

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO DEL EFECTO DEL ESTEARATO DE SODIO  
EN LA HIDRATACION DEL FERRIALUMINATO TETRACALCICO,  
CLINKER Y CEMENTO PORTLAND TIPO I.**

**TESIS MANCOMUNADA**

**PARA OBTENER EL TITULO DE**

**QUIMICO**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**JUANA MORALES DOMINGUEZ Y PATRICIA RODRIGUEZ LOPEZ**

1988



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>1 CEMENTO PORTLAND, ADITIVOS</b>	
1.1 HISTORIA .....	7
1.2 QUE ES EL CEMENTO .....	7
1.3 FABRICACION .....	8
1.4 FASES DEL CEMENTO .....	13
1.5 TIPOS DE CEMENTO .....	18
1.6 HIDRATACION .....	20
1.7 MECANISMO DE HIDRATACION .....	24
1.8 ADITIVOS .....	28
1.8.1 HISTORIA .....	28
1.8.2 DEFINICION .....	28
1.8.3 IMPERMEABILIZANTES .....	29
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>HIDRATACION DE FERRIALUMINATO TETRACALCICO, CLINKER</b>	
<b>Y CEMENTO PORTLAND TIPO I CON ESTEARATO DE SODIO</b>	
2.1 FERRIALUMINATO TETRACALCICO .....	35
2.1.1 SINTESIS .....	35
2.1.2 CARACTERIZACION .....	35
2.1.3 HIDRATACION .....	36
2.2 CLINKER .....	37
2.2.1 CARACTERIZACION .....	37
2.2.2 HIDRATACION .....	37

2.3 CEMENTO .....	38
2.3.1 CARACTERIZACION .....	38
2.3.2 HIDRATACION .....	39
2.3.3 PRUEBAS FISICAS .....	40
2.4 ESTEARATO DE SODIO (ADITIVO) .....	41
3 RESULTADOS Y DISCUSION	42
CONCLUSIONES	94
GLOSARIO	99
BIBLIOGRAFIA	101

## INTRODUCCION

Antes de entrar de lleno al contenido de este trabajo, "Estudio del Efecto del Estearato de Sodio en la Hidratación del Ferrialuminato Tetracálcico, Clinker y Cemento Portland Tipo I", es necesario mencionar que se realizó al formarse un grupo de químicos que se interesó en la Química de los Cementos, con el fin de conocer la relación íntima que existe entre los componentes del cemento, agua y agregados que llegan a consolidar a un concreto con el medio que lo rodea.

Dicho estudio también surgió a raíz de los sismos ocurridos en 1985 en la Cd. de México, puesto que muchas de las fallas en una construcción se debían al deterioro de la estructura de concreto.

Por ello fue necesario estudiar el efecto de los estearatos que se han utilizado como aditivos impermeabilizantes, en las reacciones de hidratación del cemento, para poder disminuir la acción destructiva de agentes externos y por tanto evitar el deterioro del concreto.

En este caso se trabajó con estearato de sodio, para poder comparar su comportamiento en una de las fases del cemento (ferrialuminato tetracálcico que se sintetizó en el laboratorio), clinker y cemento Portland tipo I.

Para poder realizar este estudio se hizo uso de técnicas

químicas y análisis instrumental, como mediciones térmicas (temperaturas de hidratación), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR) y determinación del porcentaje de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , complementándose con la realización de pruebas físicas como tiempo de fraguado y resistencia a la compresión.

Además es importante conocer si este aditivo cumple con las normas de calidad establecidas, para poderlo emplear en la industria de la construcción, tomando en cuenta el aspecto económico.

El desarrollo de este trabajo en el inmenso campo de la Química del Cemento, es un grano de arena que se espera contribuya a despertar el interés en el estudio del mismo, desde un punto de vista fisicoquímico, lo cual es muy necesario y requiere mayor profundidad, puesto que anteriormente estaba enfocado desde el punto de vista de la Ingeniería Civil, siendo el campo de la Química de los Cementos prácticamente nuevo y con muchas perspectivas.

## 1 CEMENTO PORTLAND, ADITIVOS

### 1.1 HISTORIA

El nombre cemento es de origen romano, los romanos llamaron "opus caementitium" (obra cementicia) a ciertos elementos constructivos, los cuales se obtenían al mezclar piedra molida con cal.

Sin embargo, con el descubrimiento del fuego se cree que aparecen los primeros aglomerantes. Cuando se prendía fuego en hoyos rodeados de piedras, calizas o yesos, se descarbonataban o deshidrataban quedando un polvo y debido a la humedad de la lluvia aparecían los trozos de piedra unidos.

Cuando se creía que los principales elementos que formaban a la materia eran el fuego, aire, tierra y agua (época Aristotèlica), Vitrubio (1) trató de explicar porque las piedras calcinadas se convertían en material cementante "cuando las piedras se someten al fuego, expulsan el aire y la humedad, y al volver a entrar la humedad, expulsan el fuego provocando una fermentación y quedando refrigerada la cal".

En el siglo V a.C., en la construcción de las fastuosas pirámides de Egipto, se conoce el uso de un material cementante que ha perdurado hasta nuestros días y que era yeso impuro cocido, que se mezclaba con arena, grava y piedra, el cual se usaba como aglomerante. Figura 1

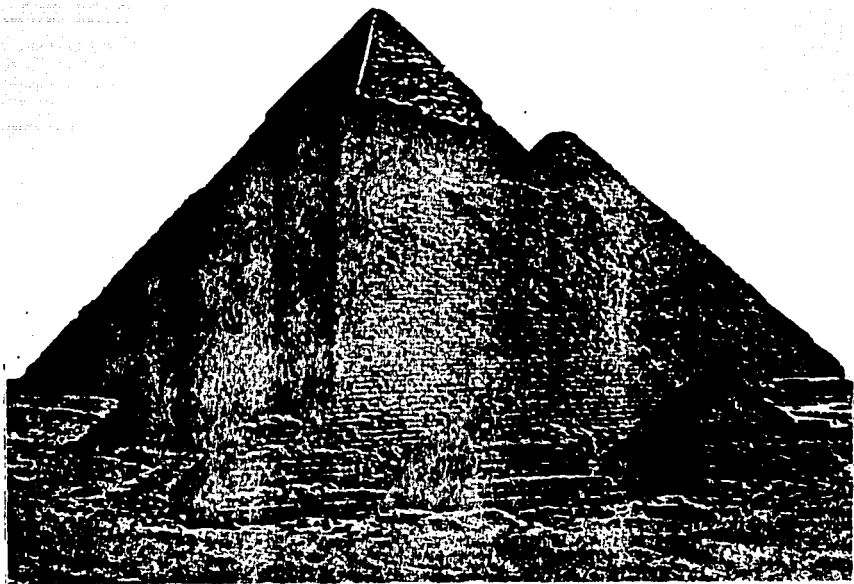


Figura 1. Pirámides de Gizeh, construidas con más de 2,000,000 de bloques de piedra calcárea.

Durante el periodo griego y romano, se usaba la caliza calcinada y cenizas volcánicas dando mayor resistencia y duración en aguas dulces y saladas.

Los griegos usaban una toba volcánica de la isla de Santorin y los romanos puzolanas que se encontraron en las cercanías de Puzzouli, a eso se debe el nombre de puzolanas, las cuales se mezclaban con cal y cascajo endureciendo en contacto con agua y aire, con esto se construyó el Panteón Romano, el Coliseo, la Basílica de Constantino, etc.

Al principio de la Edad Media, el término material aglomerante se aplicaba a la mezcla de cal, puzolana, piedra



molida y agua, se empleaba también el término de cemento puzolánico o hidráulico porque adquiría propiedades cementantes bajo el agua.

De los siglos XII al XIV se mejoró la calidad de las construcciones debido a una mejor calcinación de la cal y uso de "trass" de Andernach (cenizas volcánicas) de Alemania, con propiedades semejantes a las tobas volcánicas.

El siglo XVIII y principios del siglo XIX se caracterizan por grandes adelantos científicos, muchos investigadores dirigen su curiosidad al misterio del cemento.

John Smeaton fue el primero en producir un cemento con el fin de igualar a la mejor piedra de Portland que se utilizaba para preparar cemento y Joseph Aspdin patentó en 1824 la producción de este cemento, llamándolo cemento Portland (2).

Así como en el viejo continente ya se realizaban grandes construcciones, también en el continente americano, durante el periodo prehispánico se construyeron pirámides, templos y murallas con una escala colosal que logra impresionar. En su arquitectura, se utilizó el adobe y trabajaron la piedra en grandes trozos, empleando vigas de madera, que las unían con barro y cal dando un acabado como de concreto.

De las múltiples razas de la América precolombina hay tres que destacan por su arquitectura: los aztecas, los mayas y los incas.

Sus construcciones más importantes son los palacios y

templos como la pirámide del sol y la luna en la civilización azteca; juego de pelota, pirámides de Chichen Itza, la gran plaza de la civilización maya, etc. (3) (4). Figura 2



Figura 2. Pirámide de Kukulcán, Chichen Itzá.

En la época colonial las construcciones se caracterizan por estar hechas con piedra, arena y adobe, como la Catedral Metropolitana y la Capilla del Pocito de la Villa de Guadalupe en México, la Casa de los Muñecos en Puebla, etc.

A principios del siglo XX en México no se fabricaba cemento, pero lo utilizaban unas cuantas fábricas de mosaico como materia prima, que se importaba de Inglaterra y Bélgica.

Las fábricas precursoras en México fueron las de Santiago Tlatelolco y Duabán Hidalgo.

De aquella fecha a la nuestra el desarrollo de esta industria ha sido asombroso.

Gracias al cemento se hizo posible la construcción de grandes obras como el Ministerio de Relaciones Exteriores, que fue el primer edificio de concreto reforzado de México (1903), columna de la Independencia inaugurada en 1910, monumento a Benito Juárez (1910), el edificio de la Lotería Nacional (1934), etc. (5).

## 1.2 QUE ES EL CEMENTO

El cemento es una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio, que al hidratarse adquiere propiedades cementantes.

Las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento son calizas y arcillas, que geológicamente se consideran provenientes de rocas sedimentarias.

Estas calizas y arcillas se forman a partir de disolución y precipitación de rocas como el granito o basalto, o a partir de productos de descomposición, o de conchas, caparazones de moluscos fósiles. Las calizas consisten principalmente de carbonato de calcio, como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) o dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

Las arcillas son sedimentos que provienen de la descomposición de feldespatos, conservando restos de rocas.

Los constituyentes de las arcillas son silicoaluminatos conteniendo a veces agua de hidratación. Se pueden presentar en un solo tipo de arcilla o bien mezcladas entre si como la montmorillonita, caolinita, halloisita, etc. y pueden contener otros constituyentes como el cuarzo, calcita, yeso, en forma finamente dividida y dispersa (6) (7) (8).

Estas calizas y arcillas se dosifican en determinada proporción dependiendo del tipo de cemento al que se destinen.

### 1.3 FABRICACION

Existen dos métodos de fabricación del cemento: Via seca y húmeda, empleándose primordialmente el proceso por via seca.

Via Seca (9) (10). Figura 3

1. Trituración.- La caliza y arcilla se hacen pasar por máquinas trituradoras que pueden ser de mandíbula, rotatorias o de martillo, posteriormente se pasan a quebradoras de cono, para obtener un tamaño de partícula de unos 4 centímetros de diámetro o menor.

2. Secado.- Estos materiales se secan en forma individual para su posterior molienda, obteniéndose la mezcla cruda.

3. Calcinación.- La mezcla cruda entra al horno rotatorio, en donde la temperatura varía a lo largo de éste, obteniéndose el clinker en el extremo inferior del horno a una temperatura de 1400 ° C aproximadamente.

4. Enfriamiento.- El clinker pasa a un enfriador hasta obtener una temperatura menor de 100 ° C.

5. Molienda.- El clinker (mezcla de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferrialuminato tetracálcico) y yeso se muelen en molinos de bola para obtener finalmente el cemento, que debe tener una superficie específica mínima de 2800 cm<sup>2</sup>/g en el método de permeabilidad de aire.

# DIAGRAMA DEL PROCESO DE ELABORACION DE CEMENTO

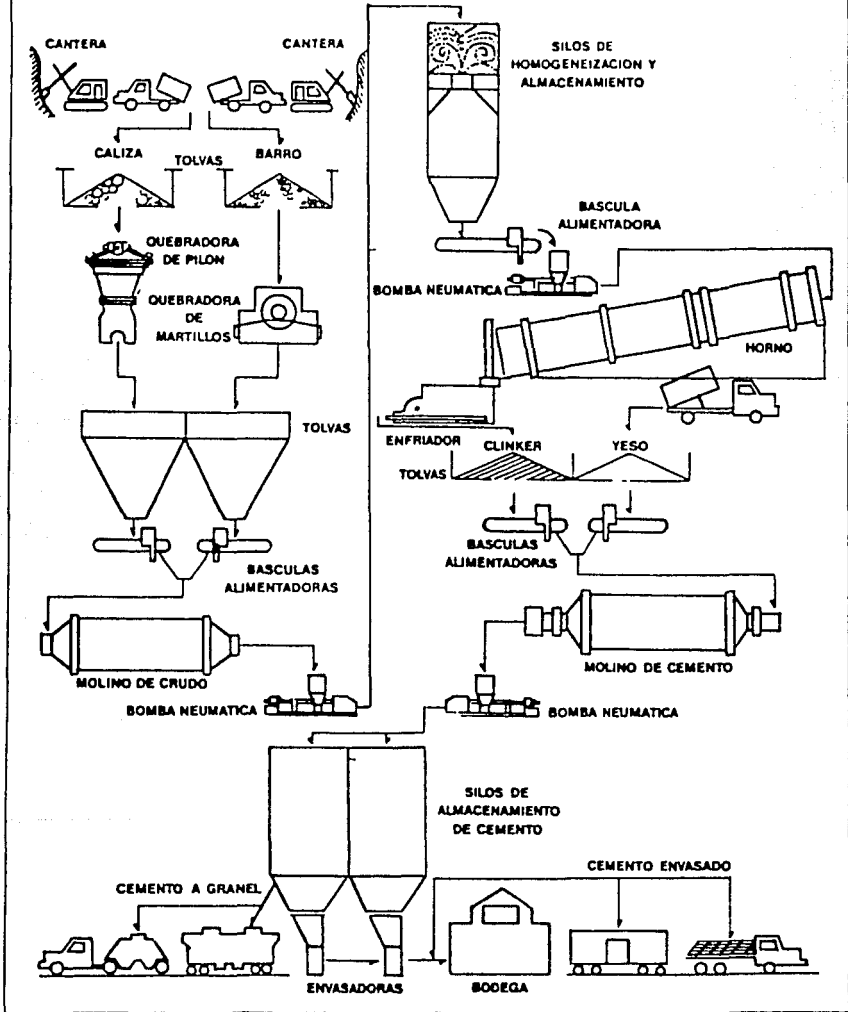


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de elaboración de cemento Portland, vía seca (información de Cementos Tolteca)

## Transformaciones Químicas en el Proceso de Fabricación del Cemento Portland

Para fabricar el clinker de cemento a partir del material crudo, es preciso calcinar éste hasta una temperatura de  $1450^{\circ}\text{C}$ , alcanzando así la sinterización o clinkerización.

El proceso de cocción exige una atmósfera oxidante dentro del horno. Durante el calentamiento del crudo, y a la temperatura de cocción tienen va lugar importantes procesos fisicoquímicos, tales como la deshidratación de los minerales de la arcilla, la descomposición de los carbonatos (descarbonatación o expulsión del  $\text{CO}_2$ ), reacciones en estado sólido y reacciones con participación de una fase líquida o fundida, así como cristalizaciones. Estos procesos se ven afectados sustancialmente no sólo por factores químicos del crudo (como su composición química), sino también por factores mineralógicos (composición mineralógica) y por factores físicos (finura, tamaño de partícula), homogeneidad y otros. El transcurso completo de estas reacciones juega un papel decisivo en la calidad del cemento resultante (11).

Temperatura (° C)	Proceso	Transformación Química
< 200	Eliminación del agua libre.	
100 - 400	Eliminación del agua adsorbida.	
400 - 900	Descomposición de la arcilla y otros compuestos con formación de una mezcla de óxidos reactivos, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10} \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 4H_2O$
900 - 1000	Descomposición de calizas; con formación de silicatos y aluminatos de calcio	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $3CaO + 2SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow 2(CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3$
1000 - 1300	Fijación de CaO por silicatos y aluminatos de calcio con formación de silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferrialuminato tetracálcico.	$CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
1300 - 1450	Nueva fijación de CaO por silicato dicálcico para dar silicato tricálcico.	$2CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2$



## 1.4 FASES DEL CEMENTO

Las principales fases del cemento son: (12)

		Abreviatura
Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	$\beta - C S$
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C S
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C A
Ferrialuminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C AF
o fase ferrito		4

El cemento además de estar constituido por estas fases contiene:

Sulfato de calcio dihidratado (yeso)	$CaSO_4 . 2H_2O$	$\bar{C}SH_2$
Oxido de calcio (cal libre)	CaO	C
Magnesia (periclasa)	MgO	M
Alcalis	Na <sub>2</sub> O y K <sub>2</sub> O	N y K

El sulfato de calcio controla el tiempo de fraguado.

La cal libre provoca dilatación y quebrantamiento de la pasta de cemento.

La magnesia causa expansión retardada (incluso después de varios años).

Los álcalis causan dilatación y agrietamiento, acompañado de disminución de resistencia, elasticidad y durabilidad del concreto.

El silicato dicálcico se encuentra bajo la forma de belita en el clinker,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Se conocen cuatro formas de C<sub>2</sub>S:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S y  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S que se forman a diferentes temperaturas.

El paso de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S a  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S se efectúa con un aumento de volumen, que provoca la ruptura de cristales.

El silicato tricálcico es un compuesto activo del cemento, en el clinker se le encuentra bajo la forma de alita, que al hidratarse desprende gran cantidad de calor, aunque menos que el aluminato tricálcico, así como elevadas resistencias a corto plazo. El C<sub>3</sub>S puro es triclinico, pero por contener pequeñas cantidades de otros compuestos en solución sólida, puede volverse monoclinico o trigonal.

Las propiedades mecánicas producidas por la alita en un cemento dependen de defectos estructurales y de fisuras e irregularidades.

La velocidad de hidratación del C<sub>3</sub>S es mayor que la del  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, con menor calor de hidratación que los aluminatos.

El aluminato tricálcico no presenta modificaciones polimórficas, su estructura es cúbica, el único efecto es durante el calentamiento a 1500 C, donde se observa una expansión térmica.

El C<sub>3</sub>A posee una gran velocidad de hidratación, que al hidratarse desprende gran cantidad de calor, colabora moderadamente a la resistencia a muy corto plazo y causa el

fracuado rápido del cemento.

El ferrialuminato tetracálcico es líquido a la temperatura de clinkerización, no le afectan la mayoría de los reactivos de ataque, tiene alto poder de reflexión, aparece por tanto muy brillante bajo luz reflejada. El  $C_4AF$  es a veces prismático, pero más a menudo forma agregados irregulares. En secciones delgadas es de color rojizo, birrefringentes y muestra pleocroísmo (13).

El  $C_4AF$  se encuentra en la fase intersticial del clinker como una solución sólida que varía en composición desde  $2CaO.Fe_2O_3$  ( $C_2F$ ) hasta  $6CaO.2Al_2O_3$  ( $C_4AF$ ), que cristaliza entre los cristales de  $C_3S$  y  $C_2S$  durante el enfriamiento del clinker, conteniendo iones extraños incluidos en la fase como el Si, Mg, con una modificación ortorrómbica.

El color de la fase pura es color café oscuro, y en presencia de  $MgO$  es pardo oscuro.

El  $C_4AF$  se encuentra en una proporción media del 8 % en un clinker de cemento Portland tipo I.

Smith (14) ha revisado los datos cristalográficos sobre la serie de soluciones sólidas y ha descrito un trabajo verificado con monocristales de siete composiciones diferentes  $2CaO.(1-p)Fe_2O_3.pAl_2O_3$  ( $C_2F-A$ ), donde p varía desde 0 a 0.47. Este investigador mostró que el cambio de algunas distancias interplanares varía con la composición y va acompañado por un cambio continuo hacia una red cristalina más simétrica, que se completa hacia  $p = 0.33$ . La incorporación del Al tiene

lugar primero en las capas tetraédricas, permitiendo que se contraigan con relación a la capa octaédrica y que giren en una posición más simétrica. Los átomos de Al que se introducen más allá de  $p = 0.33$  se distribuyen en proporciones iguales entre las posiciones tetraédricas y octaédricas. Figura 4

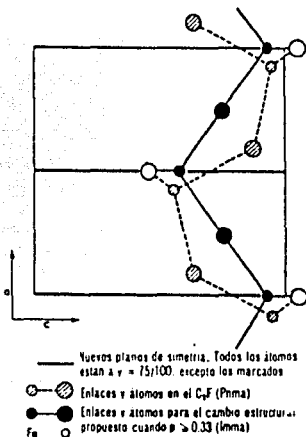


Figura 4. Fase ferrita, proyección de la capa tetraédrica mostrando cambio estructural para explicar aumento en la simetría, cuando  $p > 0.33$ .

La composición del  $C_4AF$  no corresponde a un compuesto definido, ya que los átomos de Al están sustituyendo alrededor de una cuarta parte de los átomos de Fe octaédricamente coordinados, y aproximadamente las tres cuartas partes de los átomos de Fe tetraédricamente coordinados.

El  $C_4AF$  se caracteriza por una menor velocidad y calor de hidratación que el  $C_3A$ , pero mayor que los silicatos, y

prácticamente no contribuye en las propiedades mecánicas del cemento.

El conocimiento del sistema ternario es importante para la comprensión de la fase del cemento Portland que contiene hierro. El primer estudio fue realizado por Hansen, Brownmiller y Bogue en 1928 (15). Ellos mostraron que el hecho más importante es la existencia de una serie de soluciones sólidas, que se extienden desde el compuesto C F hasta  $\langle\langle 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle\rangle \langle\langle \text{C} \cdot \text{A} \rangle\rangle$ . Descubrieron que existe miscibilidad a lo largo de esta línea desde la composición C F hasta C AF. También consideraron que esta última fórmula representa un compuesto definido, llamado Brownmillerita. Todos los clinkers de cemento Portland comercial, en los que la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  en peso excedía de 1.0 deberían contener fase ferrita con la composición final C AF. Figura 5

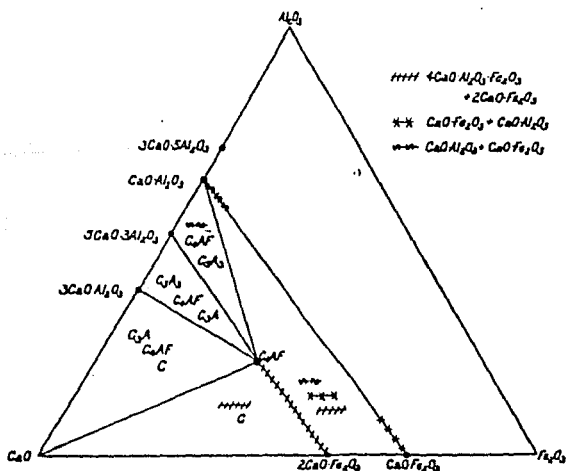


Figura 5. Diagrama ternario  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  que muestra los productos de cristalización.

Swayze (16) situó la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  a 2.0 , ,  
 consideró que la nueva composición final  $\text{C}_2\text{A}_3\text{F}_6$ , representaba un  
 compuesto definido. Las investigaciones más recientes de Malquori  
 y Cirilli (17) y Newkirk y Thwaite (18) confirmaron que la  
 relación límite es 2.2 a 2.3, esto corresponde aproximadamente a  
 la fórmula  $\text{C}_2\text{A}_{0.49}\text{F}_{0.31}$ .

Newkirk en un estudio posterior, descubrió que la solución  
 sólida de ferrito en coexistencia con  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{CaO}$  y líquido tiene  
 una composición ligeramente más aluminosa que  $\text{C}_4\text{AF}$ . A este  
 respecto, difiere de Swayze, que consideró que el ferrito  
 coexistente con  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{CaO}$  y líquido tenía una composición entre  
 $\text{C}_4\text{AF}$  y  $\text{C}_6\text{AF}_2$ , y que resulta difícil alcanzar el equilibrio en  
 este sistema, lo que podría afectar la composición de la fase  
 ferrito.

## 1.5 TIPOS DE CEMENTO

Durante la fabricación del cemento se han empleado muchos  
 materiales, obteniéndose diversos productos con distintos  
 nombres.

En la actualidad existen cinco tipos de cemento Portland,  
 siendo el tipo I el más importante en lo que se refiere a la  
 cantidad producida.

### Cemento Portland (19):

- Tipo I. De uso común.
- Tipo II. De resistencia a la acción de los sulfatos y calor de hidratación moderado.
- Tipo III. De rápida resistencia.
- Tipo IV. Bajo calor de hidratación.
- Tipo V. Alta resistencia a la acción de los sulfatos.

Existe otro tipo de cementos destinados a usos especiales:

- Cemento Portland puzolana.
- Cemento Portland de escoria de alto horno.
- Cemento sobresulfatado.
- Cemento plastificante.
- Cemento aluminoso.
- Cemento expansivo, etc.

### Composición de Fases en los Diferentes Tipos de Cemento (20)

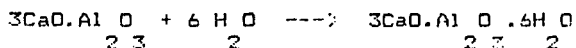
	C S 3	C S 2	C A 3	C AF 4	CaSO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O 2	CaO	MgO
	(porcentaje %)						
Tipo I	45	27	11	8	3.1	0.5	2.9
Tipo II	44	31	5	13	2.9	0.4	2.5
Tipo III	53	19	11	9	4.0	0.7	2.0
Tipo IV	28	49	4	12	3.2	0.2	1.8
Tipo V	38	43	4	9	2.7	0.5	1.9

## 1.6 HIDRATACION

Al agregar agua al cemento ocurren reacciones de hidratación que no son tan simples, debido a la presencia de las diferentes fases.

El aluminato tricálcico es una de las fases que se hidrata a mayor velocidad desprendiendo una gran cantidad de calor.

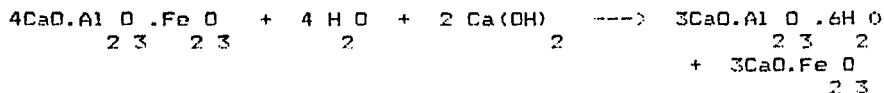
La reacción de hidratación del C3A es:



Por medio de la técnica de Análisis Térmico Diferencial se comprobó la formación del hidrato  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (C AH ) (21).  
Bogue y Lerch (22) describieron la formación del hidrato cúbico  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (C AH ).

Cuando se hidrata el C<sub>3</sub>A, los productos de hidratación son una mezcla cuya composición es  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (C AH ) y  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (C AH ), los cuales fueron identificados por un crecimiento cristalino más probable de (C AH ) y (C AH ).

El ferrialuminato tetracálcico se hidrata a menor velocidad que el aluminato tricálcico, presentando la siguiente reacción:



La investigación en la hidratación del cemento Portland ha demostrado que cuando se hidrata la fase ferrita, no se producen cambios significativos en la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  del material



que permanece sin hidratar.

Los ferritos cálcicos hidratados, existentes en los cementos hidratados han sido descritos en dos formas diferentes: cúbica y hexagonal. Los hidratos cúbicos se representan por los compuestos  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) y  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (C<sub>3</sub>FH<sub>6</sub>); el compuesto  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>) es un prototipo de los hidratos hexagonales (23). El C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> es el hidrato estable en contacto con soluciones saturadas de Ca(OH)<sub>2</sub> (24). La formación de C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> a partir de clinker es más probable que la formación de C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (25). Aunque en cemento existen los dos tipos de aluminatos hidratados (26).

El análisis de un conjunto de cementos ha manifestado que la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  de la fase ferrito es en general próxima a la unidad. Taylor (27) dice que si el hidrogranate (complejo de silicoaluminatos de calcio hidratados) que se forma en las pastas de cemento procede de la hidratación de la fase ferrito, su relación será también en general, próxima a la unidad. Un hidrogranate con una relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  de uno, tendría una composición  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (C<sub>3</sub>ASH<sub>4</sub> · C<sub>3</sub>ASH<sub>4</sub>) (28), no hay indicación de si este hidrato es solamente de la fase ferrito después de largos periodos o si es el único producto de hidratación de dicha fase.

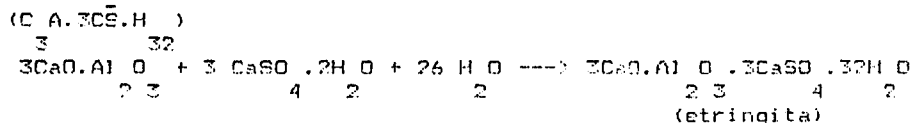
El silicato tricálcico presenta una velocidad de hidratación mayor que la del silicato dicálcico, originando menor calor de hidratación que los aluminatos.



La reacción de los silicatos también se lleva a cabo al inicio de la hidratación, pero ésta es más lenta; sin embargo después aumenta su velocidad debido a la hidratación del C S, formándose la gel de tobermorita. Puesto que la hidratación del C S es muy lenta, se ha encontrado que después de un largo tiempo (1 año), existe C S sin hidratar.

El retraso de la hidratación de los silicatos es posible que se deba a un producto coloidal de hidratos de la fase ferrita que cubre las partículas en el clinker (31).

Para controlar las reacciones de hidratación iniciales del clinker y prevenir el fraguado relámpago se usa el sulfato de calcio (yeso), al reaccionar éste con los aluminatos cálcicos, produce los aluminatos cálcicos hidratados insolubles: trisulfoaluminato cálcico hidratado, llamado etringita



y monosulfoaluminato cálcico hidratado  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (C A.CS.H ), los dos sulfatos se presentan en forma hexagonal.

El monosulfoaluminato cálcico entra en solución sólida con el aluminato tetracálcico hidratado (C 4AH ) formando el  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (C A.CH.H ).

En las pastas de cemento, la velocidad de las reacciones de hidratación ayudan a comprender la naturaleza de las reacciones químicas, ya que se libera calor de hidratación.

El estudio de la hidratación se puede seguir por dos ciclos de velocidad que se observan en curvas de temperatura o calor de hidratación al transcurrir el tiempo (32). Figura 4

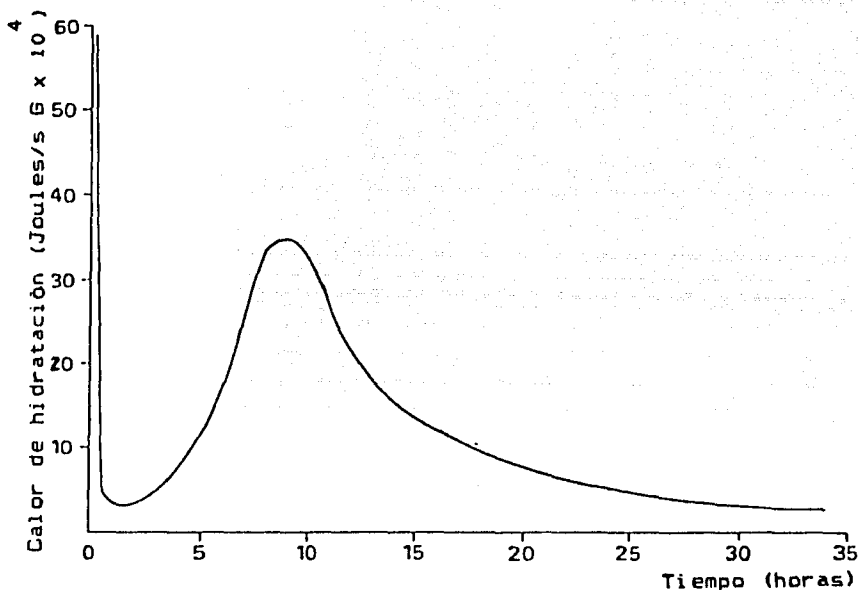


Figura 4. Evolución de calor en la hidratación de un cemento Portland.

El primer ciclo ocurre inmediatamente después de mezclar el cemento con agua liberando gran cantidad de calor durante los primeros 5 minutos, y es debido a la hidratación de la cal libre ( $\text{CaO}$ ), yeso, álcalis y la formación de etringita, llamándose periodo de preinducción. Después la liberación de calor disminuye

rápidamente presentando el periodo de inducción, ocasionado por un recubrimiento de etringita sobre las partículas y donde se tiene la pasta de cemento todavía plástica.

El segundo ciclo se observa de 1 - 3 horas según la composición del cemento, con un aumento en la velocidad de liberación de calor, dando origen al periodo de aceleración, por la formación continua de etringita y la hidratación de la alita, obteniendo un máximo de temperatura dentro de 6 - 12 horas.

El inicio del fraguado se observa aproximadamente cuando empieza a elevarse la temperatura en el segundo ciclo, ya que existen formaciones de gel de tobermorita que se van acomodando en forma tentacular hasta llegar al fin del fraguado cercano al máximo de la curva.

Las reacciones químicas en este ciclo, son las responsables del endurecimiento de la pasta de cemento.

La disminución posterior en la velocidad de liberación de calor, da lugar al periodo de desaceleración, esto se debe a que disminuye la superficie específica de las partículas debido a la formación de hidratos que cubren al cemento sin hidratar.

Durante el curso de la hidratación se libera calor, que es posible estudiarlo por medio de la técnica de análisis térmico diferencial (ATD).

Este calor de hidratación medido en pastas de cemento puede verse afectado por la cantidad de agua presente y también

por la relación agua-cemento de la pasta que influye sobre la velocidad de las reacciones de hidratación.

### 1.7 MECANISMO DE HIDRATACION

Según Sychev (33) el primer hidrato que se forma es el  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  (C S.H), generando los centros activos, lo que da lugar al periodo de inducción. La transferencia de  $Ca^{2+}$  a la fase líquida produce cambios en el interior de la primera capa de hidratos, siendo ahora más permeable y continuando las reacciones de hidratación, formando una fase cementante que origina el periodo de aceleración. Las propiedades adhesivas, cohesivas de los sistemas cementantes dependen de propiedades electrostáticas de los cationes y de su habilidad para formar enlaces covalentes.

Danilov (34) considera que el paso inicial en la hidratación es la transferencia de un protón o iones oxígeno hacia las fases anhidras, mientras que los iones  $Ca^{2+}$  se transfieren a la fase líquida, dando lugar a la formación de complejos que se adsorben en la superficie, iniciando el periodo de inducción. La reactividad del C S está caracterizada por el enlace  $Ca-O-Ca$  y cuando hay  $Al_2O_3$  substituida esta reactividad aumenta. El fin de este periodo es cuando el núcleo de hidratos formados interrumpe el equilibrio de adsorción. La cristalización de estos hidratos se determina por la formación de nuevos núcleos.

Vyrodov (35) considera que la hidratación del cemento es un

proceso topoquímico que se caracteriza por la formación de capas de hidratos inestables sobre la superficie anhidra. Esto se debe a que la cantidad de los hidratos formados es más grande que su disolución. El periodo de inducción se debe a la disminución de la interacción del agua con la superficie anhidra de las partículas y el periodo de aceleración a la recristalización de la capa de hidratos hacia nuevos hidratos, o a su distorsión.

Double (36) mediante la técnica de HVEM (microscopía electrónica de alto voltaje) propuso el mecanismo de la presión osmótica, que consiste en la formación de un hidrosilicato semipermeable, que forma una cubierta gelatinosa sobre los silicatos anhidros, iniciando el periodo de inducción. Los iones  $Ca^{2+}$  se difunden a través de la membrana, mientras que los silicatos no la atraviesan, aumentando la presión osmótica, llegando a romperse en puntos determinados, estos hidrosilicatos se combinan con iones  $Ca^{2+}$  y precipitan en forma de fibras tubulares; mientras que las partículas anhidras comienzan a hidratarse dando lugar al periodo de aceleración.

Estos mecanismos anteriores no incluyen la hidratación de los componentes menores, como los aluminatos y otros; mientras que Jennings y Pratt (37) consideran que éstos son los responsables de la diferencia en los mecanismos de hidratación como en la morfología de los hidratos formados, a partir de C S puro y cemento Portland.

## 1.8 ADITIVOS

### 1.8.1 HISTORIA

Desde la antigüedad se conoce el uso de aditivos, porque se pensaba que no sólo los agregados, cementantes y agua daban un buen concreto; se utilizaba la sangre de toro con calces o cementos naturales para dar mayor plasticidad, claras de huevo en la construcción de muros de cal y canto, sal común, alumbre y jabón en los primeros concretos de cemento artificial para dar mayor plasticidad e impermeabilidad, azúcar como un retardante del endurecimiento.

Conforme transcurre el tiempo, se vió incrementado el uso de muchos productos que el constructor preparaba y utilizaba como aditivos, hasta que en 1962 la ASTM y el "Bureau Reclamation" aprobaron normas e instructivos para el uso de estos aditivos en un cemento (38).

### 1.8.2 QUE ES UN ADITIVO

Un aditivo es una sustancia orgánica o inorgánica que al adicionarse en pequeñas cantidades al cemento modifica las propiedades y cualidades del concreto.

Existe una variedad de aditivos que se usan de acuerdo a las propiedades que se le quieran dar al concreto y se clasifican



según el efecto que produce: plastificantes, modificadores del tiempo de fraguado y endurecimiento, impermeabilizantes integrales, agentes de expansibilidad, materiales pulverizados, agentes de adherencia, anticorrosivos del concreto y del refuerzo metálico, colorantes, fungicidas, germicidas, insecticidas, etc.

### 1.8.3 IMPERMEABILIZANTES

Puesto que el objetivo de este trabajo es el estudio del efecto del estearato de sodio en la hidratación del ferrialuminato tetracálcico, clinker y cemento Portland tipo I, y este es un aditivo de tipo impermeabilizante integral, dedicamos un espacio a estos.

Los aditivos impermeabilizantes integrales del concreto, repelentes a la absorción capilar o hidrófugos, alteran la superficie del concreto tal que llega a ser repelente al agua o menos humedecible; son sustancias químicas que comprenden los grupos de estearatos ( $C_{17}H_{35}COO$ ), oleatos ( $C_{17}H_{33}COO$ ) y algunos derivados del petróleo.

Los impermeabilizantes forman una delgada capa hidrofóbica dentro de los poros y huecos, y sobre la superficie del concreto endurecido en uno de los siguientes caminos:

- 1) Reaccionan con los productos de hidratación del cemento.
- 2) Forman emulsiones.
- 3) Se incorporan en una forma finamente dividida.

La adición de impermeabilizantes del tipo estearatos en pastas de cemento, no tiene efecto alguno sobre las características de fraguado en los productos de hidratación del cemento. Sin embargo, las sales de ácidos grasos insaturados tienen efecto sobre la reacción de la etringita y la del monosulfato, aunque no afectan la hidratación de los silicatos.

El cemento ya endurecido contiene una distribución de poros y tubos capilares que dependen de la relación agua-cemento. Una distribución de poros en la pasta de cemento endurecida indica que la mayoría están en el orden de 0.05 a 1 micra de diámetro, es a través de estos poros que el agua penetra por capilaridad o permeabilidad. Figura 7

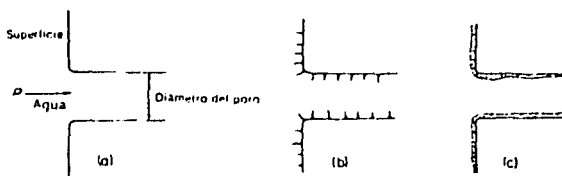


Figura 7. Las moléculas de las partículas de aditivo impermeabilizante recubren los capilares del cemento endurecido con una cubierta hidrofóbica.

La presencia de este tipo de aditivos cubre la superficie interna de los poros, formando una capa repelente al agua con un ángulo de contacto grande impidiendo el mojado (39). Figura 8

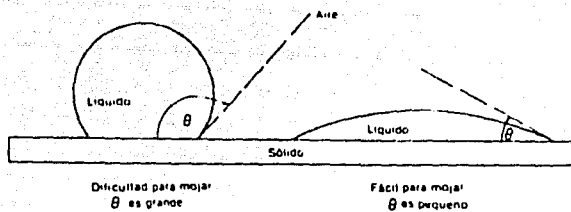


Figura 8. Ángulos de contacto grande y pequeño.

Los impermeabilizantes afectan las propiedades mecánicas del concreto endurecido, como la resistencia a la compresión, módulo de elasticidad, etc., más no las del concreto en estado plástico (40).

Este tipo de aditivos no sólo se emplea como impermeabilizante, para prolongar la duración de la estructura de refuerzo en la construcción, sino también como inclusor de aire medio, para inhibir el crecimiento de algas, incrementar la durabilidad del concreto al hielo-deshielo, etc.

Con estos materiales no se incrementa la resistencia al ataque por gases agresivos, pero en un medio acuoso sí se incrementa la resistencia al ataque de sulfatos y otras sales. La presencia de estearatos a altas concentraciones puede inhibir por completo la corrosión de las armaduras del concreto contra altos niveles de cloruros.

Por lo tanto estos aditivos evitan el deterioro de las estructuras de concreto e incrementan las cualidades estéticas

del mismo en términos de mantenimiento, dando mejor apariencia en un prolongado tiempo, sin afectar otras propiedades físicas (41).

Se mencionan algunas aplicaciones de los Impermeabilizantes (42) :

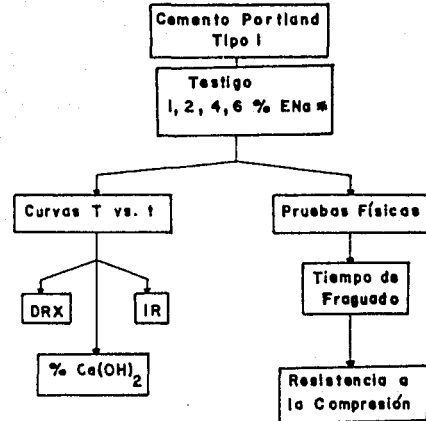
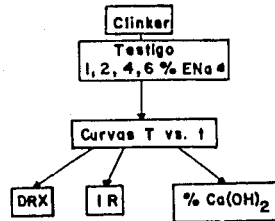
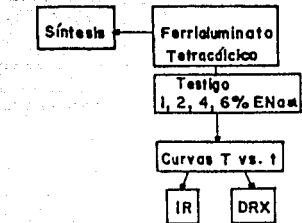
- 1) Recubrimiento de losas.
- 2) Aplanados exteriores (impermeabilidad de fachadas)
- 3) Agua de subsuelos (bodegas, sótanos) de galerías subterráneas, túneles, etc.
- 4) Morteros para uniones, cubrimientos con baldosas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### HIDRATACION DE FERRIALUMINATO TETRACALCICO, CLINKER Y CEMENTO PORTLAND TIPO I CON ESTEARATO DE SODIO

Con objeto de que el lector tenga una visión general sobre el desarrollo de la parte experimental, se presenta un esquema de las pruebas realizadas en la fase ferrialuminato tetracálcico, clinker y cemento Portland tipo I, (el cemento que más se utiliza en la construcción), siguiendo el curso de la hidratación de éstos con estearato de sodio, que es un aditivo de tipo impermeabilizante integral.

## PARTE EXPERIMENTAL

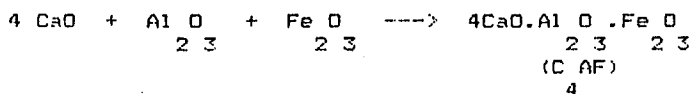


\* ENa - Estearato de Sodio  
C<sub>17</sub> H<sub>35</sub> COONa

### 2.1.1 SINTESIS

Esta fase se sintetizó en el laboratorio, siguiendo la estequiometría de la reacción (43) (44) (45) (46), con CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, R.A.), a una temperatura de 1250 °C durante varias horas, seguido de enfriamiento rápido, se determinó el porcentaje de CaO libre para verificar que la reacción se llevó a cabo en su totalidad y además no sobrepase los límites permitidos que ocasionan expansión.

Reacción:



### 2.1.2 CARACTERIZACION

El ferrialuminato tetracálcico se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), utilizando el método de polvos<sup>1</sup> y espectroscopía de infrarrojo (IR) por el método de pastilla de KBr.<sup>2</sup>

- 1 Se utilizó un difractómetro Phillips P.W. 1025, filtro de Ni y radiación monocromática k de Cu, condiciones  $4 \times 10^2$ , 2,0 20mA, 40kv.
- 2 Se hizo uso de un espectrómetro de IR Perkin-Elmer 599 B, para formar la pastilla se aplicó una presión de 350 kg<sup>2</sup>/cm.

Se determinó superficie específica Blaine (47), densidad por el método de Le Chatellier (48).

### 2.1.2 HIDRATACION

Se siguió el curso de la hidratación en pastas de ferri-aluminato tetracálcico, para un testigo y con estearato de sodio en concentraciones de 1, 2, 4, y 6 % en peso de fase, con una relación a/f (agua/fase) de 0.8 que permite obtener una pasta adecuada para una mejor manejabilidad.

Se obtuvieron curvas de temperatura vs. tiempo (durante 90 minutos), empleando una caja de poliestireno para que no hubiera pérdida de calor, manteniendo la muestra en su interior conectada a un sensor para medir la temperatura durante la hidratación.

Se emplearon las técnicas de DRX (49) e IR (50) para observar la formación de hidratos.

También se trabajó con pastas de ferri-aluminato tetracálcico en presencia de solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , puesto que se incluye en la reacción de hidratación, como se reporta en la literatura.



## 2.2 CLINKER

### 2.2.1 CARACTERIZACION

Se determinó la composición del clinker de cemento Portland tipo I por fluorescencia de rayos X<sup>3</sup>, superficie específica Blaine (51) y densidad por el método de Le Chatellier (52).

Se obtuvo el diagrama de difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos<sup>4</sup> y su espectro de infrarrojo (IR) por el método de pastilla de KBr<sup>5</sup>.

### 2.2.2 HIDRATACION

Se siguió el curso de la hidratación en pastas de clinker, para un testigo y con estearato de sodio en concentraciones de 1, 2, 4 y 6 % en peso de clinker, con una relación a/c (agua/clinker) de 0.7 que permite obtener una pasta adecuada para una mejor manejabilidad.

Se obtuvieron curvas de temperatura contra tiempo (durante 33 horas), empleando el aparato ya descrito en la hidratación del ferrialuminato tetracálcico.

3 Cementos Tolteca Atotonilco.

4 Ver nota 1.

5 Ver nota 2.

También se emplearon las técnicas de DRX (53) e IR (54) para observar la formación de hidratos.

Es necesario aclarar que estas pruebas también se realizaron para pastas de clinker, en presencia de solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , con objeto de retardar las reacciones iniciales de hidratación.

Con el fin de observar el comportamiento de este aditivo en la hidratación, se determinó el porcentaje de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liberado a diferentes tiempos, según la norma ASTM C 114-77 "Chemical analysis of Hydraulic Cement" (55) (56). Este método cubre la determinación de  $\text{CaO}$  libre en cemento y clinker, en una solución caliente de glicerol y alcohol, con la subsecuente titulación de la cal disuelta con una solución alcohólica de acetato de amonio.

## 2.3 CEMENTO

### 2.3.1 CARACTERIZACION

Se determinó la composición del cemento Portland tipo I por fluorescencia de rayos X<sup>6</sup>, superficie específica Blaine (57), densidad por el método Le Chatellier (58).

<sup>6</sup> Ver nota 3.

Se obtuvo el diagrama de difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos<sup>7</sup> y su espectro de infrarrojo (IR) por el método de pastilla de KBr.<sup>8</sup>

### 2.3.2 HIDRATACION

Para poder comparar su comportamiento con la fase Ferrialuminato Tetracálcico y clinker, también se siguió el curso de la hidratación (durante 24 horas) en pastas de cemento, para un testigo y con estearato de sodio en concentraciones de 1, 2, 4 y 6 % en peso de cemento, con una relación a/c (agua/cemento) de 0.4 que fué la adecuada para tener una pasta con una mejor maniabilidad.

Para ello se obtuvieron curvas de temperatura contra tiempo durante la hidratación, con el aparato ya descrito en la fase ferrialuminato tetracálcico.

Se emplearon las técnicas de DRX (52) e IR (60) (61) para observar la formación de hidratos. El estudio de la hidratación en pastas de cemento por medio de DRX debe ser paralelo al estudio por IR, ya que en el campo de la química del cemento esta última es una técnica prácticamente nueva, que no ha sido firmemente establecida, debido a que las bandas de vibración en

7 Ver nota 1.

8 Se utilizó un espectrómetro Nicolet FT5SX, y una presión de 10 toneladas.

el cemento y en sus fases son anchas e intensas, mostrando sobreposición en sus ámbitos de frecuencia.

Para observar el comportamiento del aditivo en la hidratación, se determinó el porcentaje de  $\text{Ca(OH)}_2$  liberado a diferentes tiempos según la norma ASTM C 114-77 (62) (63).

### 2.3.3 PRUEBAS FISICAS

Para complementar este estudio, se realizaron pruebas físicas como tiempo de fraguado y resistencia a la compresión, para así observar la influencia del aditivo en estas propiedades y saber si cumple con las normas de calidad establecidas.

#### Tiempo de Fraguado.

Se determinó el tiempo de fraguado en pastas de cemento, con las diferentes concentraciones de aditivo, utilizando la aguja de Vicat, siguiendo la norma ASTM C 191-74 "Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle" (64) (65). Este método indica las etapas de fraguado inicial y final en presencia de estearato de sodio causados por la hidratación selectiva de los componentes del cemento.

#### Resistencia a la Compresión.

Se realizó la prueba de resistencia a la compresión directa según la norma ASTM C 109-77 "Compressive Strength of Hydraulic

Cement Mortars" (66) (67), sobre cubos de pasta de cemento a diferentes tiempos, éstos se guardaron en una cámara de curado a una temperatura de 20 ° C, con una humedad relativa del 100 %. Esta determinación se realizó con el fin de observar como influye el estearato de sodio en la resistencia mecánica cuando se aplica una determinada presión sobre el cemento endurecido.

#### 2.4 ESTEARATO DE SODIO (ADITIVO)

El estearato de sodio se utilizó como aditivo, (Merck, R.A.) con punto de fusión 235-240 ° C.

Se obtuvo el espectro de IR por el método de pastilla de KBr .

9 Ver nota 2.

### 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la parte experimental en forma de tablas y figuras; cabe mencionar que con el conjunto de estos resultados podemos relacionar la influencia del estearato de sodio en las reacciones de hidratación del ferrialuminato tetracálcico, clínker y cemento Portland tipo I.

#### FERRIALUMINATO TETRACÁLCICO

El rendimiento en la síntesis del ferrialuminato tetracálcico fue 99.17 % .

#### Propiedades Físicas.

Color	Cafè oscuro
Temp. fusión	1280 °C
CaO libre	0.5 %
Densidad	3.75 g/cm <sup>2</sup>
Finura	4511.42 Blaine

## Temperaturas de Hidratación del Ferrialuminato Tetracálcico.

Tabla 1. Temperaturas de hidratación de pastas de C4AF (a/f = 0.8) con y sin estearato de sodio en presencia de Ca(OH)<sub>2</sub> (Ver figura 9).

2

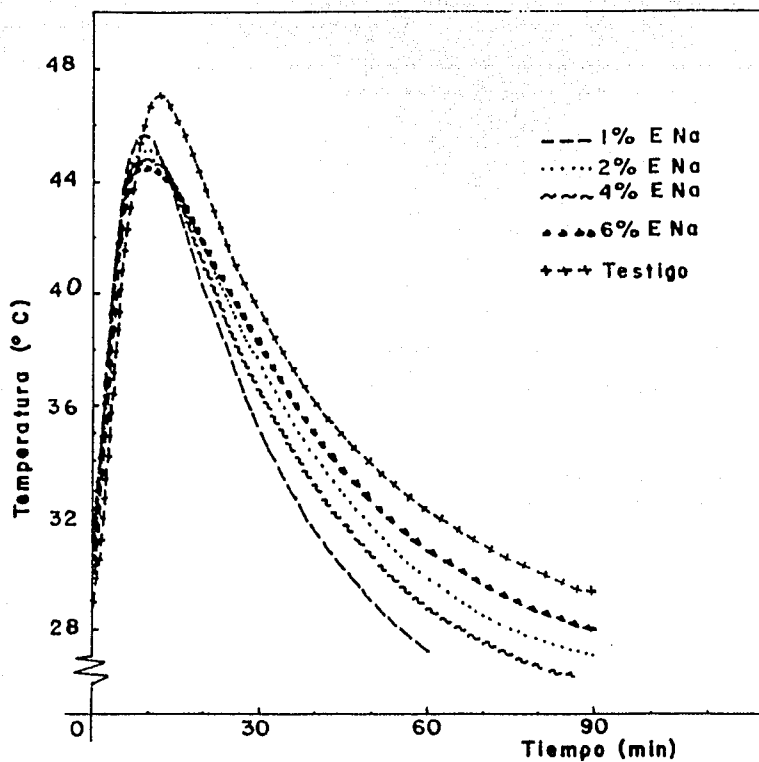
Tiempo (min.)	Temperaturas de Hidratación (°C)				
	Testigo	Estearato de Sodio			
		1 %	2 %	4 %	6 %
00	29.0	27.2	28.8	30.6	32.0
10	46.5	45.7	45.2	45.0	44.6
20	43.8	40.1	40.4	41.8	41.8
30	38.8	35.3	36.4	37.4	38.0
40	35.9	31.5	33.0	34.1	34.9
50	33.8	29.9	30.8	31.7	32.5
60	32.7	27.2	29.0	30.0	30.8
70	30.7	25.9	27.6	28.8	29.5
80	29.3	25.0	26.9	27.9	28.7
90	28.8	24.3	26.3	27.3	27.9

## DRX de Ferrialuminato Tetracálcico.

Tabla 2. Reflexiones hkl e intensidades relativas del C4AF anhidro, y pastas de C4AF (a/f = 0.8) testigo y con estearato de sodio (Ver figuras 10, 11, 12 y 13).

	$d$ (Å)	$I / I_0$
C4AF sin hidratar	2.64, 7.25, 1.81	100, 45, 45
C4AF hidratado:		
C3AH6	2.04, 2.30, 2.81	100, 100, 83

\* Datos tomados de las tarjetas ASTM.



**Fig. 9** Temperaturas de hidratación de pastas de ferrialuminato tetracálcico, testigo y con 1, 2, 4, y 6 % de estearato de sodio (E Na).



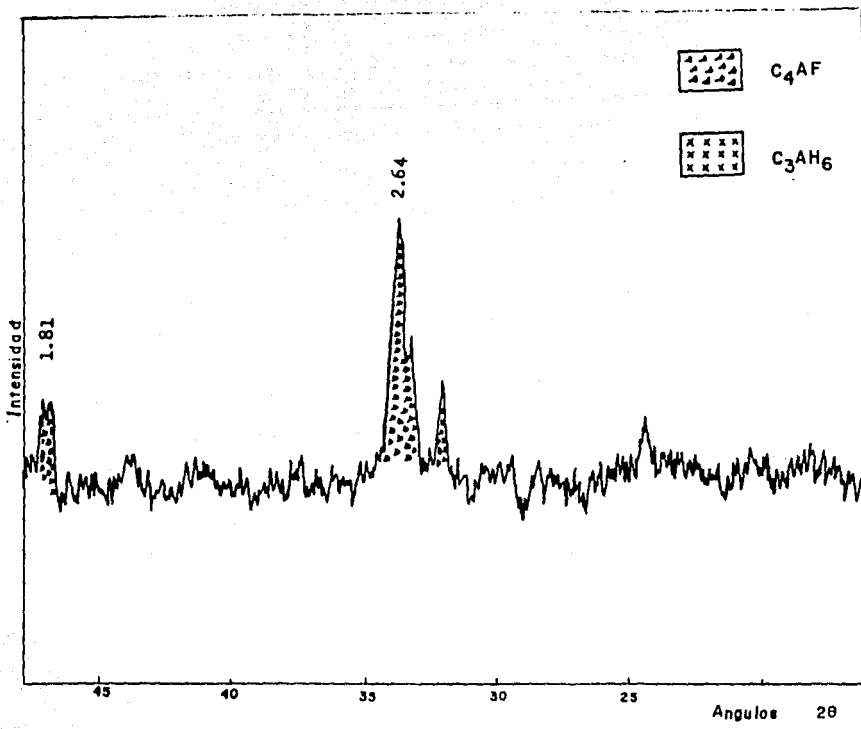


Fig. 10 Difracción de RX. Ferritaluminato Tetraclórico (C<sub>4</sub>AF) sin hidratar.

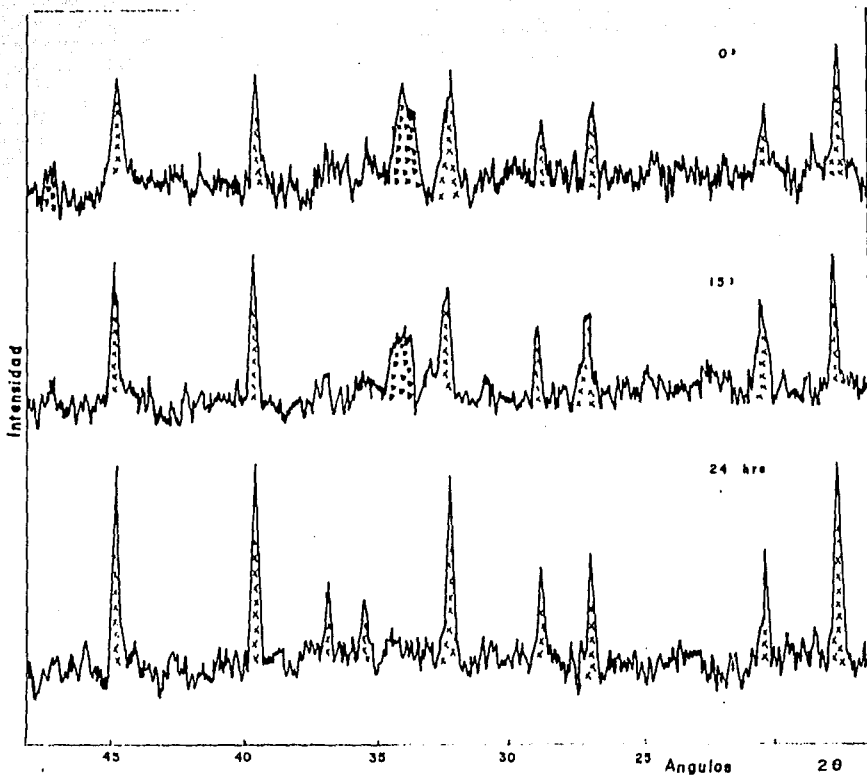


Fig. 11 Difracción de RX. Pastas de ferrialuminate tetraédrico en ausencia de Estearato de Sodio con  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 15', y 24 hrs.

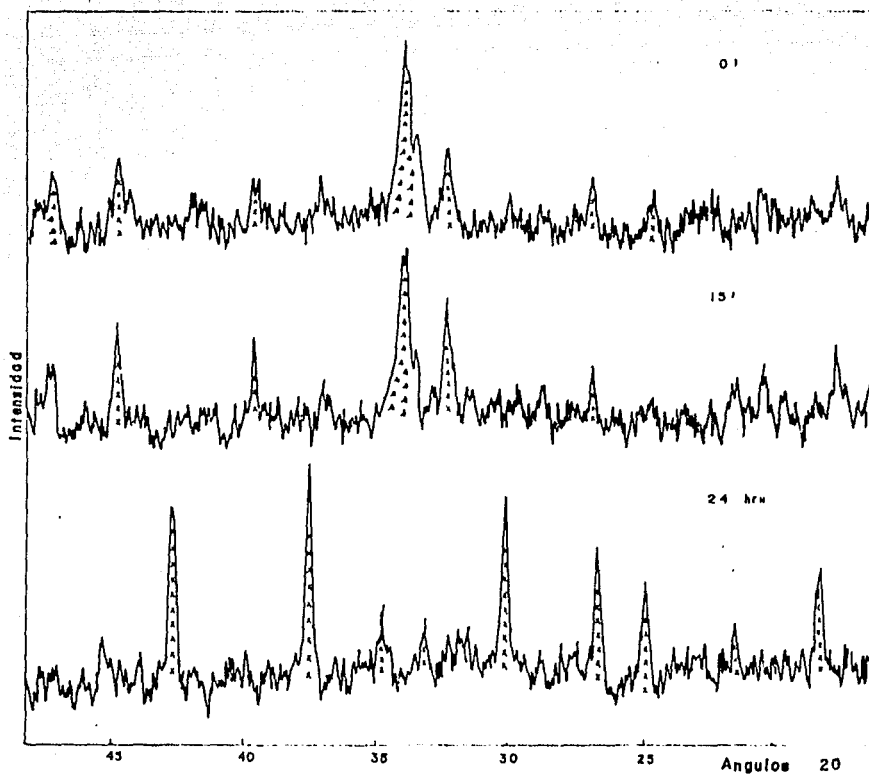


Fig. 12 Difracción de RX. Pastas de ferrialuminato tetracálcico con 1% de Estearato de Sodio con  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 15' y 24 hrs.

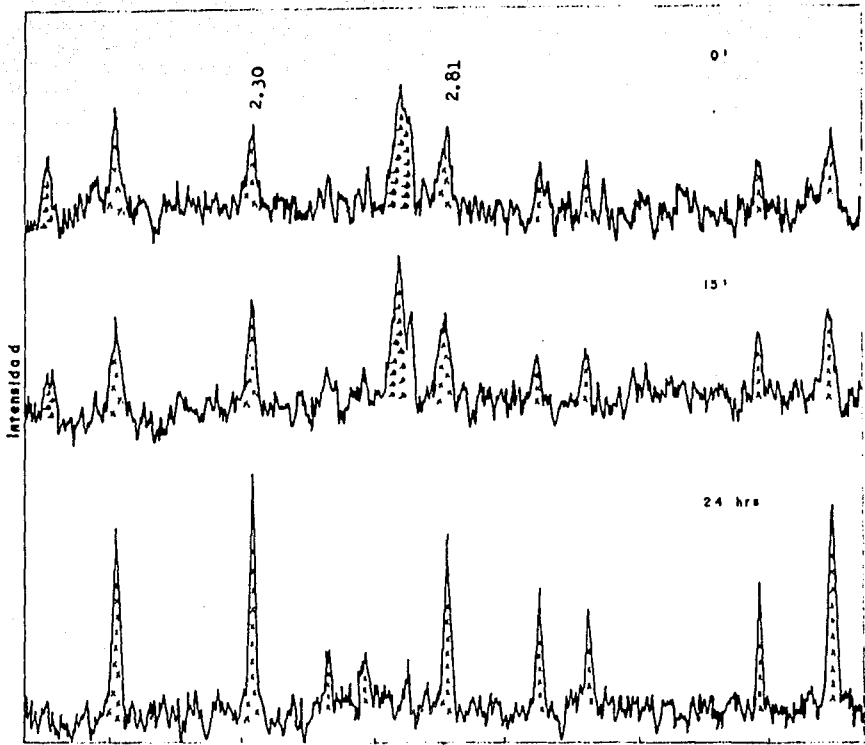


Fig. 13 Difracción de RX. Pastas de ferrialuminato tetrahídrico con 6% de Estearato de Sodio con  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 15', y 24 hrs.

## IR de Ferrialuminato Tetracálcico.

Tabla 3. Vibraciones características del C4AF anhidro, y pastas de C4AF (a/f = 0.8) testigo y con estearato de sodio (Ver figuras 14, 15, 16).

	Vibraciones	( $\text{cm}^{-1}$ )
C4AF sin hidratar	Ca-O	250-400, 1400
	Al-O	580-650, 1380, 1450
	Fe-O	340, 480, 580
C4AF hidratado	Ca-O	350-400, 1350-1500
	Al-O	500-550, 600
	Fe-O	350-400, 550-600
	-OH asociados	3400
	-OH libres	3680
Aditivo	C-H	1430, 1460, 2925, 2910
	C-O	1550

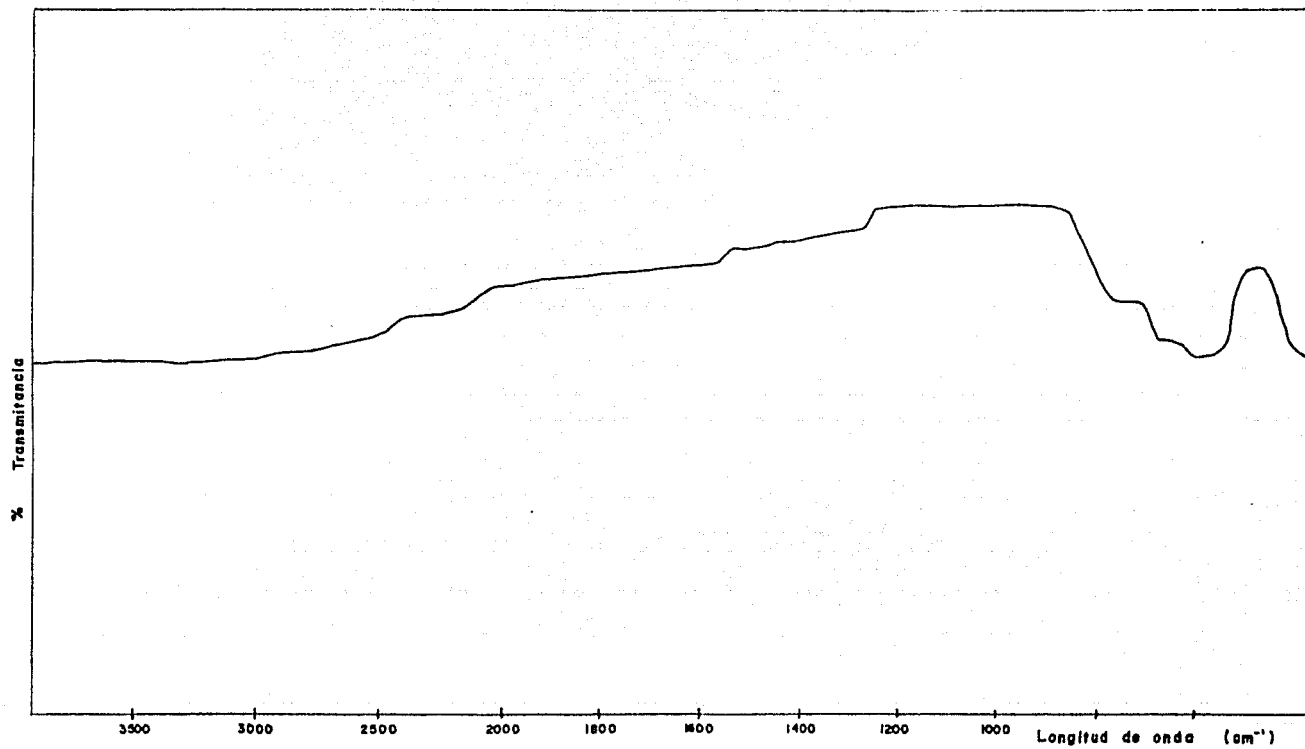


Fig. 14 Espectro de IR. Ferrialuminato Tetracálcico (C<sub>4</sub>AF) sin hidratar.

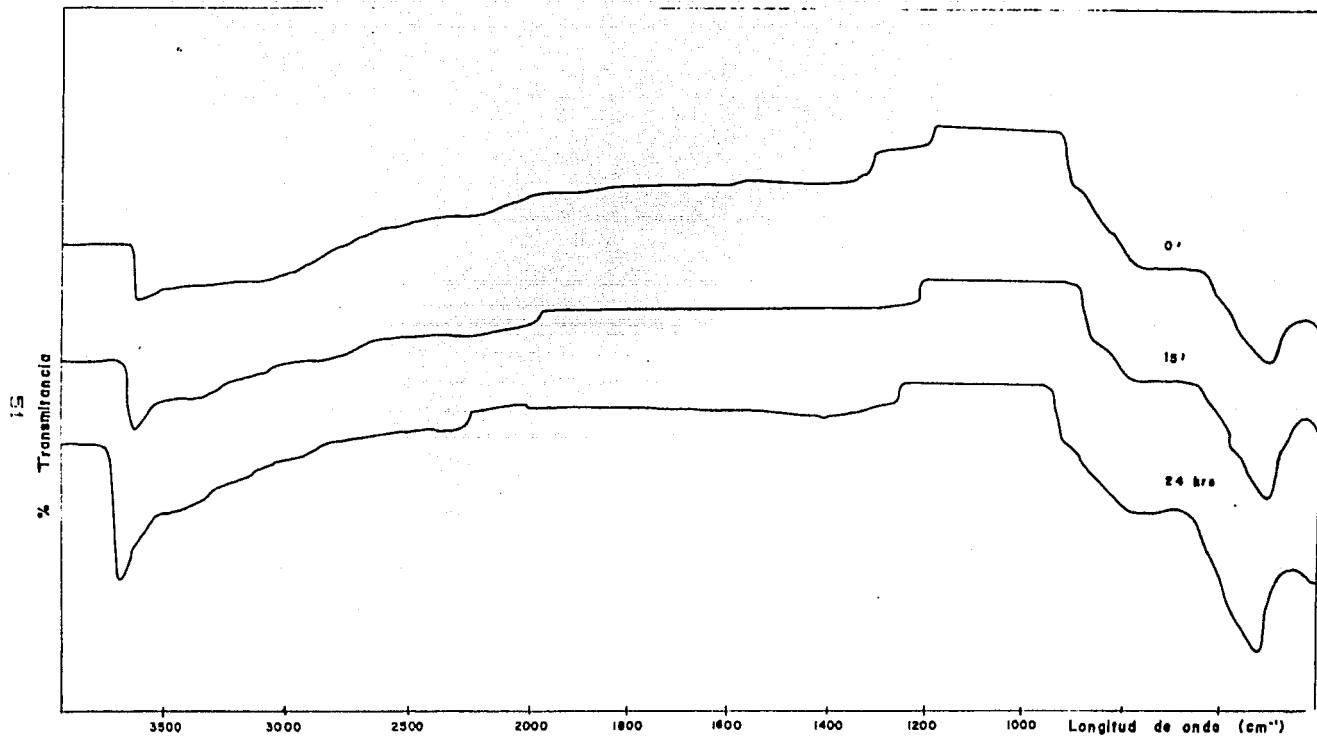


Fig. 15 Espectros de IR. Pastas de ferri-aluminato tetracálcico sin Estearato de Sodio en presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 15', 24 hrs.

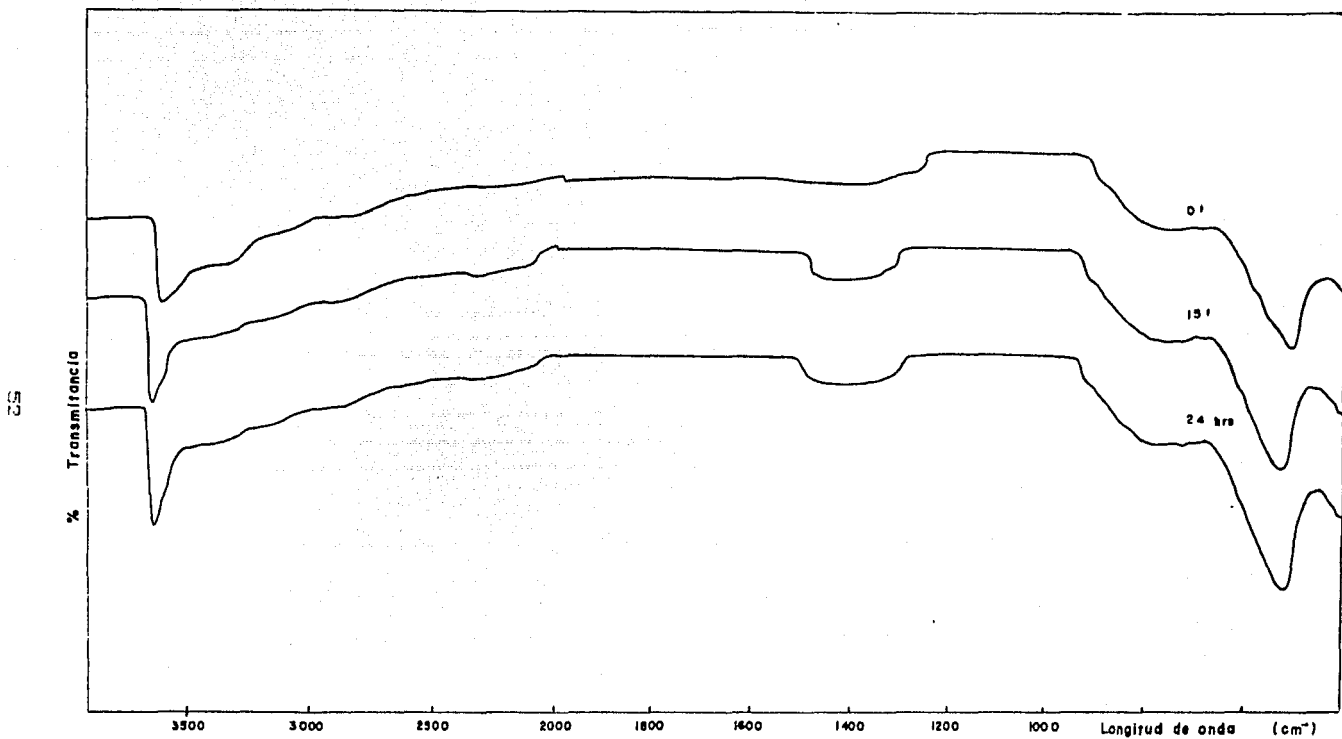


Fig. 16 Espectros de IR. Pastas de ferrialuminato tetracálcico con 1% de Estearato de Sodio en presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 15', 24 hrs.



## CLINKER

### Propiedades Físicas.

Densidad	3.529 g/cm <sup>2</sup>
Finura	4878.57 Blaine

### Composición.

C3S	71.84 %
C2S	07.07 %
C3A	07.64 %
C4AF	03.60 %

## Temperaturas de Hidratación del Clinker.

Tabla 4. Temperaturas de hidratación de pastas de clinker (a/c = 0.7) con 6 % de estearato de sodio, con / sin Ca(OH)<sub>2</sub> (Ver figura 17).

2

Tiempo (hrs.)	Temperaturas de Hidratación (°C)			
	Sin Ca(OH) <sub>2</sub>		Con Ca(OH) <sub>2</sub>	
	Testigo	Estearato de Sodio 6 %	Testigo	Estearato de Sodio 6 %
00	29.2	22.6	24.9	27.2
02	25.3	22.1	21.3	23.7
04	23.5	22.2	21.5	23.9
06	23.2	21.2	22.5	24.2
08	22.6	20.35	22.15	24.2
10	21.8	20.01	22.7	24.0
12	20.9	19.9	23.45	23.7
14	20.3	19.4	23.2	23.6
16	20.8	19.2	23.1	22.9
18	23.1	18.1	22.55	22.6
20	25.8	17.9	21.9	22.1
22	28.7	19.3	21.2	22.8
24	28.7	20.5	21.5	23.6
26	24.9	21.2	22.0	24.3
28	23.2	22.0	22.0	24.8
30	22.4	21.7	21.5	25.1
32	21.3	21.1	20.3	24.7

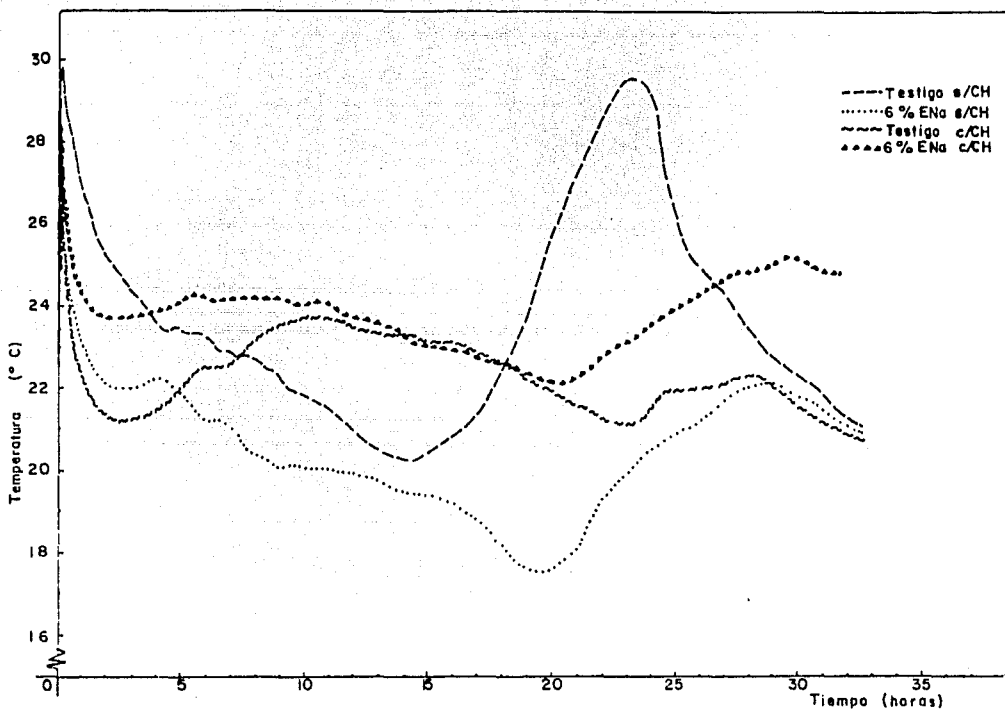


Fig. 17 Temperaturas de hidratación de pastas de clinker de cemento Portland tipo I, testigo y con 6% de estearato de sodio (ENa), con y sin hidróxido de calcio. (c/CH y e/CH).

DRX de Clinker.

Tabla 5. Reflexiones hkl e intensidades relativas de clinker anhidro, pastas de clinker ( $a/f = 0.7$ ) testigo y con estearato de sodio (Ver figuras 18, 19 y 20).

	$d$ (Å)	$I / I_0$
Clinker sin hidratar		
C2S	2.74, 2.74, 2.59	100, 90, 90
$\beta$ -C2S	2.78, 2.78, 2.75	100, 97, 83
C3A	2.70, 1.91, 1.56	100, 45, 45
C4AF	2.64, 7.35, 1.81	100, 45, 45
Clinker hidratado		
CH	2.63, 4.90, 1.93	100, 74, 42

† Datos tomados de las tarjetas ASTM.

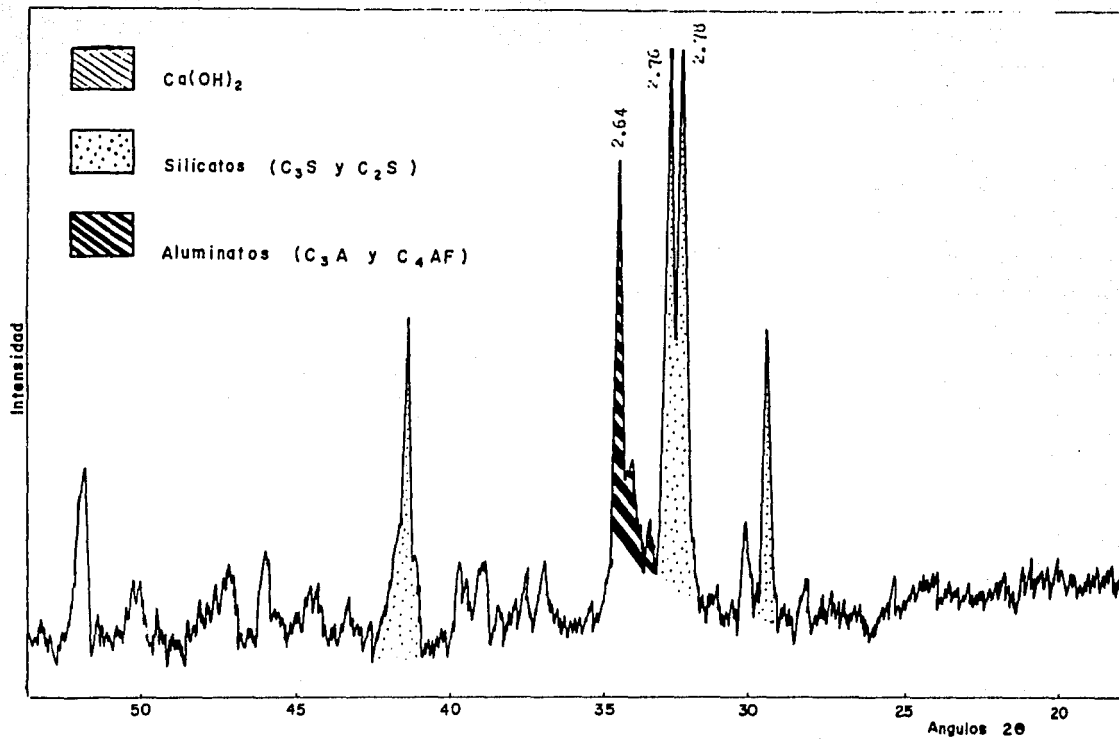


Fig. 18 Difracción de RX. Clinker de cemento Portland Tipo I sin hidratar.

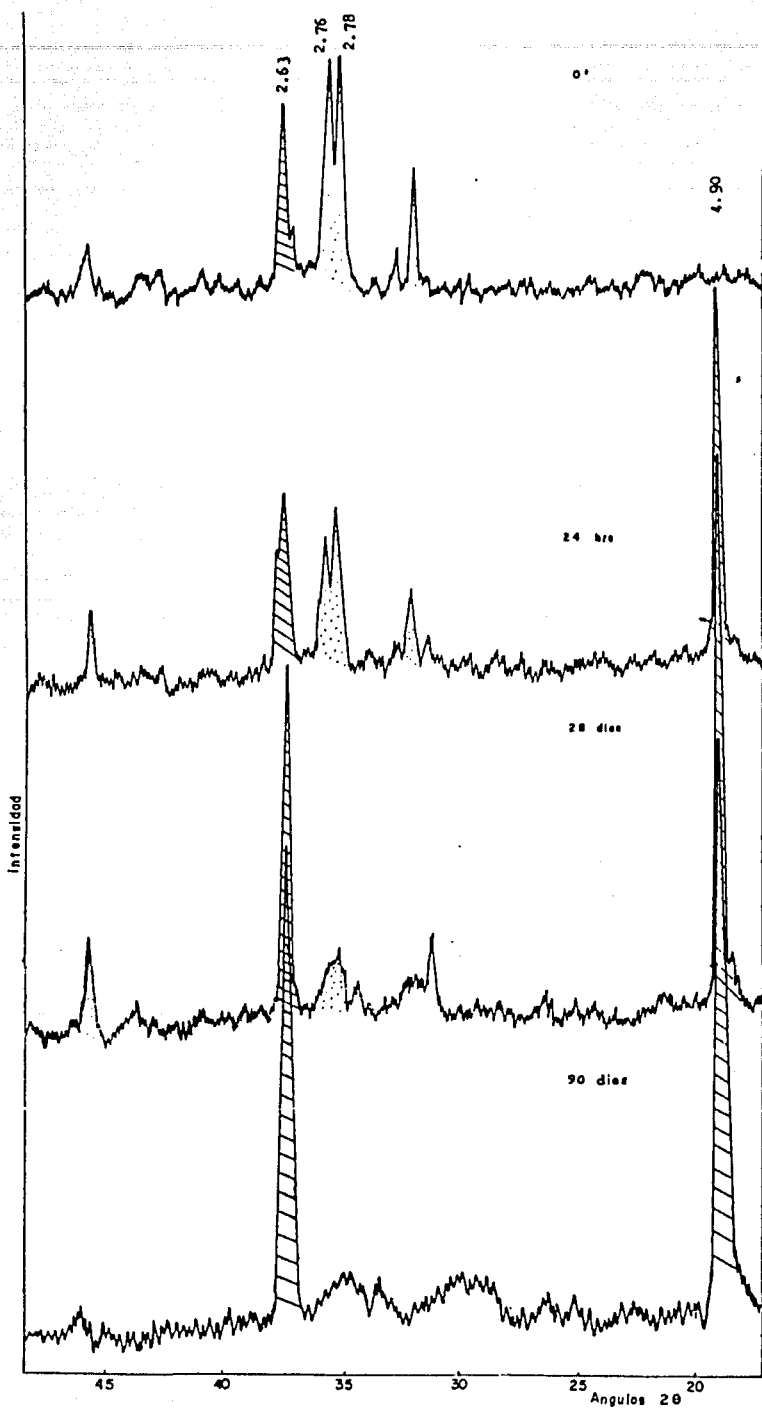


Fig. 19 Difracción de RX. Pastas de clinker de cemento Portland Tipo I en ausencia de Estearato de Sodio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

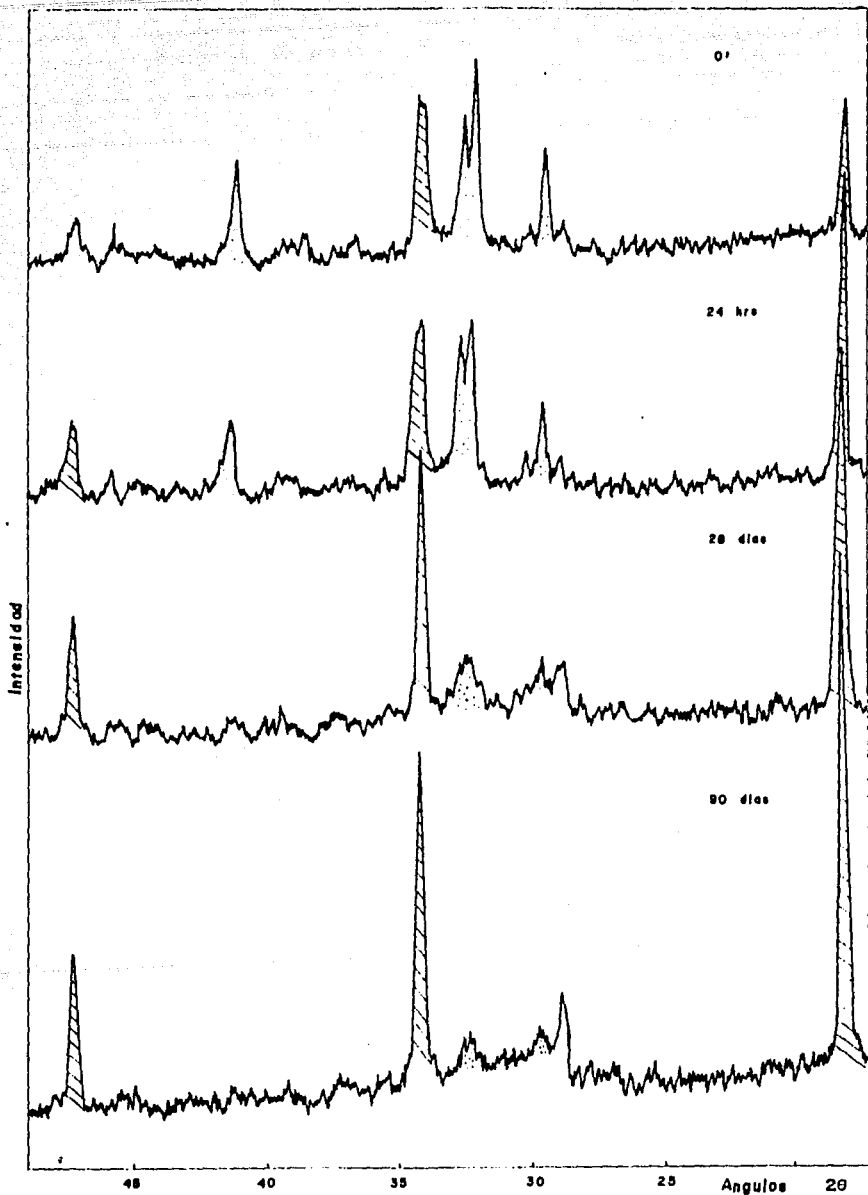


Fig. 20 Difraccion de RX. Pastas de clinker de cemento Portland Tipo I con 6 % de Estearato de Sodio, sin  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 24 hrs., 28 y 90 dias .

IR de Clinker.

Tabla 6. Vibraciones características de clinker anhidro, pastas de clinker (a/c = 0.7) testigo, con estearato de sodio (Ver figuras 21, 22 y 23).

	Vibraciones	( $\text{cm}^{-1}$ )
Clinker sin hidratar	Si-O	850-950, 525, 1700
	Ca-O	300-400
	Al-O	450
Clinker hidratado	Si-O	900-950
	Ca-O	250-350, 1400-1470
	Al-O	450
	-OH Asociados	3300-3410
	-OH Libres	3625
Aditivo	C-H	1430, 1460, 2825, 2910
	C-O	1550



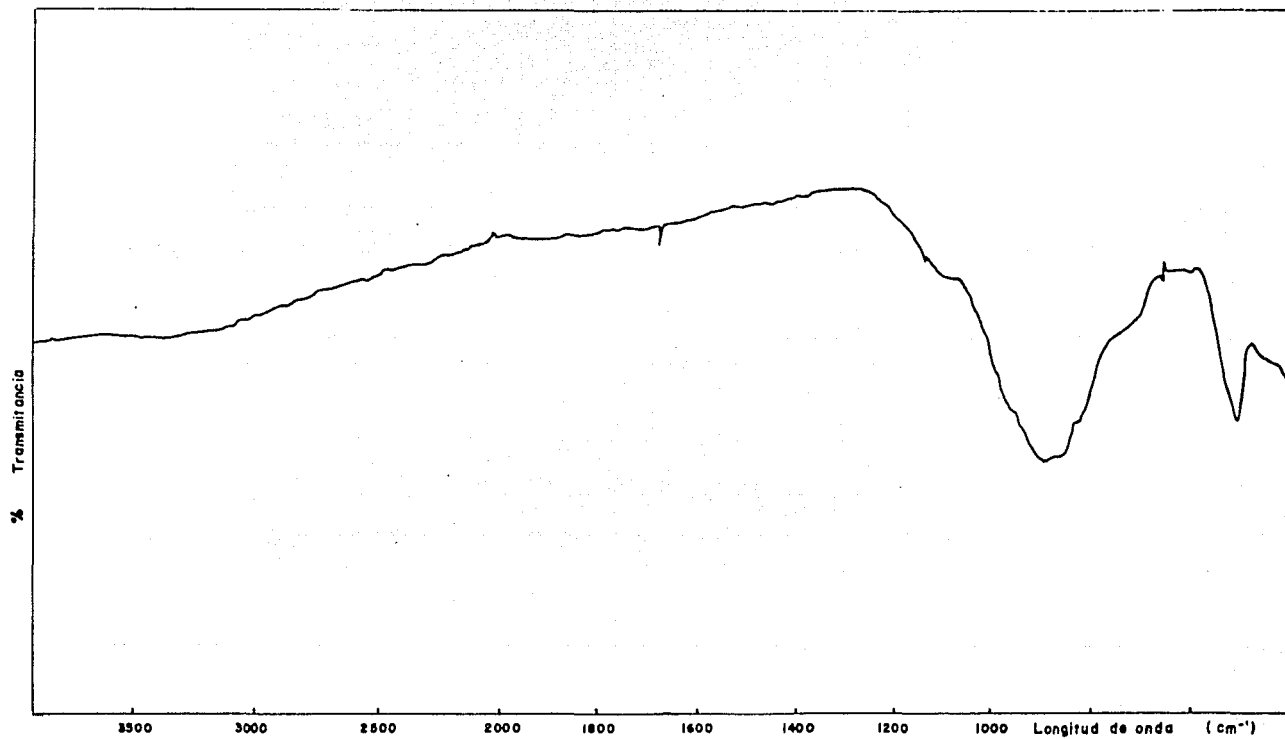


Fig. 21 Espectro de IR. Clinker de cemento Portland Tipo I sin hidratar.

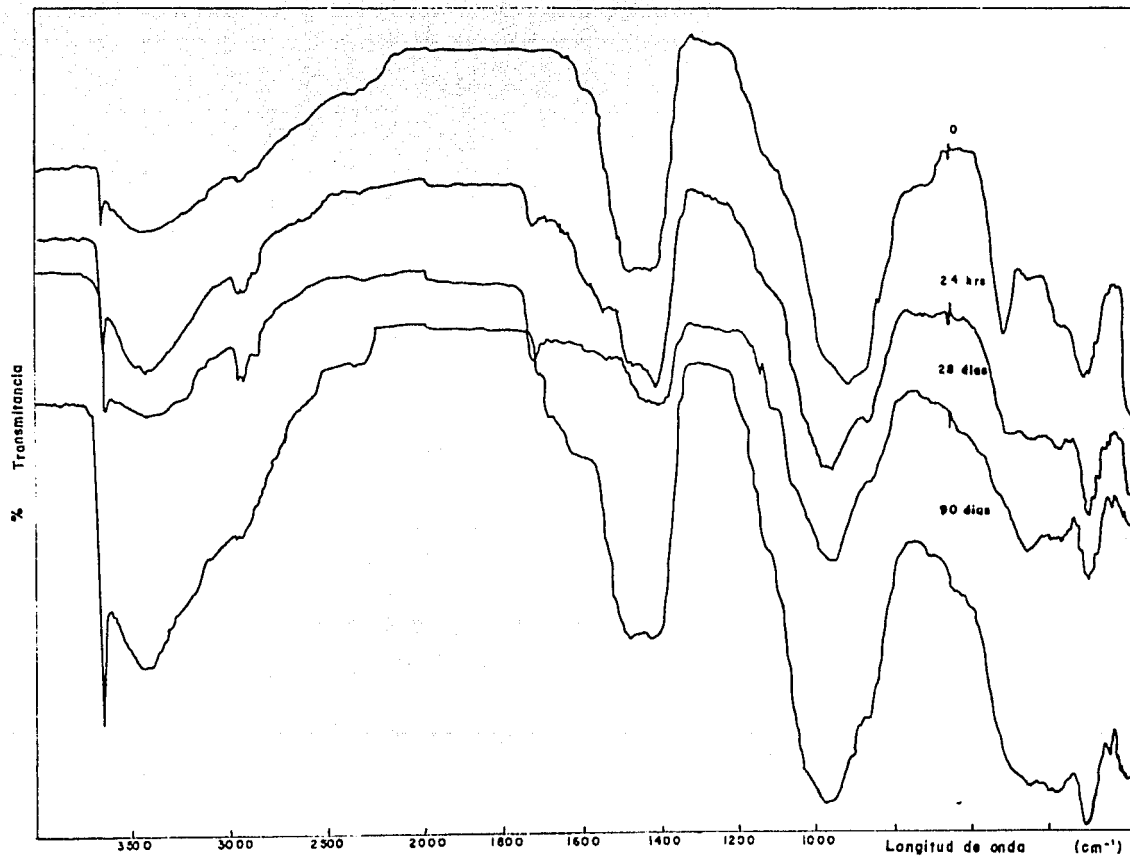


Fig. 22 Espectros de IR. Pastas de clinker de cemento Portland Tipo I sin Estearato de Sodio, en ausencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 24 hrs., 28 y 90 días.

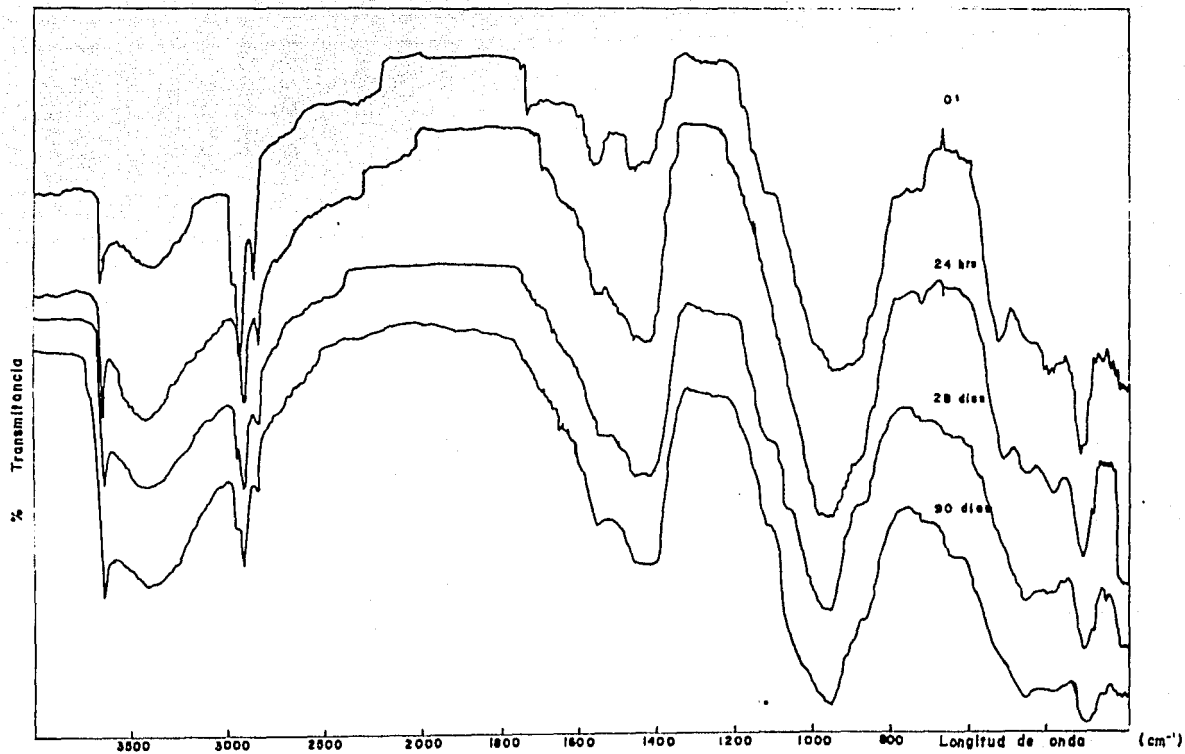


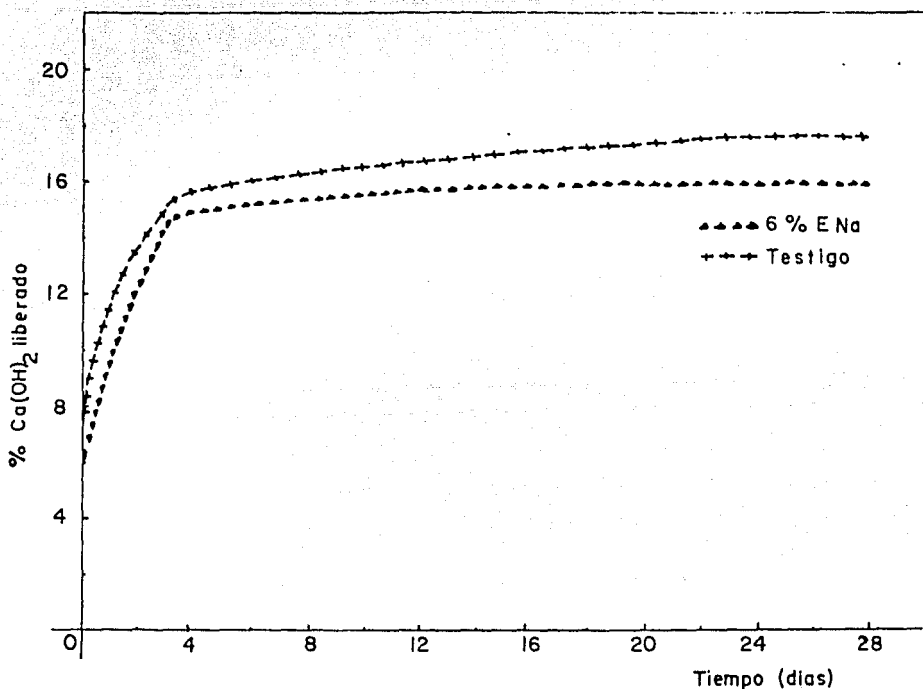
Fig. 23 Espectros de IR. Pastas de clinker de cemento Portland Tipo I con 6% de Estearato de Sodio, en ausencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 0', 24 hrs., 28 y 90 días.

Ca(OH) liberado.

2

Tabla 7. Porcentaje de Ca(OH)<sub>2</sub> liberado en la hidratación de pastas de clinker (a/c = 0.7) para el testigo, con 6 % de estearato de sodio (Ver figura 24).

Tiempo	% de Ca(OH) <sub>2</sub> liberado	
	Testigo	Estearato de Sodio 6 %
00 horas	07.50	06.07
01 "	09.46	06.56
06 "	05.60	06.39
12 "	09.30	08.75
24 "	10.65	08.53
72 "	15.37	14.76
28 días	17.57	15.95



**Fig. 24** Porcentaje de hidróxido de calcio liberado en la hidratación de pastas de clinker de cemento Portland tipo I, testigo y con 6% de estearato de sodio (E Na).

## CEMENTO

### Propiedades Físicas.

Densidad	3.158 (g/cm <sup>3</sup> )
Finura	3801.3 Blaine

### Composición.

C3S	59.80 %
C2S	12.15 %
C3A	08.96 %
C4AF	08.85 %

## Temperaturas de Hidratación de Cemento.

Tabla B. Temperaturas de hidratación de pastas de cemento (a/c = 0.4) con y sin estearato de sodio (Ver figura 25).

Tiempo (hrs.)	Temperaturas de Hidratación (°C)				
	Testigo	Estearato de Sodio			
		1 %	2 %	4 %	6 %
00	20.8	22.7	22.1	21.4	21.0
02	20.1	22.3	21.7	21.25	20.9
04	20.1	23.1	22.9	22.6	22.3
06	21.8	25.15	24.8	24.5	24.2
08	23.8	27.3	26.8	26.4	26.1
10	24.9	27.9	27.2	26.7	25.85
12	24.0	27.1	26.1	25.7	24.95
14	23.0	25.9	25.05	24.6	23.8
16	21.85	24.6	24.0	23.45	22.75
18	20.8	23.5	23.0	23.3	21.65
20	19.9	22.4	21.9	21.3	20.6
22	20.9	21.9	21.7	21.1	21.0
24	22.7	23.5	23.2	22.2	22.2

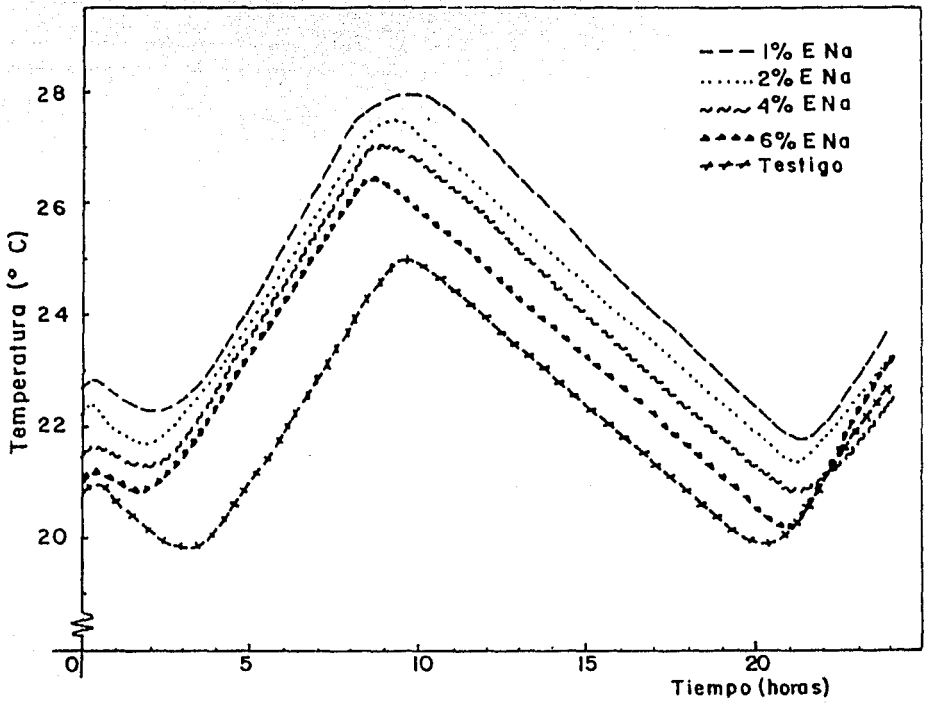


Fig. 25 Temperaturas de hidratación de pastas de cemento Portland tipo I, testigo y con 1, 2, 4 y 6 % de estearato de sodio (E Na).



## DRX de Cemento

Tabla 9. Reflexiones hkl e intensidades relativas de cemento anhidro, pastas de cemento (a/c = 0.4) testigo y con estearato de sodio (Ver figuras 26, 27, 28 y 29)

	$d$ d(A)	I / I <sub>0</sub>
Cemento anhidro		
C3S	2.76, 2.74, 2.59	100, 90, 90
$\beta$ -C2S	2.78, 2.79, 2.75	100, 97, 83
C3A	2.70, 1.91, 1.56	100, 45, 45
C4AF	2.64, 7.25, 1.81	100, 45, 45
CSH <sub>2</sub>	7.63, 4.28, 3.07	100, 100, 75
Cemento hidratado		
CH	2.63, 4.90, 1.93	100, 74, 42

\* Datos tomados de las tarjetas ASTM.

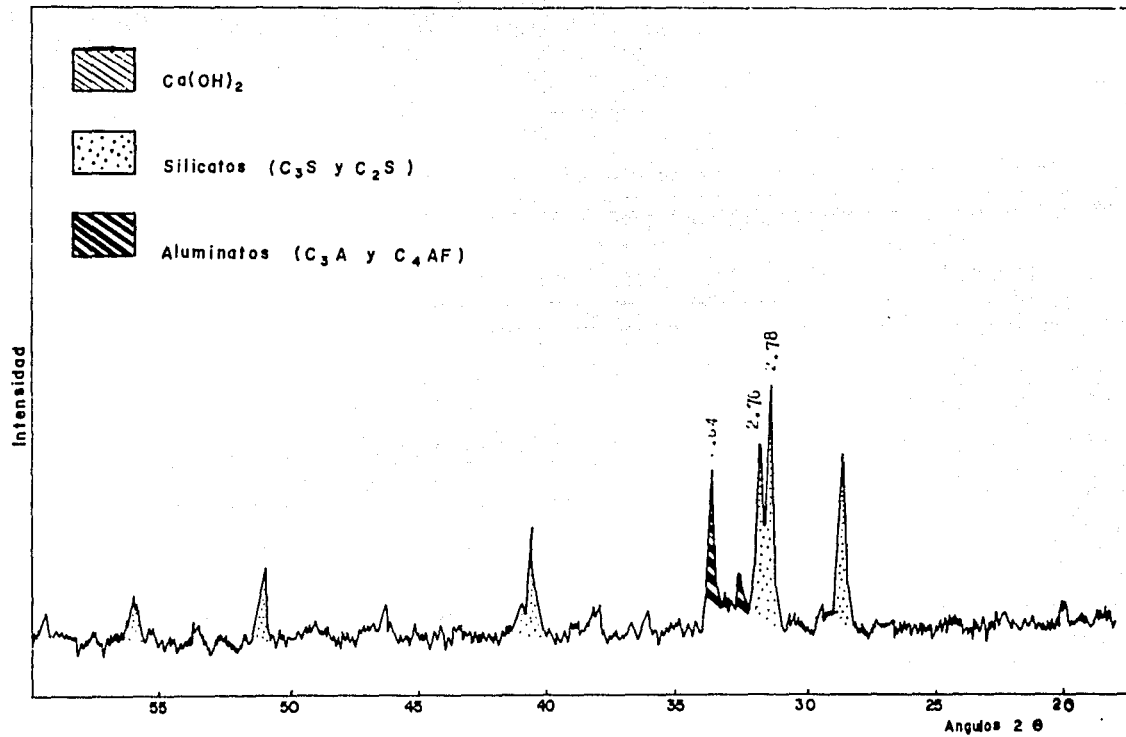


Fig. 26 Difracción de RX. Cemento Portland tipo I sin hidratar.

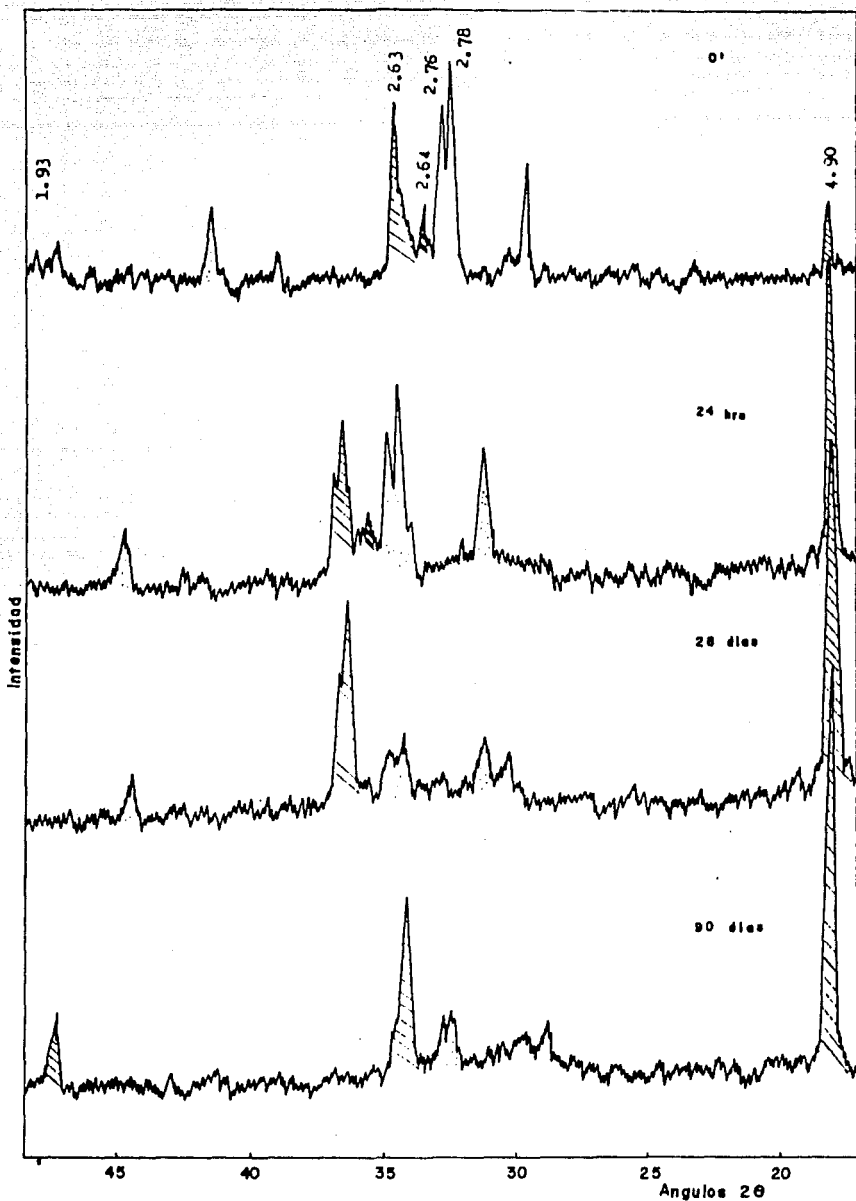


Fig. 27 Difracción de RX. Pastas de cemento Portland Tipo I en ausencia de Estetrato de Sodio a 0', 24 hrs., 28 y 90 días.

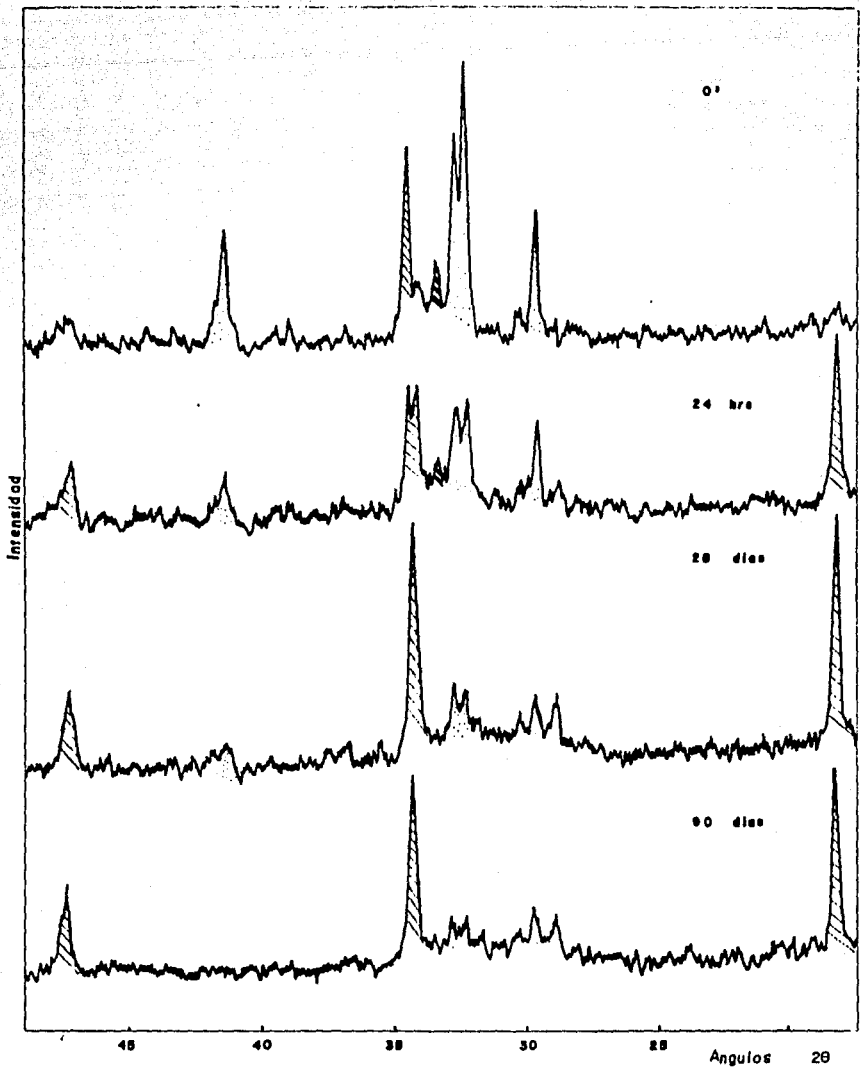


Fig. 2B Difracción de RX. Pastas de cemento Portland Tipo I con 1% de Estearato de Sodio a 0', 24 hrs., 28 y 90 días.

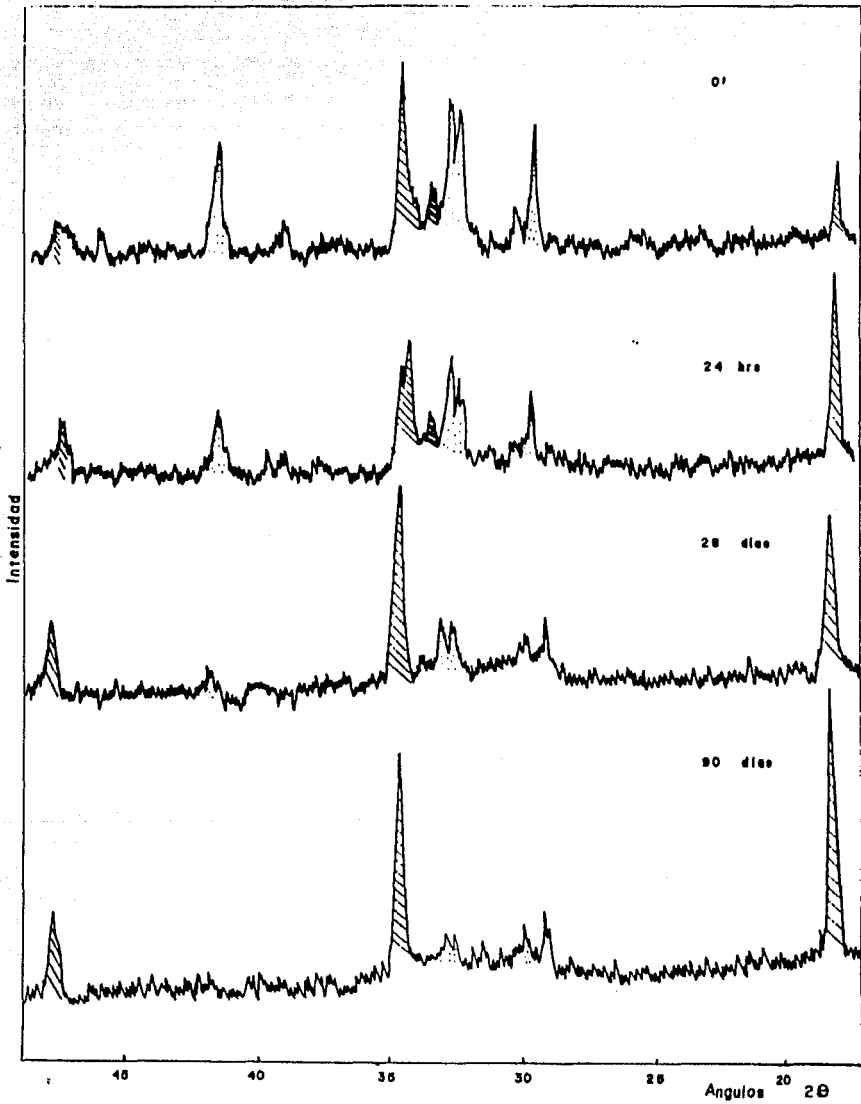


Fig. 29 Difracción de RX. Pastas de cemento Portland Tipo I con 6% de Estearato de Sodio a 0', 24hrs., 28 y 90 días.

## IR de Cemento.

Tabla 10. Vibraciones características de cemento anhidro, pastas de cemento (a/c = 0.4) testigo y con estearato de sodio (Ver figuras 30, 31, 32 y 33).

	Vibraciones	( $\text{cm}^{-1}$ )
Cemento anhidro	Si-O	525, 551, 880-950
	Ca-O	350, 400, 1400
	Al-O	380, 525, 600, 620
	S-O	1150, 1625
Cemento hidratado	Si-O	912-1130
	Ca-O	1424-1488
	Al-O	515, 600
	S-O	1150, 1617
	-OH asociados	3454
	-OH libres	3641
Aditivo	C-H	2847, 2911
	C-D	1540

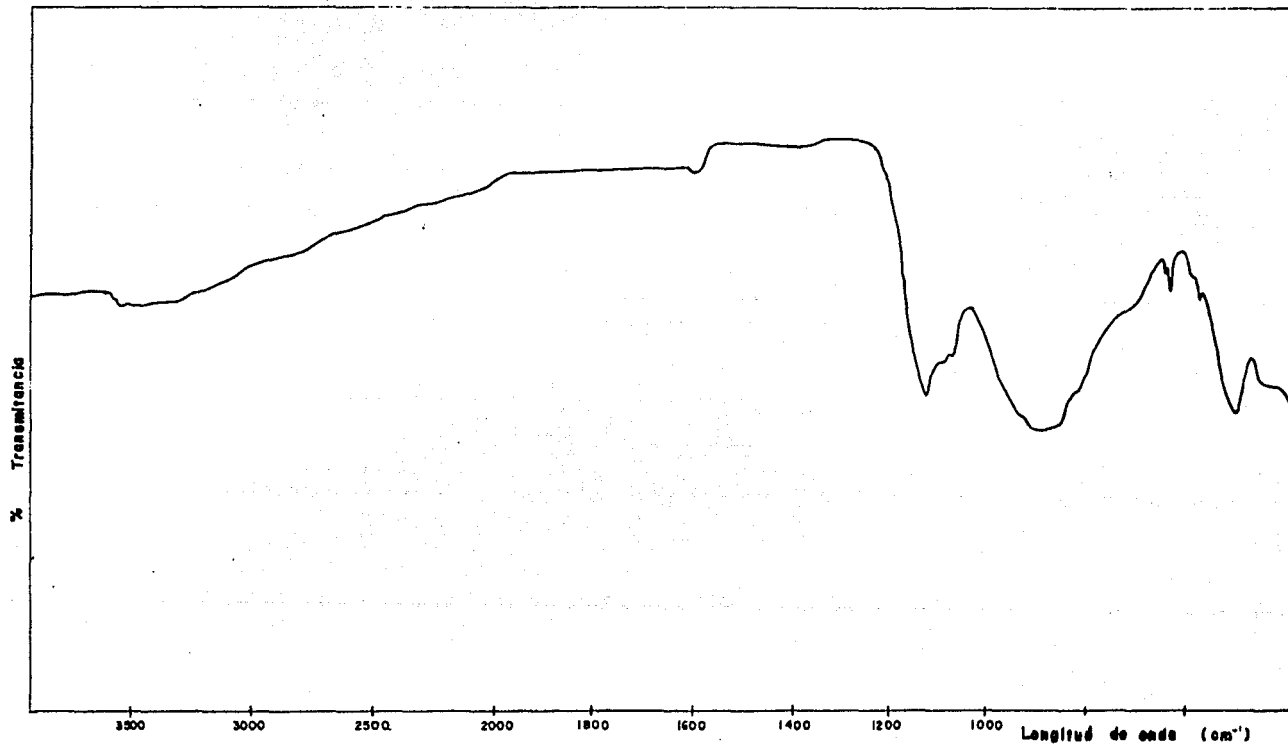


Fig. 30 Espectro de IR. Cemento Portland Tipo I sin hidratar.

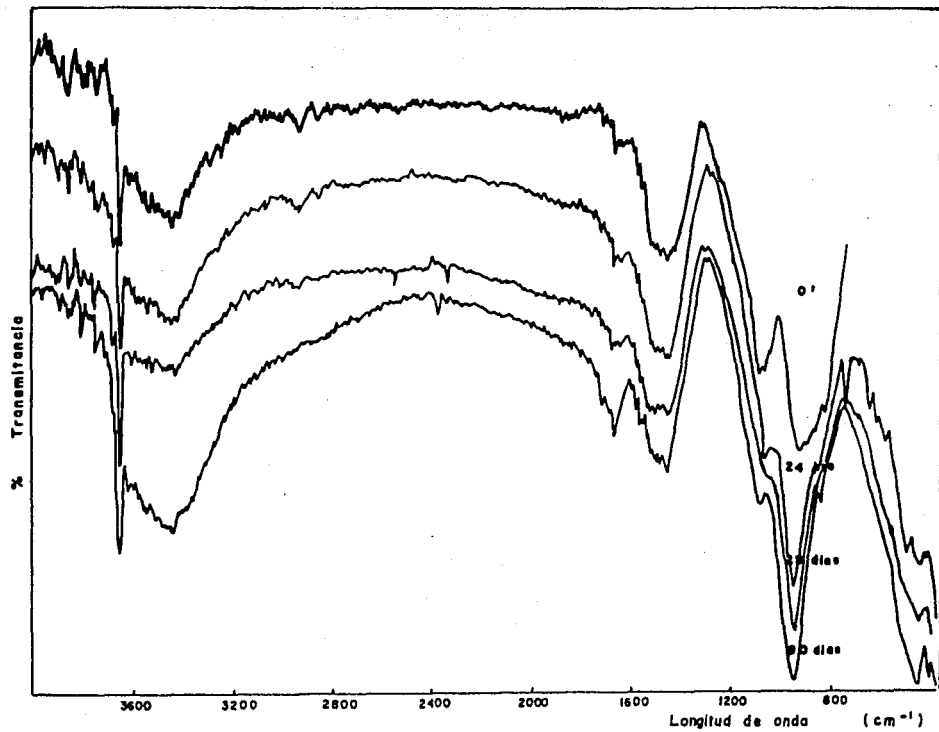


Fig. 31 Espectros de IR. Pastas de cemento Portland Tipo I en ausencia de Estearato de Sodio a 0<sup>o</sup>, 24 hrs, 28 y 90 días.



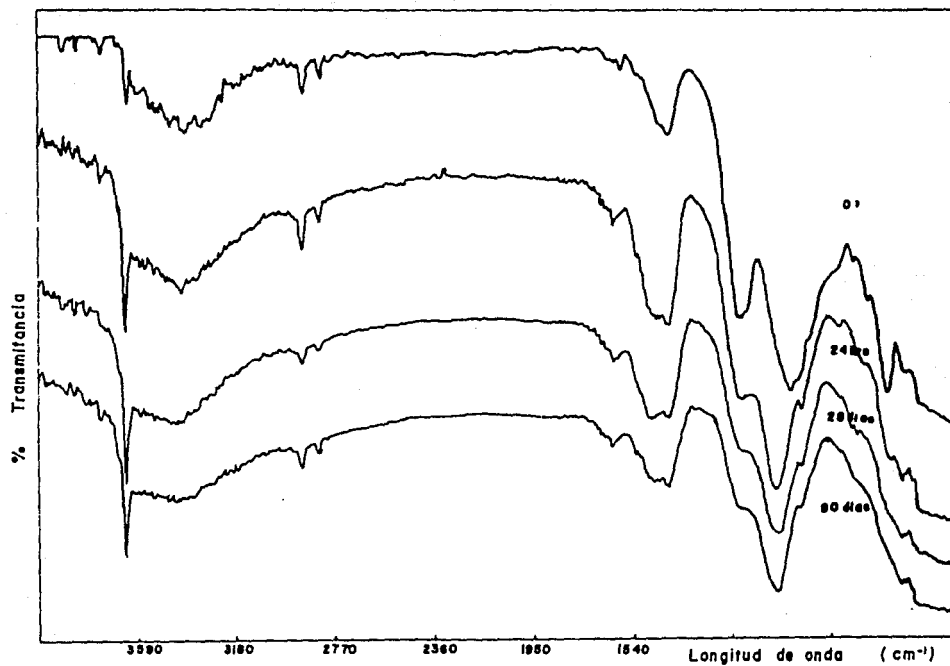


Fig. 32 Espectros de IR. Pastas de cemento Portland Tipo I con 1% de Estearato de Sodio a 0', 24 hrs., 28 y 90 días.

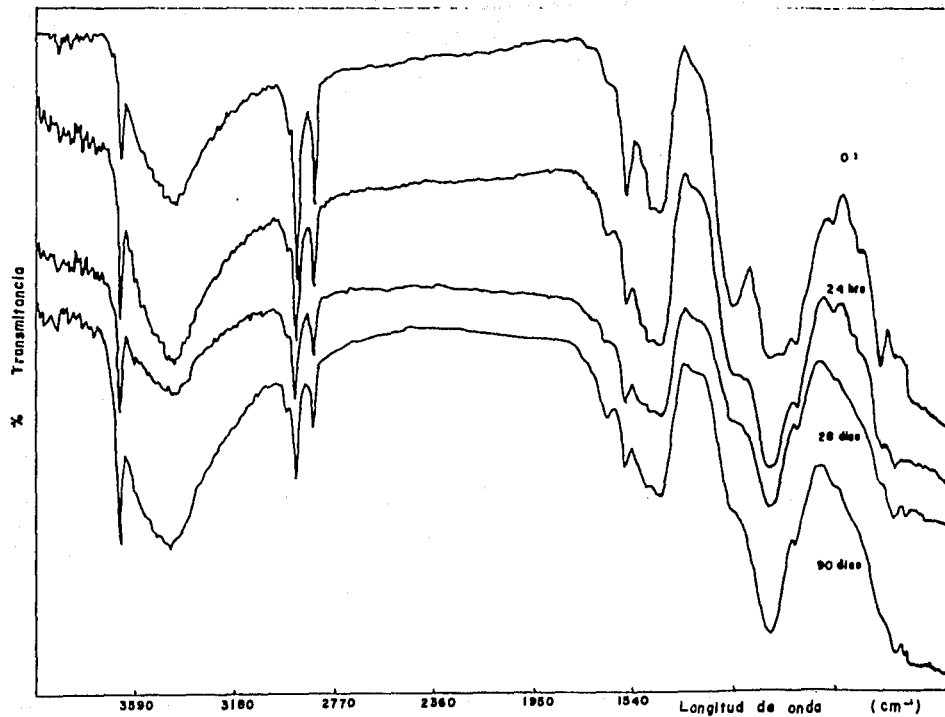


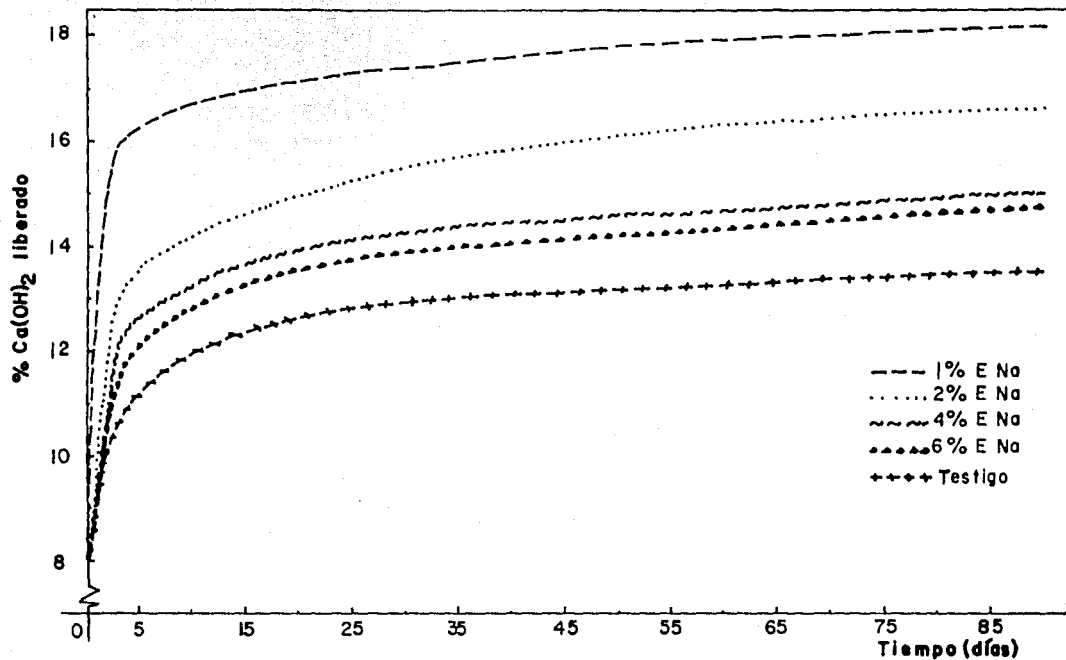
Fig. 33 Espectros de IR. Pastas de cemento Portland Tipo I con 6 % de Estearato de Sodio a 0, 24 hrs., 28 y 90 días.

**Ca(OH)<sub>2</sub> liberado.**

**Tabla 11. Porcentaje de Ca(OH)<sub>2</sub> liberado en la hidratación de pastas de cemento (a/c = 0.4) con y sin estearato de sodio (Ver figura 34).**

Tiempo (días)	% de Ca(OH) <sub>2</sub> liberado				
	Testigo	Estearato de Sodio			
		1 %	2 %	4 %	6 %
01	09.2	12.5	09.55	09.0	08.0
03	10.5	15.8	12.8	11.9	11.2
07	11.5	16.5	13.95	12.9	12.5
14	12.3	16.9	14.6	13.6	13.2
28	12.9	17.4	15.6	14.25	13.65
90	13.5	18.0	16.5	15.0	14.8

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



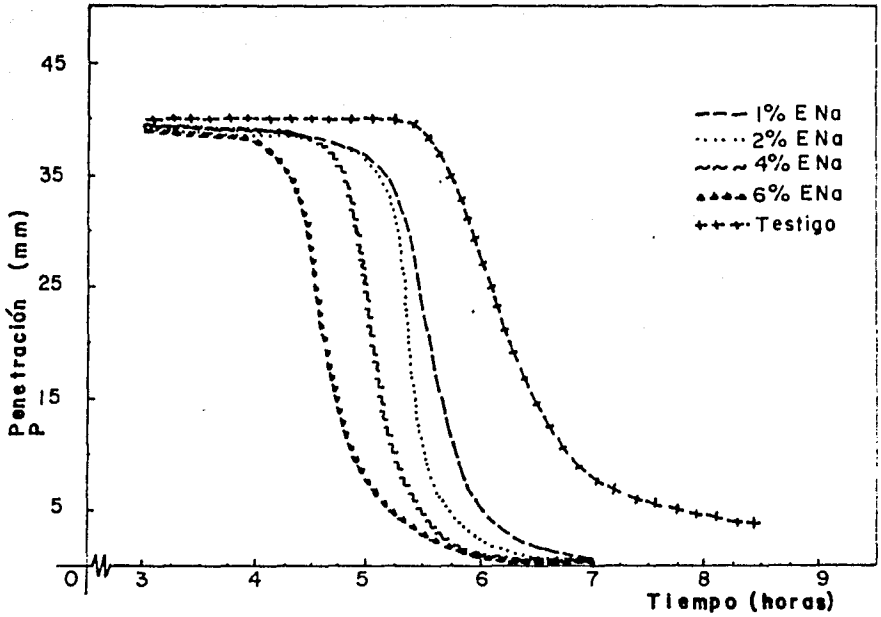
**Fig.34** Porcentaje de hidróxido de calcio liberado en la hidratación de pastas de cemento Portland tipo I, testigo y con 1, 2, 4 y 6 % de estearato de sodio (E Na).

## Pruebas físicas:

### Tiempo de fraguado.

Tabla 12. Tiempo de fraguado en pastas de cemento ( $a/c = 0.4$ ) con y sin estearato de sodio (Ver figura 35).

Tiempo (hrs.)	Penetración (mm)				
	Testigo	1 %	2 %	4 %	6 %
04:00	40.0	39.0	38.5	39.0	37.0
04:30	40.0	39.0	38.0	38.0	28.0
05:00	40.0	36.5	36.5	23.0	08.0
05:30	39.0	24.0	11.0	05.0	03.0
06:00	27.5	05.0	02.5	01.0	01.0
06:30	14.5	02.0	01.0	00.5	01.0
07:00	08.0	01.0	01.0	00.5	01.0
07:30	06.0	01.0	01.0	00.5	01.0
08:00	04.5	01.0	01.0	00.5	01.0



**Fig.35** Tiempo de fraguado de pastas de cemento Portland tipo I, testigo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de sodio (E Na).

## Resistencia a la compresión.

Tabla 13. Resistencia a la compresión de pastas de cemento (a/c = 0.4) con y sin estearato de sodio (Ver figura 36).

Tiempo (días)	Resistencia a la Compresión (Kg/cm <sup>2</sup> )				
	Testigo	Estearato de Sodio			
		1 %	2 %	4 %	6 %
01	50	50	50	60	60
03	220	260	250	220	160
07	440	360	320	270	190
14	550	480	420	380	255
28	660	640	565	505	320
90	715	675	610	515	360

## Estearato de Sodio.

También se presenta el espectro característico de IR del estearato de sodio (Ver figura 37).

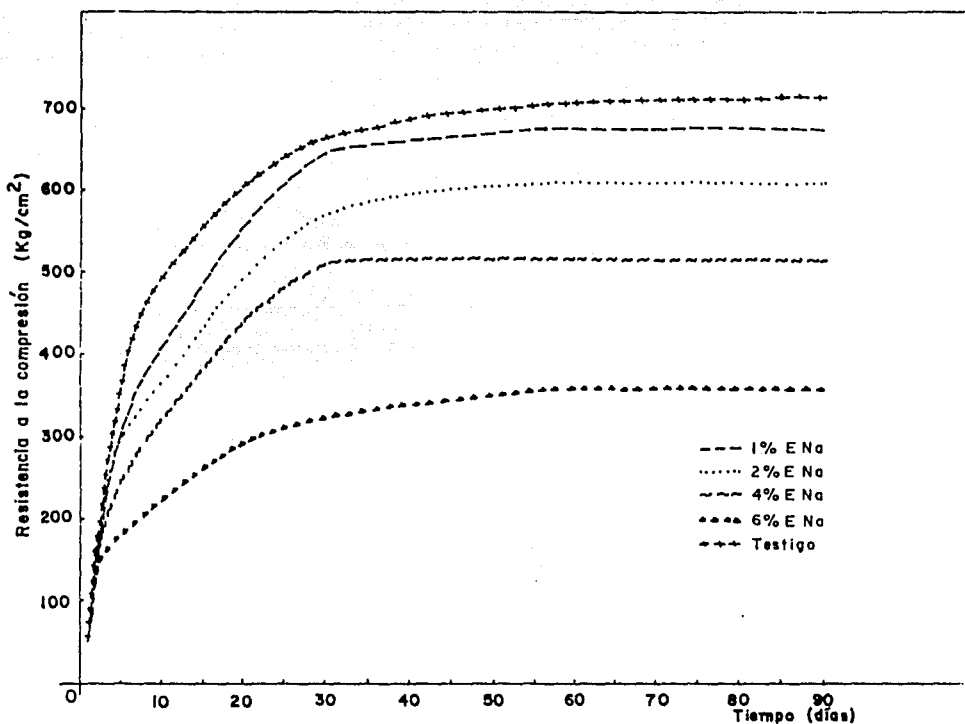


Fig.36 Resistencia a la compresión de pastas de cemento Portland tipo I, testigo y con 1, 2, 4 y 6 % de estearato de sodio (E Na).



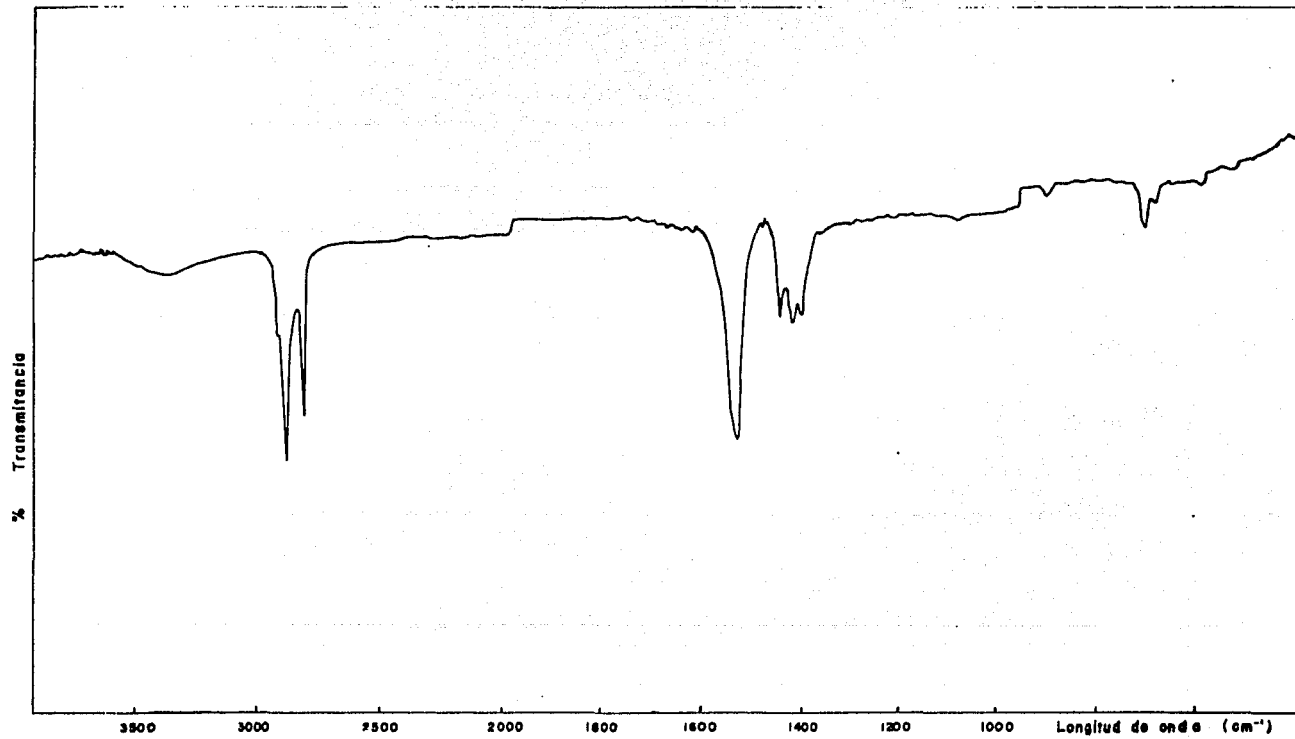


Fig. 37 Espectro de IR. Estearato de Sodio (aditivo).

## DISCUSION DE RESULTADOS

El ferrialuminato tetracálcico se sintetizó en crisoles de arcilla, ya que los de platino se atacan con el  $FeO$ .

23

En las pruebas realizadas se hicieron moliendas intermedias, con el fin de aumentar la superficie de partículas y favorecer la reacción, haciendo uso de DRX para seguir el curso de ésta y asegurar que se llevó a cabo en su totalidad, variando la temperatura y el tiempo.

Es interesante observar el diagrama de DRX y espectro de IR del ferrialuminato tetracálcico sin hidratar, antes de presentar la discusión de resultados correspondiente a su hidratación, figuras 10 y 14, tablas 2 y 3.

Como se observa en la figura 9, el estearato de sodio a las diferentes concentraciones acelera las reacciones de hidratación del ferrialuminato tetracálcico, sin embargo las temperaturas son menores que para el hostigo, debido a la presencia de equilibrios secundarios.

La gran velocidad de hidratación del ferrialuminato tetracálcico, se debe a que los aluminatos tienden a absorber rápidamente el agua. El posterior descenso en la temperatura ocurre al cubrirse las partículas por los hidratos formados.

Por medio de la técnica de DRX, figuras 11, 12 y 13, también

se deduce que el estearato de sodio a 1 % / 6 % de concentración actúa como acelerante en la reacción de hidratación del ferrialuminato tetracálcico, ya que la intensidad de las reflexiones hkl características del  $C_2AF_2$  sin hidratar 2.64, 2.25, 1.81 disminuyen y se desplazan mu, ligeramente hasta desaparecer, dando lugar a la formación de hidratos, lo cual se observa por las reflexiones hkl del principal hidrato  $3CaO.Al_2O_3.1.5H_2O (C_3AH_6)$  2.04, 2.30, 2.81, llegando casi a un mismo límite de reacción a las 24 horas para las cuatro concentraciones empleadas.

A partir de la técnica de IR, figuras 15 y 16 se observan desplazamientos de las vibraciones Ca-O, Al-O, Fe-O, favoreciéndose la formación del  $C_3AH_6$  en presencia de estearato de sodio, y probablemente  $Fe(OH)_3$  y  $Al(OH)_3$ , por la vibración característica de -OH asociados, libres, lo cual significa que este aditivo si actúa como acelerante de las reacciones de hidratación de esta fase. Las bandas de vibración del  $4CaO.Al_2O_3.1.9H_2O (C_4AH_19)$  y  $4CaO.Al_2O_3.2.4H_2O (C_4AH_13)$  no es posible observarlas, por ser hidratos metaestables, que se transforman rápidamente en  $C_3AH_6$ .

Las reacciones de hidratación de esta fase se retardan en presencia de solución saturada de  $Ca(OH)_2$ , ya que disminuye la intensidad de las reflexiones hkl características así como las bandas de vibración de los hidratos formados.

A continuación se mencionan las observaciones obtenidas en el clinker:

Antes de presentar la discusión referente a la hidratación del clinker, es necesario observar su diagrama de DRX y espectro de IR sin hidratar, tabla 5 y 6, figuras 18 , 21.

En la figura 17 aparece un incremento de temperatura a los primeros segundos, esto se debe a que en el clinker hay ausencia de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dando lugar a la rápida hidratación de Alcalis, cal libre, aluminatos y formaciones de ferrito coloidal e hidroaluminatos que recubren las partículas, como se menciona en la literatura (31), ocasionando después un descenso en la temperatura, y alrededor de las 20 horas aparece un máximo que corresponde a la hidratación de los silicatos.

Por DRX, figuras 19 y 20, se observa que las reacciones de hidratación de los aluminatos en el clinker se aceleran, puesto que no está presente el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el cual regula la velocidad de las reacciones iniciales de hidratación, acelerando aún más con estearato de sodio. La liberación de  $\text{Ca(OH)}_2$  es mayor al transcurrir el tiempo, lo cual se observa por el aumento en intensidad de sus reflexiones hkl características 2.67, 4.90, 1.93; sin embargo es menor en presencia de aditivo, por la posible reacción de éste y el  $\text{Ca(OH)}_2$ , como se nota también en la figura 24.

Por IR, figuras 22 y 27, se observa que las bandas de vibración Si-O, correspondientes a la gel de tobermorita, son de menor intensidad cuando hay estearato de sodio, debido a la formación de ferrito coloidal e hidroaluminatos que cubren las partículas, dando lugar a un retraso en la hidratación de los

silicatos en el clinker.

Puesto que las bandas de vibración de  $\text{-OH}$ , hidrosilicatos e hidroaluminatos, así como las del estearato de sodio, sólo se ven desplazadas ligeramente, se puede afirmar que este último actúa a nivel de superficie.

En presencia de solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , las reacciones de hidratación del clinker se retardan, esto significa que compete con el estearato de sodio, bloqueando el efecto acelerante de dicho aditivo.

A continuación se mencionan los resultados obtenidos en la hidratación del cemento, para hacer comparación con los de ferrialuminato tetracálcico y clinker.

Es interesante observar las reflexiones hkl del cemento antes de sufrir cualquier reacción, tabla 9, figura 24, así como las vibraciones características obtenidas en el IR tabla 10, figura 30.

Las reacciones de hidratación en el cemento, podemos dividir las en varias etapas, como lo cita la literatura (32): preinducción, inducción, aceleración y desaceleración.

En la figura 25, se observan las temperaturas en los diferentes periodos de hidratación.

Periodo de preinducción. Las temperaturas de las pastas de cemento con estearato de sodio son más altas que el testigo.

Este periodo se debe principalmente a la disolución de álcalis, cal libre, yeso y aparición de los primeros hidrosilicatos e hidroaluminatos de calcio, ocurriendo a mayor velocidad las reacciones de los aluminatos, como es la formación de etringita.

Periodo de inducción. Ocurre un abatimiento de temperatura (1-3 horas aproximadamente) debido a que los hidratos que se están formando como la etringita, cubren las partículas del cemento propiciando las condiciones para que ocurra el periodo de aceleración, es decir, que la concentración de especies iónicas en la fase líquida aumenta por la difusión de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , etc. a través de este recubrimiento.

El estearato de sodio actúa como acelerante de los aluminatos, observándose por los desplazamientos de las curvas de temperatura hacia tiempos menores, siendo mayor con una concentración de 5 % de aditivo.

Periodo de aceleración. Después del periodo de inducción hay otro aumento en la temperatura, por la reacción del  $\text{C}_3\text{S}$  de aluminatos que no reaccionaron en los periodos anteriores. Este incremento en la temperatura se puede explicar de acuerdo a lo reportado en la literatura (68), la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , etc. es muy alta en la fase líquida, con un aumento del pH, propiciando la formación de gel de tobermorita, núcleos de cristalización de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dando lugar al inicio del fraguado en los primeros tiempos de este periodo, lo cual origina la pérdida

de plasticidad de la pasta de cemento.

Conforme transcurre el tiempo la gel de tobermorita en estado semicristalino va creciendo, hasta originar que los cristales se superpongan, dando lugar al fin del fraguado que se encuentra cerca del máximo de temperatura y por consiguiente al endurecimiento de la pasta de cemento.

El estearato de sodio también acelera las reacciones de hidratación de los silicatos, siendo mayor con una concentración de 6 % .

Periodo de desaceleración. La temperatura disminuye (después de 10 horas) porque las partículas se cubren de los hidratos, iniciando el periodo de estabilidad cerca de las 20 horas, ocurriendo después un aumento en temperatura debido a reacciones secundarias y a que el  $\beta$ -C S se continúa hidratando.

Se esperaba que las temperaturas de hidratación fueran mayores al aumentar la concentración de estearato de sodio, puesto que existe un aceleramiento de dichas reacciones, sin embargo sucede lo contrario; esto se puede explicar ya que en los primeros tiempos reaccionan los aluminatos, siendo más favorecida con una concentración de 6 % de aditivo, por lo que la cantidad de aluminatos que no reaccionaron es menor, dando lugar a que las temperaturas disminuyan.

Por análisis de DRX, figuras 27, 28 y 29 las reflexiones hkl correspondientes a los silicatos sin hidratar, C S 2.76, 2.74, 2.59 y  $\beta$ -C S 2.76, 2.79, 2.75, disminuyen al transcurrir el

tiempo, dando lugar a la formación de gel de tobermorita que no es posible observarla por esta técnica por ser semicristalina.

Las reflexiones hkl de los aluminatos C A y C AF 2.64, 7.25, 1.81, así como sus hidratos (como la etringita) son poco intensas, debido a que se encuentran en baja proporción en el cemento.

La aparición de  $\text{Ca(OH)}_2$  cristalino se observa por el aumento en intensidad en sus reflexiones hkl características 2.67, 4.90, 1.97 a medida que transcurre el tiempo. Pero al aumentar la concentración de estearato de sodio se acelera la velocidad de las reacciones de hidratación del cemento y se esperaría una mayor liberación de  $\text{Ca(OH)}_2$  que en el testigo, sucediendo lo contrario, lo cual se debe a la posible reacción del  $\text{Ca(OH)}_2$  con el aditivo.

Por IR, figuras 31, 32 y 33, también se observa que las reacciones de hidratación se aceleran con estearato de sodio, como ya se mencionó, siendo mayor la influencia de este aditivo con una concentración de 6 %.

Puesto que las bandas de vibración de -OH, hidrosilicatos e hidroaluminatos del cemento, así como las del aditivo no cambian, sólo se desplazan ligeramente, se puede afirmar que éste último actúa a nivel de superficie.

En la figura 34, se muestra que al aumentar la concentración de estearato de sodio, la cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  liberado disminuye,



por la posible reacción con el aditivo para formar estearato de calcio insoluble, como lo menciona la literatura (69). Con una concentración de 1 % de aditivo y a los 90 días hay 13 % de Ca(OH) liberado, mientras que con 6 % es de 14.8 %.

2

En la prueba física realizada de tiempo de fraguado, el inicio del fraguado es cuando hay una penetración de la aguja de Vicat de 25 mm (inicio del periodo de aceleración), mientras que el fraguado final es cuando la penetración de la aguja se mantiene casi constante (fin del periodo de aceleración). Observándose en la figura 35 que el inicio del fraguado se acelera con las diferentes concentraciones de aditivo, existiendo mayor influencia con 6 %.

En la figura 36, se muestran las resistencias a la compresión de pastas de cemento del orden de 100 a 700 kg/cm<sup>2</sup>, éstas disminuyen a mayor concentración de aditivo, de 700 a 300 kg/cm<sup>2</sup> (de 60 días en adelante), debido a que el estearato de sodio es también aditivo incluso de aire medio (70), propiedad que tienen los tensoactivos, lo que significa que forma burbujas de aire que dan lugar a una pasta más fluida.

Esta disminución en la resistencia también se pueda atribuir al aumento en la concentración de iones Na<sup>+</sup>, provenientes del estearato de sodio, que aceleran las reacciones de hidratación.

El estudio químico del cemento es importante, porque sólo a través de ello se puede comprender su comportamiento en forma más científica; además en México se requiere mayor investigación, por ser un país que utiliza materias primas mexicanas en la producción de cementos para la construcción, siendo el Portland tipo I el que más se produce y existe en el mercado.

Puesto que la finalidad de este trabajo fue estudiar la influencia del estearato de sodio (que es un aditivo que se utiliza como impermeabilizante integral), en la hidratación del ferrialuminato tetracálcico, clinker y cemento Portland tipo I, los resultados y observaciones llevan a las siguientes conclusiones:

La síntesis de las fases puras, como la del ferrialuminato tetracálcico es de gran ayuda, porque permite estudiar su comportamiento en la hidratación en forma individual, y así poder compararlo cuando se consolidan en el clinker y cemento, para comprender mejor el mecanismo de reacción y predecir el modo de actuar en determinadas condiciones.

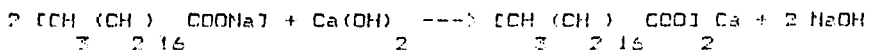
La presencia de aditivos como el estearato de sodio, afectan las reacciones de hidratación, actuando como acelerante en el ferrialuminato tetracálcico, lo que significa que si contribuye a las propiedades físico-químicas del cemento, afectando las

reacciones iniciales, lo cual contradice lo reportado en la literatura (39).

El comportamiento de este aditivo en el clinker es similar al del ferrialuminato tetracálcico, es decir, que actúa como acelerante de las reacciones de hidratación; pero como no está presente el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  estas reacciones de hidratación de los aluminatos se favorecen dando lugar a la rápida formación de hidroaluminatos y ferrito coloidal, que cubren las partículas y retardan la hidratación de los silicatos.

El estearato de sodio acelera las reacciones de hidratación del cemento, tanto de silicatos como de aluminatos, afectando sus propiedades en estado plástico, endurecido, como tiempo de fraguado y resistencia a la compresión.

La liberación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la hidratación del clinker y cemento disminuye al aumentar la concentración de estearato de sodio, debido a la reacción de intercambio iónico entre éste y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en vista de que por IR no se observó cambio en la estructura hidrocarbonada del aditivo:

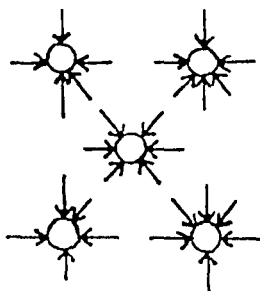


La formación del estearato de calcio es lo que da lugar al efecto impermeabilizante en un concreto endurecido porque forma una película insoluble que cubre los poros, disminuyendo la entrada de agentes químicos agresivos como los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc., que provocan el deterioro de la estructura.

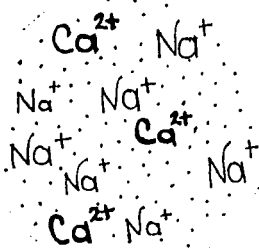
El NaOH formado disminuye la solubilidad de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase líquida e incrementa la de los iones  $\text{Na}^+$ , por lo que el pH aumenta.

De lo expuesto anteriormente se puede afirmar que el estearato de sodio acelera las reacciones de hidratación de aluminatos y silicatos, como se corroborará en la prueba física de tiempo de fraguado, debido a las siguientes razones:

- a) Ocurre el fenómeno de defloculación, ocasionando que las partículas se dispersen y haya una mejor hidratación.

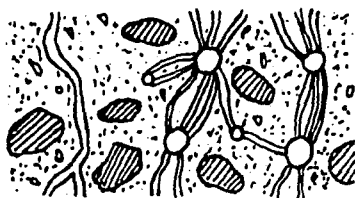


- b) Aumento de iones  $\text{Na}^+$  (Alcalis) en la fase líquida, favoreciendo las reacciones de hidratación.



La disminución en la resistencia a la compresión se debe a que este aditivo además es inclusor de aire medio, que origina la

formación de burbujas de aire y dan lugar a una pasta más fluida, favoreciendo la formación de alvéolos que a su vez refuerzan el efecto impermeabilizante. Por otro lado, esta disminución también se puede atribuir al aumento en la concentración de iones Na<sup>+</sup> (Alcalis) que aceleran la hidratación.



Se recomienda usar el estearato de sodio junto con aditivos que compensen la disminución en la resistencia a la compresión y que sean compatibles con dicho aditivo.

Según los resultados obtenidos, el estearato de sodio cumple con la norma NOM C 14-1981, catalogándose como acelerante del fraguado tipo III. Siendo las concentraciones óptimas de uso de este aditivo 1 % y 2 % en peso de cemento.

Económicamente hablando, es factible el uso de este aditivo impermeabilizante, ya que se debe usar en baja concentración, se puede obtener por saponificación de grasas animales y vegetales, así como de residuos de la industria isbonera.

Los aditivos impermeabilizantes, repelentes a la absorción capilar, se pueden utilizar para fabricar concretos resistentes al deterioro químico que sufre con el medio ambiente, porque

disminuye la entrada de agentes químicos agresivos, aumentando la durabilidad y dando un mejor aspecto estético.

Las técnicas químicas empleadas se complementan con las pruebas físicas, para englobar y comprender mejor el comportamiento de ese sistema tan complejo que es el cemento.

Por lo tanto, se espera que este trabajo sirva de motivación para la continuación de posteriores investigaciones y así poder profundizar en el campo de la Química del Cemento.

## GLOSARIO

**Blaine.** Es la unidad que representa en términos de superficie específica, un material por el método de permeabilidad de aire, expresado como área total superficial en centímetros cuadrados por gramo de cemento (cm<sup>2</sup>/g).

**Concreto.** Es una mezcla de cemento, agua, arena y grava.

**Curado.** Es la saturación en humedad de los especímenes a ensayar a una humedad relativa del 100 %, hasta que los espacios se saturen con los productos de hidratación, continúa este proceso en una pasta de cemento, mortero o concreto (71).

**Ecoguedo.** Es la rigidez de la pasta de cemento, la cual sufre un cambio del estado plástico al estado rígido, causado por una hidratación selectiva de los componentes del cemento que va acompañado de cambios de temperatura (72).

**Mortero.** Es la mezcla de cemento, agua y arena.

**Pasta de Cemento.** Es la mezcla de cemento y agua.

**Rheología.** Es la rama de la física que estudia la deformación y flujo de la materia. Las propiedades reológicas de una pasta de cemento recién mezclada están integradas por partículas de cemento en una suspensión acuosa, cuyo comportamiento reológico depende de la relación agua/cemento, forma y dimensiones de las partículas, estado de hidratación y temperatura (73).

**Resistencia a la Compresión.** Es la propiedad mecánica que adquiere el cemento endurecido para usos estructurales. La resistencia de un mortero o concreto va a depender de la cohesión de la pasta de cemento y de su adhesión a los agregados (74).



## BIBLIOGRAFIA

1. Bogue, R. H. "La química del cemento portland", Dossat, Madrid, 1952, p. 3.
2. *Ibid.*, pp. 4-5.
3. Enciclopedia de la construcción, t. 1, Argentina Aristides Quillet, Buenos Aires, 1954, pp. 307-322.
4. Norwich, J. J. "Gran arquitectura del mundo", H. Blume Ediciones, 1921, p. 32-36.
5. S. N. "Algunos ejemplos de obras históricas de concreto en México". Medio siglo de cemento en México. Cámara Nacional del Cemento, INCYC.
6. Folk, R. L. "Petrología de las rocas sedimentarias", México, 1949, pp.4-5.
7. Dana, E. S. y Ford, W. E. "Tratado de mineralogía", CECSA, 1984, p. 427.
8. Labahn, O. "Prontuario del cemento", 5ta. ed., Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1925, pp. 147-152.
9. Aguilar, C. A., "Cemento Portland, fabricación, propiedades y empleo, INCYC, 1949.
10. S. N. "La fabricación y empleo del cemento Portland", Cementos Tolteca.
11. Labahn, O., *op. cit.*, pp. 166-167.
12. Taylor, H. F. W. "La Química de los cementos", t. 1, URMO, Bilbao, 1978, pp. 105-111, 115-116.
13. *Ibid.*, p. 126.
14. Smith, D. K., *apud* Taylor, H. F. W., *op. cit.*, p. 102.
15. Hansen, W. C., Brownmiller, L. T. y Bogue, *apud* Taylor, H. F. W., *op. cit.*, p. 92.
16. Swayze, M. A., *apud* Taylor, H. F. W., *op. cit.*, p. 92.
17. Malquori, G. y Cirilli, U., *apud* Taylor H. F. W., *op. cit.*, p. 92.

18. Newkirk, T. F. y Thwaite, R. D., apud Taylor, H. F. W., op. cit., p. 92.
19. Aguilar, C. A., loc. cit.
20. Taylor, H. F. W., op. cit., pp. 16-17.
21. Taylor, H. F. W., op. cit., p. 342.
22. Bogue, R. H. y Lerch, W., apud Taylor, H. F. W., op. cit., pp. 342-343.
23. Taylor, H. F. W., op. cit., pp. 372-373.
24. Wells, I. S., Clarke, W. F. y Mc Murdie, H. F., apud Taylor, H. F. W., op. cit., p. 373.
25. Steinhour, H. H., apud Taylor H. F. W., op. cit., p. 373.
26. Fukuhara, M. y Ooto, S. et al. "Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum." Cement and Concrete Research, 11, 407-414 (1981).
27. Mantro, D. L., Copeland, L. E. y Brunauer, S., apud Taylor, H. F. W., op. cit., p. 375.
28. Jones, F. E., apud Taylor, H. F. W., op. cit., p. 375.
29. Taylor, H. F. W., op. cit., p. 315.
30. Smith, M. A. y Matthews, J. D. "Conduction calorimetric studies of the effect of sulphate on the hydration reactions of Portland." Cement and Concrete Research, 4-1, 45-56 (1974).
31. Bogue, R. H. y Lerch, W., apud Taylor, H. F. W., op. cit., p. 343.
32. Taylor, H. F. W., op. cit., pp. 355-357.
33. Sychev, apud Skalny, J. y Young, J. "Mechanisms of Portland Cement Hydration." The international congress on the chemistry cement, V. 1, paper I-9, Paris, 1980, p. 25.
34. Danilov, apud Skalny, J. y Young, J., op. cit., p. 26.
35. Wroedov, apud Skalny, J. y Young, J., op. cit., p. 26.
36. Double, apud Skalny, J. y Young, J., op. cit., pp. 26-27.
37. Jennings y Pratt, apud Skalny, J. y Young, J., op. cit., pp. 26-27.

38. Neymet, L.A. "Aditivos para concreto", México, 1965, pp. 49-50, 89.
39. Rixom, M. R. "Aditivos para los hormigones, composición, propiedades y empleo", Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1984, p. 152.
40. *Ibid.*, pp. 151-152.
41. Rixom, M.R., *op. cit.*, pp. 156-158.
42. Venuat, M. "Aditivos y tratamientos de morteros y hormigones", Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1974, pp. 222-223.
43. Fukuhara, M. y Goto, S. *et al.*, *loc. cit.*
44. Collepardi, M. *et al.* "Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum." *Cement and Concrete Research*, 9, 471-477 (1979).
45. Jawed, I. *et al.* "Hydration of tetracalcium aluminoferrite in presence of lime and sulfates." *Cement and Concrete Research*, 6, 441-454 (1976).
46. Tamás, F. D. y Vártes, A. "A Mossbauer stud, on the hydration of brownmillerite." *Cement and Concrete Research*, 3, 575-581 (1973).
47. S. N. "Manual del concreto", parte 2, Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1970, pp. 79-80.
48. *Ibid.*, pp. 107-109.
49. Midgley, H. G. "The mineralogical examination of set Portland cement." *Proceedings of the 4th. international symposium chemistry of concrete Tokyo cement*, vol. II, Washington, 1960, pp. 482-489.
50. Krepski, R. *et al.*, "Attenuated total reflectance infrared spectra of Portland Cement." *Journal of Materials Science*, 10, 1454-1458 (1975).
51. S. N. "Manual del concreto", parte 2, Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1970, pp. 79-80.
52. *Ibid.*, pp. 107-109.
53. Midgley, H. G., *loc. cit.*
54. Krepski, R. *et al.*, *loc. cit.*
55. Annual book of ASTM standards. Part 13, 1977, pp. 110-112.

56. Bogue, R. H., *op. cit.*, pp. 80-83.
57. S. N. "Manual del concreto", parte 2, Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1970, pp. 79-88.
58. *Ibid.*, pp. 107-109.
59. Midgley, H. G., *loc. cit.*
60. Krepski, R. et al., *loc. cit.*
61. De la Cruz, I., Vázquez, T., Fernández, F.O. "Espectroscopia IR de sulfatos en clínkeres y cementos." *Materiales de construcción*, 36-201, 25-42 (1984).
62. Annual book of ASTM standars., *loc. cit.*
63. Bogue, R. H., *loc. cit.*
64. Annual book of ASTM standars., *op. cit.*, pp. 187-191.
65. Neville, A. M. "Tecnología del concreto", t. 1, IMCIC, México, 1984, pp. 74-76.
66. Annual book of ASTM standars., *op. cit.*, pp. 62-67.
67. Neville, A. M., *op. cit.*, t. 1, pp. 79-83.
68. Skalny, J. y Young, J., *op. cit.*, pp. 12-15.
69. Piczek, I. "Corrosión , protección del hormigón", URHO, Bilbao, 1970, pp. 460, 527.
70. Venuat, M., *op. cit.*, pp. 111-127.
71. Neville, A. M., *op. cit.*, t. 2, pp. 141-149.
72. Neville, A. M., *op. cit.*, t. 1, pp. 34-37.
73. S. N. "Manual del concreto", *op. cit.*, parte 1, pp. 114-115.
74. Neville, A. M., *op. cit.*, t. 1, pp. 56-57, 79-83.