



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA
MATERIALES CERÁMICOS

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE TOBERMORITA Y DE PROPIEDADES ASOCIADAS AL FRAGUADO DE CEMENTO
BLANCO TIPO PORTLAND Y EL EFECTO DE LA ADICIÓN DE VANADIO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
SAMANTA PÉREZ ARÉVALO

TUTOR:
DR. JACQUES ANDRE CLAUDE SOULLARD SAINTRAIS
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. LAURO BUCIO GALINDO
INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. IVONNE ROSALES CHÁVEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO DE 2021



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 esta 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.

A mi familia.

Agradecimientos

A mi comité tutorial: los doctores Jacques, Lauro e Ivonne. Por haberme apoyado en la realización de este trabajo. Gracias por todas las horas que dedicaron a resolver mis dudas, a guiarme con este proyecto, por todas las reuniones durante la pandemia y por sus buenos consejos. Muchas gracias por todo el conocimiento que me brindaron y por la disciplina que sembraron en mi.

A mi jurado: los doctores José Ocotlán, Jesús Arenas, José Chávez y Alejandro Heredia; gracias por todas las observaciones, correcciones, comentarios y buenos deseos. Les agradezco mucho el haberme apoyado en la finalización de este proyecto.

Al doctor Eligio por todo el apoyo brindado antes y durante el transcurso de mi programa de posgrado, gracias por haberme apoyado durante los primeros semestres de la maestría y por haber encaminado mi tema de tesis, así como por el espacio y material brindado en el Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales.

A los técnicos académicos de UNAM: Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo en las técnicas de SEM y espectroscopía Raman, Ing. Eréndira Martínez Acevedo, Ing. Germain Castro Aburto e Ing. Ángel Osornio Basurto por el apoyo con los equipos del Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, Antonio Morales Espino por el apoyo con la técnica de XRD, Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y Dra. Mayra Dafne Manrique Ortega por el apoyo con la técnica de XRF, Act. Carlos Ernesto López Natarén por todo el apoyo para las conexiones VPN y la utilización de supercómputo Miztli y al Dr. Jaime Enrique Lima Muñoz por la técnica de ^{29}Si MAS NMR.

A mi familia, en especial a mi esposo por todos los consejos, por el apoyo en casa y en mis dudas académicas, gracias por hacerme fuerte y ayudarme a cumplir mis metas, te amo. Gracias a mi mamá y a mi abuelita porque siempre que las escuchaba me alentaban a seguir adelante, las amo. Gracias a mi prima Tere por todos los buenos ratos y consejos, te quiero mucho pri.

A mis amigos, los nuevos y los viejos. Oswi, Kass, Fer, Lau, Checo, Paco y Gus, (todos en diminutivo por el cariño que les tengo) gracias por las horas interminables de estudio

que tuvimos y la red de apoyo que formamos durante las clases. Gracias por los buenos momentos y los consejos, en ustedes encontré buenos amigos y excelentes colegas. También gracias a mis amigos del laboratorio: Germain y Saúl por aclararme todas las dudas que me surgían, por ser excelentes informantes cuando había eventos en el instituto y en general por ser tan buenos colegas y amigos. A mis amigas Maar, Ameyali y Ashanti que siempre estuvieron allí para aconsejarme y darme aliento siempre que lo necesité, las quiero mucho.

Y por último, pero no menos importante, agradezco el apoyo para la realización de este trabajo con el otorgamiento de fondos para la compra de equipo y materiales por parte de DGAPA-UNAM PAPIIT IN 101221 y a la beca que recibí por parte de CONACYT.

Resumen

En el presente proyecto se llevó a cabo la caracterización de un par de pastas de cemento blanco tipo Portland de la marca Cruz Azul, modificando el tamaño de grano del cemento por micromolienda mecánica e insertando iones de vanadio en estado de oxidación V durante el proceso de hidratación, *i.e.* pentóxido de vanadio diluido en agua desionizada. Las pastas fueron hidratadas a una razón de $w/c=0.4$ y caracterizadas por las siguientes técnicas: monitoreo de temperatura durante las primeras 24 horas del fraguado de las pastas, medición de tamaño de grano mediante la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), análisis químico elemental mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), detección e identificación de componente amorfa y fases cristalinas por la técnica de difracción de rayos X (XRD) y por último, identificación de los grupos Q_n por la técnica de resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico del isótopo de silicio 29 (^{29}Si MAS NMR). Como estudio complementario se realizó una serie de cálculos computacionales de las energías de formación del supergrupo de la tobermorita por el método de Hartree-Fock tomando en cuenta la correlación electrónica según el método de Møller-Plesset para conocer cual de estas fases era la más probable de formarse en términos de su estabilidad. De esta manera se tiene que las pastas modificadas poseen, como fase mayoritaria, tobermorita 9 nanoestructurada y se detectó que la reducción del tamaño de grano acelera las reacciones de hidratación del cemento, así mismo, la inserción de iones de vanadio también actúa como catalizadora en las reacciones de hidratación y produce la aparición de puentes entre cadenas de silicatos, sugiriendo la densificación de las pastas y posiblemente mejorando las propiedades de resistencia mecánica.

Tablas de acrónimos

Acrónimo	Significado	Traducción
C-S-H	Calcium Silicate Hydrate	Silicato de calcio hidratado
XRD	X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X
XRF	X-Ray Fluorescence	Fluorescencia de rayos X
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence	Fluorescencia por dispersión de energía de rayos X
WDS	Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy	Espectroscopía por dispersión de longitud de onda de rayos X
WDXRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence	Fluorescencia por dispersión de longitud de onda de rayos X
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía electrónica de barrido
SE	Secondary-Electron	Electrón secundario
BSE	Backscattered-Electron	Electrón retrodispersado
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Resonancia magnética nuclear
MAS	Magic Angle Spinning	Giro de ángulo mágico
COD	Crystallography Open Database	Base de datos abierta de cristalografía
OPC	Ordinary Portland Cement	Cemento Portland ordinario
NIST	National Institute of Standards and Technology	Instituto nacional de estándares y tecnología
SRM	Standard Reference Material	Material de referencia estándar
HPDEC	High Power Decoupling Pulse	Pulso de desacoplamiento de alta potencia
FWHM	Full Width at Half Maximum	Anchura a media altura
MDO	Maximun Degree of Order	Grado de orden máximo

Acrónimo	Significado
CBH	Cemento Blanco Hidratado
CBMH	Cemento Blanco Molido Hidratado
CBMHV	Cemento Blanco Molido Hidratado con una disolución de V_2O_5
CPO	Cemento Portland Ordinario
NMX	Normas Mexicanas
ONNCCE	Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación

Índice general

Agradecimientos	IV
Resumen	VI
Tablas de acrónimos	VII
Índice general	IX
Índice de figuras	XI
Introducción	XV
1. Los cementos y los silicatos de calcio hidratados C-S-H	1
1.1. El cemento tipo Portland	1
1.1.1. El cemento Portland blanco	6
1.1.2. Cemento blanco Cruz Azul	6
1.2. Los silicatos de calcio hidratados C-S-H	7
1.2.1. El modelo de Jennings	8
1.2.2. La tobermorita	10
1.3. Modificaciones estructurales del cemento	17
1.3.1. Tamaño de grano y dopado con nanopartículas	17
1.3.2. Propiedades del pentóxido de vanadio	19
1.3.3. Dopado de cementos tipo Portland con pentóxido de vanadio: estado del arte	20
1.3.4. Yacimientos de vanadio	21
2. Desarrollo experimental: preparación y modificación del cemento blanco	23
2.1. Preparación de las pastas de cemento	23
2.1.1. Cemento blanco con agua desionizada	24
2.1.2. Cemento blanco molido con agua desionizada	24
2.1.3. Cemento blanco molido hidratado con una disolución de V_2O_5	24
2.2. Fraguado de las pastas de cemento	25

3. Técnicas de caracterización	26
3.1. Basadas en rayos X	26
3.1.1. Difracción de rayos X	28
3.1.2. Fluorescencia de rayos X	32
3.1.3. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X	35
3.2. Espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear	38
3.2.1. ^{29}Si MAS NMR	39
4. Caracterización del material	44
4.1. Muestra blanco: Cemento blanco Cruz Azul	44
4.1.1. Tamaño de grano promedio	44
4.1.2. Análisis de fases por difracción de rayos X	45
4.1.3. Identificación de desplazamientos químicos δ por resonancia magnética nuclear	47
4.2. Pastas de cemento	50
4.2.1. Temperatura de fraguado	50
4.2.2. Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X	52
4.3. Caracterización de la muestra de CBMH	53
4.3.1. Morfología y tamaño de grano	53
4.3.2. Análisis de fases y componente amorfa por difracción de rayos X	55
4.3.3. Identificación de desplazamientos químicos δ por resonancia magnética nuclear (^{29}Si MAS NMR)	59
4.4. Caracterización de la muestra de CBMHV	62
4.4.1. Morfología y tamaño de grano	62
4.4.2. Análisis de fases y componente amorfa por difracción de rayos X	64
4.4.3. Identificación de desplazamientos químicos δ por resonancia magnética nuclear (^{29}Si MAS NMR)	67
5. Conclusiones	70
A. Energías de formación	72
B. Método de Hartree-Fock	75
C. Método de Møller-Plesset	80

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de las etapas de hidratación del cemento (imagen tomada y modificada de [6]).	3
1.2. Micrografías de los productos de hidratación del cemento Portland: (a) estructura del gel de C-S-H, (b) estructura laminar de la portlandita (C-H), (c) estructuras tubulares de etringita y (d) monosulfato. Imágenes obtenidas de [6].	4
1.3. Estructura cristalina de las nanopartículas de un gel de C-S-H según [17] (tobermorita M) vistas desde el eje a y el c respectivamente. La etiqueta Ca_L se refiere a los sitios cristalográficos de la capa de calcio (Ca_1 , Ca_2 , Ca_3 y Ca_4 ; las esferas en azul claro), Ca_I se refiere a los sitios cristalográficos de la capa intermedia de calcio (Ca_5 y Ca_6 ; las esferas en azul rey), Si_P hace referencia a los sitios cristalográficos de los tetraedros de silicio emparejados (Si_1 , Si_2 , Si_4 y Si_6 ; tetraedros rojos) y Si_B se refiere a los sitios cristalográficos de los tetraedros de silicio puente (Si_3 y Si_5 ; tetraedros en rosa).	8
1.4. (a) Esquema de un cúmulo de nanopartículas de C-S-H, dónde SGP (small gel pores) se refiere los pequeños espacios que hay entre los cúmulos. Y (b) modelo de redes de cúmulos de nanopartículas según Jennings, donde LGP (large gel pores) hace referencia a los espaciados grandes que hay entre cúmulos [15].	9
1.5. Estructura cristalina de la tobermorita de 11.3 Å, también llamada tobermorita 11.	10
1.6. Estructura cristalina de la tobermorita de 14.6 Å, también llamada tobermorita 14.	11
1.7. Estructura cristalina de la tobermorita de 9.6 Å, también llamada tobermorita 9.	11
1.8. Lámina de Ca-O de una capa simple de tobermorita de 11.3 Å unida por un puente tipo <i>dreirketten</i> ¹ basada en los resultado de Megaw y Kelsey [23]	12

1.9.	La unidad fundamental de construcción en la estructura cristalina de las tobermoritas es el llamado <i>módulo complejo</i> . Donde la capa de poliedros de Ca hepta-coordinados se muestra en azul, mientras que las cadenas de silicatos tipo wollastonita se muestran en amarillo. (a) Proyección oblicua del <i>módulo complejo</i> , (b) el módulo visto desde la dirección [010] y (c) [100]. Se muestran las dos unidades fundamentales de repetición del módulo complejo. Los pequeños círculos en azul representan moléculas de agua y los rojos representan átomos de oxígeno o grupos hidroxilo, todos ellos enlazados a los sitios apicales del poliedro que simboliza al átomo de Ca [16].	13
1.10.	Mapa conceptual de la clasificación del supergrupo de las tobermoritas de acuerdo a su espacio basal.	15
1.11.	Estructuras cristalinas de los politipos del supergrupo tobermorita con terminación -M, -A y -0. Los poliedros azules representan a los átomos de Ca y los amarillos a los de Si, los círculos azules representan átomos de oxígeno.	16
1.12.	Demostración geométrica sobre el aumento de área superficial de un cubo tras su partición. Esta demostración se extrapola en términos generales para la reducción de tamaño de grano de un material.	18
1.13.	Estructura cristalina del pentóxido de vanadio vista desde (a) el eje cristalográfico c y (b) desde el plano cristalográfico (1 1 1).	20
1.14.	Mapa de los principales yacimientos minerales de vanadio en el mundo. Imagen tomada y modificada de [41].	22
2.1.	Preparación y disposición de las pastas de cemento.	23
2.2.	Sistema aislado diseñado para el fraguado de las pastas de cemento.	25
3.1.	Elucidación del espectro electromagnético: medidas de longitud de onda, comparación de escalas, medidas de frecuencia y temperatura. Imagen tomada y modificada de [44].	26
3.2.	Principales interacciones de los rayos X con la materia (imagen extraída y modificada de [46]).	27
3.3.	Comparación entre un material cristalino y uno amorfo [49].	28
3.4.	Difractogramas de tres fases del óxido de silicio SiO_2	29
3.5.	Esquemización de la ley de Bragg. Donde los rayos X son dispersados por los átomos pertenecientes a las familias de planos cristalinos representados por los índices de Miller ($h k l$).	30
3.6.	Patrón de difracción de la tobermorita de 11 \AA , calculado con Mercury para distintos valores de anchura a media altura, y con longitud de onda constante $\lambda = 1.54056 \text{ nm}$ (Cu).	32
3.7.	Espectro XRF típico de una muestra de tierra, extraído de [46].	33
3.8.	Producción de la radiación fluorescente característica, imagen modificada de [46].	34
3.9.	Fluorescencia primaria y secundaria, imagen modificada de [46].	35
3.10.	Esquema de un típico microscopio electrónico de barrido. La imagen se acumula escaneo por escaneo del haz y línea por línea en la pantalla. Imagen obtenida y modificada de [58].	36

3.11. Dependencia entre la energía de los electrones incidentes en la muestra con su profundidad de penetración. A medida que la energía aumenta, la profundidad también lo hace. Imagen obtenida y modificada de [60].	37
3.12. Las imágenes presentes en esta figura fueron obtenidas por SEM. En inciso <i>a</i> se presenta la imagen de un cristal obtenida por SE y en el inciso <i>b</i> se presenta la imagen del mismo cristal obtenida por BSE. Imagen obtenida de [59].	38
3.13. Representación de las cadenas de silicatos por medio de la nomenclatura Q^n . (Adaptación de la figura 3 de [31]).	40
3.14. Intervalos del cambio químico del ^{29}Si para estructuras Q_n (mAl) en silicatos y aluminosilicatos [57].	41
3.15. Representación esquemática de la polimerización de los silicatos. (Adaptación de la figura 4 de [31])	42
4.1. Micrografías del cemento blanco Cruz Azul.	44
4.2. Espectro de rayos X de la muestra blanco.	45
4.3. Porcentaje en masa de las fases detectadas para la muestra blanco.	46
4.4. Estructuras cristalinas en coordenadas fraccionarias en x,y,z que van de 0 a 1 (<i>i.e.</i> su celda unitaria), vistas desde el eje cristalográfico <i>b</i>	47
4.5. Espectro ^{29}Si MAS NMR para el cemento blanco.	48
4.6. Celda unidad de la estructura de Larnita. En esta representación las esferas azul rey representan a los átomos de Ca, las azules turquesa a los de O y los tetraedros amarillos a los átomos de Si. Es importante notar que los tetraedros no forman cadenas de silicatos sino que están aislados entre ellos, lo que hace que la señal Q_0 sea la más intensa en el espectro de ^{29}Si MAS NMR de la figura 4.5.	49
4.7. Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra blanco.	50
4.8. Posicionamiento de los termopares en los contenedores de las pastas.	50
4.9. Temperatura de fraguado de las pastas de cemento durante las primeras 24 horas. En rojo se presenta la curva de la pasta de CBH, en amarillo la de CBMH y en turquesa la curva correspondiente a la pasta de CBMHV.	51
4.10. Desmonte de las pastas de cemento.	52
4.11. Micrografía de uno de los granos de mayor tamaño para la muestra de CBMH.	54
4.12. Micrografías del CBH.	55
4.13. Micrografías del CBMH.	55
4.14. Detección de fases cristalinas y amorfas: espectro de difracción de rayos X para la muestra de CBMH con ajuste en la componente amorfa.	56
4.15. Porción cristalina: espectro de difracción de rayos X (sin componente amorfa) ajustado para la detección de fases cristalinas de la muestra de CBMH.	57
4.16. Espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMH.	59

4.17. (a) Estructura cristalina de la gismondina y (b) grupos $Q_1(1Al)$ presentes en las cadenas de silicatos de esta estructura. Como se sabe, los poliedros azules representan a los átomos de Ca, los amarillos a los de Si y en este caso los rosas representan a los átomos de Al, y las esferas azules corresponden a los átomos de O y a los grupos de agua (H_2O).	60
4.18. Identificación de grupos Q_n para las estructuras de jennita, plombierita y tobermorita 9, previamente identificadas por la técnica de XRD.	61
4.19. Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra de CBMH.	62
4.20. Micrografía de uno de los granos de mayor tamaño para la muestra de CBMHV.	63
4.21. Micrografías del CBMHV.	63
4.22. Detección de fases cristalinas y amorfas: espectro de difracción de rayos X para la muestra de CBMHV con ajuste en la componente amorfa.	64
4.23. Porción cristalina: espectro de difracción de rayos X ajustado para la detección de fases cristalinas de la muestra de CBMHV.	65
4.24. Espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMHV.	67
4.25. Estructura cristalina de la okenita y grupos Q_1 , Q_2 y Q_3 detectados para esta fase.	69
4.26. Estructura cristalina de la mullita y sus grupos $Q_4(3Al)$ y $Q_1(1Al)$ identificados. Los poliedros en rosa representan a los átomos de aluminio y los amarillos, como sabemos, a los átomos de silicio.	69
4.27. Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra de CBMHV.	69

Introducción

Hoy en día la materia prima más popular e indispensable de la construcción es el cemento, material que al hidratarlo genera un producto sólido conocido como cemento fraguado, el cual se caracteriza por ser un material rígido con resistencia a la compresión; este ha jugado un papel clave a lo largo de la historia de la civilización. Actualmente no existen obras que se puedan emprender sin su participación, esto debido a que es el material más versátil del mercado por sus excelentes propiedades fisicoquímicas que benefician a la industria de la construcción. Por estas razones, el cemento es el material sintético de mayor producción a nivel mundial, con un consumo de más de 465 mil millones de toneladas [1] siendo también uno de los sistemas inorgánicos más complejos. He allí el interés de estudiarlo.

Así pues, la motivación de llevar a cabo este proyecto surge de la necesidad de mejorar las pastas de cemento, reduciendo el tamaño de grano del cemento e insertando iones de vanadio como impurezas en las pastas, de una manera más sencilla que la reportada por la literatura: tal es el caso del trabajo de Sinyoung y Kajitvichyanukul [2], donde la adición de los iones de vanadio se hace antes de la quema de los componentes del cemento para obtener un clínker con impurezas de vanadio; o bien, como en el trabajo de Pichniarczyk y Tomasz [3], donde este tipo de impurezas se le implementan al cemento en polvo. La adición de iones de vanadio para el presente proyecto se lleva a cabo durante el proceso de hidratación del cemento, diluyendo un poco de pentóxido de vanadio en agua para después hidratar el cemento con esta disolución. Con esto, se busca corroborar si las pastas presentan los mismos efectos reportados por la literatura y de igual forma, se busca aprovechar este tipo de desechos² de manera segura para el medio ambiente.

Este proyecto se desarrolla del siguiente modo, en el capítulo 1 de la presente tesis se abordan los componentes y las propiedades de los cementos tipo Portland, con especial interés en el cemento blanco Portland, ya que este tipo de cementos son los ideales para darle mayor valía a las construcciones, es decir, se utilizan con fines decorativos; así pues, para el desarrollo de este trabajo se utilizó un cemento blanco Cruz Azul (perteneciente a esta clasificación de cementos). Por consiguiente se habla de los silicatos de calcio hidrata-

²Se utiliza la palabra *desecho* para referirse al vanadio, ya que es uno de los principales elementos obtenidos como desechos en la industria petroquímica.

do (C-S-H) por ser los responsables del aglutinamiento de las pastas de cemento, dentro de este tema se presentan el modelo de Jennings y el supergrupo de las tobermoritas (las cuales pertenecen a los C-S-H y algunas de estas están presentes en los cementos hidratados), presentando las energías formación³ correspondientes a todas las fases que integran a este supergrupo. Por último se habla de las modificaciones estructurales del cemento, haciendo énfasis en el tamaño de grano y su dopado con impurezas, *i.e.* con iones de vanadio; así como también se presentan las propiedades del pentóxido de vanadio y los yacimientos de vanadio.

En el capítulo 2 se describe el método de preparación de las pastas de cemento: las modificaciones por micromolienda del cemento y la hidratación de las pastas, así como su fraguado y almacenamiento.

El capítulo 3 de esta tesis está dedicado a las técnicas de caracterización empleadas durante la realización de este proyecto: difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía por resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

En el capítulo 4 se reportan los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización mencionadas en el capítulo 3 y su correspondiente análisis; estos pertenecen a la muestra blanco, *i.e.* el cemento blanco Cruz Azul extraído directo del bulto, a la pasta de cemento blanco molido e hidratado y a la pasta de cemento blanco molido e hidratado con una disolución con iones de vanadio. Este capítulo presenta un monitoreo de las temperaturas de fraguado de las pastas durante sus primeras 24 horas de hidratación, la morfología y tamaño de los granos de las pastas por medio de la técnica de EDS, un análisis químico elemental llevado a cabo por XRF para determinar la cantidad de elementos presentes en las muestras, la identificación de las fases cristalinas y la componente amorfa detectada por XRD, y finalmente las conformaciones estructurales de las fases cristalinas en el cemento por la técnica de ²⁹Si MAS NMR.

Por último, el capítulo 5 está dedicado a las conclusiones de esta tesis y en los apéndices A, B y C se habla del cálculo computacional de las energías de formación para fases nanocristalinas mencionadas en el capítulo 1 (supergrupo tobermorita) y de los métodos de operación utilizados en el software de *Gaussian 16*: Hartree-Fock y Møller-Plesset.

³Estas energías de formación fueron calculadas mediante el software de *Gaussian 16* por medio de la aproximación de Hartree Fock y la corrección de Møller-Plesset, estos métodos se detallan en los apéndices B y C.

Los cementos y los silicatos de calcio hidratados C-S-H

1.1. El cemento tipo Portland

El cemento Portland se compone de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ y 3% de otros componentes; normalmente contiene cuatro fases principales llamadas alita, belita, celita y ferrita. Existen otras fases como sulfatos alcalinos y óxidos de calcio que conforman el cemento, pero en menor cantidad. El endurecimiento es resultado de las reacciones de hidratación de las fases mayoritarias con el agua [4]. Ver tabla 1.1.

En notación simplificada, las fases mayoritarias se expresan de la siguiente manera y cumplen con las siguientes funciones:

- Alita – Silicato tricálcico – C₃S. Es la fase más importante, ya que reacciona rápidamente con el agua (*i.e.* de rápida hidratación) y le da las propiedades de resistencia mecánica a las pastas de cemento, su proceso de hidratación comprende desde las primeras 24 horas y se extiende hasta máximo 28 días.
- Belita - Silicato dicálcico - C₂S. Reacciona lentamente con el agua, su hidratación comienza después de las primeras 24 horas y se prolonga por varios meses, su hidratación proporciona la resistencia mecánica de largo plazo a las pastas de cemento.
- Celita – Aluminato tricálcico – C₃A. Reacciona rápidamente con el agua y puede provocar un fraguado indeseablemente rápido, a menos que se agregue un agente de control, generalmente yeso. [2]
- Ferrita – Aluminio ferrita tetracálcica – C₄AF. La velocidad con la que ésta reacciona con el agua parece ser algo variable, tal vez debido a diferencias en la composición (como el cambio en la relación Al/Fe) u otras características, pero en general la velocidad con la que reacciona con el agua es alta inicialmente, y baja o muy baja en edades posteriores.

Tabla 1.1: Composición del cemento Portland (datos extraídos de [2]).

Nombre	Silicato Tricálcico	Silicato Dicálcico	Aluminato Tricálcico	Alumino Ferrita Tetracálcica
Nomenclatura del cemento	Alita	Belita	Celita	Ferrita
Etiqueta cementera	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Fórmula química	Ca ₃ SiO ₅	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀
Porcentaje en masa	50-70	15-30	5-10	5-15

Es importante remarcar que los nombres de alita, belita, celita y ferrita, correspondientes a las fases anteriormente descritas, son nombres de las fases en el cemento que tienen una estructura similar a la de los compuestos utilizados por la industria cementera, los cuales son sintéticos, *i.e.* silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y alumino ferrita tetracálcica. Estas fases minerales difieren ligeramente de los compuestos sintéticos, ya que pueden presentar cierto grado de impurezas.

La hidratación del cemento es un proceso exotérmico complejo que sucede por etapas y en el que el desprendimiento de la mayor parte de calor transcurre durante las primeras 24 horas. Para estudiar la hidratación de los cementos se hacen experimentos de calorimetría isotérmica, en la figura 1.1 aparece representada esquemáticamente una curva típica de desprendimiento de calor como función del tiempo durante la hidratación inicial de cemento tipo Portland.

El proceso de hidratación comienza inmediatamente una vez que el clínker (cemento anhídrido) entra en contacto con el agua, ya que ocurren reacciones muy rápidas entre la alita, la celita y el agua. Estas reacciones son de un fuerte carácter exotérmico y se llevan a cabo en la primera etapa de la figura 1.1. Durante el periodo de inducción, que es la etapa número dos en la curva de hidratación, se indica una interacción compleja entre la disolución de C₃S/C₃A, la precipitación de los C-S-H y la cristalización y crecimiento de fases intermedias en presencia de yeso (fases AFt¹ y AFm²). Se sabe que la etringita juega un papel fundamental en el control de la reología de la pasta en las primeras etapas de hidratación, por lo que la interacción de los aditivos orgánicos con las fases que contienen sulfato es de gran interés para desarrollar el control de la fluidez [5].

¹Se refiere a un grupo de sulfoaluminatos de calcio hidratados, la fase más conocida de este grupo es la etringita.

²Es una fase de los cementos Portland que se refiere a una familia de aluminatos de calcio hidratados.

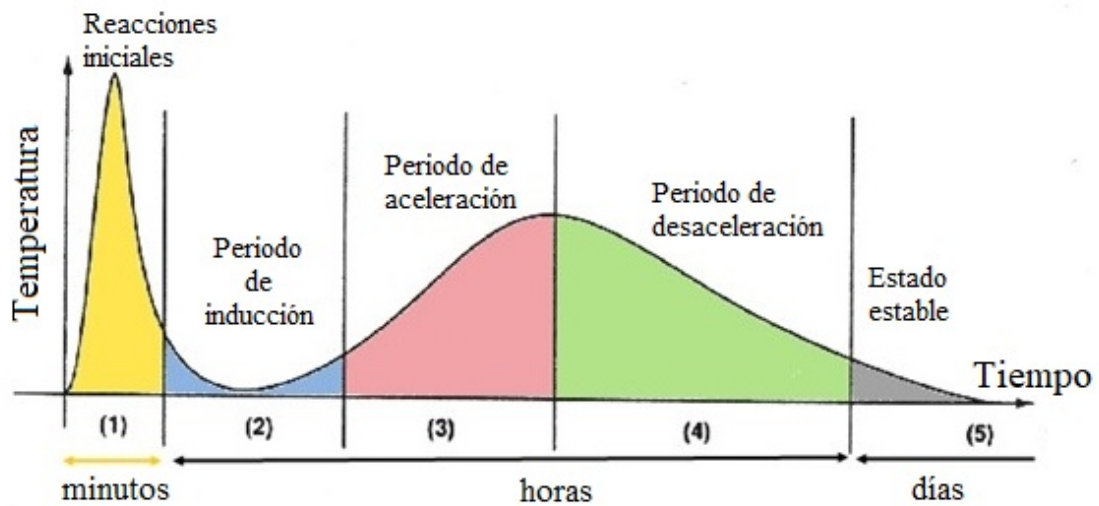


Figura 1.1: Representación esquemática de las etapas de hidratación del cemento (imagen tomada y modificada de [6].).

En la etapa 3, la alita comienza a rehidratarse una vez más; la reacción muestra un comportamiento autocatalítico típico³, ya que la tasa de hidratación depende de la cantidad de producto de hidratación, esencialmente de C-S-H [5]. Las etapas 2 y 3 son de vital importancia desde el punto de vista básico y tecnológico, ya que comienza la nucleación y el crecimiento de la nano y microestructura inicial de la pasta, las cuales definirán sus futuras propiedades.

En el periodo de desaceleración, o etapa 4 de la hidratación del cemento, los productos generados durante la hidratación de C_3A se adhieren a las partículas de cemento, los productos de hidratación se vuelven más grandes que las partículas minerales del clínker, se llena el espacio de agua que rodeaba a las partículas, la velocidad de la reacción disminuye y la etringita comienza a descomponerse en monosulfato [6].

Por último, en la etapa final el C_2S se disuelve y se hidrata más lentamente que el C_3S , lo cual también produce C-S-H y C-H⁴, formando un sólido; y mientras más tiempo se hidrate el cemento (*i.e.* la belita y los remanentes de alita que reaccionan con el agua), mayor será su resistencia y menor su permeabilidad [6]. Esta etapa puede continuar durante años.

A continuación, en la figura 1.2 aparecen las micrografías de los principales productos de hidratación del cemento tipo Portland.

³Aparece uno de los productos de la reacción como reactivo en la misma reacción o en una reacción acoplada: $A + B \rightarrow 2B^*$ [7].

⁴C-H hace referencia, por sus siglas en inglés, al hidróxido de calcio (Calcium Hydroxide).

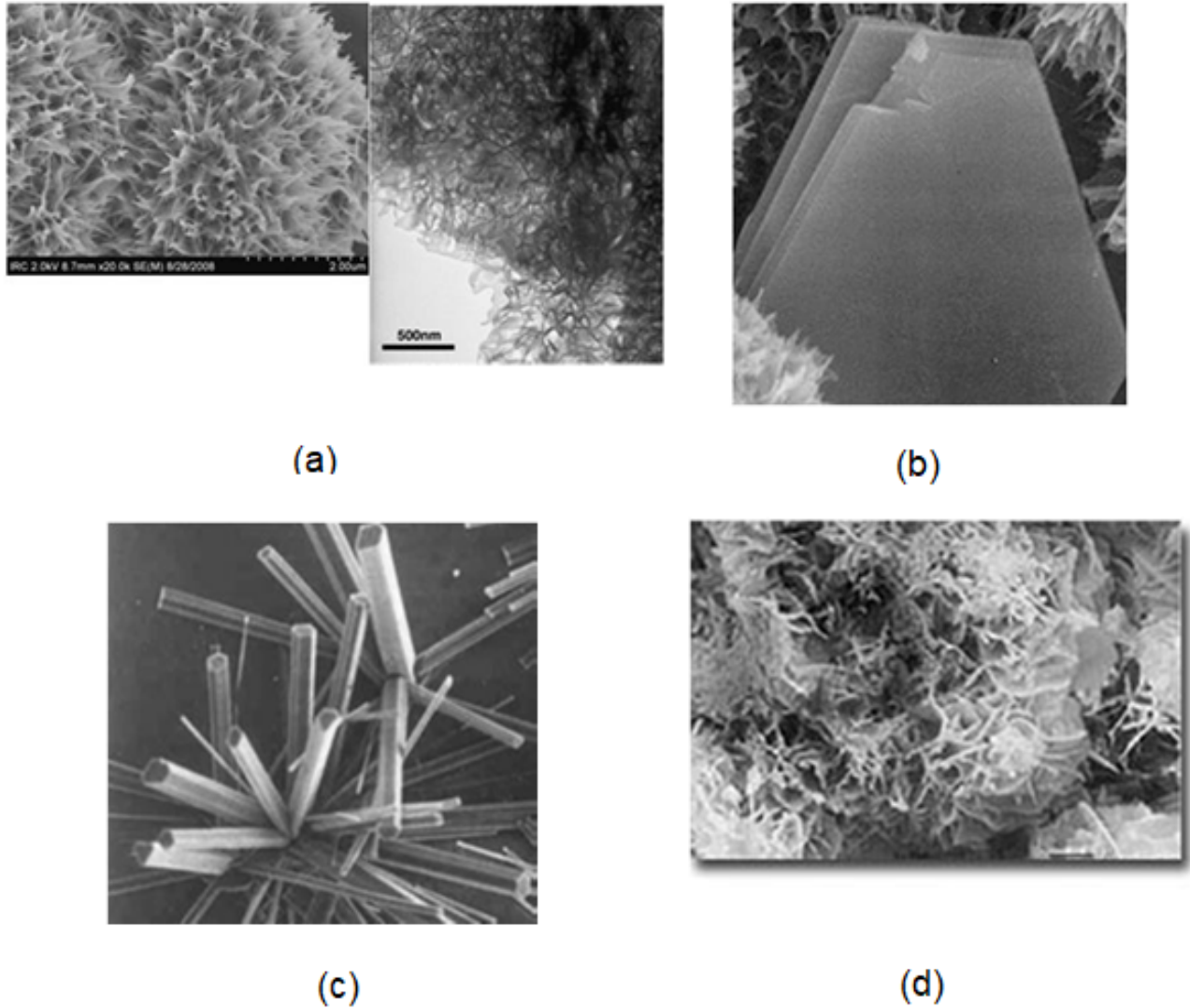


Figura 1.2: Micrografías de los productos de hidratación del cemento Portland: (a) estructura del gel de C-S-H, (b) estructura laminar de la portlandita (C-H), (c) estructuras tubulares de etringita y (d) monosulfato. Imágenes obtenidas de [6].

Los productos mostrados en la figura 1.2 son resultado de las reacciones químicas que lleva a cabo el cemento al momento de entrar en contacto con el agua:

- $C_3S + H_2O \longrightarrow$ tobermorita $[C_3S_2H_3]$ + portlandita $[Ca(OH)_2]$
- $C_3S + C_2S + H_2O \longrightarrow$ gel de C-S-H + portlandita $[Ca(OH)_2]$
- $C_3A + \text{Yeso } [CaSO_4 \cdot 2H_2O] + H_2O \longrightarrow$ etringita $[Ca_6Al_2(OH)_{12} \cdot (SO_4)_3 \cdot 26H_2O]$
- $C_3S + \text{etringita} + H_2O \longrightarrow$ monosulfato de etringita

A continuación, en la tabla 1.2, se muestra el análisis químico elemental realizado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) para el cemento Portland, registrado como material de referencia estándar (SRM) 1880a. Se documenta la composición de los constituyentes de acuerdo a su fracción en masa.

Tabla 1.2: Valores certificados de fracción en masa para el SRM 1880a (cemento Portland) [8].

Constituyente	Fracción en Masa (%)
SiO ₂	20.31 ± 0.28
Al ₂ O ₃	5.18 ± 0.10
Fe ₂ O ₃	2.81 ± 0.04
CaO	63.83 ± 0.46
MgO	1.72 ± 0.04
SO ₃	3.25 ± 0.06
Na ₂ O	0.19 ± 0.02
K ₂ O	0.92 ± 0.05
TiO ₂	0.25 ± 0.03
P ₂ O ₅	0.22 ± 0.02
Mn ₂ O ₃	0.127 ± 0.005
SrO	0.083 ± 0.021
Cr ₂ O ₃	0.007 ± 0.002
ZnO	0.005 ± 0.001
Cl	0.007 ± 0.001
F	0.06
Residuos insolubles	0.22
CaO libre	0.24

Si bien, el cemento Portland ordinario es el más utilizado en la industria de la construcción, no es el único. La gran mayoría de los cementos que se hacen en todo el mundo están diseñados principalmente para satisfacer las necesidades de esta industria, así que las indicaciones estándar que estos cementos deben cumplir son similares pero no idénticas. Estas condiciones, generalmente se basan parcialmente en la composición química, propiedades físicas y pruebas de rendimiento [4]. Así pues, cumpliendo con esto, es posible agregarle o quitarle componentes a la mezcla, someterla a molienda o agregarle un aditivo de molienda de tal forma que esto le brinde nuevas propiedades a este llamado cemento especial. Tal ejemplo es la presencia del MgO, el cual, generalmente, está limitado del 4-5% de porcentaje en masa de la mezcla, ya que si este componente llega a excederse de su límite, su reacción con el agua causaría una expansión destructiva del cemento endurecido, y a pesar de ser un componente minoritario del cemento, su función consiste en evitar la cristalización de la calcita donde no debe ocurrir [9]. Cada aditivo tiene una función vital dentro de las propiedades futuras que desarrollarán las pastas. En el siguiente apartado, se hablará de un cemento especial, también tipo Portland, utilizado para la industria de la construcción.

1.1.1. El cemento Portland blanco

Los cementos especiales difieren de los cementos Portland convencionales en cuanto a composición química, fases y propiedades fisicoquímicas. Estas propiedades se obtienen al modificar el cemento mediante la adición de nueva materia prima, al someterlo a molienda o al agregarle un aditivo de molienda (como se mencionó anteriormente).

Los cementos especiales incluyen varios tipos, cuyos volúmenes de producción son considerablemente más bajos en comparación con los convencionales (del 5 a 10 %). Estos materiales incluyen cementos: con altas resistencias mecánicas al poco tiempo de fraguado⁵, Portland resistentes al sulfato, blanco, con coloraciones diversas, expandibles, Portland con bajo calor de hidratación, Portland con un mayor contenido de MgO, Portland plastificado, fungistáticos, entre otros.

Por otra parte, se tiene que la coloración del cemento se debe a la presencia de iones de metales de transición, en su composición, que absorben la región visible del espectro electromagnético [10].

El cemento Portland blanco se hace al incrementar la proporción de Al_2O_3 con respecto a la de Fe_2O_3 , lo cual representa el extremo opuesto en composición a los cementos Portland resistentes a sulfatos [4]. Este simple cálculo se puede hacer a partir de la comparación entre datos de las tablas 1.2 y 1.3, para el cemento Portland ordinario se tiene que la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ es de 1.84, mientras que para el cemento Portland blanco este valor aumenta aproximadamente 7 veces, pues es de 13.14.

Este cemento debe su coloración al bajo contenido de elementos colorantes como Fe, Mn, Cr y Ti. Para su preparación, se utiliza piedra caliza (compuesta casi en su totalidad por CaCO_3) que contiene menos del 0.15 % en peso de Fe_2O_3 y menos del 0.015 % en peso de MnO [11].

De acuerdo con NIST, el cemento Portland blanco se encuentra registrado como el SRM 1886b. En la tabla 1.3 se encuentra la composición de los constituyentes de acuerdo a su fracción en masa.

1.1.2. Cemento blanco Cruz Azul

El cemento blanco Cruz Azul se identifica como Cemento Portland Ordinario (CPO), de clase 40 con característica especial de blancura, CPO 40 B. El cemento Portland ordinario blanco es el material finamente pulverizado que debe contener clínker blanco y usualmente sulfato de calcio, de acuerdo con lo regulado por la NMX-C-414-ONNCCE-vigente Industria de la Construcción – Cementos Hidráulicos – Especificaciones y Métodos de Ensayo.

⁵Poco tiempo de fraguado se refiere al rápido endurecimiento del cemento.

Tabla 1.3: Valores certificados de fracción en masa para el SRM 1886b [8].

Constituyente	Fracción en Masa (%)
SiO ₂	22.08 ± 0.30
Al ₂ O ₃	3.903 ± 0.043
Fe ₂ O ₃	0.297 ± 0.016
CaO	66.05 ± 0.41
MgO	1.52 ± 0.031
SO ₃	2.757 ± 0.043
Na ₂ O	0.01682 ± 0.00084
K ₂ O	0.0164 ± 0.0048
TiO ₂	0.2054 ± 0.0056
P ₂ O ₅	0.0413 ± 0.0031
Mn ₂ O ₃	0.02639 ± 0.00047
Cr ₂ O ₃	0.00404 ± 0.00054
SrO	0.0886 ± 0.0034
Cl	0.00399 ± 0.00081
ZnO	0.00058 ± 0.00004
BaO	0.009 ± 0.005
Sulfuro	0.089 ± 0.002
Residuos insolubles	0.13 ± 0.02
CaO libre	0.24 ± 0.01
Fluoruro (F ⁻)	0.0118 ± 0.0002

Tabla 1.4: Composición química de la mezcla del cemento blanco Cruz Azul [12].

Componente	Fórmula química	% masa	Número CAS
Clínker blanco + Yeso	Clínker blanco + CaSO ₄ · 2 H ₂ O	95-100	65997-15-1 + 13397-24-5
Minoritario (Caliza)	CaCO ₃	0-5	01317-65-3

1.2. Los silicatos de calcio hidratados C-S-H

El aglutinante fundamental de las pastas de cemento es el silicato de calcio hidratado, comúnmente conocido como C-S-H (en la notación química del cemento C = CaO, S = SiO₂ y H = H₂O) [13], el cual les proporciona resistencia a la fractura, a corto y largo plazo, a las pastas. Por eso durante muchos años ha sido de gran importancia el estudio de la estructura de esta fase hidratada, tanto a nivel microscópico como nanoscópico, para entender sus propiedades mecánicas y los factores que las modifican. Desde la década de los 50's se han propuesto al menos seis modelos para explicar la estructura del C-S-H, estos modelos se agrupan en dos clases: los modelos tipo laminar y los modelos tipo coloidal (ver la tabla 1 de la referencia [14]); sin embargo, en todos ellos la cantidad de agua incorporada y su distribución entre láminas o entre las partículas coloidales juega un papel

fundamental en las propiedades fisicoquímicas del C-S-H [15].

1.2.1. El modelo de Jennings

De todos los modelos propuestos hasta ahora, el modelo coloidal de Jennings es el que aparentemente permite explicar la mayoría de las propiedades que muestran las pastas de cemento [15].

En su modelo, Jennings considera al C-S-H como paquetes de partículas coloidales que tienen una longitud característica de 5 nm con una subestructura en capas, las cuales se consideran químicamente similares a las que se encuentran en minerales como la tobermorita [16] y la jennita. Así mismo, se identifica una jerarquía de espacios nanoscópicos que van desde el espacio entre capas hasta pequeños poros localizados entre flóculos grandes y pequeños [15].

En este modelo, el C-S-H se considera como un gel de nanopartículas, donde cada lámina está formada por cadenas de poliedros Ca-O en coordinación heptaédrica cubiertas por átomos de Si en coordinación tetraédrica y átomos de Ca entre las láminas (ver figura 1.3). Una descripción más detallada de la estructura cristalina de estas nanopartículas aparece en la referencia [17].

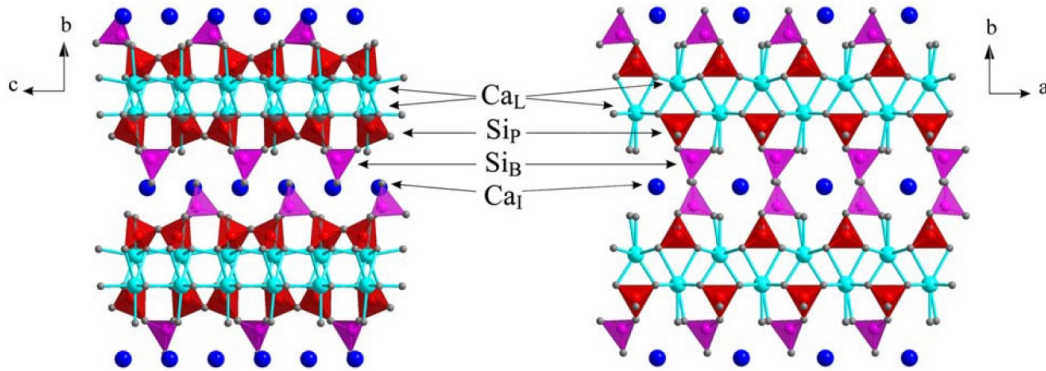


Figura 1.3: Estructura cristalina de las nanopartículas de un gel de C-S-H según [17] (tobermorita M) vistas desde el eje a y el c respectivamente. La etiqueta Ca_L se refiere a los sitios cristalográficos de la capa de calcio (Ca_1 , Ca_2 , Ca_3 y Ca_4 ; las esferas en azul claro), Ca_I se refiere a los sitios cristalográficos de la capa intermedia de calcio (Ca_5 y Ca_6 ; las esferas en azul rey), Si_P hace referencia a los sitios cristalográficos de los tetraedros de silicio emparejados (Si_1 , Si_2 , Si_4 y Si_6 ; tetraedros rojos) y Si_B se refiere a los sitios cristalográficos de los tetraedros de silicio puente (Si_3 y Si_5 ; tetraedros en rosa).

La clasificación del C-S-H como gel permite realizar un modelo detallado (de cúmulos) sobre su densidad y estructura porosa, así como ver que su empaquetamiento y morfología

cambian con respecto al tiempo [18]. Dentro de este gel, las nanopartículas coalescen en forma de cúmulos durante las primeras etapas de hidratación del C_3S y del C_2S . Estos cúmulos contienen agua atrapada en la superficie, entre las láminas de las nanopartículas y en los poros de pequeñas dimensiones (2-4 nm). Conforme transcurre la hidratación de los silicatos de calcio, los cúmulos se integran a su vez en redes amorfas (ver figura 1.4).

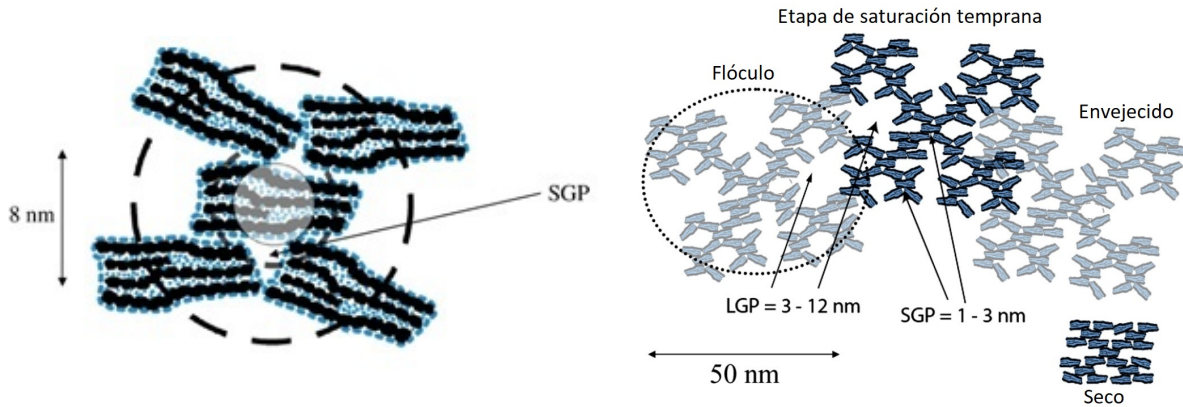


Figura 1.4: (a) Esquema de un cúmulo de nanopartículas de C-S-H, donde SGP (small gel pores) se refiere los pequeños espacios que hay entre los cúmulos. Y (b) modelo de redes de cúmulos de nanopartículas según Jennings, donde LGP (large gel pores) hace referencia a los espaciados grandes que hay entre cúmulos [15].

Jennings *et al.* estudiaron el desarrollo morfológico del C_3S hidratado, utilizando la combinación de múltiples técnicas de microscopía electrónica: microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) [13]. Los autores del presente documento encontraron que la morfología de los C-S-H que se obtienen de la hidratación del C_3S varía de acuerdo con las etapas de hidratación del cemento. En las primeras etapas, se observaron productos fibrosos en la superficie de los granos. Durante las etapas intermedias, donde tiene lugar la reacción exotérmica rápida, se encontró una capa completa de producto de gel amorfo a lo largo de los límites de la partícula C_3S , mientras que también se observaron agujas con longitudes de 0.75 a 1.00 μm que irradian del grano y fibras cónicas con una longitud de 0.25 a 0.50 μm . En las últimas etapas, los autores descubrieron que dominan las láminas arrugadas y los productos internos densos [19].

Este gel amorfo, se encuentra presente en las diferentes etapas de hidratación del C_3S pero con distinta morfología. Así mismo, las tasas de nucleación y crecimiento de C-S-H están fuertemente influenciados por el grado de sobresaturación de los iones constituyentes, Ca y Si [13]. Más tarde se descubrió a través de múltiples estudios que el C-S-H natural encontrado durante la hidratación del cemento Portland se puede dividir en dos tipos que muestran morfologías distintas, *i.e.* producto interno y producto externo. El producto interno es el gel de C-S-H que ocupa la región limítrofe de los granos de cemento anhídridos y el producto externo es el que se forma en los espacios de poros que originalmente estaban llenos de agua.

Por otra parte, el tamaño de grano del cemento anhídrido afecta las características morfológicas de los productos internos y externos (mencionados en la sección 1.2.1) de las pastas de cemento. El producto interno formado con pequeños granos de cemento, granos menores a $5 \mu m$, muestra una menor densidad y una mayor porosidad comparado con el producto externo formado con granos de mayor tamaño [20].

Regresando a la descripción del modelo de Jennings, donde se considera al C-S-H como un gel de partículas nanométricas en capas similares a la tobermorita, es pertinente describir este tipo de estructuras.

1.2.2. La tobermorita

Las tobermoritas pertenecen al grupo de los silicatos de calcio hidratados con distintos grados de hidratación y simetría ortorrómbica, se distinguen principalmente por presentar una reflexión en el plano (002) en el patrón de XRD. Así, su distancia interplanar d corresponde a los estados de hidratación de este grupo, los cuales son 14.6 \AA , 11.3 \AA y 9.6 \AA , con relaciones molares (aproximadas) de $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 2:0, 1:0 y 0:5 respectivamente, esto de acuerdo con lo reportado por McConnel [21].

La reflexión en el plano (002) para la tobermorita de 11.3 \AA es la de mayor intensidad. Mientras que para la tobermorita de 14.6 \AA , también conocida como plombierita y la cual resulta de la hidratación de la tobermorita de 11.3 \AA , esta reflexión se muestra difusa. Consecuentemente la presencia o ausencia de la reflexión del plano (002), además de estar fuertemente relacionada con el grado de hidratación, es un indicativo del grado de cristalización. Así pues, la fuerte reflexión que presenta el hidrato de 11.3 \AA es una muestra de la buena estabilidad que tiene esta tobermorita debido a su contenido alcalino y a las capas internas de su estructura [21]. En las figuras 1.5 y 1.6 se muestran las estructuras cristalinas de las tobermoritas de 11.3 \AA y de 14.6 \AA , así como la ubicación de los planos (002).

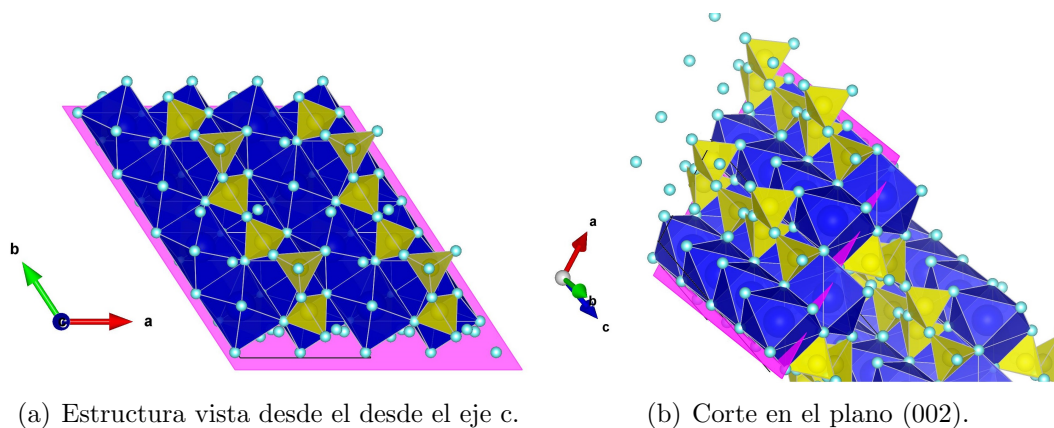


Figura 1.5: Estructura cristalina de la tobermorita de 11.3 \AA , también llamada tobermorita 11.

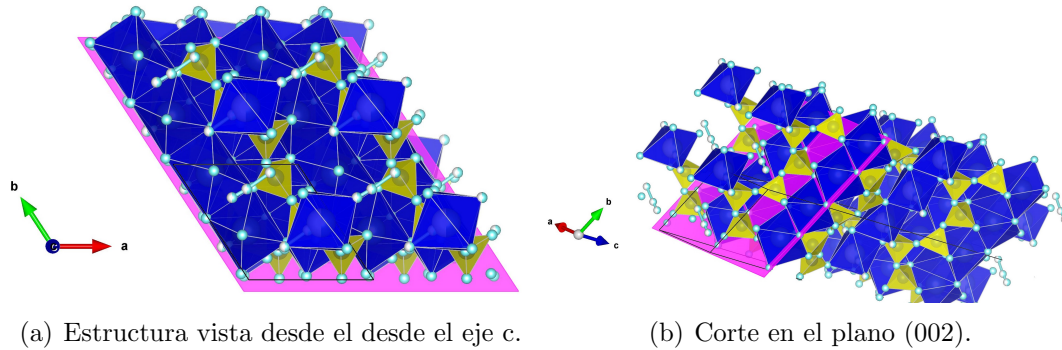


Figura 1.6: Estructura cristalina de la tobermorita de 14.6 Å, también llamada tobermorita 14.

Tanto las tobermoritas de 11.3 Å y 14.6 Å estudiadas por Mc Connell en [21] son minerales naturales extraídos de cuevas de Ballycraigy. La preservación de la Tobermorita 11.3 Å se debe a la naturaleza compacta y desecadora de las rocas cerradas de larnita.

Cuando el agua presente en los hidratos se encuentra en exceso, sus moléculas se mantienen flojamente unidas entre las láminas estructurales primarias, por lo que al someterse a un incremento de temperatura el agua entre capas se reduce y propicia que los espaciados también lo hagan, estos se ven reducidos de 14.6 Å a 11.3 Å y nuevamente a 9.6 Å. Estas fracciones de agua se describen como agua *desligada* y agua *ligada* [21]. En la figura 1.7 se presenta la estructura cristalina de la tobermorita de 9.6 Å, así como la ubicación de su plano cristalográfico (002).

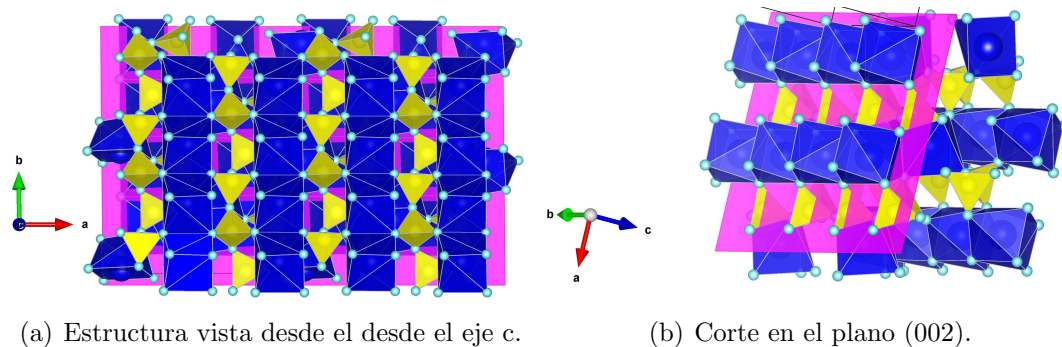


Figura 1.7: Estructura cristalina de la tobermorita de 9.6 Å, también llamada tobermorita 9.

Propiedades cristalográficas

De acuerdo con Mc Connell en [21], la tobermorita de 11.3 Å posee una simetría ortorrómbica con los siguientes parámetros cristalinicos para su celda unitaria $a = 11.3$ Å, $b = 7.33$ Å y $c = 22.6$ Å; perteneciente al grupo espacial $C222_1$ (No. 20). Pero debido a que las reflexiones en los planos h y k son extremadamente débiles, definió una pseudocelda más pequeña con parámetros $a = 5.65$ Å, $b = 3.66$ Å y $c = 22.6$ Å; por lo que la red de la pseudo celda es centrada en el cuerpo con posibles grupos espaciales, $Immm$ (No. 71),

$I222$ (No. 23) y $I2_12_12_1$ (No. 24). De acuerdo a su análisis químico elemental, la tobermorita de 11.3 \AA está compuesta por $5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$: 49.32 % de SiO_2 , 38.36 % de CaO y 12.3 % de H_2O . Y con base en su estudio de calorimetría, parte del agua presente en el hidrato de 11.3 \AA ocurre como grupos hidroxilo. Por lo que la fórmula anterior se reescribe como $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ para así satisfacer la simetría de la pseudocelda.

Por otra parte Megaw [22] coincide en que la estructura es cercanamente ortorrómbica con ejes $a = 11.3 \text{ \AA}$, $b = 7.33 \text{ \AA}$ y $c = 22.6 \text{ \AA}$ para la celda unitaria. Sin embargo hay ausencias sistemáticas de hkl para $h + k$ impar y para $\frac{1}{2}(h + k)l$ impar, lo cual indica que la verdadera celda unidad es más pequeña e implica que tiene una simetría que no puede ser más grande que una celda monoclinica, con el eje c como posible eje de simetría.

Por lo que la celda unitaria de la tobermorita de 11.3 \AA contiene dos capas, complejas e idénticas, paralelas al plano (001), desplazadas relativamente por otra en la proyección del plano (001) y cada una teniendo un centro de simetría. Cada capa tiene dos láminas centrales de composición 4 CaO_2 , acomodadas tal que cada calcio tiene cuatro oxígenos vecinos en su propia lámina y dos más en la lámina del siguiente nivel. Cada par de oxígenos adyacentes forma un borde del tetraedro que contiene al silicio. Estos tetraedros se unen en cadenas paralelas al eje b , sin embargo este modelo es idealizado ya que las verdaderas cadenas se muestran un tanto arrugadas. La capa compleja con composición $4 (\text{Ca}_2\text{SiO}_9)$, conforma la columna vertebral de la estructura de la tobermorita. Es más como un trozo de papel doble cara corrugado con una fuerte lámina central reforzada en cada superficie por crestas longitudinales, las cuales están dentadas. Dos láminas se empaquetan juntas con sus crestas superpuestas verticalmente. Hay surcos entre las crestas y estos o los espacios entre capas deben sostener el calcio restante y los átomos de oxígenos, pero sus posiciones detalladas aún no son conocidas. Tampoco se sabe si los átomos de hidrógeno están presentes totalmente en grupos OH o parcialmente en H_2O ; sin embargo es cierto que (si la composición es correcta) algunos H están ligados a O que forman parte de las cadenas Si-O [22]. En la figura 1.8 se muestra una lámina de Ca-O perteneciente al modelo propuesto por Megaw y Kelsey [22].

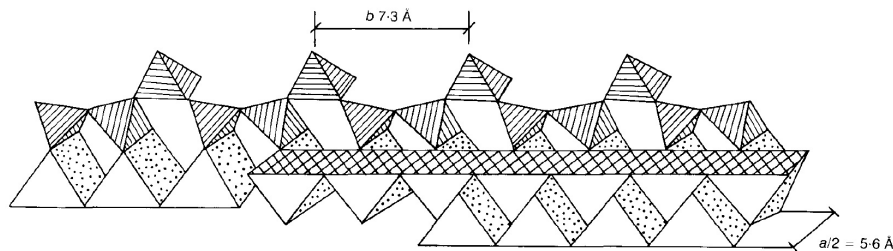


Figura 1.8: Lámina de Ca-O de una capa simple de tobermorita de 11.3 \AA unida por un puente tipo *dreierketten*⁶ basada en los resultados de Megaw y Kelsey [23]

⁶La palabra *dreierketten* proviene del alemán que significa "tres cadenas". Este término hace referencia a la estructura presentada por cuatro silicatos de tal forma que uno de ellos comparta tres oxígenos con los otros tres. Estas estructuras funcionan como puente de unión entre cadenas de silicatos.

Politipos

Las tobermoritas se caracterizan estructuralmente por tener láminas de poliedros de calcio hepta-coordinados paralelos al plano cristalino (001), cubiertos en ambos lados por cadenas similares a las de la wollastonita⁷; este modelo estructural fue llamado "módulo complejo" por Bonaccorsi y Merlino (2005), ver figura 1.9. La nomenclatura de estos minerales depende de su contenido de agua, condicionando estructuralmente sus separaciones basales, cuanto mayor es la hidratación, mayor es el espacio basal.

Como ya se mencionó con anterioridad, existen tres tipos de tobermoritas que difieren de acuerdo a su espacio basal: la de 9 Å, la de 11 Å y la de 14 Å (esta notación hace referencia a las tobermoritas de 9.3 Å, 11.3 Å y 14.0 Å). En resumen, al calentar la tobermorita de 14 Å se obtiene la tobermorita de 11 Å y subsecuentemente la de 9 Å. Sin embargo algunos especímenes de la tobermorita 11 no encogen tras calentarse y son llamados *anómalos*, mientras que los especímenes que si encogen son llamados *normales* [25]; dado que las tobermoritas de 9 Å, 11 Å y 14 Å encogen tras recibir calor se encuentran dentro de la clasificación normal.

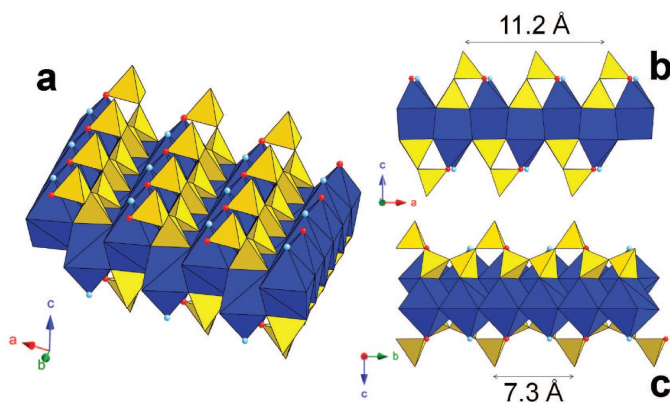


Figura 1.9: La unidad fundamental de construcción en la estructura cristalina de las tobermoritas es el llamado *módulo complejo*. Donde la capa de poliedros de Ca hepta-coordinados se muestra en azul, mientras que las cadenas de silicatos tipo wollastonita se muestran en amarillo. (a) Proyección oblicua del *módulo complejo*, (b) el módulo visto desde la dirección [010] y (c) [100]. Se muestran las dos unidades fundamentales de repetición del módulo complejo. Los pequeños círculos en azul representan moléculas de agua y los rojos representan átomos de oxígeno o grupos hidroxilo, todos ellos enlazados a los sitios apicales del poliedro que simboliza al átomo de Ca [16].

Por otra parte, la clinotobermorita se encuentra dentro de la clasificación de las tobermoritas anómalas ya que es un dimorfo monoclinico de la tobermorita con espacio basal

⁷La estructura de la wollastonita contiene cadenas infinitas de tetraedros SiO_4 que comparten vértices comunes paralelos al eje b. El motivo de la cadena en la wollastonita se repite después de tres tetraedros. La distancia de repetición en sus cadenas es 7.32 Å e igual a la longitud del eje b cristalográfico [24]

de 9 y 11 Å, de estequiometría $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ con dos politipos, uno monoclinico y otro triclinico. En principio, la clinotobermorita, fue encontrada como una fase natural de los C-S-H en Fuka, Japón por Henmi y Kusachi (1992); de igual forma Hoffman y Armbruster (1997) la encontraron como fase natural en la mina de Wessels en el Kalahari, Sudáfrica. Ambos se dieron cuenta que provenían de la misma familia o estructura promedio y determinaron que la clinotobermorita posee dos politipos MDO (*i.e.* de grado de orden máximo, por sus siglas en inglés *Maximum Degree of Order*). Por lo tanto la clinotobermorita MDO₁ posee una simetría C 2/c con parámetros de celda $a = 11,27\text{Å}$, $b = 7,34\text{Å}$, $c = 22,64\text{Å}$ y $\beta = 97,2^\circ$; y la clinotobermorita MDO₂ tiene una simetría C 1, con parámetros de celda de $a = 11,27\text{Å}$, $b = 7,34\text{Å}$, $c = 11,47\text{Å}$, $\alpha = 99,2^\circ$, $\beta = 97,2^\circ$ y $\gamma = 90,0^\circ$ [25].

Tras calentar un cristal de clinotobermorita por 3 horas a 225 °C, este se transforma topotácticamente⁸ en una nueva fase: la tobermorita de 9 Å, misma que se obtiene al calentar la tobermorita *normal* de 11 Å. En la tobermorita de 9 Å las capas de calcio paralelas a los planos (001), que caracterizan a toda la familia de tobermoritas, se encuentran más cercanas entre ellas y se conectan a través de sólo una cadena del tipo wollastonita, así mismo cuatro de las cinco moléculas de agua se pierden, por lo tanto su fórmula química es $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ [25].

Merlino, Bonaccorsi y Ambruster, con base en su trabajo presentado en [25], proponen la siguiente formulación para la tobermorita de 11 Å: $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, con la fórmula general $\text{Ca}_{4+x}\text{Si}_6\text{O}_{15+2x}(\text{OH})_{2-2x} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Años más tarde, en 2015, Biagioni, Merlino y Bonaccorsi clasifican a las tobermoritas anteriormente mencionadas como parte de un grupo: el *supergrupo Tobermorita*. Este consiste en especies que poseen un espacio basal de aproximadamente 11 Å y una simetría ortorrómbica de subcelda, su fórmula general es $\text{Ca}_{4+x}(\text{Al}_y\text{Si}_{6-y})\text{O}_{15+2x-y} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Su composición final corresponde a la tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ y $y = 0$) y a la kenotobermorita $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0$ y $y = 0$) [16].

Dentro de este grupo se encuentra la siguiente clasificación:

- Plombierita. Tobermorita con espacio basal de 14 Å, de estequiometría $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y sistema cristalino monoclinico. Posee un politipo ortorrómbico, del cual no se posee suficiente información, las posiciones atómicas no están bien definidas.
- Kenotobermorita. Tobermorita anómala con espacio basal de 11 Å, de estequiometría $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ que presenta dos estructuras: una ortorrómbica y otra monoclinica.
- Tobermorita. Con espacio basal de 11 Å, de estequiometría $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y estructura monoclinica.

⁸El término topotaxia describe aquellas transformaciones en las que, habiendo un cambio químico, existen relaciones tridimensionales entre las estructuras cristalinas de las fases inicial y producto. Es decir, una reacción se considerará topotáctica si, por un lado, la red en la fase producto muestra una o varias orientaciones, cristalográficamente equivalentes, con respecto a la red de la fase inicial y, por otro, la reacción ha procedido a través del volumen de la fase madre [26]

- Clinotobermorita. Dimorfo monoclinico de la tobermorita con espacio basal de 9 y 11 Å, de estequiometría $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con dos politipos: uno monoclinico y otro triclinico. Clasificada como anómala.
- Riversideita. Tobermorita con espacio basal de 9 Å, de estequiometría $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ (no se posee suficiente información de ella).

A continuación, en la figura 1.10, se presenta un mapa conceptual de la clasificación de las tobermoritas de acuerdo a su clasificación de *normales* o *anómalas* y a su espacio basal. Como ya se mencionó, las tobermoritas se agrupan en la clasificación de *normales* cuando al aplicarles calor estas reducen su espacio basal, pasando de 14 Å a 11 Å y una vez más a 9 Å. Por otra parte, se encuentran las tobermoritas *anómalas*, que son politipos de las tobermoritas antes mencionadas y que no modifican su espacio basal tras aplicarles calor, a excepción de la clinotobermorita 1A.

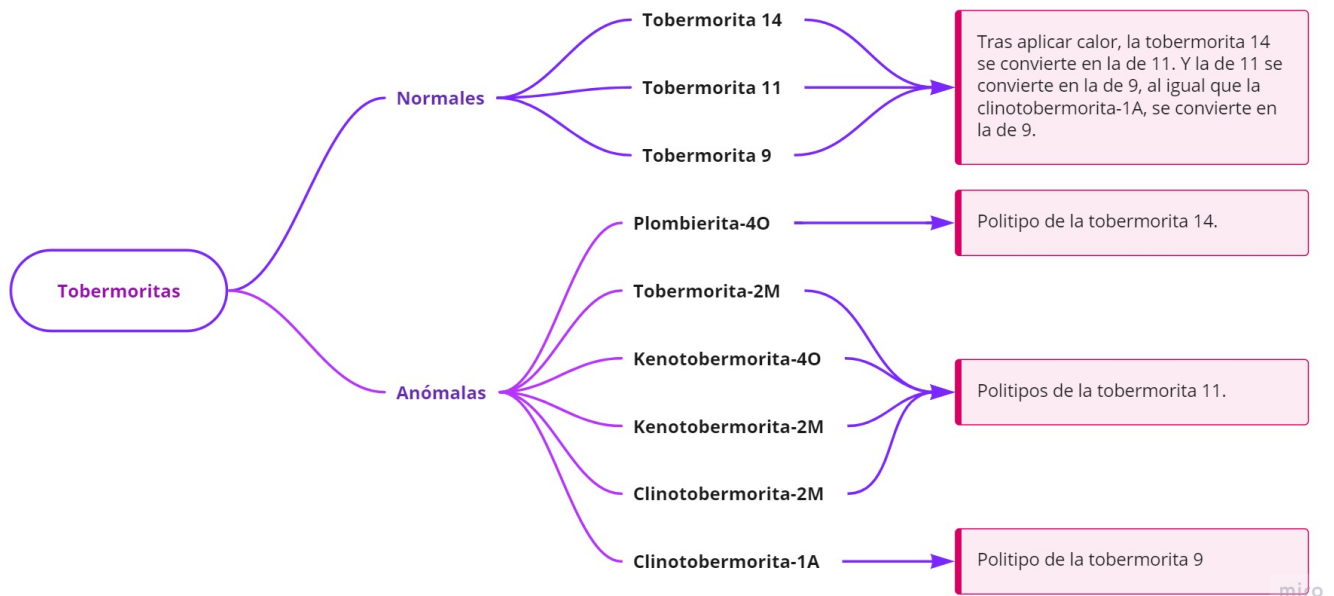


Figura 1.10: Mapa conceptual de la clasificación del supergrupo de las tobermoritas de acuerdo a su espacio basal.

En la figura 1.11 se observan las estructuras cristalinas de las especies de tobermoritas ya mencionadas, de igual forma, la tabla 1.5 condensa los parámetros de red, el grupo espacial de estas mismas y en la última columna se presenta $\mathbf{E}_F[\text{Ha}]$, que corresponde a la energía de formación de las tobermoritas calculada en hartrees de acuerdo con lo presentado en los apéndices A, B y C.

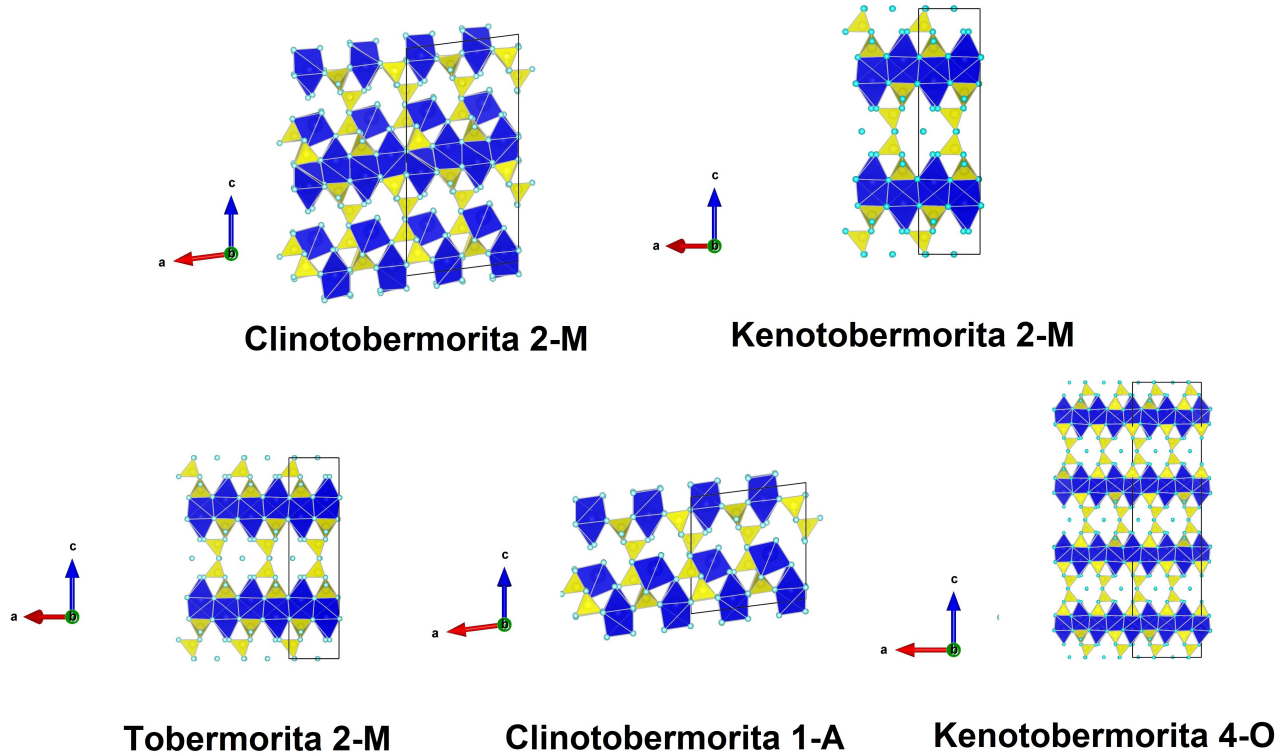


Figura 1.11: Estructuras cristalinas de los politipos del supergrupo tobermorita con terminación -M, -A y -0. Los poliedros azules representan a los átomos de Ca y los amarillos a los de Si, los círculos azules representan átomos de oxígeno.

Tabla 1.5: Parámetros de red, grupos espaciales [27] [28] [29] y energías del supergrupo tobermorita.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Grupo espacial	E_F [Ha]
Tobermorita 14 o Plombierita-2M	6.735	7.425	27.987	90	90	123.25	$B 1 1 b$	-1.787
Plombierita-4O	11.2	7.3	56	90	90	90	$F 2 d d$	-
Tobermorita 11	6.735	7.385	22.487	90	90	123.25	$B 1 1 m$	-1.52
Kenotobermorita-4O	11.265	7.385	44.970	90	90	90	$F 2 d d$	-2.140
Kenotobermorita-2M	6.732	7.385	22.680	90	90	123.25	$B 1 1 m$	-1.894
Tobermorita-2M	6.735	7.369	22.680	90	90	123.18	$B 1 1 m$	-2.324
Clinotobermorita-2M	11.276	7.343	22.642	90	97.28	90	$C c$	-1.524
Tobermorita 9	11.156	7.303	9.566	101.08	92.83	89.98	$C \bar{1}$	-2.46
Clinotobermorita-1A	11.274	7.344	11.468	99.18	97.19	90.02	$C 1$	-3.581

Las tobermoritas juegan un papel muy importante en las propiedades reológicas de las pastas de cemento Portland frescas y en su trabajabilidad⁹, ya que son estas las que determinan las tasas de fraguado y endurecimiento de las pastas, así como su resistencia y estabilidad.

1.3. Modificaciones estructurales del cemento

Como ya se mencionó en las secciones de *el cemento Portland* y de *el cemento Portland blanco*, un cemento puede ser alterado en su composición o sometido a cierto tipo de procesos, como molienda, para brindarle características especiales. En los últimos 30 años se ha incrementado significativamente la aplicación de aditivos en la industria del cemento, lo cual ha permitido desarrollar cementos de alta resistencia y durabilidad.

En este trabajo se buscó modificar las propiedades del cemento blanco tipo Portland mediante la reducción de tamaño de grano y la adición de partículas de pentóxido de vanadio (V_2O_5), por ello es concerniente hablar de sus propiedades, así como del estado del arte de los cementos dopados con este tipo de impurezas y del efecto de minimizar el tamaño de grano del cemento anhídrido.

1.3.1. Tamaño de grano y dopado con nanopartículas

Se sabe que el fraguado de las pastas de cemento depende de la proporción inicial de agua-cemento, conocida en la literatura como w/c , y del tamaño de grano del clínker, por lo que una de las modificaciones estructurales de las pastas de cemento consiste en la reducción del tamaño de grano.

En principio, el hecho de reducir el tamaño de partícula de cualquier objeto produce que su área superficial aumente. En la figura 1.12 se demuestra esta afirmación: se tienen cuatro cubos de un mismo volumen, los cuales pasan a ser divididos; en el inciso (a) se tiene el cubo base de lado 1; en el inciso (b) se particiona el cubo del inciso *a*, tal que la mitad de cada uno de los lados forme un nuevo cubo, teniendo un total de 8 cubos y así incrementando su área superficial al doble; en el inciso (c) se repite el procedimiento anterior, tomamos la mitad del lado de uno de los cubos del inciso *b* y tenemos un total de 64 cubos con un área que dobla el valor anterior y por último en el inciso (d) se sigue la misma mecánica, obteniendo un total de 512 cubos pequeños y un área que dobla a la anterior y en general es ocho veces mayor a la del primer cubo.

Esta demostración puede ser tan larga como uno quiera, lo que hay que remarcar es que el volumen del objeto en su totalidad permanece constante pero el área superficial se incrementa a medida que aumenta el número de particiones. Esta demostración matemática se extrapola directamente al mundo físico, así pues, al reducir el tamaño de grano de

⁹Este es un término utilizado por la industria cementera, en donde trabajabilidad se entiende como el esfuerzo requerido para transportar, colocar, compactar y darle acabado al cemento hidratado o al concreto en estado fresco.

un material, este aumenta su área superficial y por lo tanto se vuelve más reactivo con el medio.

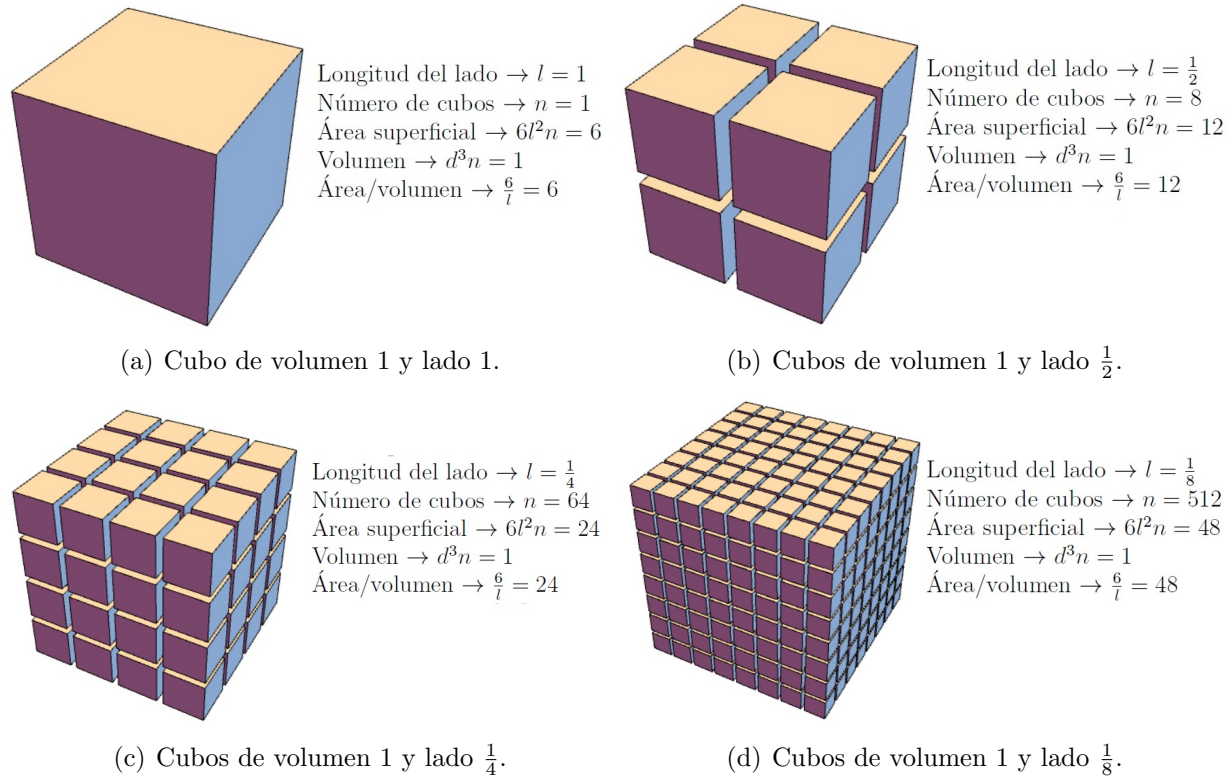


Figura 1.12: Demostración geométrica sobre el aumento de área superficial de un cubo tras su partición. Esta demostración se extrapola en términos generales para la reducción de tamaño de grano de un material.

En el trabajo de Frigione y Marra [30], se documentó el proceso de hidratación y el esfuerzo a la compresión para un cemento Portland cuyo tamaño de grano fue reducido. En este trabajo se observa que la tasa de hidratación aumenta rápidamente, al igual que la resistencia mecánica.

Por otra parte, el dopado de cementos con nanopartículas también constituye una de las modificaciones estructurales a las pastas de cemento. Numerosas investigaciones han establecido que las propiedades del cemento pueden mejorarse mediante el uso de nanopartículas. Se han estudiado nanopartículas de TiO_2 , ZnO_2 , fullerenos, nanotubos de carbono, sílice, alúmina y arcillas para mejorar las características de resistencia, rigidez y ductilidad de los materiales cementosos. Se demostró que algunas de las nanopartículas se mezclan con el cemento durante la hidratación y crean núcleos que permiten un mayor crecimiento de C-S-H [31].

Otro ejemplo sobre partículas nanométricas es el de la nanosílica, la cual causa una

reducción de la lixiviación¹⁰ de calcio en el cemento. La nanosílica ha sido estudiada por muchos investigadores y se ha demostrado que mejora significativamente la resistencia y durabilidad del concreto, suaviza el comportamiento del concreto con un contenido relativamente alto, y también mejora sus propiedades físicas, para su uso en pozos de petróleo [31].

1.3.2. Propiedades del pentóxido de vanadio

El vanadio es un elemento que pertenece al grupo V de la tabla periódica, es un metal de transición que presenta un alto punto de fusión y una buena resistencia a la corrosión a bajas temperaturas. Este metal presenta un alto brillo y es reconocido como uno de los metales más duros que existen. Es soluble en ácido nítrico y sulfúrico, pero insoluble en ácido clorhídrico, en hidróxido de sodio diluido y alcohol diluido. Exhibe una buena resistencia a la corrosión de una gran variedad de ácidos y alcalinos. Usualmente este metal presenta una coloración color gris acero con un matiz azulado. El uso del vanadio es convenientemente adecuado para la producción de herramientas de acero resistentes al óxido y de alta velocidad, pequeñas concentraciones de este metal versátil puede mejorar significativamente las propiedades de las aleaciones ferrosas [32].

Los óxidos de vanadio son compuestos que tienen sus orbitales d parcialmente llenos, los cuales son responsables de una amplia gama de propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas [33]. Aunado al oxígeno, el vanadio se puede combinar para crear diferentes óxidos, en los cuales asume un estado de valencia que va del +2 al +5. En condiciones normales de presión y temperatura el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , es termodinámicamente estable.

A medida que el número de oxidación del vanadio aumenta, también lo hace su toxicidad y solubilidad en agua. En el caso del pentóxido de vanadio se tiene el estado de oxidación que presenta el vanadio es de V, por lo que este compuesto es tóxico. Se ha documentado, que la presencia de este compuesto en la atmósfera puede irritar la piel y el tracto respiratorio (ya que al llevar a cabo la quema de algunos combustibles fósiles se libera este agente a la atmósfera) [34] [35]. Así mismo la exposición directa, como inhalación, ingestión o exposición dérmica, no sólo causa irritación en la piel o el tracto respiratorio, sino también alteraciones bioquímicas en la sangre, temblores, daño renal y se sospecha que puede producir defectos genéticos [36] [35]. Por lo que se recomienda seguir las recomendaciones de la ficha de seguridad de este compuesto.

El pentóxido de vanadio es un componente importante de dentro del rubro de los óxidos semiconductores y puede obtenerse como vidrio utilizando técnicas de enfriamiento rápido. La química de coordinación del vanadio es compleja e incluso para el V_2O_5 puro hay incertidumbre en la literatura en cuanto a la identidad del poliedro de coordinación VO_x , ya que se puede encontrar en diversas formas amorfas [37].

¹⁰Tratar una sustancia compleja, como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles.

La estereoquímica de los iones de vanadio en el V_2O_5 puede considerarse como una bipirámide trigonal distorsionada (con cinco distancias de enlace V-O de 1.58 - 2.02 Å), como una pirámide tetragonal distorsionada o como un octaedro distorsionado (con la sexta distancia de enlace V-O de 2.79 Å) [33].

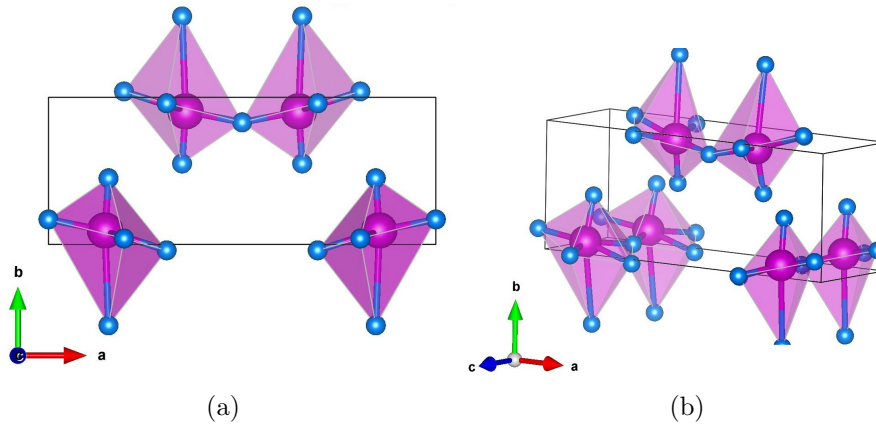


Figura 1.13: Estructura cristalina del pentóxido de vanadio vista desde (a) el eje cristalográfico c y (b) desde el plano cristalográfico $(1\ 1\ 1)$.

El pentóxido de vanadio posee los siguientes parámetros cristalinos: $a = 11.48$ Å, $b = 4.36$ Å, $c = 3.555$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Perteneció al grupo con simetría espacial $Pmn21$ [38]. En la figura 1.13 se muestra un par de imágenes de la estructura cristalográfica del V_2O_5 .

1.3.3. Dopado de cementos tipo Portland con pentóxido de vanadio: estado del arte

Como ya se mencionó con anterioridad, hay una diversa gama de mejoras que se les pueden implementar a los cementos mediante la adición de impurezas o a través de procesos fisicoquímicos a los que se llegan a someter.

El dopado de los cementos tipo Portland con impurezas de pentóxido de vanadio (V_2O_5) es un tema que se ha abordado desde distintas perspectivas. Una de ellas es la investigación realizada por Sinyoung y Kajitvichyanukul [2], en 2015. En este estudio se trabajó con el crudo extraído de Siam City Cement, Co., Ltd. y pentóxido de vanadio mezclado en distintas proporciones hasta llegar al 1% de proporción en masa. Tras el proceso de quemado, el clínker fue rápidamente enfriado y triturado. En este caso, el vanadio ejerce un efecto significativo sobre las composiciones de clínker: En presencia del 1% en peso de vanadio se produce una menor transformación de CaO en C_3S y C_2S , así mismo, se producen otros compuestos como AlV_2O_6 y CaV_2O_6 . El vanadio tiende a unirse con la matriz de

cemento, dificultando la lixiviación¹¹ del cemento al medio ambiente. El cemento obtenido que provenga de la adición de vanadio con una concentración menor o igual al 1 % en peso en la materia prima puede utilizarse como producto, ya que no excede con los parámetros establecidos por la EPA (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos.

En 2018 se publicó la investigación de Pichniarczyk y Tomasz [3], ellos reportan que al añadir 1 % de V_2O_5 puro en cemento tipo Portland CEM I 52,5N SR3/NA (el cual es de uso industrial), se observa un aceleramiento en el fraguado de la pasta de cemento. De igual forma se observa que las propiedades iniciales de la pasta de cemento, en presencia del pentóxido de vanadio, dependen de la concentración de iones sulfato en la fase líquida de la pasta de cemento.

De acuerdo con el estudio realizado por Pichniarczyk y Tomasz [3], el vanadio proporciona una aceleración relativa al tiempo de fraguado inicial, sin embargo, el fraguado final de la pasta de cemento, después de más de 13 h, es sólo aparente debido al bajo contenido de etringita. En el estudio realizado por dichos autores, el cemento utilizado posee una pobre cantidad de C_3A en comparación con la de disolución de sulfato de vanadio, lo que propicia una disminución en la formación de etringita, por lo que los autores concluyen que la presencia del V_2O_5 retarda fuertemente la formación de etringita en las pastas de cemento.

1.3.4. Yacimientos de vanadio

Los recursos mundiales de vanadio superan los 63 millones de toneladas, pero debido a que el vanadio se recupera típicamente como subproducto o coproducto, los recursos mundiales demostrados del elemento no son totalmente indicativos de los suministros disponibles [39].

En efecto, los yacimientos de vanadio en su estado puro no existen, sin embargo este elemento se encuentra presente en depósitos de roca fosfórica, magnetita titanífera y arenisca, y limolita uranífera, en las que constituye menos del 2 % de la roca huésped. También están presentes cantidades significativas en la bauxita y los materiales carboníferos, como el carbón, el petróleo crudo, la pizarra bituminosa y las arenas bituminosas [39].

Así pues, en la industria petroquímica, se generan grandes cantidades de desechos, provenientes de los procesos catalíticos que se utilizan en la refinación del petróleo. En esta industria se llevan a cabo procesos denominados de hidrotratamiento, que tienen como finalidad la eliminación de azufre, níquel, vanadio y hierro, entre otros elementos que acompañan a las moléculas de hidrocarburos que componen el petróleo; estos procesos permiten eliminar problemas de *envenenamiento del catalizador*, aumentando la calidad de los productos y evitando la contaminación atmosférica [40]. Así mismo, se tiene reportado que los petróleos de América son los que contienen más vanadio: en crudos provenientes

¹¹El proceso de lixiviar consiste en tratar una sustancia compleja, como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles.

de Venezuela las concentraciones van de 282 a 1,180 $\mu\text{g/g}$, en la variedad atabasca de Canadá y la maya de México el contenido es de 640 y 243 $\mu\text{g/g}$, respectivamente [36]. Por lo tanto una de las principales fuentes de obtención de vanadio se presenta en la industria petroquímica al momento de refinar el petróleo, el vanadio se obtiene como desecho.

Por otro lado, de acuerdo con lo reportado por la base de datos Mindat.org [41], los principales yacimientos minerales que contienen vanadio, mundialmente se encuentran en México, Argentina, España, Grecia, Sudáfrica, Israel y Fiji. En la figura 1.14 se muestra la ubicación geográfica de estos yacimientos.

Haciendo referencia a México, la principal fuente de vanadio se localiza en el Volcán de Fuego de Colima con la *Colimaita* [42], mineral descubierto en 2008 que se obtiene tras la cristalización de las fumarolas del volcán. Este mineral es un nuevo sulfuro de vanadio, potasio y fósforo, cuya estequiometría es K_3VS_4 .

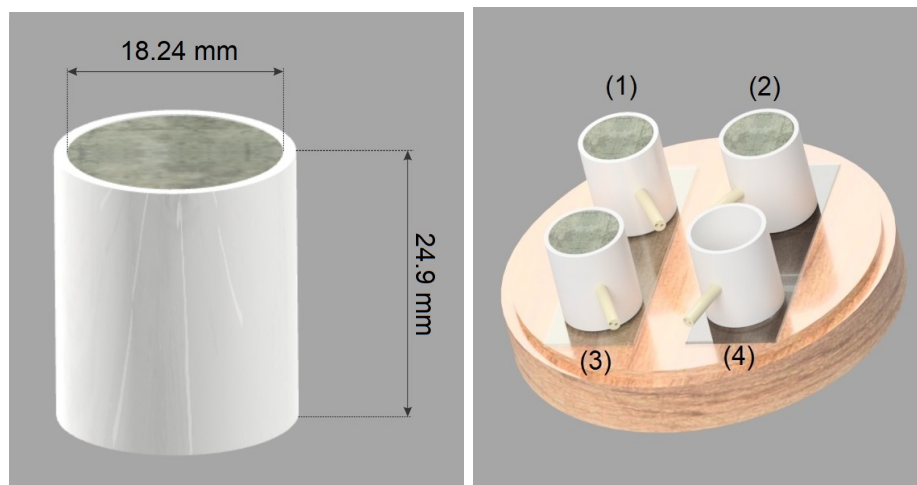


Figura 1.14: Mapa de los principales yacimientos minerales de vanadio en el mundo. Imagen tomada y modificada de [41].

Desarrollo experimental: preparación y modificación del cemento blanco

2.1. Preparación de las pastas de cemento

En los apartados 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3 se describirá el proceso de creación de las tres pastas de cemento utilizadas a lo largo de este proyecto, dichas pastas fueron preparadas con cemento blanco de la marca Cruz Azul y moldeadas por recipientes cilíndricos de plástico con dimensiones de 18.24 mm de diámetro y 24.9 mm de altura; para todas las pastas, la tasa de hidratación fue de $w/c=0.4$. En la figura 2.1 (a) se muestran las dimensiones de estos contenedores, mientras que en el inciso (b) se presenta la disposición de las pastas ya contenidas.



(a) Contenedor cilíndrico de la pasta, hecho a base de PVC.

(b) Muestras preparadas.

Figura 2.1: Preparación y disposición de las pastas de cemento.

Estas muestras fueron preparadas el 19 de Junio de 2018.

2.1.1. Cemento blanco con agua desionizada

Esta fue la primera muestra a preparar y se etiquetó con el nombre de CBH. Para prepararla se extrajeron 10.0115 g de cemento directo del empaque, los cuales se mezclaron con 4 ml de agua desionizada hasta obtener una pasta homogénea, sin grumos, la cual se vació en uno de los recipientes.

Para la elaboración de las siguientes dos pastas se llevó a cabo una modificación del cemento anhídrido por micromolienda.

Modificación por micromolienda

Antes de llevar a cabo el proceso de hidratación de las tres pastas restantes (secciones 3.1.2, 3.1.3 y 3.1.4), se sometió al cemento a un proceso de 2 h de micromolienda a 500 rpm en un molino planetario de bolas Retsch PM100, dentro de un tazón de óxido de circonio con 13 bolas de este mismo material: 10 bolas de 10 mm de diámetro y 3 bolas de 20 mm de diámetro. Este procedimiento se llevó a cabo con el objetivo de reducir el tamaño de grano del cemento para así volver el material más reactivo con el medio y estudiar su efecto en las pastas obtenidas.

2.1.2. Cemento blanco molido con agua desionizada

En esta segunda muestra se combinaron 10.0129 g de cemento molido con 4 ml de agua desionizada, de la misma manera que se preparó la primer pasta, es decir, se mezclaron hasta obtener una consistencia homogénea y sin grumos. La pasta obtenida fue vaciada y contenida en uno de los recipientes, dicha muestra se etiquetó con el nombre de CBMH.

2.1.3. Cemento blanco molido hidratado con una disolución de V_2O_5

Para esta muestra, etiquetada con el nombre de CBMHV, el cemento molido se hidrató con una disolución que poseía iones de vanadio. Esta disolución se preparó con 10 ml agua desionizada y 5 mg de pentóxido de vanadio (V_2O_5), los cuales fueron disueltos en el agua hasta ver una mezcla homogénea. Se calculó que esta disolución poseía un 0.03 % de vanadio de proporción en masa.

De la disolución mencionada anteriormente, se extrajeron 4 ml y se mezclaron con 10.0113 g del cemento blanco molido hasta formar una pasta homogénea y sin grumos. Dicha pasta, al igual que las anteriores fue vaciada en uno de los recipientes.

2.2. Fraguado de las pastas de cemento

Tras verter todas las pastas en los contenedores cilíndricos, se diseñó un contenedor de mayor tamaño, hecho del mismo material que los cilindros (PVC), para almacenar las pastas mientras cumplían con las primeras 24 h de fraguado, esto se hizo con el objetivo de evitar cambios abruptos de temperatura, ventiscas, humedad o cualquier otra perturbación que pudiese llevar a cabo el ambiente sobre las muestras.

En la figura 2.2 se muestra el arreglo diseñado y se hace notar que cada contenedor posee una especie de aguja en su sección transversal, la cual corresponde al termopar insertado para cada una de las muestras, los cuales monitorearon la temperatura de fraguado de las pastas, así como la temperatura ambiente dentro del sistema diseñado (figura 2.2 (4)), durante 24 horas. Este estudio y sus resultados se encuentran en la sección 5.2.1 del presente trabajo.



Figura 2.2: Sistema aislado diseñado para el fraguado de las pastas de cemento.

Las pastas obtenidas fueron almacenadas por 39 semanas antes de comenzar con su caracterización, con el objetivo de hacer un estudio para pastas cuyas reacciones de hidratación lenta ya se llevaron a cabo en su mayoría (*i.e.* la hidratación del C_2S).

Técnicas de caracterización

3.1. Basadas en rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), quien más tarde fue galardonado con el premio Nobel de física en 1901 [43]. Los rayos X pertenecen al espectro de radiación electromagnética cuya longitud de onda (λ) va de entre los 10^{-8}m a 10^{-10}m , con una frecuencia (ν) muy alta, que oscila entre los 10^{16}s^{-1} y 10^{19}s^{-1} por lo que son altamente penetrantes en la materia. En la figura 3.1 se observa la clasificación de los rayos X dentro del espectro electromagnético.

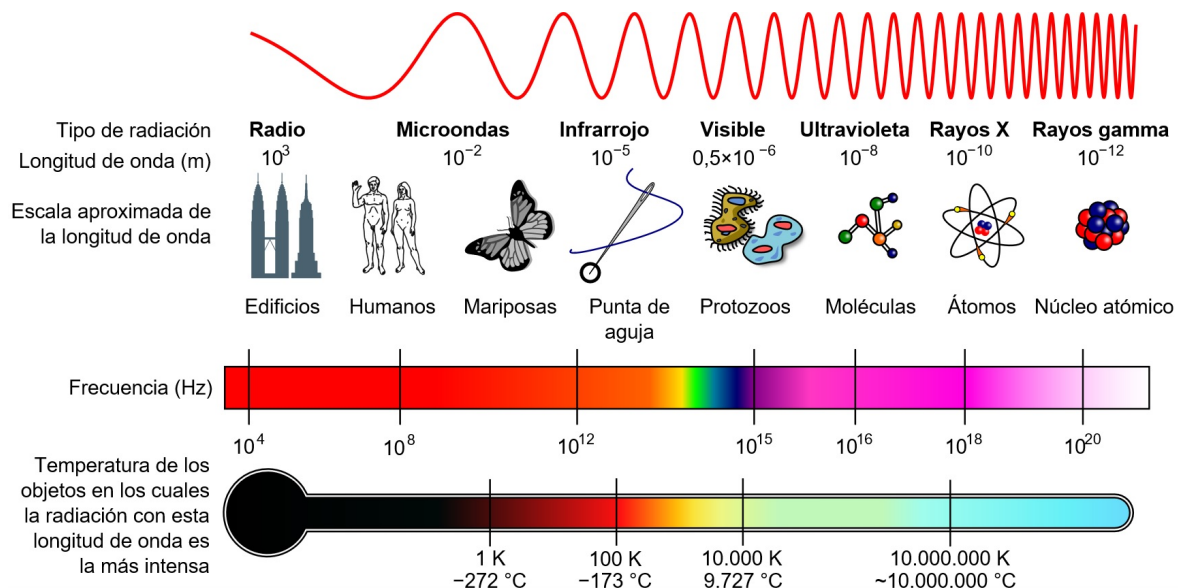


Figura 3.1: Elucidación del espectro electromagnético: medidas de longitud de onda, comparación de escalas, medidas de frecuencia y temperatura. Imagen tomada y modificada de [44].

Las ventajas de utilizar rayos X en análisis espectroscópicos son las siguientes: (i) es

el método más económico y conveniente. (ii) Los rayos X no son absorbidos por el aire, por lo que la muestra no necesita estar en una cámara al vacío. La desventaja es que no interactúan fuertemente con elementos más ligeros, por lo que esto podría imponer una limitación a los elementos detectables por técnicas de rayos X [45].

Cuando los rayos X entran en contacto con la materia se producen tres interacciones principales: fluorescencia, dispersión de Compton y dispersión de Rayleigh (ver figura 3.2). Si un haz de fotones de rayos X se dirige a un bloque de material una fracción de este se transmitirá, otra se absorberá (produciendo radiación fluorescente) y una más se dispersará. La dispersión puede ocurrir con pérdida (dispersión de Compton) o sin pérdida de energía (dispersión de Rayleigh). Tanto el fenómeno de fluorescencia y el de dispersión dependen del espesor (d), la densidad (ρ) y la composición del material, así como de la energía de los rayos X [46].

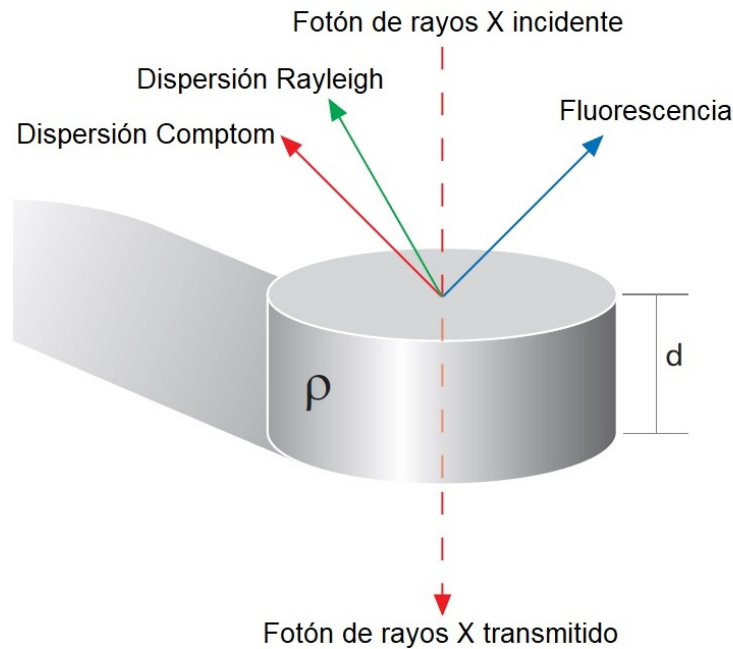


Figura 3.2: Principales interacciones de los rayos X con la materia (imagen extraída y modificada de [46]).

Desglosando un poco la interacción entre los rayos X y materia, sucede que los fotones (provenientes de los rayos X) al colisionar con los electrones, presentes en la muestra, provocan la expulsión de los electrones de las capas más internas. Esto crea un agujero (también llamado vacancia) en uno de los orbitales atómicos interiores, convirtiéndolo en un ión y poniéndolo en un estado inestable. Para restaurar los átomos a estados más estables, es decir, a sus configuraciones originales, estas vacancias se llenan con los electrones de las capas externas. Estas transiciones energéticas que van de niveles más altos a más bajos van acompañadas de la emisión de un fotón de rayos X [47] [48]. Cuando las vacancias del material se rellenan, la energía de los rayos X depende de las diferencias energéticas que hay entre el orbital interno con la vacancia y con el electrón que la rellena. En un espectro

esto se ve como una línea.

La radiación que emiten los rayos X es característica del elemento que la origina, ya que cada átomo tiene sus niveles de energía específicos. Un átomo puede presentar varias líneas en su espectro debido a las transiciones electrónicas y al subsiguiente relleno de las vacancias por diferentes electrones dentro del átomo; esta colección de líneas es única para cada elemento y por lo tanto es como su huella digital [45].

3.1.1. Difracción de rayos X

Esta técnica espectroscópica se basa en el fenómeno de difracción que presenta una sección muy específica del espectro electromagnético, los rayos X. Este fenómeno ocurre mediante el impacto de los rayos X con la materia: los fotones se dispersan al interactuar con el material, produciendo interferencia a ángulos específicos, el que la interferencia sea constructiva o destructiva dependerá de la cristalinidad del material a analizar.

La longitud de onda de los rayos X es similar en orden de magnitud, a la distancia interatómica, esta se encuentra en un rango que va de 0.5-2.5 Å. Allí la razón de que se aproveche el fenómeno de difracción con esta sección del espectro electromagnético, pues esta técnica busca conocer la estructura atómica de la materia.

Los electrones en un átomo dispersan coherentemente la luz; así pues, podemos considerar cada átomo del material sometido a esta técnica como un centro dispersor. La intensidad con la que un átomo dispersa la luz es proporcional al número de electrones alrededor del átomo. Los átomos de un cristal se encuentran ordenados en un arreglo periódico y por lo tanto pueden difractar la luz.

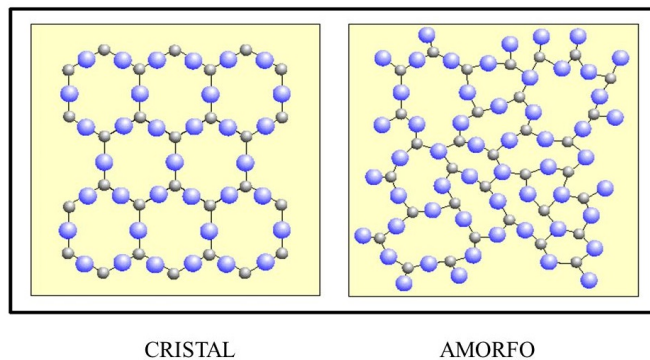


Figura 3.3: Comparación entre un material cristalino y uno amorfo [49].

La dispersión de los rayos X de un material produce un patrón de difracción que nos brinda información acerca del arreglo atómico. Si nuestro difractograma muestra picos definidos nuestro material posee una estructura cristalina ordenada, sin embargo, si el difractograma muestra estos picos anchos como panzas el material analizado puede ser *amorfo* o *nanoestructurado*. En la figura 3.4 vemos un claro ejemplo de esto, se tienen

tres patrones de difracción de un compuesto que es químicamente idéntico, óxido de silicio (SiO_2), pero ordenado de distintas formas a lo que se le conoce como *fases*, por una parte tenemos el vidrio de SiO_2 el cual tiene una estructura amorfa y de allí que el difractograma muestre una curva semejante; y por otro lado tenemos al cuarzo y a la cristobalita, estructuras cristalinas que forman picos bien definidos en sus patrones de difracción. Tanto el cuarzo como la cristobalita tienen distintas estructuras cristalinas, los átomos de Si y O están ordenados de manera distinta, razón por la cual el patrón de difracción cambia.

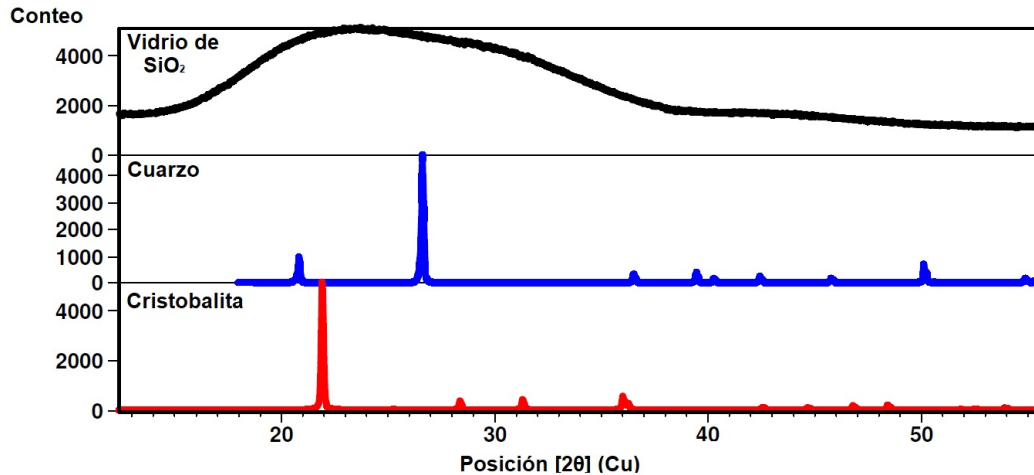


Figura 3.4: Difractogramas de tres fases del óxido de silicio SiO_2

Al tener un difractograma, los picos mostrados se asocian con los planos cristalinos existentes en la estructura mediante los índices de Miller (hkl), estos números definen el recíproco de las intersecciones axiales del cristal. Esta información permite obtener los parámetros cristalinos de la red y las distancias entre planos atómicos (esto último haciendo uso de la Ley de Bragg). Con esta información es posible clasificar al material de acuerdo al tipo de sistema cristalino al que pertenece, red de Bravais y operaciones de simetría.

Tabla 3.1: Simetrías, redes de Bravais y parámetros de red de los siete sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Redes de Bravais	Simetría [HM]	Parámetros de red
Cúbico	P, I, F	$m \ 3 \ m$	a
Tetragonal	P, I	$4/m \ m \ m$	$a \ c$
Hexagonal	P, R	$6/m \ m \ m$	$a \ c, \ \gamma = 120^\circ$
Rombohédrico*	R	$3 \ m$	$a, \ \gamma$
Ortorrómico	P, C, I, F	$m \ m \ m$	$a \ b \ c$
Monoclínico	P, C	$2/m$	$a \ b \ c, \ \alpha \ \gamma$
Triclínico	P	1	$a \ b \ c, \ \alpha \ \beta \ \gamma$

La posición de los picos de difracción está determinada por la distancia interplanar de la estructura mediante la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz a dispersar (en este caso de los rayos X), d_{hkl} representa la distancia entre planos y θ es el ángulo de difracción, ver figura 3.5. La ley de Bragg calcula el ángulo en el cual la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por las familias de planos atómicos producirá un pico de difracción. Cada familia de planos produce un pico de difracción a un ángulo específico 2θ .

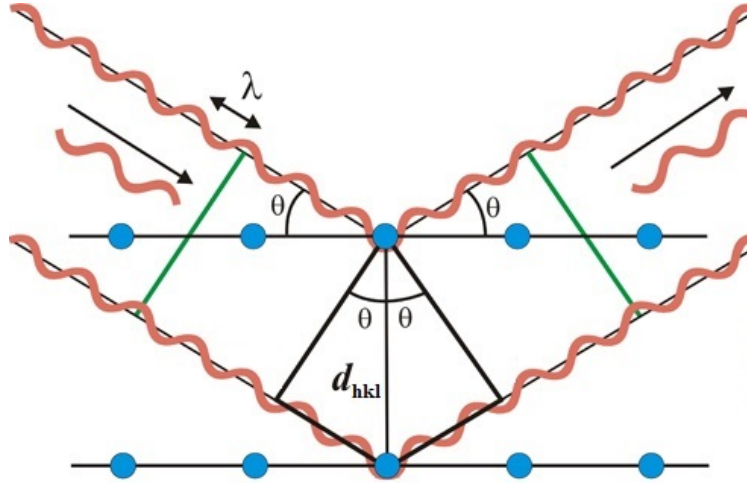


Figura 3.5: Esquematación de la ley de Bragg. Donde los rayos X son dispersados por los átomos pertenecientes a las familias de planos cristalinos representados por los índices de Miller ($h k l$).

Por otra parte, se tiene que la intensidad de los picos depende del arreglo atómico de todo el cristal de la siguiente manera:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.2)$$

donde F_{hkl} es el factor de estructura y se describe como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.3)$$

El factor de estructura suma el resultado de la dispersión de todos los átomos contenidos en la celda unitaria para formar el pico de difracción correspondiente a los planos atómicos ($h k l$).

Como se puede apreciar, el factor de estructura está descrito por la ecuación 3.3, en donde las coordenadas x_j, y_j, z_j representan la posición de los átomos en los planos, estas posiciones determinarán la amplitud de la luz dispersada. f_j , el factor de dispersión, cuantifica la eficiencia de los rayos X dispersados a cualquier ángulo por el grupo de

electrones de cada átomo, *i.e.* representa al número de electrones alrededor del átomo posicionado a 0° y a medida que θ aumenta f_j disminuye, N_j es la fracción de cada posición equivalente ocupada por el átomo j .

Identificación de la componente amorfa como nanoestructurada

En muchos casos la presencia de las fases amorfas o pobremente cristalinas es indetectable o simplemente ignorada. Mientras que el conocimiento de las cantidades relativas de las fases puede ser suficiente para muchos análisis, hay un número cada vez mayor de aplicaciones en la industria y en la ciencia de los materiales en donde es esencial conocer las cantidades absolutas de las fases, incluyendo la fase amorfa. Ejemplos importantes incluyen farmacéuticos, (geo) polímeros, cementos, entre otros; donde las fracciones absolutas: cristalina y amorfa, son críticas para su utilidad [50].

La difracción de rayos X convencional pierde su poder para las estructuras de material cristalino en la nanoescala, los patrones de difracción se amplían y las características están menos definidas (estos patrones pueden extenderse hasta unas decenas de grados 2θ). Con frecuencia, las ambigüedades resultantes se parafrasean en la literatura con el término *amorfo de rayos X* para resaltar las limitaciones de la difracción de rayos X [50].

Como se mencionó anteriormente, la cuantificación de la fase cristalina se basa en la determinar la contribución de la intensidad de cada fase componente mezclada en el patrón de difracción, lo mismo se aplica para la fase amorfa. Sin embargo, el análisis de la componente amorfa puede resultar difícil por el hecho de que la contribución de su intensidad, al patrón de difracción, no siempre es evidente, especialmente a bajas concentraciones.

Uno de los métodos que existen para identificar la componente amorfa, o bien nanoestructurada, y mismo que se empleó en el presente proyecto, consiste en encontrar una estructura cristalina que modele adecuadamente las posiciones y las intensidades relativas de las bandas observables de un componente amorfo en un patrón de difracción. Tras localizar la estructura cristalina, se simula su patrón de difracción y se varía el ensanchamiento de los picos del mismo, de tal forma que ajusten con los de las bandas amorfas en los datos observados. Así pues, al superponer ambos espectros, *i.e.* el medido y el simulado, se debe de observar una coincidencia entre las bandas amorfas. Este es uno de los varios métodos reportados por Arnt Kern, Ian C. Madsen, y Nicola V.Y. Scarlett [50].

En la figura 3.6 se pone en práctica parte del método de identificación de fase amorfa descrito en el párrafo anterior. En esta imagen se calcula el espectro de difracción de la tobermorita de 11 \AA variando la anchura a media altura: en el inciso (a) este valor es de 0.1° , en el inciso (b) la anchura aumenta a 1° y se observa como los picos van ensanchándose, en el inciso (c) la anchura a media altura es de 2.5° y por último en el inciso (d) este valor incrementa a 5° . Se observa que los picos se van uniendo debido a la anchura que presentan, así pues, resulta relativamente sencillo hacer la identificación de fase amorfa o nanoestructurada al superponer el espectro calculado, de picos ensanchados, con el patrón de difracción de rayos X obtenido en el laboratorio.

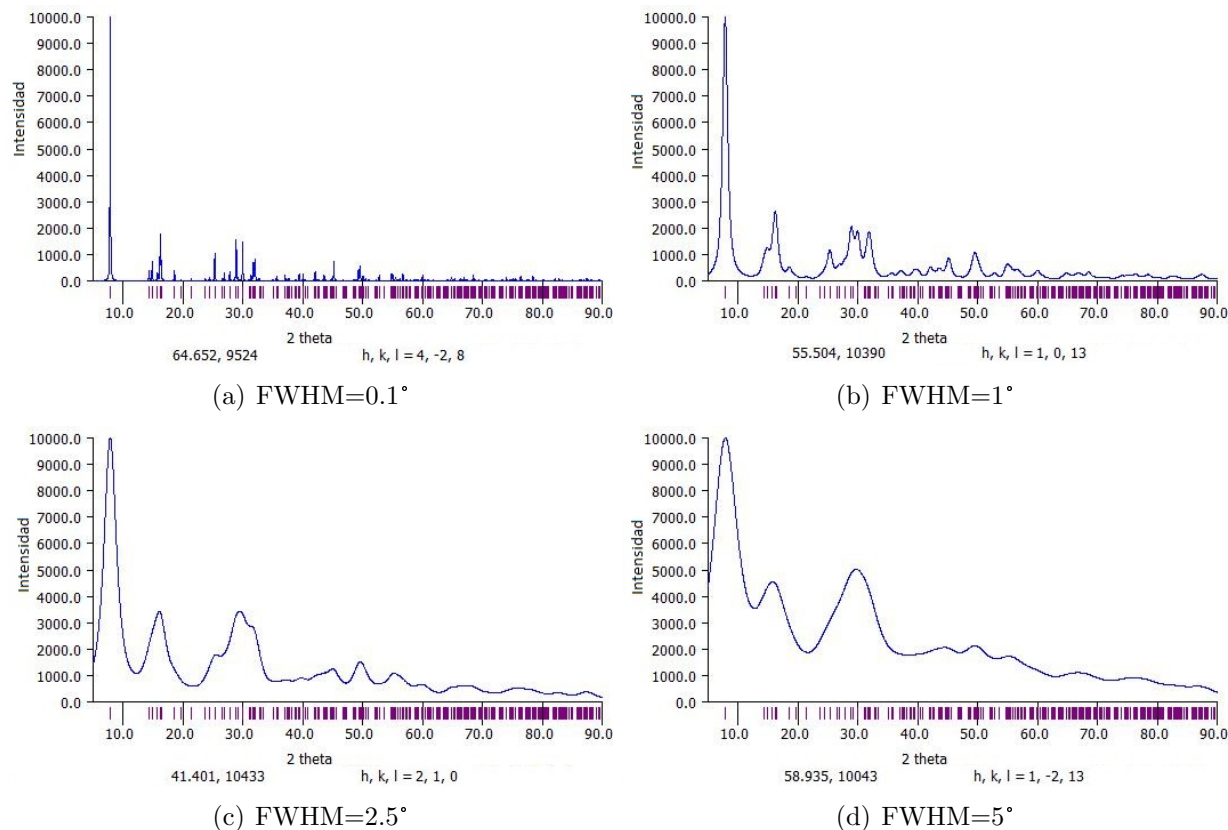


Figura 3.6: Patrón de difracción de la tobermorita de 11 Å, calculado con Mercury para distintos valores de anchura a media altura, y con longitud de onda constante $\lambda = 1.54056$ nm (Cu).

3.1.2. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X o XRF, por sus siglas en inglés *X-ray fluorescence*, es una técnica analítica no destructiva que se utiliza principalmente para la identificación de elementos y la determinación de sus concentraciones en muestras sólidas, en polvo y líquidas; también se utiliza para determinar el espesor y la composición de capas y recubrimientos [51] [46]. Los elementos presentes en las muestras son detectables por XRF hasta en un 100 % y a niveles de trazas, generalmente con una sensibilidad que de 10 partes por millón (ppm). Los elementos detectables por XRF varían desde berilio hasta uranio [45].

Los analizadores de XRF pueden detectar los elementos presentes en una muestra midiendo los rayos X secundarios emitidos por una muestra irradiada con una fuente de rayos X primaria, con un voltaje de aceleración que va de entre los 30 kV a los 50 kV [52]. Dado que una muestra contiene varios elementos, cada uno de estos elementos produce un conjunto único de líneas ("huella digital") que se utiliza en la identificación del elemento.

Hay dos tipos de técnicas para obtener fluorescencia de rayos X:

- EDXRF, por dispersión de energía de rayos X. Esta técnica tiene una alta precisión

y es sensible para el análisis de metales pesados, su intervalo de detección va del sodio al uranio, con una sensibilidad de 10 ppm.

- WDXRF, por dispersión de longitud de onda de rayos X. Esta técnica resulta ser la más adecuada para la detección de elementos ligeros y tierras raras, detecta desde berilio hasta uranio.

Así mismo, elementos de mayor número atómico tienen mejores límites de detección que elementos ligeros [46]. En el presente trabajo, se utilizó la técnica de EDXRF.

El análisis de XRF, por EDXRF, es una técnica sólida que combina alta precisión y exactitud con preparación fácil y rápida de muestras. Se puede automatizar fácilmente, el tiempo de medición es rápido, varía entre unos cuantos segundos y hasta 30 minutos, dependiendo de la cantidad de elementos presentes en la muestra [51].

En la figura 3.7 se presenta un espectro XRF típico de una muestra de suelo medido con un espectrómetro EDXRF. La posición de los picos determinan los elementos presentes de la muestra, mientras que las alturas determina la concentración de los mismos.

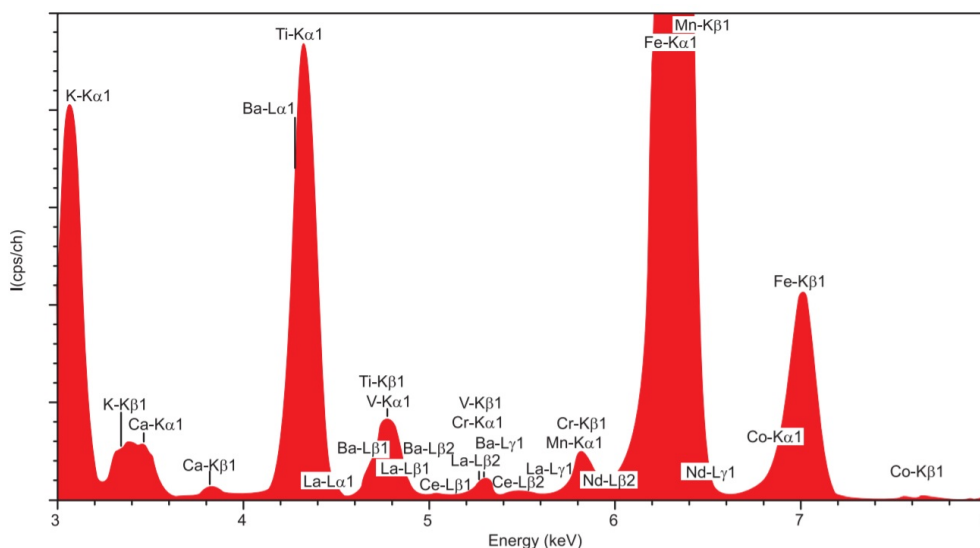


Figura 3.7: Espectro XRF típico de una muestra de tierra, extraído de [46].

Producción de la radiación fluorescente característica

Para describir este proceso es conveniente considerar el modelo clásico de un átomo, donde el núcleo se conforma por protones cargados positivamente y neutrones sin carga, rodeado por orbitales que contienen a los electrones en movimiento. Dichos orbitales se clasifican como K, L y M a medida que uno se aleja del núcleo atómico. El orbital K es el más cercano al núcleo y sólo tiene permitido alojar dos electrones. El orbital L tiene 3 subcapas llamadas L_I , L_{II} y L_{III} y puede contener hasta 8 electrones. Y por último,

el orbital M tiene 5 subcapas M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} y M_V y puede tener hasta 18 electrones.

Cuando los fotones provenientes de los rayos X entran en contacto con los átomos de la muestra, esto produce una vacancia en uno de los orbitales, en el ejemplo de la figura 3.8 se observa esta vacancia en la capa K, poniendo al átomo en un estado excitado inestable con una energía más alta. Lo que propicia que el átomo quiera restaurar la configuración original, y esto se logra transfiriendo un electrón de una capa exterior como la capa L a la vacancia de la capa K. Es importante resaltar que un electrón de la capa L tiene una energía más alta que un electrón de capa K, y cuando un electrón de capa L se transfiere a la capa K, el excedente de energía se puede emitir como un fotón de rayos X.

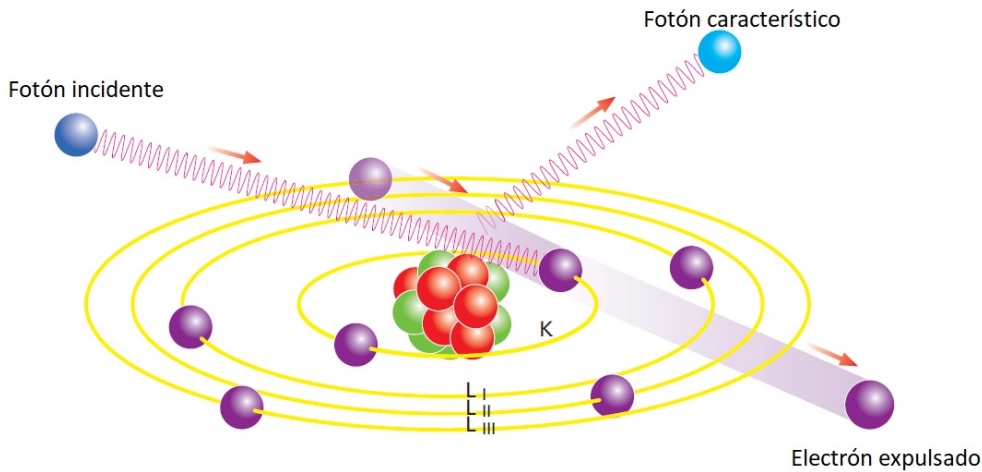


Figura 3.8: Producción de la radiación fluorescente característica, imagen modificada de [46].

Para expulsar un electrón de un átomo, los rayos X deben tener un nivel de energía más alto que la energía de enlace del electrón. Si se expulsa un electrón, la radiación entrante se absorbe y cuanto mayor es la absorción, mayor es la fluorescencia. Si, por otro lado, la energía es demasiado alta, muchos fotones atravesarán el átomo y solo se eliminarán unos pocos electrones. Si la energía de los fotones incidentes es menor y se acerca a la energía de enlace de los electrones de la capa K, se absorbe cada vez más radiación. El rendimiento más alto se alcanza cuando la energía del fotón está justo por encima de la energía de enlace del electrón que se va a expulsar. Si la energía se vuelve más baja que la energía de enlace, se puede ver un salto o borde: la energía es demasiado baja para expulsar electrones de la capa correspondiente, pero es demasiado alta para expulsar electrones de las capas energéticas inferiores [46].

Entonces, en una muestra, la magnitud de la absorción depende de la energía de los rayos X incidentes, del grosor de la muestra (d) y de su densidad. La absorción aumenta a medida que aumenta el grosor, la densidad y el número atómico de los elementos de la capa y a medida que disminuye la energía de la radiación. La absorción puede ser tan alta que los elementos localizados en la zona más profunda de la muestra no sean alcanzados por la radiación entrante o la radiación característica ya no pueda salir de la muestra. Esto significa que solo se medirán los elementos cercanos a la superficie.

La radiación característica emitida por los átomos, es decir, los rayos X fluorescentes, a veces pueden expulsar electrones de otros elementos de la muestra y de igual forma seguir produciendo radiación fluorescente. Por lo que existen, principalmente, dos tipos de radiación característica: la fluorescencia primaria y la fluorescencia secundaria. La primaria se produce directamente por los rayos X provenientes de la fuente con los átomos de la muestra, mientras que la secundaria es producida por la fluorescencia primaria de otros átomos dentro de la muestra. Ver figura 3.9.

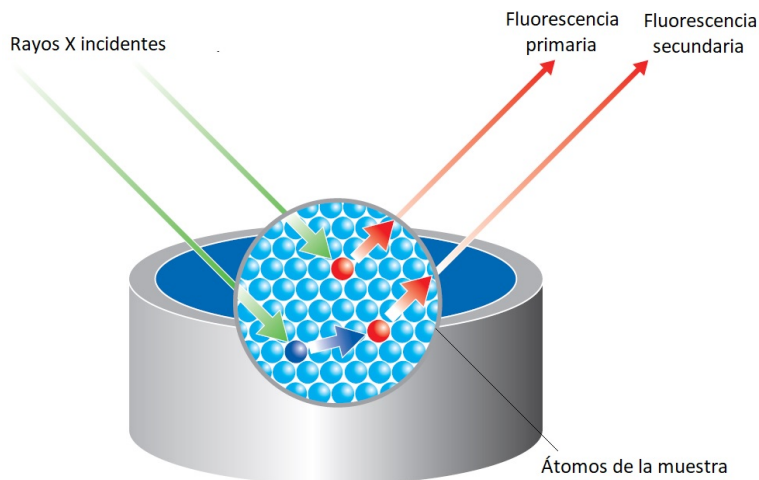


Figura 3.9: Fluorescencia primaria y secundaria, imagen modificada de [46].

Los espectrómetros utilizados para esta técnica miden la suma de las fluorescencias primaria y secundaria, pero prácticamente resulta imposible distinguir entre ambas contribuciones, aunque se sabe que la contribución de la fluorescencia secundaria a la radiación característica puede ser del orden del 20 %.

3.1.3. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X

La espectroscopía por dispersión de energía de rayos X o EDS, por sus siglas en inglés, es una técnica utilizada principalmente para observar la morfología de un material a escalas micrométricas y nanométricas, ya que puede obtener aumentos que van de los 5 X hasta los 300,000 X o incluso 1,000,000 X (para modelos modernos). Esta técnica permite obtener un análisis químico elemental de la superficie de la muestra. Un microscopio electrónico de barrido proporciona imágenes de alta resolución dentro de una escala de grises, reconstruyendo de manera muy fina la superficie del material analizado.

Composición y funcionamiento del microscopio electrónico de barrido

Un microscopio electrónico de barrido, SEM (por sus siglas en inglés) consiste en un arreglo que posee una fuente generadora de electrones llamada *cañón de electrones*, una columna por donde viajarán estos, con dos o más lentes electromagnéticas, un sistema de deflexión que consta de bobinas de barrido, un detector para electrones secundarios y

retrodispersados, una cámara para la muestra y un sistema computacional que consiste en una pantalla donde se visualizan las imágenes escaneadas y se tiene un centro de control para el haz electrónico. En la figura 3.10 se muestra el diseño de un microscopio electrónico de barrido típico.

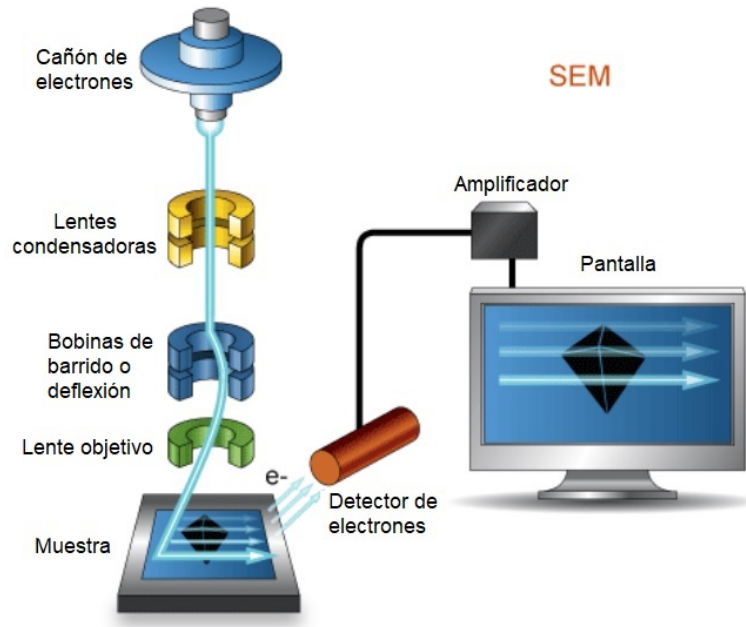


Figura 3.10: Esquema de un típico microscopio electrónico de barrido. La imagen se acumula escaneo por escaneo del haz y línea por línea en la pantalla. Imagen obtenida y modificada de [58].

Los dispositivos SEM constan de un sistema de presión variable con la capacidad de contener cualquier muestra (incluyendo muestras húmedas o con una preparación mínima). Estos dispositivos permiten analizar muestras con un diámetro de hasta 200 mm y una altura de 80 mm [58].

Las mediciones en SEM se llevan a cabo mediante electrones altamente energizados, que llegan hasta los 30 kV, usando una fuente térmica para la emisión electrónica, como por ejemplo los filamentos de tungsteno. El diámetro del haz electrónico producido por la cañón de electrones es demasiado grande pero se afina y se dirige por medio de las lentes magnéticas para obtener un haz con una anchura menor a los 10 nm [59], estos electrones penetrarán a la muestra hasta 1 μm de profundidad para generar las señales utilizadas para producir la imagen.

La imagen de la muestra a analizar se forma punto a punto dependiendo del movimiento de las bobinas de barrido, las cuales causan que el haz electrónico se mueva a ubicaciones discretas en forma de líneas rectas hasta que se produce una trama rectangular en la superficie de la muestra. Por otra parte, el detector de electrones detecta las señales de

los electrones emitidos por la muestra escaneada. Tanto los electrones secundarios¹ (SE) como los electrones retrodispersados² (BSE) se utilizan en la producción de imágenes SEM. Cuando se selecciona un voltaje positivo se recopilarán SE y BSE, sin embargo, para el caso en que se aplique un voltaje negativo sólo se recopilarán BSE [58]. En la figura 3.11 se muestra esquemáticamente la profundidad de penetración de los electrones SE y BSE.

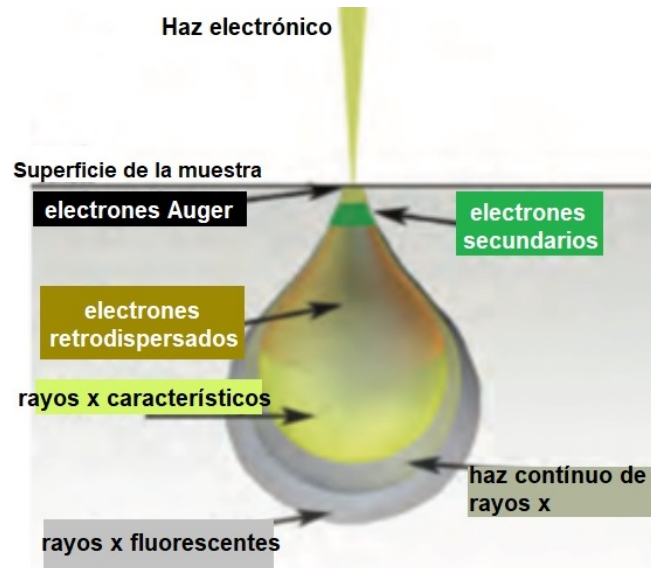


Figura 3.11: Dependencia entre la energía de los electrones incidentes en la muestra con su profundidad de penetración. A medida que la energía aumenta, la profundidad también lo hace. Imagen obtenida y modificada de [60].

La selección del voltaje para el cañón de electrones influye en los detalles de la imagen obtenida, ya que esta mostrará más información a cerca de la superficie si se utilizan voltajes de aceleración bajos (como 5kV); en cambio, al trabajar con voltajes altos (15-30 kV), los electrones acelerados penetrarán por debajo de la superficie y se obtendrán imágenes que muestren detalles del interior de la muestra.

La distancia promedio que un electrón secundario puede recorrer en un sólido, es muy pequeña, del orden de 1 a 2 nm, por lo que los SE son ideales para dar información sobre la topografía de la muestra. Por otra parte, los BSE pueden recorrer distancias dentro de la muestra que van de diez hasta cientos de nanómetros, proporcionando mayor contraste en la imagen de la muestra. Una característica de la dispersión elástica de ángulos mayores a 90°, es que su sección transversal es proporcional a Z^2 , por lo que los BSE aumentan a medida que lo hace el número atómico (un comportamiento casi lineal para Z pequeños) y debido a esto las imágenes obtenidas con estos electrones muestran contraste debido a las variaciones en la composición química de la muestra [59]. En la figura 3.12 se hace una comparación entre una imagen de SEM de un mismo cristal obtenido por SE y por BSE.

¹Los electrones secundarios o SE, son aquellos electrones atómicos expulsados de la muestra como consecuencia de la dispersión inelástica.

²Los electrones retrodispersados o BSE, son aquellos electrones incidentes que fueron dispersados elásticamente a ángulos mayores de 90°.

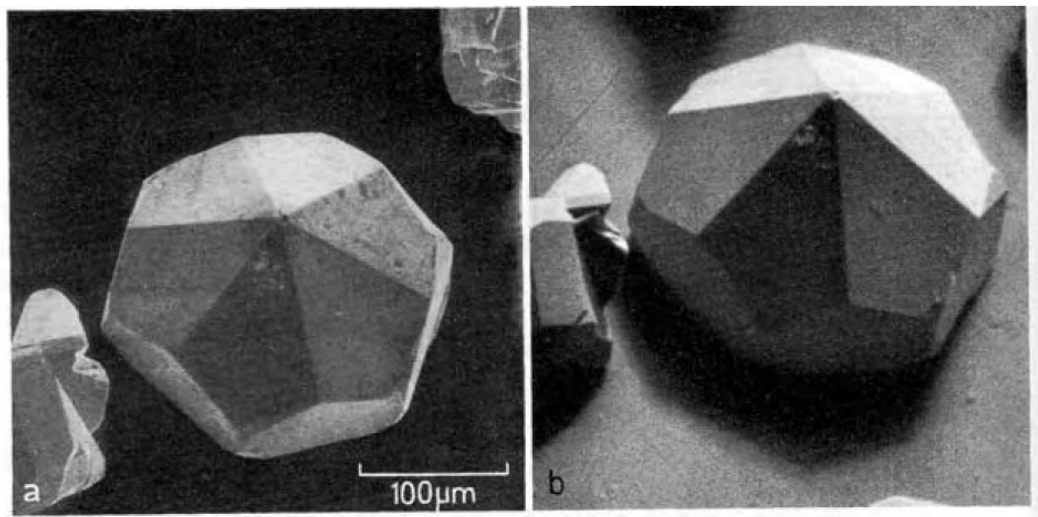


Figura 3.12: Las imágenes presentes en esta figura fueron obtenidas por SEM. En inciso *a* se presenta la imagen de un cristal obtenida por SE y en el inciso *b* se presenta la imagen del mismo cristal obtenida por BSE. Imagen obtenida de [59].

3.2. Espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear o por sus siglas en inglés NMR (Nuclear Magnetic Resonance) es una técnica espectroscópica analítica que nos permite elucidar la estructura de una molécula midiendo la interacción entre una frecuencia de oscilación de ondas de radio electromagnéticas (200 - 750 MHz) con una colección de núcleos atómicos inmersos en un fuerte campo magnético externo. Esta técnica hace uso del efecto Zeeman³.

Un núcleo atómico se compone por un cierto número de protones (Z) y de neutrones (N), el número de protones determina la identidad del núcleo, mientras que la suma de protones y neutrones nos proporcionan el valor de su masa (A), esto se denota por la ecuación 3.4, donde X representa el elemento en cuestión. Sabiendo esto, es importante mencionar que cuando un mismo elemento posee distinto número de neutrones o diferentes valores de masa nuclear, este es llamado *isótopo*.

$$A=Z+N \quad X \quad (3.4)$$

El espín nuclear (I) es una propiedad característica de los isótopos y está en función de la paridad de Z y N . Isótopos con un número impar de protones y/o neutrones, tienen un momento magnético nuclear diferente de cero ya que su espín nuclear también es diferente de cero. Por otra parte, los núcleos con espín igual a 0 (*i.e.* Z y N pares) tienen un momento

³El efecto Zeeman se presenta cuando un campo magnético interactúa con el momento dipolar magnético asociado al momento angular orbital de un átomo, produciendo un desplazamiento de los niveles energéticos del átomo así como el desdoblamiento de sus líneas espectrales [53]

magnético nuclear igual a cero. Es importante destacar que los espines correspondientes a los protones sólo se pueden cancelar con ellos mismos y no con los espines pertenecientes a los neutrones, y viceversa [54].

Así pues, para NMR sólo son visibles los isótopos cuyo momento magnético nuclear sea distinto de cero. Algunos ejemplos son: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{15}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{195}Pt .

Esta técnica es muy sensible al ambiente electrónico del átomo. Con ella es posible determinar que átomos están enlazados, *i.e.* su conectividad, e inferir cuales son sus vecinos más cercanos, así como determinar las poblaciones relativas en varios sitios [23].

Se resuelve la ecuación de Larmor, que es la que describe la energía necesaria para llevar a cabo una transición electrónica:

$$\Delta E = -\hbar\gamma(1 + \delta)B_0 \quad (3.5)$$

de donde γ es la constante giromagnética y δ es el desplazamiento químico.

3.2.1. ^{29}Si MAS NMR

Para el estudio de los silicatos, los isótopos que se pueden utilizar en la técnica de NMR son los de ^{17}O , ^{27}Al y ^{29}Si . El ^{27}Al ha sido extensamente utilizado para el estudio de zeolitas, aluminosilicatos y cementos [55]. Por otra parte, los estudios con ^{17}O han sido complicados debido a los efectos cuadrupolares. Y es a causa de esto que ^{29}Si NMR ha sido el más ampliamente utilizada en el estudio de los silicatos [23].

Con los años, la NRM ha demostrado ser una metodología eficiente para examinar los enlaces químicos en diferentes materiales. Para la NRM de estado sólido, se aplica el método de giro del ángulo mágico (MAS) para evitar grandes amplificaciones de picos, causadas por varias interacciones nucleares. Esto se lleva a cabo girando la muestra a frecuencias de 1–35 kHz alrededor de un eje orientado 54.7° al campo magnético [54]. La NMR ha ayudado a identificar la nanoestructura de los compuestos de silicato. La técnica de ^{29}Si MAS NMR ha sido usada para estudiar la polimerización del tetraedro de silicio en C-S-H sintético [31].

Los espectros de NMR e imágenes de TEM confirman el hecho de que las cadenas de silicatos del gel C-S-H se forman omitiendo el cierre del tetraedro [56].

La polimerización del silicio representa el número de enlaces generados por el tetraedro de silicio. Un tetraedro de silicato que tiene n átomos de oxígeno compartidos se expresa como Q_n , donde n va de 0 a 4. La intensidad de las conexiones de silicato Q en el cemento hidratado se puede conocer mediante el uso de la técnica ^{29}Si MAS NMR. Q_0 se observa en cemento anhídrido debido a la presencia de C_3S y C_2S , mientras que Q_1 y Q_2 y Q_3 muestran la aparición de cadenas de silicatos y se detectan típicamente en C-S-H debido a su estructura en capas, en la figura 3.13 se muestra la conectividad de este tipo las

estructuras Q_m . Así mismo, Q_4 representa la polimerización de cuarzo y se puede observar en productos ricos en sílice como cenizas volantes, humo de sílice y nanosílice.

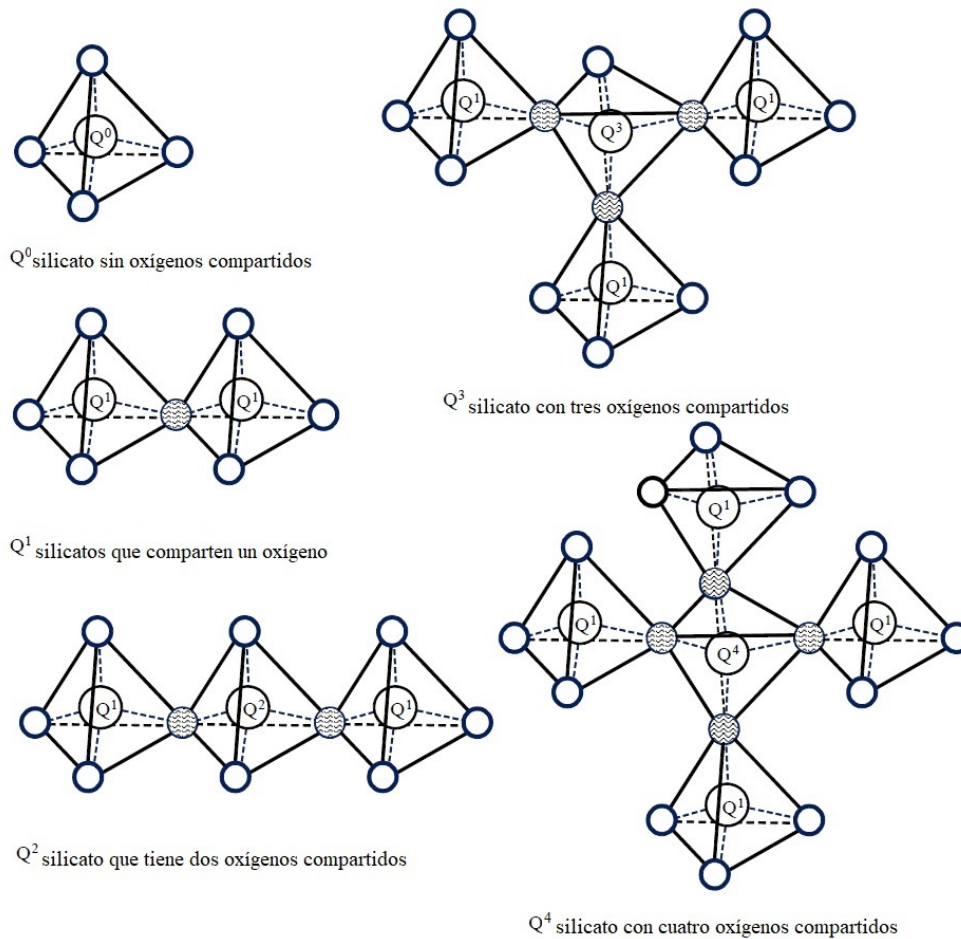


Figura 3.13: Representación de las cadenas de silicatos por medio de la nomenclatura Q^n . (Adaptación de la figura 3 de [31]).

En la tabla 3.2 se identifica el tipo de silicatos presentes en un estudio ^{29}Si MAS NMR de acuerdo al desplazamiento químico δ en ppm de los picos presentes.

Tabla 3.2: Clasificación de la conectividad entre silicatos de acuerdo al intervalo de desplazamiento químico (δ) detectado en ppm, para la técnica ^{29}Si MAS NMR [23].

δ (ppm)	Símbolo	Tipo
-66 a -74	Q^0	Monosilicatos
-75 a -82	Q^1	Disilicatos y grupos finales de cadenas
-85 a -89	Q^2	Grupos medios de cadena
-95 a -100	Q^3	Sitios de cadenas ramificadas
-103 a -115	Q^4	Estructura tridimensional

En ^{29}Si MAS NMR el desplazamiento químico $\delta(^{29}\text{Si})$ depende del ambiente local del núcleo de ^{29}Si . La investigación de Lippmaa *et al.* (1980) a cerca de los silicatos de estructura molecular conocida muestra que el cambio químico del ^{29}Si depende principalmente del grado de condensación del tetraedro de SiO_4 , a medida que la condensación de estos aumenta se obtiene $\delta(^{29}\text{Si})$ más negativos [57]. Además, se ha demostrado que cada unidad de AlO_4 conectada a un grupo SiO_4 aumenta el $\delta(^{29}\text{Si})$ en aproximadamente 5ppm (Mägi *et al.*, 1984). Adicionalmente, la intensidad de la NMR es directamente proporcional al número de núcleos de ^{29}Si presentes, lo cual permite la descripción cuantitativa de los componentes de Si. Así pues, la ^{29}Si MAS NMR representa una técnica valiosa para el estudio de sistemas amorfos [57].

Por otra parte, se tienen las unidades $Q_n(m\text{Al})$, que describen la notación convencional para las unidades estructurales de los aluminosilicatos, donde n representa la covalencia del número de centros de Si y m el número de Al que rodean un tetraedro de SiO_4 . Las estructuras químicas de todas las posibles $Q_n(m\text{Al})$ se muestran en la figura 3.14 [57]. De este modo: si $n=0$ entonces el Si se encuentra en un monogrupo aislado (Q_0), si $n=1$ el Si está en disilicatos y grupos finales de cadenas (Q_1), si $n=2$ entonces este se encuentra en medio de grupos de cadenas (Q_2), si $n=3$ ahora se localiza en sitios laminares (Q_3) y por último si $n=4$ estará presente en sitios entrecruzados tridimensionales (Q_4). Y la letra m representa el número de átomos de aluminio en la primera esfera covalente del silicio, *i.e.* el número de Si-O-Al (unidades de sialato). En general, si no hay átomos de aluminio presentes en la primer esfera de covalencia del silicio la notación se vuelve sólo Q_n [57].

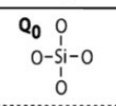
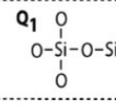
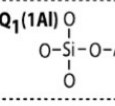
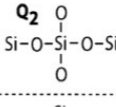
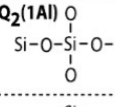
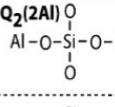
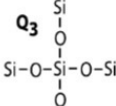
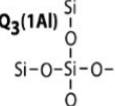
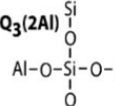
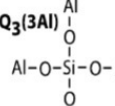
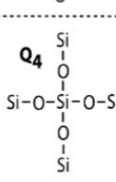
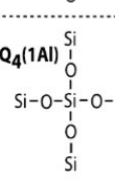
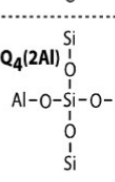
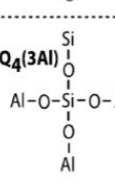
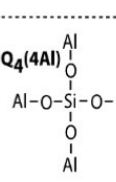
Q_n	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(1\text{Al})$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(2\text{Al})$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(3\text{Al})$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(4\text{Al})$	$-\delta$ (ppm)
Q_0 	66 a 73								
Q_1 	76 a 83	$Q_1(1\text{Al})$ 	75						
Q_2 	86 a 91	$Q_2(1\text{Al})$ 	85	$Q_2(2\text{Al})$ 	80				
Q_3 	95 a 101	$Q_3(1\text{Al})$ 	95	$Q_3(2\text{Al})$ 	90	$Q_3(3\text{Al})$ 	85		
Q_4 	103 a 120	$Q_4(1\text{Al})$ 	97 a 105	$Q_4(2\text{Al})$ 	92 a 99	$Q_4(3\text{Al})$ 	88 a 94	$Q_4(4\text{Al})$ 	83 a 87

Figura 3.14: Intervalos del cambio químico del ^{29}Si para estructuras $Q_n(m\text{Al})$ en silicatos y aluminosilicatos [57].

Habiendo obtenido las intensidades de las Q_n 's es posible calcular el grado promedio de conectividad de los C-S-H, llamado D_c , ver la ecuación 3.6.

$$D_c = \frac{Q_1 + 2Q_2 + 3Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad (3.6)$$

Un alto valor D_c representa una alta polimerización de los C-S-H, la cual depende de la relación de Ca/Si que estos presentan, así como de la cantidad de agua localizada en sus capas intermedias. Cabe resaltar, que el grado de hidratación h_c de una pasta de cemento Portland ordinario (OPC) se define como el promedio ponderado del grado de reactividad de los cuatro componentes mayoritarios del OPC: C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF . Por otra parte, también es posible calcular la longitud promedio de las cadenas de C-S-H, esto mediante la ecuación 3.7 [31].

$$l = 2 \left(1 + \frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (3.7)$$

Considerando que Q_1 y Q_2 representan la cadena final y los silicatos intermedios, respectivamente, cuando $l=3$, la cadena de C-S-H tiene tres conexiones de silicato. Si el valor de $l > 3$, representa una cadena más larga que la cadena de C-S-H de tres conexiones de silicatos, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.15.

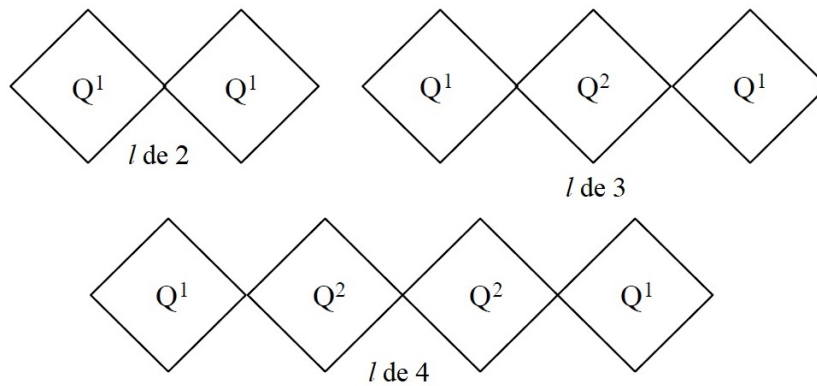


Figura 3.15: Representación esquemática de la polimerización de los silicatos. (Adaptación de la figura 4 de [31])

Finalmente, por considerarlo de interés para el presente proyecto, en la tabla 3.3, se presentan las unidades Q_n identificadas para el grupo de las tobermoritas, para el C_3S y C_2S .

Tabla 3.3: Identificación de unidades Q_n para fases de interés en este proyecto.

	Grupo espacial	Ca/Si	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
Alita (C_3S)	$C 1 m 1$	3	✓				
Belita (C_2S)	$P 2 1/n$	2	✓				
Tobermorita 14 o Plombierita-2M	$F 2 d d$	0.83		✓	✓		
Tobermorita 11	$B 1 1 m$	0.66		✓	✓	✓	
Tobermorita 9	$C -1$	1		✓	✓		
Kenotobermorita-4O	$F 2 d d$	0.66		✓	✓	✓	
Kenotobermorita-2M	$B 1 1 m$	0.66		✓	✓	✓	
Tobermorita-2M	$B 1 1 m$	0.66		✓	✓	✓	
Clinotobermorita-2M	$C c$	0.83		✓	✓	✓	
Clinotobermorita-1A	$C 1$	0.83		✓	✓	✓	

Caracterización del material

4.1. Muestra blanco: Cemento blanco Cruz Azul

4.1.1. Tamaño de grano promedio

Se tomaron micrografías de zonas aleatorias de la muestra, de tal forma que se hizo un análisis estadístico para obtener el tamaño de grano promedio. Estas micrografías se obtuvieron por medio de un SEM de presión controlada, de la marca FEI, modelo XL 30. Bajo las siguientes condiciones: aumentos de 5,000 X, 20.0 kV de voltaje de aceleración, 5 nm de anchura del haz, con señal SE, con una distancia de trabajo de 14 mm, a 3.3 mBar de presión.

La figura 4.1 presenta las imágenes obtenidas para la muestra blanco, *i.e.* la muestra de cemento blanco Cruz Azul. Así pues, su tamaño de grano en promedio fue de 565.2 nm con una desviación estándar de 108.94 nm, sin embargo no se descarta la posibilidad de que en conjunto estos granos medidos formen un cúmulo de mayor tamaño.

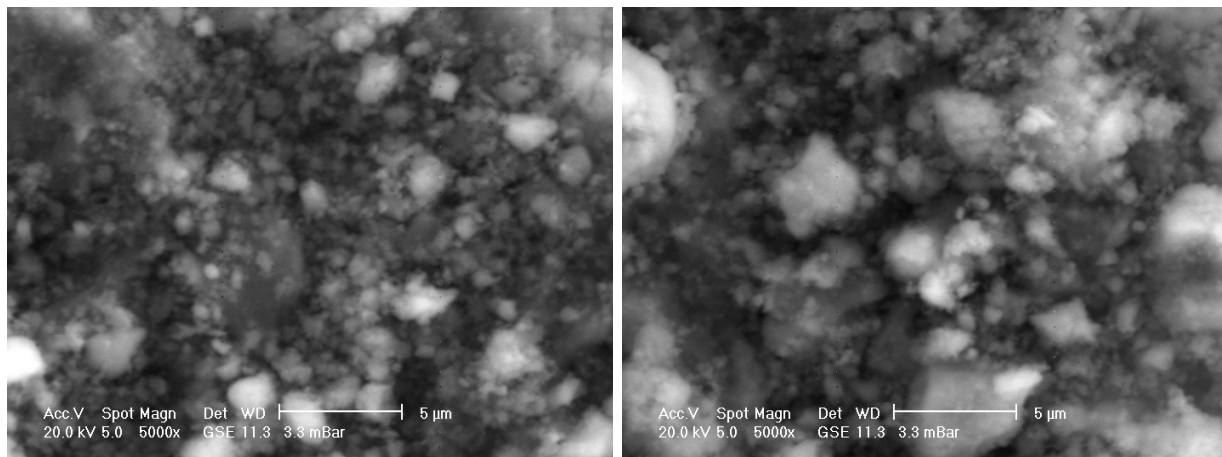


Figura 4.1: Micrografías del cemento blanco Cruz Azul.

4.1.2. Análisis de fases por difracción de rayos X

Los espectros de rayos X para la muestra blanco fueron medidos a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). El voltaje de aceleración fue de 40 kV, con una corriente de 35 mA; la intensidad de difracción 2θ se midió en un rango de 4° a 110° , con pasos 2θ de 0.020508° y 268.8 s por punto.

En la figura 4.2 se presenta el espectro obtenido para la muestra blanco del presente experimento, *i.e.* la muestra perteneciente al bulto de cemento blanco Cruz Azul. Así mismo en la figura 4.3 se presenta un diagrama circular que condensa el porcentaje en masa de las fases mayoritarias detectadas.

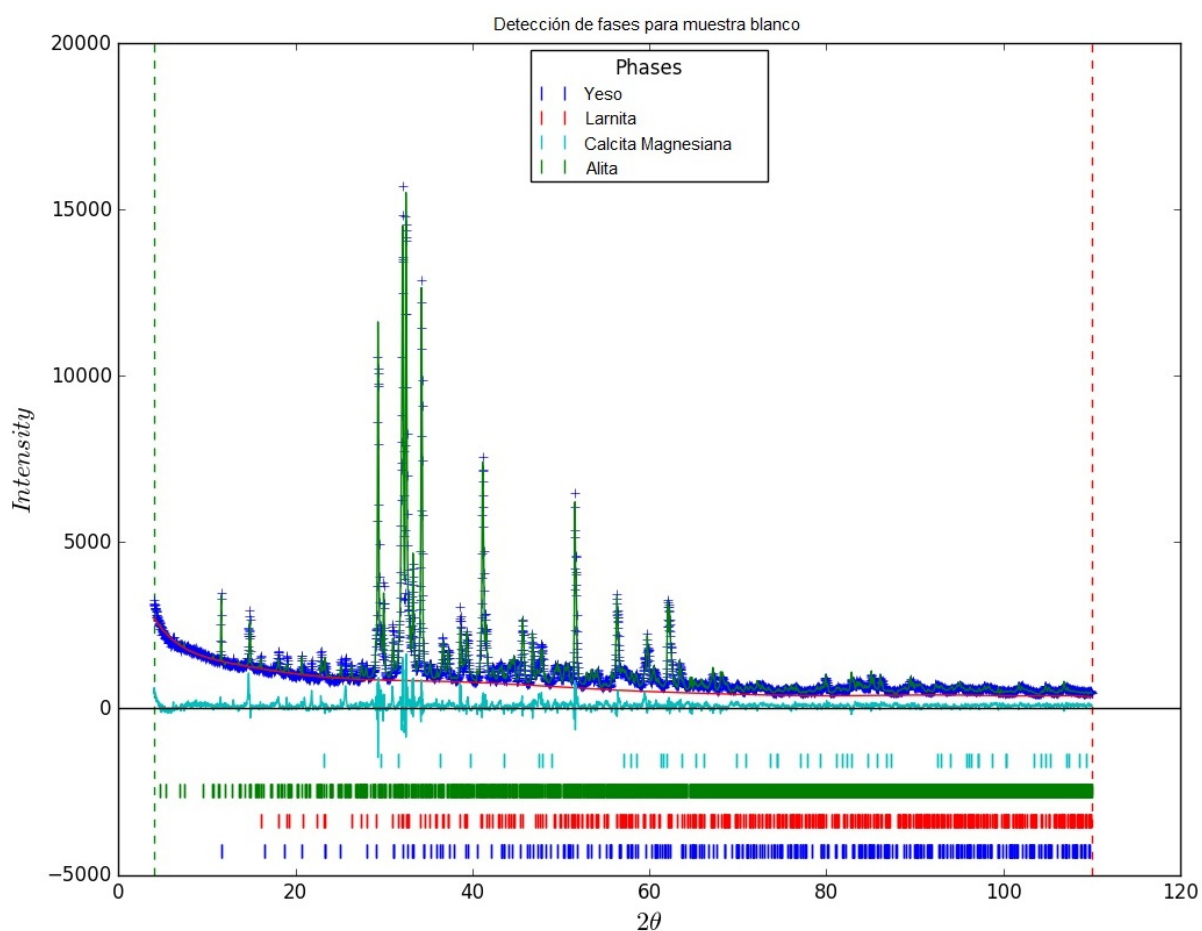


Figura 4.2: Espectro de rayos X de la muestra blanco.

De acuerdo con las figuras 4.2 y 4.3, se tiene que las fases mayoritarias presentes en la muestra blanco se conforman por alita monoclinica en un 54.51 %, larnita en un 38.2 %, yeso en un 4 % y calcita magnesiana en un 3.2 %; en la tabla 4.1 se presentan los datos cristalográficos de estas fases.

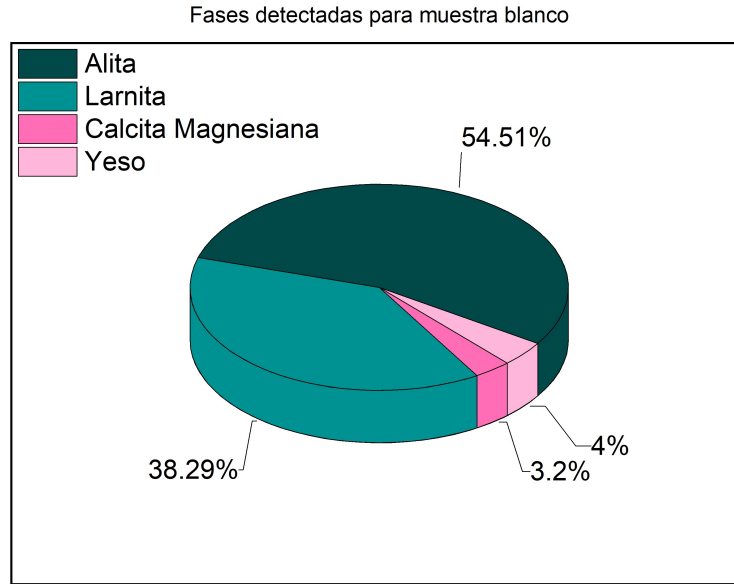


Figura 4.3: Porcentaje en masa de las fases detectadas para la muestra blanco.

Tabla 4.1: Datos cristalográficos de las fases detectadas para la muestra blanco, obtenidos de la base de datos *Crystallography Open Database* (COD).

Fase	Alita Ca_3SiO_5	Larnita Ca_2SiO_4	Calcita Magnésiana $\text{Ca}_{0,871}\text{Mg}_{0,129}\text{CO}_3$	Yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Hexagonal	Monoclínico
Grupo Espacial	$C 1 m 1$	$P 2 1/n$	$R -3 c$	$I 2/c$
Parámetros cristalinos [$\text{Å}/^\circ$]	a=33.083 b=7.027 c=18.499 $\beta=94.137$	a=5.50410 b=6.7622 c=9.32810 $\beta=94.172$	a=4.93820 c=16.832 $\gamma=120$ $\beta=118.6$	a=5.67 b=15.201 c=6.533
Volumen [Å^3]	4289.42	346.27	355.41	494.37
% en peso	54.5	38.29	3.2	4
Código COD	1540705	9012789	9001298	5000039

A continuación, en la figuras 4.4, se presentan las estructuras de las fases mayoritarias detectadas: alita y larnita¹. Los poliedros en azul rey representan a los átomos de Ca, los tetraedros amarillos representan a los átomos de Si y las esferas azul turquesa muestran a los átomos de O.

¹El nombre de larnita es utilizado como sinónimo de belita.

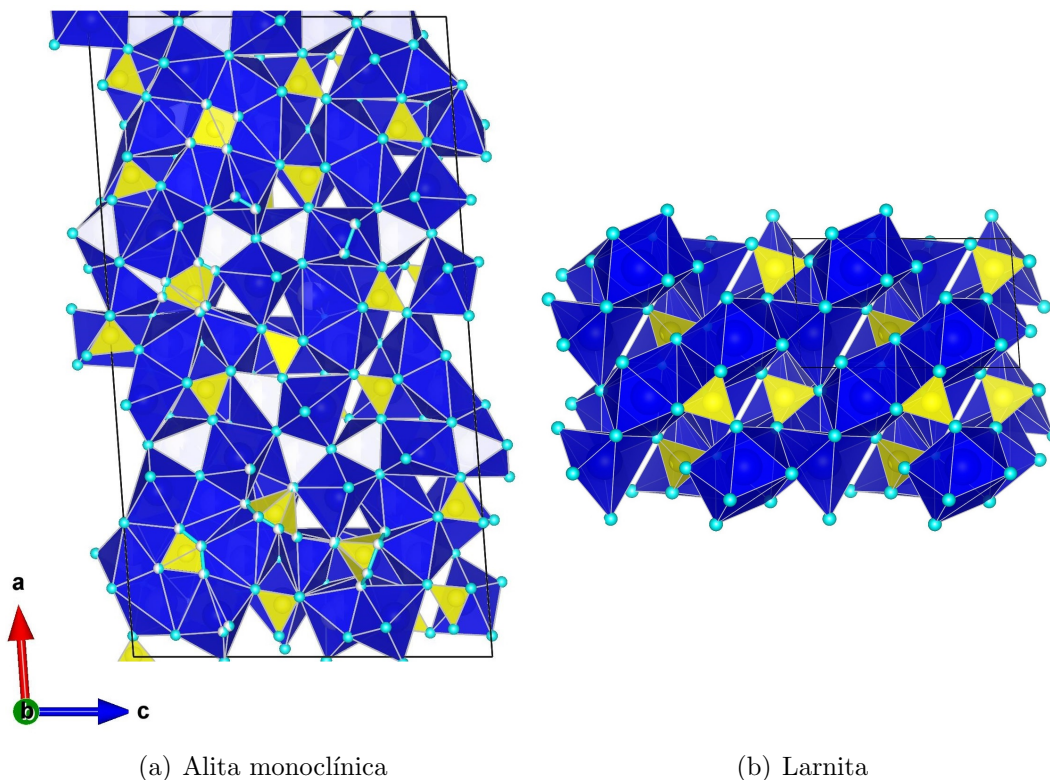


Figura 4.4: Estructuras cristalinas en coordenadas fraccionarias en x,y,z que van de 0 a 1 (*i.e.* su celda unitaria), vistas desde el eje cristalogrfico b .

Es fcil notar, a partir de las imgenes de la figura 4.4 que tanto la estructura de la Alita como la de la Larnita poseen monosilicatos rodeados de tomos de calcio. Por lo que para el anlisis de ^{29}Si RMN MAS el pico ms intenso deber ser el de Q_0 para que estas tcnicas de caracterizacin sean consistentes.

4.1.3. Identificacin de desplazamientos qumicos δ por resonancia magntica nuclear

Para coleccionar el espectro de ^{29}Si MAS NMR para esta muestra blanco, y para la de las pastas expuestas en esta tesis, se utiliz un espectrmetro Bruker Avance 400, a temperatura ambiente, operando a una frecuencia de 79.5 MHz. Se us una sonda MAS (Bruker Biospin) de doble sintonizacin (1 H-X) de 4 mm para realizar mediciones de MAS NMR (con secuencia HPDEC²). Los pulsos de excitacin fueron de 4 μs (pulsos a ngulos de $\pi/2$) con un retraso de 90 s para evitar efectos de saturacin.

²Nombre del cdigo que se le da al programa utilizado por el espectrmetro, sus siglas en ingls significan *High Power Decoupling Pulse*.

Para localizar las Q's dentro de nuestro espectro se ajustaron curvas con distribución Lorentziana, como la de la ecuación 4.1.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2} \quad (4.1)$$

Donde y_0 representa el desplazamiento en y , x_c es el centro, ω es la anchura a media altura (FWHM) y A es el área.

Así pues, para este espectro se ajustaron seis curvas Lorentzianas, que se pueden observar en la figura 4.5, con sus respectivos parámetros condensados en la tabla 4.2.

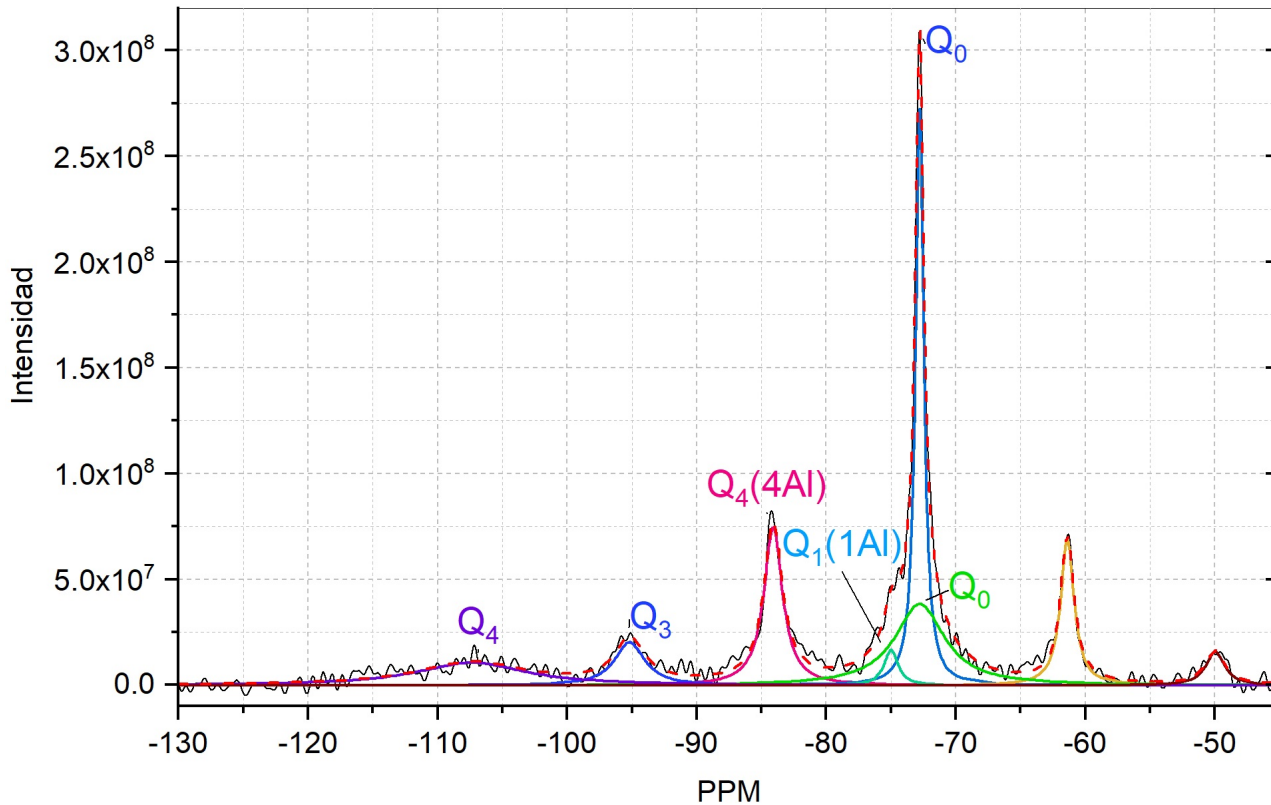
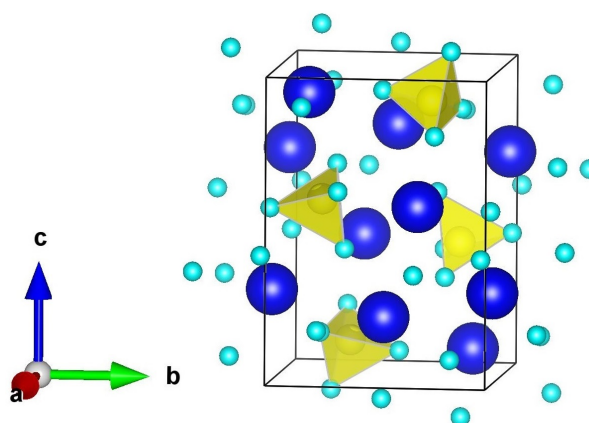


Figura 4.5: Espectro ^{29}Si MAS NMR para el cemento blanco.

Tabla 4.2: Parámetros de las curvas Lorentzianas ajustadas al espectro ^{29}Si MAS NMR para el cemento blanco.

Pico [ppm]	Área [$\times 10^7$] $\pm \delta A$ %	Q_n
-84.101	20.489 ± 0.604	$Q_4(4Al)$
-72.784	32.191 ± 0.922	Q_0
-61.394	13.716 ± 0.762	-
-72.785	28.239 ± 2.403	Q_0
-75.001	3.460 ± 10.359	$Q_1(1Al)$
-95.172	9.158 ± 1.919	Q_3
-107.347	17.746 ± 2.920	Q_4
-49.982	4.44 ± 3.037	-

Como se puede observar en la gráfica 4.5 y en la tabla 4.2, la señal más intensa es la del pico Q_0 en -72.785 ppm, por lo que la mayor presencia en esta muestra es de monosilicatos, es decir, grupos $(\text{SiO}_4\text{H})^{3-}$ aislados. Esta señal pertenece al silicato dicálcico α , *i.e.* Larnita (ver figura 4.6) la cual también se asocia con un pequeño pico en -85ppm, de acuerdo a lo reportado por Bell en [23]. Esto es consistente con lo reportado en el presente trabajo, ya que se detectó un pequeño pico en -84.101 ppm, sin embargo este desfase es completamente esperado debido a la gran cantidad de iones presentes en el cemento, lo cual produce el desplazamiento de picos a valores menos negativos. Los picos anchos y de baja intensidad que se presentan en este espectro se deben a pequeñas cantidades de material pobremente cristalino, entre ellas podemos ver que se encuentran presentes finales de cadenas de aluminosilicatos ($Q_1(1Al)$), conexiones entre cadenas de silicatos (Q_3) y tetrahedros que presentan la máxima conectividad (Q_4), los cuales pueden estar asociados al cuarzo o a otro compuesto.

**Figura 4.6:** Celda unidad de la estructura de Larnita. En esta representación las esferas azul rey representan a los átomos de Ca, las azules turquesa a los de O y los tetraedros amarillos a los átomos de Si. Es importante notar que los tetraedros no forman cadenas de silicatos sino que están aislados entre ellos, lo que hace que la señal Q_0 sea la más intensa en el espectro de ^{29}Si MAS NMR de la figura 4.5.

De acuerdo con las ecuaciones 3.7 y 3.6, para el cemento blanco, se tiene que la longitud promedio de la cadena de C-S-H, para la muestra blanco, es de $l = 2$ silicatos. Así mismo se calcula un grado de conectividad promedio de $D_c=2.119$. Gráficamente se podría visualizar como la figura 4.7.

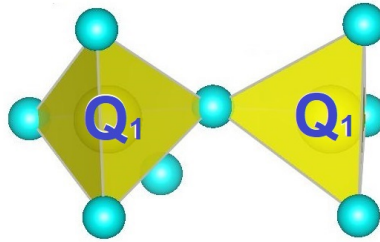


Figura 4.7: Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra blanco.

4.2. Pastas de cemento

4.2.1. Temperatura de fraguado

Se monitoreó la temperatura de las cuatro pastas de cemento desde el término de su preparación y hasta las primeras 24 horas de fraguado, utilizando el sistema descrito en la figura 2.2 del capítulo 3. Las mediciones se llevaron a cabo mediante la utilización de termopares de tipo K, así mismo también se monitoreo la temperatura ambiente dentro del dispositivo diseñado para la contención de las pastas. En la figura 4.8 se muestra la distribución de los termopares en los contenedores de las pastas de cemento, se puede apreciar que el termopar se encuentra inmerso en la pasta, de tal forma que las curvas obtenidas corresponden directamente a las de las temperaturas de fraguado de las pastas de cemento.

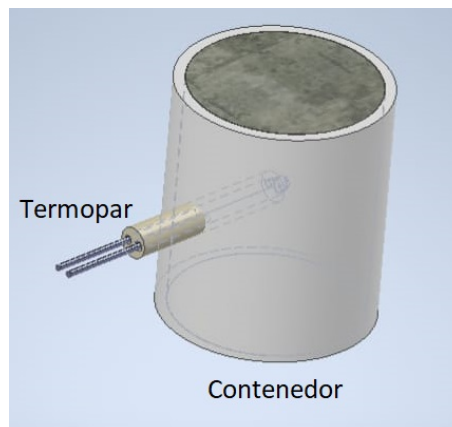


Figura 4.8: Posicionamiento de los termopares en los contenedores de las pastas.

En la gráfica presentada en la figura 4.9 se muestran las curvas de temperatura de las pastas monitoreadas. Se puede apreciar que tanto las curvas en turquesa y amarillo,

pertenecientes a los comportamientos de las pastas de CBMHV y CBMH, poseen un comportamiento similar, sin embargo la curva turquesa muestra un mayor incremento de su temperatura en comparación con la amarilla. Esto nos da un indicio de que en ambos comportamientos las reacciones son rápidas y exotérmicas, lo cual se le puede atribuir al tamaño de grano del cemento, ya que al haber sido procesado por micro-molienda mecánica la partícula de tamaño micrométrico pasa a ser nanométrico y por lo mismo se vuelve más reactiva con el medio, lo que acelera el proceso de hidratación drásticamente en comparación con la curva roja, perteneciente la pasta de CBH. Así mismo puede atribuirse un mayor incremento en la temperatura de la pasta de CBMHV debido a la presencia del vanadio, por lo que se podría decir que el vanadio tiene un efecto de catalizador ya que acelera las reacciones de hidratación.

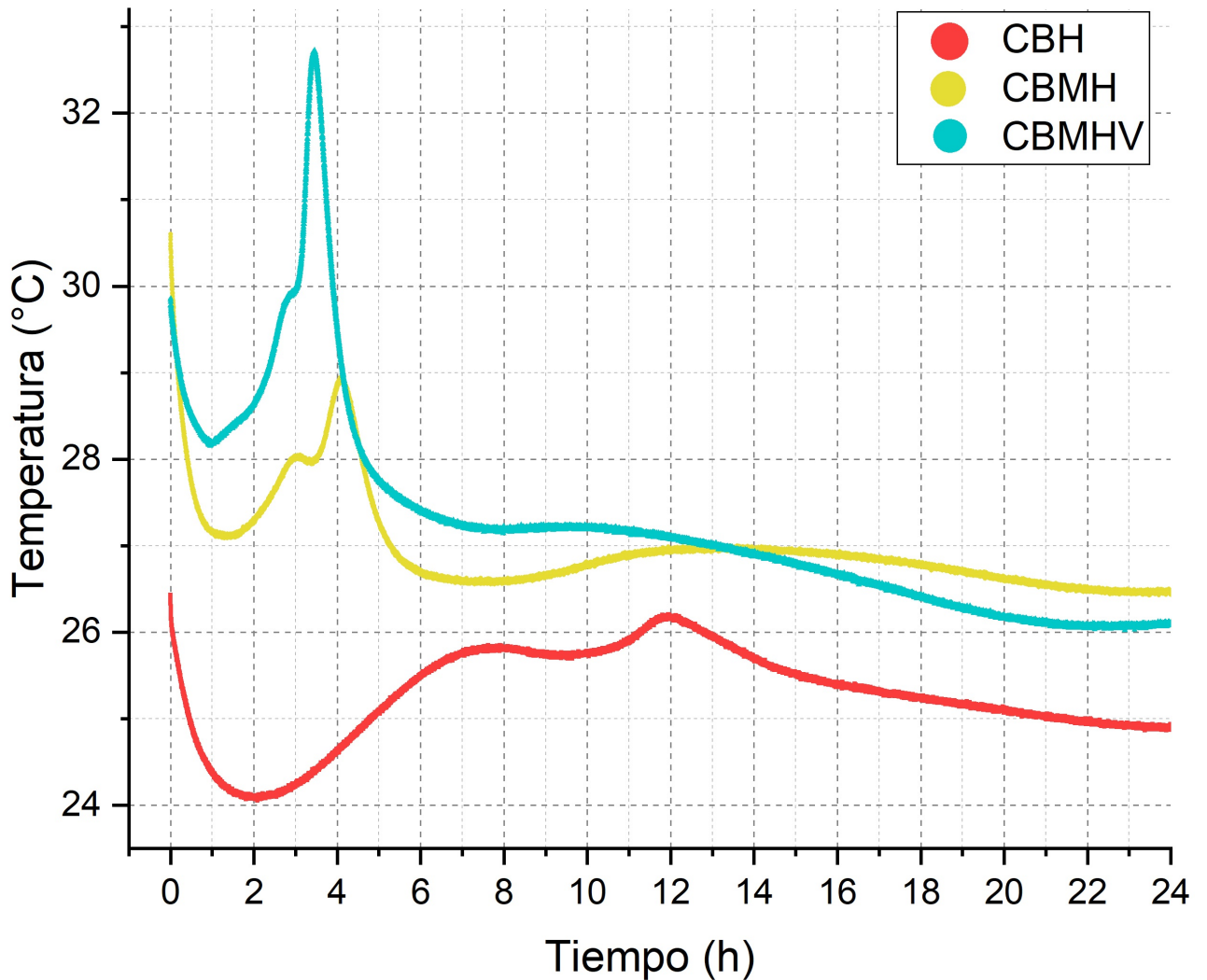


Figura 4.9: Temperatura de fraguado de las pastas de cemento durante las primeras 24 horas. En rojo se presenta la curva de la pasta de CBH, en amarillo la de CBMH y en turquesa la curva correspondiente a la pasta de CBMHV.

Segunda molienda mecánica: pastas de cemento

Tras haber monitoreado la temperatura de fraguado de las pastas durante las primeras 24 horas, estas fueron almacenadas durante 39 semanas ³, aisladas en un contenedor sellado para evitar una mayor hidratación o contaminación por el medio del ambiente. Transcurrido este tiempo las pastas endurecidas se desmontaron de acuerdo a la figura 4.10, como se puede apreciar, el contenedor se dividió por la mitad para poder extraer las pastas ya fraguadas.

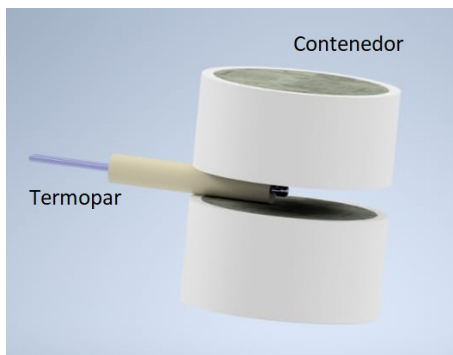


Figura 4.10: Desmonte de las pastas de cemento.

Debido a que las pastas formaron conglomerados tan grandes y duros se tuvo que disminuir su tamaño debido a la dificultad que presentaban para analizarlas, por lo que nuevamente se les sometió a una micro molienda.

Esta técnica de micromolienda se llevó a cabo en un molino planetario de bolas Retsch PM100, dentro de un tazón de óxido de circonio con 13 bolas de este mismo material: 10 bolas de 10 mm de diámetro y 3 bolas de 20 mm de diámetro. Todas las moliendas fueron programadas a 500 rpm durante una hora para cada muestra.

4.2.2. Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X

El XRF, fue realizado por la técnica de EDXRF. La medición se hizo con un sistema de fluorescencia de rayos X portátil SANDRA, con tubo de rayos X de Mo Oxford modelo XTF5011A detector de rayos X Si-PIN con amplificador y fuente de alimentación X-123Amptek (desarrollado por LANCIC-IFUNAM). Dicha medición se llevó a cabo con un voltaje de aceleración de 35 kV, una corriente de 0.25 mA, tiempo de 180s, a 1 atm en aire.

Cabe aclarar que esta técnica tiene un intervalo de detección de 10 ppm y ya que no se aplicó módulo de vacío, debido a las especificaciones del equipo, el estudio no detecta

³Esto con el propósito de confirmar si las reacciones de hidratación del cemento, pasados 28 días de su fraguado, se vuelven más lentas y pueden ser despreciables, de acuerdo con la literatura consultada en el presente trabajo.

elementos más ligeros que Mg-Al. Así mismo, el hecho de que un elemento se encuentre en 0, no significa que no está presente en la muestra, solo que está por debajo del límite de detección de la técnica.

Para la realización de este estudio se comparó una porción de material de referencia estándar certificado por el NIST con la etiqueta 1880a, el cual corresponde al cemento Portland. La tabla 4.3 presenta los datos analizados y procesados de los espectros obtenidos, en ella se muestran las comparaciones entre los porcentajes en masa de los componentes que conforman el SRM 1880a y las pastas de CBMH y CBMHV.

Tabla 4.3: Porcentajes en masa de los elementos que componen las pastas de cemento.

Elemento	% en masa de SRM 1880a	% en masa de CBMH	% en masa de CBMHV
Ca	45.6187 ± 0.3295	47.7112 ± 5.7437	43.8499 ± 0.9994
Si	9.4936 ± 0.1759	10.5745 ± 1.5214	10.1411 ± 0.2007
Al	1.8641 ± 0.0623	1.5377 ± 0.1412	1.6075 ± 0.1291
S	1.3016 ± 0.3016	1.5880 ± 0.3732	0.8527 ± 0.1403
Mg	1.0372 ± 0.0270	N.R	0.6494 ± 0.4029
Fe	1.9653 ± 0.0137	0.2015 ± 0.02656	0.2075 ± 0.0123
Ti	0.1498 ± 0.0108	0.0549 ± 0.01022	0.0486 ± 0.0040
Sr	0.0701 ± 0.0027	0.0653 ± 0.0049	0.0651 ± 0.0010
Mn	0.0883 ± 0.0047	0.0229 ± 0.0049	0.0154 ± 0.0017
K	0.7637 ± 0.0336	0.3623 ± 0.0542	0.2971 ± 0.0080
Cr	0.0047 ± 0.0005	N.R	0.0052 ± 0.0035
V	0.0000	0.0000	0.0018 ± 0.0016
Zr	0.0000	0.0000	0.0143 ± 0.0021

Nota: las etiquetas de N.R. indican que el elemento no fue reportado, por lo que se sugiere repetir la medición para el caso del CBMH, para confirmar el porcentaje de presencia de Mg y Cr; sin embargo, a partir de lo obtenido para la pasta de CBMHV se puede dar una idea de su presencia en la muestra, ya que se observa que son elementos con muy baja presencia, menor al 1 % del porcentaje en peso de la muestra. Así pues, este estudio se llevó a cabo con la finalidad de conocer cuáles elementos integraban a las muestras, cuantificar su porcentaje en peso y con base en estos resultados hacer una mejor caracterización por XRD, es decir fue una técnica complementaria.

4.3. Caracterización de la muestra de CBMH

4.3.1. Morfología y tamaño de grano

A continuación se presentan las micrografías obtenidas para las pastas de CBMH: se presentan los granos de mayor tamaño o bien los conglomerados de granos identificados

como los de mayor tamaño y se muestran las micrografías con mayor aumento, las cuales muestran un conjunto de granos con distintos tamaños, contenidos en cúmulos o conglomerados de los mismos. Por medio de estas últimas imágenes se realizó el cálculo del tamaño promedio de grano para esta pasta.

En la figura 4.11 se presenta la micrografía de uno de los granos o cúmulos de mayor tamaño detectados para la muestra de CBMH. Esta imagen se obtuvo con un SEM JEOL JSM-5600. La medición fue realizada a alto vacío con electrones secundarios, mediante las siguientes condiciones: 3,000 X de aumento, 20 kV de voltaje, 24nm de anchura del haz, señal SE, con una distancia de trabajo de 14mm.

El tamaño medido para esta estructura fue de 90.3 nm de largo y 44.4 nm de ancho.

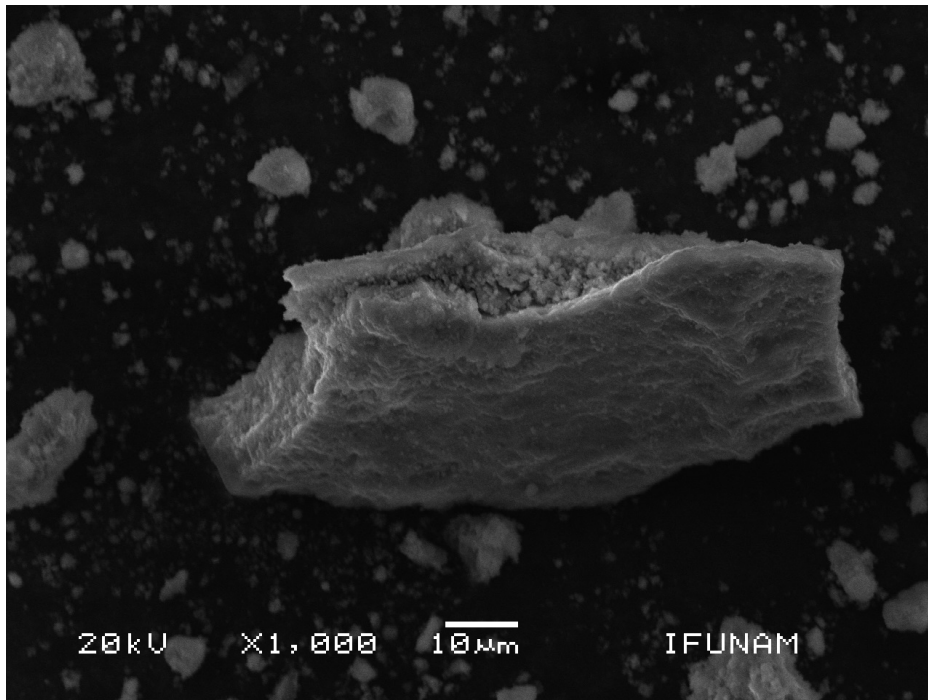


Figura 4.11: Micrografía de uno de los granos de mayor tamaño para la muestra de CBMH.

Así mismo, se tomaron micrografías de zonas aleatorias de las muestras, de tal forma que se hizo un análisis estadístico para obtener el tamaño de grano promedio. Las micrografías se obtuvieron mediante un SEM de presión controlada, de la marca FEI, modelo XL 30. Bajo las siguientes condiciones: aumentos de 5,000 X, 20.0 kV de voltaje de aceleración, 5 nm de anchura del haz, con señal SE, con una distancia de trabajo de 14 mm, a 3.3 mBar de presión.

Para el caso de la muestra de cemento blanco hidratado, presente en la figura 4.12, se obtuvo un tamaño de grano promedio de 353.6 nm con una desviación estándar de 146.9 nm.

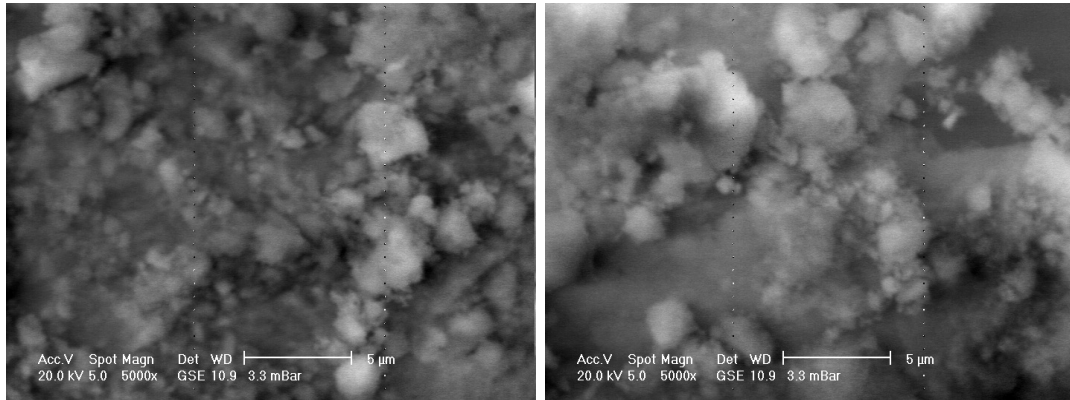


Figura 4.12: Micrografías del CBH.

En la figura 4.13 se presentan las micrografías obtenidas para la pasta de CBMH y se tiene que, en promedio, el tamaño de grano es de 191.7 nm con una desviación estándar de 105.4 nm.

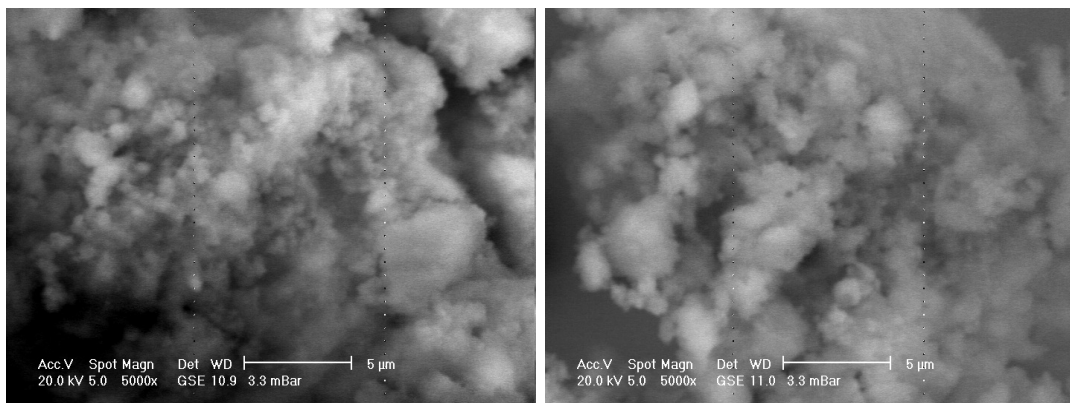


Figura 4.13: Micrografías del CBMH.

Se remarca, que la presencia del caso del cemento blanco hidratado aparece a modo de comparación con la muestra de CBMH, con lo que se puede afirmar que el tamaño de grano es menor en la muestra de CBMH que en la de CBH.

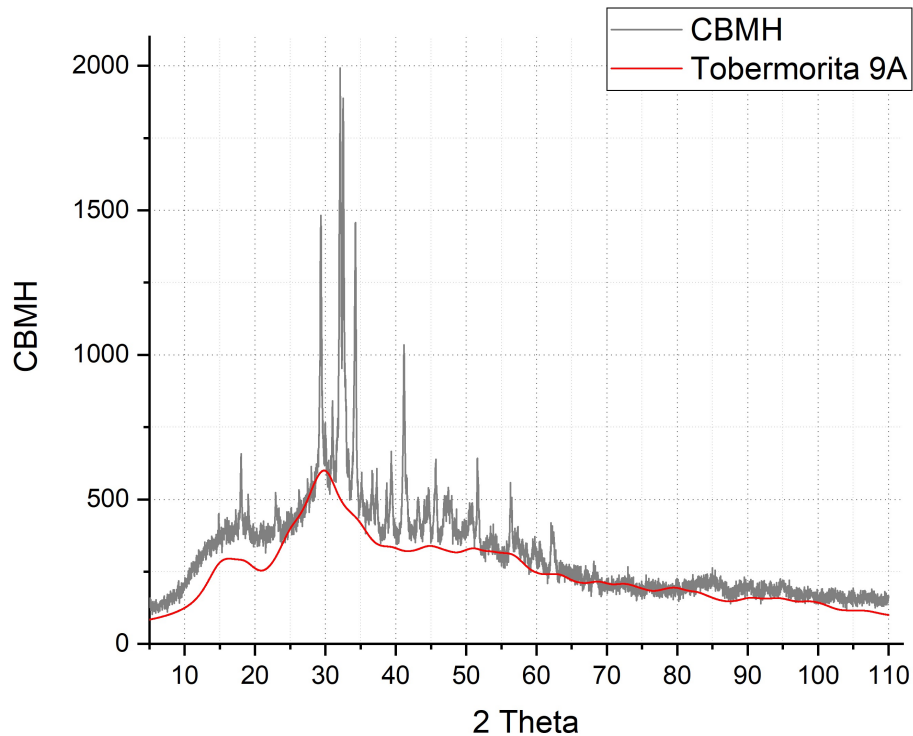
4.3.2. Análisis de fases y componente amorfa por difracción de rayos X

Los espectros de rayos X para las pastas de CBMH y CBMHV, fueron obtenidos a temperatura ambiente por medio de un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). El voltaje de aceleración fue de 40 kV, con una corriente de 35 mA; la intensidad de difracción 2θ se midió en un intervalo de 4° a 110° , con pasos 2θ de 0.020508° y 76.8 s por punto.

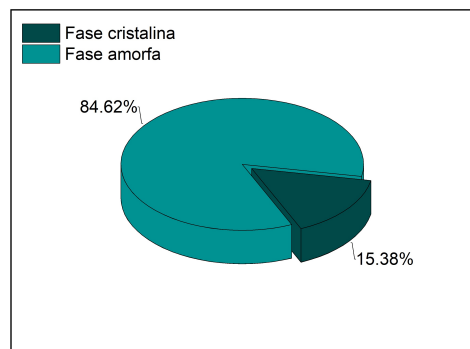
A continuación se presenta una serie de figuras y tablas donde se reportan las fases detectadas para la pasta de CBMH, tanto amorfas como cristalinas (estas últimas obtenidas

a partir del software Match!). Así pues, las figuras 4.14, 4.15, y la tabla 4.4 muestran los resultados de esta caracterización.

En la figura 4.14 se presenta el espectro de rayos X obtenido para la pasta de CBMH con identificación de fase amorfa como tobermorita de 9 Å; así mismo, en esta figura se presenta la presencia en porcentaje de la fase amorfa y de la fase cristalina, así como la estructura de la tobermorita 9. Estos resultados confirman la presencia de la tobermorita 9 como fase mayoritaria y nanoestructurada de la muestra de CBMH.



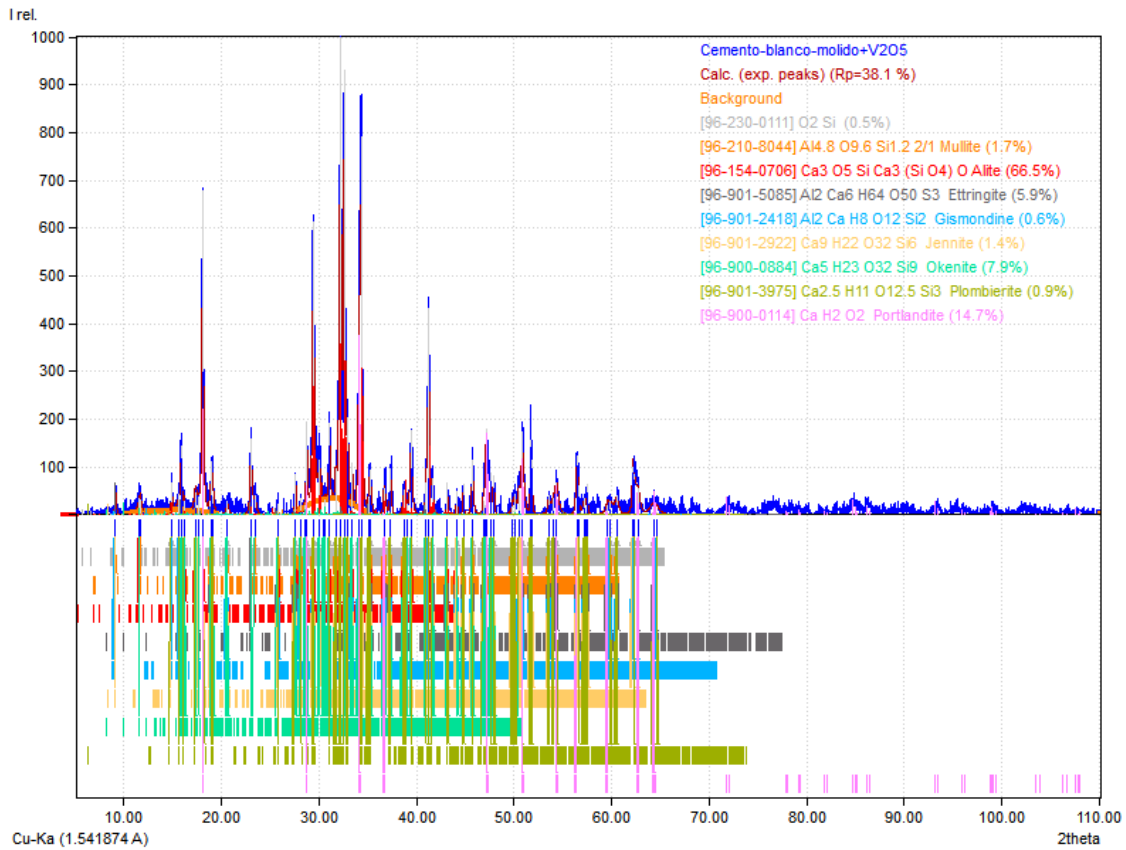
(a) Espectro de rayos X para la pasta de CBMH con ajuste en la componente *amorfa* como Tobermorita de 9Å.



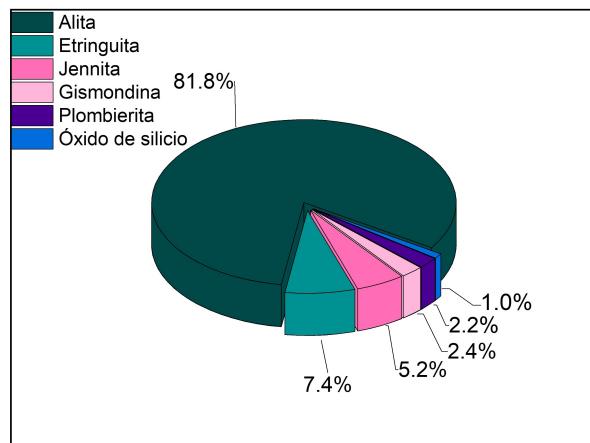
(b) Porción de fase cristalina y fase amorfa presentes en la muestra.

Figura 4.14: Detección de fases cristalinas y amorfas: espectro de difracción de rayos X para la muestra de CBMH con ajuste en la componente amorfa.

A continuación, en la figura 4.15 se presenta el ajuste de fases cristalinas realizado para la pasta de CBMH así como un gráfico donde se condensan los porcentajes de las mismas.



(a) Fases cristalinas presentes en la muestra de CBMH.



(b) Porcentajes de las fases cristalinas que conforman esta porción de la muestra.

Figura 4.15: Porción cristalina: espectro de difracción de rayos X (sin componente amorfa) ajustado para la detección de fases cristalinas de la muestra de CBMH.

De acuerdo con lo reportado en este estudio, se tiene que la fase cristalina de la pasta

sólo corresponde al 15.38 % del total de la muestra, dando como resultado a la fase amorfa como la de mayor presencia, con un 84.62 %. Así pues, dentro de ese 15.38 % de fase cristalina, se desglosa la siguiente identificación: 81.8 % está conformado de alita monoclínica, 7.4 % de etringita, 5.2 % de jennita, 2.4 % de gismondina, 2.2 % de plombierita y 1.0 % de óxido de silicio. En la tabla 4.3 se muestran los datos cristalográficos de estas fases.

Tabla 4.4: Datos cristalográficos de las fases cristalinas detectadas para la muestra de CBMH, obtenidos de la base de datos COD.

Fase	Alita $\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$	Etringita $\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{64}\text{O}_{50}\text{S}_3$	Jennita $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$
Sistema cristalino	Monoclínico	Trigonal	Triclínico
Grupo espacial	$C 1 m 1$	$P 3 1 c$	$P -1$
Parámetros cristalinicos [$\text{Å}/^\circ$]	a= 33.1078 b= 7.0355 c= 18.5211 β = 94.137	a= 11.2290 c= 21.4780 γ = 120	a= 10.5760 b= 7.2650 c= 10.9310 α = 101.300 β = 96.9800 γ = 109.650
Volumen [Å^3]	2166.2	2345.34	759.496
Densidad [g/cm^3]	3.172	1.777	2.325
% en peso	81.8	7.4	5.2
Código COD	9016125	9015084	9012921

Fase	Gismondina $\text{Al}_2\text{CaH}_8\text{O}_{12}\text{Si}_2$	Plombierita $\text{Ca}_{2,5}\text{H}_{11}\text{O}_{12,5}\text{Si}_3$	Óxido de silicio SiO_2
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Hexagonal
Grupo espacial	$P 1 2_1 1$	$B 1 1 b$	$P 6/m m m$
Parámetros cristalinicos [$\text{Å}/^\circ$]	a= 9.9890 b= 10.6160 c= 9.8200 β = 92.570	a= 6.7350 b= 7.4250 c= 27.9870 γ =123.250	a=31.3900 c=7.5147 γ = 120
Volumen [Å^3]	1040.3	1170.43	6412.46
Densidad [g/cm^3]	2.236	2.245	1.68
% en peso	2.4	2.2	1.0
Código COD	9012417	9013974	8103691

Es importante remarcar que el 81.8 % del porcentaje en peso de la fase cristalina de la muestra de CBMH pertenece a la alita o C_3S (en notación de cemento), como se mencionó

con anterioridad, esta es una de las fases mayoritarias presentes en cemento tipo Portland, sin embargo, esto corresponde a un total del 12.58 % de la muestra, lo cual se atribuye a los remanentes de C_3S que pudieron no reaccionar en el proceso de hidratación. Por otra parte, las otras fases detectadas corresponden a productos de hidratación esperados: C-S-H como la jennita y la plombierita; un aluminosilicato como la gismondina, etringita y óxido de silicio, las cuales conforman un total del 2.8 % del total de la muestra. Por último, se tiene que la fase mayoritaria para esta pasta es de 84.62 % de tobermorita 9 nanoestructurada.

4.3.3. Identificación de desplazamientos químicos δ por resonancia magnética nuclear (^{29}Si MAS NMR)

Este estudio se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker Avance 400 a temperatura ambiente, operando en las condiciones detalladas en la sección 4.1.3. En la figura 4.16 se observa el espectro obtenido para la pasta de CBMH y en la tabla 4.5 se condensa la identificación de los grupos Q para hacer el análisis correspondiente.

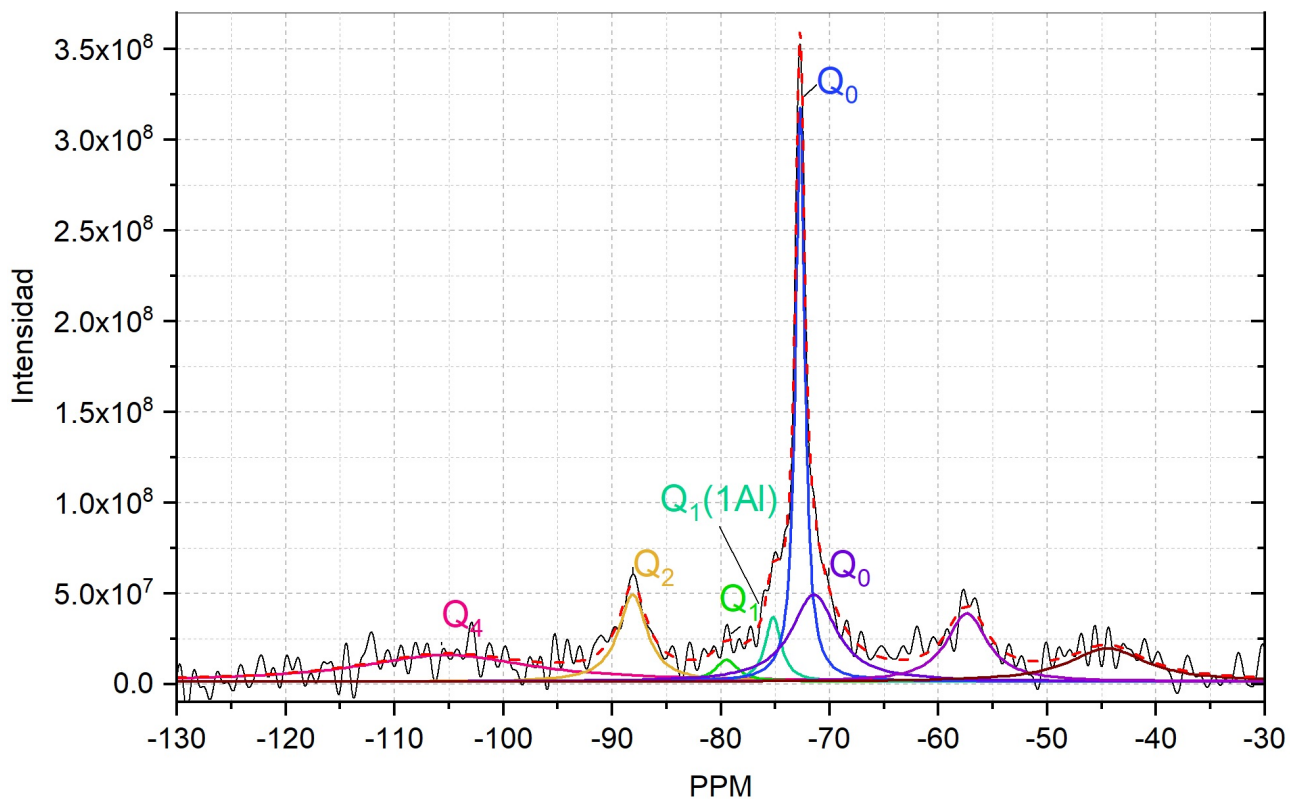


Figura 4.16: Espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMH.

Tabla 4.5: Parámetros de las curvas Lorentzianas ajustadas al espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMH.

δ [ppm]	Área [$\times 10^7$] $\pm \delta A$ %	Q_n
-105.26482	44.865 \pm 2.339	Q_4
-88.10403	23.828 \pm 1.747	Q_2
-79.4743	4.828 \pm 8.769	Q_1
-75.19681	9.774 \pm 8.187	$Q_1(1Al)$
-72.71113	49.958 \pm 1.883	Q_0
-71.45545	38.084 \pm 5.849	Q_0
-57.37779	26.841 \pm 1.923	-
-44.46138	24.998 \pm 2576	-

De acuerdo con los resultados de la figura 4.16 y la tabla 4.5, la señal Q_0 en -72.7 ppm es la más intensa y puede pertenecer a la condrodita de calcio ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$) (la cual posee un pico muy intenso Q_0 en -72.6 ppm), al silicato de dicálcico α ($\text{Ca}_4(\text{SiO}_4 \cdot \text{H})\text{OH}$) con Q_0 en -72.9 ppm o a especies monoméricas sin reaccionar, estas podrían ser remanentes de silicato dicálcico o silicato tricálcico. De igual manera, se observa un pico con baja intensidad en $Q_1(1Al)$ el cual corresponde a un tipo de aluminosilicato, que de acuerdo con la identificación hecha en XRD se le podría atribuir a la fase de gismondina, su estructura se muestra en la figura 4.17. Por otra parte el pico que aparece en Q_4 en -105.2 se debe a la presencia de un silicato con máxima conectividad, que de acuerdo a XRD se le puede atribuir al óxido de silicio con grupo espacial $P 6/m m m$.

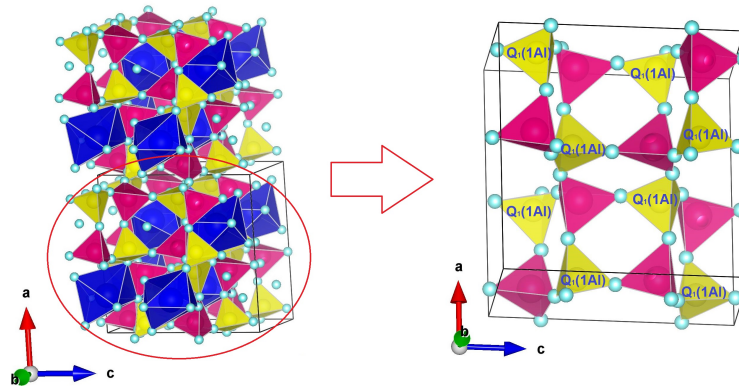
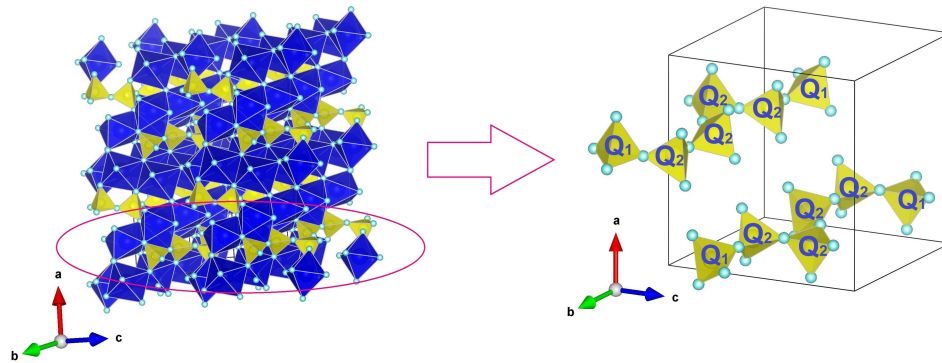


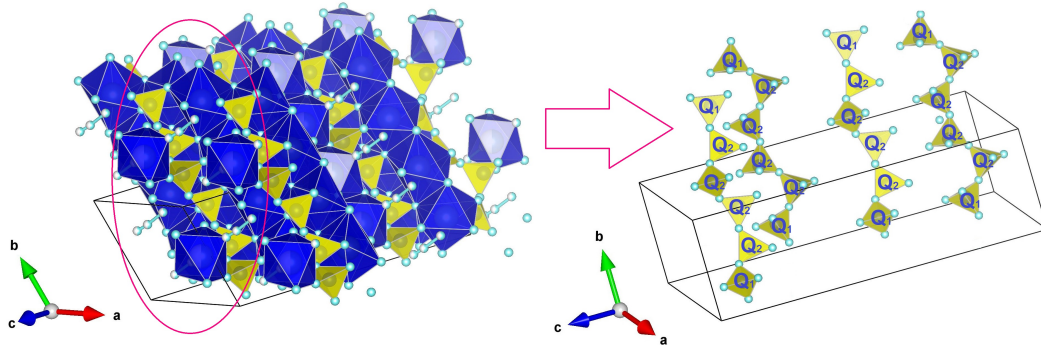
Figura 4.17: (a) Estructura cristalina de la gismondina y (b) grupos $Q_1(1Al)$ presentes en las cadenas de silicatos de esta estructura. Como se sabe, los poliedros azules representan a los átomos de Ca, los amarillos a los de Si y en este caso los rosas representan a los átomos de Al, y las esferas azules corresponden a los átomos de O y a los grupos de agua (H_2O).

En este espectro, también se observa la presencia de señales en -79.47 ppm y -88.10 ppm, las cuales corresponden a Q_1 y Q_2 respectivamente. Como se sabe Q_2 representa la presencia de cadenas de silicatos y Q_1 los finales de estas cadenas, por lo que estos grupos

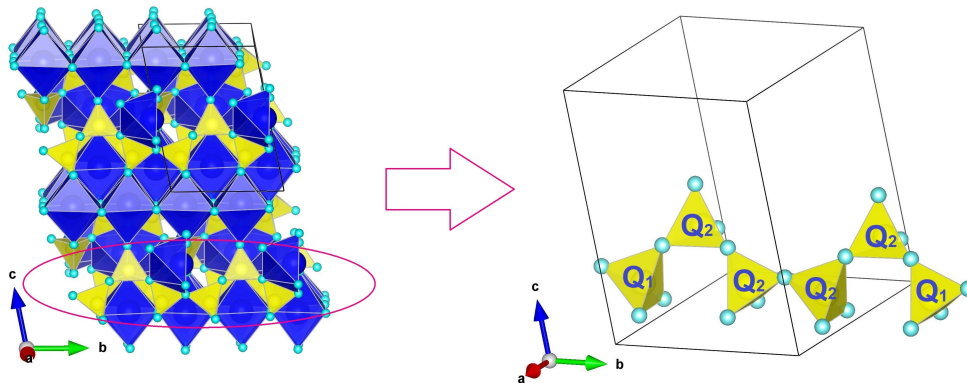
se les pueden atribuir a las fases detectadas por XRD de jennita, plombierita y tobermorita 9, ya que estas estructuras sólo poseen grupos Q_1 y Q_2 , tal como se muestra en la figura 4.18.



(a) Estructura cristalina de jennita y grupos Q_1 y Q_2 presentes en las cadenas de silicatos de la jennita.



(b) Estructura cristalina de jennita y grupos Q_1 y Q_2 presentes en las cadenas de silicatos de la plombierita, conocida también como tobermorita 14.



(c) Estructura cristalina de la tobermorita de 9 Å y grupos Q_1 y Q_2 presentes en las cadenas de silicatos de la tobermorita 9.

Figura 4.18: Identificación de grupos Q_n para las estructuras de jennita, plombierita y tobermorita 9, previamente identificadas por la técnica de XRD.

Así pues, es importante aclarar que la presencia de picos anchos y de baja intensidad

denota la presencia de un material poco cristalino, por el contrario, si se tienen picos finos e intensos se tiene un material con alta cristalinidad. Por lo que la presencia de Q_0 se debe a que, con base en lo obtenido en XRD, la fase mayoritaria dentro de la porción cristalina de la pasta corresponde a la alita o C_3S . Mientras que las otras fases, donde se tienen silicatos presentes, conforman una pequeña porción de la fase cristalina y se sabe que la fase mayoritaria de la pasta es tobermorita 9 nanoestructurada, por lo cual se muestran picos anchos y de baja intensidad para Q_1 y Q_2 .

Así mismo, retomando las ecuaciones 3.6 y 3.7 se calcula que el grado promedio de conectividad para la pasta de CBMH es de $D_c=1.5$, mientras que la longitud de cadena que presentan sus C-S-H es de $l=4.2$, en la figura 4.19 se simula la longitud de esta cadena de silicatos.

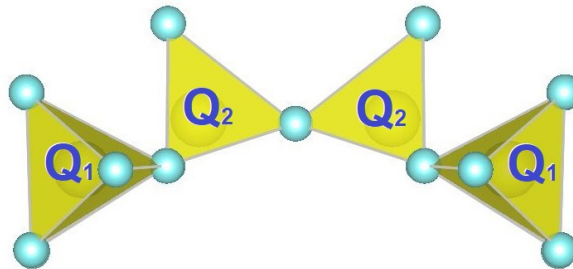


Figura 4.19: Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra de CBMH.

4.4. Caracterización de la muestra de CBMHV

4.4.1. Morfología y tamaño de grano

A continuación se presentan las micrografías obtenidas para la pasta de CBMHV: se presentan los granos de mayor tamaño o conglomerados de granos identificados como los de mayor tamaño y se muestran las micrografías de mayor aumento, mostrando un conjunto de granos con distintos tamaños, contenidos en cúmulos o conglomerados de los mismos, así mismo, se realizó un cálculo de tamaño promedio de grano con las últimas imágenes.

La figura 4.20 muestra la micrografía de uno de los cúmulos de mayor tamaño para la muestra de CBMHV. Las medidas para esta estructura fueron de 75.3 nm para su parte más larga y 61.5 nm para su parte más corta. Esta imagen se obtuvo con un SEM JEOL JSM-5600. La medición fue realizada a alto vacío con electrones secundarios, mediante las siguientes condiciones: 3,000 X de aumentos, 20 kV de voltaje, 24nm de anchura del haz, señal SE, con una distancia de trabajo de 14mm, en alto vacío con SE.

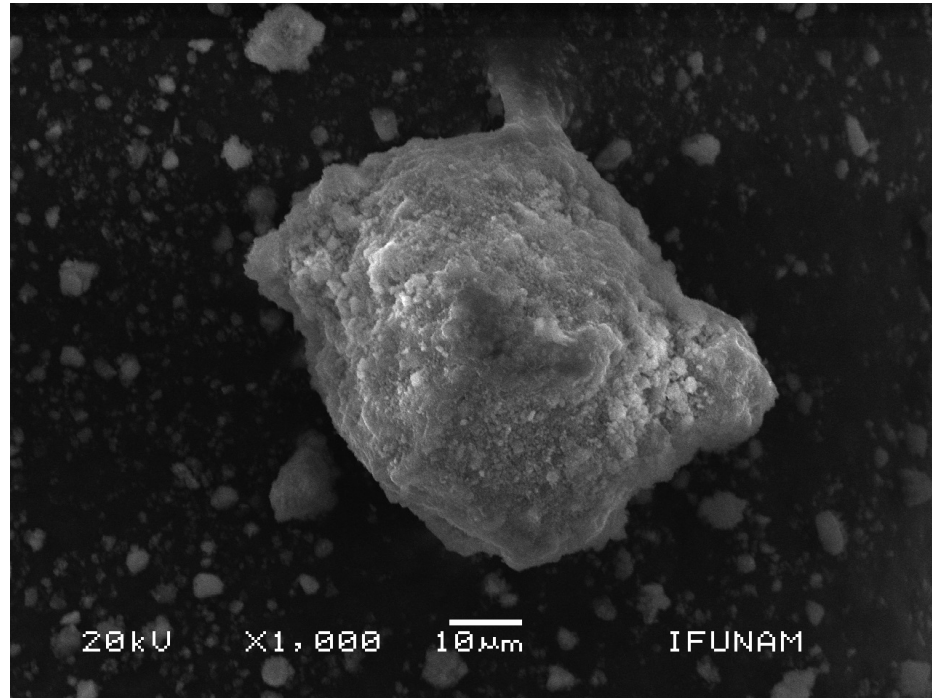


Figura 4.20: Micrografía de uno de los granos de mayor tamaño para la muestra de CBMHV.

También se tomaron micrografías de zonas aleatorias de las muestras, de tal forma que se hizo un análisis estadístico para obtener el tamaño de grano promedio. Estas micrografías se obtuvieron mediante un SEM de presión controlada, de la marca FEI, modelo XL 30. Bajo las siguientes condiciones: 5,000 X de aumentos, 20.0 kV de voltaje de aceleración, 5 nm de anchura del haz, con señal SE, con una distancia de trabajo de 14 mm, a 1.2 mBar de presión.

En la figura 4.21 se presentan las imágenes obtenidas de la muestra de CBMHV. En este caso, el tamaño promedio de grano fue de 175.9 nm con una desviación estándar de 106.3 nm.

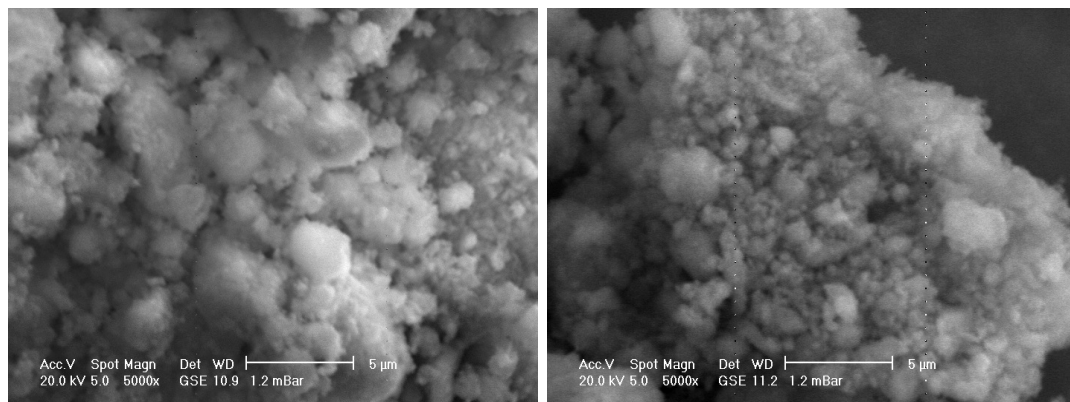
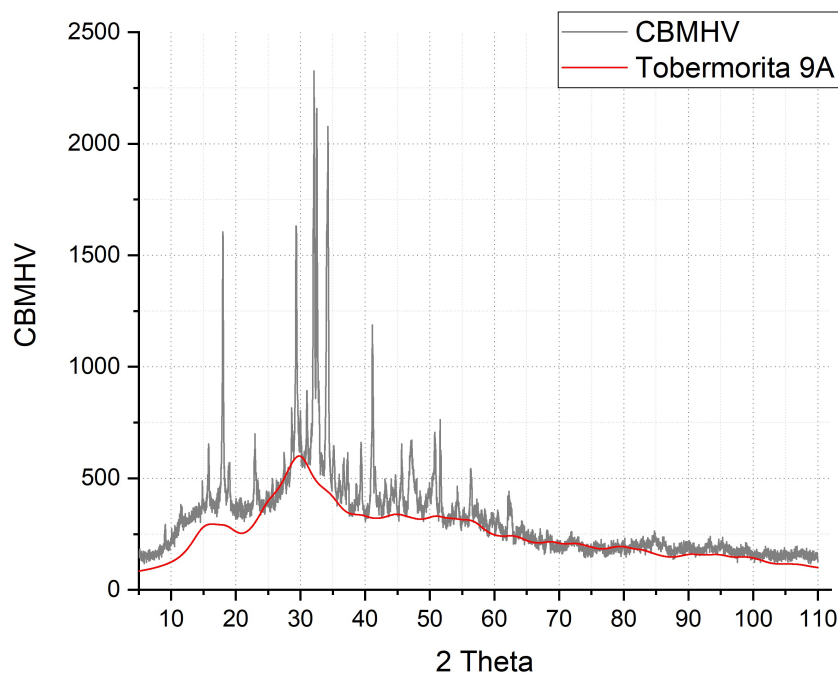


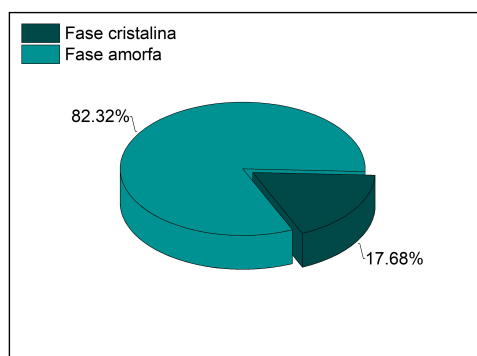
Figura 4.21: Micrografías del CBMHV.

4.4.2. Análisis de fases y componente amorfa por difracción de rayos X

Los espectros de rayos X fueron obtenidos a temperatura ambiente por medio de un difractómetro Bruker D8 Advance con las especificaciones que se menciona en la sección 4.3.2. A continuación, en la figura 4.22 se presenta el espectro de rayos X obtenido para la pasta de CBMHV con identificación de fase amorfa como tobermorita de 9 Å; así mismo, en esta figura se presentan los porcentajes de las fases amorfas y cristalinas dentro de la muestra.



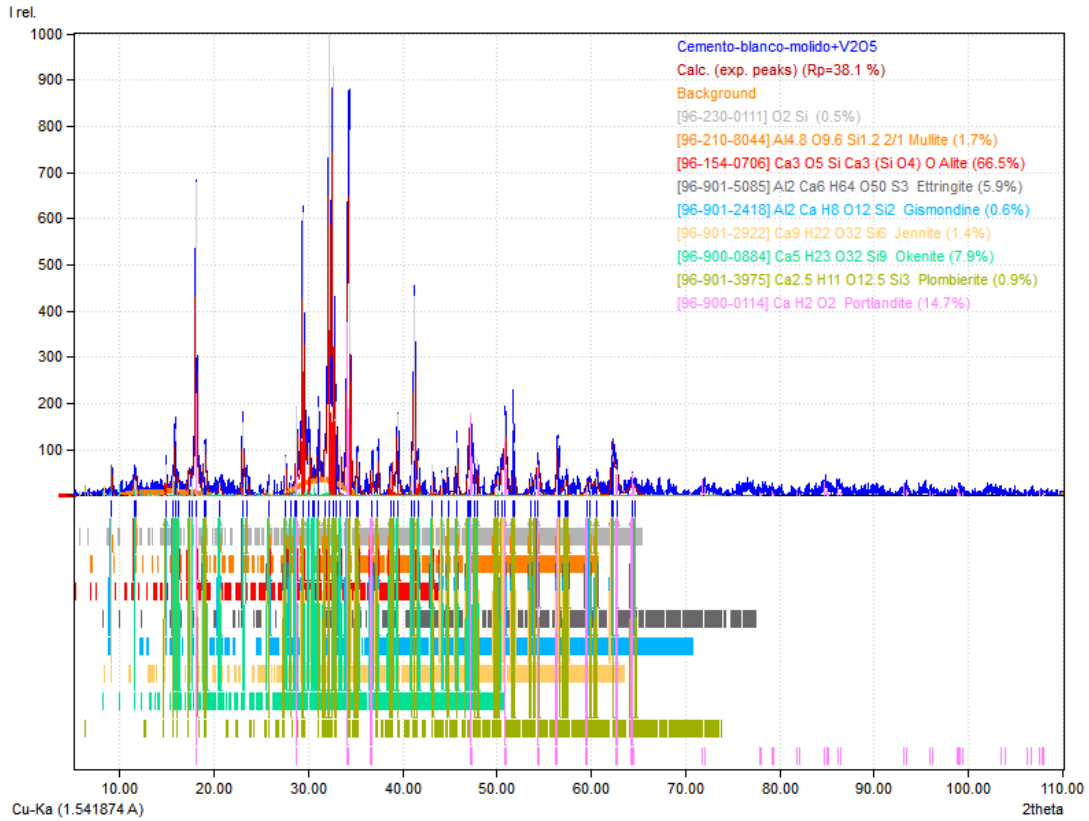
(a) Espectro de rayos X para la pasta de CBMHV con ajuste en la componente *amorfa* como Tobermorita de 9Å.



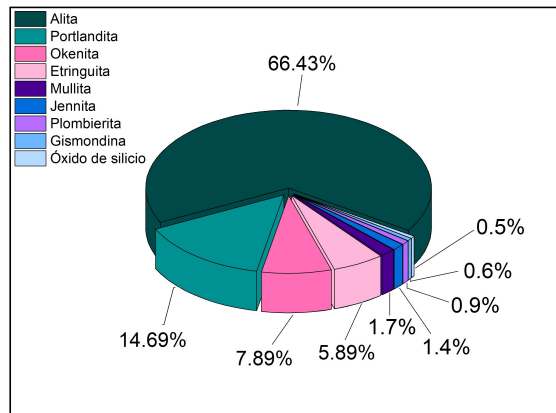
(b) Porción de fase cristalina y fase amorfa presentes en la muestra.

Figura 4.22: Detección de fases cristalinas y amorfas: espectro de difracción de rayos X para la muestra de CBMHV con ajuste en la componente amorfa.

Nuevamente, al igual que en el caso anterior, se confirma que la fase mayoritaria presente en esta pasta es de tobermorita 9 nanoestructurada. Por otra parte, en la figura 4.23 se presenta el ajuste de fases cristalinas de la muestra y porcentaje de las mismas, dentro de la porción cristalina reportada en la figura 4.22 (b).



(a) Fases cristalinas presentes en la muestra de CBMHV.



(b) Porcentajes de las fases cristalinas que conforman esta porción de la muestra.

Figura 4.23: Porción cristalina: espectro de difracción de rayos X ajustado para la detección de fases cristalinas de la muestra de CBMHV.

Con base en lo reportado, se tiene que la porción cristalina conforma únicamente el 17.68 % de la pasta, mientras que el porcentaje de fase amorfa es mayoritario con un 82.32 %, conformado por tobermorita 9. Entonces, en dentro de ese 17.68 % de porción cristalina, se tiene que: hay un 66.43 % de alita monoclinica, 14.7 % de portlandita, 7.9 % de okenita, 5.9 % de etringita, 1.7 % de mullita, 1.4 % de jennita, 0.9 % de plombierita, 0.6 % de gismondina y 0.5 % de óxido de silicio. En la tabla 4.6 se condensan los datos cristalográficos de estas fases.

Tabla 4.6: Datos cristalográficos de las fases cristalinas detectadas para la muestra CBMHV, obtenidos de la base de datos COD.

Fase	Alita $\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$	Portlandita CaH_2O_2	Okenita $\text{Ca}_5\text{H}_{23}\text{O}_{32}\text{Si}_9$	Etringita $\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{64}\text{O}_{50}\text{S}_3$	Mullita $\text{Al}_{4,8}\text{O}_{9,6}\text{Si}_{1,2}$
Sistema cristalino	Monoclínico	Trigonal	Triclínica	Trigonal	Ortorrónica
Grupo espacial	$C 1 m 1$	$P -3 m 1$	$P -1$	$P 3 1 c$	$B b 2_1 m$
Parámetros cristalinos [$\text{Å}/^\circ$]	a= 33.1078 b= 7.0355 c= 18.5211 $\beta= 94.137$	a= 3.5925 c= 4.9050	a= 9.6900 b= 7.2800 c= 22.0200 $\alpha= 92.700$ $\beta= 100.100$ $\gamma= 110.900$	a= 11.2290 c= 21.4780 $\gamma= 120$	a= 75.8170 b= 7.6752 c= 5.7686
Volumen [Å^3]	2166.2	54.823	1418.48	2345.34	3356.8
Densidad [g/cm^3]	3.172	2.244	2.314	1.777	3.134
% en peso	66.5	14.7	7.9	5.9	1.7
Código COD	9016125	9000113	9000883	9015084	2108043
Fase	Jennita $\text{Ca}_9\text{H}_{22}\text{O}_{32}\text{Si}_6$	Plombierita $\text{Ca}_{2,5}\text{H}_{11}\text{O}_{12,5}\text{Si}_3$	Gismondina $\text{Al}_2\text{CaH}_8\text{O}_{12}\text{Si}_2$	Óxido de silicio SiO_2	
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Hexagonal	
Grupo espacial	$P -1$	$B 1 1 b$	$P 1 2_1 1$	$P 6/m m m$	
Parámetros cristalinos [$\text{Å}/^\circ$]	a= 10.5760 b= 7.2650 c= 10.9310 $\alpha= 101.300$ $\beta= 96.980$ $\gamma= 109.650$	a= 6.7350 b= 7.4250 c= 27.9870 $\gamma= 123.250$	a= 9.9890 b= 10.6160 c= 9.8200 $\beta= 92.570$	a=30.9607 c=7.5198 $\gamma=120$	
Volumen [Å^3]	759.496	1170.43	1040.3	28.37	
Densidad [g/cm^3]	2.325	2.245	2.236	1.726	
% en peso	1.4	0.9	0.6	0.5	
Código COD	9012921	9013974	9012417	8103691	

Dado que el 82.32 % de la muestra corresponde a la fase amorfa o nanoestructurada, se tiene que el porcentaje de presencia real de la alita es del 11.47 %, mientras que los demás

productos de hidratación del cemento suman un total del 5.84 %, con un remanente del 0.08 % de óxido de silicio.

A diferencia de la muestra de CBMH, esta presenta tres nuevas fases: portlandita (la cual es un producto esperado dentro de la hidratación del cemento tipo Portland), okenita (un aluminosilicato que también aparece como producto de hidratación del cemento blanco) y mullita (otro aluminosilicato, de la familia de los nesosilicatos).

4.4.3. Identificación de desplazamientos químicos δ por resonancia magnética nuclear (^{29}Si MAS NMR)

Este estudio se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker Avance 400 a temperatura ambiente, operando en las condiciones detalladas en la sección 4.1.3. A continuación, en la figura 4.24 se reporta el espectro de resonancia magnética nuclear obtenido para la muestra de CBMHV, y en la tabla 4.7 se presentan los desplazamientos químicos y los grupos Q_n identificados para esta pasta.

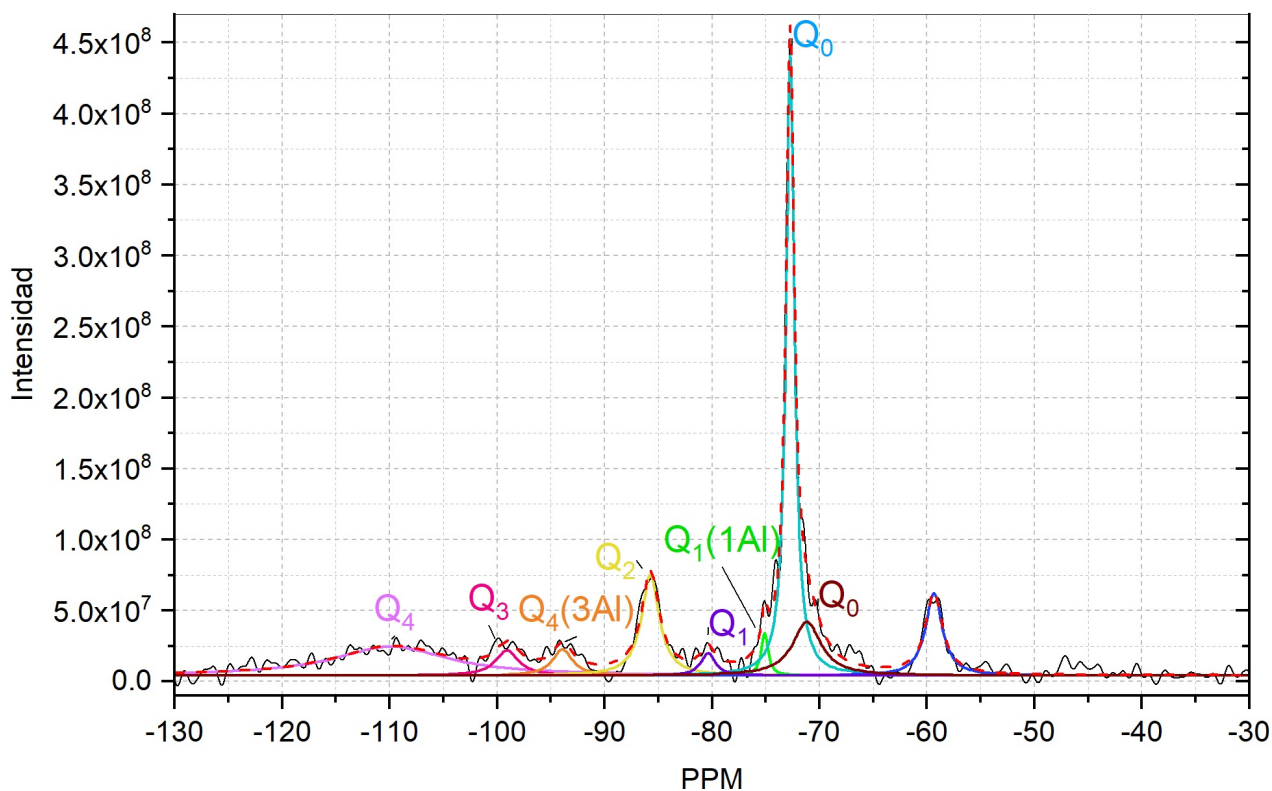


Figura 4.24: Espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMHV.

Nuevamente se observan algunas señales anchas y de baja intensidad, lo cual indica una pobre cristalinidad en el material analizado, y es consistente con lo identificado en XRD, ya que la fase mayoritaria es amorfa o nanoestructurada y sólo el 17.68 % corresponde a

las fases cristalinas detectadas, de las cuales la alita es la mayoritaria.

Entonces, con base en lo presentado en la figura 4.24 y la tabla 4.7 nuevamente se muestra un pico fino e intenso para Q_0 en -72.7 , el cual puede estar asociado (como ya se había mencionado en la caracterización del CBMH) a la condrodita de calcio, al silicato dicálcico α o bien al C_2S o C_3S , pero de acuerdo con lo reportado por la técnica de XRD este pico se le asocia a la fase de la alita.

Tabla 4.7: Parámetros de las curvas Lorentzianas ajustadas al espectro ^{29}Si MAS NMR para la pasta de CBMHV.

δ [ppm]	Área [$\times 10^7$] $\pm \delta A$ %	Q_n
-109.86725	41.779 ± 2.334	Q_4
-99.0667	7.283 ± 5.031	Q_3
-93.91145	6.594 ± 4.199	$Q_4(3Al)$
-85.74027	22.339 ± 1.057	Q_2
-80.35489	4.029 ± 5.241	Q_1
-75.10556	3.590 ± 4.639	$Q_1(1Al)$
-72.71917	63.922 ± 0.757	Q_0
-71.17619	18.992 ± 4.284	Q_0
-59.36007	17.083 ± 1.330	-

Por otra parte, se identificó una vez más un pico pequeño en -75.1 , *i.e.* $Q_1(1Al)$, asociado a un aluminosilicato, que en XRD fue identificado como gismondina, su estructura y su conectividad de grupos Q_n se presentan en la figura 4.17.

Nuevamente se tiene la presencia de Q_1 y Q_2 , ahora en -80.35 ppm y en -85.74 ppm respectivamente, y como se hizo en la caracterización anterior, estos grupos pertenecen a las fases cristalinas de jennita, plombierita, okenita y a la fase nanoestructurada de tobermorita 9. Sin embargo en este espectro aparece un pico en -99.06 correspondiente a Q_3 , el cual denota la presencia de puentes de unión entre cadenas de silicatos y como se observa en la figura 4.18 las estructuras de jennita, plombierita y tobermorita 9 sólo poseen grupos Q_1 y Q_2 , por lo que la okenita es la responsable de esta señal, su estructura se muestra en la figura 4.25.

Y por último, se detectó un pico pequeño en -93.9 ppm, que corresponde a $Q_4(3Al)$, otro aluminosilicato, lo cual es consistente con lo identificado en XRD, pues esta lectura corresponde a la fase de la mullita y como se puede observar en la figura 4.26 esta estructura presenta una conectividad de tipo $Q_4(3Al)$ y $Q_1(1Al)$, por lo que también contribuye al pico localizado en -75.1 ppm.

En consecuencia, se puede inferir que la adición de iones de vanadio a las pastas de cemento favorece la formación de este tipo de estructuras (okenita y mullita, con conectividades Q_3 y $Q_4(3Al)$), las cuales, de acuerdo con lo reportado en la literatura son responsables de proporcionarle resistencia mecánica a un material.

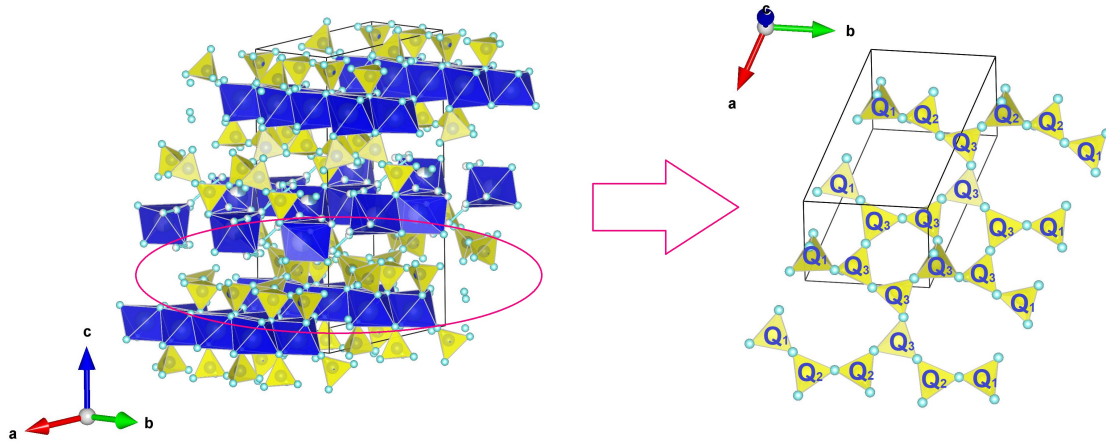


Figura 4.25: Estructura cristalina de la okenita y grupos Q_1 , Q_2 y Q_3 detectados para esta fase.

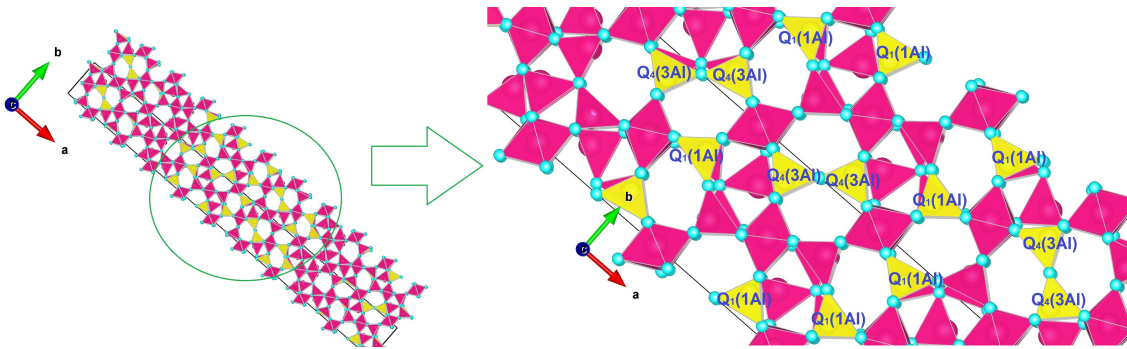


Figura 4.26: Estructura cristalina de la mullita y sus grupos $Q_4(3Al)$ y $Q_1(1Al)$ identificados. Los poliedros en rosa representan a los átomos de aluminio y los amarillos, como sabemos, a los átomos de silicio.

Así mismo, de acuerdo con las ecuaciones 3.6 y 3.7, se tiene que el grado promedio de conectividad para la pasta de CBMHV es de $D_c = -0.678$, mientras que la longitud de cadena que presentan sus C-S-H es de $l = 4.134$. En la figura 4.27 se simula la longitud de esta cadena de silicatos.

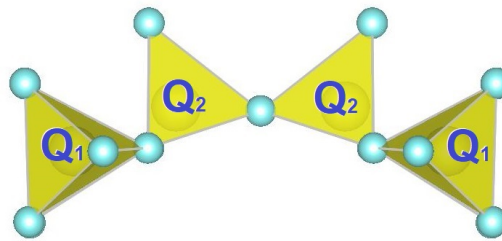


Figura 4.27: Representación de la longitud promedio de la cadena de los silicatos presentes para la muestra de CBMHV.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

En el presente proyecto se llevó a cabo una caracterización de una serie de pastas de cemento blanco tipo Portland de la marca Cruz Azul, modificando el cemento por micro-molienda e insertando iones de vanadio durante el proceso de hidratación. Estas pastas fueron hidratadas a una razón de $w/c=0.4$ y caracterizadas por las técnicas de XRD, XRF, SEM y ^{29}Si MAS NMR.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye que:

- Las tres fases del supergrupo de la tobermorita que son más propicias a formarse, de acuerdo con los cálculos computacionales realizados (condensados en el último apartado de la tabla 1.5), pertenecen a la clinotobermorita 1A, a la tobermorita de 9 Å y a la tobermorita 2M; esto debido a sus altos valores negativos, ya que mientras más negativa sea su energía de formación, más estable será la estructura.
- La cantidad de fase amorfa presente en las pastas de cemento, detectada en los espectros de rayos X, es mayoritaria, conformando más del 80% de las muestras. Estas fases se pudieron modelar con el espectro ensanchado de la tobermorita de 9 Å. Por lo que se concluye que las pastas poseen, mayoritariamente, tobermorita 9 nanoestructurada.
- De acuerdo con los estudios realizados para medir la temperatura del fraguado de las pastas durante las primeras 24 horas, se tiene que la reducción del tamaño de grano del cemento acelera las reacciones de hidratación y de igual forma, la inserción de iones de vanadio con estado de oxidación V modifica las etapas de hidratación de las pastas, acelerando las reacciones iniciales, reduciendo casi por completo el periodo de inducción y precipitando el periodo de aceleración significativamente. Así mismo, presenta una mayor temperatura en comparación con la curva de CBMH.

En detalle, se sabe que, durante el fraguado del cemento, en el periodo de las reacciones iniciales, se forma una capa alrededor de la alita, formada por el gel de los

C-S-H, esta capa es la tobermorita pero con silicatos poco condensados. Cuando este gel recubre a la alita ya no permite el paso de agua y es cuando se pasa a la siguiente etapa de hidratación del cemento, el periodo de inducción, ya que la alita no reacciona con el agua debido al recubrimiento de la tobermorita. Así pues, estas reacciones se ven aceleradas al insertar iones de vanadio, ya que a diferencia de las otras pastas, el periodo de inducción registrado aparece sólo como un mínimo e inmediatamente se llevan a cabo las reacciones del periodo de aceleración (se sabe que en este periodo comienza la densificación de la pasta de cemento), que es cuando la tobermorita aumenta su conectividad, por lo que se observan con mayor definición las lecturas Q_2 , Q_3 en los estudios de ^{29}Si MAS NMR. Y por lo tanto, el vanadio actúa como un catalizador para las reacciones de hidratación del cemento.

- La condensación de los silicatos presentes en las pastas de cemento se ve afectada por la adición de iones de vanadio, de tal manera que esta adición propicia la aparición de silicatos con conectividad tres, Q_3 , que son puentes de unión entre cadenas de silicatos, así como la formación de grupos $Q_4(3\text{Al})$, esto de acuerdo con lo reportado por el estudio de ^{29}Si MAS NMR. La aparición de estas estructuras de tipo Q_3 puede propiciar cambios en la resistencia mecánica de un material, *i.e.* incrementándola, ya que aparentemente densifica algunas fases.

Perspectivas a futuro

Al determinar que el vanadio propicia cambios en la estructura cristalina, formando estructuras del tipo Q_3 y nuevas fases dentro del cemento hidratado, como la okenita y la mullita; se sugiere hacerle pruebas de resistencia mecánica a las pastas por nanoindentación para complementar este estudio de una manera más profunda y con mayor detalle. Así como ahondar en la técnica de EDS para tener más información sobre la morfología pastas de cemento.

Energías de formación

Las energías de formación reportadas en el presente proyecto fueron calculadas por medio del software de Gaussian 16. A continuación, en los apéndices A, B y C se describirá el método utilizado por este programa.

La evaluación de la energía de formación de las nanofases cristalinas de C-S-H se realizó en el marco de la mecánica cuántica molecular. Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer donde los núcleos y los electrones son masas puntuales, despreciando las interacciones espín-órbita y las interacciones relativistas. Por lo que el Hamiltoniano molecular a resolver se describe como:

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{T}_{elec} + \mathbf{T}_{nucl} + \mathbf{V}_{nucl-elec} + \mathbf{V}_{elec-elec} + \mathbf{V}_{nucl-nucl} \quad (\text{A.1})$$

Las funciones de onda y las energías de las moléculas se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{\mathbf{H}}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (\text{A.2})$$

donde q_i y q_α representan las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente.

Así pues, obtener E y ψ (la energía y la función de onda, respectivamente) a partir de la ecuación anterior se simplifica debido a una aproximación basada sobre el hecho de que la masa del electrón es mucho menor que la masa de los núcleos. Entonces, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos y por lo tanto, es una buena aproximación que considera los núcleos fijos mientras los electrones se mueven en el arreglo de los iones.

Por lo que en la ecuación A.1 se omite el término relativo a la energía cinética de los núcleos ($\mathbf{T}_{nucl-nucl}$), el término asociado a las interacciones núcleo-núcleo es una constante para una configuración de núcleos dada.

Así pues, la ecuación de Schrödinger se desarrolla de la siguiente manera:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (\text{A.3})$$

donde el Hamiltoniano puramente electrónico \hat{H}_{el} (presente en la ecuación anterior, A.3) se describe como:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.4})$$

los índices i, j hacen referencia a los electrones, mientras que α hace referencia a los núcleos y los términos r_{nm} representan las distancias: $r_{i\alpha}$ distancia electrón-núcleo y r_{ij} distancia electrón-electrón.

Y el termino de repulsión nuclear, igualmente de la ecuación A.3, esta dado por:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{A.5})$$

La energía U es la energía electrónica que considera la repulsión entre núcleos. Si consideramos que la ecuación A.3 es valida para diferentes configuraciones de núcleos, entonces la función de onda ψ_{el} y la energía U dependen paramétricamente de las coordenadas de los núcleos. Sin embargo para una configuración nuclear dada, V_{NN} es constante y las únicas variables en la ecuación A.3 son las coordenadas de los electrones. Se puede demostrar que omitir una constante en el Hamiltoniano no afecta la función de onda, solamente reduce el valor propio de la energía por el valor de esta constante. Por lo que es posible omitir V_{NN} de esta ecuación y así aproximar el Hamiltoniano electrónico de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (\text{A.6})$$

E_{el} es la energía puramente electrónica, relacionada con la energía electrónica U y la energía de repulsión internuclear V_{NN} . Esta relación se muestra en la ecuación A.7.

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (\text{A.7})$$

Es precisamente esta energía electrónica U la que se utiliza para definir la energía de formación de una molécula o en el caso de este proyecto, del conjunto de átomos representativo del material cristalino: la celda unitaria.

Conociendo todo lo anterior, la energía de formación se define de la siguiente manera:

$$E_f = U_{celda} - \sum_{at} n_{at} U_{at} \quad (\text{A.8})$$

Para esta ecuación (A.8) el último término corresponde a la suma de las energías de los átomos (U_{at}) que constituyen la celda unitaria, siendo n_{at} el tipo de átomos presentes en la celda. U_{at} corresponde a la energía de los átomos en estado gaseoso o en estado sólido.

La energía de formación depende de la posición de los átomos en la celda unitaria, a través del termino V_{NN} , en principio, se tiene que determinar la configuración de energía

mínima. En el caso del presente proyecto, se consideró que la configuración de energía mínima de la celda unitaria corresponde a las posiciones atómicas determinadas experimentalmente, esto con el fin de evitar un pesado cálculo de optimización. Para simplificar el cálculo de la energía de formación también se ha omitido la energía de punto cero asociada a la energía traslacional de los átomos presentes en ausencia de temperatura.

Esta aproximación consiste en separar los movimientos de los electrones y de los núcleos; *i.e.* la aproximación de Born-Oppenheimer es básica en química cuántica.

Para proseguir con el cálculo de la energía de formación se resuelve la ecuación A.3, la cual presenta una variedad de métodos de resolución. En este proyecto se optó por elegir el método de Hartree-Fock tomando en cuenta la correlación electrónica según el método de Møller-Plesset (descritos a continuación, cabe aclarar que los siguientes dos capítulos dentro del presente apéndice fueron fielmente transcritos del libro de James B. Foresman [61]). Se eligió este método debido a que es un equivalente al presentado por DFT, sin embargo con la adición del método MP se puede tener un cálculo tan fino como se requiera, para el fin de este trabajo se utilizó MP2 (método de Møller-Plesset con perturbaciones de hasta segundo orden).

Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock da una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger de un sistema con cierto número de moléculas, esto tras varias asunciones que simplifican el procedimiento.

Orbitales moleculares

Para este método se tiene que $|\Psi|^2$ debe ser interpretada como la densidad de probabilidad de los electrones en el sistema, es decir, una combinación de los orbitales moleculares Φ_1, Φ_2, \dots . Se escoge un conjunto normalizado y ortogonal de orbitales moleculares:

$$\begin{aligned} \int \int \int \phi_i^* \phi_i \, dx \, dy \, dz &= 1 \\ \int \int \int \phi_i^* \phi_j \, dx \, dy \, dz &= 0; \quad i \neq j \end{aligned} \tag{B.1}$$

La manera más simple de hacer que Ψ sea una combinación de estos orbitales moleculares formando su *producto Hartree*:

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2)\dots\Phi_n(\vec{r}_n) \tag{B.2}$$

Sin embargo, esta función no es antisimétrica, ya que intercambiar dos de los \vec{r}'_i s (lo cual es equivalente a intercambiar los orbitales de dos electrones) no da como resultado un cambio de signo. Por lo tanto, este producto Hartree es una función de onda inadecuada.

Espín del electrón

Por otra parte, se tiene que la función antisimétrica más simple es aquella en la que la combinación de los orbitales moleculares es un determinante. Para construirla, se definen las dos funciones de espín α y β :

$$\begin{aligned} \alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1 \end{aligned} \tag{B.3}$$

Tal que al ser multiplicadas por los orbitales moleculares se incluye al espín del electrón como parte de la función de onda Ψ . Este producto, es definido como *espín orbital*, una función de la posición del electrón y su espín.

Entonces, para un sistema de n electrones se definen $n/2$ orbitales moleculares y se asignan los electrones a estos orbitales en pares de espín opuesto:

$$\Psi(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\bar{r}_1)\alpha(1) & \Phi_1(\bar{r}_1)\beta(1) & \Phi_2(\bar{r}_1)\alpha(1) & \Phi_2(\bar{r}_1)\beta(1) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_1)\alpha(1) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_1)\beta(1) \\ \Phi_1(\bar{r}_2)\alpha(2) & \Phi_1(\bar{r}_2)\beta(2) & \Phi_2(\bar{r}_2)\alpha(2) & \Phi_2(\bar{r}_2)\beta(2) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_2)\alpha(2) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\bar{r}_i)\alpha(i) & \Phi_1(\bar{r}_i)\beta(i) & \Phi_2(\bar{r}_i)\alpha(i) & \Phi_2(\bar{r}_i)\beta(i) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_i)\alpha(i) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_i)\beta(i) \\ \Phi_1(\bar{r}_j)\alpha(j) & \Phi_1(\bar{r}_j)\beta(j) & \Phi_2(\bar{r}_j)\alpha(j) & \Phi_2(\bar{r}_j)\beta(j) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_j)\alpha(j) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_j)\beta(j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\bar{r}_n)\alpha(n) & \Phi_1(\bar{r}_n)\beta(n) & \Phi_2(\bar{r}_n)\alpha(n) & \Phi_2(\bar{r}_n)\beta(n) & \dots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_n)\alpha(n) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\bar{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{B.4})$$

La notación $\alpha(i)$ y $\beta(i)$ hace referencia a los valores de α y β para el electrón i .

Cada fila está formada por la representación de todas las posibles asignaciones del electrón i a las combinaciones de espín-orbital. El factor inicial es necesario para la normalización. Intercambiar dos electrones corresponde a intercambiar dos filas del determinante, lo que tendrá el efecto de cambiar su signo.

Esta formulación no es solo un truco matemático para formar una función de onda antisimétrica. La mecánica cuántica especifica que la ubicación de un electrón no es determinista sino que consiste en una densidad de probabilidad; en este sentido, puede estar en cualquier lugar. Este determinante mezcla todos los posibles orbitales de todos los electrones del sistema molecular para formar la función de onda.

Conjuntos base

Se expresan los orbitales moleculares como combinaciones lineales de un conjunto predefinido de una función de electrones conocidas como funciones bases, las cuales se centran en el núcleo atómico y así tienen cierta semejanza con los orbitales atómicos.

Un orbital molecular se define como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{B.5})$$

Donde los coeficientes $c_{\mu i}$ son conocidos como *los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares*. Las funciones base $\chi_1 \dots \chi_N$ también deben estar normalizadas.

Gaussian y otros programas de estructura electrónica *ab initio* utilizan funciones atómicas típicas de Gauss como funciones básicas. Las funciones gaussianas tienen la forma general:

$$g(\alpha, \bar{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (\text{B.6})$$

Donde \bar{r} está compuesto por x , y y z . α es un constante que determina el tamaño (extensión radial) de la función. En una función gaussiana, $e^{-\alpha r^2}$ se multiplica por las potencias (posiblemente 0) de x , y , y z ; y una constante para la normalización, de modo que:

$$\int_S g^2 = 1 \quad (\text{B.7})$$

S representa todo el espacio y , entonces c depende de α, l, m y n .

Aquí se muestran tres funciones gaussianas representativas (del tipo s , p_y y d_{xy} , respectivamente):

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \bar{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \bar{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \bar{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Se utilizan combinaciones lineales de gaussianas primitivos como estas para formar las funciones básicas reales; estas últimas se denominan gaussianas contraídas y tienen la forma:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (\text{B.9})$$

en donde las $d_{\mu p}$'s son constantes fijas dentro de un conjunto de bases dado.

Todas estas construcciones dan como resultado la siguiente expansión para los orbitales moleculares:

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (\text{B.10})$$

El Principio Variacional

Para resolver el conjunto de los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares $c_{\mu i}$ la Teoría de Hartree-Fock utiliza el principio variacional, el cual dice que para cualquier función antisimétrica normalizada sobre sus coordenadas electrónicas, que se denotará

como Ξ , el valor esperado para la energía correspondiente a Ξ siempre será mayor que la energía para la función de onda exacta:

$$E(\Xi) > E(\Psi) \quad \Xi \neq \Psi \quad (\text{B.11})$$

En otras palabras, la energía de la función de onda exacta sirve como límite inferior de las energías calculadas por cualquier otra función antisimétrica normalizada. Por tanto, el problema se convierte en hallar el conjunto de coeficientes que minimizan la energía de la función de onda resultante.

Las ecuaciones de Roothaan-Hall

El principio variacional permite describir a los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares, c_{vi} , derivados por Roothaan y por Hall como:

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (\text{B.12})$$

Así mismo, la ecuación B.12 puede reescribirse en su forma matricial como:

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{B.13})$$

Donde cada elemento es una matriz y ε es la matriz diagonal de las energías de los orbitales, cada uno de sus elementos ε_i representa la energía de un electrón del orbital molecular χ_i .

F es conocida como la *matriz de Fock*, y representa los efectos promediados del campo de todos los electrones en cada orbital. Para un sistema de caja cerrada se tiene que sus elementos son:

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{nucl} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(\mu v | \lambda \sigma) - \frac{1}{2} (\mu v | \lambda \sigma) \right] \quad (\text{B.14})$$

tal que $H_{\mu v}^{nucl}$ es otra matriz que representa la energía de un solo electrón en el campo de los núcleos desnudos, y P es la matriz de densidad, definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (\text{B.15})$$

Los coeficientes se suman sólo sobre los orbitales ocupados, y el factor de dos proviene del hecho de que cada orbital contiene dos electrones.

Método de campo autoconsistente

Finalmente, la matriz S de la ecuación B.13 es la matriz de superposición, lo que indica la superposición entre orbitales. Tanto la matriz de Fock, a través de la matriz de densidad, como los orbitales dependen de los coeficientes de expansión orbital molecular. Por

lo tanto, la ecuación B.13 no es lineal y debe resolverse iterativamente. El procedimiento para resolver esto se llama SCF (self-consistent field), en español, método de campo auto-consistente. En la convergencia, la energía es mínima y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, lo que explica el nombre del método. La solución produce un conjunto de orbitales, tanto ocupados ($\phi_{i,j}...$) como virtuales (desocupados, denotados convencionalmente como $\phi_{a,b}...$). El número total de orbitales es igual al número de funciones base utilizadas.

El término $(\lambda\nu|\lambda\sigma)$ en la ecuación B.14 representa las integrales de repulsión de dos electrones. Bajo el tratamiento de Hartree-Fock, cada electrón ve a todos los demás electrones como una distribución promedio; no se incluye ninguna interacción instantánea electrón-electrón. Los métodos de nivel superior intentan remediar este descuido de la correlación electrónica de diversas formas.

La estrategia general utilizada por el método SCF (después de los pasos de configuración inicial) es la siguiente:

- Evaluar las integrales: En un algoritmo convencional, se almacenan en un disco y se leen para cada iteración. En un algoritmo directo, las integrales se calculan unas pocas veces que se forma la matriz de Fock.
- Formar una estimación inicial de los coeficientes orbitales moleculares y construir la matriz de densidad.
- Formar la matriz de Fock.
- Resolver la matriz de densidades.
- Probar la convergencia. Si falla, comienza la siguiente iteración y si se tiene éxito, se continúa con las otras partes del cálculo (como el análisis de población).

Método de Møller-Plesset

Otro enfoque de la correlación electrónica es la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset. Cualitativamente, esta teoría agrega excitaciones más altas a la teoría de Hartree-Fock como una corrección no iterativa, basándose en la teoría de las perturbaciones de muchos cuerpos, del área físico-matemática.

La teoría de la perturbaciones se basa en dividir al Hamiltoniano en dos partes:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_o + \lambda \mathbf{V} \tag{C.1}$$

Tal que \mathbf{H}_o es solución exacta y $\lambda \mathbf{V}$ es una *perturbación* aplicada a \mathbf{H}_o , *i.e.* una corrección que se supone pequeña en comparación con \mathbf{H}_o . (Note que el operador de perturbación \mathbf{V} no está relacionado con la energía potencial).

La suposición de que \mathbf{V} es una pequeña perturbación de \mathbf{H}_o sugiere que la función de onda perturbada y la energía pueden ser expresadas como series de potencias en \mathbf{V} . La manera más común de hacerlo es en términos del parámetro λ :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \tag{C.2}$$

La función de onda perturbada y la energía se sustituyen de nuevo en la ecuación de Schrödinger equation:

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^0 + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \tag{C.3}$$

Después de expandir los productos, se igualan los coeficientes de cada lado de la ecuación para cada potencia de λ , lo que lleva a una serie de relaciones que representan sucesivamente órdenes superiores de perturbación. Aquí están las tres primeras de tales ecuaciones

(después de un reordenamiento), correspondientes a potencias de 0, 1 y 2 de λ :

$$\begin{aligned} (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} &= 0 \\ (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} &= (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} &= (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Hasta ahora sólo se han presentado resultados de la teoría general de perturbaciones. Ahora se pasará al caso particular de la teoría de perturbaciones de Møller Plesset. Aquí, \mathbf{H}_0 se define como la suma de los operadores Fock de un electrón.¹

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (\text{C.5})$$

El determinante de Hartree-Fock y todos los determinantes sustituidos son funciones propias de \mathbf{H}_0 . Estas funciones propias son soluciones de la parte del hamiltoniano que si tiene solución. En consecuencia:

$$H_0\Psi_s = E_s\Psi_s \quad (\text{C.6})$$

para todas las funciones de onda sustituidas en los determinantes.

Considerando cada una de las relaciones en la ecuación C.4, se tiene que en el primer caso, haciendo el producto interno de cada lado con $\langle\Psi^{(0)}|$, se obtiene la siguiente expresión para $E^{(0)}$:

$$\begin{aligned} \langle\Psi^{(0)}| H_0 - E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle &= 0 \Rightarrow \\ \langle\Psi^{(0)}| H_0 |\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} \langle\Psi^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Ya que las funciones de onda Ψ son ortonormales, su producto interno consigo mismas es uno y cero con una función de onda distinta.

Dado que \mathbf{H}_0 es la suma de los operadores de Fock, entonces $E^{(0)}$ es la suma de las energías de los orbitales:

$$E^{(0)} = \langle\Psi^{(0)}| H_0 |\Psi^{(0)}\rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{C.8})$$

La expresión para $E^{(1)}$ también se deriva fácilmente de álgebra lineal simple. Esto es, se forma de nuevo el producto interno de ambos lados de la segunda relación de la ecuación C.4 con $\langle\Psi^{(0)}|$:

$$\begin{aligned} \langle\Psi^{(0)}| H_0 - E^{(0)} |\Psi^{(1)}\rangle &= \langle\Psi^{(0)}| (E^{(1)} - V) |\Psi^{(0)}\rangle \Rightarrow \\ \langle\Psi^{(0)}| H_0 |\Psi^{(1)}\rangle - E^{(0)} \langle\Psi^{(0)}|\Psi^{(1)}\rangle &= E^{(1)} \langle\Psi^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle - \langle\Psi^{(0)}| V |\Psi^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

¹ F^i es el operador de Fock actuando sobre el i -ésimo electrón.

Dado que $H_0\Psi^0 = E^{(0)}\Psi^{(0)}$ y H_0 es un operador Hermitiano ($H_0\Psi^{(0)} = \Psi^{(0)}H_0$), el lado izquierdo de la ecuación C.9 es 0, dejando a $E^{(1)}$ como:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.10})$$

Al agregar $E^{(0)}$ y $E^{(1)}$ se obtiene la energía de Hartree-Fock (ya que $H_0 + V$ es el Hamiltoniano completo):

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(0)} | (H_0 + V) | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(0)} | H | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= E^{HF} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

De la misma manera, se examinará la tercera relación de la ecuación C.4:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(0)} | (E^{(1)} - V) | \Psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | (V - E^{(1)}) | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Se necesita encontrar $\Psi^{(1)}$ antes de determinar el valor de $E^{(2)}$. Por lo que $\Psi^{(1)}$ se definirá como una combinación lineal de funciones de onda sustituidas y se resolverán los coeficientes:

$$\Psi^{(1)} = \sum_s a_s \Psi_s \ni H_0 \Psi_s = E_s \Psi_s \quad (\text{C.13})$$

Regresando a la segunda relación de la ecuación C.4, se encontrarán los coeficientes para $\Psi^{(1)}$:

$$(H_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \Psi_s = (E^{(1)} - V) \Psi^{(0)} \quad (\text{C.14})$$

Formando el producto interno de ambos lados de la ecuación C.14 con una función de onda arbitraria Ψ_t y resolviendo para a_t se tiene que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \sum_s a_s \Psi_s \rangle &= \langle \Psi_t | (E^{(1)} - V) | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s \langle \Psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \Psi_s \rangle &= E^{(1)} \langle \Psi_t | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ \sum_s a_s (\langle \Psi_t | H_0 | \Psi_s \rangle - \langle \Psi_t | E^{(0)} | \Psi_s \rangle) &= E^{(1)} \langle \Psi_t | \Psi^{(0)} \rangle - \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

El lado izquierdo del final de la ecuación C.15 es distinto de cero sólo cuando $s = t$, lo que produce:

$$\begin{aligned} a_t (E_t - E^{(0)}) &= - \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ a_t &= \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

El resultado de la ecuación C.16 indica que las sustituciones cercanas al valor de la energía del estado base hacen grandes contribuciones a la perturbación. Del mismo modo, mientras más fuerte sea la mezcla de un estado energético con el estado base, mayor será su contribución a la perturbación.

Estos coeficientes dan como resultado la siguiente expresión para $\Psi^{(1)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_t \left(\frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \Psi_t \quad (\text{C.17})$$

Con esto se puede retornar a la expresión de $E^{(2)}$:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(0)} | V | \sum_t a_t \Psi_t \rangle \\ &= \sum_t a_t \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle \\ &= \sum_t \frac{\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \\ &= - \sum_t \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Los dos factores en el numerador de la primera expresión de la segunda línea son conjugados complejos entre sí y, por lo tanto, se reducen al cuadrado de su módulo en la expresión final.

Hay que tener en cuenta que tanto el numerador como el denominador de la expresión final siempre son expresiones positivas; en el caso del denominador se sabe esto porque $E^{(0)}$ es el valor propio de energía más baja del sistema no perturbado. (El denominador se reduce a una diferencia en las energías de los orbitales.)

Además, el numerador será distinto de cero solo para sustituciones dobles. Se sabe que las sustituciones simples hacen que esta expresión sea cero de acuerdo con el teorema de Brillouin. Las sustituciones triples y de mayor orden también dan como resultado un valor de cero, ya que el Hamiltoniano contiene solo términos de uno y dos electrones (físicamente, esto significa que todas las interacciones entre electrones ocurren por pares).

Así, el valor de $E^{(2)}$, que es la primera perturbación de la energía Hartree-Fock, siempre será negativo. En realidad, la corrección exacta debería disminuir el valor de la energía, sin embargo la corrección de Møller-Plesset es capaz de sobre corregirla, ya que no es variacional (y las correcciones de orden superior pueden ser positivas). Por un proceso similar, aunque más elaborado, el tercer y cuarto orden se pueden derivar correcciones de energía.

Bibliografía

- [1] Henri Van Damme. “Concrete material science: past, present, and future innovations”. En: *Cement and Concrete Research* 112 (2018), págs. 5-24.
- [2] Suthatip Sinyoung y Puangrat Kajitvitchyanukul. “Influence of Vanadium on Cement Properties and Leaching Analysis”. En: *Advanced Materials Research*. Vol. 1103. Trans Tech Publ. 2015, págs. 113-119.
- [3] Paweł Pichniarczyk y Tomasz Baran. “Influence of lead and vanadium on the setting of Portland cement CEM I 52, 5N SR3/NA”. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 131.3 (2018), págs. 2321-2328.
- [4] Harry FW Taylor y col. *Cement chemistry*. Vol. 2. Thomas Telford London, 1997.
- [5] Gilberto Artioli y Jeffrey W Bullard. “Cement hydration: the role of adsorption and crystal growth”. En: *Crystal Research and Technology* 48.10 (2013), págs. 903-918.
- [6] D Sc Fahim Al-Neshawy y Jouni Punkki. *Lecture 2. Portland cement*. Consultado el 15 de Enero de 2020. URL: https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/403893/mod_label/intro/Lec02_Binders_v07.pdf.
- [7] Francisco Joseph S. Steinfeld Jeffrey I y William L. Hase. *CHEMICAL KINETICS AND DYNAMICS*. 2nd. Includes Index. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [8] Siderius D.W. Krekelberg W.P. Shen V.K. y Eds. Hatch H.W. *NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database Number 173*. Vol. 20899. National Institute of Standards y Technology, Gaithersburg MD, 2016.
- [9] Peter Hewlett y Martin Liska. *Lea’s chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, 2019.
- [10] Wieslaw Kurdowski. *Cement and concrete chemistry*. Springer Science & Business, 2014.
- [11] Karterina MORESOVA y Frantisek SKVARA. “White cement: Properties, manufacture, prospects”. En: *Ceramics (Praha)* 45.4 (2001), págs. 158-163.
- [12] Cemento Cruz Azul. *Hoja de datos de seguridad del Cemento Portland Ordinario Blanco*. 2018. URL: https://cementocruzazul.com.mx/wp-content/uploads/2019/07/Hoja_Seguridad_BLANCO_2019.pdf.

- [13] Luca Valentini, Marco Favero, Maria C Dalconi, Vincenzo Russo, Giorgio Ferrari y Gilberto Artioli. “Kinetic model of calcium-silicate hydrate nucleation and growth in the presence of PCE superplasticizers”. En: *Crystal Growth & Design* 16.2 (2016), págs. 646-654.
- [14] Hamlin M Jennings. “Colloid model of C- S- H and implications to the problem of creep and shrinkage”. En: *Materials and structures* 37.1 (2004), págs. 59-70.
- [15] Hamlin M Jennings. “Refinements to colloid model of CSH in cement: CM-II”. En: *Cement and Concrete Research* 38.3 (2008), págs. 275-289.
- [16] Cristian Biagioni, Stefano Merlino y Elena Bonaccorsi. “The tobermorite supergroup: a new nomenclature”. En: *Mineralogical Magazine* 79.2 (2015), págs. 485-495.
- [17] Guillaume Renaudin, Julie Russias, Fabrice Leroux, Fabien Frizon y Céline Caudit Coumes. “Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—part I: long-range order investigated by Rietveld analyses”. En: *Journal of Solid State Chemistry* 182.12 (2009), págs. 3312-3319.
- [18] Jeffrey W Bullard, Hamlin M Jennings, Richard A Livingston, Andre Nonat, George W Scherer, Jeffrey S Schweitzer, Karen L Scrivener y Jeffrey J Thomas. “Mechanisms of cement hydration”. En: *Cement and concrete research* 41.12 (2011), págs. 1208-1223.
- [19] Rouzbeh Shahsavari y Sung Hoon Hwang. “Morphogenesis of Cement Hydrate: From Natural CSH to Synthetic CSH”. En: *Cement Based Materials* (2018), pág. 79.
- [20] Ian G Richardson. “The nature of CSH in hardened cements”. En: *cement and concrete research* 29.8 (1999), págs. 1131-1147.
- [21] Ji DC McCONNELL. “The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite”. En: *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* 30.224 (1954), págs. 293-305.
- [22] Helen D Megaw y CH Kelsey. “Crystal structure of tobermorite”. En: *Nature* 177.4504 (1956), págs. 390-391.
- [23] GMM Bell, J Bensted, FP Glasser, EE Lachowski, DR Roberts y MJ Taylor. “Study of calcium silicate hydrates by solid state high resolution ^{29}Si nuclear magnetic resonance”. En: *Advances in Cement Research* 3.9 (1990), págs. 23-27.
- [24] MJ Buerger. “The arrangement of atoms in crystals of the wollastonite group of metasilicates”. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 42.3 (1956), pág. 113.
- [25] Stefano Merlino, Elena Bonaccorsi y Thomas Armbruster. “Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character”. En: *American Mineralogist* 84.10 (1999), págs. 1613-1621.
- [26] Carlos Pina Martínez, Manuel Prieto Rubio y Lourdes Fernández Díaz. “Relaciones de topotaxia en la transformación fosgenita-cerusita”. En: *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 17.1 (1994), págs. 145-146.

- [27] Elena Bonaccorsi, Stefano Merlino y Anthony R Kampf. “The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C–S–H phase”. En: *Journal of the American Ceramic Society* 88.3 (2005), págs. 505-512.
- [28] Stefano Merlino, Elena Bonaccorsi y Thomas Armbruster. “The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications”. En: *European Journal of Mineralogy* 13.3 (2001), págs. 577-590.
- [29] Stefano Merlino, Elena Bonaccorsi y Thomas Armbruster. “The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 A: OD character, polytypes, and structural relationships”. En: *European Journal of Mineralogy* 12.2 (2000), págs. 411-429.
- [30] G. Frigione y S. Marra. “Relationship between particle size distribution and compressive strength in portland cement”. En: *Cement and Concrete Research* 6.1 (1976), págs. 113 -127. ISSN: 0008-8846. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90056-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90056-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884676900569>.
- [31] Jiho Moon, Mahmoud M Reda Taha, Kwang-Soo Youm y Jung J Kim. “Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and 29Si MAS NMR”. En: *Materials* 9.2 (2016), pág. 99.
- [32] RR Moskalyk y AM Alfantazi. “Processing of vanadium: a review”. En: *Minerals engineering* 16.9 (2003), págs. 793-805.
- [33] J Haber, M Witko y R Tokarz. “Vanadium pentoxide I. Structures and properties”. En: *Applied Catalysis A: General* 157.1-2 (1997), págs. 3-22.
- [34] Lijun Liu, Lele Wang, Sheng Su, Tao Yang, Zejun Dai, Mengxia Qing, Kai Xu, Song Hu, Yi Wang y Jun Xiang. “Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent”. En: *Fuel* 243 (2019), págs. 406-412.
- [35] Farida Louise Assem y Leonard Stephen Levy. “A review of current toxicological concerns on vanadium pentoxide and other vanadium compounds: gaps in knowledge and directions for future research”. En: *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 12.4 (2009), págs. 289-306.
- [36] Juan José Rodríguez-Mercado y Mario Agustín Altamirano-Lozano. “Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad”. En: *Revista internacional de contaminación ambiental* 22.4 (2006), págs. 173-189.
- [37] Adrian C Wright. “The structure of vitreous and liquid V2O5”. En: *Philosophical Magazine B* 50.3 (1984), págs. L23-L28.
- [38] JAA Ketelaar. “Crystal structure and shape of colloidal particles of vanadium pentoxide”. En: *Nature* 137.3460 (1936), págs. 316-316.
- [39] US Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2020*. 2020.
- [40] Leticia M Torres Martínez, Boris I Kharisov y Nora Elizondo. “Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica. Parte I”. En: *Ciencia UANL* 4.2 (2001).

- [41] *Vanadium*. Consultado el 02 de Enero de 2021. URL: <https://www.mindat.org/min-43604.html>.
- [42] Mikhail Ostrooumov, Yuri Taran y Jose Reyes Gasga. “Descubrimiento de un nuevo sulfuro en el volcán de Colima (México): La colimaita, K3VS4”. En: *Ciencia Nicolaita* 53 (2011), págs. 20-35.
- [43] Peter M Dunn. “Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923), the discovery of x rays and perinatal diagnosis”. En: *Archives of Disease in Childhood-Fetal and Neonatal Edition* 84.2 (2001), F138-F139.
- [44] Wikipedia. *Espectro electromagnético*. Consultado el 08 de Diciembre de 2020. URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnético.
- [45] Clementina Dilim Igwebike-Ossi. “X-Ray Techniques”. En: *Failure Analysis and Prevention* (2017), pág. 153.
- [46] P Brouwer. “Theory of XRF: Getting acquainted with the principles (p. 60)”. En: *The Netherlands: PANanalytical BV* (2010).
- [47] David W Oxtoby, H Pat Gillis y Laurie J Butler. *Principles of modern chemistry*. Cengage learning, 2015.
- [48] Darrell D Ebbing, Steven D Gammon y RAD Wentworth. *General chemistry*. Houghton Mifflin Boston, 2005.
- [49] *Características de los sólidos*. Consultado el 19 de Marzo de 2020. URL: <https://sites.google.com/site/clasescienciailustre/quimica-3/modelo-cinetico-molecular/caracteristicas-de-los-solidos?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1>.
- [50] Ute Kolb, Kenneth Shankland, Louisa Meshi, Anatoly Avilov y William IF David. *Uniting electron crystallography and powder diffraction*. Springer, 2012.
- [51] Malvern Panalytical. *Fluorescencia de rayos X (XRF)*. Consultado el 05 de Agosto de 2020. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence>.
- [52] PJ Potts y Kouichi Tsuji. “X-Ray Fluorescence and Emission— Energy Dispersive X-Ray Fluorescence”. En: (2019).
- [53] Carl R. (Rod) Navel. *Zeeman Interaction*. Consultado el 20 de Junio de 2020. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/hframe.html>.
- [54] Roger S Macomber. *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. Wiley New York, 1998.
- [55] Colin A Fyfe. “Solid State NMR for Chemists CFC”. En: *Guelph, Canada* (1983).
- [56] IG Richardson. “Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume”. En: *Cement and Concrete Research* 34.9 (2004), págs. 1733-1777.

-
- [57] Joseph Davidovits. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Institut Géopolymière, 2008.
- [58] Azad Mohammed y Avin Abdullah. “Scanning electron microscopy (SEM): A review”. En: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018, págs. 7-9.
- [59] Ray F Egerton y col. *Physical principles of electron microscopy*. Vol. 56. Springer, 2005.
- [60] Rui Zhang y Bret D Ulery. “Synthetic vaccine characterization and design”. En: *Journal of Bionanoscience* 12.1 (2018), págs. 1-11.
- [61] J Foresman y E Frish. “Exploring chemistry with electronic structure methods”. En: *Gaussian Inc., Pittsburg, USA* (1996).