

## ESTUDIO CALORIMÉTRICO DEL CEMENTO PORTLAND CON PUZOLANAS NATURALES ESPAÑOLAS Y YESO

V. Rahhal<sup>\*</sup>, H. Donza<sup>\*</sup>, A. Delgado<sup>2\*</sup>, JP. Gutiérrez<sup>2\*</sup>, R. Talero<sup>2\*</sup>

<sup>\*</sup> Departamento de Ingeniería Civil Facultad de Ingeniería - U.N.C.P.B.A. Av. del Valle 5737 (B7400JWI) Olavarría - Argentina. Tel/Fax: 02284 451055/56. E-mail: [vrahhah@fio.unicen.edu.ar](mailto:vrahhah@fio.unicen.edu.ar)

<sup>2\*</sup> Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" - C.S.I.C. Serrano Galvache s/n 28033 Madrid - España. Tel/Fax: 091 3020440. E-mail: [rtalero@ietcc.csic.es](mailto:rtalero@ietcc.csic.es)

### RESUMEN

Este trabajo versa sobre los efectos que produce la incorporación de puzolanas naturales a dos cementos portland de muy diferente composición mineralógica, sin y con la incorporación de un exceso de yeso hasta una cantidad total equivalente a 7.0 % SO<sub>3</sub>. Las técnicas analíticas principales implementadas para su estudio han sido: la cantidad de agua para pasta de consistencia normal, el ensayo de hidráulica o de Frattini a 2 días, y la calorimetría de conducción. Los resultados obtenidos, han mostrado que estas puzolanas naturales provocan efectos contrarios (adelantos y retrasos) sobre la reología de los cementos resultantes, dependiente de la composición mineralógica de los respectivos clinker portland, y también, de la composición química reactiva de las puzolanas, y en especial, de su contenido de alúmina reactiva, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup>.

Por otro lado, la adición de yeso ha producido aceleraciones y retrasos en la evolución calorimétrica de las pastas resultantes, con una gran dependencia del **carácter** más o menos *alumínico* de las puzolanas naturales estudiadas, el cual ha venido condicionado por su mayor o menor contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup> (ya que el de SiO<sub>2</sub><sup>r</sup> de las tres fue de muy parecido orden de magnitud), habiendo sido a su vez dicho contenido el principal responsable de su comportamiento mostrado en los ensayos y análisis mencionados. Hasta el punto, de que la actividad puzolánica desarrollada por el mismo ha sido más **específica** que **genérica** para estimular por **vía indirecta**, una mayor y más rápida estimulación de la hidratación del C<sub>3</sub>A que del C<sub>3</sub>S del CP1. Puesto que cuando dicha actividad puzolánica previa la desarrollaron con el CP2, no se produjo por tal motivo, igual grado de estimulación de la hidratación de su 79.5% de C<sub>3</sub>S, por dicha **vía indirecta** sino el efecto contrario o de *dilución* física de dicho CP2 por las tres puzolanas. De aquí que la estimulación de la hidratación provocada por la puzolana **O** fuera con predominio de la **vía directa** sobre la **indirecta**, la **C**, al contrario, y la **A**, mezcla de ambas **vías** en mayor o menor medida.

El estado físico de la alúmina reactiva, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r</sup>, de estas tres puzolanas naturales debe de ser más amorfo, como el del metakolín, que vítreo como el de las cenizas volantes. No obstante lo cual, el contenido de cada una ha debido condicionar las relaciones agua/material cementante obtenidas para su cemento de mezcla respectivo con el CP1 y con el CP2 –lo que podría utilizarse en el futuro para su **caracterización** rápida, sencilla, fiable y económica–, así como también, su referida actividad puzolánica **específica** desarrollada y la velocidad y cantidad total de calor de hidratación generados por sus correspondientes cementos de mezcla.

**Palabras clave:** cementos portland, puzolanas naturales, yeso, calorimetría.

## INTRODUCCIÓN

El uso de las puzolanas naturales se remonta a la antigüedad. Los morteros de cal y puzolana fueron usados por los romanos en muchas clases de estructuras, incluyendo las obras de carácter marítimo. El buen estado en que se encuentran hoy muchas de estas construcciones pone de manifiesto la durabilidad del conglomerante utilizado (1). Las puzolanas se usan hoy en morteros, como adiciones directas al hormigón, y como componentes de cementos puzolánicos o como mezclas finamente divididas de cemento portland con puzolanas.

La reactividad de las adiciones puzolánicas con la portlandita define su mayor o menor hidraulicidad, la cual está fundamentalmente ligada con la condición vítrea y/o amorfa de su estructura (2,3), es decir, con sus contenidos mayores o menores de sílice reactiva,  $\text{SiO}_2^r$ , (4-6) y de alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$ , (1)(4). Independientemente de si una adición puzolánica natural o artificial es silíceo-aluminosa (7), la determinación de su **carácter** se ha basado en su comportamiento frente a los ataques de los sulfatos (8-18), por un lado, y de los cloruros (19-23), por otro. Lo que independientemente de su origen natural o artificial (7), ha permitido haberlas podido clasificar en *silícicas*, *alumínicas* y mezcla de ambos **caracteres** extremos, es decir, *silícico-alumínicas* y *alumínico-silícicas*, según predomine el **carácter silícico** o *alumínico*, respectivamente, sin menoscabo de que algunas otras, muy pocas, puedan llegar a poseer además un cierto **carácter férrico**, mayor o menor, por lo que su **carácter** podría ser *silícico-férrico-alumínicas* o combinaciones diversas de estos tres **caracteres**.

A tal efecto se debe recordar que, las adiciones puzolánicas cuyo **carácter** es *alumínico* disminuyen (algunas veces, muy rápidamente) la resistencia al ataque de los sulfatos del cemento portland con el que se mezclen, aunque éste sea de elevada resistencia sulfática. Sin embargo, en ausencia de sulfatos, elevan sus resistencias mecánicas a edades iniciales especialmente (8-16). En contraste, impiden o dificultan al menos el ataque de los cloruros a las armaduras de acero: primero, químicamente, y luego, físicamente (20-22).

En cambio, las adiciones puzolánicas cuyo **carácter** es *silícico* aumentan la resistencia a los sulfatos de los cementos portland ordinarios y disminuyen sus resistencias mecánicas (8)(17,18), facilitando además el ataque de los cloruros a las armaduras (19-21). Una excepción a esta regla, la constituye el humo de sílice, que no sólo aumenta la resistencia sulfática y mecánicas (17,18), sino que también, impide o al menos dificulta, el ataque de los cloruros a las armaduras (19-22), si bien, sólo físicamente, gracias a su estado físico predominantemente vítreo, a su muy pequeño tamaño de partícula y a la muy notable, rápida y temprana actividad puzolánica que desarrolla por ambos motivos iniciales precisamente.

Lógicamente, en las adiciones puzolánicas naturales y artificiales que sean mezcla aleatoria de ambos tipos de **caracteres**, las cuales son la mayoría, deberá imperar el comportamiento de las *alumínicas* o el de las *silícicas*, según que los efectos derivados de su contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  imperen o no, sobre los de la  $\text{SiO}_2^r$ . No obstante y en el mejor de los casos, estas **caracterizaciones** se pueden conseguir en al menos 28 días (8-15)(17-21), si bien, los mismos resultados pueden ser obtenidos por calorimetría de conducción en tan sólo 48 horas (23).

En cuanto a las interacciones que producen las puzolanas sobre las reacciones de hidratación de los componentes mineralógicos del clínker Portland y de su regulador de

fraguado, para los sistemas puzolana<>silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y puzolana<>aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) (24), se ha obtenido que aceleran la reactividad de ambos. Además, dichas interacciones resultan estimuladas por la elevación de la temperatura y por el aumento de la relación cal/puzolana (1)(3)(24). Así, por medio del estudio calorimétrico de pastas de cemento/adición puzolánica (60/40, en peso), se ha observado que se adelanta la aparición del segundo máximo coincidente con la hidratación masiva del silicato tricálcico, y la del tercer máximo, coincidente con la transformación de etringita a monosulfoaluminato de calcio hidratado (23). No obstante, variando el porcentaje de adición puzolánica de 0 a 90 se ha hallado que la misma se ha comportado para los menores porcentajes de incorporación, como estimuladora de las reacciones de hidratación, y para los mayores, a modo de focos de disipación de calor (25,26). Por otra parte, se ha hallado también que en coincidencia con la disminución del calor de hidratación al aumentar el porcentaje de reemplazo, han aumentado los tiempos de fraguado, disminuyendo la trabajabilidad y la resistencia mecánica a las primeras edades, si bien la tendencia de este último parámetro ha ido desapareciendo con la edad (27).

Con respecto a las formas para evaluar la actividad puzolánica de este tipo de adiciones, la misma se ha realizado por medio del consumo o fijación de hidróxido de calcio y/o portlandita, CH, revelado por difracción de rayos X (28,29), y mediante la resistencia eléctrica (29). Otras formas de evaluar la reactividad puzolánica de las adiciones se han desarrollado a partir de la espectroscopia infrarroja, analizando los espectros antes y después de varios tratamientos como han sido: ataque ácido-base con posterior calcinación a  $1000^{\circ}C$ , calcinación a  $1000^{\circ}C$  y tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico (30). Sin embargo, se ha encontrado que las técnicas analíticas no siempre coinciden en sus resultados, pues en algunos casos, las adiciones que cumplen la actividad puzolánica con cal (31-33), no lo hacen con cemento, y viceversa (34).

Por su parte, la incorporación de yeso estimula la hidratación de los constituyentes del cemento portland, si bien lo hace, con más intensidad sobre la fase aluminatos que sobre la fase silicatos (35,36). Además en investigaciones anteriores, se ha comprobado la estimulación adicional que provoca la incorporación de yeso sobre cementos con adiciones cristalinas (37).

## OBJETIVO

En las experiencias citadas no se ha individualizado la variabilidad en el comportamiento, cuando los cementos portland adicionados con puzolanas poseen diferente composición mineralógica, ni la posible intervención que pudiera ejercer la incorporación de yeso. Así y con el fin de aportar conocimientos sobre dichos aspectos, en el presente trabajo se expone un estudio sobre la influencia de la incorporación de puzolanas naturales y de yeso, en la hidratación de cementos portland con composiciones mineralógicas extremas.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los materiales seleccionados para realizar la experiencia fueron los siguientes,

- dos cementos portland: uno, de elevado contenido de  $C_3A$ , denominado CP1, y otro, de mínimo contenido de  $C_3A$ , denominado CP2,
- tres puzolanas naturales españolas con un grado de finura de molido o superficie específica Blaine (SEB) muy similar: la "O" de Olot-Gerona: *silícico-férrico-alumínica*

(8), la “A” de Almagro-Ciudad Real: *silícico-alumínica* (8), y la “C” de Canarias: *alumínico-silícica* (8),

- piedra de yeso natural molida de alta pureza ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 98 %), y
- como agua de amasado, se utilizó en todos los casos agua destilada.

La composición química, densidad y SEB de los cementos portland y de las adiciones puzolánicas, se presentan en la Tabla N° 1. A partir de los resultados de la composición química, se obtuvo mediante los cálculos de Bogue la siguiente composición potencial de los cementos portland: el CP1 con, 51 %  $\text{C}_3\text{S}$ , 16 %  $\text{C}_2\text{S}$ , 14 %  $\text{C}_3\text{A}$  y 5 %  $\text{C}_4\text{AF}$ , y el CP2 con, 79 %  $\text{C}_3\text{S}$ , 2 %  $\text{C}_2\text{S}$ , 0 %  $\text{C}_3\text{A}$  y 10 %  $\text{C}_4\text{AF}$ . Las muestras para el estudio fueron: los dos cementos portland puros (CP) y los correspondientes cementos de mezcla preparados a partir de ambos CP y cada puzolana natural (PN) en la proporción en masa CP/PN 60%/40% (= 60/40), sin y con la incorporación adicional de yeso hasta completar un total de 7.0% de  $\text{SO}_3$ . La relación 100/00 corresponde a cada cemento Portland puro. En la Tabla N° 2, se presentan los tiempos de fraguado (38) y las correspondientes relaciones agua/material cementíceo (a/mc) en peso utilizadas.

La puzolanicidad fue evaluada mediante el ensayo de Frattini (39), por comparación de la cantidad de hidróxido de calcio que pasado un período de tiempo determinado, en este caso 2 días, contenía la disolución acuosa en contacto con la muestra hidratada a 40°C, con la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio en una disolución alcalina también a 40°C. Dicho ensayo es positivo cuando la concentración de hidróxido de calcio en la disolución de la muestra queda por debajo de la isoterma de solubilidad (Tabla N° 3).

Por último, la evolución de la velocidad de liberación de calor, fue realizada por medio de un calorímetro de conducción para pastas. La temperatura de base para las mediciones fue de 25°C. Los registros se completaron durante las primeras 48 horas de hidratación (Figuras 1,2, 3 y 4).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla N° 2, se presentan los resultados de los tiempos de fraguado y de las relaciones **a/cm** (agua/material cementante). Y de los mismos se puede inferir que tanto con el CP1 como con el CP2 y tanto con como sin el exceso de yeso (= 7.0% $\text{SO}_3$ ), dicha relación había aumentado en proporción directa al contenido de alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$ , (1) de la puzolana, a saber: la **O**, 5,5%, la **A**, 8,0% y la **C**, 11,5%. Por consiguiente, este hecho indica

- por una parte, que las alúmina reactivas de las tres puzolanas naturales deben de estar bastante más en estado amorfo como la del metakaolín, que en estado vítreo como el de las cenizas volantes,
- por otra, que al reaccionar todas ellas con la portlandita liberada de la hidratación inicial de ambos CP, han debido originar proporcionalmente, aluminatos y sulfoaluminatos de calcio hidratados que para su formación necesitan agua de cristalización, y finalmente
- por otra, que este sencillo, fiable, repetible, reproducible y económico método de ensayo (38) podría muy bien ser utilizado para determinar con bastante rapidez, el **carácter** de una puzolana natural o y/o artificial dada, para de él poder deducir sin más, su más que probable comportamiento, ante el ataque de un medio agresivo o no determinado; por lo que si se ha logrado demostrar su utilidad para **caracterizar** con él cenizas volantes (40), cuyo estado físico suele ser mayoritariamente vítreo,

con mucha mayor razón todavía, lógicamente, se podrán **caracterizar** del mismo modo, todas aquellas puzolanas naturales y artificiales cuyo estado físico sea mayoritariamente amorfo.

En la Tabla N° 3, se presentan las determinaciones de las concentraciones de  $[OH^-]$  y  $[CaO]$  del ensayo de Frattini (39) a la edad de 2 días. Los puntos cuya intersección quedó por debajo de la isoterma de solubilidad, se han escrito en **negrita**. En dicha Tabla N° 3 se puede observar que tanto con el CP1 como con el CP2, la puzolana **C** mostró puzolanidad positiva a esa edad tan temprana de 2 días nada menos, es decir, 6 días antes de los 8 días preceptivos (5), en un primer ensayo (39), y 13 días antes de los 15 preceptivos (5), en un segundo y definitivo ensayo (39), en el supuesto posible de que el resultado del primero a 8 días hubiera sido negativo, para poder considerar a su mezcla con cemento Pórtland, en cantidad adecuada, como cemento puzolánico o cemento tipo IV (5), o lo que es equivalente, para su aceptación o rechazo por vía química como tal puzolana. Por lo que en este caso y desde la edad tan temprana de 2 días nada menos, había que considerar a dicha puzolana **C** como una verdadera y auténtica puzolana. Ya que su actividad puzolánica la había logrado desarrollar y poner de manifiesto lo suficiente y necesario como para poderla considerar como tal desde dicha edad tan temprana de 2 días. Y tanto con como sin la incorporación adicional de un exceso de yeso (= 7.0%  $SO_3$ ). Lo que no dejó tampoco de llamar bastante la atención, dado que y como Talero ha demostrado sobradamente (8-16), las puzolanas con carácter *aluminico* más o menos acusado, son las únicas que mezcladas en cantidades adecuadas con hidróxido de calcio y/o portlandita y exceso de yeso, proporcionan materiales con propiedades hidráulicas, pudiendo ser la base por ese motivo y entre otros, de los cementos tipo CEM II/A-V (5) y II/B-V, II/A-P y II/B-P (5), II/A-T y II/B-T(5), II/A-M y II/B-M (5), tipo IV/A y IV/B (5) y tipo V/A y V/B (5), y también, de los denominados "cementos hidráulicos expansivos" (41).

De la Tabla 3 se desprende también que las concentraciones de  $[OH^-]$  de las mezclas de las puzolanas **O** y **A** con el CP1, registraron valores inferiores a la del propio CP1 (mostrando de este modo el efecto de *dilución*). No obstante lo cual, resultaron ser superiores a los valores que se hubiesen obtenido en el supuesto de que tales puzolanas se hubieran comportado como inertes, evidenciando en parte de este otro modo, el efecto de estimulación de las reacciones de hidratación que también provocan, al cual puede sumársele el aporte de cationes alcalinos de las propias puzolanas (**O**: 4.76 %  $Na_2O_{eq.}$  y **A**: 1.53 %  $Na_2O_{eq.}$ ) que fue superior al que aportaba el CP1 (1.24 %) (Tabla N° 1). Este último efecto de los alcalinos, se vio incrementado además siempre, en el caso de la puzolana **C**, pues no en vano su contenido era = 9.04 %  $Na_2O_{eq.}$ . De aquí que la  $[OH^-]$  de la fase líquida de su pasta fuera mayor que la del propio CP1 puro. En las muestras con el CP2, se observó la misma tendencia, sin embargo en este otro caso, el aporte de cationes alcalinos de la puzolana **C** resultó ser bastante más significativo, puesto que el contenido de alcalinos del propio CP2 era sensiblemente inferior = 0.56 % de  $Na_2O_{eq.}$ .

Por su parte, las  $[CaO]$  de las mezclas con las puzolanas **O** y **A**, resultaron ser superiores a la del propio CP1, fruto una vez más de la estimulación de las reacciones de hidratación que provocan por *vía directa* (26)(41), debido a la cantidad de agua de amasado que humectaba a cada una de sus partículas en el instante inicial del ensayo; sin embargo con la puzolana **C**, el valor no sólo fue inferior al del CP1, sino también menor al proporcional del mismo suponiendo a la puzolana como inerte. Este comportamiento puso de manifiesto la muy apreciable actividad puzolánica de esta puzolana **C** a esta edad tan temprana de 2 días.

Las  $[CaO]$  de las mezclas del CP2 con las adiciones **O** y **A**, fueron comparables a las del CP2, confirmando también en este otro caso, el efecto estimulador por *vía directa*

(26)(41) mencionado. Ya que sus mezclas 60/40 poseían menor cantidad de cemento portland CP2, para poder liberar portlandita; en cambio para la puzolana **C**, nuevamente se pudo confirmar su muy notable y temprana actividad puzolánica por el también bajo valor registrado en la  $[CaO]$  de su fase líquida (39). Y cuando a sus muestras se les incorporó un exceso de yeso ( $= 7.0\% SO_3$ ), la  $[CaO]$  en general aumentó por la disolución de esta sal en el agua, mientras que la  $[OH^-]$  disminuyó por el efecto dilución del CP2, aunque no por ello dejó de cumplir dicho ensayo de Frattini (39) a esa edad tan temprana de 2 días. Lógicamente, esta disminución de la  $[OH^-]$  resultaría ser en general mayor para el cemento portland CP1 que para el CP2, puesto que los contenidos de  $N_2O_{eq.}$  (%) y  $K_2O_{eq.}$  (5) del CP1 era mayores que los del CP2. Este comportamiento pudo deberse quizás, al menor contenido de silicatos de calcio que disponía el CP1 para reaccionar, y en consecuencia, para liberar  $OH^-$  (en forma de portlandita).

En definitiva, las puzolanas naturales **O** (cuyo **carácter** es *silícico-férrico-alumínico*) y **A** (cuyo **carácter** es *silícico-alumínico*), han mostrado diferentes comportamientos en este ensayo de Frattini (39), según fuera el cemento portland con el que se han mezclado; mientras que la adición puzolana natural **C** (cuyo **carácter** es *alumínico-silícico*) ha mostrado siempre la misma tendencia frente a cementos portland de composiciones mineralógicas opuestas. Pero es que además, la incorporación de yeso ha permitido poder discriminar la puzolana *silícico-férrico-alumínica* (la **O**) de la *silícico-alumínica* (la **A**); posiblemente, por haber resultado ser la fracción *alumínica* de la **A** más reactiva que la *férrica* de la **O**, y en consecuencia, la  $[CaO]$  (a pesar de la disolución del yeso) ha resultado ser siempre menor en el caso de la puzolana **A** que en el de la **O** (sobre todo, para su cemento de mezcla con el CP1, que posee un elevado contenido de  $C_3A$ , 14%).

En las Figs. 1(a)(b)(c)(d), se presentan las curvas calorimétricas realizadas durante las primeras 48 horas, para los cementos de mezcla de las puzolanas **O**, **A** y **C** con el CP1, sin y con la incorporación adicional de yeso en exceso ( $= 7.0\%SO_3$ ), respectivamente. En la curva calorimétrica del cemento CP1 se pudo observar una primera etapa con una elevada velocidad de liberación de calor de hidratación (en lo sucesivo, liberación de calor únicamente), fruto de la hidrólisis inicial y de la reacción con agua de su fase aluminatos de calcio en forma de  $C_3A$  principalmente (formación de la fase  $AFt$ ), que a las 2 horas disminuyó hasta 0.91 W/kg habiéndose registrado por ello el primer mínimo de la curva. A continuación, la formación de geles CSH produjo una aceleración de las reacciones de hidratación y durante este período (2:00 a 11:12 h:min) se registró el segundo máximo en la curva y se produjo el fraguado del cemento portland CP1 (Tabla 2). A partir de este período, las reacciones de hidratación volvieron a desacelerarse produciéndose el segundo mínimo (hasta las 13:00), observándose a continuación un aumento en dicha velocidad de liberación de calor (3.33 W/kg) lo que dio lugar a las 17:24, al tercer máximo de la curva calorimétrica, lapso de tiempo éste, en el que se produjo la superposición entre el periodo de formación de dichos geles CSH y el periodo de transformación de la fase  $AFt$  en  $AFm$  (esta reacción se produce cuando la relación molar  $SO_3/Al_2O_3$  es menor que 3, y en este caso es 0.69). Por último, sobrevino una desaceleración de las reacciones de hidratación y liberación de calor, las cuales prosiguieron a baja velocidad. El final del ensayo se consideró a las 48 horas.

Las curvas de liberación de calor de las mezclas con el CP1 sin la incorporación de yeso en exceso ( $= 7.0\%SO_3$ ), presentaron en el primer mínimo y en el segundo y tercer máximos, un adelanto con respecto al CP1. Este hecho evidenció una vez más una estimulación de las reacciones de hidratación. Pero dado que las velocidades de liberación de calor del cemento de mezcla de cada puzolana en dichos puntos singulares, 1er. mínimo y 2º máximo, fueron siempre menores que la de su cemento Portland patrón o de referencia, CP1, mientras que las del 3er. máximo del cemento de mezcla de la puzolana **A** y **C** fueron

por contra mayores, se hubo de convenir que dicha estimulación de las reacciones de hidratación debió ser provocada además esta vez por *vía indirecta*, principalmente, debido a la menor y mayor actividad puzolánica previa desarrollada por sus contenidos respectivos de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$ , 8,0% y 11,50%. Puesto que la desarrollada por los correspondientes contenidos de  $\text{SiO}_2^r$  (%) (40,41) de las tres puzolanas, a saber, –la **O**, 40.7%, la **A**, 37.7% y la **C**, 38.8%– debió de ser de muy parecido orden de magnitud. Por este motivo, mientras que en el caso de la puzolana **O**, la estimulación que debió de predominar fue la de la *vía directa* sobre la *vía indirecta* (de aquí su muy corta duración hasta el punto que únicamente consiguió que su primer mínimo se adelantara al del propio CP1, pues el resto de los picos siempre fue por detrás y además fueron menores), en el caso de las puzolanas **A** y **C** debió de ser al contrario, es decir, debió de predominar la de la *vía indirecta*. Y en especial, en el caso de la **C**, al ser la puzolana con mayor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  de las tres, y haber podido generar por ello su cemento de mezcla con el CP2, tres picos también aunque leves o tenues (Fig. 4(b)), mientras que la puzolana **A** los originó bastante más leves o tenues todavía (Fig. 4(b)), motivo por el cual, el predominio de la *vía indirecta* de la estimulación sobre la *directa* no resultó ser tan claro como en el caso de la **C**; ni tampoco, si el predominio fue al contrario como en el caso de la **O**.

Pero es que además y por otra parte, dicha actividad puzolánica previa desarrollada por la puzolana **A** y la **C** sobre todo, resultó ser también más *específica* que *genérica* para estimular una mayor y más rápida hidratación del  $\text{C}_3\text{A}$  que del  $\text{C}_3\text{S}$  (43) del CP1, que cuando dicho CP1 se hidrató solo. Ya que y como se verá más adelante, cuando dicha actividad puzolánica previa la desarrollaron con el CP2, no se produjo por tal motivo, igual grado de estimulación de la hidratación de su 79.5% de  $\text{C}_3\text{S}$ , sino el efecto contrario o de *dilución* física de dicho CP2 por las tres puzolanas.

Cuando al cemento portland CP1 se le incorporó el exceso de yeso (= 7.0%  $\text{SO}_3$ ) sufrió una importante atenuación de su curva calorimétrica y la desaparición del tercer máximo, atribuible a la transformación de la fase *AFt* en *AFm*, tal vez por el aumento de la relación  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.50); mientras que en sus pastas con puzolanas, la incorporación del exceso de yeso produjo en general un retraso en el primer mínimo y un adelanto en el segundo máximo, mostrando también un aumento en la estimulación de las reacciones de hidratación con respecto a la registrada por el cemento portland CP1. Además, la interacción de la fracción *alumínica* de las puzolanas, se puso de manifiesto una vez más, en la velocidad alcanzada por el segundo máximo el cual alcanzó valores mayores a medida que aumentó el contenido de alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$ , de las mismas visto con anterioridad.

Por otra parte, en la curva calorimétrica registrada por el cemento CP2 (Fig. 1(b)), pudo verse el período de inducción con una elevada velocidad de liberación de calor, que decayó hasta 0.64 W/kg a las 1:37 h:min registrándose el primer mínimo. El segundo máximo se produjo a las 7:39, durante la generación masiva de geles CSH y a una velocidad de 3.25 W/kg, y a partir de ese momento, sobrevino una desaceleración de las reacciones de hidratación. En el cemento CP2 no se registró el tercer máximo atribuido a la transformación de la fase *AFt* en *AFm*, debido a que el contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  de este CP2 era 0%. Y en sus mezclas con cada puzolana, el primer mínimo y el segundo máximo se retrasaron; mientras que en lo relativo a la velocidad de liberación de calor, se observó en general, una atenuación con respecto a los del propio cemento portland puro CP2. Por último se ha de destacar también en este caso, que fruto del mayor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  de la puzolana **C**, a su 2º máximo le siguió un 2º mínimo muy leve o tenue, al cual le siguió un tercer máximo más leve o tenue todavía antes de decaer finalmente hacia el final del ensayo. Por último, cuando al cemento portland CP2 se le incorporó el exceso de yeso (= 7.0%  $\text{SO}_3$ ) (Fig. 1(d)), el primer mínimo y el segundo máximo se atenuaron y se retrasaron significativamente respecto del obtenido del cemento portland patrón. Y sus

correspondientes pastas con puzolanas presentaron un comportamiento similar en el primer mínimo, pues todas ellas experimentaron también un retraso y una atenuación; sin embargo en el segundo máximo presentaron, en general, un adelanto y un incremento en la velocidad de liberación de calor. Este comportamiento pudo deberse a la interacción química del yeso con la referida fracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  de las puzolanas.

En definitiva y a la vista de los valores de velocidad de liberación de calor de hidratación proporcionados por los cementos de mezcla de las tres puzolanas, se puede decir que su comportamiento ha sido diferente según sea el cemento portland con el que se han mezclado. Así, en sus mezclas con el CP1 se produjeron adelantos en la aparición de los puntos singulares, que pudieron deberse a una estimulación de las reacciones de hidratación, como ya ha sido expresado por algunos (23) y precisada su vía, *indirecta* y/o *directa*, por otros (42-45); en cambio, en las mezclas con el CP2, se han registrado retrasos.

Finalmente, en la Tabla N° 4 se presenta el calor total desarrollado durante las primeras 48 horas de hidratación de las muestras. Los valores obtenidos ponen de manifiesto una vez más el efecto de *dilución* del CP por las puzolanas, por haber resultado ser siempre los valores de las mezclas 60/40 menores que los respectivos patrones (24). Pero por otra parte, también se ha podido evidenciar una vez más el efecto estimulador de las reacciones de hidratación ejercido por las partículas de las puzolanas, lo que está en franca coincidencia con experiencias anteriores (23-26), a la vez que también una *disipación* del calor (25,26); estos últimos se han puesto de manifiesto por haber resultado ser los valores de calor total superiores e inferiores, respectivamente, a los proporcionales de los respectivos patrones o de referencia (179 y 108 kJ/kg para 40 % de reemplazo del CP1, sin y con el exceso de yeso; y 127 y 106 kJ/kg para 40 % de reemplazo del CP2, sin y con el exceso de yeso).

## CONCLUSIONES

De la experiencia realizada, con dos tipos de cemento portland de composiciones mineralógicas extremas, con las puzolanas naturales españolas utilizadas y sin y con la incorporación de exceso de yeso (= 7,0%  $\text{SO}_3$ ), se puede concluir que:

- Estas tres puzolanas naturales españolas han mostrado diferente actividad puzolánica según sea la composición mineralógica del cemento portland con el que se hayan ensayado, aunque dicha diferencia ha sido bastante más adscribible a su contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$  que de  $\text{SiO}_2^r$ . Para más detalle, véase además la dos últimas conclusiones.
- En general, los adelantos o retrasos en la aparición de los puntos singulares de las curvas calorimétricas han dependido más del tipo de cemento portland que del **carácter** de las puzolanas. Así, se han adelantado para las mezclas con los cementos portland ricos en  $\text{C}_3\text{A}$ , habiéndose atrasado con los pobres en  $\text{C}_3\text{A}$ .
- Los valores de calor de hidratación total, obtenidos al cabo de 48 horas, han puesto de manifiesto los efectos de *dilución* del CP, de estimulación de las reacciones de hidratación – por vía *indirecta* y/o *directa*– y el comportamiento a modo de *focos de disipación* del calor que ejercen las puzolanas. Y la que más de todas, la **O**.
- La incorporación de puzolanas y yeso en forma conjunta, produjo mayor estimulación aún sobre la hidratación de cada uno de los cementos portland con los que se mezclaron.
- El estado físico de la alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^r$ , de estas tres puzolanas naturales debe de ser más amorfo, como el del metakolín, que vítreo como el de las cenizas volantes, no obstante lo cual, el contenido de cada una ha debido condicionar las relaciones agua/material cementante obtenidas para su cemento de mezcla respectivo con el CP1 y con el CP2 –lo que podría utilizarse en el futuro para su **caracterización** rápida, sencilla,

fiable y económica–, así como también, su actividad puzolánica **específica** desarrollada y la velocidad y cantidad total de calor de hidratación generados por sus correspondientes cementos de mezcla.

- La notable, rápida y temprana actividad puzolánica previa desarrollada por la  $Al_2O_3^F$  de la puzolana natural **C**, sobre todo, y en menor medida también la **A**, una vez más (43)(45) ha resultado ser más **específica** que **genérica** para estimular por **vía indirecta** una mayor y más rápida estimulación de la hidratación del  $C_3A$  que del  $C_3S$  del CP1. Puesto que cuando dicha actividad puzolánica previa la desarrollaron con el CP2, no se produjo por tal motivo, igual grado de estimulación de la hidratación de su 79.5% de  $C_3S$ , por dicha **vía indirecta** sino el efecto contrario o de *dilución* física de dicho CP2 por las tres puzolanas. De aquí que la estimulación de la hidratación provocada por la puzolana **O** fuera con predominio de la **vía directa** sobre la **indirecta**, la **C**, al contrario, y la **A**, mezcla de ambas **vías** en mayor o menor medida.

## AGRADECIMIENTOS

A la Fundación Rotaria y a la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires por la financiación de las investigaciones, y también al Instituto de C.C. “Eduardo Torroja”-CSIC, por los materiales y algunas técnicas analíticas aportadas.

## REFERENCIAS

- (1) H.F.W. Taylor: "La química de los cementos. Vol.II. Cap. 14".- Ediciones Urmo, C/ Espartero, 10, Bilbao – España, 1971.
- (2) R. Talero: "Qualitative Analysis of Natural Pozzolans, Fly Ashes and Blast Furnace Slags by XRD".- Journal of Materials in Civil Engineering, 2 (2) (1990) 106-115.
- (3) P.K. Mehta, "Pozzolanic and Cementitious Byproducts as Mineral Admixtures for Concrete - A Critical Review". Fly Ash, Silica Fume Slag & Other Mineral By Products in Concrete. ACI SP 79-1, pp. 1-46, 1993.
- (4) J.S.Moya, S.Aza, J.Sanz, A.Madani and J.M.Serratosa: "Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation".- *J.Am.Ceram.Soc.*, **71**[10] C-418-C-421 (1988).
- (5) Instrucción para la Recepción de Cementos RC-03 (R.D. 1797/2003, de 26 de diciembre; B.O.E. núm. 14 de 16 de enero 2004).
- (6) UNE 80-225-93 Standard: "Test Methods for Cements: Chemical Analysis. Determination of the reactive silica ( $SiO_2$ ) content in cements, pozzolans and fly ashes".- AENOR, Calle Génova nº 6, 28004-MADRID-Spain.
- (7) ASTM C 618-94a Standard: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Section 04, Vol. 04.02 Concrete and Aggregates, pp. 304-306, 1995.
- (8) R. Talero: "Contribution to the Analytical and Physical-Chemistry Study of the System: Pozzolanic Cements – Gypsum – Water (at  $20 \pm 2$  °C)".- Ph.D. Thesis, Complutense University of Madrid, Ftd. CC. Químicas, 20th nov. 1986.
- (9) R.Talero, M-R.Bollati and F.Hernández-O: "Manufacturing non-traditional mortars and concretes by OPC, metakaolin and gypsum (15.05%)".- Mater.Constr., Vol.49, nº 256, págs. 29-41, oct.nov.dic.1999.
- (10) R.Talero: "Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by the *Le Chatelier-Ansttet* test".- Cem. Concr. Res.,32 (2002) 707-717.
- (11) R.Talero: "Kinetochemical and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, portland cements and the *Le Chatelier-Ansttet* test. Parameter: Vicat Needle Penetration".- Silicates Industriels, 68 (11-12) (nov./dec.2003) 137-146.

- (12) R.Talero: "Performance of the metakaolin and portland cements forming ettringite :Kinetic and morphological differences.- 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Vol.2, pp.853-867, DURBAN - South Africa, 11-16 may 2003.
- (13) R.Talero: "Performance of metakaolin and portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: Kinetic and morphological differences". Cem.Concr.Res., 35 (7)(2005) 1269-1284.
- (14) R: Talero: "Performance of metakaolin and portland cements in ettringite formation as determined by the *Le Chatelier-Ansttet* test: Kinetic and morphological differences and new specification".- *Silicates Industriels*. Ref.No.: C-156 (aceptado para publicación, en prensa).
- (15) R. Talero: "Kinetic and morphological differentiation of ettringites by metakaolin, portland cements and ASTM C 452-68 test. Part I: Kinetic differentiation, Part II: Morphological differentiation by SEM and XRD analysis".- *Mater.Construcc.*, Ref. núm.: 308 (en evaluación).
- (16) R.Talero: "*SYNERGIC EXPANSIVE EFFECT* of ettringite from pozzolan and from OPC, co-precipitating in a common plaster-bearing solution".- (Ref.: MS No.:III.12) IV INTERNATIONAL ACI/CANMET CONFERENCE ON QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES AND RECENT ADVANCES IN CONCRETE MATERIALS AND TESTING, Olinda-Goïa-Brazil, 6-7 sept.2005.
- (17) M<sup>a</sup>P.Martín-L.: "Sulfate resistance and mechanical strengths behaviour of some crystalline and amorphous components in fly ashes".- PhD Thesis, Autónoma University of Madrid, Spain, may 29th 1997.
- (18) M<sup>a</sup>P.Martín-L and R.Talero: "Behaviour of cements with silica fume against gypsum attack".- III Jornada sobre Aplicaciones Arquitectónicas de los Materiales Compuestos y Aditivados, ACTAS, págs.139-153, ETS de Arquitectura de Madrid-UPM-Spain, dic. 1993.
- (19) R. Mejía: "Contribution to the Analytical and Physical-Chemistry Study of the System: Portland Cements – Pozzolans – GGBS – Water (at 20 ± 2 °C)".- Ph.D. Thesis, Complutense University of Madrid, Ftad. CC. Químicas, 29th nov. 1997.
- (20) R.Mejía and R.Talero: "Chlorides absorption and penetration into cement mortars with pozzolanic additions".- 5th Iberoamerican Congress on Corrosion and Protection, Proceedings, Tenerife-Spain, 22-27 oct., 1995.
- (21) R.Mejía, S.Delvasto and R.Talero: "Chloride diffusion measured by a modified permeability test in normal and blended cements".- *Advances in Cement Research* 15 (3) ( july 2003) 13-118.
- (22) [19] R.Mejía, S.Delvasto, and R.Talero: "A new pozzolan for high performance cementitious materials".- *Mater. Constr.*, Vol. 50, n° 260, pp.5-13,oct./nov./dic. 2000.
- (23) V. Rahhal: "Characterization of Pozzolanic Additions by Conduction Calorimetry".- Ph.D. Thesis, Politechnic University of Madrid, E.T.S. Ings. Caminos, Canales y Puertos, 12 dic. 2002.
- (24) K. Takemoto and H. Uchikawa: "Hydratation des ciments pouzzolaniques".- 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, Theme IV, pp. 2/1-2/29, 1980.
- (25) V. Rahhal, O. Batic: "Mineral Admixtures Contribution to Heat of Hydration Development".- *Cement, Concrete and Aggregates*. 19 (1994) 150-158.
- (26) V. Rahhal, R. Talero: "Influence of Two Different Fly Ashes on the Hydration of Portland Cements".- *J. Therm. Anal. Cal.*, 78 (2004) 191-205.
- (27) M. J. Shannag, A. Yeginobali: "Properties of Pastes, Mortars and Concretes Containing Natural Pozzolan".- *Cem. Concr. Res.*, 25 (1995) 647-657.
- (28) V. Rahhal, O. Batic: "Seguimiento de la reacción puzolánica de cementos compuestos por DRX".- *Anales de la Asociación Química Argentina*, Vol. 83. N° 1-2, pp. 35-47, 1995.
- (29) Ch. Tashiro, K. Ikeda, Y. Inoue: "Evaluation of Pozzolanic Activity by the Electric Resistance Measurement Method".- *Cem. Concr. Res.*, 24 (1994) 1133-1139.

- (30) M<sup>a</sup>P. de Luxán, "Estudio de las puzolanas de origen volcánico mediante espectroscopia de absorción infrarroja".- Cuadernos de Investigación, Instituto Eduardo Torroja, N° 32, (1976), pp. 5-21.
- (31) A.A.Amer: "Thermal Analysis of Hydrated Fly Ash-Lime Pastes".- J.Therm.Anal.Cal, 54 (1998) 837-843.
- (32) Z. Giergiczny: "Effect of some additives on the reactions in fly ASH-Ca(OH)<sub>2</sub> system".- J. Therm. Anal. Cal., 76 (2004) 747-754.
- (33) E. El-Shimy, S.A. Abo-El-Enein, H. El-Didamony and T.A. Osman: "Physico-chemical and Thermal Characteristics of Lime-silica Fume Pastes".- J. Therm. Anal. Cal., 60 (2000) 549-556.
- (34) A.K. Mullick, K.H. Babu, P. Bhaskara Rao: "Evaluation of pozzolanic activity and its impact on specification of blended cements".- 8th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Vol. VI, pp. 308-311, 1986.
- (35) S. Mindess y J. Young: "Concrete".- Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.
- (36) H. Ushiyama, Y. Shigetomi, Y. Inoue: "Effect of gypsum on the hydration of alite and belite".- 10th Intern. Congreso on the Chemistry of Cement, Gothenburg – Sweden, Vol. II, 4pp., june 2-6, 1997,
- (37) V. Rahhal, V. Bonavetti and R. Talero: "Calorimetría de cementos portland con adición de fillers y yeso".- Simposio *fib*, Vol 2 pp. 825-832, 28-30 sept. 2005, La Plata - Argentina.
- (38) Norma UNE-EN 196-3:2005: Método de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. AENOR, Calle Génova, 6, 28004 – MADRID.
- (39) N. Frattini: Ann.Chim. Applicata, 39 1949) 616-20 = Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de los Conglomerantes Hidráulicos RC-75 (BOE nº 206 de 28 de agosto de 1975) ≈ EN 196-5 Standard (Pozzolanicity test for POZCs).- AENOR.
- (40) V. Rahhal and R.Talero: "Fast physical-chemical and calorimetric characterization of fly ash".- J. Therm. Anal. Cal., (Ref. No.: 9034; under review).
- (41) ASTM C 845-90 Standard: "Specification for Expansive Hydraulic Cement".- Annual Book of ASTM Standards, Section 4 Construction, Vol. 04.01 Cement; Lime; Gypsum, pp.390-393, 1995.
- (42) V. Rahhal and R. Talero: "Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions".- Cem.Concr. Res., 35 (2005) 1285–1291.
- (43) R. Talero y V. Rahhal: "Calorimetry of portland cement with metakaolins, quartz and gypsum additions".- J.Therm.Anal.Cal., (Ref. No.: 8250; FirstOnline\_\_\_\_; in press)
- (44) V. Rahhal, O. Cabrera, R. Talero and A. Delgado: "Calorimetry of Portland cement with silica fume and gypsum additions".- J.Therm.Anal.Cal., 87 (2) (2007), pp. 331–336.
- (45) R. Talero and V. Rahhal: "Is also the pozzolanic activity of silica fume more *specific* than *generic*, as it is for metakaolin?".- J. Therm. Anal. Cal., (Ref.No.:\_\_\_\_; under review).

Tabla N° 1: Características de los materiales.

Cementos Parámetros	Cementos Portland		Puzolanas Naturales		
	CP1	CP2	O	A	C
PF (%)	1.60	1.11	0.40	3.92	6.92
RI (%)	0.70	0.15	1.10	-	0.43
SiO <sub>2</sub> (%)	19.18	21.70	45.12	41.38	54.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6.44	1.52	13.84	19.36	20.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.75	4.11	13.82	12.05	3.12
CaO (%)	63.94	67.97	10.48	11.11	2.38
MgO (%)	1.48	0.42	9.54	10.58	2.04
Na <sub>2</sub> O (%)	0.90	0.43	3.18	1.24	5.64
K <sub>2</sub> O (%)	0.52	0.20	2.40	0.44	5.17
SO <sub>3</sub> (%)	3.50	2.34	0.46	0.00	0.00
Total (%)	100.01	99.95	100.94	100.08	99.98
Densidad	3.08	3.21	3.08	2.41	2.68
SEB, m <sup>2</sup> /kg	319	301	404	403	402

Tabla N° 2: Tiempos de fraguado y relaciones a/mc.

Cementos - 7.0%SO <sub>3</sub>	Fraguado (h:min)		a/mc (en peso)	Cementos +7.0%SO <sub>3</sub>	Fraguado (h:min)		a/mc (en peso)
	Inicio	fin			Inicio	fin	
CP1 100/00	3:20	5:10	0.31	CP1 100/00	3:55	6:15	0.34
CP1/O 60/40	2:50	4:45	0.32	CP1/O 60/40	2:45	4:50	0.32
CP1/A 60/40	2:40	5:15	0.35	CP1/A 60/40	2:40	5:10	0.32
CP1/C 60/40	2:45	3:50	0.37	CP1/C 60/40	2:15	4:20	0.37
CP2 100/00	4:30	6:15	0.28	CP2 100/00	4:15	6:10	0.28
CP2/O 60/40	3:45	6:25	0.27	CP2/O 60/40	4:55	7:40	0.28
CP2/A 60/40	1:25	4:45	0.30	CP2/A 60/40	1:20	4:40	0.30
CP2/C 60/40	4:35	6:35	0.36	CP2/C 60/40	4:40	6:25	0.36

Tabla N° 3: Ensayo de puzolanicidad (= Frattini). Resultados a 2 días.

Cementos	- 7.0%SO <sub>3</sub> (mM/l)		+7.0%SO <sub>3</sub> (mM/l)	
	[OH <sup>-</sup> ]	[CaO]	[OH <sup>-</sup> ]	[CaO]
CP1 100/00	72.50	7.60	51.00	22.75
CP1/O 60/40	61.00	11.30	47.50	26.00
CP1/A 60/40	59.50	10.35	45.50	15.55
CP1/C 60/40	<b>83.50*</b>	<b>2.30*</b>	<b>81.00*</b>	<b>1.80*</b>
CP2 100/00	42.50	21.50	42.50	31.10
CP2/O 60/40	47.00	21.60	42.50	31.80
CP2/A 60/40	46.00	19.90	35.00	27.75
CP2/C 60/40	<b>61.50*</b>	<b>5.00*</b>	<b>39.00*</b>	<b>15.10*</b>

\* Los pares de valores en **negrita** significan que el punto está en la región de subsaturación (= resultado +)

Tabla N° 4: Calor total de hidratación liberado. Edad: 48 horas.

Cementos	Calor total (kJ/kg)	Cementos	Calor total (kJ/kg)
CP1 100/00 - 7.0%SO <sub>3</sub>	298	CP2 100/00 - 7.0%SO <sub>3</sub>	212
CP1 100/00 + 7.0%SO <sub>3</sub>	180	CP2 100/00 + 7.0%SO <sub>3</sub>	177
CP1/O 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	196	CP2/O 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	117
CP1/O 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	144	CP2/O 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	110
CP1/A 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	231	CP2/A 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	113
CP1/A 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	138	CP2/A 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	111
CP1/C 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	149	CP2/C 60/40 - 7.0%SO <sub>3</sub>	105
CP1/C 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	171	CP2/C 60/40 + 7.0%SO <sub>3</sub>	88

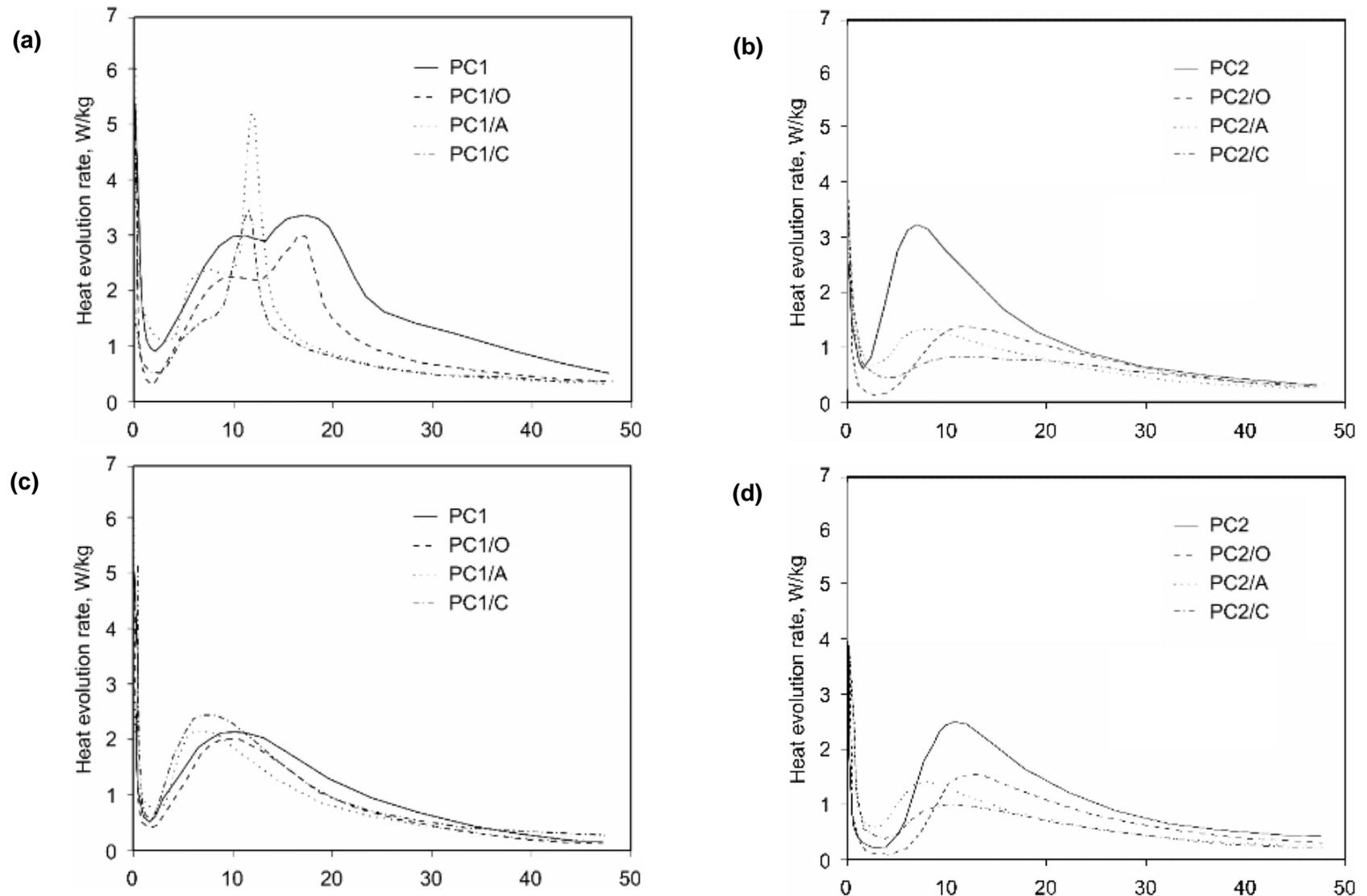


Fig. 1: Curvas calorimétricas del CP1 y del CP2 y de sus mezclas: (a) y (b) Sin 7.0% SO<sub>3</sub>; (c) y (d) Con 7.0% SO<sub>3</sub>