera a los 27 días.

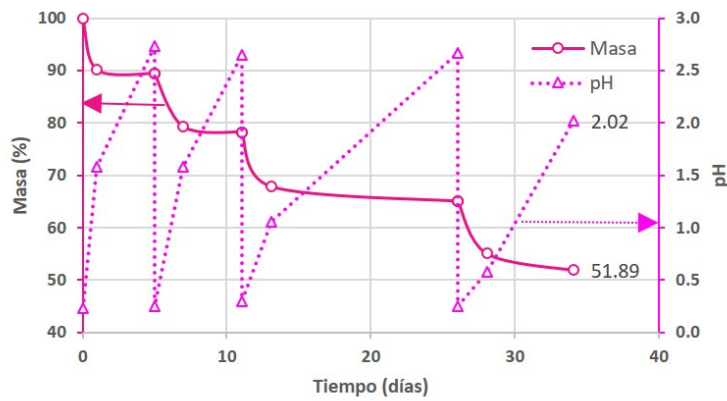


Figura 9. Variación de la masa residual (en porcentaje) y pH de la disolución agresiva en función del tiempo de inmersión de la probeta cúbica de OPC en ácido nítrico 1M.

En la Figura 10 se representan los datos para las pastas BFS-N y BFS-K. En ambos casos, las probetas alcanzaron masas residuales superiores al 60% a los 60 días de ensayo, lo que supone una mejora muy significativa con respecto a OPC. La pasta BFS-K presentó una menor resistencia que la pasta BFS-N, dado que la masa residual fue menor, y los tiempos de sustitución de la disolución agresiva fueron también menores: así, para el segundo y tercer cambio de disolución ácida, se requirieron 14 y 32 días para la escoria activada con potasio, mientras que la activada con sodio requirió el cambio de disolución a tiempos mayores, concretamente 21 y 42 días. Queda claro, por tanto, que en condiciones muy agresivas, los cementos de activación alcalina se comportan mejor que los basados en OPC, y que el hidróxido sódico genera geles cementantes más resistentes que los producidos por hidróxido potásico.

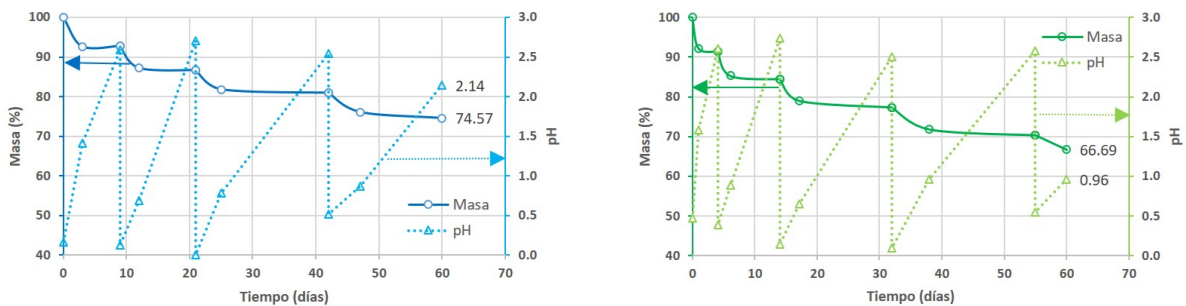


Figura 10. Variación de la masa residual (en porcentaje) y pH de la disolución agresiva en función del tiempo de inmersión de las probetas cúbicas de activación alcalina en ácido nítrico 1M; BFS-N (izquierda) y BFS-K (derecha).

En la Figura 11 se muestran fotografías del deterioro sufrido por los especímenes cúbicos al final del ensayo de inmersión en ácido nítrico 1M. Podemos destacar que la pasta de OPC ha perdido una gran cantidad de material, mientras que las de activación alcalina han sufrido menos daño.



Figura 11. Imágenes de los especímenes cúbicos al final del ensayo con  $\text{HNO}_3$  1M: OPC (izquierda), BFS-N (centro) y BFS-K (derecha).

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado el comportamiento frente al ataque ácido de pastas de activación alcalina basadas en escoria de alto horno (BFS) activada con hidróxidos sódico o potásico, y se han comparado los resultados con pasta de cemento Portland (OPC). A pesar de que la pasta OPC presentaba una resistencia mecánica muy superior a la de las escorias activadas (aproximadamente 60 MPa frente 20 MPa), la durabilidad frente al ataque ácido de las pastas de escoria es similar o incluso superior. Se ha cuantificado, a través del estudio de capacidad de neutralización ácida sobre muestras pulverizadas (ANC), que los geles C-A-S-H de las escorias son más resistentes en medio ácido, al menos en medios de pH moderado (entre 7 y 4). La velocidad de degradación de los geles C-A-S-H es menor que la de los geles C-S-H, probablemente por la menor velocidad de decalcificación de los geles. Los resultados de los ensayos de masa residual en probetas de pasta (tanto prismáticas como cúbicas) atacadas por ácido nítrico demostraron que la resistencia de la escoria activada es mayor, tanto a pH 2 como a pH 0. Las probetas de OPC tuvieron una mayor destrucción y consumieron mayor cantidad de ácido, lo que demuestra que los geles C-S-H son más sensibles a este ataque que los geles C-A-S-H.

Son necesarios un mayor número de ensayos para cuantificar el ataque ácido sobre sistemas de escoria activada que posean similar resistencia mecánica que las probetas de OPC, para poder evaluar la mejora a igualdad de prestaciones mecánicas, aunque lógicamente ello deberá suponer una modificación sustancial en la naturaleza y concentración del activador químico. Asimismo, se requiere de una profundización sobre los mecanismos de decalcificación de los diferentes tipos de geles cementantes y su influencia en el deterioro de las propiedades mecánicas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Economía y Empresa (MINECO) del Gobierno de España y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la concesión del proyecto ECOSOST RTI2018-097612-B-C21-AR. Los autores agradecen, también, a la empresa Cementval por el suministro de cemento y de escoria de alto horno.

## 6. REFERENCIAS

Aiken, T.A., Kwasny, J., Sha, W. (2021). Performance of cementless binders produced from industrial waste products in strong acid. *Cleaner Engineering and Technology* 2, 100035. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100035>

Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B. (2003). Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research* 33, 1607–1611. doi:10.1016/S0008-8846(03)00125-X

Bascarevic, Z. (2015). The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack, in: F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindapasirt(Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing, Cambridge, pp.373–396.

Bernal, S. A. and Provis, J. L. (2014). Durability of alkali-activated materials: Progress and perspectives. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(4), 997–1008. <https://doi.org/10.1111/jace.12831>

Duchesne, J., Bertron, A., 2013. Leaching of cementitious materials by pure water and strong acids. In: Alexander, M., Bertron, A., De Belie, N. (Eds.), *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*. Springer, Dordrecht, Germany, pp. 91–112.

EA NEN 7371:2004. *Leaching characteristics of granular building and waste material, The determination of the availability of inorganic components for leaching, The maximum availability leaching test*. (2005).

Font, A., Soriano, L., de Moraes Pinheiro, S. M., Tashima, M. M., Monzó, J., Borrachero, M. V., and Payá, J. (2020). Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash. *Journal of Cleaner Production*, 243(September), 11. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118568>

Mellado, A., Pérez-Ramos, M.I.; Monzó, J., Borrachero, V., Payá, J. (2017). Resistance to acid attack of alkali-activated binders: simple new techniques to measure susceptibility. *Construction and Building Materials* 150, 355-366. <https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.224>.

Pereira, A., Akasaki, J.L., Melges, J.L.P., Tashima, M.M., Soriano, L., Borrachero, M.V., Monzó, J., Payá, J. (2015). Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blastfurnace slag. *Ceramics International* 41. 13012–13024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.001>

Zivica, V., & Bajza, A. (2001). Acidic attack of cement based materials - A review. Part 1. Principle of acidic attack. *Construction and Building Materials*, 15(December), 331–340. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00012-5)

Zivica, V., & Bajza, A. (2002). Acidic attack of cement-based materials - A review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures. *Construction and Building Materials*, 16(January), 215–222. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00011-9)