

Reología y potencial zeta de pastas de cemento con lodos de embalse calcinados y escorias granuladas de horno alto

Rheology and zeta potential of cement pastes containing calcined silt and ground granulated blast-furnace slag

B. Safi^(*), A. Benmounah, M. Saidi

Recepción/Received: 22-VII-10
Aceptación/Accepted: 10-XII-10
Publicado online/Online publishing: 14-VI-11

RESUMEN

En el presente trabajo se ha analizado la posibilidad de utilizar los lodos procedentes de embalses como adición en la fabricación del hormigón autocompactante (HAC). Con la calcinación, estos materiales se vuelven más reactivos debido a la transformación en metacaolín, del caolín que forma parte de su composición. Las materias primas empleadas en esta investigación son: cemento Pórtland, lodos de embalse calcinados y escorias granuladas de horno alto. Se prepararon pastas de cemento con mezclas que contenían dos o tres de estos materiales. El porcentaje de reemplazo de los lodos calcinados osciló entre el 10 y el 20% en peso del cemento, mientras que el de la escoria fue del 30% en peso de la mezcla. Se llevaron a cabo ensayos reológicos y de potencial zeta para evaluar el comportamiento electrocinético y reológico de las distintas pastas. De acuerdo con los resultados obtenidos, una vez calcinados, los lodos de embalse son aprovechables como adición al cemento con destino a la preparación de HAC.

Palabras clave: lodos de embalse, pasta de cemento, comportamiento reológico, potencial zeta, viscosidad plástica, esfuerzo de cizalla.

SUMMARY

This study aimed to analyse the re-use of dam silt as a supplementary binder for self-compacting concrete (SCC). When burnt, silt becomes more reactive because the kaolin it contains is converted into metakaolin. Portland cement, calcined or burnt silt and ground granulated blast furnace slag were used in this research. Cement pastes were prepared with blends containing two or three of these materials. The replacement ratio for burnt silt in both cases was 10% and 20% by cement weight and the ratio for the slag was a constant 30% by weight of the blend. Rheological and zeta potential tests were conducted to evaluate paste electrokinetics and rheological behaviour. The findings showed that burnt silt is apt for use as an addition to cement for SCC manufacture.

Keywords: dam silt, cement paste, rheological behaviour, zeta potential, plastic viscosity, shear stress.

^(*) M'Hamed Bougara University (Boumerdes, Argelia).

Persona de contacto/Corresponding author: safi_b73@yahoo.fr

1. INTRODUCCIÓN

Han sido varios los modelos propuestos hasta la fecha para describir las propiedades reológicas del hormigón autocompactante (HAC); de entre ellos los más habituales para los sistemas cementantes son el modelo de Bingham y el de Herschel-Bulkley (1, 2). La fluidez se define a través de dos parámetros: la viscosidad plástica y el esfuerzo de cizalla umbral. Para poder predecir estas propiedades reológicas en el hormigón, en el laboratorio se analiza la pasta de cemento empleada para su elaboración, ya que constituye una versión simplificada de aquél. El motivo de que se analice la pasta de cemento en vez del hormigón no es otro que el ahorro de material y de mano de obra que supone. Se ha demostrado que puede relacionarse el comportamiento reológico del hormigón en función del comportamiento de la pasta o mortero correspondiente (3). No obstante, con la utilización actual de nuevas adiciones minerales en la elaboración del HAC, es frecuente que los ensayos se realicen directamente sobre el hormigón. Además de las proporciones de los distintos componentes y los tiempos de curado, para optimizar las propiedades reológicas del hormigón también son importantes otros aspectos como puede ser la relación cemento-aditivo.

Actualmente se emplean superplastificantes y aditivos minerales en los HAC para conseguir una fluidez adecuada. También se ajusta la dosificación de los finos para garantizar la viscosidad necesaria, con el fin de evitar la segregación de los áridos. Las pastas de cemento frescas dispersadas por el efecto electroestático y estérico de un superplastificante deben alcanzar una viscosidad suficiente para mantener los áridos en suspensión. Por este motivo resultan determinantes en la preparación del HAC un alto porcentaje de finos y la naturaleza de las eventuales adiciones minerales. En función de su naturaleza mineralógica, sus propiedades físicas y su granulometría, ciertas adiciones minerales como el humo de sílice, el filler de caliza y las cenizas volantes pueden conseguir que la pasta confiera al HAC un comportamiento reológico adecuado. Según una premisa ampliamente aceptada, para un volumen determinado de sólidos, la incorporación de aditivos minerales mejora las resistencias mecánicas y la durabilidad del hormigón pero reduce su trabajabilidad. El motivo más habitual de la trabajabilidad insuficiente es que la inclusión de polvo fino aumenta la demanda de agua por el aumento de la superficie específica que conlleva. Esta premisa viene avalada por resultados experimentales en los que la adición de partículas finas de humo de sílice (HS) elevaba la cantidad de agua necesaria para alcanzar una trabajabilidad determinada. No obstante, algunos autores han observado que el empleo de aditivos minerales puede reducir la necesidad de agua o aumentar el escurrimiento en el cono. Lange *et al.* (4, 5) midieron la demanda de agua en varias muestras de morteros con

1. INTRODUCTION

A number of models have been put forward to describe the rheological characteristics of self-compacting concrete (SCC), the most common of which in cement systems is the Bingham and Herschel-Bulkley model (1, 2). Two parameters define flowability: plastic viscosity and yield stress. Laboratory studies designed to predict concrete rheological properties often use a simplified version of the mix under consideration, consisting of the respective cement paste. The reason for testing cement paste instead of concrete is to save materials and labour. The literature shows that the rheological behaviour of concrete can be monitored on the grounds of the behaviour of the respective paste or mortar (3). With the present use of new mineral additions for preparing SCC, tests are often conducted on concrete directly. Material batching and curing time are important, along with other considerations such as the cement-admixture ratio for optimising the rheological properties of the concrete.

*Currently, superplasticisers and mineral admixtures are used in SCC to ensure suitable flowability. The dosage of fines in the paste is also adjusted to ensure the necessary viscosity to prevent aggregate segregation. Fresh cement pastes dispersed by the electrostatic and steric effect of the SP must attain sufficient viscosity to hold the aggregates in suspension. For this reason high fines dosages and the nature of any mineral additions are instrumental in SCC design. Depending on their mineralogical nature, physical properties and particle size distribution, certain mineral additions such as silica fume, limestone filler and fly ash can, with the paste, generate SCC with suitable rheological behaviour. The generally accepted axiom is that for a given volume of solid, the addition of mineral admixtures improves concrete performance but reduces workability. The most common reason for poor workability is that the addition of a fine powder increases the water demand due to the increase in specific surface. This axiom is supported by experimental results that show that the addition of fine silica fume (SF) particles raises the amount of water needed to attain a given workability. Certain authors have reported, however, that the use of fine mineral admixtures can reduce water demand or increase slump. Lange *et al.* (4, 5) measured the water demand in mortars with increasing proportions of a very fine blast furnace slag and found that, for a given slump, an optimal amount of blast furnace slag lowered water demand in the mortar (6). Raising the fines dosage, however, increases the cost of the raw materials, leading*

diferentes proporciones de una escoria muy fina y observaron que al adicionar la cantidad óptima de escoria de horno alto necesaria para obtener un escurrimiento determinado se reducía la demanda de agua del mortero (6). Sin embargo, el aumento de la proporción de finos incrementa el coste de las materias primas, por lo que se buscan otros tipos de aditivos o la adaptación de ciertos residuos para elaborar HAC con las características deseadas.

En la actualidad, la industria cementera dedica importantes recursos al estudio de nuevos minerales como son las arcillas con alto contenido de caolín. El resultado de un estudio reciente sugiere que el metacaolín (que se produce al calcar la caolinita de la arcilla) constituye una puzolana artificial eficaz. Las prestaciones de los aglomerantes convencionales pueden mejorarse considerablemente mediante la incorporación de caolín activado térmicamente. El metacaolín (MK) es un aluminosilicato amorfo que reacciona con el hidróxido cálcico (Ca(OH)_2) (CH) generado durante la hidratación del cemento Portland para formar silicato de calcio hidratado (C-S-H) e hidroaluminosilicato cálcico (fundamentalmente gehlenita, C_2ASH_8). Existe un consenso general según el que la reacción puzolánica entre el MK y el CH contribuye a refinar la porosidad capilar del aglomerante (6-9), mejorando, fundamentalmente a edades tempranas (10, 11), las propiedades mecánicas (12, 13) y fomentando la reacción álcali-sílice (14, 15). La sustitución de parte del cemento por MK (hasta un 15%) reduce la retracción al secado (14) con mayor efectividad que la conseguida con humo de sílice (15). Mucho se ha investigado sobre el efecto del metacaolín en las propiedades del hormigón. Recientemente, Güneyisi *et al.* (16) observaron que en un hormigón con un contenido de metacaolín del 30% la resistencia era mayor que en el material de control. Por su parte, Khatib *et al.* (6, 7) demostraron que la incorporación de un 10% de metacaolín en un hormigón elaborado con una mezcla de cemento y un 30% de escoria granulada de horno alto, molida (GGBS), mejoraba el desarrollo de la resistencia mecánica del material resultante. Dichos autores mantenían que sería necesario profundizar en el estudio del efecto de la presencia de escoria a fin de evaluar las prestaciones de los hormigones preparados con cemento adicionado con escoria a los que se agrega, además, el metacaolín como adición. Sin embargo, la pureza del metacaolín y su actividad puzolánica varían de una arcilla a otra. Por lo tanto, y dado que todos los estudios anteriormente citados se llevaron a cabo con metacaolín obtenido por la calcinación de arcillas con caolín, la definición de las proporciones óptimas varía, lógicamente, de un autor o equipo de investigación a otro.

No obstante, existen otras fuentes de metacaolín, que pueden contener otros minerales como montmorillonita e illita además de caolín, como es el caso del material procedente de embalses artificiales empleado en el presente

to the pursuit of other types of admixtures or the adaptation of certain waste products to manufacture SCC with the desired characteristics.

*Today's cement industry is actively experimenting with the use of new minerals such as kaolin-containing clay. One recent development suggests that metakaolin (produced by burning the kaolinite in clay) constitutes an effective artificial pozzolan. The performance of conventional binders can be improved substantially by adding thermally activated kaolin. Metakaolin (MK) is an amorphous aluminosilicate that reacts with the calcium hydroxide (CH) generated during Portland cement hydration to form a calcium silicate hydrate (C-S-H) and a calcium hydroaluminosilicate (essentially gehlenite - C_2ASH_8). It is generally agreed that the pozzolanic reaction between MK and CH helps to refine the capillary porosity in the binder (6-9), thereby improving (primarily early age) (10, 11) mechanical characteristics (12, 13) and furthering the alkali-silica reaction (14, 15). Replacing part of the cement with MK (up to 15%) reduces drying shrinkage (14) more effectively than when silica fume is used (15). The effect of metakaolin on concrete properties has been widely researched. Most recently, Güneyisi *et al.* (16) reported that the concrete containing up to 30% metakaolin had higher strength than the control material. Khatib *et al.* (6, 7) showed that the introduction of 10% metakaolin in concrete containing 30% GGBS enhanced strength development. These authors maintained that the effect of the presence of slag would need to be studied further to evaluate the performance of concrete containing both metakaolin and slag. Metakaolin purity and pozzolanic activity vary from one clay to another, however. Consequently, since all the studies cited above were conducted with metakaolin obtained by burning kaolin-containing clay, each author or research team proposed different optimal proportions.*

Other sources of metakaolin exist, however. These sources may contain other minerals such as montmorillonite and the illite in addition to kaolin, such as in the material taken from dam basins for the present

estudio. Semcha (17), por ejemplo, calcinó lodos (a 750 °C durante 5 horas) extraídos del embalse de Ferguoug para conseguir una adición para el cemento. Bibi *et al.* (18, 19) demostraron que la resistencia a los 28 días de un mortero elaborado con cemento al que se había añadido lodos calcinados era de 42 MPa, mientras que la resistencia del mismo mortero elaborado con cemento Pórtland ordinario (CEM II 42,5) era de unos 44 MPa. Así, pues, los lodos, cuya acumulación no sólo supone problemas para los propios embalses, sino que también afecta negativamente al medio ambiente, pueden ser una fuente de metacaolín. Los estudios preliminares han demostrado que este material puede utilizarse como adición en la elaboración de cemento.

No existen en la literatura estudios previos sobre las propiedades reológicas y los efectos electrocinéticos del metacaolín y la escoria en las características del HAC fresco. Por otra parte, los fenómenos superficiales y las interacciones entre los granos de cemento y el superplastificante (SP) desempeñan una función importante en la fluidez de la pasta de cemento. Los mecanismos que intervienen en la compatibilidad entre los superplastificantes y el cemento Pórtland se han descrito y estudiado en numerosos artículos (20-22). Según estos trabajos, estos aditivos se adsorben a la superficie de las partículas de cemento, provocando repulsión electrostática y electrostérica entre ellas. En la dispersión resultante, se libera el agua retenida en los flóculos, mejorando la fluidez. Otros autores han descrito los factores que aumentan la fluidez de la pasta y el efecto que tiene la naturaleza de superplastificante empleado. Se ha llegado a la conclusión de que la fluidez no sólo depende del tipo de aditivo, sino también de las características del propio cemento, como el contenido en C_3A , el tipo y el contenido en sulfato cálcico empleado como regulador de fraguado (21-23), el contenido en álcalis (24), la superficie específica, la granulometría (21, 25) y la naturaleza de las adiciones minerales (22, 26).

En el presente trabajo se ha analizado la valorización de lodos procedentes de embalses mediante su empleo como componente del cemento destinado a la elaboración de HAC. Asimismo se ha estudiado el efecto de la dosificación y de la naturaleza de los superplastificantes en el comportamiento reológico y en el potencial zeta de las pastas de cemento.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Las mezclas de cemento empleadas en este trabajo contenían cemento Pórtland (PC) CEM II (42,5), lodos calcinados (LC) de la presa Fergoug y escoria granulada de horno alto molida (GGBS). La Tabla 1 presenta la composición

study. Semcha (17), for instance, burned silt (at 750 °C for 5 hours) extracted from Ferguoug Dam to obtain a cement addition. Bibi et al. (18, 19) showed that the 28-day strength of a mortar made with burnt silt-added cement was about 42 MPa, whereas the strength of the same mortar made with ordinary Pórtland cement (CEM II 42.5) was about 44 MPa. Silt, then, whose accumulation not only poses problems for the dams themselves but also has an adverse environmental impact, may be a source of metakaolin. Preliminary studies have shown that this material can potentially be used as an addition in cement manufacture.

A review of the literature found no studies on the rheological properties and electrokinetic effects of metakaolin and slag on the properties of fresh SCC. Indeed, surface phenomena and the interactions between cement grains and the SP play an important role in determining cement paste flowability. The mechanisms involved and superplasticiser - Pórtland cement compatibility have been studied and described in many articles (20-22). According to these papers, such admixtures adsorb onto the surface of cement particles, causing inter-particle electrostatic and electrosteric repulsion. In the resulting dispersion, the water retained in the flocs is released, enhancing flowability. Other authors have described the factors that raise paste flowability and the effect of the type of superplasticiser used. The conclusion reached is that flowability depends not only the type of admixture, but also on the characteristics of the cement itself, such as C_3A content, type and content of calcium sulphate used as a setting regulator (21-23), alkali content (24), specific surface, particle size distribution (21, 25) and type of mineral additions (22, 26).

The present study explored the re-use of dam silt as a component in cement intended for SCC manufacture. The effect of the dosage and nature of the superplasticiser on the rheological behaviour and zeta potential of the cement pastes were also analysed.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The cement blends used in this study contained CEM II (42.5) Pórtland cement (PC), burnt or calcined silt (CS) taken from Ferguoug Dam (in western Algeria) and ground granulated blast furnace slag (GGBS). The

química y mineralógica de estos materiales cementicios, así como sus propiedades físicas. En la Figura 1 se muestra su granulometría, establecida con un granulómetro de Malvern Instruments. Se emplearon dos tipos de superplastificantes, un aditivo basado en éteres policarboxilatos (PCE) y un derivado de formaldehído-naftaleno sulfonado (SNF), con el objetivo de lograr el escurrimiento en el cono deseado en todas las pastas de cemento

chemical and mineralogical composition and the physical properties of these cementitious materials are given in Table 1. Figure 1 shows their particle size distribution, found with a Malvern Instruments particle sizer. Two types of superplasticisers were used: a polycarboxylate ether (PCE) and a sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) to attain the desired slump in all the cement pastes.

Tabla 1 / *Table 1*
 Propiedades físicas, químicas y mineralógicas de los materiales iniciales.
Physical, chemical and mineralogical characterisation of the starting materials.

	Cemento Pórtland / Pórtland cement (PC)	Lodos calcinados (LC) / Burnt silt (CS)	Escoria granulada de horno alto molida / Ground granulated blast furnace slag (GGBS)
SiO ₂ (%)	20.71	52.82	44.74
Al ₂ O ₃ (%)	5.45	22.48	16.42
Fe ₂ O ₃ (%)	3.63	4.86	8.94
CaO (%)	60.04	3.02	11.03
MgO (%)	2.15	0.21	4.37
SO ₃ (%)	2.37	1.56	0.07
Na ₂ O + K ₂ O (%)	0.88	0.94	5.42
Free lime (%)	0.83	-	-
LOI (%)	4.28	11.78	7.24
Densidad específica / Specific gravity (g/cm ³)	3.15	2.66	2.89
Superficie específica / Specific surface (m ² /kg)	372		
C ₃ S	58.12	800	500
C ₂ S	18.01	-	-
C ₃ A	05.62	-	-
C ₄ AF	13.06	-	-

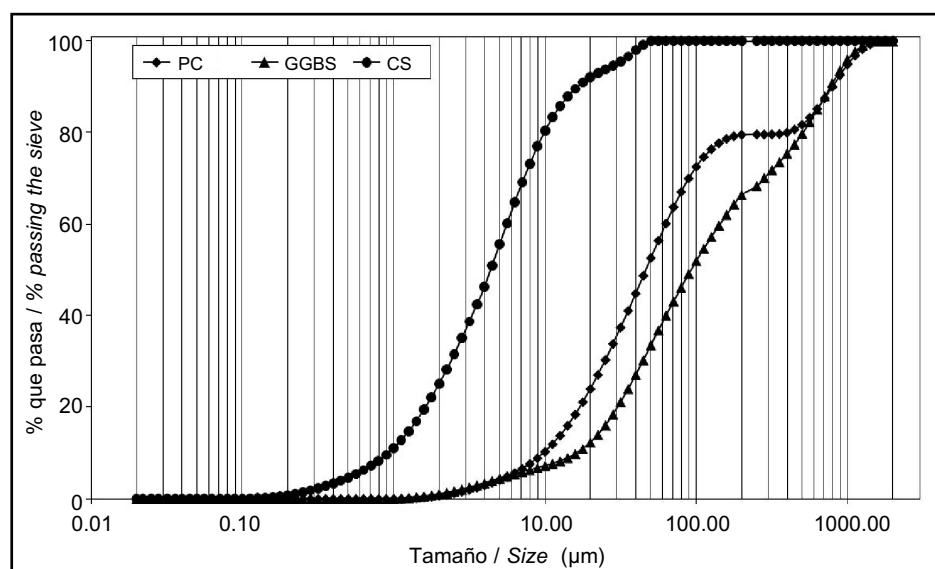


Figura 1. Granulometría de los materiales cementicios.
Figure 1. Particle size distribution of cementitious materials.

2.2. Preparación y tratamiento térmico de los lodos

Los lodos empleados en este trabajo (Figura 2) se obtuvieron de los lugares en que se depositan los materiales dragados de embalses. Se secaron y se molieron hasta lograr una superficie específica de 800 m²/kg. Posteriormente se calcinaron a 750 °C durante 5 horas (15-16), siguiendo las recomendaciones recogidas en la literatura, según las cuales, el rango óptimo de temperaturas para la calcinación de caolín con el fin de obtener metacaolín se encuentra entre los 600 y los 900 °C (27-29). A continuación se retiró el producto del horno y se enfrió a temperatura ambiente en desecadores. La Figura 3a representa los patrones de las muestras de LC determinados mediante DRX. Como puede verse, las líneas de difracción atribuidas al caolín desaparecieron tras el tratamiento térmico, mientras que en el difractograma del material tratado aparecía una nueva fase amorfa o vítrea, y que se identificó como el metacaolín. El análisis de la composición química de los lodos confirmó la presencia de sílice y alúmina (Tabla 1). En la micrografía de microscopía electrónica de barrido (Figura 3b) se observa una fase amorfa claramente visible en los lodos tras la calcinación.

2.2. Silt preparation and thermal treatment

The silt used in this study (see Figure 2) was taken from stockpiles of dredged material. It was dried and crushed to a specific surface of 800 m²/kg. It was then burnt at a temperature of 750 °C for 5 hours (15-16), further to the recommendations in the literature, according to which the optimum temperature range for burning kaolin to obtain metakaolin is 600 to 900 °C (27-29). The calcined product was then removed from the kiln and cooled to room temperature in desiccators. Figure 3(a) reproduces the XRD patterns for the CS samples. As the figure shows, the peaks attributed to kaolin disappeared after the heat treatment, while the new amorphous or vitreous phase that appeared in the treated material was identified to be metakaolin. The chemical composition of the silt revealed the presence of silica and alumina (Table 1). Note, from the scanning electron micrograph in Figure 3b that the amorphous phase was clearly visible in the silt after calcination.

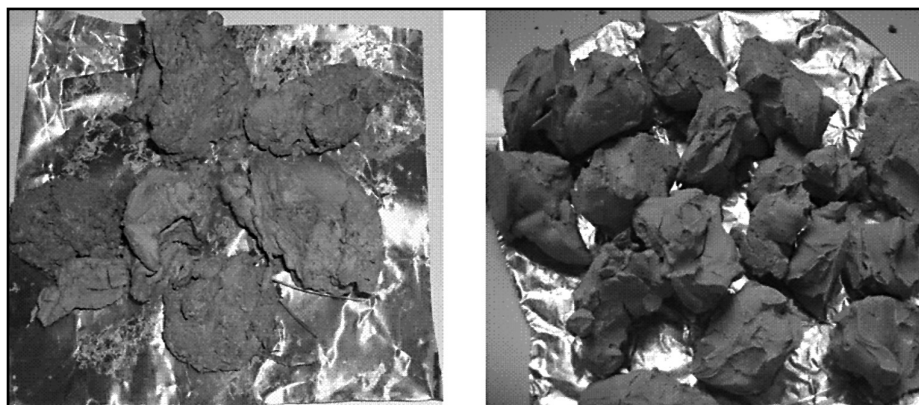


Figura 2. Lodos calcinados procedentes de la presa de Ferguoug.
Figure 2. Silt from Ferguoug dam.

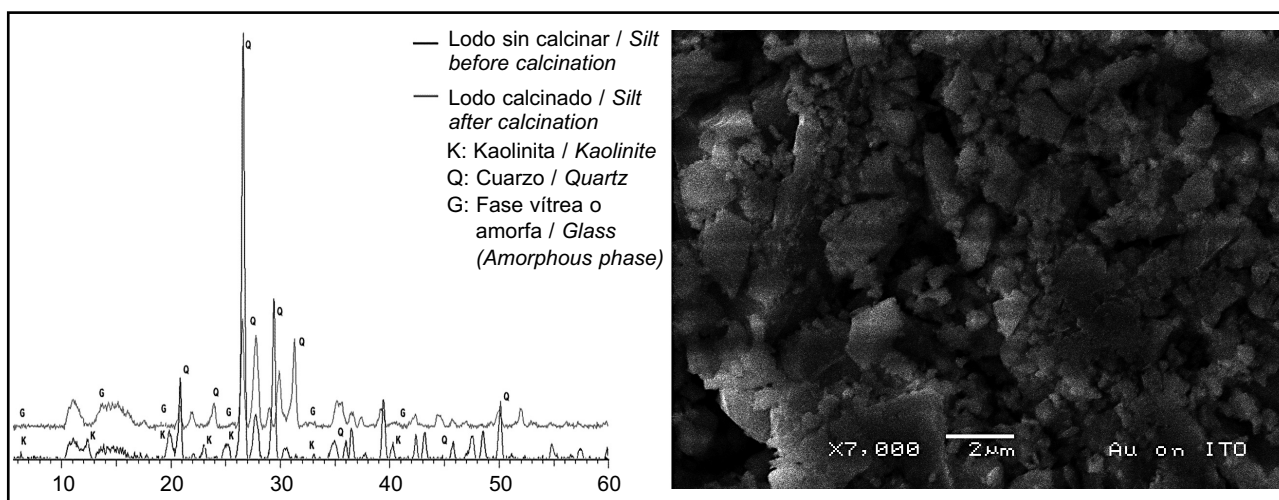


Figure 3. Difractogramas (a) y micrografía mediante MEB (b) de los lodos calcinados a 750 °C.
Figure 3. XRD patterns (a) and SEM micrograph (b) of silt burnt at 750 °C.

2.3. Mezclas

Se prepararon seis mezclas de cemento, todas ellas con una relación agua/sólido (a/s) de 0,45. Se prepararon mezclas con tres (TM: PC+GGBS+LC) y dos componentes (BM: PC+LC) en las que se sustituyó parcialmente el cemento por un 0, un 10 o un 20% de LC (véase la Tabla 2). El control elaborado con tres componentes (TM1) contenía PC y un 30% de GGBS (0% de LC), mientras que el elaborado con dos (BM1) contenía PC y un 10% de LC. Las mezclas elaboradas con dos componentes se prepararon sustituyendo una cierta proporción (masa) de PC por LC. Todas las pastas de cemento se prepararon con las mismas relaciones agua-cemento (a/c) y finos-cemento (f/c). La dosificación de superplastificante se midió por volumen de pasta de cemento, que fue el mismo que en el HAC original. Para la segunda fase del estudio se eligieron las mezclas elaboradas con dos y tres componentes que contenían un 20 y un 10% de LC (BM2 y TM2, respectivamente). Se añadieron a las pastas distintos porcentajes de superplastificante (0,1, 0,2 y 0,5% en peso del material cementicio) en dos momentos distintos: 1/3 con el agua inicial y 2/3 una vez transcurrida la mitad del tiempo de mezcla. Se analizaron la viscosidad y el esfuerzo umbral de cizalla (que varió entre 0 y unos 100 Pa) de las pastas de cemento. La dosis de SP se limitó al valor de saturación, por encima del cual el aumento de la proporción de SP no producía ninguna mejora significativa en la fluidez del material. Se midió el tiempo de escurrimiento de la pasta con cada una de las cantidades de SP, considerando como tal el tiempo necesario para que la muestra de pasta fresca alcanzara un diámetro de 280 mm usando un mini cono. Las pastas de cemento se mezclaron con una amasadora de paletas según se especifica en la norma ASTM C305, a excepción de que no se incorporaron finos (30).

2.3. Blends

Six cement blends were designed in all, with a constant water/solid (w/s) ratio of 0.45. Three-component (TM: PC + GGBS + CS) and two component (BM: PC + CS) blends were prepared in which the cement was partially replaced by 0, 10 or 20% CS (Table 2). The three-component control paste (TM1) contained PC and 30% GGBS (0% CS), while the two-component blend (BM1) contained PC and 10% CS. The two-component blends were prepared by replacing a certain proportion of PC with CS by mass. All the cement pastes were prepared with the same w/c (water/cement) and f/c (finos/cement) ratios. The superplasticiser dosage was measured by cement paste volume. The volume of cement paste was the same as in the original SCC. The two- and three-component blends (BM2 and TM2) containing 20 % and 10% CS, respectively, were selected for the second stage of the study. Different percentages of superplasticiser (0.1, 0.2 and 0.5% by weight of the cementitious material) were added to the pastes in two steps: 1/3 in the initial water and 2/3 after half of the mixing time had elapsed. The cement pastes were characterised for viscosity and shear yield stress (ranging from 0 to about 100 Pa). The SP dosage was limited to the saturation value, beyond which raising the dose led to no significant improvement in material flowability. Paste slump time was measured for each SP dosage as the time needed for the fresh paste sample to attain a 280-mm slump using a mini cone test cement pastes were mixed with a paddle mixer as described in standard ASTM C305, except that no sand was added (30).

Tabla 2 / Table 2
 Composición de las mezclas (a/s = 0,40 del volumen de la pasta de cemento).
 Mix composition (w/s = 0.40 by volume of cement paste).

Mezcla / Blend	Proporciones (% en masa de aglomerante) / Proportions (% by binder mass)			
	PC	GGBS	LC/CS	PCE
BM1	90	0	10	
BM2	80	0	20	
BM3	70	0	30	0.25
TM1	70	30	0	
TM2	60	30	10	
TM3	50	30	20	

2.4. Métodos de ensayo

Ensayo de puzolanidad. Se determinó la puzolanidad con una disolución de cal mediante un ensayo basado en el de Chapelle (31, 32). Se colocó 1 g de muestra finamente molido en un frasco de 500 cm³ que contenía

2.4. Test methods

Pozzolanicity test. Sample pozzolanicity was determined in a lime solution based on the Chapelle test (31, 32). One g of finely ground sample was placed in a 500 cm³ flask containing 250 cm³ of lime solution (1.18 g/L). The

250 cm³ de una disolución de cal (1,18 g/L). La mezcla se mantuvo en ebullición durante 16 horas porque la reacción pozzolánica era muy lenta a temperatura ambiente. Posteriormente, tras filtrarse la suspensión, el frasco y el papel del filtro se enjuagaron para aumentar el volumen del filtrado a 250 cm³, que luego se valoró con ácido clorhídrico 0,1 N. Se consideró como cantidad de CaO fijado por los materiales la diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de la disolución de cal.

Adsorción de agua de los aditivos minerales. El procedimiento consistió en medir la velocidad de evaporación del agua que impregnaba un lecho de material granulado apenas cubierto de agua en un recipiente que se mantuvo a temperatura moderada en un horno de secado. Las medidas se realizaron con básculas de laboratorio. La diferencia entre las velocidades de evaporación del agua del interior y del exterior de los granos definió el contenido crítico o la absorción deseada de agua. Este procedimiento se detalla en la norma francesa P 18-555 (33).

Fluidez y cono de Abrams. Se analizó la fluidez de las muestras inmediatamente después de realizar la mezcla a 30, 60, 90 y 120 minutos más tarde. El escurrimiento se midió a 20 °C, empleando para ello un mini cono con un diámetro superior de 70 mm, un diámetro inferior de 100 mm y una altura de 60 mm (34).

Ensayo reológico. Todas las mediciones se realizaron con un reómetro AR2000 de TA Instruments (Figura 4b). Los reómetros con agitador de paletas se consideran adecuados para las suspensiones granulares como los morteros porque puede evitarse el deslizamiento por las paredes y el material se somete a esfuerzo de cizalla por volumen (35). El sistema se mantuvo a temperatura constante. Las mediciones reológicas se realizaron según se muestra en el esquema de la Figura 4b: en una primera fase, se aumentó la velocidad de cizalla hasta

mix was boiled for 16 hours because the pozzolanic reaction was very slow at laboratory temperature. The suspension was subsequently filtered. The flask and filter paper were rinsed to raise the volume of the filtrate to 250 cm³, which was then titrated with 0.1-N hydrochloric acid. The difference between the initial and end concentrations of the lime solution constituted a measure of the amount of CaO fixed by the materials.

Water absorption by mineral admixtures. The procedure consisted of recording the evaporation rate of the water that impregnated a bed of granular material barely covered with water in a tank kept at a moderate temperature in a drying kiln. Measurements were made on a laboratory scales. The difference in the rate of evaporation of the water inside and outside the grains defined the critical content or desired water absorption. This procedure is described in French standard P 18-555 (33).

Flowability and slump test. Samples were tested for flowability immediately after mixing, and 30, 60, 90 and 120 minutes later. The slump was measured at 20 °C, using a mini-cone with a top diameter of 70 mm, a 100 mm base diameter and a depth of 60 mm (34).

Rheological test: All measurements were conducted on a TA Instruments AR2000 vane rheometer (Figure 4b). Vane rheometers are acknowledged to be appropriate for granular suspensions such as mortars because wall slippage can be avoided and the material is sheared in volume (35). A thermal control system was used to maintain a constant temperature. Rheological measurements were conducted as shown in the diagram in Figure 4b: in the first step the shear rate was ramped to 350 s⁻¹ in 60 s and in the second maintained at that

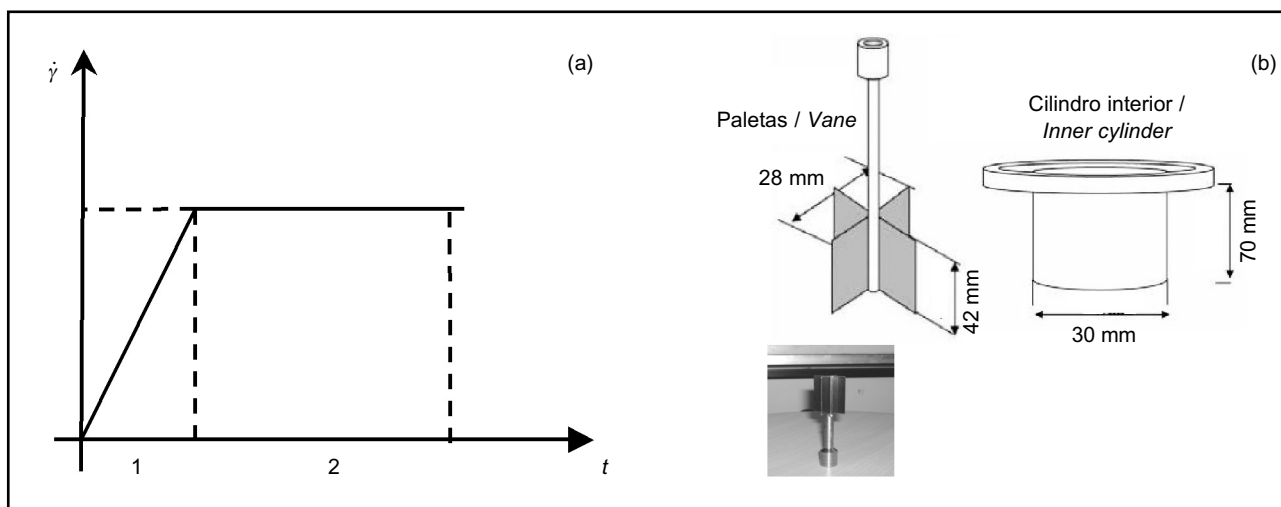


Figure 4. Procedimiento del ensayo reológico.
Figure 4. Rheology test procedure.

350 s⁻¹ en 60 s para, en la segunda, mantenerla en dicho valor durante 300 s. Struble (36) recomienda una fase previa con una pre-agitación para conseguir mediciones reológicas reproducibles, y Ferraris (37) demostró que el esfuerzo umbral de cizalla depende de la fluidez.

Ensayo de potencial electrocinético. El efecto de distintas dosificaciones de superplastificante sobre el potencial zeta de los cementos BM2 y TM2 se determinó en un granulómetro ZETASIZER 2000 de Malvern Instruments. El principio de medición consistió en obligar a las partículas objeto de estudio a pasar a través de un campo eléctrico usando técnicas de dispersión de luz láser. El láser refractado se recoge mediante un correlador a fin de transformar lo anunciado en datos de la medida del potencial de la doble capa eléctrica de la partícula. 1 cm³ de la suspensión de cemento se diluyó en 30 cm³ de agua destilada, y de éstos, 5 ml se inyectaron al analizador.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Puzolanidad del lodo calcinado

Se determinó la puzolanidad mediante la medición de la cantidad de CaO fijado por los lodos calcinados y su comparación con los resultados obtenidos con una puzolana natural. Como puede verse en la Tabla 3, en todas las muestras que contenían lodos se redujo la concentración de CaO de la disolución de cal en aproximadamente el 78%, valor muy parecido al observado en la puzolana natural. La calcinación provocó la pérdida física de agua (deshidroxilación) y la formación de metacaolín (29, 30). La estructura amorfa del metacaolín generado y detectado tanto por DRX como por MEB hacía que el material resultante del tratamiento térmico fuera más reactivo con la cal que la arcilla inicial (véase la Figura 3), ya que se trataba fundamentalmente de una reacción ácido-base. En presencia de agua, la cal reacciona con la sílice y la alúmina activas del metacaolín, formando así silicatos y aluminatos hidratados. Sabir *et al.* (7), en una investigación sobre la arcilla calcinada, demostraron que las reacciones entre el metacaolín, la cal hidratada y el agua formaban C₄AH₁₃ (aluminato tetracálcico hidratado), C₃AH₆ (hidrogranate), CSH (tobermorita), y C₂ASH₈ (gehlenita). Estas reacciones se ven favorecidas por el medio alcalino creado por la cal (7, 8).

rate for 300 seconds). Struble (36) recommended a pre-shear phase in cement paste to obtain reproducible rheological measurements and Ferraris (37) showed shear stress to depend on flowability.

Electrokinetic potential test. The effect of different dosages of superplasticiser on the zeta potential of cement BM2 and TM2 was determined on a Malvern Instruments ZETASIZER 2000 particle sizer. The measuring principle consisted of forcing the particles to be studied across an electric field using laser light scattering techniques. After the bombardments of the particles, the refracted laser will be collected by a correlator in order to transform the data of measurement of the electric potential of double-layer of particle. One cm³ of the cementitious suspension was diluted in 30 cm³ of distilled water, and 5 ml of this dilute were injected into the analyser.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Burnt silt pozzolanicity

Pozzolanicity was measured as the amount of CaO fixed by the calcined silt and the natural pozzolan to which it is compared in Table 3. All the samples containing silt reduced the CaO concentration in the lime solution by approximately 78%, as shown in Table 3. The burnt silt and the natural pozzolan exhibited very similar pozzolanicity. Calcination induced the physical loss of water (dehydroxylation) and the formation of metakaolin (29, 30). The amorphous structure of the metakaolin generated, as revealed by XRD and SEM findings, rendered it more reactive with lime than the starting clay (see Figure 3), for what was essentially involved was an acid-base reaction. In the presence of water, the lime reacted with the active silica and alumina in the metakaolin, forming hydrated silicates and aluminates. Studying burnt clay, Sabir *et al.* (7) showed that the reactions between metakaolin, hydrated lime and water formed C₄AH₁₃ (tetracalcium alumina hydrates), C₃AH₆ (tricalcium alumina hydrates), HSC (tobermorite), and C₂ASH₈ (gehlenite). These reactions are favoured in the basic medium generated by the lime (7, 8).

Tabla 3 / Table 3
Puzolanidad de los lodos calcinados.
Burnt silt pozzolanicity.

CaO (cal) en disolución / CaO (lime) in solution (g/L)		Limo calcinado / Burnt silt	Puzolana natural / Natural Pozzolan
CaO fijada por g de muestra comparado con concentración inicial (1,18 g/L) / CaO fixed per g of sample compared to initial concentration (1.18 g/L)		0.26	0.28
	Concentración / Concentration (g/L)	0.92	0.90
	Porcentaje / Percentage (%)	77.96	76.27

3.2. Absorción de agua por los aditivos minerales

La Figura 5 muestra el gradiente de evaporación para los LC y la GGBS. Como puede verse, la absorción de agua fue mayor en los LC que en la GGBS: aproximadamente el 30% en peso frente al 17%. La naturaleza mineralógica de los lodos y su estructura amorfa determinan su elevada demanda de agua (Figura 5). Esto concuerda con los datos obtenidos por Bibi et al., y Belas et al. (18, 19).

3.3. Fluidez y comportamiento reológico de las pastas de cemento

La Figura 6 muestra los resultados de escurrimiento en el ensayo del "minislump" de las pastas con un contenido de LC del 0, 10 y 20% en peso del cemento. Los resultados del escurrimiento fueron mayores en las pastas elaboradas con tres componentes (TM) que en las elaboradas con dos (BM), y en éstos la fluidez disminuía bruscamente al aumentar las proporciones de sustitución. La fluidez también se reducía en las muestras TM, pero de forma menos pronunciada: un 15,4% en las muestras BM frente al 4,5% en las muestras TM. La diferencia entre los valores de fluidez de ambos sistemas, que queda patente en las fotografías del ensayo de escurrimiento en el mini cono (Figura 7), se explica por la elevada demanda de agua del LC debido a su gran superficie específica y a la porosidad, que reducen el escurrimiento (Tabla 3 y Figuras 1 y 5). De hecho, según se ve en la Figura 5, los LC absorbieron más agua que la GGBS. Por otra parte, en el caso de la GGBS, la disminución era de poca entidad debido a que la escoria favorecía la fluidez de la pasta. Fue necesario el estudio reológico para conocer en mayor profundidad los mecanismos que intervienen en la fluidez de la pasta. Se observó que

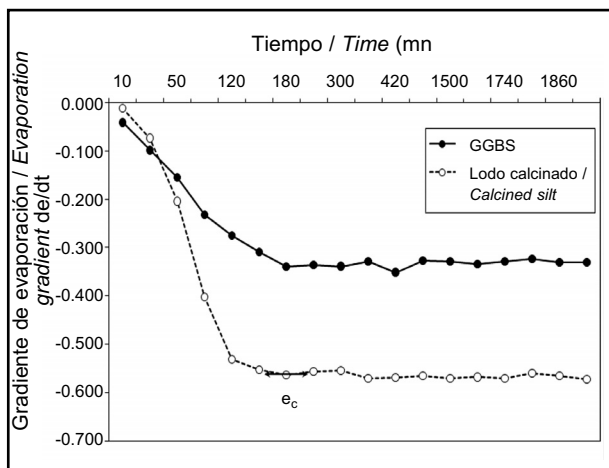


Figura 5. Gradiente de evaporación de la GGBS y de los lodos calcinados.

Figure 5. Evaporation gradients for GGBS and burnt silt.

3.2. Water absorption in mineral admixtures

Figure 5 shows the evaporation gradient for CS and GGBS. Water absorption was greater in CS than in GGBS: approximately 30 wt% compared to 17 wt%. Due to the mineralogical nature of the silt and its amorphous structure, water demand in this mineral addition was high (Figure 5). This finding concurred with the data reported by Bibi et al. and Belas et al. (18, 19).

3.3. Cement paste flowability and rheological behaviour

Figure 6 shows the mini-slump results for the pastes containing 0, 10 and 20% CS by cement weight. Further to these flowability findings, the slump values were larger in the three-component (TM) than in the two-component (BM) pastes and flowability declined sharply in the latter with rising replacement ratios. Flowability also dipped in TM, although less steeply. The decline was about 15.4% in BM and 4.5% in TM. The difference in flowability in the two systems is illustrated in the photographs of the mini-slump test in Figure 7. The explanation lies in the high water demand in CS due to its large specific surface and porosity, which reduce the slump (Table 3 and Figures 1 and 5). Figure 5 shows that CS absorbed more water than GGBS. Nonetheless, the decline was only minor in the presence of GGBS, because the slag favoured paste flowability. The rheological study proved to be necessary to gain fuller insight on paste flowability. Flowability was observed to decline with a CS replacement ratio of 10%. Khatib and al (38) found that the best mechanical performance was attained with mortars having the same CS (10%) and GGBS (30%)

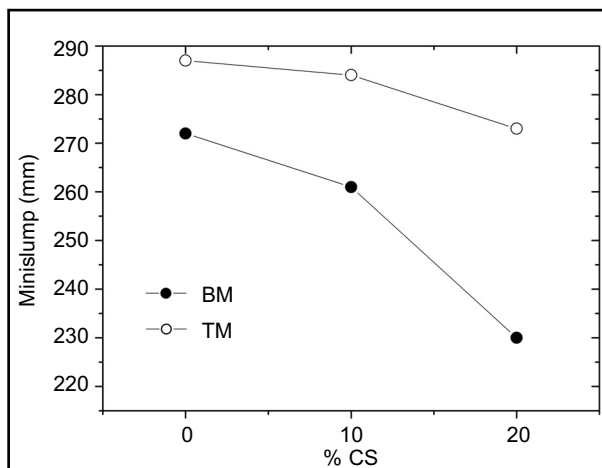


Figura 6. Fluidez de las pastas de dos y tres componentes con un 0,2% de SP (PCE).

Figure 6. The fluidity for binary and ternary cementitious paste at 0.2% SP (PCE).

la fluidez disminuía al sustituir un 10% del cemento por LC. Khatib *et al.* (38) concluyeron que las mejores prestaciones mecánicas se lograban con morteros con los mismos contenidos en LC (10%) y GGBS (30%) que los estudiados aquí. En consecuencia, se determinó que el porcentaje óptimo de reemplazo de los LC era del 10%.

contents as studied here. The optimum CS replacement ratio was consequently determined to be 10%.

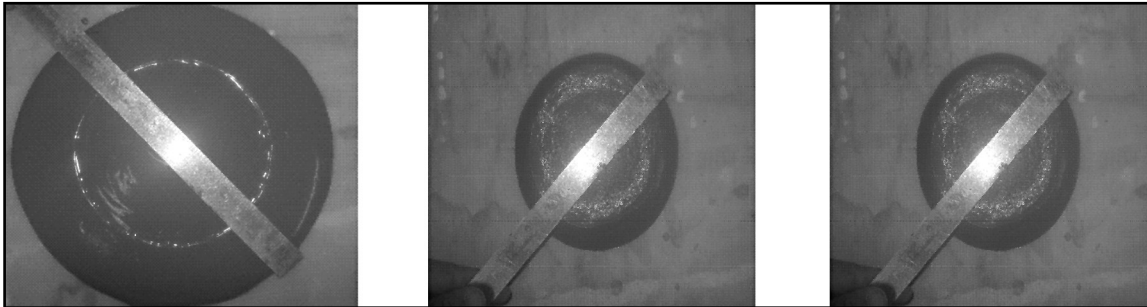


Figura 7. Escurrimiento en el mini cono de las pastas de cemento.
Figure 7. Cement paste mini slumps.

Los resultados de los ensayos reológicos se presentan en las Figuras 8a y 8b, que muestran la evolución de la viscosidad plástica y del esfuerzo cortante de las pastas de cemento BM2 y TM2 (las que contenían un 20 y un 10% respectivamente de LC) a distintas velocidades de cizalla y proporciones de PCE. Basándose en los datos recogidos con el reómetro, se ajustaron las curvas de viscosidad al modelo de Herschel-Bulkley [1].

The results of the rheological tests are illustrated in Figures 8a and 8b, which shown the variations in plastic viscosity and shear stress for cement pastes BM2 (20% of CS) and TM2 (10% of CS) at different shear rates and dosages of PCE. Based on the rheometer records, all the viscosity curves were modelled to the Herschel- Bulkley equation [1].

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [1]$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla; τ_0 es el esfuerzo umbral de cizalla; $\dot{\gamma}^*$ es la velocidad de cizalla; y K es un factor del modelo. El exponente n caracteriza el comportamiento de la pasta: $n < 1$ indica comportamiento pseudoplástico y $n > 1$ indica comportamiento dilatante. Siguiendo esa norma, todas las pastas analizadas mostraron un comportamiento pseudoplástico.

where: τ is shear stress; τ_0 is yield stress; $\dot{\gamma}^$ is shear rate; and K is a model factor. Exponent n characterises paste behaviour: $n < 1$ denotes shear thinning or pseudoplastic and $n > 1$ shear thickening or dilatant behaviour. Further to that rule, all the pastes studied exhibited shear thinning or pseudoplastic behaviour.*

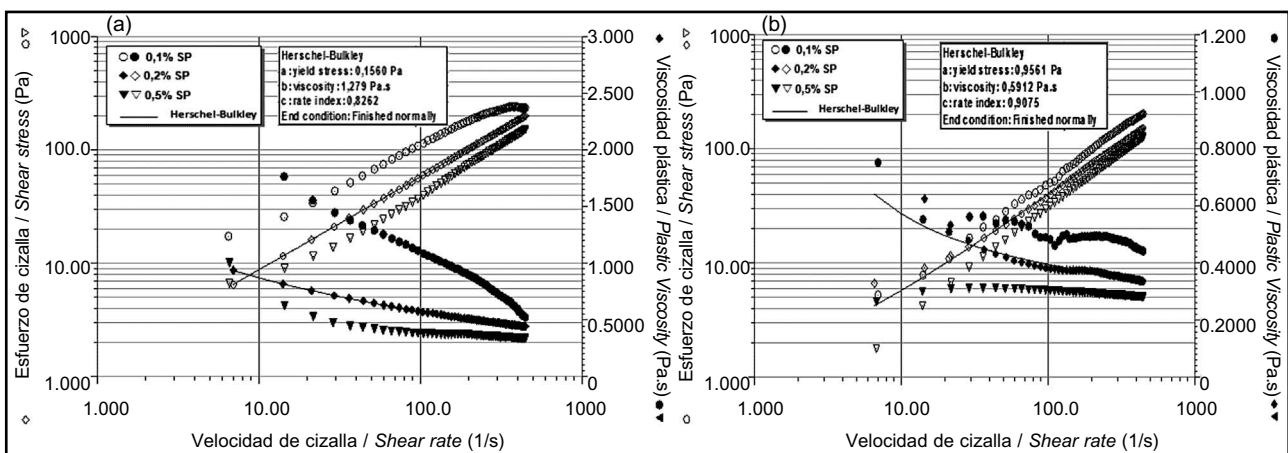


Figura 8. Curvas de fluidez de la pasta de cemento: (a) BM1, (b) TM1.
Figure 8. Cement paste flowability curves: (a) BM1 and (b) TM1.

Todos los ensayos se realizaron a muestras con el mismo porcentaje de LC (10% en masa del cemento) y relación a/s (0,40), pero con distintas dosis de SP (PCE). El esfuerzo umbral de cizalla y la viscosidad plástica disminuyeron claramente al aumentar las dosis de PCE para lograr un escurrimiento en el cono de 280 mm. El esfuerzo umbral de cizalla y la viscosidad plástica apenas se vieron afectados por el PCE en las pastas de cemento elaboradas con tres componentes. Por el contrario, en los materiales con dos componentes los valores de los parámetros reológicos cayeron bruscamente con el tiempo al añadir un 0,5% de PCE. En las pastas elaboradas con tres componentes se logró un escurrimiento en el mini cono de 280 mm con tan sólo un 0,2% de PCE, mientras que fue necesario aumentar la dosis a más del doble (aproximadamente un 0,5% de SP) para obtener ese diámetro en los materiales elaborados con dos componentes (Figura 9).

A una velocidad de cizalla del orden de 50 s^{-1} , el esfuerzo umbral de cizalla de BM2 descendió aproximadamente un 70%, mientras que en el de TM2 (GGBS+10% de LC) el descenso observado fue del 30%. Las curvas de la Figura 9 demuestran que la presencia de un superplastificante mejoró las propiedades reológicas y aumentó la fluidez de la pasta de cemento. De hecho, teniendo en cuenta el mecanismo que interviene en la acción de los superplastificantes y la interacción entre las partículas, el cemento y el superplastificante demostraron ser compatibles y resultaron ser afines en presencia de GGBS y LC. Además, la presencia del metacaolín amorfo procedente de los LC favoreció la absorción de PCE. En épocas pasadas se solía atribuir la dispersión producida únicamente al desarrollo de la misma carga electrostática (negativa) en las partículas del cemento. Según esa premisa, la atracción entre éstas que da lugar a la aglomeración sería neutralizada por la adsorción de los polímeros aniónicos con carga negativa (COO^-) liberados por el PCE.

All tests were conducted with the same CS replacement (10% by cement mass) and w/s (0.40) ratios, but different dosages of SP (PCE). Yield stress and plastic viscosity clearly declined with rising dosages of PCE to attain a 280-mm slump. The shear stress and plastic viscosity values were practically unaffected by PCE in the three-component cement pastes. In the two-component materials, by contrast, the values of the rheological parameters dropped dramatically over time with 0.5% PCE. A mini-cone slump of 280 mm was attained with just 0.2% PCE in the three-component blend pastes, while it took more than double that dose (approximately 0.5% SP) to reach that diameter in the two-component blend materials (Figure 9).

At a shear rate on the order 50 s^{-1} , shear stress fell by approximately 70% in BM2. A 30% decline was recorded in the TM2 (GGBS + 10%) shear stress. The curves in Figure 9 show that the presence of a superplasticiser improved the rheological properties, raising cement paste flowability. Indeed, given the mechanism governing superplasticiser action and inter-particle interaction, the cement and superplasticiser proved to be compatible and exhibited affinity in the presence of GGBS and CS. The presence of amorphous metakaolin in CS favoured PCE absorption. In the past, dispersion was attributed only to the development of the same electrostatic (negative) charge on the cement particles. The attraction among cement particles causing agglomeration would be neutralised by the adsorption of the negatively charged anionic polymers (COO^-) released by the PCE.

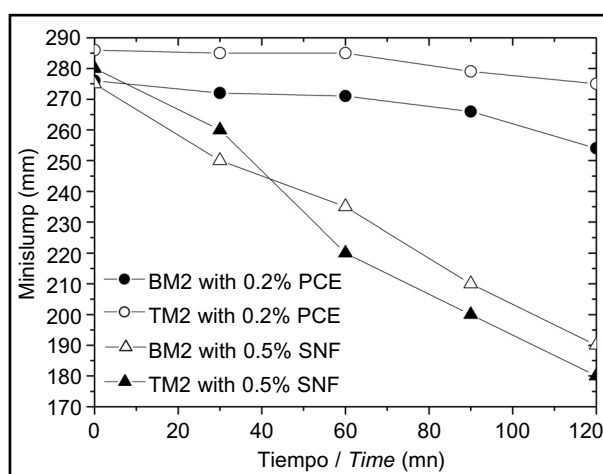


Figura 9. Efecto del tipo de aditivo en la fluidez de la pasta de cemento (BM2 y TM2).
Figure 9. The effect of type of admixture on cement paste flowability (BM2 and TM2).

3.4. Efecto de la naturaleza del superplastificante

El comportamiento reológico de las pastas de cemento en función del tiempo y de la dosificación del superplastificante proporciona información relevante sobre propiedades clave, como el escurrimiento en el cono y la pérdida de asentamiento, que pueden aplicarse al hormigón fresco. La compatibilidad de una combinación concreta de cemento y superplastificante en presencia de una adición mineral puede, por lo tanto, estudiarse mediante la medición de la fluidez de la pasta de cemento o la lechada con un cono de Abrams (39, 40).

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo del "minislump" para las pastas con dos y tres componentes empleando ambos superplastificantes. La pérdida de asentamiento de TM2 (0,2% de PCE) era del 0,3% tras una hora, y del 6% a las dos horas; mientras que la pasta BM2, que contenía el mismo aditivo, se redujo en un 2% tras una hora y en un 8% a las dos horas. Dicho de otra manera, los LC no sólo redujeron el escurrimiento en el cono sino que aumentaron la pérdida de asentamiento. En presencia de PCE aumenta la fluidez y se retarda el fraguado como consecuencia de la dispersión electrostática provocada por su adsorción a las partículas de cemento. La Figura 9 muestra asimismo que la fluidez descendió un 14,5% tras una hora y un 31% a las dos horas en la pasta TM2 que contenía un 0,5% de SNF. En la pasta BM2 con ese mismo porcentaje de superplastificante, la fluidez se redujo en un 21,4% a la hora y en un 35,7% a las dos horas. Se sabe que los aditivos de naftaleno (SNF) provocan una dispersión menor que los plastificantes de PCE. Además, el SNF tiene afinidad tanto con el C_3A del cemento como con la sílice y la alúmina amorfas procedentes de los lodos calcinados. Por este motivo, las pastas de cemento consumían mucho más SNF que PCE, lo que concuerda con los resultados observados anteriormente por los autores (41, 42). En las Figuras 10 y 11 se muestra claramente que los parámetros reológicos (esfuerzo umbral de cizalla y viscosidad plástica) de las pastas TM2 y BM2 disminuían al aumentar la dosis de superplastificante. Cuanto mayor era la dosificación de superplastificante, mayor era también la fluidez de la pasta. Las pastas se volvían fluidas con apenas una pequeña dosis de PCE (0,2%) Estas pastas consumían además una mayor cantidad de SNF (0,5%), lo que mejoraba aún más su fluidez. Este aumento de la fluidez de la pasta de cemento estaba estrechamente relacionado con el aumento del potencial zeta provocado por la mayor intensidad de las fuerzas eléctricas de repulsión existentes entre las partículas.

3.4. Effect of the nature of the superplasticiser

The rheological behaviour of cement pastes in terms of time and superplasticiser dosage provides relevant information on key properties, such as slump and slump loss, which can be applied to fresh concrete. The compatibility of a specific cement - superplasticiser pair in the presence of a mineral addition can therefore be studied by measuring cement paste or grout flowability by means of a slump test (39, 40).

The min-slump findings for the two and three-component pastes with the two superplasticisers are shown in Figure 9. After 1 hour, the slump loss in TM2 containing 0.2% PCE was 0.3% and after 2 hours 6%, while in paste BM2 containing the same admixture it declined by 2% after 1 hour and by 8% after 2 hours. In other words, CS not only reduced slump, but raised slump loss. Flowability increases and setting is delayed in the presence of PCE due to the electrostatic dispersion induced by its adsorption on the cement particles. Figure 9 also shows that flowability declined by 14.5% after 1 h and 31% after 2 h in cement paste TM2 containing 0.5% SNF. Flowability sank by 21.4% after 1 h and 35.7% after 2 h in paste BM2 containing the same dose of superplasticizer. Naphthalene admixtures (SNF) are known to induce less dispersion than PCE plasticizers. Moreover, SNF has an affinity for both the C_3A in the cement and the amorphous silica and alumina in the burnt silt. For that reason, the cement pastes consumed much more SNF than PCE, a finding previously reported by the authors (41, 42). Figures 10 and 11 clearly show that in pastes TM2 and BM2 the rheological parameters (shear stress and plastic viscosity) declined with rising superplasticiser dosage. The higher the dosage of the superplasticiser, the greater was paste flowability. The pastes became fluid with only a small dose of PCE (0.2%). Furthermore, these pastes consumed more SNF (0.5%), which enhanced their flowability even more. This rise in cement paste flowability was closely correlated to the rise in zeta potential resulting from the increased intensity of inter-particle repulsive electric forces.

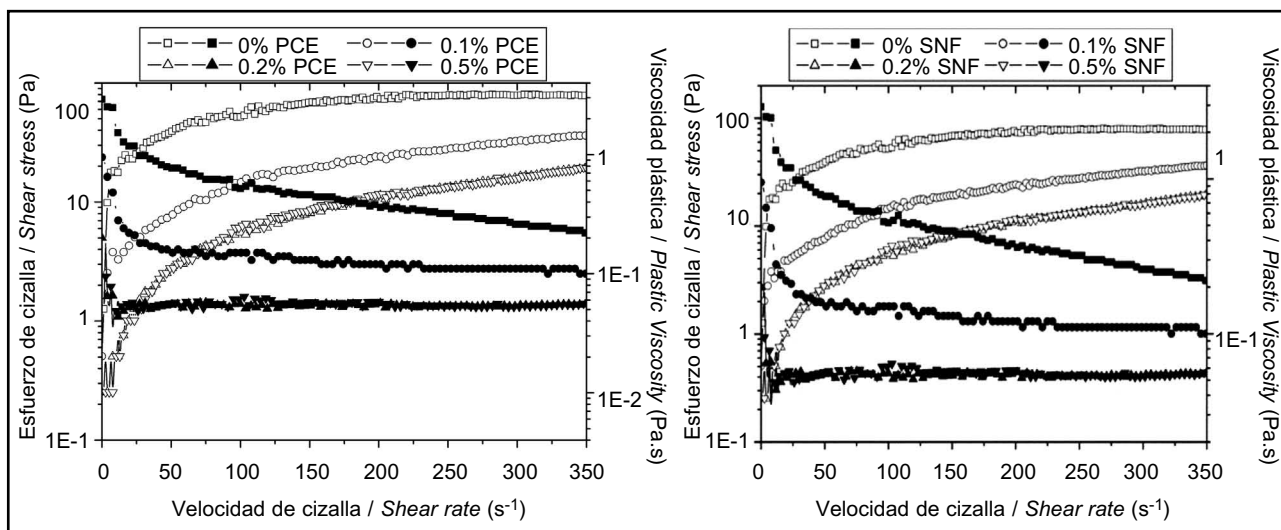


Figura 10. Velocidad de cizalla, esfuerzo cortante y viscosidad plástica de BM2.
 Figure 10. Shear rate vs shear stress and plastic viscosity, cement paste BM2.

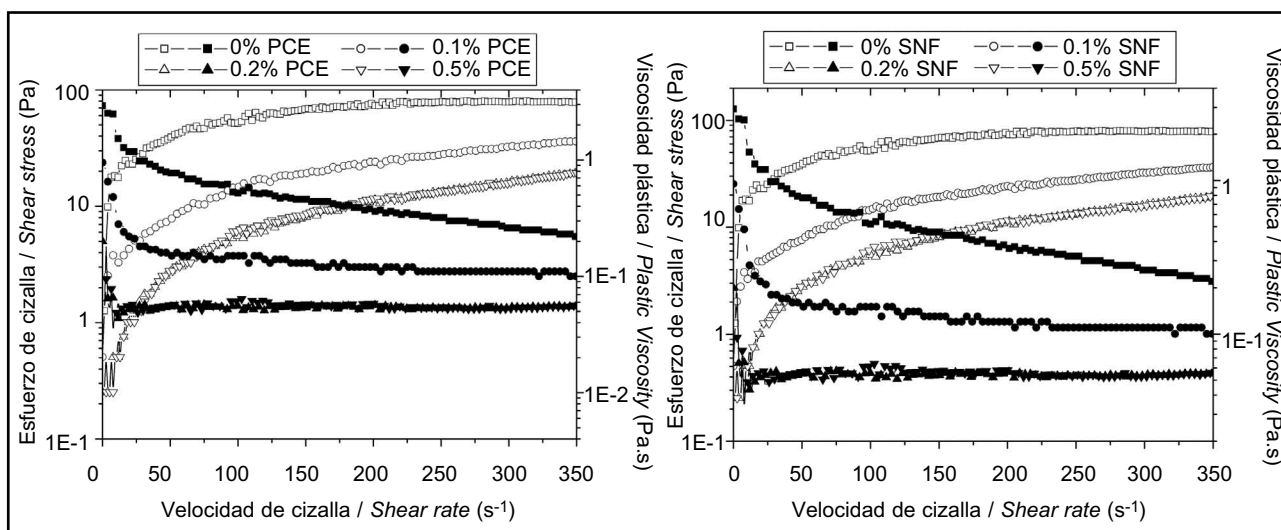


Figura 11. Velocidad de cizalla, esfuerzo cortante y viscosidad plástica de TM2.
 Figure 11. Shear rate vs shear stress and plastic viscosity, cement paste TM2.

3.5. Estudio electrocinético

En las Figuras 12a y 12b se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de potencial zeta para las pastas BM2 y TM2. Ambas pastas presentaban un potencial positivo (+4,02 mV para BM y +2,27 mV para TM) antes de la incorporación del superplastificante, pero en presencia de cualquiera de los dos aditivos, los valores se volvieron negativos. El motivo es que el potencial zeta de los cementos puros dependía de su contenido en C_3A . Durante la hidratación, los cementos con mayores contenidos de C_3A y sulfatos forman mayores cantidades de ettringita, una fase con potencial zeta positivo (43). Una cantidad menor de esta fase se forma, cuando los superplastificantes se

3.5. Electrokinetic study

The zeta potential test findings for pastes BM2 and TM2 are shown in Figures 12a and 12b. Both pastes exhibited a positive potential (+ 4.02 mV for BM and +2.27 mV for TM) before the superplasticiser was added but negative values with either of the admixtures. The reason is that the zeta potential of the pure cements depended on their C_3A content. During hydration, cements with higher C_3A and sulfate contents form larger amounts of ettringite, a phase with a positive zeta potential (43). Less of this phase forms when the superplasticisers are adsorbed as a result of the interaction between their anions (COO^- in PCE and S_3O^- in SNF) and the positively charged sites on

adsorben como resultado de la interacción entre sus aniones (COO^- en PCE y S_3O^- en SNF) y la carga positiva presente en la superficie de las partículas de cemento y de la adición mineral (GGBS y LC), (26, 46).

the cement and mineral addition (GGBS and CS) particles (26, 46).

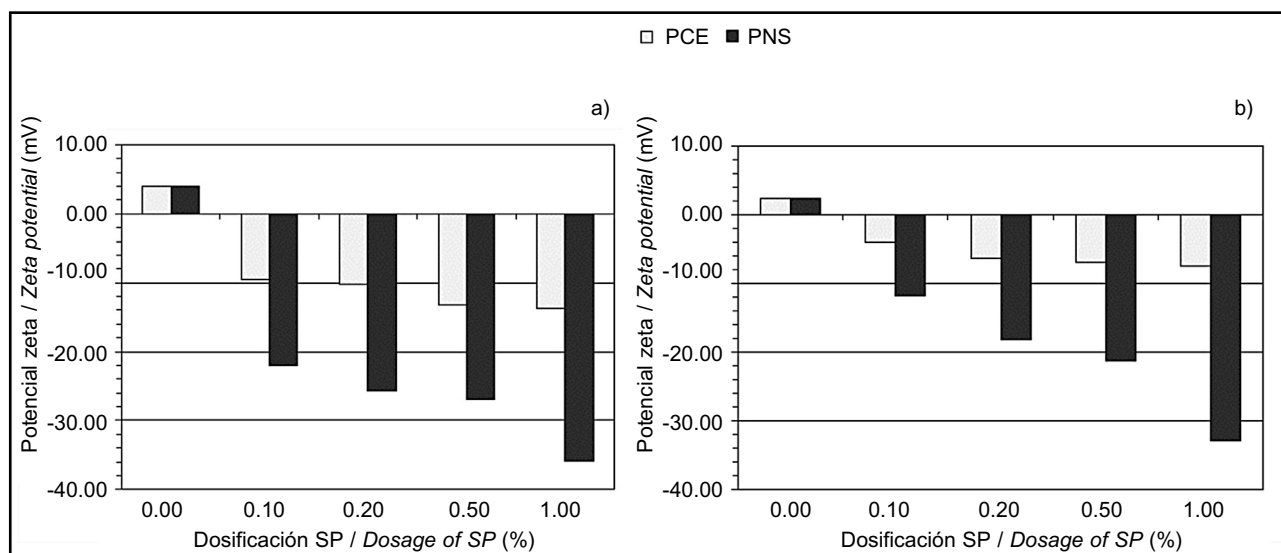


Figura 12. Evolución del potencial zeta de las pastas de cemento al aumentar las proporciones de PCE y SNF; (a) BM2, (b) TM2.
 Figure 12. Variations in cement paste zeta potential with rising doses of PCE and SNF; (a) BM2 and (b) TM2.

Los valores de potencial zeta más negativos fueron los de las pastas con SNF: -35,95 mV para las pastas de dos componentes y -32,05 mV para las de tres componentes (Figura 12). El potencial zeta se mantuvo prácticamente invariable en ambos tipos de pasta cuando se añadió un 0,1% de PCE.

The most negative zeta potential values were recorded for pastes containing SNF: -35.95 mV for the two-component pastes and -32.05 mV for the three-component blend pastes (see Figure 12). The zeta potential remained essentially unaffected in both types of pastes when a 0.1% dose of PCE was added.

El valor absoluto del potencial zeta aumentaba claramente al aumentar la dosificación de SNF. En las suspensiones de TM, el potencial sólo aumentó ligeramente al añadirse entre un 0,2 y un 0,5% de SNF, pero subió de forma notable al añadirse entre un 0,5 y un 1%. Las pastas con un 0,1 o un 0,2% de PCE presentaron unos potenciales zeta prácticamente idénticos. Esto se debe a la diferencia entre los mecanismos que determinan el modo de acción de ambos superplastificantes. Los grupos sulfónicos del SNF provocaban un potencial zeta negativo en las superficies de las partículas (como mostraba el potencial zeta); la adsorción del PCE, por el contrario, se producía a través de sus grupos carboxilados mientras sus grupos éteres (sin carga) provocaban la dispersión estérica entre las partículas. Por su parte, la GGBS y los LC favorecían el aumento de la doble capa eléctrica, elevando de este modo el valor absoluto del potencial zeta. Las partículas de la pasta TM tenían un potencial zeta más negativo del indicado en la literatura a medida que aumentaba la dosis de SP (44, 45).

The absolute value of the zeta potential clearly rose with rising dosages of SNF. In the TM suspensions, the potential rose only slightly from 0.2 at 0.5 % SNF but sharply between the latter dose and 1% of the admixture. The pastes containing 0.1 or 0.2% PCE exhibited nearly identical zeta potentials. The explanation for this observation is the difference between the mechanisms governing the action of the two superplasticisers. The sulfonic groups in SNF induced a negative zeta potential on the particle surfaces (as the zeta potential showed), whereas PCE adsorption was mediated by its carboxylate groups while its (non-charged) ether groups generated steric dispersion in the particles. The GGBS and CS, in turn, favoured the increase in the electric double-layer, raising the absolute value of the zeta potential. The particles in paste TM had a more negative zeta potential than reported in the literature at increasing dosages of SP (44, 45).

El SNF se adsorbía a la superficie de las partículas de la pasta, por lo que el potencial zeta de la superficie pasaba

The SNF adsorbed onto the surface of the paste particles, changing the surface zeta potential from

de ser positivo a ser negativo. La repulsión consiguiente entre las partículas provocaba la dispersión de las partículas y mejoraba la fluidez de la pasta. El superplastificante PCE se adsorbía también a la superficie de las partículas, donde el polímero formaba una capa gruesa. Esta repulsión estérica mejoraba también la fluidez de la pasta. Dado un mismo grado de adsorción, la fluidez debería depender principalmente del volumen total de los sólidos. Sin embargo, según los resultados obtenidos, las pastas tenían mayor fluidez con un 0,2% de PCE. Si las partículas estuvieran totalmente rodeadas de superplastificante, la repulsión estérica resultante impediría la aglomeración y se mejoraría la fluidez de la pasta. No obstante, debido a la complejidad del sistema pasta de cemento-adición mineral, puede que el superplastificante no haya cubierto completamente las partículas, sino que haya dejado huecos en los que actuarían las fuerzas electrostáticas de atracción.

Además de lo anterior, podría considerarse que la fluidez de la pasta depende del potencial zeta de la mezcla y de la cantidad de superplastificante adsorbido, ya que ambos parámetros afectan considerablemente a la interacción entre las partículas.

4. CONCLUSIONES

El presente estudio analizó la utilización de lodos procedentes de embalses como adición al cemento destinado a la elaboración de HAC. Los resultados revelaron que el material tiene las propiedades adecuadas para tal uso. De la investigación realizada se desprenden las siguientes conclusiones:

- Por su puzolanidad, los lodos calcinados son aptos para el uso como aglomerante del hormigón (en especial para el HAC).
- Las pastas de cemento con GGBS tuvieron un comportamiento reológico netamente mejor que las que no la tenían. Además, se concluyó que los parámetros reológicos de las pastas (viscosidad plástica y esfuerzo cortante) no dependían sólo de la dosificación de SP, sino también de la presencia de escoria de horno alto en la mezcla. Esto demuestra el efecto altamente beneficioso de combinar GGBS y LC.
- La fluidez y la pérdida de asentamiento de las pastas elaboradas con tres componentes se vieron afectadas claramente por la dosificación de LC. La fluidez era aceptable en pastas con hasta un 10% de LC y entre un 0,2 y un 0,5% de SP. Otro de los objetivos de este estudio era determinar la relación óptima de los lodos calcinados en presencia de GGBS, en lo que a viscosidad plástica (escurrimiento adecuado) y cizalla umbral se refiere. Se observó que la dosificación óptima de LC también dependía de la relación a/s y de la

positive to negative. The resulting inter-particle repulsion caused particle dispersion and improved paste flowability. The PCE superplasticiser also adsorbed onto particle surfaces, where the polymer formed a thick layer. This steric repulsion improved paste flowability. Given the same degree of adsorption, flowability should depend primarily on the bulk volume of the solids. According to the present findings, however, with 0.2% PCE, the pastes were more fluid. If the particles were to be completely surrounded by superplasticiser, the resulting steric repulsion would prevent aggregation, thereby improving paste flowability. Given the complexity of the cement paste -mineral addition system however, the superplasticiser may not have completely covered the particles, leaving gaps where the electrostatic attraction forces would act.

Further to the above discussion, paste flowability might be regarded to depend on the zeta potential of the blend and the amount of superplasticiser adsorbed, for both parameters have a heavy impact on particle interaction.

4. CONCLUSIONS

This study explored the possibility of using burnt dam silt as an addition to cement in SCC manufacture. The findings revealed that the material exhibits the properties necessary for such use. The conclusions that can be drawn from the research conducted are listed below.

- *Burnt silt pozzolanicity makes it apt for use as a supplementary binder in concrete (in particular SCC).*
- *The cement pastes containing GGBS exhibited clearly better rheological behaviour than the pastes without that component. Moreover, paste rheological parameters (plastic viscosity and shear stress) were found to depend not only on SP dosage but also on the presence of blast furnace slag in the blend. This proves the highly beneficial effect of the combination of GGBS and CS.*
- *Flowability and slump loss in the three-component pastes were visibly impacted by CS dosage. Flowability was acceptable in pastes with up to 10% CS and 0.2 to 0.5% SP. Another objective of this study was to determine the optimal replacement ratio of burnt silt in the presence of GGBS as defined in terms of plastic viscosity (suitable slump) and yield stress. The dosage of CS was also observed to depend on the w/s ratio and SP dosage. The aforementioned conclusion that the optimum CS*

dosificación de SP. Es necesario validar con datos sobre el hormigón, la conclusión de que la cantidad óptima de LC es el 10% en masa del cemento.

- El análisis electrocinético de las suspensiones con mezclas de dos y de tres componentes mostró que el potencial zeta de las partículas depende de la naturaleza del superplastificante (PCE o SNF) empleado pero también de las propiedades de las adiciones minerales (LC y GGBS).

En este estudio solamente se analizaron el comportamiento reológico y las propiedades electrocinéticas. Se continuará analizando las propiedades físicas y mecánicas de HAC fabricado con lodos calcinados y GGBS (con mezclas de cemento elaboradas con dos y tres componentes), otras relaciones a/s y otras dosificaciones de SP.

dose is 10% by cement mass needs to be validated with data on concrete.

- *The electrokinetic analysis of the suspensions containing the two- and three-component blends showed that the zeta potential of the particles depends not only on the nature of superplasticiser (PCE or NSF) used, but also on the properties of the mineral additions, namely CS and GGBS.*

Only rheological behaviour and electrokinetic properties were explored in the present study. An analysis of the physical and mechanical properties of SCC containing burnt silt and GGBS (using two- and three-component cement blends), other w/s ratios and SP dosages will be the object of further study.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Malek, R. I. A.; Roy, D. M.: "Modeling the rheological behavior of cement pastes: a review", *Advances in Cementitious Materials Ceramic Transactions* (1991), The American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 31-40.
- (2) De Larrard, F.; Ferraris, C. F.; Sedran, T.: "Fresh concrete: a Herschel Bulkley material", *Materials and Structures* 31 (1998), pp. 494-498. doi:10.1007/BF02480474
- (3) Ferraris, C. F.; Martys, N. S.: "De la pâte de ciment au béton: modélisation et mesures expérimentales des propriétés rhéologiques", National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 USA, 36ème Colloque GFR, vol. 10, n° 12 (2001), pp. 226-230.
- (4) Lange, F.; Mörtel, N.; Rudert, V.: "Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties", *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, n° 10 (1997), pp. 1481-1488. doi:10.1016/S0008-8846(97)00189-0
- (5) Ferraris, C. F.; Karthik, H. O.; Russell, H.: "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete", *Cem. Concr. Res.*, vol. 31 (2001), pp. 245-255.
- (6) Khatib, J. M.; Wild, S.: "Pore size distribution of MK paste", *Cem. Concr. Res.*, n° 26 (10) (1996), pp. 1545-1553.
- (7) Sabir, B. B.; Wild, S.; Bai, J.: "Metakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete: a review", *Cement Concrete Compos.*, vol. 16 (2001), pp. 441-454. doi:10.1016/S0958-9465(00)00092-5
- (8) Jian-Tong, D.; Zongjin, L.: "Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete", *ACI Mater J.*, vol. 99 (2002), pp. 393-398.
- (9) Wild, S.; Khatib, J. M.; Jones, A.: "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete", *Cement Concrete Res.*, vol. 26 (1996), pp. 1537-1544. doi:10.1016/0008-8846(96)00148-2
- (10) Poon, C. S.; Lama, L.; Koua, S. C.; Wonga, Y. L.; Wong, R.: "Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes", *Cement Concrete Res.*, vol. 31, n° 9 (2001), pp. 1301-1306. doi:10.1016/S0008-8846(01)00581-6
- (11) Ding, J. T.; Li, Z.: "Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete". *ACI Mater J.*, vol. 99, n° 4 (2002), pp. 393-398.
- (12) Wild, S.; Khatib, J. M.; Jones, A.: "Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete", *Cement Concrete Res.*, vol. 26, n° 10 (1996), pp. 1537-1544. doi:10.1016/0008-8846(96)00148-2
- (13) Wild, S.; Khatib, J. M.: "Portlandite consumption in metakaolin cements pastes and mortars", *Cement Concrete Res.*, vol. 27, n° 1 (1997), pp. 37-46. doi:10.1016/S0008-8846(96)00187-1
- (14) Gruber, K. A.; Ramlochan, T.; Boddy, A.; Hooton, R. D.; Thomas, M. D. A.: "Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin", *Cement Concrete Comp.*, vol. 23, n° 6 (2001), pp. 479-484. doi:10.1016/S0958-9465(00)00097-4
- (15) Aquino, W.; Lange, D. A.; Olek, J.: "The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products", *Cement Concrete Comp.*, vol. 23, n° 6 (2001), pp. 485-493. doi:10.1016/S0958-9465(00)00096-2
- (16) Gûneyisi, E.; Gesoglu, M.; Mermerdas, K.: "Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin", *Materials and Structures*, vol. 41 (2008), pp. 937-949, doi:10.1617/s11527-007-9296-z
- (17) Semcha, A.: "Valorisation des sédiments de dragage: Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug", Thèse doctorat (2006), UFR sciences, Université de Reims-France.
- (18) Bibi, M.; Chicouhe, M. A.; Ait Tahar, K.: "Influence des ajouts d'argiles gréseuses ou/et vaseuses sur les propriétés des matériaux cimentaires", *Matériaux & Techniques*, vol. 96, n° 4-5 (2008), pp. 165-172.
- (19) Belas, N.; Besseghier, N.; Mebrouki, A.; Bouhamou, N.: "Vers une protection de l'environnement en valorisant la vase draguée du barrage comme composant du béton", *Matériaux & Techniques*, vol. 97, n° 4 (2009), pp. 231-240. doi:10.1051/mattech/2009039

- (20) Mollah, M. Y. A.; Adams, W. J.; Schennach, R.; Cocke, D. L.: "A review of cement-superplasticizer interactions and their models", *Adv. Cem. Res.*, vol. 12 (2000), pp. 153-161. doi:10.1680/adcr.2000.12.4.153
- (21) Houst, Y.; Bowen, P.; Siebold, A.: "Some basic aspects of the interaction between cement and superplasticizers", en R. K. Dhir; P. C. Hewlett, L. J. Csetenvi (eds.), *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, vol. 12 (2002), pp. 225-234.
- (22) Alonso, M. M.; Palacios, M.; Puertas, F.; De la Torre, A. G.; Aranda, M. A. G.: "Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology", *Mater. Constr.*, vol. 57 (286) (2007), pp. 65-81.
- (23) Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase", *Cem. Concr. Res.*, vol. 31 (2001), pp. 375-383. doi:10.1016/S0008-8846(00)00503-2
- (24) Palacios, M.; Houst, Y. F.; Bowen, P.; Puertas, F.: "Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes", *Cem. Concr. Res.*, vol. 39 (2009), pp. 670-677. doi:10.1016/j.cemconres.2009.05.005
- (25) Chandra, S.; Björnström, J.: "Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars". Part I, *Cem. Concr. Res.*, vol. 32 (2002), pp. 1605-1611. doi:10.1016/S0008-8846(02)00839-6
- (26) Mäder, U.; Schober, I.; Wombacher, F.; Ludirdja, D.: "Polycarboxylate polymers and blends in different cements", *Cem. Concr. Aggreg.*, vol. 26 (2004), pp. 110-114.
- (27) Ambroise, J.; Murat, M.; Pera, J.: "Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissication of clay minerals", *Silicates Industries*, vol. 7, n° 8 (1986), pp. 99-107.
- (28) Sayanam, R. A.; Kalsotra, A. K.; Mehta, S. K.; Sing, R. S.; Mandal, G.: "Studies on thermal transformations and pozzolanic activities of clay from Jammu region (India)", *J. Thermal Analysis*, vol. 35 (1989), pp. 9-106. doi:10.1007/BF01914268
- (29) Bich, Ch.; Ambroise, J. Péra, J.: "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin", *Applied Clay Science*, vol. 44 (2009), pp. 194-200. doi:10.1016/j.clay.2009.01.014
- (30) ASTM Designation C-305-94: "Mechanical mixing of hydraulic cements pastes and mortars of plastic consistency", en Annual Book of ASTM Standards 04.01, *Am. Soc. Test Mat.* (1996), Easton, MD, pp. 194-196.
- (31) Benoît, O.: "Détermination de l'activité pouzzolannique d'une pouzzolane par voie Chimique", *Bull liaison labo. P. et Ch.*, n° 26 (1967), pp. D1-D5.
- (32) Raverdy, M.; Brivot, F.; Paillère, A. M.: "Bron R. Appréciation de l'activité pouzzolannique de constituents secondaires", en Proceedings of 7e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France (1980), pp. 6-41.
- (33) Mechling, J. M.; Lecomte, A.; Merriaux, K.: "Measurement of the absorption of water of the mineral admixtures in concrete by evaporimetry", *Materials and structures/Matériaux de Construction*, vol. 36 (2003), pp. 32-39.
- (34) EFNARC: "Specification and guidelines for self compacting concrete", febrero (2002), pp 29-35. Free pdf copy downloadable from <http://www.efnarc.org>
- (35) Bauer, E.; Sousa, J. G. G.; Guimaraes, E. A.; Silva, F. G. S.: "Study of the laboratory Vane test on mortars", *Building and Environment*, n° 42 (2007), pp 86-92. doi:10.1016/j.buildenv.2005.08.016
- (36) Struble, L.; Sun, G. K.: "Viscosity of Portland cement Paste ace has Function off Concentration", *Advanced Cement Based Materials*, vol. 2 (2) (1995), pp. 62-69.
- (37) Ferraris, c.f., 1: "Measurement off the rheological properties of performance high concrete; State of the art carryforward", *Newspaper of Research*, the National Institute of Standards and Technology, vol. 104 (5) (1999), pp. 461-478.
- (38) Khatib, J. M.; Hibbert, J. J.: "Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin", *Construction and Building Materials*, n° 19 (2005), pp. 460-472. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.07.017
- (39) Aitcin, P. C.: "High-Performance Concrete", E & FN Spon (Routledge), Londron/New York (1998).
- (40) Jiang, S.; Kim, B. G.; Aitcin, P. C.: "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29 (1999), pp. 71-78. doi:10.1016/S0008-8846(98)00179-3
- (41) Lim, G.; Hong, S. S.; Kim, D. S.; Lee, B. J.; Rho, J. S.: "Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29 (2) (1999), pp. 223-229. doi:10.1016/S0008-8846(98)00188-4
- (42) Perenchio, W. F.; Whiting, D. A.; Kantro, D. L.: "Proc 1st Int'l Symp Superplasticizers in Concrete ACI sp-b2", (1979), pp. 137-155.
- (43) Plank, J.; Hirsch, Ch.: "Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite", en Proceedings of 7th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete, Berlin, Germany, vol. 217 (2003), pp. 283-298.
- (44) Elakneswaran*, Y.; Nawa, T.; Kurumisawa, K.: "Zeta potential study of paste blends with slag", *Cement & Concrete Composites*, vol. 31 (2009), pp. 72-76. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.09.007
- (45) Pointeau, I.; Reiller, P.; Mace, N.; Landesman, C.; Coreau, N.: "Measurement and modeling of the surface potential evaluation of hydrated cement pastes as a function of degradation", *J. Colloid Interf Sci* 300 (2006), pp. 33-44. doi:10.1016/j.jcis.2006.03.018 PMID:16631770
- (46) Collepardi, S.; Coppola, L.; Troli, R.; Collepardi, M.: "Mechanisms of Actions of Different Superplasticizers for High-Performance Concrete", *SP 186-29* (1999), pp. 503-523.

* * *