

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**



***“Obtención de cemento base Pumicita-Hidróxido de calcio  
activado alcalinamente con sulfato de sodio” .***

Trabajo de diploma presentado por:

**Br. Eliezer Moisés Arias García.**

**Br. Carlos Ariel Mercado Siles.**

Para optar al título de:

**Ingeniero Químico.**

**TUTOR**

**M en C: Léster Javier Espinoza Pérez.**

Managua, Nicaragua 2015

## Contenido

|   |      |
|---|------|
| Agradecimientos.....  | i    |
| Dedicatoria .....   | ii   |
| Opinión del catedrático guía.....                                       | iii  |
| Resumen .....   | iv   |
| I. Introducción .....   | vii  |
| II. Antecedentes.....   | viii |
| III. Justificación.....   | x    |
| IV. Objetivos .....   | xi   |
| 4.1 Objetivo general .....  | xi   |
| 4.2 Objetivos específicos .....   | xi   |
| V. Marco teórico.....   | 1    |
| 5.1 Cemento.....  | 1    |
| 5.1.1 Definición.....   | 1    |
| 5.2 Geopolímeros.....   | 1    |
| 5.2.1 Definición.....   | 1    |
| 5.2.2 Propiedades físicas y químicas .....                              | 1    |
| 5.3 Materiales puzolánicos.....   | 2    |
| 5.3.1 Definición.....   | 2    |
| 5.3.2 Actividad puzolánica .....  | 2    |
| 5.3.3 Clasificación.....  | 3    |
| 5.4 Pumicita como material puzolánico .....                             | 3    |
| 5.4.1 Definición.....   | 3    |
| 5.4.2 Composición química .....   | 3    |
| 5.4.3 Usos de la pumicita .....   | 4    |
| 5.4.4 Actividad puzolánicas .....                                       | 4    |
| 5.5 Cal como fuente de calcio .....                                     | 4    |
| 5.5.1 Definición.....   | 4    |
| 5.5.2 Usos de la cal apagada (C) .....                                  | 4    |
| 5.6 Activación alcalina.....  | 5    |
| 5.6.1 Definición.....   | 5    |
| 5.6.2 Sulfato de sodio (SS).....  | 5    |
| 5.6.3 Variables que influyen en el proceso de activación alcalina ..... | 5    |
| 5.6.4 Mecanismos y productos de reacción.....                           | 9    |
| 5.7 Propiedades que definen la eficacia de los cementos .....           | 10   |
| 5.7.1 Propiedades físicas .....   | 10   |
| 5.7.2 Propiedades mecánicas .....                                       | 11   |
| 5.7.3 Propiedades químicas .....  | 12   |
| VI. Hipótesis:.....   | 13   |
| VII. Metodología.....   | 13   |
| 7.1 Materiales.....   | 13   |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 7.1.1 | Pumicita (P) .....  | 13 |
| 7.1.2 | Cal apagada (C) .....   | 15 |
| 7.1.3 | Sulfato de sodio anhidro (SS) .....   | 16 |
| 7.1.4 | Agregado fino .....   | 16 |
| 7.1.5 | Agua de mezclado .....  | 17 |
| 7.2   | Método .....  | 18 |
| 7.2.1 | Factores y niveles de estudio .....   | 18 |
| 7.2.2 | Diseño experimental .....   | 19 |
| 7.2.3 | Procedimientos implementados .....  | 20 |
| VIII. | Presentación y discusión de resultados .....  | 27 |
| 8.1   | Resultados de la determinación de la fluidez .....  | 27 |
| 8.2   | Resultados ensayo de la RMC .....   | 29 |
| 8.2.1 | Comparación de la RMC de las muestras patrón (CPO) y las mezclas cementantes base P/C ..... | 31 |
| 8.2.2 | Efecto de las variables en estudio sobre la RMC de probetas cúbicas de mortero .....        | 31 |
| 8.3   | Resultados ensayo de absorción y peso unitario .....  | 37 |
| 8.4   | Determinación de la mezcla óptima y condiciones óptimas de curado ....                      | 37 |
| 8.5   | Resultados ensayo de tiempo de fraguado .....   | 38 |
| 8.6   | Resultados de la determinación del %ANE a diversas edades de curado                         | 39 |
| 8.7   | Descripción de los resultados del análisis de espectroscopia FTIR .....                     | 41 |
| 8.8   | Comparación de los espectros IR de las mezcla M3, M6, Mop a los 28 días de curado .....     | 48 |
| IX.   | Conclusión .....  | 50 |
| X.    | Recomendaciones .....   | 51 |
| XI.   | Bibliografía .....  | 52 |
| XII.  | Anexos .....  | 56 |
| 12.1  | Glosario .....  | 56 |
| 12.2  | Condiciones de curado de probetas de mortero endurecidos .....                              | 58 |
| 12.3  | Constancia MTI, ensayos RMC .....   | 59 |
| 12.4  | Reporte de la composición química de las muestras de pumicita .....                         | 60 |
| 12.5  | Ficha técnica de Cal Calhidra .....   | 61 |
| 12.6  | Artículo guía para el análisis de los espectros IR de las Pastas evaluadas .....            | 62 |

## Listado de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Clasificación de los materiales puzolánicas .....   | 3  |
| Figura 2: Efecto del tipo de activador alcalino sobre la RMC de pastas cementantes Puzolana Natural + Cal .....   | 6  |
| Figura 3: Efecto de la dosis $\text{Na}_2\text{SO}_4$ en la fuerza de compresión de las pastas de cemento puzolánico-cal natural, a una temperatura de curado de $50^\circ\text{C}$ . Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006)..... | 7  |
| Figura 4: Efecto de temperatura de curado en fuerza de compresión del control de las pastas. Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006) .....   | 8  |
| Figura 5: Efecto de las temperaturas de curado en las fuerzas de compresión de las pastas puzolana. Cal con 4% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006) .....  | 8  |
| Figura 6: Aparato Vicat utilizado para determinar el tiempo de fraguado del cemento .....   | 11 |
| Figura 7: Variación del color de la pumicita, los colores varían de un color amarillento (a), a un tono gris (b) y un tono gris más claro (c). .....  | 14 |
| Figura 8: Análisis granulométrico de agregado fino .....  | 17 |
| Figura 9: Aplicación de los golpes con el tamper al mortero de la Mezcla 1 dentro del molde troncónico, ubicado al centro de la mesa de fluidez. ....   | 23 |
| Figura 10: Apariencia del Mortero de la Mezcla 1 después de haberse determinado el diámetro promedio ensanchado por efecto de los golpes aplicados en la mesa de fluidez. ....  | 23 |
| Figura 11: Secuencia de golpes aplicados con el tamper al mortero contenido en cada una de las probetas del molde.....  | 24 |
| Figura 12: Enrasado del mortero de la Mezcla 2.....   | 24 |
| Figura 13: Variación de la fluidez de los morteros en función de la mezcla cementante utilizada .....   | 27 |
| Figura 14: Variación de la fluidez de los morteros en función del contenido de Cal apagada .....  | 28 |
| Figura 15: Resultados promedio del ensayo RMC de los morteros a las distintas edades de curado.....   | 30 |
| Figura 16: Gráfica de los efectos principales para la RMC de las probetas cúbicas de mortero ensayadas.....   | 32 |
| Figura 17: Influencia de la relación másica P/C y la dosis SS sobre la RMC de probetas cúbicas de mortero .....   | 34 |
| Figura 18: Influencia de las condiciones de curado sobre la RMC de las probetas cúbicas de mortero.....   | 35 |
| Figura 19: Pérdidas en peso de los morteros por efecto de la exposición a altas temperaturas .....  | 36 |
| Figura 20: Comparación de los mm de penetración de la aguja Vicat sobre la pasta evaluada y el CPO a diversos lapsos de tiempo .....  | 38 |
| Figura 21: Variación de los % de ANE para diversas mezclas cementantes en función del tiempo .....  | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22: Relación de % ANE con RMC de las mezclas en estudio .....  | 40 |
| Figura 23: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla Mop a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado ..... | 41 |
| Figura 24: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla M3 a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado .....  | 44 |
| Figura 25: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla M6 a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado .....  | 46 |
| Figura 26: Comparación de los espectros IR de las pastas M3, M6 y M8 a los 28 días de curado.....                   | 48 |

### **Listado de tablas**

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Composición química de muestra de pumicita (% en peso).....                                       | 14 |
| Tabla 2: Características generales de Cal Apagada (C) .....  | 15 |
| Tabla 3: Características generales de Sulfato de Sodio.....  | 16 |
| Tabla 4: Arreglo experimental Taguchi L <sub>9</sub> .....   | 20 |
| Tabla 5: Variables respuesta.....  | 20 |
| Tabla 6: Cantidad de material a utilizar para la preparación de las mezclas.....                           | 21 |
| Tabla 7: Cantidades utilizadas para la preparación de 3 probetas cubicas.....                              | 22 |
| Tabla 8: Fluidéz de morteros según la mezcla cementante .....  | 27 |
| Tabla 9: Resultado del ensayo de RMC de los morteros .....   | 29 |
| Tabla 10: Comparación del desarrollo de RMC de las mezclas cementantes evaluadas y la muestra patrón ..... | 31 |
| Tabla 11: Propiedades físicas de las probetas cubicas de mortero .....                                     | 37 |
| Tabla 12: %ANE en función del tiempo.....  | 39 |
| Tabla 13. Condiciones de curado en Laboratorio UNI-RUPAP .....   | 58 |

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente a Jehová por su tan grande amor y por permitirnos llevar a cabo la culminación de este logro.

A nuestros padres por darnos todo el apoyo incondicional para culminar nuestra carrera.

A nuestros familiares y allegados por ser un apoyo firme y brindarnos las palabras de aliento para no declinar durante esta investigación.

A nuestro tutor Lester Javier Espinoza por permitirnos ser parte de esta investigación y brindarnos el tiempo para darnos la asesoría y la dirección para la realización de esta investigación.

Agradecemos el apoyo del personal técnico de la UNI, del MTI y de CEMEX y de NICAPOMEZ quienes contribuyeron a esta investigación compartiendo sus conocimientos, experiencias y consejos con nosotros.

¡Gracias totales!

## **DEDICATORIA**

Nuestra tesis está dedicada de manera muy especial:

A Jehová quien durante toda el tiempo transcurrido de nuestra carrera y nos ha dado la sabiduría, la inteligencia necesaria para poder dar pasos firmes y lograr culminar nuestros estudios universitarios.

A nuestros padres quienes has sido nuestra fortaleza y nuestro apoyo, para poder llegar hasta este momento.

## OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

La presente tesis fue desarrollada de manera excelente por los bachilleres Carlos Mercado y Eliezer Arias. La parte experimental fue desarrollada en el Laboratorio de Materiales y Suelos de la UNI RUPAP, en el Laboratorio de Calidad de Materiales del Ministerio de Transporte e Infraestructura, en el Laboratorio de Control de Calidad de CEMEX San Rafael del Sur y en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la UNI RUSB. De esta manera, los bachilleres en cuestión tuvieron que relacionarse con profesionales del campo de la Ingeniería Química y de la Ingeniería Civil, desarrollando nuevas habilidades y conocimientos, además de las ya adquiridas en el transcurso de sus estudios.

En el campo de la Ingeniería Química, los bachilleres Mercado y Arias utilizaron el método científico para desarrollar un cemento “verde”, amigable con el ambiente, ya que en su producción no se utilizan temperaturas de hasta 1450°C como es el caso del cemento portland. El valor agregado de esta tesis, es el seguimiento a la reacción química que han dado los bachilleres mediante la técnica de Infrarrojo, identificando de forma cualitativa aquellos posibles productos de reacción.

A mi juicio, la tesis desarrollada por Mercado y Arias reúne las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal evaluador correspondiente, y así obtener el título de Ingeniero Químico.

---

**Léster Javier Espinoza Pérez**

*Tutor de Tesis*

*Maestro en Ciencias en Ingeniería Cerámica; CINVESTAV México*

*Ingeniero Químico, UNI Nicaragua*



## RESUMEN

La presente investigación tiene como fin obtener un material cementante a partir de la evaluación físico mecánica y la identificación de los productos de reacción de diversas mezclas hidratadas y morteros elaborados a base de pumicita y cal apagada en presencia de sulfato de sodio. Se evaluaron factores como la relación pumicita/cal apagada (P/C) y el contenido de sulfato de sodio a fin de determinar la composición óptima de la mezcla, así como los tiempos y temperaturas de exposición que permitan alcanzar el mejor desempeño de las mezclas, mediante un diseño experimental formulado a través del método de Taguchi  $L_9 (3^4)$ .

Se evaluó la fluidez de los morteros frescos y la resistencia mecánica de los morteros ya endurecidos para una relación agua/cemento constante de 0.62, determinándose que a medida que se incrementa el contenido de cal apagada la fluidez de los materiales disminuía, sin embargo su resistencia mecánica a la compresión (RMC) aumentaba alcanzándose valores de hasta 11 MPa para morteros curados a condiciones ambientales durante 28 días.

De la misma manera se determinó el efecto del contenido de sulfato de sodio sobre la resistencia mecánica, determinándose un punto óptimo al 6%, pues al incrementarse, las RMC disminuían levemente. Así mismo, se evaluó el efecto de las condiciones de curado, determinándose que el incremento de temperaturas favorece el desarrollo temprano de la RMC, sin embargo al aumentar el tiempo de exposición y los niveles de temperatura ésta se perjudica debido a la inherente pérdida de agua.

Una vez determinadas las RMC de los materiales en estudio se determinó la mezcla óptima siendo esta un 6% de sulfato de sodio y una relación P/C de 60/40 y las condiciones óptimas de curado que permitían obtener el mejor desempeño de las mezclas, las cuales correspondían a 1 hora de exposición a 40°C, bajo estas condiciones y también considerando las mezclas de peor desempeño se evaluó la reactividad, mediante la determinación del contenido de agua no evaporable a diversas edades de curado y se identificaron los productos de reacción de los sistemas en estudio.

En contraste con la RMC se determinó que a medida que la relación P/C disminuía la reactividad de las pastas aumentaba y que la exposición a altas temperaturas favorecía el desarrollo temprano de la reactividad, sin embargo esta también se limitaba debido a las pérdidas de agua inherentes. Los productos de reacción se identificaron mediante espectroscopia IR evaluando los sistemas de peor y mejor desempeño mecánico, a través de este análisis se identificaron productos de hidratación como ettringita y silicatos de calcio hidratados, los cuales se formaban debido al alto contenido de Sílice y aluminatos contenidos en la pumicita, corroborando las propiedades cementantes de los sistemas evaluados.

## NOMENCLATURA

|   |  |
|---|--|
| P/C   | Pumicita/Cal                                   |
| C   | Cal Apagada                                    |
| P   | Pumicita                                       |
| RMC   | Resistencia mecánica a la compresión           |
| IR  | Infrarrojo                                     |
| [-]   | Adimensional                                   |
| CPO   | Cemento Portland Ordinario                     |
| FICEM   | Federación Interamericana del Cemento          |
| CaCO <sub>3</sub>   | Carbonato de calcio                            |
| CO <sub>2</sub>   | Dióxido de carbono                             |
| SS  | Sulfato de sodio                               |
| NaOH  | Hidróxido de Sodio                             |
| MPa   | Mega Pascales                                  |
| Na <sub>2</sub> O   | Oxido de sodio                                 |
| Al(OH) <sub>4</sub>   | Hidróxido de aluminio                          |
| Ca <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> /4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O | Aluminato de calcio hidratado                  |
| 3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O               | Ettringita                                     |
| OH <sup>-</sup>   | Hidróxido                                      |
| Si  | Sílice   |
| Ca(OH) <sub>2</sub>   | Hidróxido de calcio                            |
| CaO   | Oxido de calcio                                |
| Ca <sup>2+</sup>  | Ion calcio                                     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Sulfato de sodio/Thenardita                    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x10H <sub>2</sub> O                                       | Sulfato de sodio decahidratado/Mirabilita      |
| pH  | Porcentaje de hidróxidos                       |
| C-S-H   | Silicato cálcico hidratado                     |
| SO <sub>3</sub>   | Oxido de azufre (VI)                           |
| KBr   | Bromuro de potasio                             |
| AFt   | Ettringita                                     |
| PU  | Peso unitario                                  |
| NTON  | Normas técnicas obligatorias nicaragüenses     |
| BE  | Bloque estructural                             |
| FTIR  | Espectroscopia infrarroja por transformadas de |
| Fourier   |  |
| PVSS  | Peso volumétrico seco suelto                   |
| PVSC  | Peso volumétrico seco compacto                 |
| ASTM  | Asociación americana de pruebas de materiales  |
| (siglas en ingles)  |  |
| FTC   | Facultad de tecnología de la construcción      |
| FIQ   | Facultad de Ingeniería Química                 |
| CBCA/C  | Ceniza de bagazo de caña de azúcar/cal         |
| %ANE  | Porcentaje de agua no evaporable               |

ANE  
LxWxH  
 $P_{sec}$   
 $P_{sat}$   
 $P_{deshidratado}$   
M (1-9)

Agua no evaporable  
Longitud x Ancho x Alto (siglas en ingles)  
Peso de probeta cubica seca  
Peso de probeta cubica saturada de agua  
Peso de probeta cubica deshidratada  
Mezclas de Pumicita-cal apagada

# I. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland ordinario (CPO) es el ligante por excelencia utilizado en la construcción de obras civiles en todo el mundo, según la Federación Interamericana del Cemento (FICEM), a nivel mundial en el año 2012 se consumió un total de 3,736.080 millones de toneladas de cemento. Para su fabricación es necesario producir Clinker, el cual conforma más del 95% en peso del cemento, y cuya producción resulta nociva al medio ambiente, ya que debido a la descomposición de la piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) utilizada como materia prima, se libera dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y debido al consumo de combustibles utilizados para alcanzar la temperatura del proceso de calcinación ( $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ ), se estima que en total se genera casi una tonelada de  $\text{CO}_2$  por tonelada de Clinker producida (Banco Mundial, 1999).

Sumado al impacto ambiental inherente a su producción, debe considerarse el alza en el precio del cemento, que, de acuerdo a Morales (2015), en Nicaragua el incremento en los costos de materia prima, costos de producción y transporte han conllevado a un incremento del 3% del precio del cemento para este año. Según datos del Banco Central de Nicaragua (2015) al abarcar el cambio en el precio del CPO en los últimos cuatro años, se observa un incremento del 14.3% con tendencia a aumentar.

Bajo este contexto surgen los cementos alternativos, materiales que sustituyen parcial o totalmente al CPO sin perjudicar la eficacia del mismo, estos materiales presentan la ventaja de no demandar altos consumos energéticos para su producción, lo que los hace baratos y amigables al ambiente. Además, en la mayoría de los casos estos materiales superan las propiedades técnicas del CPO, volviéndolos atractivos para la construcción de estructuras expuestas a condiciones extremas de temperaturas o ambientes químicos agresivos.

Entre estos materiales se encuentran las puzolanas, las cuales fueron implementadas en la construcción de edificaciones durante el imperio romano, y algunas de éstas hasta la fecha permanecen en pie (Krivenko, 2006). Entre éstas se encuentra la pumicita, la cual es una roca volcánica que debido a su estructura vítrea y composición química presenta propiedades puzolánicas (Krivenko, 2006). Por ende, este estudio se orienta al desarrollo y evaluación de las propiedades mecánicas, físicas y químicas de diversas mezclas cementantes utilizando pumicita como materia prima, con el propósito de corroborar el uso potencial de ésta en la construcción civil moderna, lo que le dará valor agregado a dicho material.

## II. ANTECEDENTES

El uso de puzolanas en la construcción de edificaciones fue implementado durante el imperio romano y hasta la fecha algunas de estas construcciones permanecen en pie (Krivenko, 2006). Debido a sus propiedades puzolánicas la pumicita ha sido estudiada desde distintas perspectivas, con el fin de corroborar la calidad de ésta como material cementante. A continuación se presenta un breve resumen de algunas de las investigaciones realizadas respecto a este material.

Alí & Kamyar (2007) evaluaron la calidad de pastas cementantes creadas a partir de pumicita proveniente de la montaña Taftán, Irán, activada alcalinamente con distintas mezclas de silicato de sodio (SS) e Hidróxido de Sodio (NaOH). En su investigación Alí & Kamyar (2007) varían las mezclas SS-NaOH con el fin de modificar las características del activador alcalino y evalúan la calidad de las pastas obtenidas a través de la resistencia mecánica a la compresión (RMC) de éstas tras 28 días de curado.

Los resultados de este trabajo demuestran el potencial de la pumicita para ser utilizada como material cementante, ya que después de haber sido activada alcalinamente las pastas alcanzaron RMC hasta de 47 MPa al cumplir los 28 días de curado. Estos resultados se lograron activando la pumicita en estudio con un módulo de sílice de 0.60, una concentración de óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O) y una relación agua/ligante de 0.36.

Por otro lado, Nurhayat & Arin (2010) presentan un estudio en el cual evalúan el potencial de la pumicita no como cementante, sino, como agregado fino para la elaboración de morteros. En este estudio los morteros se elaboraron sustituyendo los porcentajes en peso del agregado fino estándar por pumicita hasta un 100% manteniendo constante la relación cemento/agregado fino en 1:3. La calidad de los productos obtenidos se evaluó comparando el peso unitario (PU) de los morteros 100% pumicita con el estándar y la RMC de ambos.

Nurhayat & Arin (2010) mediante su investigación demuestran que el uso de pumicita como agregado fino reduce la RMC de los morteros, alcanzándose valores hasta de 12 MPa al sustituir totalmente el agregado fino estándar por pumicita y PU 50% más ligeros que los morteros estándar. Los morteros con una sustitución total del agregado fino también presentaron deficiencias ante la prueba de absorción de agua, sin embargo destacaron como materiales resistentes al ataque de iones sulfato y a la exposición tanto de altas como de bajas temperaturas.

Otro estudio realizado por Castro & González (2012) combina la perspectiva de las investigaciones antes mencionadas y tiene como objetivo medir los resultados obtenidos al adicionar un geopolímeros derivado de una fase mineral (piedra pómez) como agregado fino al concreto. La síntesis de los geopolímeros se realizó a partir de la activación alcalina de: ceniza volante y pumicita, utilizando NaOH como activador alcalino. Posteriormente se adicionó al concreto los geopolímeros

para sustituir el agregado fino. Finalmente las probetas obtenidas se analizaron mecánicamente y se determinó la RMC de cada una.

Castro & González (2012) demuestran que los geopolímeros obtenidos a partir de pumicita al ser utilizados como agregado fino del concreto no contribuyen de manera significativa al desarrollo temprano de su RMC, obteniéndose valores de 3 MPa a los 28 días de curado, muy por debajo de las muestras estándar que a la misma fecha alcanzan aproximadamente 31 MPa.

González (2013) analiza la composición química de los geopolímeros obtenidos mediante la activación alcalina de pumicita utilizando SS y NaOH como activador. En su estudio evalúa el efecto de distintas concentraciones de NaOH de la solución activadora así como el efecto de la temperatura de curado sobre la composición de los geopolímeros.

González (2013) concluye en que la reacción de geopolimerización se acelera por efecto de altas temperaturas (80 °C) y un medio altamente alcalino. Y que la caracterización estructural de los geopolímeros a través de espectroscopia infrarroja demuestra el reordenamiento de los aluminosilicatos presente en la pumicita luego de ser alcalinamente activados, obteniéndose fases cristalinas de polímeros inorgánicos tales como Cristobalita y Moscovita.

López & Molina (2014) realizaron un estudio en el cual obtuvieron un material cementante mediante la activación alcalina de la pumicita los cuales fueron evaluados y comparados con la NTON 12 008-09. En este estudio se realizaron distintas formulaciones para la elaboración de morteros base pumicita, las cuales involucraron las siguientes variables: Modulo de sílice, relación agua/ligante y relación arena/ligante, estos activados alcalinamente con Na<sub>2</sub>O a diferentes porcentajes.

Los análisis se realizaron luego de la elaboración de los morteros de cada formulación, determinando que ninguna de las formulas cumplió con la resistencia mínima de 13.5 MPa requerida para Bloques Estructurales Tipo 1 (BE-1) requeridos en la NTON 12 008-09, sin embargo se destacó que al manipular las condiciones de curado inicial (para la fórmula con una RMC de 4.33 MPa) aumentando la temperatura a 75 °C por 24 horas se alcanzaron RMC de 11.71 MPa a los 28 días de curado.

### III. JUSTIFICACIÓN

El impacto ambiental de la producción del CPO, la tendencia al alza de sus costos, así como la necesidad de éste para el desarrollo urbano, resultan ser las razones principales para la formulación de materiales alternativos, que permitan satisfacer las mismas necesidades, sin perjudicar el medio ambiente y que resulten de menor costo que los materiales de construcción actuales.

Por estas razones se presenta esta investigación, la cual permitirá conocer la viabilidad técnica del uso de mezclas pumicita-cal para la producción de un cemento alternativo, de menor impacto ambiental y de propiedades técnicas similares al CPO. Asimismo, los resultados del estudio permitirán corroborar el uso potencial de la pumicita en la construcción civil, como cementante, lo que le dará valor agregado a dicho material.

De la misma manera, esta investigación permitirá dar a conocer a empresas productoras de cemento y materiales prefabricados, la posibilidad de utilizar materiales locales, que de ser utilizados, permitirían desarrollar líneas de producción de materiales innovadores, de alta calidad y amigables al medio ambiente mejorando la competitividad de las empresas.

Sólo en el departamento de Masaya las minas de piedra pómez ocupan una extensión de 1,120 manzanas de tierra (Cruz, 2013), su bajo costo, abundancia y sus propiedades cementantes latentes, permiten que la pumicita se considere un material atractivo para implementarse en la formulación de cementos compósitos.

Por otro lado, este estudio permite dar continuidad a la línea de investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, la cual desde hace más de 10 años evalúa el desempeño de diversos materiales de gran disponibilidad local para ser implementados como cementantes en el campo de la construcción civil.

## **IV. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Obtener un cemento a base de Pumicita-Hidróxido de calcio activado alcalinamente con sulfato de sodio.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Evaluar las propiedades físicas, mecánicas y productos de reacción de pastas de cementos elaboradas a partir de distintas relaciones másicas de Pumicita e hidróxido de calcio.
- Evaluar el efecto que tienen las distintas dosis de sulfato de sodio sobre las propiedades físicas, mecánicas y productos de reacción de pastas de cementos base Pumicita-hidróxido de calcio.
- Determinar la dosis óptima de sulfato de sodio como activador alcalino de pastas de cementos base Pumicita-hidróxido de calcio en función de su resistencia mecánica a la compresión (RMC).
- Evaluar el efecto que tienen las distintas temperaturas de curado durante diversos periodos de tiempo, sobre las propiedades físicas, mecánicas y productos de reacción de las pastas de cementos base Pumicita-hidróxido de calcio activados alcalinamente con sulfato de sodio.
- Determinar aquella formulación que alcance mejores resultados en las mediciones de propiedades físicas y mecánicas, mediante análisis estadísticos.



## V. MARCO TEÓRICO

### 5.1 Cemento

#### 5.1.1 Definición

El diccionario Oxford define el termino cemento como aquel “*material de construcción compuesto de una sustancia en polvo que, mezclada con agua u otra sustancia, forma una pasta blanda que se endurece en contacto con el agua o el aire; se emplea para tapar o rellenar huecos y como componente aglutinante en bloques de hormigón y en argamasas*”. La norma NTON 12 006-11 define el cemento hidráulico como “*cemento que reacciona y endurece por interacción con el agua y que puede hacerlo aún bajo ella*”; la combinación del agua con el cemento se le conoce como pasta, la combinación de esta con agregado fino se le conoce como mortero y la combinación de esta con agregado grueso como concreto.

### 5.2 Geopolímeros

#### 5.2.1 Definición

Caballero & Sánchez (2010) definen como un tipo de material cementante, que está compuesto por materiales mineralógicos silicoaluminatos, que son activados químicamente por soluciones alcalinas, por lo general a temperaturas inferiores a los 200°C, compuestos primordialmente por sílice y alúmina.

#### 5.2.2 Propiedades físicas y químicas

Según Davidovits (1994, citado Valenzuela 2013) los geopolímeros tienen las siguientes propiedades físicas:

- Agrietamiento durante el fraguado menor al 0.05 %.
- Elevada resistencia temprana después de 24 horas.
- Conductividad al calor: 0.2 a 0.4 [W/m°C]
- Calor específico: 0.7 a 1.0 [J/kg°C]
- Conductividad eléctrica en función de la humedad.

#### ➤ Comportamiento térmico:

Según Davidovits ((1988) citado por Valenzuela (2013)) durante la geopolimerización las fases exotérmicas se encuentran presente bajo los 100°C y sobre los 300°C, y la fase endotérmica entre los 100 y los 300°C. La fase endotérmica es producto de la evaporación del agua químicamente elaborada. Por otro lado, si la temperatura oscila entre los 20 y los 100°C, la pérdida de peso será producto del agua físicamente agregada, entre los 100°C y los 300°C debido al agua producida químicamente y sobre los 300°C debido a la desidroxilación de los grupos OH- y la subsecuente policondensación dentro del enlace siloxo Si – O – Si.

Además Davidovits ((1988) citado por Valenzuela (2013)) menciona que: si la temperatura excede los 100°C, se pueden alcanzar contracciones del 50% y 80% a los 250°C y 400°C respectivamente. Por lo tanto, temperaturas bajo los 100°C garantizan bajos niveles de contracción y una liberación de más del 70% del agua físicamente dispuesta sin tener daños en resistencia y niveles bajos de agrietamiento.

➤ Contribución del agua:

Según Valenzuela (2013) En la elaboración de pasta geopolimérica, es necesario agregar agua adicional para lograr fluidizar la mezcla y hacerla trabajable. La adición de agua extra actúa como un elemento lubricante y no debiese, por tanto, participar en la reacción, liberándose totalmente sobre los 100°C. Valenzuela (2013) señalan que el exceso de agua en la síntesis no se incluye dentro de la estructura geopolimérica.

### **5.3 Materiales puzolánicos**

#### **5.3.1 Definición**

Blanco (2005) define puzolana como, un material, natural o artificial, que contiene fundamentalmente silicio o silicio y aluminio (el sílice más alúmina varía a menudo entre el 70 y el 80 %), esto les da un carácter ácido y, por tanto, una gran afinidad por la cal (tendencia a combinarse con la cal en presencia de agua a temperatura ambiente). Además la puzolana está compuesta de fase vítrea en su mayor parte, siendo la fase cristalina muy pequeña, lo que hace que sean materiales de alta reactividad química.

La puzolana por si misma posee un valor cementante nulo o muy pequeño. Sin embargo finamente molida y en presencia de humedad reacciona con el hidróxido cálcico a temperatura ambiente, dando lugar a una nueva formación de compuestos estables, poco solubles en el agua y que poseen características cementantes, es decir capaces de desarrollar resistencia por endurecimiento hidráulico.

#### **5.3.2 Actividad puzolánica**

Bajo el nombre de puzolanas se incluyen productos que son bastante diferentes en cuanto a su origen, estructura, composición química y mineralógica, los cuales tienen en común lo que se denomina “actividad puzolánica”.

Según Salazar (2001), la actividad puzolánicas responde a un principio general que se basa en que la sílice y la alúmina, como componentes ácidos de materiales puzolánicos, reaccionan con la cal a condición de que sus uniones en dichos materiales sean lábiles.

Además Blanco (2005) menciona que la actividad puzolánica en los cementos puzolánicos se explica por un ataque de la sílice y de la alúmina (en disolución) de las puzolanas, por parte de la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) formada “in situ” cuando se

hidratan los componente del Clinker (fundamentalmente los silicatos del calcio). También depende de varios factores, tales como:

- Composición química y mineralogía (fase vítrea y cristalizada)
- Estado de división (distribución granulométrica)
- Estructura y estado de la superficie

### 5.3.3 Clasificación

Blanco (2005) menciona que los materiales puzolánicos de mayor interés en la industria del cemento pueden dividirse en dos grandes grupos: naturales (calcinados o no) y artificiales (subproductos industriales). Al primer grupo pertenecen las verdaderas puzolanas y las tobas volcánicas, así como una serie de otros productos naturales, que tienen en común un comportamiento similar frente a la cal. En el segundo grupo, están, principalmente, las escorias de horno alto, las cenizas volantes y las arcillas calcinadas. En ambos grupos, existen productos que pueden tener un interés local más o menos grande.

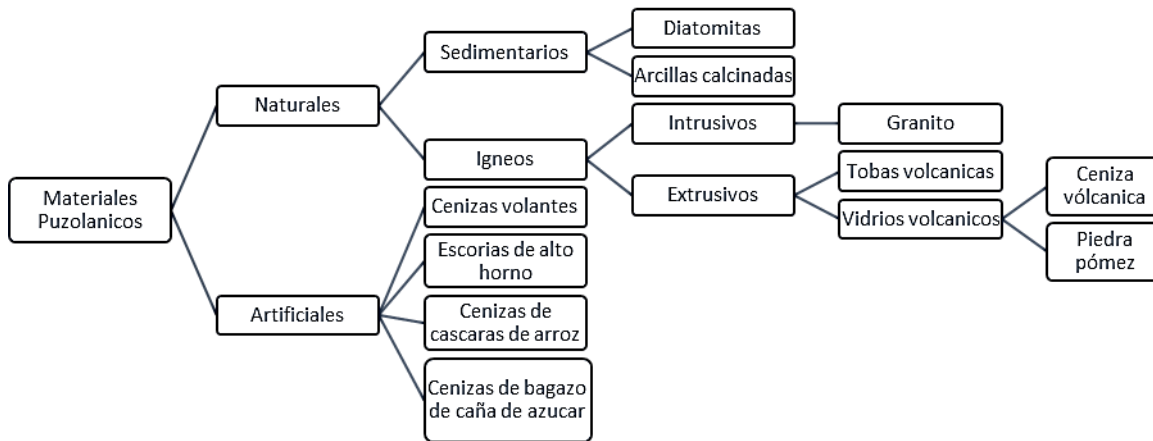


Figura 1: Clasificación de los materiales puzolánicos

## 5.4 Pumicita como material puzolánico

### 5.4.1 Definición

Pumicita es el nombre que se designa al polvo de piedra pómez (pumita) la cual es una roca ígnea volcánica vítrea, con baja densidad y muy porosa, de color blanco o gris. Este material surge como consecuencia de las proyecciones de lava al aire lo cual produce una desgasificación de la lava y un rápido enfriamiento dejando espacios vacíos separados por delgadas paredes de vidrio volcánico que caracterizan al material.

### 5.4.2 Composición química

De acuerdo a González ((2012) citado en López & Molina (2014)) la composición química de la pumicita la conforman mayormente compuestos de óxidos de silicio y de aluminio, entre otros componentes. Según Krivenko (2006) la pumicita tiende

a ser un material de estructura vítrea (sin composición química definida) más que una mezcla de minerales.

#### **5.4.3 Usos de la pumicita**

En el campo de la construcción según López & Molina (2014), el uso de la pumicita a nivel nacional se limita a la fabricación de bloques donde se usa como agregado fino para producir materiales ligeros y de alta resistencia térmica, o directamente como piezas de mampostería ligera cortada artesanalmente, pero su potencial como material cementante aún no es explotado.

A nivel mundial la pumicita tiene mayores aplicaciones en el campo de la construcción, empresas como Hesspumice en Idaho, Estados Unidos, ofrecen este material como sustituto parcial de CPO para el aumento de las propiedades físicas y químicas del concreto. Otras empresas como Lafarge Industries, Nevada Cement Company, Cruz Azul y demás utilizan este material como insumo de cementos puzolánicos, sin embargo el papel de la pumicita como material cementante sigue siendo incipiente a nivel industrial.

#### **5.4.4 Actividad puzolánica**

Según Krivenko (2006) la actividad puzolánica de los vidrios volcánicos, como la pumicita, es debido a su estructura vítrea y cualquier factor que afecte a esta estructura afectará la actividad puzolánica de este material, como lo son la composición química del material, el tamaño de las partículas y las condiciones de curado. Blanco (2005) explica que esta estructura vítrea de los vidrios volcánicos no permanece estable frente a la exposición de una solución de cal, y que su textura porosa característica en combinación con su composición resultan ser la base de las propiedades puzolánicas de éste material.

### **5.5 Cal como fuente de calcio**

#### **5.5.1 Definición**

Villarino (2003) explica que se llama cal a todo producto, sea cual fuere su composición y aspecto físico, que proceda de la calcinación de piedras calizas. La cal viva ( $\text{CaO}$ ) es el producto de la descomposición debido a altas temperaturas del  $\text{CaCO}_3$  presente en la piedra caliza, es un producto inestable debido a su gran afinidad por el agua, con la cual reacciona para producir cal apagada [ $\text{Ca(OH)}_2$ ]. La cal apagada (C) es un producto de alta pureza, capaz de reaccionar con las puzolanas y aportar los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y el medio alcalino que permite producir pastas cementantes.

#### **5.5.2 Usos de la cal apagada (C)**

Las piedras calizas son minerales ricos en calcio y son la principal fuente de este elemento en el Clinker Portland, siendo éste el mayor uso de este mineral para la construcción. La cal apagada al ser un compuesto estable tiene una amplia aplicación en el campo de la construcción, el Grupo Calidra (2012) explica que entre tantas aplicaciones puede ser utilizada para la estabilización de suelos,

elaboración de pastas cementantes, restauración de monumentos elaboración de piezas de concreto y de pinturas e impermeabilizantes.

## **5.6 Activación alcalina**

### **5.6.1 Definición**

Palomo & Fernández (2011) definen la activación alcalina como un proceso químico en el cual el polvo de un aluminosilicato es mezclado con un activador alcalino para producir una pasta capaz de fraguar y endurecer en un período de tiempo considerablemente corto (pasta cementante). Las propiedades químicas y físicas de los materiales resultantes dependen de la naturaleza del aluminosilicato utilizado y de las variables del proceso de activación, cuyos efectos se describen a continuación.

### **5.6.2 Sulfato de sodio (SS)**

Krivenko (2006) menciona que “*Sulfato de sodio, también conocido como sulfato de disodio  $Na_2SO_4$ , en su forma natural se encuentra en dos minerales principales: Tenardita ( $Na_2SO_4$  Anhidro) y Mirabilita ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )*”.

#### ➤ Sulfato de sodio como recurso

El sulfato de sodio proviene de cualquiera de los dos recursos naturales (Ternardita y Mirabilita) o de diversos procesos de fabricación. El sulfato de sodio natural se encuentra principalmente en los cojinetes de sulfato de sodio natural o depósitos evaporíticos cristalino en lagos alcalinos en zonas con climas secos y el drenaje restringido de depósitos de superficies (Kostick 1993b). Los depósitos de sulfato de sodio principal están en China, México, Canadá, Estados Unidos, la URSS y España. Menos importantes son Argentina, Chile, Irán y Turquía. El sulfato de sodio sintético es un subproducto formado principalmente durante la producción de ácido clorhídrico, bicromato de sodio, ácido ascórbico, ácido de baterías reciclado, ácido bórico, celulosa, carbonato de litio, resorcinol y pigmentos de sílice.

#### ➤ Aplicación de sulfato de sodio en la producción de cemento y concreto

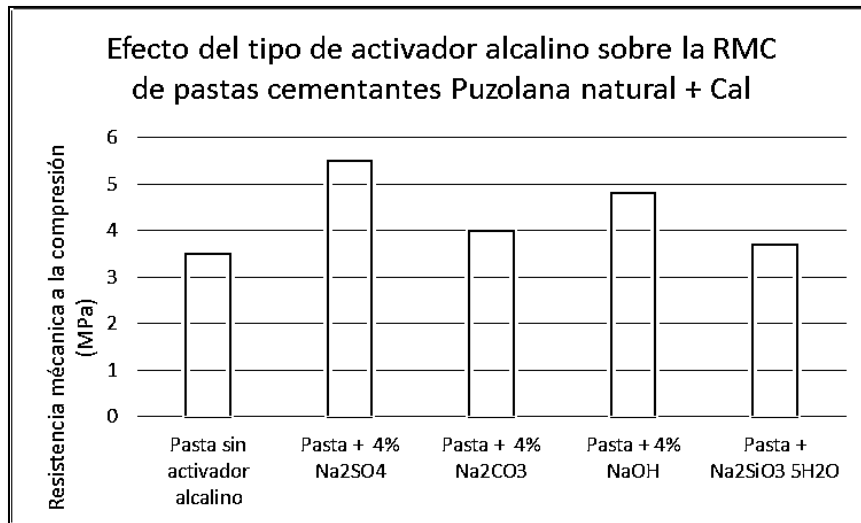
Muchas investigaciones han confirmado que el sulfato de sodio puede ser un activador alcalino muy eficaz para el cemento portland y materiales cementantes a base de cal. Generalmente, la introducción de sulfatos en los sistemas de cementación promueve la formación de ettringita en edades tempranas y más adelante.

### **5.6.3 Variables que influyen en el proceso de activación alcalina**

#### ➤ Tipo y dosis de activador alcalino

De acuerdo a Martínez (2009) los activadores alcalinos son aquellos que tienen la función de acelerar la solubilización de la fuente de silicoaluminatos, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura compacta con estos hidratos.

Krivenko (2006) explica que la mayoría de los compuestos alcalinos pueden ser utilizados como activadores de cementos base puzolana-cal. Sin embargo, diferentes activadores presentan distintos efectos, lo cual demuestra al evaluar el efecto en la resistencia mecánica a la compresión (RMC) de pastas cementantes compuesta en un 80% “puzolana natural” y 20% “cal”, a la cual se le aplicaron distintos tipos de activadores alcalinos y a los 4 días de curado a la misma temperatura se evaluó su RMC. La Figura 2 presenta los resultados de este estudio.



*Figura 2: Efecto del tipo de activador alcalino sobre la RMC de pastas cementantes Puzolana Natural + Cal*

Fuente: Krivenko (2006)

A partir de este estudio Krivenko (2006) concluye en que los activadores alcalinos son capaces de aumentar la RMC de las pastas cementantes hasta en un 60% en comparación con las pastas sin activar. Además explica que el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al presentar los mejores resultados de RMC y ser un compuesto químico de gran abundancia y bajo costo, puede catalogarse como el activador alcalino más efectivo para la formación de pastas cementantes base puzolana-cal.

Con respecto a la dosis del activador alcalino Shi & Day ((1993) citado en Krivenko, 2006) evaluó la RMC de pastas de cementos base puzolana-cal activadas con distintas dosis de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a distintas edades de curado, bajo las mismas condiciones de temperatura. En este estudio se demostró que la RMC de las pastas incrementa linealmente en edades tempranas de curado al incrementar la dosis de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> desde el 1% hasta el rango de 2-4%, los resultados de este estudio se presentan en la Figura 3.

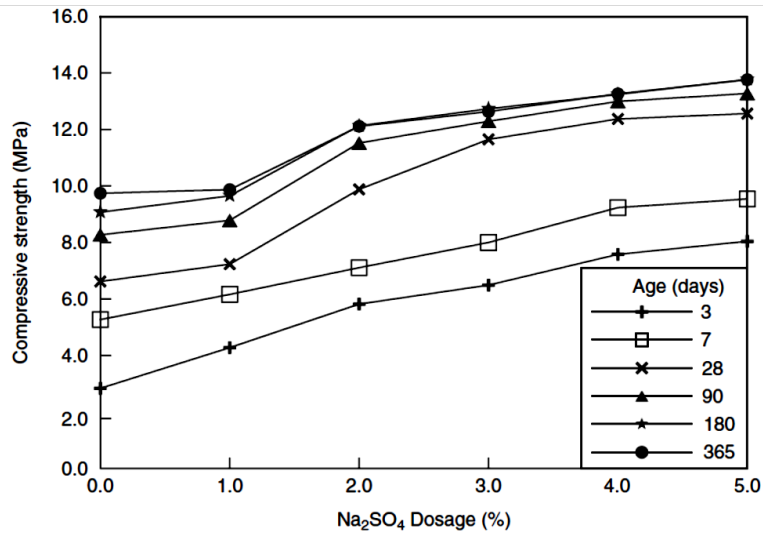


Figura 3: Efecto de la dosis  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la fuerza de compresión de las pastas de cemento puzolánico-cal natural, a una temperatura de curado de  $50^\circ\text{C}$ . Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006)

Fuente: Krivenko (2006)

En la Figura 2 se puede observar que la RMC de las pastas con un 4% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a los tres días de curado es tres veces mayor que las pastas sin activador alcalino, y 1.5 veces mayor que la pasta sin activador alcalino evaluada a los 7 días de curado. Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006) concluye en que el 4% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  resulta ser la dosis óptima de activador.

#### ➤ Temperatura de curado

De acuerdo a Krivenko (2006) una de las mayores desventajas de los cementos base puzolana-cal es el bajo desarrollo de RMC cuando son curados a temperatura ambiente. Krivenko (2006) presenta como la temperatura influye en la resistencia de las pastas cementantes puzolana-cal sin y con la utilización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como activador alcalino con ambos escenarios presentando resultados similares, pues en ellos se aprecia (ver Figuras 4 y 5) como las altas temperaturas permiten el rápido desarrollo de la RMC a edades tempranas de curado.

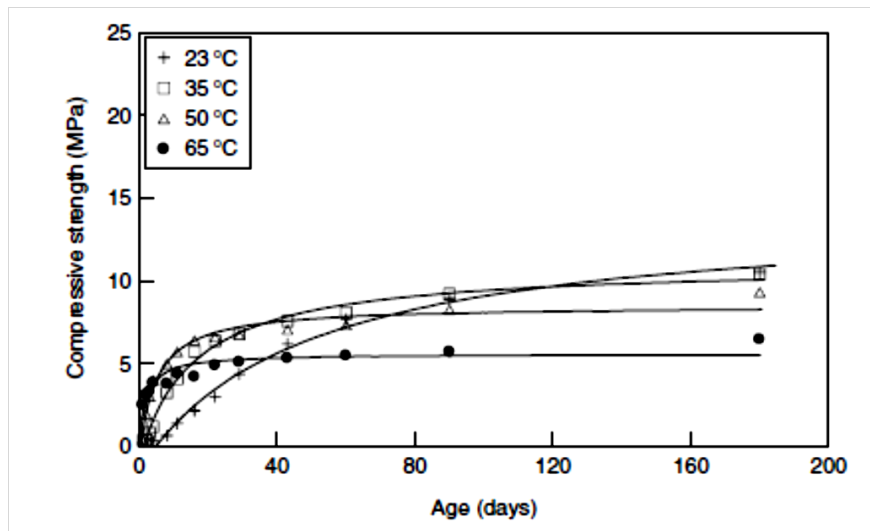


Figura 4: Efecto de temperatura de curado en fuerza de compresión del control de las pastas. Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006)

Fuente: Krivenko (2006)

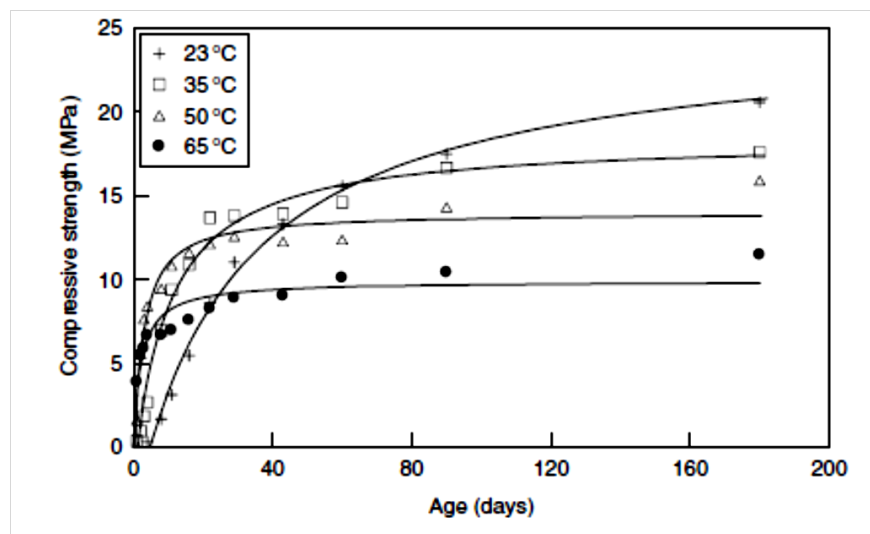


Figura 5: Efecto de las temperaturas de curado en las fuerzas de compresión de las pastas puzolana. Cal con 4% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tomado por Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006)

Fuente: Krivenko (2006)

Las Figuras 4 y 5 presentan el desarrollo a la RMC de las pastas de cemento base puzolana-cal en función del tiempo a distintas temperaturas de curado, a partir de este estudio Shi & Day (1993 citado en Krivenko, 2006) concluye en que el tiempo de endurecimiento inicial de las pastas disminuye a medida que la temperatura de curado aumenta y que las distintas reacciones puzolánicas y productos reacción formados a temperaturas por encima de los 50 °C comprometen la calidad de las



pastas, lo que se ve reflejado en las bajas RMC obtenidas en pastas curadas a temperaturas mayores a los 50 °C.

➤ Tamaño de partícula de las puzolanas

Krivenko (2006) expone que al incrementar la finura de los cementos a un rango apropiado se puede mejorar el desarrollo RMC a edades tempranas de curado. Otros estudios como los realizados por Costa and Massazza (1974), Mortureux (1980), Rossi & Forchielli (1976), Chatterjee and Lahiri (1967), citados por Krivenko (2006) coinciden en que no existe una correlación general que describa el efecto entre el área superficial de distintas puzolanas y el desarrollo de la RMC, sin embargo si se observa un incremento en las propiedades mecánicas de los cementos al incrementar la finura de cada material.

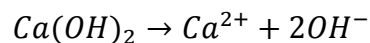
Según explica Krivenko (2006) es complejo definir una relación directa que demuestre el efecto de la finura de las puzolanas sobre el desarrollo de las propiedades mecánicas del material ya que la finura no es el único factor que afecta la reactividad de las puzolanas, sino también lo hace la composición química, mineralógica, y fase vítrea de cada material.

#### 5.6.4 Mecanismos y productos de reacción

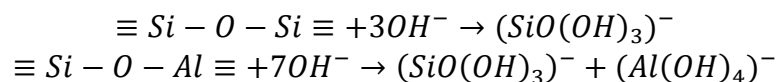
➤ Reacción de cementos base puzolana-cal

De acuerdo a Krivenko (2006) cuando una mezcla de cal y puzolana se hace reaccionar con agua, en ausencia de un activador alcalino:

- (1) El  $\text{Ca(OH)}_2$  se hidroliza, aumentando el pH de la reacción hasta alcanzar valores de aproximadamente 12.5. Este fenómeno se representa a través de la siguiente expresión:

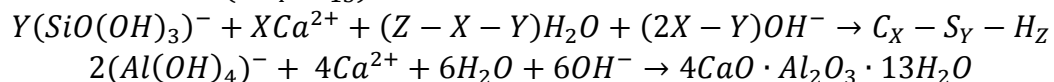


- (2) Debido al medio altamente alcalino los formadores de redes presentes en la puzolana se disuelven y los polímeros que forman la red de aluminosilicatos se descomponen formando monosilicatos y especies de aluminatos, a través de:

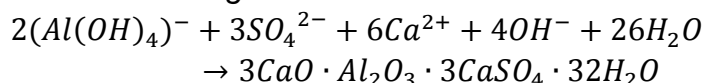


La dilución de estos componentes es la fase más tardada de la reacción y por lo tanto definen la cinética del proceso.

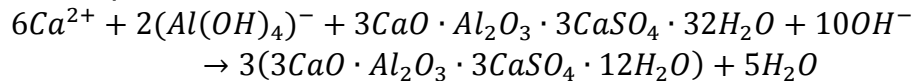
- (3) Los monosilicatos y especies de aluminatos reaccionan con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  disueltos, para formar silicato de calcio hidratado (C-S-H) y aluminato de calcio hidratado ( $\text{Ca}_4\text{AH}_{13}$ ):



- (4) Los iones sulfato contenidos en la puzolana reaccionan con las especies de aluminatos para formar *ettringita*:

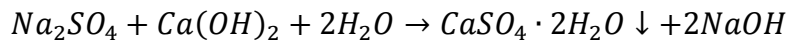


(5) Debido al bajo contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las puzolanas naturales, la ettringita transforma rápidamente en monosulfoaluminatos:



➤ Reacción de cementos base puzolana-cal activados con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La primera reacción en ocurrir al agregarse  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se da entre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el activador alcalino, expresada como:



Luego de esto las reacciones prosiguen según el mecanismo expuesto previamente, Krivenko (2006) explica que las grandes diferencias radican en que:

- La reacción alcanza una mayor alcalinidad, lo cual reduce la solubilidad y el grado de disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y aumenta el grado de disolución de la fase vítrea de la puzolana. Esto significa que la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acelera la disolución de las puzolanas y la velocidad de reacción entre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la puzolana.
- A la vez, la aplicación de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  incrementa la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  lo cual se traduce en una mayor formación de ettringita.
- Así, el desarrollo de las propiedades mecánicas a edades tempranas de curado de las pastas activadas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se debe a la aceleración de la reacción puzolana-cal y a la mayor formación de ettringita.

## 5.7 Propiedades que definen la eficacia de los cementos

Entre las propiedades que definen la eficacia de un cemento, ya sea sin hidratar, como pasta, como mortero fresco o endurecido se pueden mencionar las siguientes:

### 5.7.1 Propiedades físicas

➤ Peso unitario

La densidad o peso unitario se define como la relación de peso a volumen; su valor varía entre 3,08 a 3,20  $\text{g/cm}^3$  para el cemento portland tipo I, pero el cemento que tiene adiciones tiene un peso específico menor porque el contenido de Clinker es menor. El peso específico del cemento no indica la eficacia del cemento, pero se emplea en el diseño y control de mezclas de concreto.

➤ Porcentaje de absorción de agua

Si el mortero es permeable al agua, transmitirá ésta hacia el interior originando la consiguiente aparición de humedades por filtración. Además, con la succión del agua exterior se favorece el tránsito de partículas o componentes no deseables para la durabilidad del conjunto constructivo. La absorción depende de la estructura capilar del material, por tanto, cuanto más compacto sea un mortero, menor será la red capilar y, en consecuencia, menor absorción presentará.

## 5.7.2 Propiedades mecánicas

### ➤ Fluidez

Blanco & Matus (2010) exponen que la fluidez es una medida de la consistencia del mortero de cemento, expresado en términos del incremento del diámetro de un espécimen moldeado por un medio cono, después de sacudir un número específico de veces, estando en dependencia de la relación agua/cemento y de la absorción de agua del cemento y del tipo de agregado utilizado.

### ➤ Tiempo de fraguado

Blanco & Matus explican que el tiempo de fraguado inicial determina el período de tiempo, desde el amasado de la pasta, en el cual ésta se encuentra en un estado que permite ser moldeada con relativa facilidad sin que se alteren considerablemente sus propiedades físicas y químicas.

El tiempo de fraguado final es el período de tiempo, medido desde el amasado de la pasta, hasta el momento en que debido a las reacciones de hidratación esta tiene la consistencia de un material rígido.

El tiempo de fraguado inicial y final dependen principalmente de los siguientes factores: Composición mineralógica del cemento, finura de molido del mismo, relación agua/cemento de la mezcla, temperatura a que se encuentran los materiales en el momento de la fabricación de la mezcla, temperatura ambiente y humedad relativa.

El tiempo de fraguado inicial, es el tiempo desde el inicio que el agua se agrega para la elaboración de la pasta, hasta que la aguja de Vicat de diámetro 1 mm marque una penetración de 25 mm.

La Figura 6 presenta el aparato Vicat utilizado en la determinación del tiempo de fraguado y se describen algunos de sus componentes.



Figura 6: Aparato Vicat utilizado para determinar el tiempo de fraguado del cemento

El tiempo de fraguado final es el tiempo transcurrido desde el inicio que el agua se agrega al cemento, hasta que la aguja de vicat de diámetro 1 mm, no deje huella apreciable sobre su superficie (0 a 3 mm). Según Gaitán & Torres (2013) el tiempo de fraguado inicial del CPO alcanza un valor entre 45 a 60 minutos, el tiempo de fraguado final se estima en aproximadamente 375 minutos.

➤ Resistencia a la compresión

Castro (2010) define la resistencia a la compresión como la capacidad que tiene el mortero para asumir una carga por unidad de área. Generalmente expresado en kilogramos por centímetros cuadrado ( $\text{kg/cm}^2$ ) a un tiempo de secado de 28 días.

López & Molina (2014) mencionan los factores que afectan la resistencia a la compresión, entre las cuales tenemos:

- a) Relación en peso de agua/material cementante
- b) Relación en peso de arena/Material cementante
- c) Humedad y temperatura en el curado
- d) Edad del mortero
- e) Cantidad y características del material

### **5.7.3 Propiedades químicas**

➤ Porcentaje agua no evaporable

El agua en los materiales cementantes se encuentra en muchas formas. Agua libre es el agua de la mezcla que no reaccionó con las fases del cemento. La retenida es el agua químicamente combinada en las fases sólidas. El agua no-evaporable es la cantidad de agua retenida por un espécimen después de que se lo ha sujeto a procedimientos de secado para la remoción de toda el agua libre (tradicionalmente a través del calentamiento a  $105^\circ\text{C}$ ).

➤ Identificación de Productos de reacción mediante espectroscopia

Mediante la hidratación del cemento se obtienen geles de silicatos de calcio hidratado y aluminatos de calcio hidratado. Para comprobación de que el compuesto obtenido es el considerado, se realiza la espectroscopia FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier) como una forma de corroborar la formación de los geles en las pastas. La FTIR se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula, estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencia de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y acoplamiento vibracional. Esta técnica tiene aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Usada especialmente en investigación y en la industria como una simple y confiable practica para realizar mediciones y control de calidad. Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular, esto es útil para medir el grado de polimerización

en la manufactura de polímeros, Según Skoog y West (1984) citado por Castro (2010).

## VI. HIPÓTESIS:

La pumicita al ser un material puzolánico, rico en sílice reacciona con el  $\text{Ca(OH)}_2$  contenido en la cal apagada en presencia de sulfato de sodio, el cual se utiliza como activador alcalino, generando pastas cementantes que pueden ser utilizadas como material alternativo al CPO en la fabricación de morteros.

## VII. METODOLOGÍA

### 7.1 Materiales

A continuación se detallan algunas de las características más relevantes de los materiales utilizados para el desarrollo de esta investigación:

#### 7.1.1 Pumicita (P)

➤ Origen y Acondicionamiento:

La piedra pómez utilizada provenía de la Comarca *La Corteza*, Masaya y fue almacenada en las instalaciones de la empresa NICAPOMEZ ubicada en el km 31 carretera Masaya, donde se tamizó por la malla N°5 y posteriormente se pulverizó utilizando un molino de bolas MB-600 durante dos horas con una carga de bolas y cilindros 136.07 kg de distintas dimensiones (bolas de 3 y 4 cm de diámetro y cilindros de 4 cm de altura y 2 cm de diámetro), con una carga de pómez de 36.29 kg, hasta alcanzar una finura máxima de 30 micrómetros (95% de la muestra pasó por la malla N°500).

➤ Características físicas:

- *Color:*

Cabe señalar que el color de la pumicita varió notablemente en tres niveles distintos (ver Figura 8) según la profundidad a la que se extraía la piedra, se optó por desarrollar la investigación solamente con la pumicita de color intermedio (tono gris) a fin de reducir el número de variables en estudio. Además se realizó un estudio con el fin de identificar si existían diferencias significativas en la composición química de las distintas muestras en función de su coloración.

En la Figura 7 se presentan los diversos colores que presenta la pumicita proveniente del banco de La Corteza, Masaya.



Figura 7: Variación del color de la pumicita, los colores varían de un color amarillento (a), a un tono gris (b) y un tono gris más claro (c).

- **Gravedad específica:**

La pumicita cuenta con una gravedad específica de 3.125 [-] determinada por medio del desplazamiento de gasolina a través del matraz de Le Chatelier.

- **PVSS, PVSC, porosidad y humedad**

La pumicita utilizada para las mezclas cementantes contaba con un contenido de humedad base seca de 0.05%, su PVSS determinado fue de 1,649 [kg/m<sup>3</sup>] y un PVSC de 1,689 [kg/m<sup>3</sup>], todos estos parámetros determinados según los procedimientos descritos en la Norma ASTM C 29.

➤ **Características químicas:**

- **Composición química:**

La composición química de la pumicita se determinó mediante la técnica de Espectroscopia de fluorescencia de rayos x con dispersión de longitud de onda, utilizando un equipo Thermo Scientific ARL 9900, ubicado en las instalaciones de Laboratorio de control de calidad, CEMEX-San Rafael del sur-Managua. En la Tabla 1 se presenta la composición química de las muestras de pumicita analizadas:

**Tabla 1: Composición química de muestra de pumicita (% en peso)**

| Muestra Pumicita | Color | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| (a)              |       | 62.7             | 15.7                           | 4.2                            | 4.3 | 1.6 | 0.3             | 3.2               | 1.6              | 0.3                           |
| (b)              |       | 62.9             | 15.7                           | 3.73                           | 4.5 | 1.6 | 0.3             | 3.1               | 1.6              | 0.3                           |
| (c)              |       | 63.9             | 15.8                           | 3.31                           | 4.3 | 1.4 | 0.3             | 3.4               | 1.7              | 0.3                           |

La Norma ASTM C 618, plantea las especificaciones estándares para determinar si una puzolana es utilizable; por lo cual se realizó el análisis a las muestras descritas en la Tabla 1; obteniendo los siguientes resultados:

- La sumatoria de los porcentajes de composición de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  debe de ser mínimo 70%
  - Muestra a = 82.60%
  - Muestra b = 82.33%
  - Muestra c = 83.01%
- El porcentaje de composición de  $\text{SO}_3$  máximo debe de ser máximo 4%
  - Muestra a = 0.3 %
  - Muestra b = 0.3 %
  - Muestra c = 0.3 %

A través de este análisis se concluye que las tres muestras son de carácter utilizables para la elaboración de la presente investigación, esto debido a las especificaciones de composición química para puzolanas naturales cumple con límites establecidos en la Norma ASTM C 618.

### 7.1.2 Cal apagada (C)

#### ➤ Proveedor:

La cal apagada utilizada como fuente de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se adquirió en la empresa *Bloque Roca* ubicada la pista suburbana, centro de salud San Judas, 2c abajo, 1c al sur, Managua, la cual distribuye cal apagada proveniente de la empresa *GRUPO CALIDRA*. En la Tabla 2 se presenta algunas de las características de la Cal apagada que resultan de interés para esta investigación:

#### ➤ Características generales:

**Tabla 2: Características generales de Cal Apagada (C)**

| <b>Cal apagada (C)</b>           |   |
|----------------------------------|---|
| <i>Características químicas:</i> |   |
| Composición (% en peso)          | 82.00 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>0.40 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>0.15 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>2.00 % de MgO<br>1.00 % de $\text{SO}_3$<br>1.20 % de $\text{SiO}_2$ |
| <i>Características físicas</i>   |   |
| Tamaño máximo de partícula       | 90% pasa la malla #200  |
| Densidad aparente (compactada)   | 600 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  |

### 7.1.3 Sulfato de sodio anhidro (SS)

➤ Proveedor:

El sulfato de sodio utilizado como activador alcalino se adquirió en la empresa *Distribuidora Mayorga*. En la Tabla 3 se presentan algunas de las propiedades físicas y químicas típicas del material en cuestión.

➤ Características generales:

**Tabla 3: Características generales de Sulfato de Sodio**

| <b>Sulfato de sodio (SS)</b>     |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Características químicas:</i> |                                     |
| Composición (% en peso)          | 99% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <i>Características físicas</i>   |                                     |
| Solubilidad                      | Soluble en agua                     |
| Gravedad específica              | 2.67 [-]                            |
| Estado y apariencia              | Sólido granular, blanco             |

### 7.1.4 Agregado fino

➤ Origen y Acondicionamiento:

Para la preparación de las probetas cúbicas de mortero se utilizó arena proveniente del Cerro Motastepe, una vez adquirido, el material se trasladó al laboratorio de materiales y suelos de la FTC, UNI-RUPAP, donde se tamizó por la malla N°4 y posteriormente se secó exponiéndola a 110 °C durante 24 horas utilizando un horno modelo Blue M C-4850-Q.

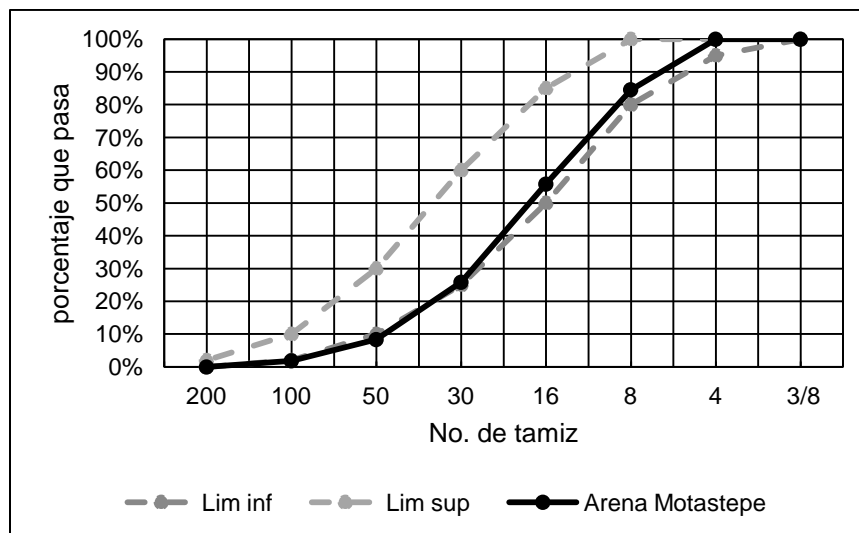
El material utilizado como agregado fino pretende ser un material inerte y se utiliza con el fin de abaratar costos de fabricación de materiales de construcción, pues reduce el volumen de cemento a utilizar en las obras de construcción, sus propiedades no deberían de influir en las funciones del cemento y continuación se presentan algunas que resultan de interés para esta investigación:

➤ Características generales:

- *Análisis granulométrico*

La distribución granulométrica del agregado fino se determinó según los procedimientos descritos en la norma ASTM C136. En la Figura 8 se presenta la curva de distribución granulométrica del agregado fino utilizado, comparada con los límites establecidos en la norma:





*Figura 8: Análisis granulométrico de agregado fino*

Como se observa en la Figura 8, la arena se encuentra dentro de los límites de granulometría establecidos para el agregado fino, con un módulo de finura de 3.23 el cual indica que es una arena gruesa dentro del límite tolerable (2.7-3.5).

- *% de absorción*

El % de absorción de agua del agregado fino utilizado se determinó según el procedimiento descrito en la norma ASTM C 128, mediante el cual se obtuvo un porcentaje de absorción del agregado fino de 4.29%.

### **7.1.5 Agua de mezclado**

Para la elaboración de las probetas cúbicas de mortero se utilizó agua potable tomada del laboratorio de materiales y suelos de la FTC, UNI-RUPAP, también se utilizó agua destilada para la elaboración de las pastas a someterse a análisis FTIR, generada en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la FIQ, UNI-RUSB.

## 7.2 Método

### 7.2.1 Factores y niveles de estudio

El presente estudio tiene las características de una investigación aplicada, ya que está orientada hacia la resolución de un problema práctico; como lo es, la falta de materiales de construcción alternativos, de bajo costo de adquisición y de buena calidad, que permitan satisfacer las necesidades de vivienda e infraestructura de sus consumidores.

Esto se realizó evaluando el desempeño mecánico (RMC) y productos de reacción de pastas y morteros de mezclas cementantes P-C activados alcalinamente, en los cuales se varió la composición de las mezclas y las condiciones de curado, según los siguientes factores a cada uno de los siguientes niveles:

➤ Variación de la composición de la mezcla cementante:

- *Relación másica P/C:*

Se varió la composición másica de la mezcla activa a fin de evaluar su efecto en la RMC en probetas cúbicas de mortero, considerando los siguientes niveles:

1. *80/20:* Estudios realizados por Shi & Day (1993, citado en Krivenko (2006)) sugieren dicho valor como la relación óptima para mezclas puzolana natural/C.
2. *70/30:* Esta relación es sugerida como valor óptimo según Castro-Pérez (2014) para mezcla CBCA/C, cabe señalar que ambos materiales (CBCA y pumicita) cumplen con la definición de materiales puzolánicos.
3. *60/40:* Ya que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  resultan ser los precursores de silicato de calcio hidratado y aluminato de calcio hidratado (Krivenko, 2006), se pretende estudiar el efecto en el desempeño mecánico de los compósitos al incrementar la fuente de iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

- *Dosis activador alcalino:*

Según Krivenko (2006) la concentración de SS en la mezcla activa aumenta el grado de disolución de la fase vítrea de la puzolana lo que se traduce en una reducción del tiempo de fraguado y por ende un desarrollo más rápido de la RMC, por este motivo se varió el % másico de SS (o dosis del activador alcalino) a los siguientes niveles:

1. *4%:* Este valor es sugerido por Shi & Day (1993, citado en Krivenko (2006)) como la dosis óptima de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para activar mezclas puzolana natural/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
2. *6%:* Representaría un valor intermedio entre los extremos considerados.
3. *8%:* Ya que la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  promueve la formación de ettringita (Krivenko, 2006), se pretende estudiar el efecto en el desempeño mecánico de los compósitos al incrementar la fuente de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ .

➤ Variación de las condiciones de curado:

- *Temperaturas de curado y tiempo de exposición:*

De acuerdo a Shi & Day (1993, citado en Krivenko (2006)) la temperatura incide en el tiempo de fraguado de cementos base puzolana-cal, de manera que al incrementar la temperatura se alcanza una mayor RMC en menor tiempo. Por lo tanto se modificó este factor a los siguientes niveles:

1. *Temperatura ambiente:* Este valor significa un punto mínimo de costos energéticos en caso de que el proyecto se llevara a escala mayor, ver Anexo 12.2.
2. *40°C:* Representa un valor intermedio entre los extremos considerados.
3. *90°C:* Se evaluó este nivel con el fin de estudiar el efecto de someter las probetas cúbicas de mortero de mezclas cementantes P-C a condiciones extremas de temperaturas y sin correr el riesgo de perder agua por ebullición.

El tiempo de exposición se refiere al tiempo en que las pastas y morteros se expusieron a las temperaturas de curado en consideración, prácticamente este factor sólo incide sobre las temperaturas mayores a la ambiente ya que después de este tiempo las pastas y morteros se curaron por igual a las condiciones ambientales hasta alcanzar los 28 días. Convencionalmente el tiempo de exposición a altas temperaturas en estos estudios es de 2 horas, para evaluar la influencia de este factor sobre las pastas y morteros en estudio se consideraron tiempos 1, 2 y 3 horas.

### **7.2.2 Diseño experimental**

➤ Tratamientos

Para determinar el número de pruebas a realizar se optó por utilizar un arreglo ortogonal Taguchi  $L_9 (3^4)$ . Tal y como explica Castro (2014) la idea del diseño de experimentos de Taguchi es la optimización, por medio de la identificación de los factores que afectan en cuanto a su magnitud y variabilidad a una variable de respuesta.

La metodología de Taguchi se enfatiza en los siguientes aspectos:

- **Diseño Robusto:** Es la búsqueda del juego de condiciones para lograr el comportamiento del proceso óptimo.
- **Minimización de la función de pérdida:** Se busca minimizar la pérdida económica, debido a las corridas en condiciones no óptimas.
- **Maximización de la señal razón a ruido:** Es el alcance de las mejores condiciones del proceso bajo razones no controlables (ruido).

➤ Diseño experimental Taguchi L<sub>9</sub>

En la Tabla 4 se presenta el diseño de experimental implementado el cual se generó mediante el programa Minitab 15®, aquí se describe el arreglo de las variables y sus respectivos niveles, referentes tanto a la composición de las mezclas a evaluar, así como a las condiciones de curado.

**Tabla 4: Arreglo experimental Taguchi L<sub>9</sub>**

| Codificación | Composición de mezclas |     | Condiciones de curado          |                          |
|--------------|------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------|
|              | Relación másica P/C    | %SS | Temperatura de exposición (°C) | Tiempo de exposición (h) |
| M1           | 80/20                  | 4%  | Ambiente                       | -                        |
| M2           | 80/20                  | 6%  | 40                             | 2                        |
| M3           | 80/20                  | 8%  | 90                             | 3                        |
| M4           | 70/30                  | 4%  | 40                             | 3                        |
| M5           | 70/30                  | 6%  | 90                             | 1                        |
| M6           | 70/30                  | 8%  | Ambiente                       | -                        |
| M7           | 60/40                  | 4%  | 90                             | 2                        |
| M8           | 60/40                  | 6%  | Ambiente                       | -                        |
| M9           | 60/40                  | 8%  | 40                             | 1                        |

Como puede observarse en la Tabla 4, las primeras 3 mezclas propuestas tienen una misma relación másica P/C de 80/20, de la misma manera las mezclas M4 a M6 también comparten una misma relación P/C de 70/30 y el grupo M7 a M9 comparten una relación P/C de 60/40, éstas últimas son las que presentan un mayor contenido de C en su composición.

➤ Variables respuesta

Las variables respuesta para evaluar las mezclas, como pasta o como mortero endurecido se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 5: Variables respuesta**

| Estado             | Variable respuesta                 |
|--------------------|------------------------------------|
| Pasta              | %ANE                               |
|                    | Productos de reacción              |
|                    | Tiempo de fraguado (mezcla óptima) |
| Mortero endurecido | Peso unitario                      |
|                    | % absorción de agua                |
|                    | RMC                                |

**7.2.3 Procedimientos implementados**

➤ **Preparación de Mezclas**

Se prepararon 9 mezclas distintas de P, C y SS en estado sólido, a continuación se detallan los procedimientos utilizados para la preparación de cada una de las mezclas:

- Utilizando una balanza de brazo de precisión de 0.1 g se pesó la cantidad del componente a utilizar para cada una de las mezclas. La Tabla 6 presenta las cantidades en gramos utilizadas de cada uno de los componentes de la mezcla se presenta a continuación:

**Tabla 6: Cantidad de material a utilizar para la preparación de las mezclas**

| <b>Mezcla</b> | <b>P (g)</b> | <b>C (g)</b> | <b>SS (g)</b> | <b>Peso del Lote (g)</b> |
|---------------|--------------|--------------|---------------|--------------------------|
| M1            | 1,540        | 385          | 80.3          | 2,005.3                  |
| M2            | 1,509        | 377          | 120.4         | 2,006.4                  |
| M3            | 1,481        | 370          | 161.0         | 2,012.0                  |
| M4            | 1,346        | 577          | 80.3          | 2,003.3                  |
| M5            | 1,321        | 566          | 120.4         | 2,007.4                  |
| M6            | 1,296        | 556          | 161.0         | 2,013.0                  |
| M7            | 1,154        | 769          | 80.3          | 2,003.3                  |
| M8            | 1,133        | 755          | 120.4         | 2,008.4                  |
| M9            | 1,112        | 741          | 161.0         | 2,014.0                  |

- Se colocaron cada uno de los componentes dentro del bowl de acero de la mezcladora Hobart y se combinaron manualmente durante un minuto.
- Luego el bowl se colocó dentro de una mezcladora de movimiento planetario de tres velocidades marca Hobart, potencia de 2 HP transmisión por piñones, monofásica y dimensiones de (LxWxH) 41x53x75 cm y procedió a combinar el contenido durante tres minutos a baja velocidad (velocidad 1) utilizando un brazo amasador, posterior a esto el equipo se apagó y con ayuda del brazo amasador se homogenizó la mezcla de manera manual raspando las paredes internas del bowl.
- Después la mezcla se agitó una vez más ahora a una velocidad intermedia (velocidad 2) durante 5 minutos, en este punto resultó conveniente cubrir el espacio entre el bowl y la parte superior de la mezcladora con un film plástico para evitar pérdidas del material debido al mezclado. Luego el equipo se apagó y se volvió a raspar las paredes interiores del bowl con ayuda del brazo amasador.
- La mezcla se combinó por última vez a velocidad media (velocidad 2) durante 3 minutos, al finalizar esta última etapa de mezclado, se obtuvo un polvo de color homogéneo de tono gris el cual disminuyó para las mezclas con mayor contenido de C.

#### ➤ **Preparación de Probetas Cúbicas de Mortero**

Se prepararon 6 probetas cúbicas de mortero de 50 mm de arista de cada una de las 9 mezclas a evaluar, los procedimientos realizados se describen a continuación:

a) *Medición de la cantidad de materiales a utilizar:*

Con una probeta graduada de 250 ml de capacidad, se midieron 195 ml de agua potable tomada del laboratorio de Materiales y Suelos del RUPAP, luego se verificó la masa de agua a agregar utilizando una balanza de brazo de precisión de 0.1 g, hasta alcanzar una cantidad de 195.0 g y con la misma balanza se pesaron las siguientes cantidades de arena como agregado fino y de cada una de las mezclas a evaluar:

**Tabla 7: Cantidades utilizadas para la preparación de 3 probetas cubicas**

| <b>Material</b> | <b>Cantidad</b> |
|-----------------|-----------------|
| Mezcla "i"      | 264.0 g         |
| Agregado fino   | 727.0 g         |
| Agua            | 195.0 g         |

b) *Mezclado de los materiales:*

Utilizando la misma mezcladora utilizada en la preparación de mezclas se mezclaron todos los materiales según la siguiente secuencia:

- Se agregó el agua y la mezcla en el bowl, se mezcló en velocidad baja (velocidad 1) durante 30 segundos.
- A continuación se añadió el agregado fino lentamente durante 30 segundos, la mezcladora se mantuvo en velocidad 1.
- Luego se cambió a velocidad intermedia (velocidad 2) y se dejó mezclar durante 30 segundos más.
- El equipo se apagó y se dejó reposar la mezcla del mortero durante 90 segundos, en los primeros 15 segundos se aprovechó para raspar las paredes interiores del bowl y permitir un mejor mezclado.
- Una vez terminado el tiempo de reposo la mezcla del mortero se mezcló durante 60 segundos más a velocidad 2.

c) *Determinación de la fluidez:*

- Una vez terminado el mezclado, parte del mortero se colocó en un molde tronónico en el centro del plato de la mesa de fluidez.
- El mortero se colocó en dos capas de aproximadamente una pulgada de espesor, cada una, y se aplicaron a cada capa 20 golpes con el pisón tamber. Una vez lleno, se enrasó la parte superior del molde, se limpió y se secó alrededor del mismo.



*Figura 9: Aplicación de los golpes con el tamper al mortero de la Mezcla 1 dentro del molde troncónico, ubicado al centro de la mesa de fluidez.*

- El molde troncónico se retiró de forma vertical y se aplicaron 25 golpes (girando la manivela de la mesa y provocando caídas de ½" de altura) durante 15 segundos en la mesa de fluidez.
- Se determinó el promedio del diámetro ensanchado, midiéndolo con una cinta métrica y se calculó el porcentaje de fluidez comparándolo con el diámetro inferior, según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Fluidez: } \frac{\text{Diámetro promedio final} - \text{Diámetro inicial}}{\text{Diámetro inicial}} \times 100\% \quad (1.1)$$



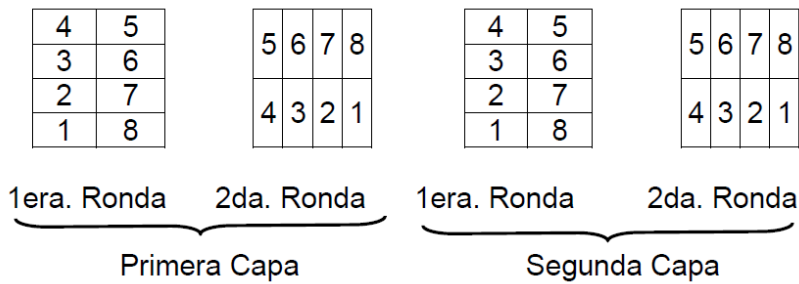
*Figura 10: Apariencia del Mortero de la Mezcla 1 después de haberse determinado el diámetro promedio ensanchado por efecto de los golpes aplicados en la mesa de fluidez.*

- Después de medir la fluidez, se devolvió el mortero de la mesa al recipiente de la mezcladora y se procedió a mezclar a velocidad media por un tiempo de 15 segundos para después pasar a la etapa de moldeado.

*d) Moldeado y Curado:*

- Se colocó el mortero en el molde de cubos (previamente engrasado) en dos capas de aproximadamente 1 pulgada de espesor, cada capa.

- Se aplicaron a cada capa 16 golpes con el pisón tamber distribuidos en dos rondas ortogonales entre sí.



*Figura 11: Secuencia de golpes aplicados con el tamber al mortero contenido en cada una de las probetas del molde.*

- Se enrasó con la espátula la parte superior de los moldes hasta dejar la superficie lisa.



*Figura 12: Enrasado del mortero de la Mezcla 2*

- El mortero se dejó curar en el laboratorio, dejando la superficie libre del espécimen expuesta a la humedad, pero protegida de cualquier caída de agua.
- Después de permanecer 24 horas dentro de los moldes, se retiraron los especímenes y dejaron curar en las instalaciones del laboratorio de Materiales y Suelos del RUPAP
- Luego los morteros que se iban a exponer a distintas temperaturas se trasladaron al laboratorio de Ingeniería Ambiental de la UNI-RUSB y se sometieron a los distintos tiempos y niveles de temperatura según lo descrito en la Tabla 4, se utilizó un horno de convección mecánica Barnstead Thermolyne modelo OV47450 y se introdujeron las probetas envueltas en paños húmedos para evitar pérdidas de agua en las muestras.
- Después las muestras fueron trasladadas nuevamente al laboratorio de Materiales y Suelos del RUPAP donde se dejaron curar al aire libre.



- De la misma manera en que se prepararon estas probetas, se elaboraron 6 muestras patrón utilizando CPO en sustitución de las mezclas cementantes evaluadas.

#### ➤ **Ensayo de la RMC**

Se realizaron pruebas de RMC a las probetas cúbicas de mortero, evaluando dos distintas edades de curado correspondientes a los 7 y 28 días después de haberse preparado las probetas. Las pruebas se realizaron por triplicado, las probetas cúbicas de mortero se trasladaban desde el laboratorio de Materiales y Suelos del RUPAP hasta laboratorio de Calidad de Materiales del MTI para ser sometidos a los ensayos utilizando una máquina de ensayo a la compresión Controls Pilot 4 modelo 1250974004.

#### ➤ **Ensayo del % de absorción de agua**

Una vez terminadas las pruebas de RMC a las edades de 28 días se tomaron ejemplares de las probetas cúbicas de mortero para ser sometidas al ensayo de % de absorción de agua, en éste las muestras se sumergían en una cubeta de agua a una profundidad 20 cm, a aproximadamente 25 °C durante 24 horas, para ser saturadas.

Luego las muestras se escurrieron durante 1 minuto colocándolas sobre rejillas de acero inoxidable y después se registró su peso saturado  $P_{sat}$ . Luego de registrar este dato, las mismas muestras se introdujeron al horno de convección mecánica Barnstead Thermolyne modelo OV47450 durante 24 horas a una temperatura de 105°C para ser secadas y posteriormente registrar su peso seco  $P_{sec}$ . El porcentaje de absorción se determinó a través de:

$$\% \text{ absorción} = \frac{P_{sat} - P_{sec}}{P_{sec}} * 100 \quad (1.2)$$

#### ➤ **Determinación del tiempo de fraguado**

Para la determinación del tiempo de fraguado inicial y final se implementaron los procedimientos descritos en la Norma ASTM C 191:

- Se determinó la consistencia normal de la pasta de la mezcla de mejor desempeño, según los procedimientos descritos en la Norma ASTM C 191.
- Después se colocó el conjunto en el aparato de Vicat. Tras haber transcurrido 30 minutos desde el amasado, se colocó la aguja de diámetro 1 mm en contacto con la pasta de cemento, con la escala de lectura en cero se aflojó el tornillo de presión y dejando descender libremente el embolo durante treinta segundos.
- Después de este tiempo y cada 15 minutos, se repitió el procedimiento anterior y se realizaron las pruebas de penetración hasta que la aguja de Vicat de diámetro de 1 mm no penetró en la pasta de cemento.

➤ **Preparación de pastas selectas según su desempeño mecánico**

Una vez evaluadas las RMC de todos los especímenes, se analizaron las pastas que presentaban el mejor y el peor desempeño mecánico, con el fin de estudiar sus propiedades químicas.

Las pastas se prepararon dentro del laboratorio de Ingeniería Ambiental, UNI-RUSB; utilizando la relación agua/ligante de diseño (0.62) y con agua destilada generada en el mismo laboratorio, las cuales tras haber sido preparadas se curaron en el laboratorio de Procesos UNI-RUSB hasta cumplir las edades de curado correspondientes.

➤ **Evaluación de la reactividad de las mezclas selectas**

La evaluación de la reactividad de las mezclas selectas se realizó a través de la determinación del contenido de agua no evaporable (ANE) en las pastas, a diversas edades de curado. Este análisis se realizó sometiendo las pastas a una temperatura de 105°C durante 24 horas, utilizando una mufla Barnstead Thermolyne modelo FB1410M, a fin de remover toda la humedad de las pastas, luego se registró la masa de la muestra  $P_{seco}$  y posteriormente se sometieron las mismas muestras a 950°C durante 24 horas, en la misma mufla, a fin de eliminar la presencia del agua químicamente enlazada en las muestras, finalmente se registró la masa de las muestras tras haber pasado este proceso  $P_{deshidratado}$  y el contenido de ANE en porcentaje másico se determinó a través de la siguiente ecuación:

$$\% ANE = \frac{P_{seco} - P_{deshidratado}}{P_{deshidratado}} * 100 \quad (1.3)$$

➤ **Estudio cualitativo de los productos de reacción de las pastas selectas**

El análisis por Infrarrojo, se realizó utilizando un espectroscopio Mattson Génesis IIFTIRTM en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se prepararon pastillas con bromuro de potasio (KBr) grado FTIR, por prensado, las cuales contenían aproximadamente un 90% KBr y 10% de las muestras a analizar.

Las muestras analizadas eran polvos extraídos de distintos puntos de las pastas selectas a diversas edades de curado, para la determinación de los productos de reacción se utilizó como guía el *artículo* expuesto en el Anexo 12.5.

## VIII. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 8.1 Resultados de la determinación de la fluidez

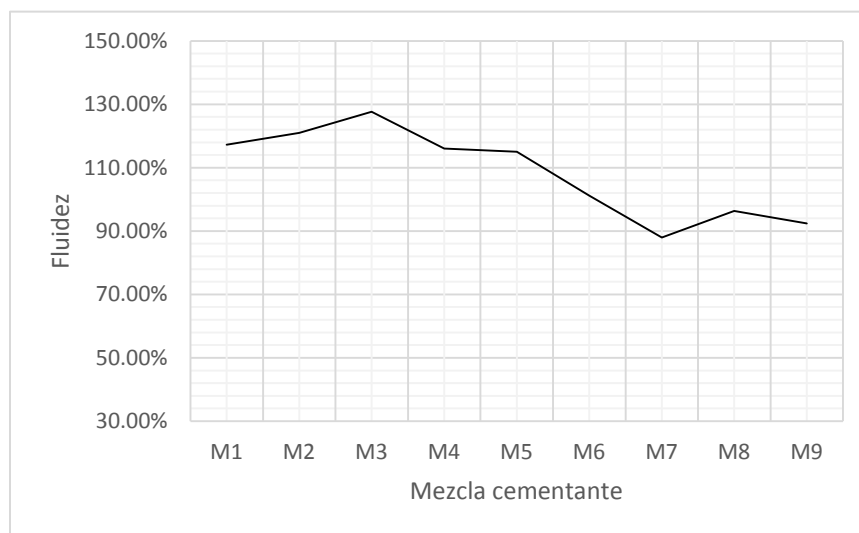
En la Tabla 8 se presentan los datos de fluidez determinados para los morteros realizados con cada una de las mezclas cementantes.

**Tabla 8: Fluidez de morteros según la mezcla cementante**

| Mezcla       | M1       | M2      | M3      | M4       | M5       | M6       | M7     | M8     | M9     |
|--------------|----------|---------|---------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|
| Fluidez      | 117.27%  | 121.00% | 127.61% | 116.04%  | 115.06%  | 101.20%  | 87.99% | 96.36% | 92.42% |
| Consistencia | Plástica | húmeda  | húmeda  | plástica | plástica | plástica | Seca   | seca   | seca   |

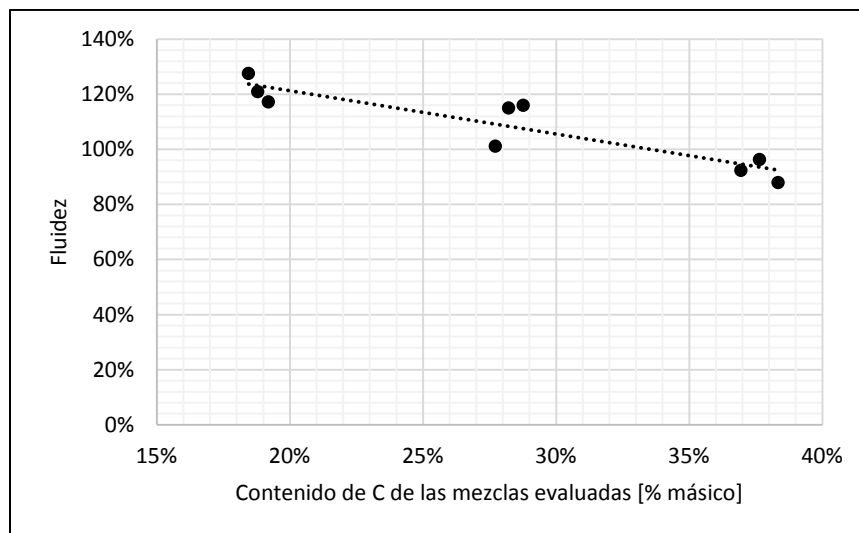
Como se puede observar en la Tabla 8, la pasta con mayor contenido de Cal (M7) fue la que alcanzó la fluidez menor, mientras que la pasta de mayor fluidez (M3) resultó ser la de menor contenido en C.

En la Figura 13 se presenta la variación de la fluidez en con respecto a la mezclas cementantes:



*Figura 13: Variación de la fluidez de los morteros en función de la mezcla cementante utilizada*

En la Figura 14 se relaciona el contenido de cal apagada en la mezcla cementante de cada mortero con su fluidez registrada:



*Figura 14: Variación de la fluidez de los morteros en función del contenido de Cal apagada*

Como puede observarse en la Figura 14, a medida que se incrementa el contenido de Cal en la mezcla cementante la fluidez de los morteros decrece. Esto se refleja al agrupar las mezclas según su contenido de C promedio, pues se observa que las mezclas con un 18.82% presentan una fluidez de 121.96%, las mezclas con un contenido promedio de 28.24% una fluidez de 110.77% y las de mayor contenido (37.65%) presentan la menor fluidez registrada (92.26%).

Entre las razones por las cuales se presenta este comportamiento ante el incremento de Cal, pueden mencionarse el carácter higroscópico de la Cal y la baja densidad aparente del material ( $600 \text{ kg/m}^3$ ), que al ser tan baja (comparándola con la del CPO, el cual tiene una densidad aparente de  $1650 \text{ kg/m}^3$ ) demanda de una mayor cantidad de agua para llenar los espacios vacíos entre las partículas.

Resultados similares fueron obtenidos por Castro (2014) quién evaluó la fluidez de morteros base CBCA mezclados con distintas fuentes de iones Calcio (Óxido e Hidróxido de calcio) y demostraron que al incrementar el contenido de estas fuentes disminuía la fluidez de los morteros. Castro (2014) explica que este comportamiento puede ser debido a la naturaleza química (material higroscópico) y las propiedades físicas (% de humedad, finura, peso volumétrico) de las fuentes de  $\text{Ca}^{2+}$  consideradas.

Cabe destacar que no se pudo determinar la fluidez de la muestra patrón (morteros realizados con CPO) ya que para la relación agua/ligante con la que se prepararon todos los morteros la muestra patrón quedaba demasiado fluida, esto era de esperarse ya que según la Norma ASTM C 109 la fluidez debió haberse alcanzado con una relación agua/ligante de 0.48.

Al realizar esta comparación se puede concluir en que todas las mezclas cementantes evaluadas demandan una cantidad de agua superior a la que demanda el CPO para alcanzar una misma trabajabilidad.

## 8.2 Resultados ensayo de la RMC

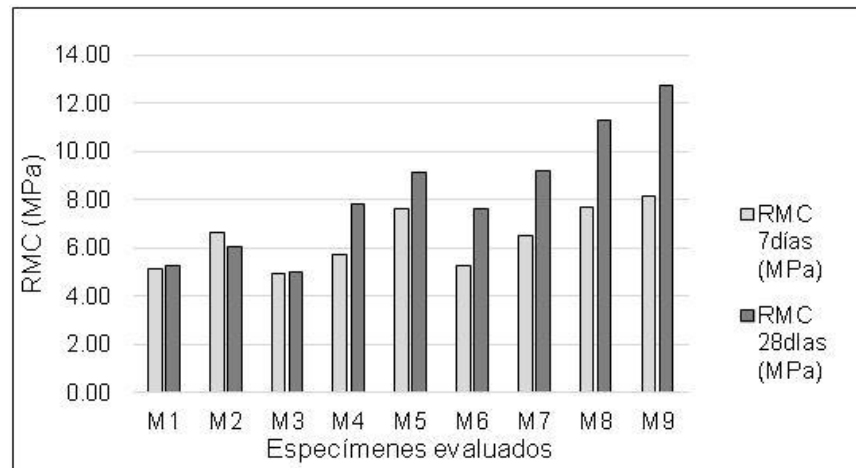
Una vez se alcanzaban las edades de curado de cada uno de las probetas cúbicas de mortero, se trasladaban desde el laboratorio de Materiales y Suelos del RUPAP al laboratorio de Calidad de Materiales del MTI para ser sometidos a los ensayos de RMC.

La Tabla 9 presenta los resultados promedio de las RMC determinadas para cada una de las mezclas en estudio, a las condiciones de curado propuestas:

**Tabla 9: Resultado del ensayo de RMC de los morteros**

| Arreglo de las variables según el diseño experimental |                     |     |                                |                          | RMC promedio (MPa) |         |
|---|---------------------|-----|--------------------------------|--------------------------|--------------------|---------|
| Mezcla cementante evaluada                            | Relación másica P/C | %SS | Temperatura de exposición (°C) | Tiempo de exposición (h) | 7 días             | 28 días |
|   |                     |     |                                |                          | CPO (patrón)       | --      |
| M1  | 80/20               | 4%  | Ambiente                       | --                       | 5.10               | 5.25    |
| M2  |                     | 6%  | 40                             | 2                        | 6.67               | 6.06    |
| M3  |                     | 8%  | 90                             | 3                        | 4.90               | 4.98    |
| M4  | 70/30               | 4%  | 40                             | 3                        | 5.71               | 7.83    |
| M5  |                     | 6%  | 90                             | 1                        | 7.60               | 9.11    |
| M6  |                     | 8%  | Ambiente                       | --                       | 5.28               | 7.61    |
| M7  | 60/40               | 4%  | 90                             | 2                        | 6.52               | 9.21    |
| M8  |                     | 6%  | Ambiente                       | --                       | 7.71               | 11.32   |
| M9  |                     | 8%  | 40                             | 1                        | 8.15               | 12.72   |

En la Figura 15 se presenta los resultados de las RMC de las mezclas cementantes evaluadas a 7 y 28 días, en la figura también se señala la relación P/C que contiene cada mezcla:



*Figura 15: Resultados promedio del ensayo RMC de los morteros a las distintas edades de curado*

En los resultados de los ensayos la RMC máxima alcanzada fue de 12.72 MPa para la mezcla cementante M9; la cual fue curada a 40°C durante 1 h. Seguida por la mezcla M8 la cual, sin haber sido expuesta a temperaturas superiores a la ambiente alcanzó una resistencia promedio de 11.32 MPa (11% por debajo de la resistencia máxima alcanzada). Por otro lado, la resistencia mínima alcanzada fue la de la mezcla cementante M3, la cual fue curada a las condiciones extremas de temperatura y tiempo de exposición consideradas en este estudio (90°C durante 3 horas).

Por otro lado, la RMC de las mezclas que contenían una relación P/C: 80/20 (M1, M2, M3) no incrementó después de los 7 días de curado y se mantuvieron casi constantes. Sin embargo el resto de las mezclas cementantes evaluadas si lograron incrementar su RMC después de los 7 días, alcanzándose los porcentajes de incremento más altos para el grupo de mezclas que contenían una relación P/C: 60/40, cuyo incremento de la RMC en promedio equivale a un 48% tras 21 días del primer análisis.

En este estudio también se evaluó la RMC de probetas cúbicas de mortero realizadas con CPO y con las mismas relaciones Agua/Ligante y Arena/Ligante (muestra patrón), las cuales se curaron sumergidas bajo agua hasta evaluar su RMC. La muestra patrón no alcanzó la RMC establecida por la norma ASTM C 109, esto es debido principalmente, al efecto de la relación Agua/Ligante utilizada (0.62) la cual era mucho mayor a la establecida en la norma (0.48). El fin de haber realizado las muestras patrón fue el de realizar una comparación más justa de las

RMC alcanzadas por las mezclas cementantes evaluadas y las alcanzadas por el CPO bajo condiciones similares de preparación y curado.

### 8.2.1 Comparación de la RMC de las muestras patrón (CPO) y las mezclas cementantes base P/C.

Al comparar las RMC alcanzadas por las mezclas cementantes con la muestra patrón se observa que todas las mezclas cementantes alcanzaron RMC inferiores a la patrón. La RMC máxima alcanzada por las mezclas cementantes (M9) equivale a un 65% de la alcanzada por la muestra patrón, seguidamente la mezcla M8 logró alcanzar casi un 60% de la RMC alcanzada por la muestra patrón si necesidad de exponerla a temperaturas superiores al ambiente. Cabe señalar que el cemento aquí propuesto es una mezcla de materiales que no requieren temperaturas extremas de calcinación para su fabricación (hasta 1450°C como lo es el caso del CPO), y que esta mezcla cementante (M8) es capaz de fraguar y endurecer a temperatura ambiente. Esto le confiere ventajas ecológicas, económicas y tecnológicas al cemento aquí propuesto con respecto al CPO.

A continuación se presenta una comparación de cada una de mezclas cementantes con respecto al patrón, en donde la RMC relativa se refiere al porcentaje de resistencias alcanzadas por las mezclas considerando la RMC de la muestra patrón como un 100% y el porcentaje en el que se incrementó la RMC de 7 a 28 días de curado de cada una de las probetas evaluadas:

**Tabla 10: Comparación del desarrollo de RMC de las mezclas cementantes evaluadas y la muestra patrón**

| <b>Mezcla cementante evaluada</b> | <b>RMC relativa</b> |
|-----------------------------------|---------------------|
| CPO (patrón)                      | 100%                |
| M1                                | 27%                 |
| M2                                | 31%                 |
| M3                                | 25%                 |
| M4                                | 40%                 |
| M5                                | 46%                 |
| M6                                | 39%                 |
| M7                                | 47%                 |
| M8                                | 58%                 |
| M9                                | 65%                 |

### 8.2.2 Efecto de las variables en estudio sobre la RMC de probetas cúbicas de mortero

Se puede observar que alcanzados los 28 días de curado las probetas cúbicas de mortero que contenían en su mezcla cementante una relación en peso P/C de 60/40 fueron las que alcanzaron como grupo los resultados más altos (M7, M8,

M9) y que a medida que la relación P/C disminuye la RMC de las probetas cúbicas de mortero incrementa.

Además se puede apreciar que al agrupar las mezclas según la relación P/C en su composición se puede apreciar que las probetas cúbicas de mortero con RMC más altas en cada grupo (excepto el grupo M7-M8-M9) contenían en su mezcla cementante un 6% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (M2, M5, M8).

Respecto a las condiciones de curado, en los resultados se puede observar que a medida que se aumentó el tiempo de exposición a las temperaturas mayores que la ambiente la RMC decreció y que la probeta cúbica de mortero con menor RMC, fue la expuesta a las condiciones extremas superiores de temperatura y tiempo de exposición (3 horas a  $90^\circ\text{C}$ ), la cual también consideraba el % en peso mayor de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la mezcla cementante. Estas mismas observaciones coinciden con las gráficas de efectos principales para RMC realizadas por el Minitab® V.15 a través del análisis del diseño experimental de Taguchi.

En la Figura 16 se presentan los efectos principales de las variables en estudio sobre la RMC de las probetas cúbicas de mortero realizadas:

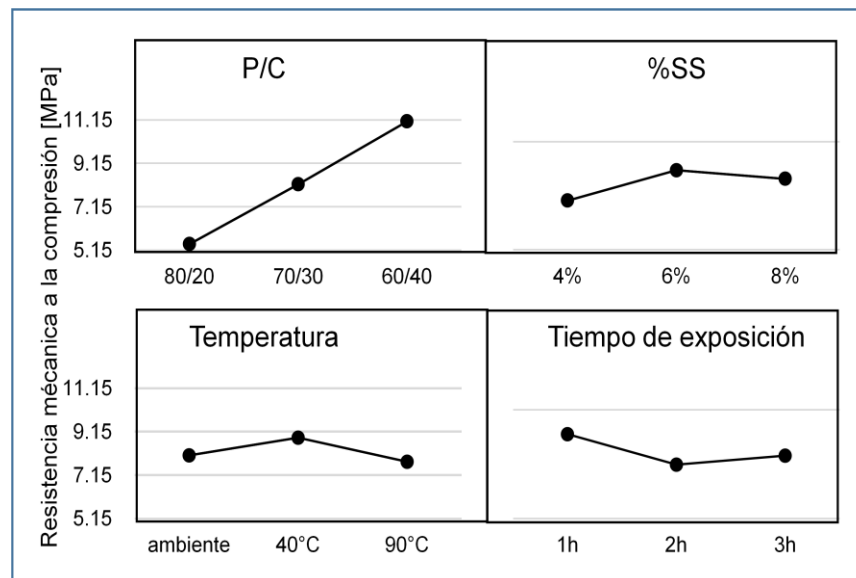


Figura 16: Gráfica de los efectos principales para la RMC de las probetas cúbicas de mortero ensayadas.

### ➤ **Relación P/C**

En la Figura 16 se observa que la RMC incrementa de manera casi lineal a medida que la relación P/C disminuye (cuando existe un mayor contenido de cal apagada en las mezclas cementantes), de la misma manera este comportamiento se observa en la Tabla 9 al agrupar las mezclas según su relación P/C; en la cual para el grupo con mezclas cementantes de relación P/C: 80/20 se obtuvieron RMC promedio de 5.43 MPa a los 28 días de curado, mientras que para el grupo con



mezclas cementantes de relación P/C: 70/30 se obtuvieron RMC promedio de 8.18 MPa para la misma edad de curado y para el grupo de relación P/C: 60/40 se obtuvieron RMC promedio de 11.08 MPa también a los 28 días de curado. Por ende se concluye en que el efecto de la relación P/C es que la RMC de las probetas cúbicas de mortero aumenta a medida que la relación P/C disminuye.

Estos resultados coinciden con los descritos por Castro (2014), quien evaluó la influencia de C sobre la RMC de morteros base CBCA activados con silicato de sodio y demostró que al aumentar el contenido de cal en los morteros la RMC también incrementaba.

Este comportamiento sugiere que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  involucrados en la reacción, proveniente de la cal apagada, limitan el desarrollo de la reacción de geopolimerización para las condiciones a las que se evaluaron.

Una forma de evidenciar que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  limitan el desarrollo de la reacción es observando la evolución de las RMC de las distintas mezclas cementantes, en la Tabla 9 puede observarse que el grupo de probetas cúbicas de mortero con el menor contenido de cal apagada (P/C: 80/20; M1, M2, M3) no desarrolló resistencias apreciables después del séptimo día de evaluado, lo cual sugiere que tras 21 días de haber sido analizadas no hubo una mayor formación de productos cementantes y que la reacción de geopolimerización cesó.

De la misma manera puede observarse que las probetas cúbicas de mortero del grupo P/C: 70/30 y del grupo 60/40 alcanzaron en promedio un desarrollo de RMC del 33.70% y 48.07% respectivamente, tras 21 días de haber sido analizadas, lo cual sugiere que hubo una mayor formación de productos cementantes que en las probetas del grupo 80/20 al haber un mayor contenido de C y por ende un mayor contenido de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la mezcla reactiva.

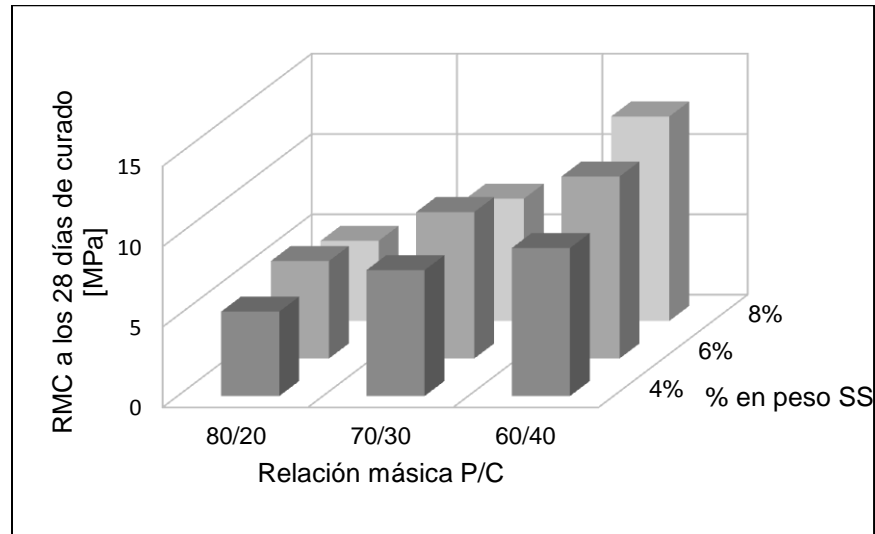
Es posible que debido al alto contenido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en la Pumicita la mezclas cementantes demanden una mayor cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$  para aumentar la generación de productos de hidratación como el CSH y de esta manera incrementar la RMC de los morteros.

#### ➤ ***Dosis del activador alcalino (%SS)***

La RMC de las probetas cubicas de mortero decrece al utilizar más de un 6% en peso de SS en el contenido de la mezcla cementante. En la Figura 16 se observa que existe un incremento en la RMC al aumentar %SS de un 4% a un 6%, sin embargo al incrementarlo de un 6% a un 8% la RMC disminuye levemente. Esto se refleja en los grupos con relación P/C 80/20 y 70/30 en los cuales se alcanzaron las RMC mínimas para las mezclas cementantes que contenían un porcentaje en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  del 8% (M3 y M6), y las RMC máximas alcanzadas fueron aquellas que en cuyas mezclas contenían un 6% de SS (M2 y M5).

Una de las razones por las cuales se presenta este comportamiento ante el incremento de SS es que los iones sulfatos en exceso dan lugar a la formación de productos expansivos como la ettringita en la matriz del mortero (Krivenko, 2006), material que, aunque a temprana edad favorece a la RMC, al expandirse causan el fisuramiento y comprometen la resistencia de las probetas cúbicas de mortero.

En la Figura 17 se puede apreciar el efecto de la relación másica P/C y de la dosis SS, referentes a la composición de la mezcla cementante sobre la RMC de las probetas cúbicas de mortero alcanzada a los 28 días:



*Figura 17: Influencia de la relación másica P/C y la dosis SS sobre la RMC de probetas cúbicas de mortero*

En la Figura 17 se aprecia que a medida que se disminuye la relación másica P/C en las mezclas cementantes la RMC de las probetas cúbicas de mortero aumenta y que las pastas que tuvieron un mejor desempeño mecánico eran aquellas que contenían un 6% de SS en su composición. Cabe destacar que la Figura 17 también considera la influencia de las variables referentes a la exposición a altas temperaturas.

➤ **Tiempo de exposición a altas temperaturas**

A medida que se incrementan la temperatura y su respectivo tiempo de exposición la RMC de las probetas cúbicas de mortero decrece. En la tabla 9 puede observarse que en los grupos P/C: 80/20 y P/C: 60/40 las probetas cúbicas de morteros que alcanzaron las menores resistencias (M3 y M7 respectivamente) fueron aquellas que se expusieron por más de una hora a 90°C, al contrario en el grupo P/C: 70/30 las probetas cúbicas de mortero que alcanzaron la mayor RMC fueron las expuestas a la misma temperatura, pero durante sólo una hora (M5).

La temperatura de 40°C favoreció la RMC de las probetas cúbicas de mortero, esto se observa en los grupos P/C: 80/20 y 60/40 donde las mayores RMC se alcanzaron en las muestras expuestas a 40°C durante dos y una hora (M2 y M9 respectivamente). La Figura 18 se muestra la influencia de la combinación de las variables tiempo y temperaturas de exposición sobre la RMC alcanzada a los 28 días de las probetas cúbicas de mortero evaluadas:

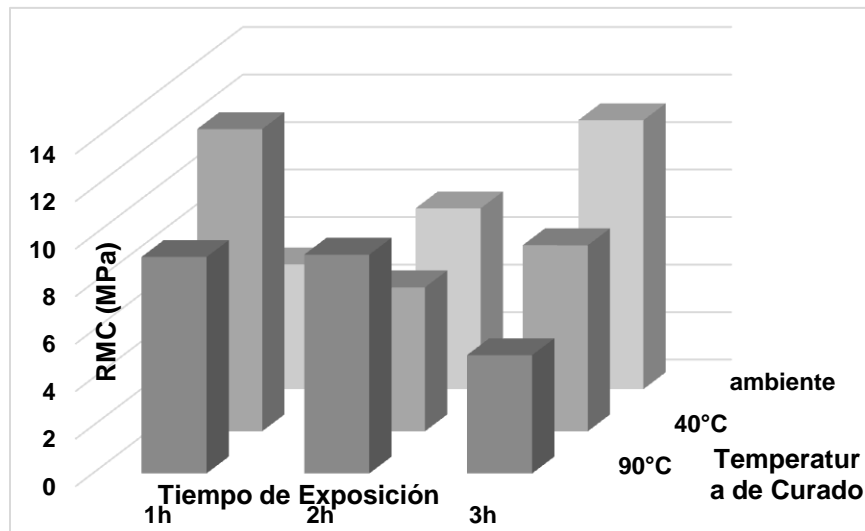


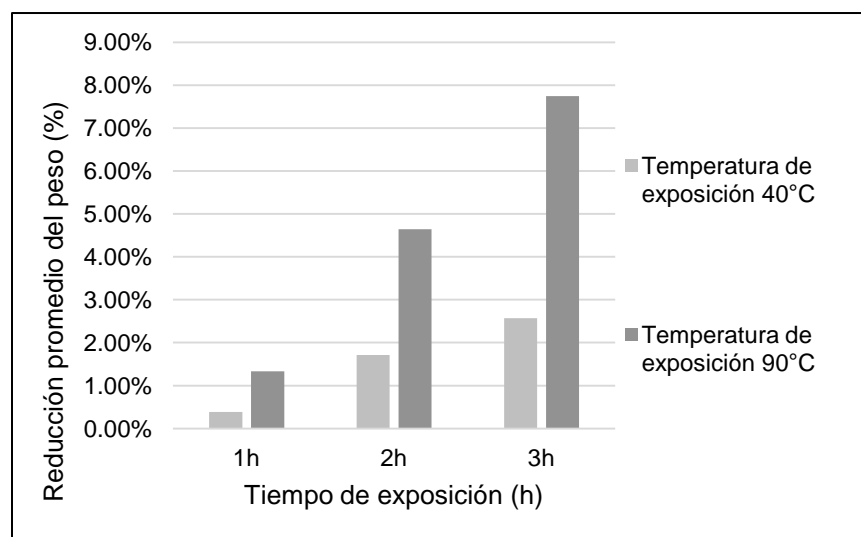
Figura 18: Influencia de las condiciones de curado sobre la RMC de las probetas cúbicas de mortero

En la Figura 18 se aprecia que las RMC más altas se encuentran ubicadas en la zona de las temperaturas más bajas evaluadas (40°C y condiciones ambiente) y que a medida que se incrementa el tiempo de exposición a altas temperaturas la RMC decrece, alcanzándose la RMC mínima a las condiciones extremas superiores de temperatura (90°C) y tiempo de exposición (3 horas).

Estos resultados difieren con investigaciones previas y con lo expuesto en el marco teórico, donde se explica que la exposición a altas temperaturas favorece el desarrollo temprano de la RMC. Este comportamiento se debió a la evaporación del agua causada al exponer las muestras a altas temperaturas, ya que durante

este estudio no hubo un control de dichas evaporaciones. Cabe destacar que las investigaciones expuestas en el marco teórico se realizaron bajo condiciones de temperatura y humedad controladas; mientras que el estudio expuesto en este documento no se controló la humedad al momento de exponer las probetas cúbicas de mortero a altas temperaturas, por lo que la evaporación del agua y el comportamiento de la resistencia resulta contradictorio a la expuesto en el marco teórico.

La Figura 19 muestra el porcentaje promedio de pérdidas másicas en las probetas cúbicas de mortero expuestas a los distintos niveles de temperatura evaluados en función del tiempo de exposición.



*Figura 19: Pérdidas en peso de los morteros por efecto de la exposición a altas temperaturas*

En la Figura 19 puede observarse que a medida que se aumenta el tiempo de exposición en los distintos niveles de temperatura evaluados los porcentajes de pérdida másicas aumentan, alcanzándose pérdidas de hasta un 7.74% al exponer la muestra durante 3 horas a 90°C.

Se considera que la reducción en la masa de las muestras es debido a la evaporación del agua contenida en las mezclas y que las pérdidas de agua comprometen la RMC de las probetas cúbicas de mortero evaluadas. Esto es debido a que el agua es uno de los componentes que forman parte de la reacción, por lo tanto, al reducir la cantidad de reactivos, se reduce también la cantidad de productos de reacción, lo cual se traduce en un bajo desarrollo de RMC en las probetas cúbicas de mortero

### 8.3 Resultados ensayo de absorción y peso unitario

En la Tabla 11 se presentan los % de absorción y peso unitario promedio determinados para los morteros realizados con cada una de las mezclas cementantes.

**Tabla 11: Propiedades físicas de las probetas cúbicas de mortero**

| Mezcla                             | M1       | M2       | M3       | M4       | M5       | M6       | M7       | M8       | M9        | Promedio |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| % de absorción                     | 18.45%   | 18.94%   | 18.71%   | 18.69%   | 18.97%   | 17.70%   | 18.59%   | 18.62%   | 18.32%    | 18.55%   |
| Peso unitario (kg/m <sup>3</sup> ) | 1,849.91 | 1,892.22 | 1,773.10 | 1,856.42 | 1,848.61 | 1,860.97 | 1,835.59 | 1,839.49 | 1,848.611 | 1,885.71 |

Como se puede observar en la Tabla 11 las variables respuesta peso unitario y % de absorción de las probetas cúbicas de mortero no varían considerablemente entre las distintas mezclas cementantes evaluadas, esto puede ser debido a que estos parámetros dependen de las relaciones Arena/ligante, Agua/ligante y el tipo de agregado fino utilizado, los cuales fueron parámetros que no se variaron en esta investigación. Por ende, se concluye que la composición química de las mezclas cementantes y las condiciones de curado no influyeron sobre las propiedades físicas (peso unitario y % de absorción) de las probetas cúbicas de mortero.

Al comparar el peso unitario de las probetas (1885.71 kg/m<sup>3</sup>) con el peso unitario promedio de morteros CPO (2,252.18 kg/m<sup>3</sup>) se observa que las probetas cúbicas de mortero realizadas con las mezclas cementantes son más ligeras y con un % de absorción de agua (18.55%) mucho mayor que el de las muestras patrón (12.35%).

### 8.4 Determinación de la mezcla óptima y condiciones óptimas de curado

Ya que las propiedades físicas de los morteros endurecidos no se ven afectadas ni por la composición de las mezclas cementantes, ni por las condiciones de curado evaluadas, la determinación de la composición de la mezcla óptima y las condiciones óptimas de curado se realizó considerando únicamente el desarrollo de la RMC de las probetas cúbicas de mortero. En la Figura 16 se puede observar que las condiciones óptimas que permiten alcanzar la máxima RMC para los 28 días de curado son una relación másica de P/C de 60/40, un contenido en peso de 6% de SS para la mezcla cementante, correspondiente a la mezcla cementante M8 y 1 hora de exposición a 40°C para las condiciones de curado de las probetas cúbicas de mortero.

Bajo esta misma consideración se define como la mezcla cementante de más bajo desempeño a la M3 (la de menor contenido de C y mayor contenido de SS), la

cual también fue expuesta a las condiciones de curado que perjudican más el desarrollo de la RMC (exposición a 90°C durante 3 horas). A partir de estas consideraciones se optó por analizar el desempeño químico de las pastas (reactividad y determinación de productos de reacción) M8 bajo las condiciones óptimas de curado, M3 expuestas a las condiciones de curado que perjudican más el desarrollo de la RMC y la pasta M6, la cual tuvo el desempeño mecánico más bajo entre todas las pastas que lograron desarrollar RMC tras 21 días de haber sido analizadas.

### 8.5 Resultados ensayo de tiempo de fraguado

Se determinó que la mezcla cementante de mejor desempeño (M8) tiene una consistencia normal del 37%, una vez encontrada la consistencia normal se procedió a determinar el tiempo de fraguado inicial y final.

En la Figura 20 se presentan los resultados del ensayo del tiempo de fraguado determinados utilizando el aparato de Vicat.

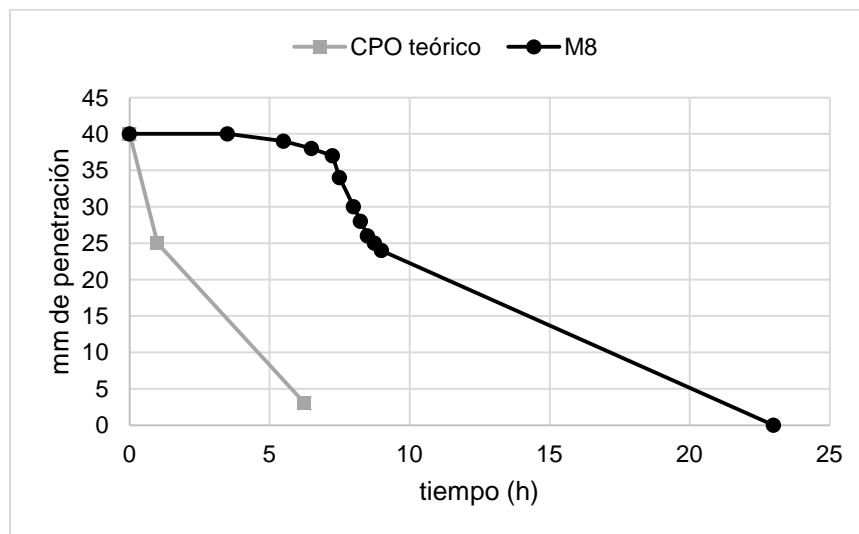


Figura 20: Comparación de los mm de penetración de la aguja Vicat sobre la pasta evaluada y el CPO a diversos lapsos de tiempo

En la Figura 20, se observa que la pasta de mezcla cementante de mejor desempeño (M8) presentó un fraguado inicial y final mucho más lento que el del CPO. Este comportamiento es común para mezclas puzolana-cal según explica Krivenko (2006), pues las reacciones hidráulicas de estos materiales tienden a desarrollarse de manera más lenta que las reacciones del CPO. Ya que los tiempos de fraguado inicial y final para la mezcla cementante de mejor desempeño (M8) son demasiado lentos, resulta necesario la aplicación de aditivos (cloruros) que permitan acelerar el proceso de fraguado.

Para la pasta M8, los tiempos de fraguado inicial y final corresponden a 9 y aproximadamente 23 horas respectivamente. Cabe señalar que el tiempo de

fraguado final no se pudo determinar con exactitud ya que no hubo acceso al aparato Vicat durante un lapso de 14 horas (tiempo en el que el laboratorio del RUPAP cierra sus instalaciones) y después de ese lapso la aguja Vicat no penetraba más sobre la pasta ya endurecida.

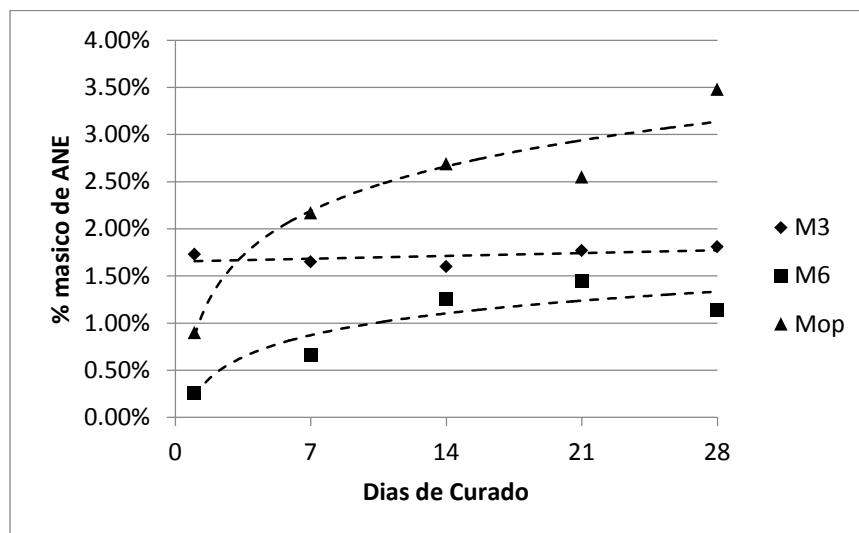
### 8.6 Resultados de la determinación del %ANE a diversas edades de curado

En la Tabla 12 se presentan los % de Agua No Evaporable (ANE) determinados para pastas de cemento elaboradas Mop (mezclas M8 expuesta a 40°C durante 1 hora), M3 expuesta 3 h a 90°C (bajo desempeño) y M6 (desempeño intermedio).

**Tabla 12: %ANE en función del tiempo**

| Mezcla     | Día 1 | Día 7 | Día 14 | Día 21 | Día 28 |
|------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| <b>M3</b>  | 1.73% | 1.65% | 1.60%  | 1.77%  | 1.81%  |
| <b>M6</b>  | 0.26% | 0.66% | 1.26%  | 1.45%  | 1.14%  |
| <b>Mop</b> | 0.90% | 2.17% | 2.69%  | 2.55%  | 3.48%  |

La Figura 21 muestra los resultados de agua no evaporable (ANE), empleados como una medida de la reactividad de los sistemas en consideración.



*Figura 21: Variación de los % de ANE para diversas mezclas cementantes en función del tiempo*

En la Figura 21 puede notarse que la cantidad de ANE se incrementó con el tiempo, lo que indica que las reacciones progresan generando productos de hidratación. En concordancia con los resultados de resistencia mecánica descritos anteriormente, los valores de ANE para la mezcla Mop estuvieron por encima de los de las mezclas M6 y M3 de los 7 días de curado en adelante, como se muestra en la Figura 22.

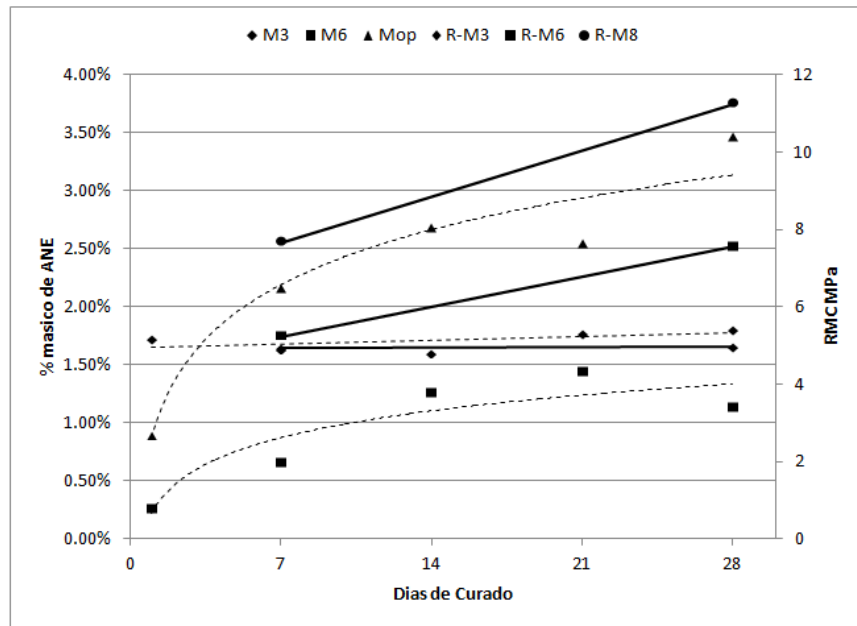


Figura 22: Relación de % ANE con RMC de las mezclas en estudio

En la Figura 21 y 22 también puede observarse el efecto de la exposición a altas temperaturas y de la relación P/C en la mezcla cementante M3, pues ésta presenta un desarrollo temprano de ANE y RMC, sin embargo, el desarrollo de ANE y RMC cesan por efecto tanto de las pérdidas de agua, así como la falta de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la composición de la mezcla cementante.

Al comparar el desarrollo de ANE para las 3 mezclas en consideración, se puede observar en que la mezcla Mop es la que genera en mayor cantidad productos de hidratación (mayor RMC) al tener los % de ANE más altos, la mezcla de desempeño intermedio (M6) también desarrolló ANE en función del tiempo por lo que se considera que también tiene cierto grado de reactividad, pero en menor proporción la mezcla de mejor desempeño y la mezcla de bajo desempeño no desarrolló un porcentaje de ANE apreciable después haberse expuesto a altas temperaturas y se mantuvo casi constante en función del tiempo, por lo cual se considera que no era una mezcla reactiva y la generación de productos de reacción cesó.

Ya que las pastas evaluadas representan a cada uno de los niveles de la relación másica P/C, puede concluirse en que la reactividad (aumenta RMC) de las pastas aumenta al disminuir la relación P/C, también puede denotarse que al aumentar la temperatura de curado se aumenta la reactividad temprana (aumento RMC temprana) de las pastas, sin embargo ésta se ve perjudicada para los niveles extremos de tiempo y exposición a altas temperaturas.



## 8.7 Descripción de los resultados del análisis de espectroscopia FTIR

A continuación se presentan los espectros IR de pastas de cemento elaboradas con Mop, M3 (bajo desempeño) y M6 (desempeño intermedio) a distintas edades de curado. Los picos de interés se señalaron en cada uno de las figuras indicando la especie química que representan, diferenciando los compuestos fisiorbidos en color azul, los productos de reacción en color rojo y los reactivos en negro.

### ➤ Descripción de los espectros IR de la mezcla Mop a distintas edades de curado

La Figura 23 presenta los espectros IR de la pasta diseño optimo a diversas edades de curado, en ésta se señalan los compuestos identificados y que resultan de interés en el estudio de materiales cementantes.

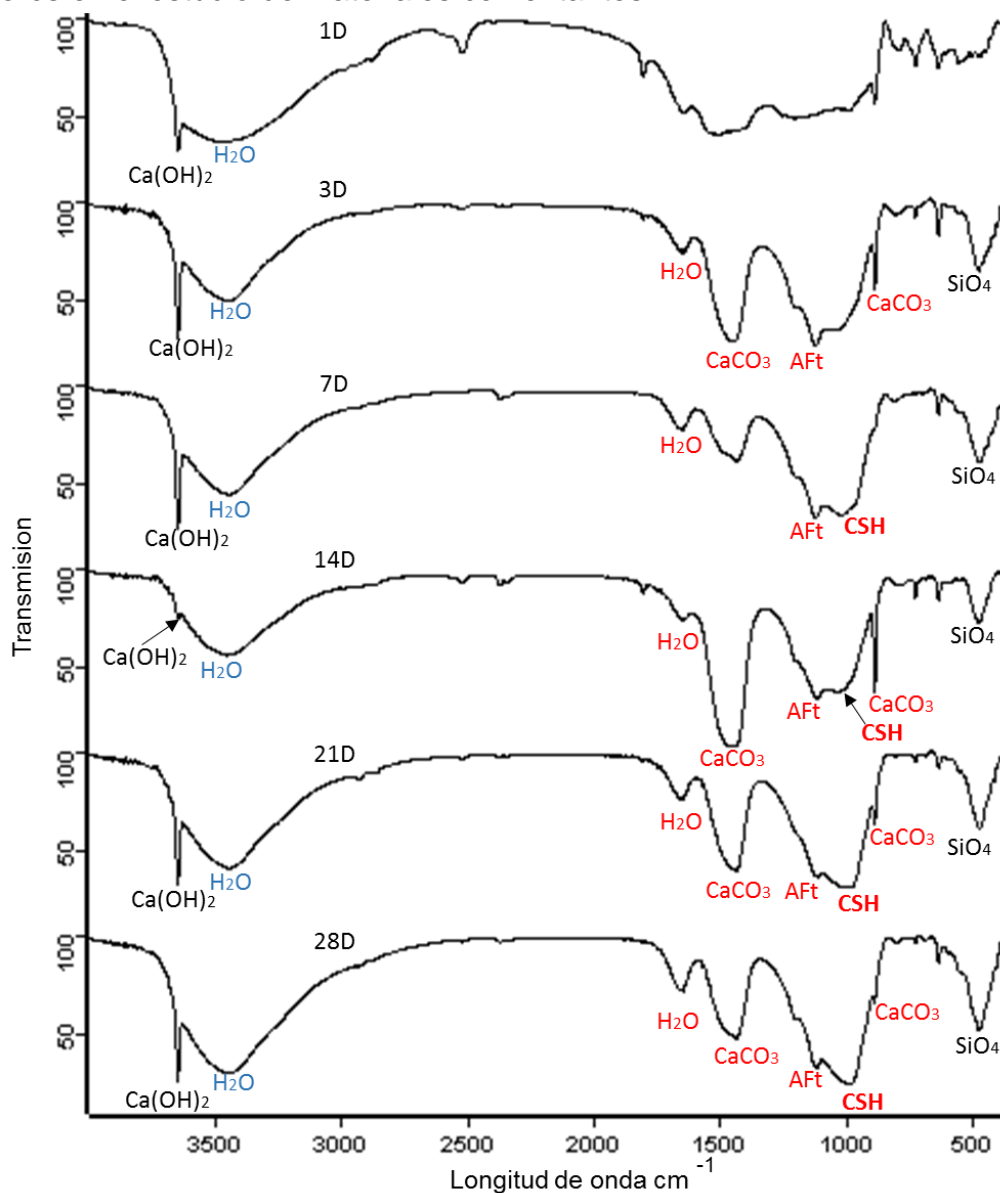


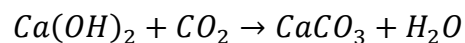
Figura 23: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla Mop a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado

En la Figura 23 se observa que la pasta Mop presenta en su espectro IR un pico agudo a  $3640\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de los grupos  $\text{OH}^-$  provenientes del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (principal componente de C). Este pico se presenta durante todas las edades que se analizaron, lo cual sugiere que aún después de los 28 días de curado es posible que las RMC incrementen pues aún existe material por reaccionar.

Entre los  $3600$  y los  $3200\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda ancha, originada por la vibración de valencia  $\text{OH}^-$  del agua *fisisorbida*, esta banda indica la presencia de humedad en la pasta. Puede observarse que la *intensidad* de esta banda es más alta en el primer día de curado (cuando la pasta está fresca) que en los días posteriores analizados, esto indica que la pasta ha perdido humedad, lo cual puede deberse al efecto de las condiciones de curado (el agua migra al ambiente y la pastas se seca) o debido a la generación de productos de hidratación (el agua deja de estar fisisorbida y pasa a formar parte de los productos de reacción).

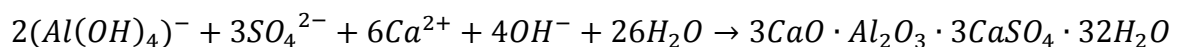
La banda de los  $1660$  a  $1640\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de agua químicamente enlazada, ésta es asimétrica, lo que puede indicar solapamiento de bandas. Estas bandas del agua son causadas por los compuestos formados por hidratación, tales como tobermorita ( $3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfoaluminatos cálcicos, entre otros. La tobermorita es una de las *formas cristalinas* del gel CSH, causante del endurecimiento de los cementos, su presencia corrobora las propiedades cementantes de la mezcla evaluada. Por otra parte, los sulfoaluminatos cálcicos podrían deberse a la composición de las pastas, pues éstas tienen un alto contenido de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , los cuales al reaccionar podrían dar lugar a la formación de estos productos.

En la región de  $1400\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha (entre los  $1500$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$ ), la cual podría corresponder a la vibración del  $\text{CO}_3^{2-}$  en el  $\text{CaCO}_3$ , formado por la acción del  $\text{CO}_2$  atmosférico sobre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , según la siguiente reacción:



De acuerdo a Piqué & Vázquez (2012), el pico leve que se presenta a los  $2514\text{ cm}^{-1}$  y el pico agudo de los  $875$  también corresponden modos de vibración que indican la presencia del  $\text{CaCO}_3$ .

A  $1110\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de intensidad media, la cual puede atribuirse a la vibración del enlace  $\text{SO}_4$  de la ettringita (AFt) ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Tal y como se explicó en el marco teórico, la ettringita (AFt) es resultado de la presencia de sulfatos en la matriz reactante y se forma según la siguiente reacción:



Puede observarse que al primer día de curado la banda característica de la ettringita aún no estaba definida y que aparece del tercer día de curado en

adelante. La ettringita es un producto expansivo que se forma en la matriz del mortero, y es capaz de causar fisuramiento y comprometer la resistencia de los cementos.

A partir del tercer día de curado se observa la formación de un pequeño hombro entre los 1100 y los 970  $\text{cm}^{-1}$  puede observarse que la *intensidad* de este hombro incrementa a edades posteriores dando lugar una banda muy intensa que puede ser atribuida a la formación de gel CSH (*tobermorita*) al día 28 de curado, compuesto producido en la hidratación de silicatos cuya presencia corrobora las propiedades cementantes de la mezcla evaluada.

Otros autores como Piqué & Vázquez (2012) determinan la presencia de CSH a través del desplazamiento de las intensidades de las longitudes de onda desde 900  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Se cree que este cambio refleja la disolución del *silicato tricálcico* y la reacción simultánea de la sílice para formar CSH durante las primeras horas de la hidratación del CPO.

Esto no se observa fácilmente en los espectros IR presentados, sin embargo se asume la presencia del CSH, debido al incremento en función del tiempo en la *intensidad* de la banda formada entre los 1100 y 970  $\text{cm}^{-1}$  y su clara definición a los 28 días a una longitud de onda de 973  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda a 460  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la vibración de deformación  $\text{SiO}_4$ . Esta banda se presenta durante todas las edades de curado analizadas, lo cual sugiere que aún después de los 28 días de curado es posible que las RMC incrementen pues aún existe material por reaccionar.

➤ **Descripción de los espectros IR de la mezcla M3 a distintas edades de curado**

La Figura 24 presenta los espectros IR de la pasta M3 a diversas edades de curado, en ésta se señalan los compuestos identificados y que resultan de interés en el estudio de materiales cementantes.

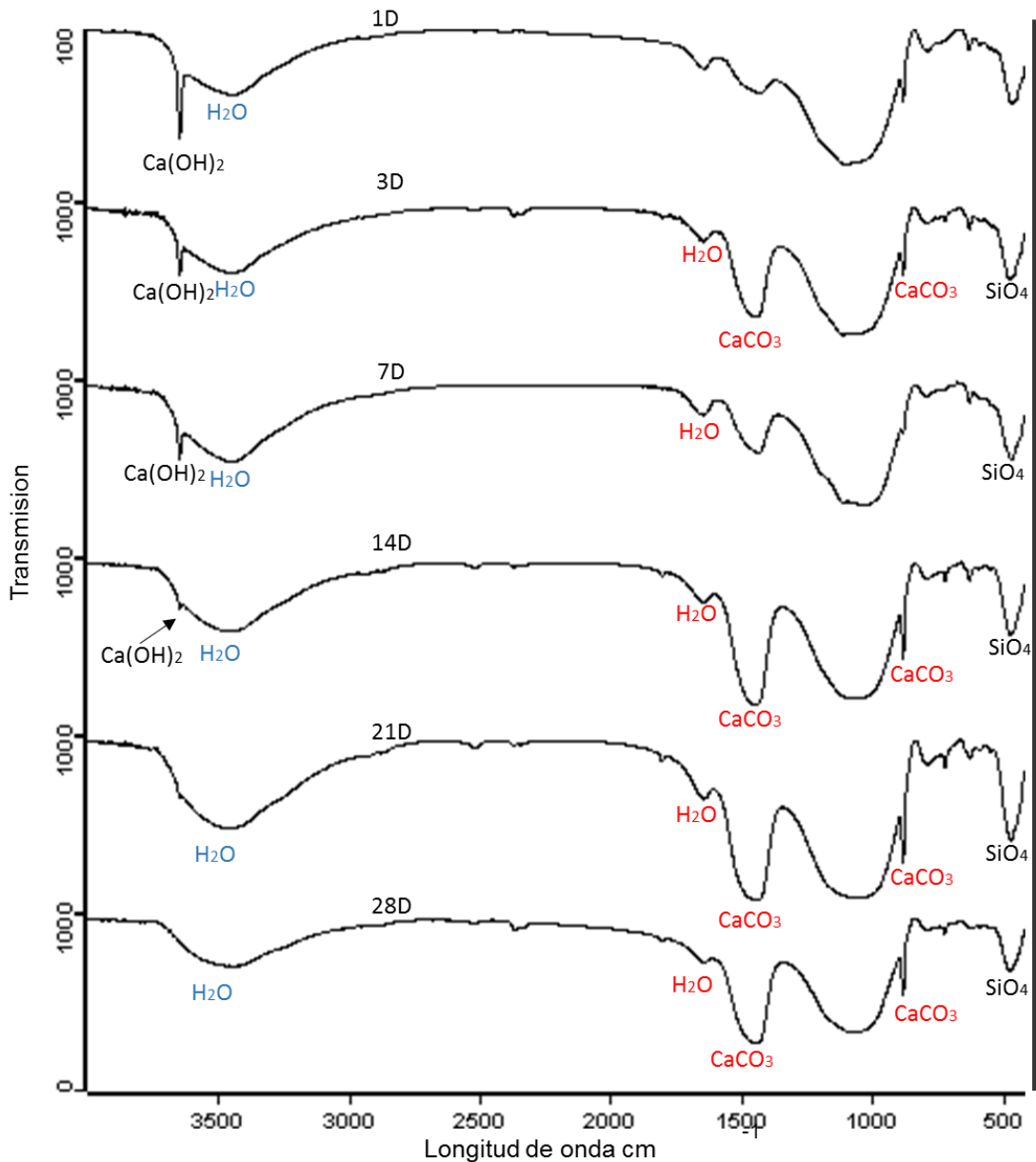


Figura 24: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla M3 a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado

En la Figura 24 puede observarse que la pasta M3, al igual que la Mop presenta en su espectro IR un pico agudo a  $3640 \text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de los grupos  $\text{OH}^-$  provenientes del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Este pico a diferencia del que se presenta en Mop,

disminuye su intensidad a medida que avanzan las edades de curado, lo cual sugiere que la disponibilidad de este material disminuye de manera más rápida que en la Mop, de manera tal que al día 28 de curado no se registra la presencia del  $\text{Ca(OH)}_2$  en la muestra analizada.

En los espectros IR de la pasta M3 también se presenta una banda ancha a 3600 y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , que indica la presencia de agua *fisisorbida*, esta banda a diferencia de la que se presenta en los espectros de la Mop presenta una menor intensidad desde el primer día de curado. Esto puede ser debido a que la pasta M3 se sometió a las condiciones extremas de exposición a altas temperaturas (3 horas a  $90^\circ\text{C}$ ) lo cual generó pérdidas de agua en la mezcla cementante y corrobora lo expuesto en secciones previas.

Al igual que los espectros de la pasta de diseño óptimo (Mop), en la pasta M3 se presenta una banda dentro los  $1660$  a  $1640\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de agua químicamente enlazada, lo cual sugiere la formación de productos de hidratación, tales como tobermorita ( $3\text{CaO}6\text{SiO}_25\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfoaluminatos cálcicos, entre otros.

La banda que indica la presencia de  $\text{CaCO}_3$  en la región de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , se define con mayor claridad a partir del primer día de curado, a diferencia de la Mop la cual se observa hasta el tercer día. De la misma manera desde el primer día de curado se presenta con gran intensidad una banda ancha desde los 1390 hasta los  $900\text{ cm}^{-1}$  la cual podría enmascarar la presencia de los productos de reacción ettringita y gel CSH identificados con mayor claridad en el espectro IR de la pasta Mop.

Esto sugiere que la exposición a altas temperaturas promovió la formación de diversos productos de reacción:  $\text{CaCO}_3$ , ettringita y gel CSH, a edades tempranas de curado, sin embargo las pérdidas de agua inherentes a la exposición a las altas temperaturas, así como el bajo contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  no permitieron el desarrollo de estos productos a edades posteriores.

Al igual que los espectros de la pasta Mop, en la pasta M3 se presenta una banda  $460\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de deformación  $\text{SiO}_4$ . Esta banda se presenta durante todas las edades de curado analizadas, lo cual sugiere que aún existe material por reaccionar, sin embargo no es de esperarse que se desarrollen mayores RMC debido a que a este punto se ha consumido gran parte del  $\text{Ca(OH)}_2$ .

➤ **Descripción de los espectros IR de la mezcla M6 a distintas edades de curado**

La Figura 25 presenta los espectros IR de la pasta M6 a diversas edades de curado, en ésta se señalan los compuestos identificados y que resultan de interés en el estudio de materiales cementantes

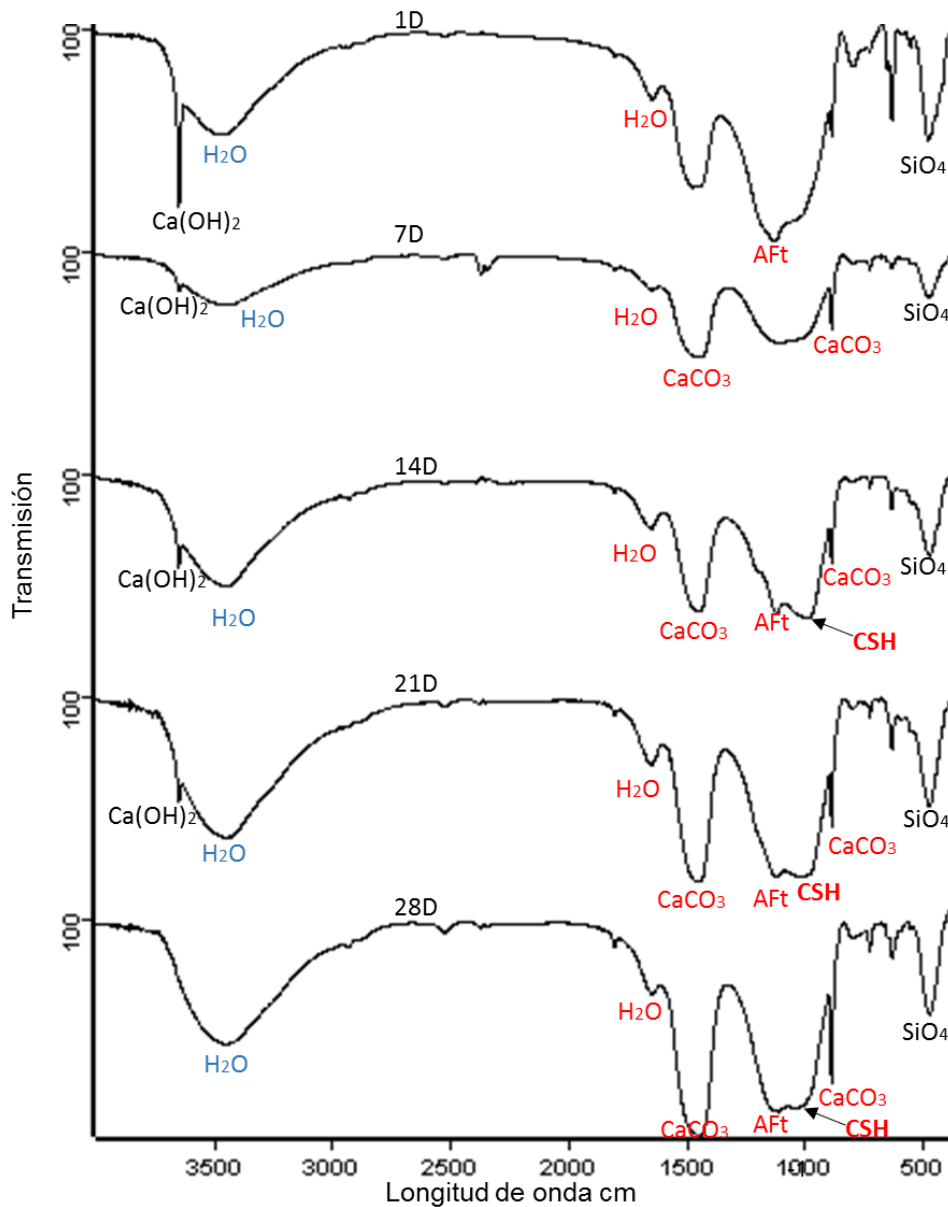


Figura 25: Espectros IR de pasta de cemento elaborada con la mezcla M6 a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de curado

En la Figura 25 se observa que los espectros IR de la pasta M6 presentan bandas y picos similares a los presentados por la mezcla Mop. En estos se identifican

reactivos tales como el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tetraedros de  $\text{SiO}_2$ , agua fisisorbida, y productos de reacción como  $\text{CaCO}_3$ , ettringita, gel CSH y agua químicamente enlazada.

La diferencia más notable radica en que el pico agudo representativo del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $3640 \text{ cm}^{-1}$ ) presenta una intensidad menor a la de la banda del agua fisisorbida ( $3600 \text{ a } 3200 \text{ cm}^{-1}$ ), a diferencia de los espectros de la pasta Mop donde el pico de los  $3640 \text{ cm}^{-1}$  presenta una mayor intensidad que la de la banda del agua fisisorbida para el mismo espectro. Esto sugiere que la disponibilidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es menor en esta pasta que en la Mop, lo cual conlleva a una menor cantidad de productos de reacción y por ende a un menor desarrollo de RMC.

A través del análisis de los espectros IR de las muestras cementantes Mop, M6 y M3 se lograron identificar productos de reacción como el  $\text{CaCO}_3$ , ettringita y CSH, los cuales corroboran las propiedades cementantes de las mezclas evaluadas. También se logró identificar la disponibilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en las mezclas, el cual reacciona con el  $\text{CO}_2$  del aire para producir carbonatos y paralelamente reacciona con los aluminatos y silicatos provenientes de la pumicita para generar los productos cementantes ya mencionados. De la misma manera se observa la disponibilidad de silicatos presentes en la mezcla y se observa que para las condiciones consideradas, aún a los 28 días existe  $\text{SiO}_2$  sin reaccionar en todos los sistemas evaluados.

## 8.8 Comparación de los espectros IR de las mezcla M3, M6, Mop a los 28 días de curado

La Figura 26 presenta los espectros IR de las 3 pastas evaluadas en esta investigación a los 28 días de curado.

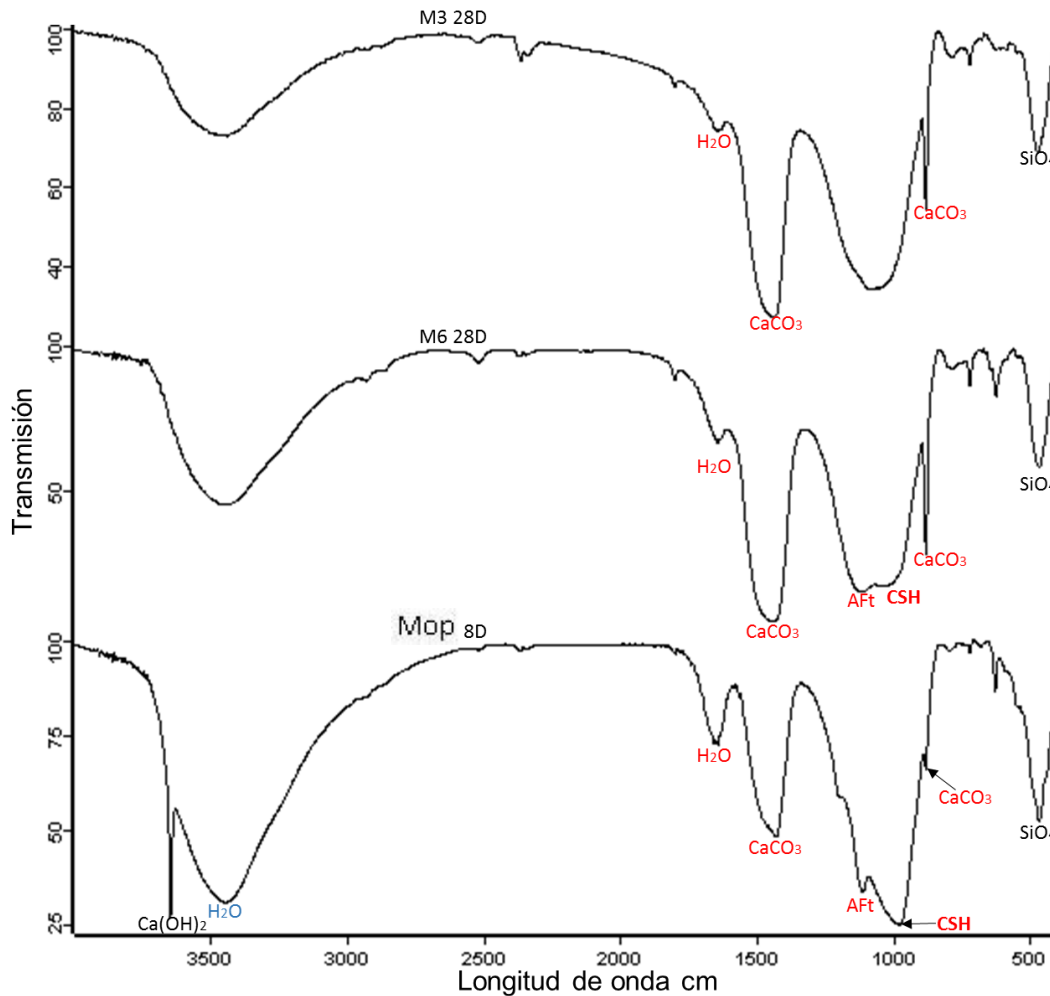


Figura 26: Comparación de los espectros IR de las pastas M3, M6 y Mop a los 28 días de curado.

Al comparar los espectros presentados la Figura 26 se observan las siguientes diferencias:

- Las pastas M3 y M6 no presentan el pico intenso a los 3645 cm<sup>-1</sup>, representativo del Ca(OH)<sub>2</sub>, lo cual indica que a esta edad el Ca(OH)<sub>2</sub> ya se había consumido por completo, por otro lado el espectro IR de la pasta de diseño optimo (Mop) aún presenta el pico en cuestión, lo que indica que aún a los 28 días de curado existe Ca(OH)<sub>2</sub> por reaccionar.



- La definición de la banda de los 1660 a los 1640  $\text{cm}^{-1}$  representativa del agua químicamente enlazada es más clara en la pasta Mop que en las otras pastas evaluadas, esto podría indicar una mayor concentración de productos de hidratación en la pasta M8 que en las demás, entre los posibles productos de hidratación se encuentra el CSH el cual confiere propiedades cementantes al material.
- La definición de la banda a los 970  $\text{cm}^{-1}$  representativa del CSH es mayor en la pasta Mop, al igual que su intensidad relativa, lo cual podría indicar que la formación de CSH fue mayor en la pasta M8 que en el resto.
- La intensidad de la banda a los 1110  $\text{cm}^{-1}$  representativa de la ettringita es mayor que la intensidad de la banda representativa del CSH en la pasta M6, lo cual sugiere que hubo una mayor formación de ettringita que de CSH, a diferencia de la pasta Mop donde la mayor intensidad fue para la banda representativa del CSH (970  $\text{cm}^{-1}$ ). Por otro lado, en la pasta M3 no se logran definir con claridad las bandas representativas del CSH, ni de la ettringita.

## IX. CONCLUSIÓN

En base a las pruebas realizadas y a los resultados obtenidos en esta investigación, se concluye que:

- Al reducir la relación P/C de las mezclas cementantes la RMC de las probetas cúbicas de los morteros aumenta y la reactividad de las pastas también aumenta, debido al contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  el cual se sugiere limita el avance de la reacción para las condiciones evaluadas; Por otro lado el efecto que tiene la relación másica P/C sobre la fluidez de los morteros es que a medida que se disminuye la relación P/C en la mezcla cementante, la fluidez decrece.
- La dosis óptima de SS corresponde a un 6% en peso del contenido de la mezcla cementante, determinándose que se favorece la RMC de las probetas cúbicas de mortero y por tanto la reactividad de las pastas al incrementar el contenido de éste de un 4 a un 6%, sin embargo al incrementar la dosis a valores mayores del 6% estos parámetros disminuían levemente, pues el exceso de sulfatos promueve la formación de ettringita, el cual perjudica la RMC de las probetas cúbicas de mortero.
- A medida que se incrementa la temperatura y su respectivo tiempo de exposición la RMC de las probetas cúbicas de mortero decrece, este comportamiento se debe a la evaporación del agua causada al exponer las muestras a altas temperaturas. Sin embargo, al evaluar la reactividad de las pastas se determinó que la exposición a temperaturas superiores a la ambiente favorece la reactividad temprana de la pasta y por ende de la RMC de las probetas cúbicas de mortero.
- Mediante las gráficas de efectos principales para las medias de RMC se determinó la fórmula óptima del diseño de experimentos Taguchi L9, los cuales corresponden a una relación másica P/C 60/40, con un contenido del 6% de SS correspondiente a la mezcla M8, expuesto a 40°C durante 1 hora.
- A través del análisis de los espectros IR de las pastas cementantes se lograron identificar productos de reacción como el  $\text{CaCO}_3$ , ettringita y CSH, los cuales corroboran las propiedades cementantes de las mezclas evaluadas. También se logró identificar que la disponibilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  en las mezclas incrementa al disminuir la relación P/C, y que reacciona con el  $\text{CO}_2$  del aire para producir carbonatos y paralelamente reacciona con los aluminatos y silicatos provenientes de la pumicita para generar los productos cementantes ya mencionados. De la misma manera se observa la disponibilidad de silicatos presentes en la mezcla y se observa que para las condiciones consideradas, aún a los 28 días existe  $\text{SiO}_2$  sin reaccionar en todos los sistemas evaluados.

## X. RECOMENDACIONES

- Estudiar el uso de agentes químicos (cloruros por ejemplo) que permitan acelerar el tiempo de fraguado inicial y final de las pastas de la mezcla cementante evaluada y los efectos que estos tengan sobre la RMC de las pastas y su interacción con otros materiales de construcción (acero de refuerzo).
- Determinar la cantidad de cal apagada máxima que pueden contener las mezclas cementante, mediante la prueba de cal libre y realizar pruebas de RMC a las mezclas con dicho contenido, a fin de aprovechar el alto contenido de SiO<sub>2</sub> de la pumicita y generar una mayor cantidad de productos cementantes.
- Estudiar el efecto de distintos niveles de exposición a altas temperaturas, que permitan el desarrollo temprano de la RMC de las mezclas y que no comprometan el contenido de agua disponible para el desarrollo posterior de RMC, mediante el control de la humedad relativa del ambiente donde sean expuestos los prefabricados.
- Determinar el efecto que tiene la relación agua/ligante sobre la RMC de morteros realizados con la mezcla óptima.
- Estudiar el efecto que tienen distintos niveles de exposición a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, sobre la RMC y sobre los tiempos de fraguado inicial y final de las mezclas cementantes consideradas en este estudio.
- Determinar las características físicas de la mezcla cementante optima.

## XI. BIBLIOGRAFÍA

### Artículos:

- Alí, A., & Kaymar, M. (2007). Investigating the possibility of utilizing pumicite-type natural pozzolan in production of geopolymer cement. *Ceramics - Silikáty*, 16-23.
- Escalante, J. (2002). Materiales alternativos al cemento Pórtland. Avance y perspectiva, 79-87.
- González C. (2013). synthesis and characterization of inorganic polymers from the alkali activation of an aluminosilicate. *Materials Science and Engineering*, 1-4.
- González, C., & Diana, C. (2012). Obtención y caracterización de geoplímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. *El hombre y la máquina*, 59-65.
- Nurhayat, D., & Arin, Y. (2010). Use of pumice fine aggregate as an alternative to standard sand in production of lightweight cement mortar. *Indian Journal of Engineering & Materials Science*, 61-68.
- Piqué, T., & A, V. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento, investigación y desarrollo*, 62-71.
- Vázquez, T. (1980). Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja. *Materiales de construcción*, 51-63.

### Tesis:

- Balandran, M. (2011). Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores (Tesis de maestría). Universidad autónoma de nuevo Leon, Monterrey, México
- Castro, D. (2010). Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto (Tesis de grado). Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Caballero, E., & Sanchez, W. (2010). Síntesis de nuevos cementos geopolímeros a partir de subproductos del proceso de extracción de oro en la mina la baja, distrito de california, Santander (Tesis de grado). Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- Gabalec, M. (2008). Tiempo de fraguado del hormigón (Tesis de grado). Universidad tecnológica nacional, Buenos aires, Argentina.
- Lopez, E. & Molina, J. (2014). Síntesis y caracterización físico-mecánica de geopolímeros a partir de Pumicita (Tesis de grado). Universidad nacional de ingeniería, Managua, Nicaragua.
- Rodriguez, E. (2009). Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante (Tesis de grado). Universidad politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Valenzuela, M. (2013). Estudio experimental de las propiedades de geopolímeros sintetizados a partir de puzolana natural (Tesis de grado). Universidad de Chile, Santiago, Chile.

#### **Documentos electrónicos:**

- Blanco, F. (2005). LECCION 10.- CEMENTOS/MATERIALES DE ADICIÓN. Recuperado el 12 de marzo de 2015, de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion10.CEMENTOS.MaterialesAdicion.pdf>
- Blanco, M., & Matus, L. (12 de Agosto de 2015). *Guías de laboratorio materiales de construcción*. Obtenido de Facultad de la tecnología de la Construcción: [www.ftc.uni.edu.ni/](http://www.ftc.uni.edu.ni/)
- Fernández, J. (2001). La pasta hidratada de cemento portland. Recuperado el 18 de febrero de 2015, de <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/download/1279/1409>
- Grupo calidra (2012). Uso de la cal en la construcción. Recuperado el 15 de febrero de 2015, de [http://anfocal.org/media/Biblioteca\\_Digital/Construccion/Mezclas\\_Repellados\\_y\\_Stuccos/La\\_cal\\_en\\_la\\_construccion.pdf](http://anfocal.org/media/Biblioteca_Digital/Construccion/Mezclas_Repellados_y_Stuccos/La_cal_en_la_construccion.pdf)
- Laboratorio metrológico de Antioquia (2010). Capitulo 4 "Balanzas". Recuperado el 20 de abril de 2015, de [http://www.laboratoriometrologico.com/wenv/file\\_data.php?id=223](http://www.laboratoriometrologico.com/wenv/file_data.php?id=223)
- Martinez, O. & Camacho, L. (2011). Manual de usuario "Espectrometro IR-TF Varian-660". Recuperado el 12 de marzo de 2015, de [http://adolfolopezmateos.paec.uadec.mx/courses/676207/document/Manual\\_de\\_usuario\\_FT-IR\\_Varian-660.pdf](http://adolfolopezmateos.paec.uadec.mx/courses/676207/document/Manual_de_usuario_FT-IR_Varian-660.pdf)

NRMCA (2015). CIP 35- Prueba de resistencia a la compresión del concreto. Recuperado el 20 de abril de 2015, de <http://www.nrmca.org/aboutconcrete/cips/cip35es.pdf>

Retsch (2015). Tamizado para control de Calidad perfecto. Recuperado el 20 de abril de 2015, de [http://www.retsch.es/dltmp/www/53e4b550-58a8-4502-a20f-636500000000-e78ca56ae89b/brochure\\_sieving\\_es.pdf](http://www.retsch.es/dltmp/www/53e4b550-58a8-4502-a20f-636500000000-e78ca56ae89b/brochure_sieving_es.pdf)

Salazar, A. (2001). ¿QUES ES UNA PUZOLANA?. Recuperado el 18 de febrero de 2015, de <http://www.ecoingenieria.org/docs/Puzolanas.pdf>

### **Libros:**

Banco Mundial. (1999). Pollution prevention and abatement handbook. Washington, D.C: The World Bank Group.

Krivenko, P. (2006). Alkali-Activated cements and concrete. New York, USA: Taylor & Francis group.

Villarin, A. (2003). Ciencia y tecnología de los materiales. Escuela politécnica superior de avila, Avila, España.

Gutierrez, L. (2003). El concreto y otros materiales para la construcción. 2da ed. Universidad nacional de Colombia. Manizale, Colombia.

INEN (2009). Determinación del tiempo de fraguado. Método de Vicat. NTE INEN 158:2009, 2da ed.

### **Sitios web:**

Banco Central de Nicaragua. (Septiembre de 2014). Situación de la construcción privada II semestre 2014. Consultado de Publicaciones del Banco Central de Nicaragua: [http://www.bcn.gob.ni/publicaciones/periodicidad/trimestral/construccion/construccion\\_2.pdf](http://www.bcn.gob.ni/publicaciones/periodicidad/trimestral/construccion/construccion_2.pdf)

Quiminet (2011). ¿Cuál es la función principal de una mufla?. Consultado el 20 de abril de 2015, de <http://www.quiminet.com/articulos/cual-es-la-funcion-principal-de-una-mufla-2587039.htm>

IBERTEST (2014). Consultado el 20 de abril de 2015, de <http://www.ibertest.es/producto/maquina-ensayos-universales-resistencia-autotest-cib/>

Investigacion y ciencia (1974). Consultado el 20 de abril de 2015, de © Prensa Científica, S.A.: <http://www.investigacionyciencia.es/paginas/quines-somos-10508>

Apuntes de ingeniería (2010). Consultado el 26 de abril de 2015, de Apuntes de ingeniería: <http://apuntesingenierocivil.blogspot.com/2010/10/fluidez-del-cemento.html>

**Documentos:**

Ministerio de fomento a la industria y el comercio. (2014). Estadísticas de cemento 2012-2014. Managua.

**Entrevistas:**

Morales, N. (14 de Enero de 2015). Alza en cementos elevará precios de las viviendas. (B. Blanco, Entrevistador)

## XII. ANEXOS

### 12.1 GLOSARIO

|                  |  |
|------------------|--|
| Argamasas        | Tipo de mortero empleado como material de construcción en albañilería, compuesto por una mezcla de cal, arena y agua   |
| Bowl             | Tazón de mezcladora  |
| Curado           | Es el proceso por el cual se busca mantener saturado el concreto hasta que los espacios de cemento fresco, originalmente llenos de agua sean reemplazados por los productos de la hidratación del cemento.   |
| Desgasificación  | Es el proceso de eliminación de gases disueltos en agua, usando aspiración o calor.  |
| Ettringita       | La Ettringita es un sulfoaluminato de calcio hidratado que se forma durante las primeras etapas de hidratación del cemento Portland a partir de la reacción de la fase aluminato del Clinker ((CaO) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) con el yeso (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) empleado para retardar el fraguado.   |
| Fase vítrea      | Es la fase que no tiene estructura o composición definida  |
| Fase endotérmica | Se le conoce como fase endotérmica aquella que absorbe energía   |
| Fisisorbidos     | Es un tipo especial de adsorción, a diferencia de la absorción que es un proceso volumétrico. El proceso físico de la fisisorción es aquel por medio del cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. |
| Mampostería      | Se le llama mampostería al sistema de construcción, que consiste en levantar muros a base de bloques que pueden ser de arcilla cocida, piedra o concreto, entre otros.   |
| Pumicita         | Piedra pómez pulverizada.  |
| Puzolana         | Son materiales silíceos o aluminosilíceos a partir de los cuales se producía históricamente el cemento   |
| Portlandita      | Es un mineral formado por la hidratación del cemento a través del óxido de calcio presente en el cemento, y en mayor   |



medida, como subproducto de las reacciones de fraguado de los compuestos del cemento.

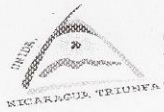
|                   |  |
|-------------------|--|
| Resorcinol        | Es un producto de partida de diversos productos, desde fármacos hasta colorantes como la fluoresceína. La mayor parte se utiliza para la producción de resinas artificiales. |
| Solución alcalina | Solución la cual al medir su pH, este es superior a 7.   |
| Tobas volcánicas  | Es un tipo de roca ígnea volcánica, ligera, de consistencia porosa, formada por la acumulación de cenizas y otros elementos volcánicos.                                      |
| Transmitación     | Cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo.   |

## 12.2 Condiciones de curado de probetas de mortero endurecidos

Las mediciones de las temperaturas y humedades relativas de las condiciones de curado expresados en el presente documento como temperatura ambiente, se realizaron con un Anemometro Tenma 72-7595.

**Tabla 13. Condiciones de curado en Laboratorio UNI-RUPAP**

| <b>Condiciones de curado [RUPAP]</b> |                         |                         |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Fecha</b>                         | <b>Temperatura (°C)</b> | <b>Humedad relativa</b> |
| Martes, 21 de julio de 2015          | 32.2                    | 52.50%                  |
| Lunes, 27 de julio de 2015           | 32.8                    | 53.00%                  |
| Lunes, 03 de agosto de 2015          | 32.2                    | 52.70%                  |
| Viernes, 07 de agosto de 2015        | 32.0                    | 52.10%                  |
| Jueves, 13 de agosto de 2015         | 32.8                    | 52.80%                  |
| Miércoles, 19 de agosto de 2015      | 33.0                    | 53.40%                  |
| Martes, 25 de agosto de 2015         | 32.8                    | 53.00%                  |
| <b>Promedio</b>                      | 32.5                    | 52.79%                  |
| <b>Varianza</b>                      | 3.1%                    | 2.5%                    |



## CONSTANCIA

El Ministerio de Transporte e Infraestructura (MTI), a través de la Dirección General de Normas de Construcción y Desarrollo Urbano (DGNCDU), hace constar que: Carlos Ariel Mercado Siles, Cédula No. 888-270293-0000K y Eliezer Moisés Arias García, Cédula No. 041-300193-0002G, realizaron ensayos a la compresión en el Laboratorio de Materiales y Suelos del MTI, a cubos de mortero elaborados con cemento base Pumicita-Hidróxido de Calcio y activados alcalinamente con Sulfato de Sodio, en los meses comprendidos entre Julio y Agosto del 2015, los ensayos fueron requeridos para el cumplimiento de su investigación monográfica. A continuación resultados que obtuvieron:

| Mezcla cementante evaluada | RMC promedio (MPa)     |                         |
|----------------------------|------------------------|-------------------------|
|                            | Edad de curado: 7 días | Edad de curado: 28 días |
| CPO (patrón)               | 10.34                  | 19.60                   |
| M1                         | 5.10                   | 5.25                    |
| M2                         | 6.67                   | 6.06                    |
| M3                         | 4.90                   | 4.98                    |
| M4                         | 5.71                   | 7.83                    |
| M5                         | 7.60                   | 9.11                    |
| M6                         | 5.28                   | 7.61                    |
| M7                         | 6.52                   | 9.21                    |
| M8                         | 7.71                   | 11.32                   |
| M9                         | 8.15                   | 12.72                   |

Para fines que estime conveniente se extiende la presente a los 30 días del mes de Septiembre del año Dos mil Quince.

  
Ing. Evert Rivera  
Director Control de Calidad de Materiales de Construcción- MTI



**Laboratorio  
Planta San Rafael del Sur**

**REPORTE DE ANALISIS QUIMICOS DE PUZOLANAS**

| DATOS GENERALES  |                             |                                     |                        |       |
|--|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------|
| Área:  | GAC                         | Fecha de recepción de las muestras: | 11 de Agosto del 2015  |       |
| Método de Análisis:  | XRF                         | Fecha de reporte:                   | 06 de Octubre del 2015 |       |
| Analista:  | Walter Navarro              | Solicitante:                        | Eliezer Moisés Arias   |       |
|  |                             |                                     |                        |       |
| P1   | Muestra de Pómez 1          |                                     |                        |       |
| P2   | Muestra de Pómez 2          |                                     |                        |       |
| P3   | Muestra de Pómez 3          |                                     |                        |       |
| ANÁLISIS QUÍMICO   |                             | P1                                  | P2                     | P3    |
| % SiO <sub>2</sub>   | Dióxido de Silicio          | 62.7                                | 62.87                  | 63.89 |
| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Oxido de Aluminio           | 15.72                               | 15.65                  | 15.81 |
| % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Oxido de Férrico            | 4.2                                 | 3.73                   | 3.31  |
| % CaO  | Oxido de Calcio             | 4.27                                | 4.46                   | 4.28  |
| % MgO  | Oxido de Magnesio           | 1.58                                | 1.57                   | 1.44  |
| % SO <sub>3</sub>  | Anhídrido sulfúrico         | 0.27                                | 0.26                   | 0.27  |
| % Na <sub>2</sub> O  | Oxido de Sodio              | 3.18                                | 3.14                   | 3.37  |
| % K <sub>2</sub> O   | Oxido de Potasio            | 1.61                                | 1.62                   | 1.65  |
| % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Pentóxido de Fósforo        | 0.28                                | 0.29                   | 0.33  |
| Módulos  |                             | P1                                  | P2                     | P3    |
| MS   | Modulo de Sílice            | 3.15                                | 3.24                   | 3.34  |
| MA   | Modulo de Alúmina           | 3.74                                | 4.19                   | 4.78  |
| FSC  | Factor de saturación de Cal | 2.17                                | 2.26                   | 2.14  |
| OBSERVACIONES:   |                             |                                     |                        |       |
| A esta muestra no se les realizó pérdidas por ignición, por lo que la sumatoria de la analítica no llega a sumar 100 % debido a que falta este dato. |                             |                                     |                        |       |
| Este informe fue firmado electrónicamente por:   |                             | Evangelina López Dávila             |                        |       |

# Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja

## III. Estudio por espectroscopía IR de los procesos de hidratación del cemento portland hasta una edad de 4 años

TOMAS VAZQUEZ MORENO, Dr. en Ciencias Químicas  
IETcc

### 1. INTRODUCCION

En dos artículos anteriores (1) y (2) que figuran en los n.ºs 161 y 162 de esta Revista, respectivamente, se estudiaron, por medio de la espectroscopía IR, las fases del clínker y el cemento portland anhidro. Con el presente trabajo se da paso al estudio de los procesos de hidratación.

Estos procesos se han estudiado bajo diferentes aspectos, que pueden resumirse como sigue:

- a) Influencia del tiempo de hidratación en la evolución de las fases del cemento portland industrial, hasta una edad de 4 años. La hidratación se ha hecho con H<sub>2</sub>O destilada y con D<sub>2</sub>O de 95 % de riqueza.
- b) Influencia de la adición de CaCl<sub>2</sub> y yeso en distintas cantidades en las reacciones de hidratación.
- c) Influencia de la "hidratación acelerada" en las fases principales del cemento hidratado.
- d) Influencia de distintos medios agresivos en los procesos de hidratación de probetas de mortero.

### 2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

La aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de los procesos de hidratación del cemento portland ha sido hasta ahora prácticamente nula. Sin embargo, el estudio de diversas fases y compuestos relacionados con los del cemento hidratado ha sido ya abordado por aquella técnica.

El autor del presente trabajo, en colaboración con García de Paredes, Calleja y Cebrián (3), aplicaron la espectroscopía IR para seguir la evolución que sufren las distintas fases del cemento por aireación (especialmente los sulfatos y sulfoaluminatos cálcicos).

J. Volant (4) presenta en París, en 1968, su Tesis Doctoral que trata de la espectroscopía IR de algunos aluminatos cálcicos hidratados. Prepara las muestras con "Nujol" (parafina líquida) y "fluoroluble" (un hidrocarburo fluorado). Volant pone de manifiesto la evolución en la hidratación de los aluminatos estudiados.

Niel (5) en su Tesis Doctoral, y posteriormente Schwiete y Niel (6), estudian la evolución de los sulfatos que existen en el cemento mediante la espectroscopía de absorción infrarroja; estableciendo un sistema de ecuaciones, determinan cuantitativamente los distintos sulfatos que hay en el cemento portland.

Bensted y P. Varma (7) describen exhaustivamente el espectro de absorción de una ettringita sintética y posteriormente la variación de su espectro cuando existen sustituciones de óxidos de estroncio y de bario por óxidos de calcio. Recientemente (8) estos mismos autores realizan un estudio de las distintas formas isomórficas del  $C_2S$ .

Los carboaluminatos han sido menos estudiados. En la bibliografía consultada únicamente se han encontrado los trabajos de Volant (4) y de T. Carlson y H. A. Berman (9) en donde se estudian distintas formas de los carboaluminatos, señalando la necesidad de profundizar más en el tema.

En lo que se refiere a los carbonatos cálcicos en sus formas de calcita, vaterita y aragonito, se comprenderá que es un tema muy estudiado. De entre todos los investigadores que se han referido al tema, citaremos tan sólo a Takemoto y Saiki (10) que, al estudiar la forma del carbonato de calcio en un cemento portland aireado, llegan a conclusiones de gran interés, tales como que la variedad del  $CO_3Ca$ , producido por la aireación del portland en ambiente de alta humedad, es del tipo calcita; si el ambiente es de baja humedad, es del tipo aragonito.

A pesar de las grandes posibilidades que esta técnica presenta para el estudio y conocimiento de sustancias amorfas o microcristalinas, la tobermorita ha sido poco abordada bajo este aspecto. Los estudios realizados son poco ambiciosos. Kalousek y Roy (11) estudian conjuntamente la xonotlita y la tobermorita y concluyen con que ambos minerales tienen un aspecto similar en el intervalo de frecuencia comprendido entre 7 y 15 micras. Ponen de manifiesto las diferencias que existen en las zonas de deformación y de valencia del agua.

Kurczyk y Schwiete (12), en el estudio de la hidratación del  $C_3S$  y del beta- $C_2S$ , se limitan a exponer los espectros de la tobermorita mineral y como producto de la hidratación del  $C_3S$  y llaman la atención acerca de la similitud de ambos espectros.

Hunt (13) presenta el espectro de una tobermorita natural (del Lago Eynor) y hace un estudio genérico de las vibraciones  $SiO_4$  y OH. Como estudio general es de interés el que realiza sobre los  $SiO_4$ .

G. Corriadini y E. Mariani (14) explican la evolución de diferentes silicatos de calcio hidratados. Uno de los productos que presentan es un silicato de calcio hidratado que proviene del  $C_3S$  y beta- $C_2S$  hidratados a 28 días. En este trabajo estudian la evolución de las bandas debidas a uniones Si-O, cuando se fija cal en la gel de sílice que toman como sustancia de partida.

J. Petrovic (15) se refiere a la estructura de la tobermorita sintetizada, cuando ocurren cambios isomórficos con Al. Da una serie de bandas de absorción según el Al sustituido y dice que no hay concordancia entre los resultados de diversos autores, al emplear distintos materiales de partida y distintas condiciones de trabajo.

Ryskin y Colaboradores (16) realizan el estudio espectroscópico de una tobermorita sintética comparándola con una natural, del Lago Eynor, y estudian sus bandas de absorción sometiéndola a deuteración.

Mitsuda y Colaboradores (17) sintetizan, a baja temperatura, una tobermorita, exenta de Al, a partir de una clinoptilota con cal. Presentan el espectro IR indicando unas bandas de absorción que están desplazadas respecto a la tobermorita natural, a causa de la ausencia de Al en su red.

C. W. Lentz (18) compara el espectro IR de polisilicatos derivados de una tobermorita natural y de un portland hidratado durante 15 años. Registra sus espectros IR entre 200 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , pero indica la dificultad que hay para su interpretación espectroscópica y no aborda este aspecto.

A. T. Hussein y Colaboradores (19) hacen un estudio espectroscópico del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  con baja relación  $\text{CaO/SiO}_2$  de las sustancias tratadas por autoclave, estudiando con cierto detenimiento las bandas de absorción de los componentes obtenidos.

### 3. PREPARACION DE MUESTRAS

La hidratación de las muestras se realizó con el agua necesaria para que la pasta resultante fuera de consistencia normal, según el PCCH-64 (20). Inmediatamente después de amasar el cemento con el agua se introduce la pasta en tubos de vidrio, que se conservan cerrados. Se van rompiendo a las edades siguientes: 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años, respectivamente. El análisis del cemento empleado se da en la tabla 1.

TABLA 1  
*Análisis químico de la muestra de cemento empleado*

|                         |      |               |        |
|-------------------------|------|---------------|--------|
| $\text{SiO}_2$          | 22,6 | $\text{SO}_3$ | 3,51   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 6,28 | P.F.          | 2,17   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2,44 | R.I.          | 0,53   |
| CaO                     | 61,3 | Total         | 100,36 |
| MgO                     | 1,47 | CaO libre     | 1,22   |

(Valores expresados en % en peso y referidos a la muestra seca a 105°-110°C).

Simultáneamente se hizo el amasado del cemento con  $\text{D}_2\text{O}$  del 95 % de riqueza. La preparación, conservación y edades de estudio de las muestras fueron las mismas que se indican para la hidratación con  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 4. RESULTADOS

En las figuras 1 y 2 se representan los espectros IR del cemento portland estudiados a las edades indicadas.

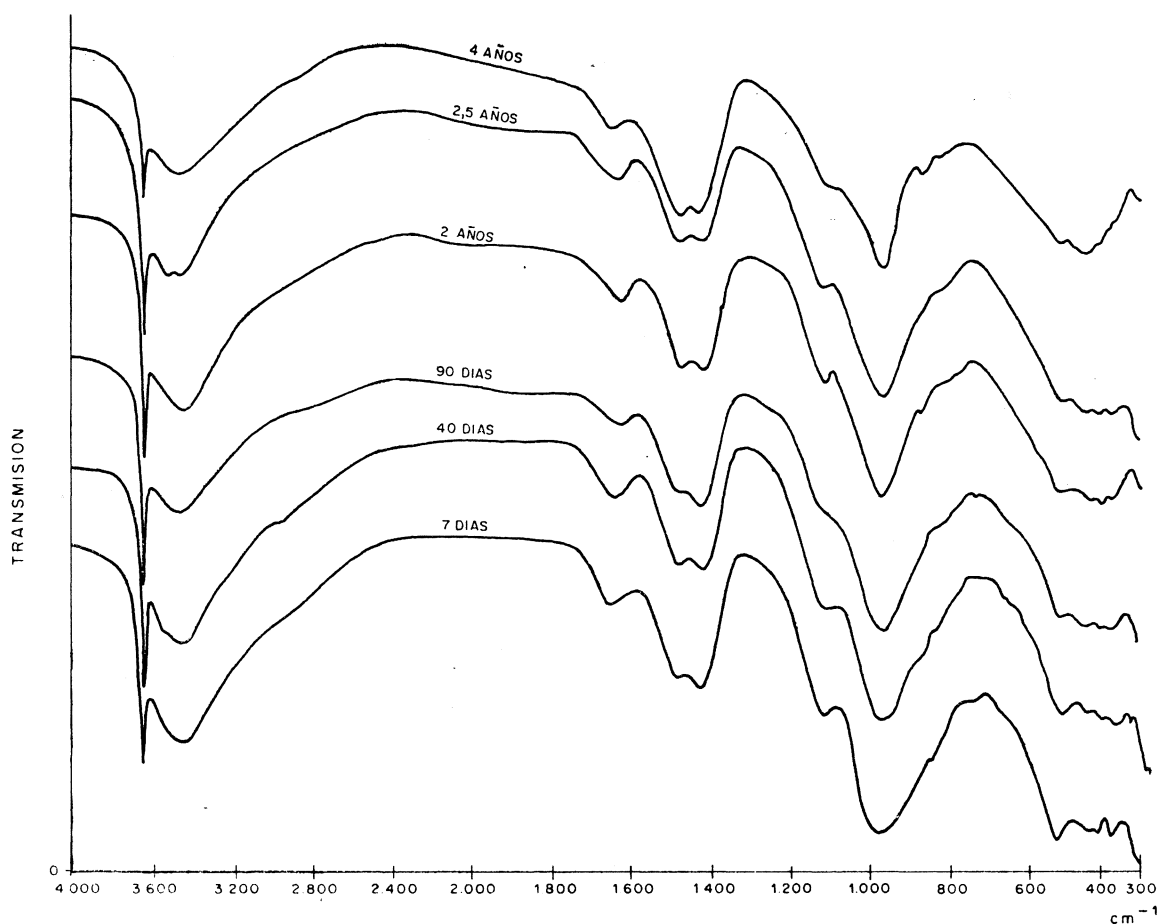


Fig. 1.—Espectros IR del cemento portland hidratado a 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años.

#### 4.1. Cemento hidratado y conservado durante 7 días

La muestra de cemento hidratado durante 7 días presenta en su espectro IR una banda aguda a  $3.640\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de valencia de los grupos OH reticulares de la portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , compuesto que se produce fundamentalmente por la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  y en menor proporción por la del  $\text{C}_2\text{S}$ . Las reacciones transcurren según el esquema siguiente:



Hacia  $3.500\text{ cm}^{-1}$  hay una banda ancha, que puede enmascarar más de un máximo y que está originada por la vibración de valencia OH del agua, unida a “centros activos de primer orden” y a “centros activos de segundo orden” (21). La banda  $\delta\text{-H}_2\text{O}$  ( $1.640$  a  $1.660\text{ cm}^{-1}$ ) es asimétrica, lo que puede indicar solapamiento de bandas. Estas bandas del agua son causadas por los compuestos formados por hidratación, tales como tobermorita ( $3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), carboaluminatos y sulfoaluminatos cálcicos, etc.



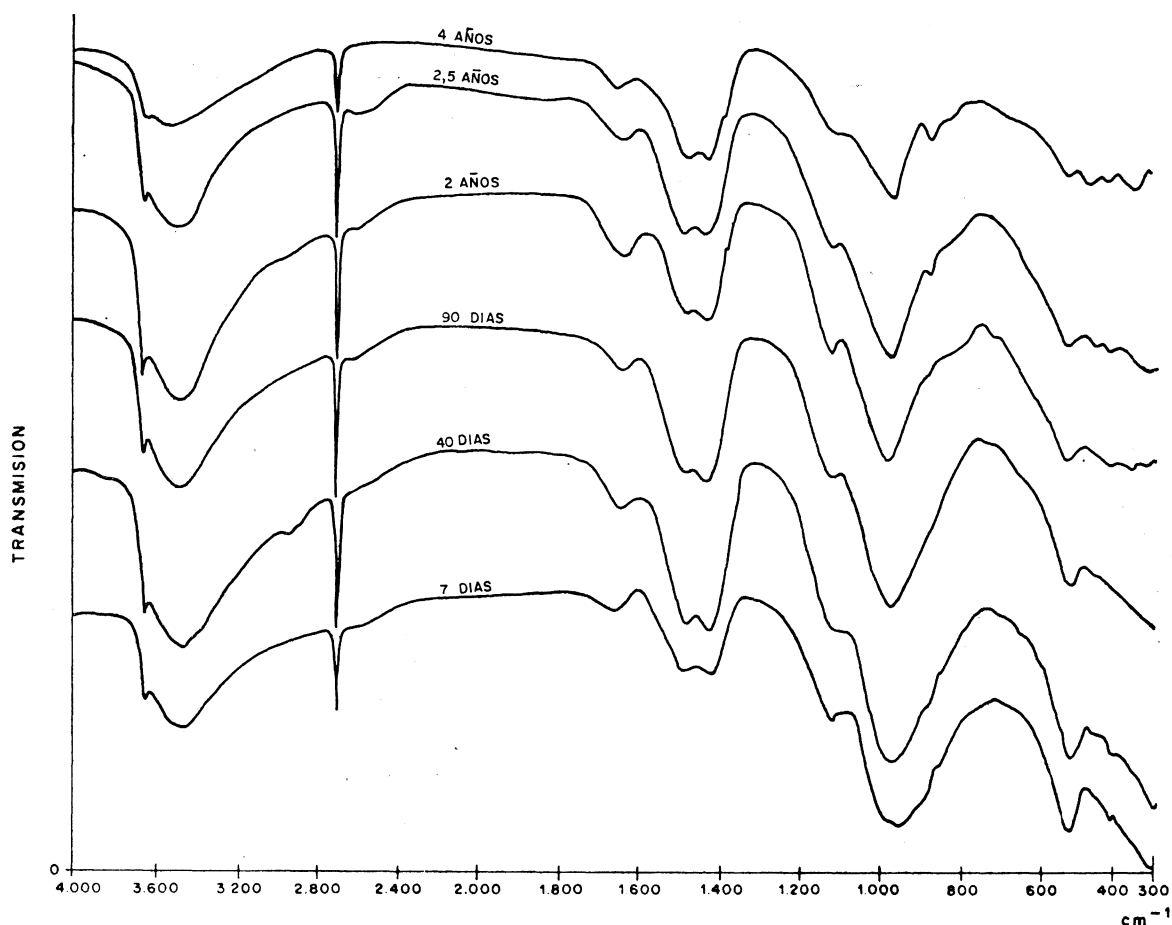
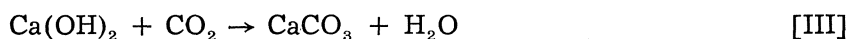


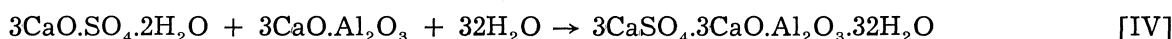
Fig. 2.—Espectros IR del cemento portland D-hidratado a 7, 40 y 90 días y 2, 2,5 y 4 años.

En la región de  $1.400\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha, resuelta en dos máximos hacia  $1.420$  y  $1.475\text{ cm}^{-1}$ , con mayor intensidad del primero. Ambos corresponden a la vibración de valencia  $\nu_3$  del  $\text{CO}_3^{2-}$  en el  $\text{CaCO}_3$  formado por la acción del  $\text{CO}_2$  atmosférico sobre la portlandita (producida en las reacciones [I] y [II]):



La variedad de este carbonato de calcio no debe ser calcita, aragonito ni vaterita, puesto que sus bandas IR características (fig. 3) no se observan en el espectro del cemento hidratado (y carbonatado) que estamos estudiando. Por rayos X no se ha detectado ninguna forma cristalina de carbonato de calcio y, como por Análisis Térmico se demuestra la existencia de  $\text{CaCO}_3$ , hay que suponer que el carbonato de calcio presente es amorfo.

A  $1.110\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de intensidad media que atribuimos a vibración  $\nu_3$   $\text{SO}_4$  de la ettringita ( $3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) formada según la reacción:



La banda muy intensa que aparece en  $970\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$   $\text{SiO}_4$ ) es originada por la tobermorita, compuesto producido en la hidratación de los silicatos, según [I] y [II].

Hacia  $840\text{ cm}^{-1}$  aparece un “hombro” originado por la vibración de los tetraedros  $\text{SiO}_4$  y la vibración Al-OH.

La banda en  $525\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de deformación del tetraedro  $\text{SiO}_4$ . Es de destacar que esta absorción es compleja, lo que puede indicar la existencia de más de una banda.

La banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  es debida también a una vibración de deformación  $\text{SiO}_4$  ( $\nu_4$ ). Las bandas a baja frecuencia ( $300$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ ) se atribuyen a vibraciones  $\text{AlO}_6$  y  $\text{FeO}_6$  de la fase ferrítica, como se indicó en el estudio de las fases aisladas.

#### 4.2. Cemento D-hidratado y conservado durante 7 días

Las diferencias que se observan en el espectro de la muestra deuterada respecto a la hidratada, son las siguientes:

- Acusada disminución de la banda aguda a  $3.640\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu$ -OH del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ].
- Aparición de una banda aguda a  $2.678\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu$ -OD del  $\text{Ca}(\text{OD})_2$ ].
- La banda que en la muestra hidratada aparecía en  $970\text{ cm}^{-1}$  (tobermorita) se desplaza a  $950\text{ cm}^{-1}$ .
- El espectro IR de la muestra deuterada presenta, a frecuencias inferiores a  $500\text{ cm}^{-1}$ , menos netas las bandas de absorción atribuidas a la fase ferrítica, que en el espectro de la muestra hidratada.

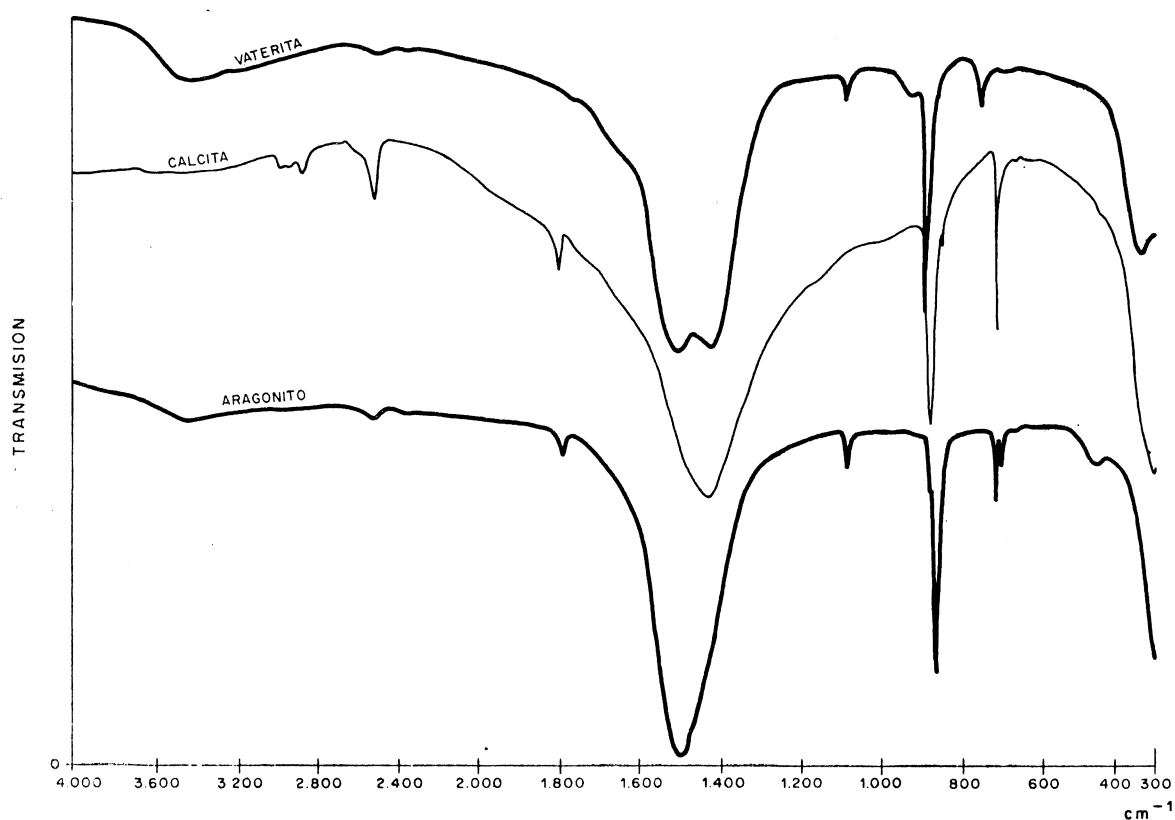


Fig. 3.—Epectros IR de calcita, aragonito y vaterita.

Se comprueba la deuteración de la portlandita para formar  $\text{Ca}(\text{OD})_2$ ; sin embargo no es evidente la formación de  $\text{D}_2\text{O}$ .

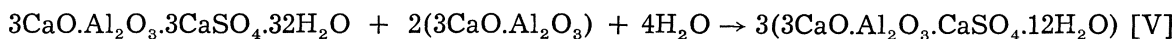
Los espectros revelan que, en el proceso de deuteración, los silicatos evolucionan menos que en la muestra hidratada.

#### 4.3. Cemento hidratado y conservado durante 40 días

El espectro de la muestra de cemento hidratado y conservado durante 40 días revela, respecto a la de 7 días, las variaciones siguientes:

- Aparece con más intensidad la banda  $\nu\text{-OH}$  [de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], a  $3.640\text{ cm}^{-1}$ .
- Son más nítidas las bandas de vibración de valencia y deformación del agua.
- La banda a  $1.110\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{ SO}_4$ ) es más débil. Aparece un hombro a una frecuencia ligeramente inferior.
- La banda característica de la tobermorita es más aguda.
- Disminuye la absorción en la zona de  $700\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$  (aluminatos).
- Disminuye también la intensidad de la banda a  $525\text{ cm}^{-1}$ .
- No hay diferencias claras en la zona inferior a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Las ligeras alteraciones en la zona del espectro en  $1.100\text{ cm}^{-1}$  (sulfoaluminatos) se interpreta como incipiente formación de monosulfoaluminato, según la reacción siguiente:



Los cambios en las zonas de vibración de valencia y deformación del agua quedan justificados por este mismo efecto; de igual forma, la alteración en la región de absorción de aluminatos.

La mayor cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , así como la alteración de la banda en  $970\text{ cm}^{-1}$ , de tobermorita, son consecuencias de la evolución de la hidratación de los silicatos, según [I] y [II]. Este mismo hecho justifica la disminución de la intensidad de la banda a  $525\text{ cm}^{-1}$ , de  $\nu_4\text{ SiO}_4$ .

#### 4.4. Cemento D-hidratado y conservado durante 40 días

El espectro IR de la muestra deuterada y conservada durante 40 días presenta una banda de valencia OD de  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  más intensa que la correspondiente a 7 días. Hacia  $1.100\text{ cm}^{-1}$  aparece el mismo efecto que en la muestra no deuterada. La banda característica de la tobermorita que en el espectro de la muestra a 7 días se encontraba a  $950\text{ cm}^{-1}$ , aparece ahora a  $965\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $525\text{ cm}^{-1}$  es más intensa que la del espectro de la muestra a 7 días y menos que la hidratada a 40 días.

Todos los hechos mencionados demuestran que la hidratación realizada con  $\text{D}_2\text{O}$  es más lenta que la realizada con  $\text{H}_2\text{O}$ , y por otra parte, que, respecto a la deuterada a 7 días, la hidrólisis de los silicatos cálcicos está más avanzada.

#### 4.5. Cemento hidratado y conservado durante 90 días

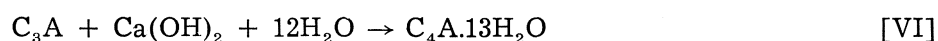
El espectro IR de la muestra hidratada a 90 días presentó, respecto del de la muestra a 40 días, las siguientes diferencias:

- Aumento de la banda  $\nu$  OH del  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- Menos intensa la banda de la vibración de deformación del agua.
- Aumenta la intensidad de la banda en  $1.420\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la de  $1.475\text{ cm}^{-1}$ .
- La banda que aparecía en  $1.110\text{ cm}^{-1}$  (sulfoaluminatos) en el espectro de la muestra de 40 días es menos nítida, y está desplazada a menos frecuencia.
- La banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  (tobermorita) se hace más neta.
- Aparece una banda muy débil en  $870\text{ cm}^{-1}$  de vibración  $\nu_1\text{-CO}_3$  de la calcita.
- El intervalo de frecuencias comprendido entre  $750$  y  $850\text{ cm}^{-1}$  de predominio de vibraciones Al-O y Al-OH tetraédricos aparece con absorción más intensa.
- La banda a  $525\text{ cm}^{-1}$  disminuyó aún más de intensidad.

Los efectos indicados en 4.3 se ponen aún más de relieve en el espectro de la muestra a los 90 días de hidratación; es decir, continúa la evolución de la hidrólisis de los silicatos, por lo que el  $\text{Ca(OH)}_2$  aumenta y la tobermorita evoluciona aún más con un mayor orden estructural.

La ettringita posiblemente se encuentre cristalizada en varias formas; es decir, además de ser la que tiene mayor número de moléculas de agua en su estructura, coexisten con ella otros tipos de ettringitas menos hidratadas.

La alteración en las zonas de aluminatos ha de ser debida a la formación de  $\text{C}_4\text{A}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , a causa del  $\text{C}_3\text{A}$  aún no hidratado, según la reacción siguiente:



#### 4.6. Cemento D-hidratado y conservado durante 90 días

Las diferencias del espectro IR de esta muestra, respecto a la de 40 días, indican una mayor evolución del proceso:

- La banda de vibración de valencia OD, de  $\text{Ca(OD)}_2$ , es más intensa.
- La banda de vibración de deformación del agua disminuye.
- Aumenta la intensidad de la banda de  $1.420\text{ cm}^{-1}$ , con respecto a la de  $1.475\text{ cm}^{-1}$ .
- Más aguda la banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  y disminuye la banda en  $525\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.7. Cemento hidratado y conservado durante 2 años

El espectro de la muestra hidratada y conservada durante 2 años presenta, respecto a la de 90 días, las siguientes variaciones:

- Disminución de la intensidad de la banda a  $3.640\text{ cm}^{-1}$ , de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

- La banda de vibración de valencia de los grupos OH del agua se desplaza a menor frecuencia, mientras que la de deformación lo hace en sentido contrario, al tiempo que aumenta su intensidad.
- Aumenta la banda a  $1.475\text{ cm}^{-1}$  con relación a la de  $1.420\text{ cm}^{-1}$ .
- La banda característica de sulfoaluminatos ( $1.100$  a  $1.110\text{ cm}^{-1}$ ) se desplaza hasta  $1.114\text{ cm}^{-1}$ , apareciendo más neta.
- La banda debida a la tobermorita se estrecha más aún, sin cambiar su posición.
- La zona de  $750$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  aparece ahora con dos “hombros”, hacia  $790$  y  $830\text{ cm}^{-1}$ .
- Disminuye algo la banda en  $525\text{ cm}^{-1}$ . Se aprecia un hombro a  $540\text{ cm}^{-1}$ .
- La banda en  $310\text{ cm}^{-1}$  disminuye.

Se observa que al cabo de 2 años la portlandita comienza a disminuir. La interpretación lógica de este hecho supone que las reacciones [I] y [II] han finalizado, mientras que la reacción [III] continúa. No obstante, no es evidente este proceso, ya que no aumenta visiblemente la intensidad de las bandas correspondientes a  $\text{CaCO}_3$ . Por consiguiente, el efecto de formación de  $\text{C}_4\text{A}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , según la reacción [VI], influye de forma decisiva en la disminución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Asimismo se refleja este fenómeno en el aumento de absorción en el intervalo de frecuencias de  $750$  a  $850\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a aluminatos, y en el desplazamiento de la banda a  $1.114\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a sulfoaluminatos complejos.

Destaca en el espectro el aumento de la banda de vibración de deformación del agua, lo que se justifica por el paso de ettringita a monosulfoaluminato cálcico, según [V].

Se sigue comprobando la relación entre la disminución de la absorción en  $525\text{ cm}^{-1}$  [vibraciones de deformación del tetraedro de sílice y el ordenamiento estructural de la tobermorita (banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  más nítida)].

La aparición del hombro a  $540\text{ cm}^{-1}$  puede interpretarse en dos sentidos: bien por aumento de uniones Si-O-Al que son las causantes de la absorción a  $540\text{ cm}^{-1}$ , o bien debido al menor solapamiento ejercido por la banda de  $525\text{ cm}^{-1}$ .

La banda en  $540\text{ cm}^{-1}$  como se ha dicho es atribuida a vibraciones Si-O-Al, en donde el Si está coordinado tetraédricamente y el Al octaédricamente. El aumento de la intensidad indica un aumento en la cristalinidad.

Por lo tanto, el hecho de que la tobermorita aumente su cristalinidad y de que en su red admita iones Al, nos hace pensar en la primera de las alternativas, es decir: aumento de la banda característica de uniones  $\text{SiO}_4$  con  $\text{AlO}_6$ .

#### 4.8. Cemento D-hidratado y conservado durante 2 años

El espectro de esta muestra refleja un comportamiento paralelo al citado en 4.7. Citaremos las diferencias más sobresalientes:

- Disminución de la banda debida a OD del  $\text{Ca}(\text{OD})_2$ .
- Forma más neta de la banda en  $970\text{ cm}^{-1}$  (tobermorita).

Se aprecian los mismos efectos de 4.7. pero menos marcados, ya que la disminución del  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  es menor que la correspondiente al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y es bastante más intensa la banda a  $525\text{ cm}^{-1}$ . Esto confirma el efecto citado en 4.4. de que la deuteración del cemento portland transcurre más lenta que su hidratación.

#### 4.9. Cemento hidratado y conservado durante 2,5 años

El espectro IR de la muestra estudiada a 2,5 años de su hidratación presenta, respecto al de la muestra a 2 años, las diferencias siguientes:

- Menor intensidad de la banda a  $3.640\text{ cm}^{-1}$  [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ].
- Aparecen dos bandas en la zona de vibración de valencia de grupos OH del agua a  $3.640$  y  $3.500\text{ cm}^{-1}$ .
- La banda de vibración de deformación del agua está a mayor frecuencia ( $1.648\text{ cm}^{-1}$ ).
- Disminuye la banda en  $1.420$  en relación con la de  $1.475\text{ cm}^{-1}$ .
- La banda a  $1.114\text{ cm}^{-1}$  aparece distorsionada.
- El resto del espectro no muestra diferencias notables.

Continúa la disminución progresiva del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los sulfoaluminatos continúan alterándose con coexistencia de más de una forma de compuesto, como se deduce razonablemente de la presencia de más de una banda hacia  $1.114\text{ cm}^{-1}$  y la variación de las bandas de deformación y valencia de agua.

La continua variación de las bandas a  $1.420$  y  $1.475\text{ cm}^{-1}$  con la evolución de la hidratación se ha de interpretar razonablemente como originada por un carbonato cálcico gel.

#### 4.10. Cemento D-hidratado y conservado durante 2,5 años

El espectro de la muestra deuterada y conservada durante 2,5 años refleja lo citado en 4.9., sin más diferencias evidentes que la sustitución  $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$  en el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la disminución de la banda a  $525\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.11. Cemento hidratado y conservado durante 4 años

Los cambios más significativos respecto al espectro de la muestra de 2,5 años son:

- Disminución de la banda característica del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- Aumento de la banda a  $1.475\text{ cm}^{-1}$  respecto a la de  $1.420\text{ cm}^{-1}$ . Esta última aparece más aguda. Ambas bandas están distorsionadas.
- La absorción en la zona de  $1.114\text{ cm}^{-1}$  es menos neta.
- Hacia  $870\text{ cm}^{-1}$  hay dos bandas debidas a  $\text{CaCO}_3$  en forma de vaterita, y de calcita.
- La zona de  $750$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  aparece con una absorción difusa.
- La banda a  $920\text{ cm}^{-1}$  es más débil que la respectiva de la muestra anterior, y con ensanchamiento hacia mayor frecuencia.
- La zona inferior a  $450\text{ cm}^{-1}$  aparece con absorciones mucho más débiles que en el espectro de la muestra de 2,5 años.

El estudio de los espectros de las muestras, conservadas hasta 4 años, informa de los siguientes procesos:

- Formación de portlandita con el tiempo hasta que a la edad de 2 años se aprecia en ligera disminución que continúa hasta la última edad estudiada. Se justifican ambos hechos por las reacciones [I] y [II] [aumento del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] y por la reacción [III] (disminución).
- La evolución de las bandas de vibración de valencia y deformación del agua indican que la muestra a 2 años de su hidratación tiene compuestos con agua ligada más fuertemente que en las muestras anteriores.
- Posteriormente (2,5 años) aparecen claramente dos bandas en la zona de vibración de valencia de grupos OH del agua, lo que al aparecer otra banda en la zona  $\nu_3\text{SO}_4$  indica formación de un monosulfoaluminato con menos moléculas de agua del que ya existía.
- La aparición, en el caso de la muestra de 4 años, de una banda ancha  $\nu\text{OH}$  del agua desplazada hacia menores frecuencias, mientras que la banda de deformación lo hace hacia frecuencias más elevadas, indica la evolución de las fases hidratadas hacia estados de mayor estabilidad.
- A los 90 días disminuye la banda a  $1.475\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la de  $1.420\text{ cm}^{-1}$ . Aumenta a los 2 años y sigue en aumento hasta los 4 años.

Hay un cambio en las intensidades relativas de una y otra banda con la evolución de la hidratación. Las bandas citadas nos indican la presencia de carbonato cálcico gel. A la edad de 4 años aparecen en el espectro bandas de absorción que indican la formación de vaterita. También existe, desde la edad de 90 días, una proporción muy pequeña de calcita. En conclusión, la formación de  $\text{CaCO}_3$  se realiza ya a las primeras edades de la hidratación del cemento. A los 4 años de su hidratación, en las condiciones del ensayo el  $\text{CaCO}_3$  gel evoluciona hacia vaterita.

- La zona del espectro más característica de los sulfoaluminatos (hacia  $1.100\text{ cm}^{-1}$ ) aparece con una banda, característica de la ettringita, que se desplaza a frecuencia más alta (hasta  $1.114\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica formación de monosulfoaluminato. La existencia de más de una banda indica coexistencia de ambas formas de sulfoaluminatos. El desplazamiento de la banda hacia más baja frecuencia indica parcial deshidratación de los sulfoaluminatos complejos.
- La banda más característica de la tobermorita se ha desplazado hasta  $970\text{ cm}^{-1}$ , al mismo tiempo que se hace más neta. Indica un ordenamiento estructural progresivo, aunque no da lugar a una forma cristalina, ya que no se detecta por difracción de rayos X.
- Las variaciones en las bandas de absorción de la zona de  $740$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  suponen alteraciones en las uniones Al-OH y Al-O, posiblemente de coordinación tetraédrica. Las reacciones [V] y [VI] justifican esas variaciones.
- El aumento de la intensidad de la banda en  $540\text{ cm}^{-1}$  supone un aumento de uniones  $\text{AlO}_6\text{-SiO}_4$ , que lleva unido una mayor cristalinidad de la tobermorita con Al en su red.
- La disminución de la banda en  $525\text{ cm}^{-1}$  apoya lo referido acerca de la tobermorita, ya que, si bien esta banda es de vibraciones de deformación del tetraedro  $\text{SiO}_4$  aislado, estas vibraciones van desapareciendo progresivamente con el aumento de polimerización de  $\text{SiO}_4$  y con el mejor orden estructural.
- La fase ferrítica es de difícil estudio por IR, en el cemento hidratado. La evolución lenta de las bandas que aparecen a frecuencia inferior a  $450\text{ cm}^{-1}$  indican una hidratación muy lenta de dicha fase.

#### 4.12. Cemento D-hidratado y conservado durante 4 años

Los cambios que presenta el espectro IR de la muestra deuterada y conservada durante 4 años, respecto a la de 2,5 años, son paralelos a los citados en la muestra hidratada. Tan sólo destacaremos la formación de vaterita, al igual que en la muestra hidratada.

#### 4.13. Cemento hidratado, conservado durante 4 años y posteriormente molido y mantenido así durante 2 meses

La muestra de cemento que se estudió a los 4 años de su hidratación (4.11.) se molió y mantuvo durante 2 meses en el ambiente de laboratorio (40 a 50 % h.r.; 16° a 22°C) y se hizo su espectro IR (fig. 4).

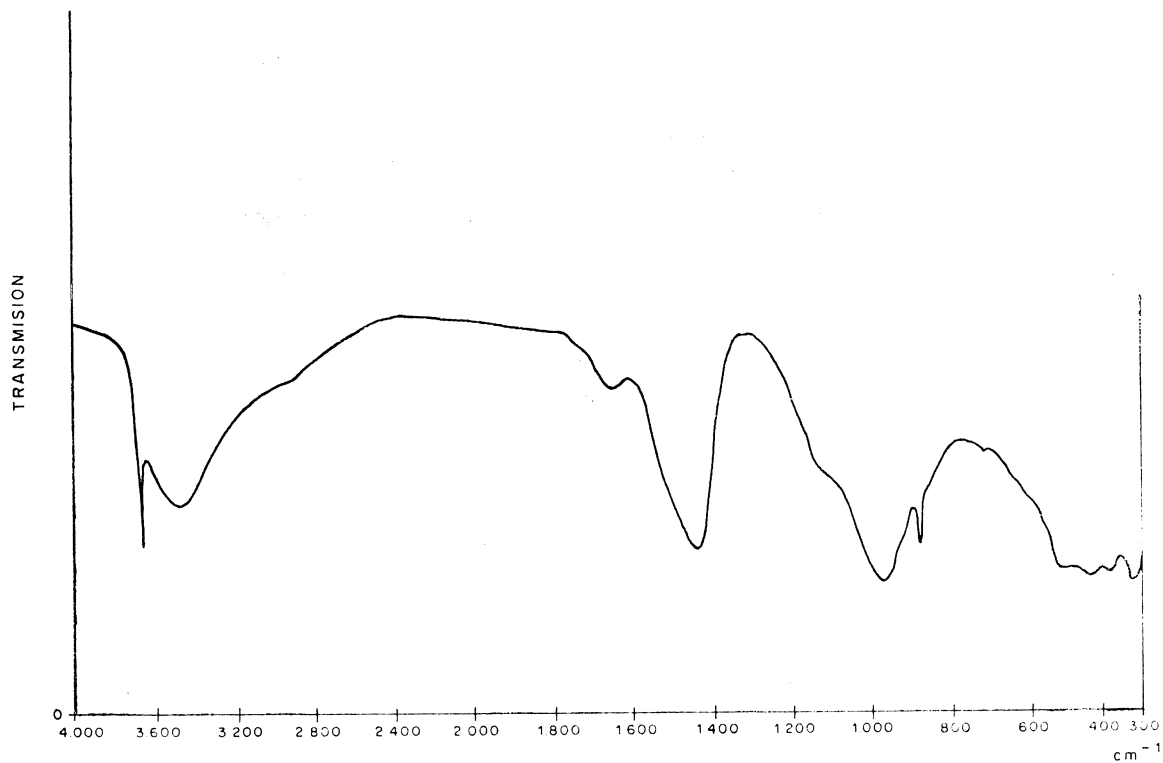


Fig. 4.—Espectro IR de un cemento portland hidratado, conservado durante 4 años y posteriormente molido y mantenido así durante 2 meses.

La variación más interesante es la reflejada en las zonas de carbonatos; se observa una formación importante de *calcita* y, con mucha probabilidad, algo de *carboaluminatos*. Por consiguiente, el  $\text{CaCO}_3$  en forma gel, que se forma a las primeras edades de la hidratación del cemento portland, como ya se ha visto, evoluciona hacia *vaterita* y ésta hacia *calcita*.

Es asimismo de interés práctico el hecho de que el  $\text{CaCO}_3$ , *calcita*, que aparece en esta fase final, proviene de la meteorización del cemento. Es decir, la *calcita* que se puede encontrar en un cemento hidratado no supone que necesariamente hubiera sido adicionada.



## CONCLUSIONES

Los espectros IR del cemento portland hidratado a edades de 7, 40 y 90 días y a 2, 2,5 y 4 años, muestran que:

- 1) La tobermorita formada en la hidratación de los silicatos cálcicos, a causa de la polimerización tetraédrica de éstos, adquiere un ordenamiento estructural progresivo. Al mismo tiempo se enriquece en Al, que se incorpora con índice de coordinación seis.
- 2) La portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  aumenta hasta los 2 años, y a partir de esta edad empieza a disminuir. Esta disminución se debe a que la hidratación de los silicatos cálcicos termina, mientras que continúa la formación progresiva de carbonatos de calcio.
- 3) Parte de la portlandita se combina con el  $\text{CO}_2$  atmosférico para formar  $\text{CaCO}_3$  amorfo, que con el tiempo evoluciona hasta vaterita y posteriormente a calcita.
- 4) A los 40 días, la ettringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ) comienza a transformarse en  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , fase final estable; a los 2 años dicha transformación es total.

(Continuará)

## BIBLIOGRAFIA

- (1) VAZQUEZ-MORENO, T. y GASPAR-TEBAR, D.: Materiales de Construcción, n.º 161, enero-febrero-marzo (1976).
- (2) VAZQUEZ-MORENO, T. y GASPAR-TEBAR, D.: Materiales de Construcción, n.º 162, abril-mayo-junio (1976).
- (3) GARCIA DE PAREDES, P.; CALLEJA, J.; VAZQUEZ, T. y CEBRIAN, J. L.: Materiales de Construcción, n.º 136, (1969).
- (4) VOLANT, J.: Tesis Doctoral. París (1968).
- (5) NIEL, E.: Tesis Doctoral. Aachen (1962).
- (6) SCHWIETE, H. E. y NIEL, E.: Zement-Kalk-Gips, n.º 157, abril (1965).
- (7) BENSTED, J. y PRAKASH VARMA, S.: Cement Technology n.º 185, septiembre-octubre (1972).
- (8) BENSTED, J. y PRAKASH VARMA, S.: Cement Technology n.º 256, enero-febrero (1974).
- (9) CALRSON, T. y BERMAN, H. A.: J. of Research of the N.B.S. Vol. 64 A, n.º 4, p. 333 (1960).
- (10) TAKEMOTO, K. y SAIKI, J.: Gypsum and Lime, 81, 9, (1966).
- (11) KALOUSEK, G. L. y ROY, R.: J. Amer. Ceram. Soc.; 40, 7, pág. 236 (1957).
- (12) KURCZYK, H. G. y SCHWIETE, H. E.: 4.º Simposio Internacional de la Química del Cemento, pág. 297, Washington (1960).
- (13) HUNT, C. M.: 4.º Simposio Internacional de la Química del Cemento, pág. 297. Washington (1960).
- (14) CORRIADINI, G. y MARIANI, E.: La Ricerca Scientifica, 9, 1346 (1960).
- (15) PETROVIC, J.: Chem. Zvesta, 23, 507 (1969).
- (16) RYSKIN, J.; STAVITSKAYA, G. P.; SHDANOV, S. P. y MITROPOLISKIN, N. A.: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Inorganicheskie Materialy, págs. 954-961, Vol. 5, mayo (1969).
- (17) MITSUDA, T.; HIKICHI, Y. y MURACHI, M.: Semento Gijutsu Tenpo, 24, General Meeting, mayo (1970).
- (18) LENTZ, C. W.: Magazine Concrete Research, pág. 231, 57 (1966).
- (19) HUSSEIN, A. T.; MAHARRAM, M. A.; ABDEL MARKSOUD, M. y ELWAN, S. M.: Cement Technology, página 59, marzo-abril (1971).
- (20) Pliego Español para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos. Madrid (1968).
- (21) LUXAN, M. P. y VAZQUEZ, T.: Il Cemento, Vol. 71, pág. 113, julio-septiembre (1974).