

37
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



**ESTUDIO DE LA HIDRATACION DE LAS FASES
B-C₂S Y C₃A, CLINKER Y CEMENTO PORTLAND
EN PRESENCIA DE LIGNOSULFONATO DE
CALCIO Y ESTEARATO DE ALUMINIO**

TESIS MANCOMUNADA

para obtener el título de:

Q U I M I C O

ROSA ELBA RODRIGUEZ CAMACHO Y JOSE ANTONIO HUERTA GERTRUDIS



1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	pag
CAPITULO I. Introducción.....	1
CAPITULO II. Generalidades	
2.1 Cemento, historia, fabricación y tipos.....	3
2.2 Hidratación.....	13
2.3 Descripción de las fases β -C ₂ S y C ₃ A.....	41
2.4 Aditivos.....	48
CAPITULO III. Parte Experimental.....	64
CAPITULO IV. Resultados y Discusión	
4.1 Resultados.....	72
4.2 Discusión.....	104
CAPITULO V. Conclusiones.....	146
Bibliografía.....	151
Tablas y figuras.....	160

CAPITULO I

INTRODUCCION

Hoy en día la importancia del cemento queda manifiesta por la diversidad de usos que se le da en construcciones tales como: banquetas, edificios, represas, puentes, pozos petroleros, reactores nucleares, etc. Y debido a que se utiliza en diferentes condiciones, tanto de temperatura, humedad y tipo de suelo entre otros. Es por esto que diversos países como la URSS, Japón, Francia y EU principalmente, realizan una gran cantidad de estudios referentes a su hidratación y a la de cada uno de sus componentes.

Para mejorar o modificar ciertas propiedades específicas del cemento, sin que esto implique un mayor costo tanto en su producción como en su utilización, se ha hecho necesario el empleo de aditivos, ya que estos pueden influir en la hidratación del cemento, modificando sus propiedades ya sea en el estado plástico como en el estado endurecido.

Algunas de las propiedades que pueden modificarse son por ejemplo: la resistencia, el fraguado, la fluidez, la trabajabilidad, la permeabilidad, etc.

Nuestro país, a pesar de ser uno de los principales produc-

tores de cemento, no ha enfocado notablemente la investigación, tanto del cemento como de la influencia de los aditivos en su hidratación, desde un punto de vista fisicoquímico.

Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar la influencia de dos aditivos orgánicos en la velocidad de hidratación de las fases β -silicato dicálcico y aluminato tricálcico, clínker del cemento Portland y cemento Portland.

Los aditivos empleados fueron el estearato de aluminio que está clasificado como un aditivo impermeabilizante integral e inclusor de aire, y el lignosulfonato de calcio que es un aditivo comercial ampliamente utilizado y clasificado como un aditivo retardador de fraguado, reductor de agua y plastificante. Si bien, estos dos aditivos son moléculas orgánicas que poseen una parte hidrofóbica y una hidrofílica, cada una actúa de una manera diferente. Por lo que, para observar cómo influyen en el proceso de hidratación a un determinado tiempo (de 0 a 90 días), se han utilizado diversas técnicas tales como: difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (IR), con las cuales podemos determinar como se van formando los diversos productos de hidratación, corroborando los resultados obtenidos con la determinación de óxido de calcio libre y moléculas de agua de cristalización. Así también, con las mediciones de temperatura de hidratación y tiempos de fraguado, se determinan de qué manera actúan estos aditivos en las primeras etapas de hidratación (en las primeras 36 horas); y con la medición de las resistencias a la compresión se observa cómo son modificadas en las etapas posteriores (de 3 a 90 días).

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 Cemento: historia, fabricación y tipos.

Historia del cemento.

Desde la antigüedad se han utilizado la caliza o el yeso como materiales aglomerantes que mezclados con pedruzcos de piedra, arena o grava sirvieron para unir grandes bloques de piedra formando construcciones que permanecen aún hoy en día, como los monumentos de Egipto, las pirámides de nuestro país así como las grandes construcciones de Roma y Grecia.

En la Edad Media la calidad de las construcciones disminuyó y se piensa que esto se debió a una calcinación incompleta de la cal y a la carencia de cenizas volcánicas como las empleadas por los griegos y romanos. (1)

Fue hasta el año de 1756 que John Smeaton descubrió que una cal hidráulica sólo podía obtenerse de una caliza que contuviera una gran cantidad de arcilla.

En 1818 J. Vicat reconoció la importancia que tenían las arcillas, ya que éstas contenían sílice y alúmina que al mezclarse con las calizas y calcinando, se obtenía un producto al

que lo llamó cemento natural.

Joseph Aspdin en 1824 patentó un producto que él llamó cemento Portland por su semejanza en color y calidad con la piedra de Portland. Aunque fué en 1845 que F. C. Johnson estableció las proporciones y temperaturas adecuadas para su fabricación y éste parece ser el principio de la industria del cemento Portland. (2)

Por otra parte, la industria del cemento en México se encuentra bastante desarrollada, aunque su origen se remonta a fines del siglo pasado. En esa época se emplearon hornos verticales en la calcinación del clínker. Es hasta 1920 cuando prácticamente se inicia el desarrollo de la industria del cemento en México, ya que las empresas cuentan con toda la maquinaria, y la capacidad de producción se vuelve importante.

A partir de 1941, la producción del cemento fue estimulada por los efectos de la segunda guerra mundial y por la política de obras públicas y el auge de las construcciones privadas, aumentando por consiguiente la demanda de cemento y por lo tanto su producción. (3)

La capacidad de producción de cemento en nuestro país se ha ido incrementando constantemente, ya que de 560 500 toneladas que se producían en 1942, en el año de 1982 la producción se vio incrementada a 19 millones de toneladas, disminuyendo en 1983 a 17 millones de toneladas. (3, 4)

Actualmente existen en México 28 plantas productoras de cemento. Estas plantas de gran diversidad de tamaños se encuentran integradas en 3 grupos diferentes. (5)

Fabricación.

El cemento Portland es un material que proviene de la pulverización del producto obtenido por fusión incipiente de una mezcla de materiales arcillosos y calicos que contengan los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, en cantidades convenientemente calculadas y sin más adición posterior que yeso sin calcinar, así como otros materiales que no excedan del 1% del peso total y que no sean nocivos para el comportamiento posterior del cemento. Para su fabricación existen 3 procesos (6): el "seco", el "húmedo" y el "semiseco".

Debido a que el proceso seco es el más utilizado en la fabricación del cemento (7), es el que se describirá a continuación: inicialmente la piedra caliza, la arcilla y el mineral de hierro son sometidos a un proceso de trituración y posteriormente llevadas a secadores donde se les sustraen individual y separadamente la humedad que contienen. Este material se dosifica de acuerdo al tipo de cemento que se va obtener y es llevado a un molino de bolas donde se logra que salga en forma de polvo, el cual es conducido a los hornos de calcinación rotatorios. La mezcla cruda entra por la parte superior del horno donde la temperatura es más baja, y conforme desciende encuentra temperaturas más elevadas hasta alcanzar unos 1400 - 1500 °C, cerca del extremo inferior, donde descarga en un estado de fusión incipiente o semifusión, que motiva la formación de aglomerados, cristales y vidrios cálcicos, aproximadamente de uno a cinco centímetros de diámetro, designados con el nombre de clínker, el cual sale del horno al rojo blanco y pasa a un

enfriador, obteniéndose un producto característicamente negro, reluciente y duro.

La composición del clinker es analizada, para así adicionarle cerca del 6% de yeso y conducirse al molino de cemento, convirtiéndose en polvo fino que pasa a los silos de almacenamiento donde se despacha a granel o a las máquinas envasadoras.

Composición Química.

Durante el calentamiento de las materias primas, y particularmente a la temperatura de clinkerización o sinterización, tienen ya lugar importantes procesos fisicoquímicos tales como la deshidratación de los minerales de la arcilla, la descomposición de los carbonatos (descarbonatación o expulsión del CO_2 , corrientemente llamado calcinación), reacciones en estado sólido y reacciones con participación de una fase líquida o fundida, así como cristalizaciones. Estos procesos se ven afectados sustancialmente, no sólo por factores químicos del crudo (como su composición química), sino también por factores mineralógicos (su composición mineralógica) y por factores físicos (finura, homogeneidad y otros). El transcurso completo de estas reacciones endotérmicas juega un papel decisivo en la composición y por lo tanto en la calidad del cemento resultante. (8)

Las reacciones principales en la clinkerización pueden resumirse como se muestra en la tabla 2.1 1.

TABLA 2.1-1

Temperatura (°C)	Proceso	Reacciones Químicas
< 200	Secado. Eliminación H ₂ O libre.	
100-400	Eliminación del agua adsorbida.	
400-750	Descomposición de la arcilla con formación de metacaolinita.	$\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + n\text{H}_2\text{O}$
600-900	Descomposición de la metacaolinita y otros compuestos con formación de óxidos reactivos.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
600-1000	Descomposición de la caliza con formación de CaO·SiO ₂ y CaO·Al ₂ O ₃	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
800-1300	Filiación de CaO por CaO·SiO ₂ y CaO·Al ₂ O ₃ con formación de 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ .	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1250-1450	Nueva filiación del CaO por 2CaO·SiO ₂	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Los compuestos presentes en las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento, van formando las distintas fases, hasta alcanzar un estado de equilibrio químico, con la excepción de un pequeño residuo de cal no combinada, que no ha tenido suficiente tiempo para reaccionar. Sin embargo, el equilibrio no se mantiene durante el enfriamiento y la velocidad de éste afectará el grado de cristalización y la cantidad de material amorfo presente en el clinker enfriado. Las propiedades de este material amorfo, difieren en gran medida de las de compuestos cristalinos de una composición química similar. (6)

La composición potencial de un cemento se calcula a partir de las cantidades precisas de los óxidos que están presentes en el clinker, como si se hubiera producido una cristalización completa de los productos en equilibrio.

Los límites de la composición aproximada de óxidos para cemento Portland (6) son:

Oxido	Contenido(%)
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0.5-6.0
MgO	0.1-4.0
Alcalis (Na ₂ O, K ₂ O)	0.2-1.3
SO ₃	1-3
Otros	0-1

Existen además los denominados componentes menores (Na_2O , K_2O , MgO , etc.).

Se consideran cuatro compuestos como los componentes o fases principales del cemento, las cuales se abrevian de acuerdo a los óxidos que las componen. Esta notación abreviada (5) describe a cada óxido como una letra:

$\text{CaO}=\text{C}$; $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$; $\text{SiO}_2=\text{S}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$; $\text{MgO}=\text{M}$; $\text{Na}_2\text{O}=\text{N}$; $\text{P}_2\text{O}_5=\text{P}$;
 $\text{TiO}_2=\text{T}$; $\text{K}_2\text{O}=\text{K}$

Análogamente el H_2O del cemento hidratado se indica por una H.

Esta nomenclatura es utilizada normalmente en la industria del cemento.

Para estimar los compuestos principales se utilizan las fórmulas de Bogue, las cuales utilizan los porcentajes en peso de los óxidos presentes en el cemento. Aunque éste no es el único método que existe para estos cálculos, sí es el más empleado.

Las fórmulas de Bogue (6, 8) son:

$$\text{C}_3\text{S}=4.07\text{CaO}-(7.6\text{SiO}_2+6.72\text{Al}_2\text{O}_3+1.43\text{Fe}_2\text{O}_3+2.85\text{SO}_3)$$

$$\text{C}_2\text{S}=2.87\text{SiO}_2-0.754(3\text{CaO}-\text{SiO}_2)$$

$$\text{C}_4\text{AF}=3.04\text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C}_3\text{A}=2.65\text{Al}_2\text{O}_3-1.64\text{Fe}_2\text{O}_3$$

En la tabla 2.1-2 se muestran los componentes principales del cemento Portland y algunas de sus características (8).

TABLA 2.1-2

Nombre	Alita	Belita	Fase aluminica	Fase ferritica
	silicato	silicato	aluminato	ferrialuminato
	tricálcico	dicálcico	tricálcico	tetracálcico
Composi- ción de la fase pura	$3CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
Abrevia- tura	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ HF
Iones ex- traños incluidos en las fases	Mg, Al, Fe	álcalis Al, Fe, P fluoruros	álcalis Fe, Mg, Si	Si, Mg, Ti
Número de formas polimor- ficas	6	5	3	1
Formas estables en el clinker	monoclinico trigonal	monoclinico	cúbico ortorrómbico	ortorrómbico

Tipos de cementos.

La clasificación de los cementos (8) se puede llevar a cabo según criterios diferentes. Las principales características distintivas pueden ser:

- las clases o categorías resistentes (resistencias mínimas o medias: usualmente las resistencias a la compresión a 28 días).
- los tipos de cemento (cementos Portland, cementos siderúrgicos, cementos puzolánicos),
- las propiedades características importantes (bajo calor de hidratación, resistencia frente a medios agresivos, rápido desarrollo de resistencia, etc.),

El criterio de propiedades características importantes se basa en la variación de las propiedades relativas de los cuatro componentes químicos principales del cemento y sirve de base a la norma ASTM C 150-76 para la clasificación de los cementos Portland. En la tabla 2.1-3 se dan los valores típicos de composición de los componentes de los distintos tipos de cementos Portland. (6)

Entre otros tipos de cemento (9) distintos a los cementos Portland están:

El cemento blanco y otros cementos coloreados que por lo general se ubican en el tipo I (ver tabla 2.1-3).

Existen algunos materiales activos naturales como las puzolanas o cenizas volantes, y las artificiales como las escorias de fundición granuladas, las cuales se mezclan con un cemento Portland dando lugar a otros tipos de cemento como:

Cemento Portland puzolana.

Cemento Portland de escoria de alto horno.

TABLA 2.1-3

Tipo de cemento	Descripción General	Composición General en porcentaje						
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	CaO libre	H ₂ O
I	Normal	49	25	12	8	2.9	0.8	2.4
II	Modificado	46	29	6	12	2.8	0.6	3.0
III	Resistencia rápida	56	15	12	8	3.9	1.3	2.0
IV	Bajo calor de hidratación	30	46	5	13	2.9	0.3	2.7
V	Resistencia a los sulfatos	43	36	4	12	2.7	0.4	1.0

Un grupo más de cementos son los denominados especiales debido a que su producción es muy limitada ya que son para usos muy particulares, ejemplos de ellos son:

Cementos de alta alúmina.

Cementos expansivos.

Cementos petroleros.

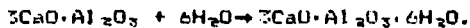
Cementos de albañilería o morteros.

Cementos antibacterianos.

Cementos hidrofóbicos.

2.2 HIDRATACION.

Al mezclar el cemento con agua ocurren dos tipos de reacciones simultáneamente, la hidratación e hidrólisis de los componentes del cemento. Los distintos silicatos y aluminatos de calcio anhidros presentes en el cemento fijan iones o moléculas de agua. Esto es lo que se considera hidratación, y es por lo tanto, el proceso químico por el cual se absorbe agua. Como por ejemplo:



También ocurren simultáneamente las reacciones de hidrólisis, por ejemplo:



Por utilidad y por costumbre, se aplica el término de hidratación a todas las reacciones de cemento con agua, es decir tanto a la hidratación real como a la hidrólisis. (6)

Le Chatelier (6) observó que los productos de hidratación del cemento son químicamente iguales a los productos de hidratación de los compuestos individuales en condiciones similares, con la salvedad de que los productos de reacción pueden ejercer influencia unos a otros o interactuar con los demás compuestos presentes.

Para explicar la hidratación del cemento se han propuesto dos mecanismos (10):

El primero llamado "a través de solución", propone que los compuestos del cemento se pueden disolver para producir iones en solución, y éstos se pueden combinar para precipitar a los productos hidratados.

Sin embargo, dado que las concentraciones de alúmina y sílice observadas en la fase líquida en las primeras etapas de hidratación son muy bajas, este mecanismo operaría muy lentamente como para explicar las velocidades de reacción observadas.

El segundo mecanismo llamado de reacción directa "topoquímica o en estado sólido", propone que las reacciones de hidratación sucederán sin que los compuestos del cemento entren en solución, sino que la transformación se lleva a cabo en el estado sólido, lo que implica un rearrreglo de la red cristalina debido a la introducción de las moléculas de agua.

En la actualidad se aceptan los dos mecanismos ya que se complementan, debido a que el primero puede predominar en las primeras etapas de hidratación mientras que el segundo lo hace en las últimas etapas cuando la difusión ya es más difícil. (10)

En lo que respecta a los productos formados durante la hidratación, se considera que son principalmente gel de tobermorita ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y varias fases conteniendo Al^{3+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} , pudiéndose encontrar como productos coloidales y microcristalinos. Todos tienen solubilidades bajas o muy bajas pero varían ampliamente en la mayoría de las demás características. (11)

Los productos mencionados anteriormente constituyen una gama de hidratos, sales básicas, hidróxidos simples e hidróxidos complejos y otros compuestos. Los cuales contienen agua en forma de molécula o como iones oxhidrilos unidos por enlace iónico y/o covalente. (11)

Como consecuencia de la hidratación del cemento se llevan a cabo ciertos procesos fisicoquímicos involucrados en el fraguado y endurecimiento. El fraguado se refiere a un cambio del estado fluido al estado rígido, esto implica pérdida de plasticidad y facilidad de manipulación. El endurecimiento se refiere al incremento de resistencia de una pasta de cemento fraguado.

El proceso de fraguado va acompañado de cambios de temperatura en la pasta de cemento: el fraguado inicial corresponde a un rápido aumento de temperatura y el final al máximo de temperatura. (6)

Por otra parte, sería un error considerar el fraguado y el endurecimiento como dos etapas consecutivas, ya que tal vez, mientras una partícula está en pleno proceso de endurecimiento, otra partícula próxima puede no haber iniciado su fraguado. (6)

A finales del siglo pasado se propusieron algunas teorías sobre el fraguado y endurecimiento de las pastas de cemento.

Lavoisier y Le Chatelier (11) propusieron que el cemento se disuelve en agua para dar una solución sobresaturada con respecto a los productos de hidratación y que el fraguado y el endurecimiento se debían a la precipitación de los cristales que pasaban a solución, los cuales se entrecruzaban, y que las propiedades mecánicas dependen de la cohesión interna de los cristales de los productos de hidratación y la adhesión entre ellos.

En 1893 W. Michaelis (11) propone la teoría coloidal que establece que la resistencia inicial de las pastas de cemento está dada por los aluminatos cristalinos, los sulfoaluminatos y

el hidróxido de calcio. Posteriormente el agua saturada de cal ataca a los silicatos, lo cual produce un silicato de calcio hidratado que es bastante insoluble y forma una masa gelatinosa. Atribuyó el endurecimiento a la formación de esta gel, que al empezar a formarse es suave y contiene mucha agua, en esta fase existen todavía partículas de cemento que aún no han reaccionado. En la hidratación esas partículas absorben agua del gel formado, volviéndose duro e impermeable. También reconoce que se forman productos cristalinos y otros gelatinosos pero considera que los primeros juegan un papel poco importante en el fraguado y endurecimiento.

En un trabajo publicado en 1952 (11) se reportó que los silicatos de calcio son cristales aglomerados extremadamente pequeños (ultramicroscópicos). Estos cristales de acuerdo con lo anterior podrían describirse como gel, debido a su tamaño. En la práctica, la mezcla de cemento y agua da cristales mal formados, ya que el grado de cristalización es más pobre que en condiciones ideales.

Las anteriores teorías sin embargo, no explican completamente el porqué de la resistencia desarrollada por el gel. Pero a pesar de que no hay un acuerdo del proceso que provoca el fraguado y endurecimiento de las pastas de cemento, se dice que el endurecimiento es causado casi enteramente por la formación de una gel de tobermorita.

Actualmente se ha propuesto que el resultado inicial de la mezcla de cemento con agua es producir primeramente una disposición por lo que se necesita una relación agua-cemento que

de 0.3 a 0.7 en peso), para producir una pasta y así al reaccionar las partículas del cemento con el agua se produce rápidamente una capa superficial de productos de hidratación sobre cada partícula.

Los productos de hidratación ocupan un mayor espacio, en parte a expensas de las partículas y en parte a expensas del líquido. Las partículas de los productos de hidratación en esta fase son fundamentalmente coloidales (de 10 a 1000 Å), pueden formarse también algunos cristales mayores (Ca(OH)_2) y fases conteniendo Al^{3+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} . La solución se satura rápidamente en iones Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} y cationes alcalinos. Conforme va avanzando la reacción las capas de los productos de hidratación se extienden y empiezan a tocarse, de tal forma que se origina un gel en los espacios intergranulares. Esto corresponde a la fase del fraguado. Cuando la reacción prosigue, las partículas existentes entre los granos del clinker aumentan y se van compactando progresivamente hasta que el material puede igualmente considerarse como una masa de partículas en mutuo contacto. La diferenciación del gel se produce también porque se encuentra más densamente compacto en algunas regiones y menos en otras, produciéndose por consiguiente los poros.

Las fuerzas que enlazan las partículas coloidales en el gel no se conocen definitivamente pero se propone (11) que las uniones entre estas partículas dependen de los productos de hidratación formados, enlazados por puentes de hidrógeno, enlaces iónicos y covalentes, atracciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals.

Agua en el cemento.

El agua en el cemento hidratado queda retenida con distintos grados de firmeza. En un extremo hay agua libre, en el otro, agua químicamente combinada formando parte de los cementos hidratados. Entre estas dos categorías hay agua del gel retenida, ya sea, mediante las fuerzas superficiales de las partículas (agua adsorbida), o bien, la que se mantiene entre la superficie de ciertos planos en un cristal (agua zeolítica) o de entre capas. (12).

Una manera de determinar el agua retenida en el cemento es mediante el secado al vacío de una pasta de cemento, bajo condiciones estrictamente controladas. La pérdida de humedad en este secado se designa como agua evaporable, mientras que la pérdida por ignición a 1000-1200 °C se designa como agua no evaporable o agua químicamente combinada. (12)

La energía de enlace de las moléculas de agua se determina en base a la forma en que se encuentra el agua en la pasta de cemento. Por ejemplo, en el agua no evaporable se necesitan 400 cal/g para establecer un enlace, mientras que la energía de agua de cristalización del Ca(OH)_2 es de 850 cal/g. (12)

Poros capilares y del gel.

Debido a que en una pasta de cemento endurecido la resistencia es una función de la porosidad, es importante señalar la existencia de dos tipos de poros: los poros del gel y los poros capilares.

Los poros del gel se originan cuando los productos de hi-

dratación forman una masa densamente compacta en unas regiones más que en otras, dejando espacios intersticiales interconectados entre las partículas del gel. Estos poros miden de 15-20 Å de diámetro y conforme va avanzando la hidratación el número de estos poros aumenta, hasta que ocupan alrededor de un 28% del volumen total del gel.

Los poros capilares se forman al evaporarse el exceso de agua no unida químicamente. Miden de 1 a 10 μm y en la pasta de cemento endurecida pueden constituir de 0 a 40% del volumen. El número de estos poros disminuye conforme se disminuye la cantidad de agua de mezclado y conforme avanza la hidratación.

En cualquier estado de hidratación los poros capilares representan la parte del volumen aparente que no ha sido llenado por los productos de hidratación, ya que, el proceso de hidratación sólo se puede efectuar en el agua que haya dentro de los capilares. Los poros capilares interconectados constituyen la causa principal de la permeabilidad de la pasta de cemento endurecida. (6)

Además de estos poros existen los poros de aire cuyo tamaño varía desde 0.01 hasta 2 mm. Su volumen representa de 1 a 10% del volumen del cemento endurecido. Los poros de aire deben de estar bien distribuidos y deben ser suficientemente pequeños, pudiendo incluso reducir la permeabilidad al permitir que se emplee una cantidad menor de agua en el mezclado. (6)

Reacciones de hidratación de los componentes del cemento:

Al ponerse en contacto las partículas de cemento con el agua, sus distintos componentes llevan a cabo una serie de reacciones de hidratación cuya velocidad dependerá de la reactividad de cada componente, de la proporción en que se encuentren en el cemento, de la relación agua-cemento, de la temperatura y de la humedad ambiente.

El desarrollo del proceso de hidratación del cemento puede determinarse por diferentes métodos (6), como la medida de:

- a) La cantidad de Ca(OH)_2 en la pasta.
- b) El calor generado por la hidratación.
- c) La densidad específica de la pasta.
- d) La cantidad de agua químicamente unida.
- e) La cantidad de cemento anhidro.
- f) Indirectamente de la resistencia de la pasta hidratada.

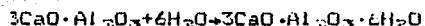
Por otra parte, los principales productos de hidratación pueden clasificarse a grandes rasgos en hidratos de silicato de calcio, hidratos de aluminato de calcio y Ca(OH)_2 , los cuales pueden ser productos cristalinos o microcristalinos. Con respecto a la velocidad de hidratación la secuencia de los componentes individuales del cemento es:



Las reacciones descritas a continuación (12), representan el comportamiento promedio, pero existen otras probabilidades de compuestos que se omitirán por el momento.

La hidratación del C_3A es muy compleja, pero a pesar de que existen productos intermedios se sabe que el producto final es

el C_3AH_6 :



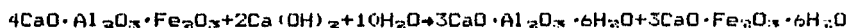
El C_3A reacciona muy rápidamente con el agua, reacción violenta que lleva a un inmediato endurecimiento de la pasta, conocido como "fraqado relámpago". Para controlar esto, se agrega yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) al clinker del cemento. El sulfato de calcio reacciona con el C_3A para formar un trisulfoaluminato de calcio hidratado, compuesto insoluble conocido con el nombre de "etringita".



Generalmente el cemento contiene entre 3 y 4% de yeso, el cual se consume en las primeras 24 horas después del molclado, de ahí en adelante las reacciones prosiguen normalmente.

El C_4AF es una solución sólida cuya composición se encuentra entre C_4AF_2 y C_4A_2F . La velocidad de reacción de la fase ferrito aumenta conforme se incrementa la relación A/F, aunque nunca llega a ser tan rápida como la del C_3A .

Se estima que el $Ca(OH)_2$ juega un papel tan importante como el del agua en la hidratación del C_4AF , de acuerdo a la reacción siguiente:



A su vez el $CaSO_4$ reacciona con el C_4AF para formar sulfoferrito de calcio y sulfoaluminato de calcio.

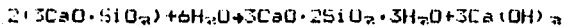
A pesar de que la velocidad de hidratación de los dos silicatos es diferente, ambos forman los mismos productos de hidratación, los cuales le confieren ciertas características a la fase líquida de la pasta de cemento y a la pasta endurecida de

cemento.

En condiciones normales de hidratación ambos silicatos cálcicos forman el disilicato tricálcico hidratado..... $(3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O)$, el cual es una "pasta mineral" coloidal que se designa con el nombre de gel de tobermorita; dado que su composición es prácticamente idéntica a la del mineral que lleva este nombre.

Las reacciones de estos dos compuestos se escriben de la manera siguiente:

Para el C_3S es:



Para el C_2S es:



La diferencia principal en cuanto a la reacción de hidratación de los silicatos estriba en la cantidad de $Ca(OH)_2$ que liberan, ya que el C_3S libera tres veces más $Ca(OH)_2$ que el C_2S .

A la separación del CaO del silicato durante la hidratación se le llama división hidrolítica y a su combinación con agua se le conoce como apagado de la cal. La importancia benéfica de esta reacción reside, en que provoca que la fase líquida pueda alcanzar valores de pH de 12 o mayores. Estas concentraciones tan altas de $Ca(OH)_2$ mantienen el equilibrio entre los compuestos hidratados. (10)

En la figura 2.2-1 se muestra la velocidad de reacción por compuesto en función de la resistencia mecánica y del tiempo (11) y en la figura 2.2-2 se muestra la velocidad de hidratación en función del tiempo. (6)

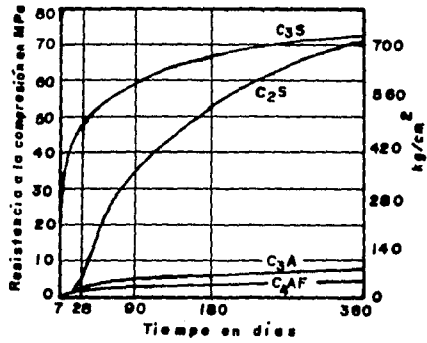


Figure 2.2-1 Desarrollo de la resistencia de compuestos puros. Referencia (11).

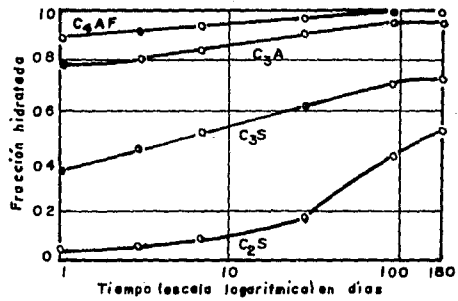


Figure 2.2-2 Velocidades de hidratación de compuestos puros. Referencia (8).

Mecanismos de hidratación.

Las reacciones que tienen lugar en una pasta hecha de cemento Portland mezclada con agua han sido estudiadas por una amplia variedad de técnicas tales como: calorimetría, análisis de la composición de la fase líquida, mediciones del área superficial, microscopía electrónica. En años más recientes éstos han sido complementados con termoluminiscencia, espectroscopía (p.ej. RAMAN, ESCA), microscopía electrónica de alta precisión, análisis de la polimerización de los silicatos y otras técnicas. Basados en los datos obtenidos con estos métodos de alta precisión se han propuesto nuevos mecanismos para explicar el complejo proceso de hidratación del cemento.

EL sistema cemento-agua es generalmente entendido como un sistema líquido-sólido heterogéneo, en el cual, sus componentes interaccionan, y en el que el desarrollo de las propiedades de la pasta de cemento endurecida es el resultado de la condensación de sistemas dispersos. (13)

La reactividad de los componentes del cemento Portland es de primordial importancia ya que de ello depende su mecanismo de hidratación. Es por eso que varios investigadores han hecho diferentes suposiciones de la reactividad de cada una de las fases del cemento Portland, en base a su estructura. Por una parte Brandenberger y Blüsem (11) advirtieron que en muchos compuestos estables a temperatura ambiente, cada átomo de calcio está coordinado por seis oxígenos. Ellos postularon que en los compuestos preparados a altas temperaturas el índice de coordinación es menor y atribuyeron la reactividad a la tenden-

cia del calcio a alcanzar una coordinación de seis. Eüßem creyó que la irregularidad en la disposición de los oxígenos coordinados es también un factor importante. Gredig (11) se orientó en dirección opuesta, consideró que el índice de coordinación del calcio es mayor que el normal en los compuestos hidráulicos activos.

Por otra parte Jeffery (11) en 1952 señaló que en los compuestos C_2S , β - C_2S y CA (ya conocidas sus estructuras) de propiedades cementantes, la coordinación del calcio es irregular y considera a ésta, más que el número de átomos más próximos, como el factor importante de su reactividad. En el C_2S la presencia de los iones oxígeno rodeados enteramente por calcio es un factor adicional, una gran parte de su estructura puede ser considerada como CaO distorsionado. Atribuyó igualmente la inercia del γ - C_2S al hecho de que en este compuesto la coordinación de los iones Ca^{2+} es simétrica.

La mayoría, o quizás todas las fases del cemento Portland, tienen composiciones que difieren apreciablemente de la composición ideal a causa de las sustituciones isomórficas: así el C_2S del cemento Portland contiene pequeñas cantidades de Mg^{2+} y Al^{3+} . Estas variaciones en la composición parecen influir en la reactividad. (11)

Los factores de hidratación son de dos tipos. Uno que involucra la composición misma de la alita y belita y la naturaleza de la forma polimórfica y la otra que concierne a la presencia de otras sustancias por ejemplo: el C_3A , yeso, etc.

La reacción del cemento con el agua es en primer lugar una reacción de los componentes individuales. Al principio las fa-

Los $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_3S y C_2S reaccionan rápidamente, en cambio el $\beta\text{-C}_2\text{S}$ reacciona más lentamente con el agua. El yeso del cemento también empieza a disolverse rápidamente, y los compuestos de alúmina cristalizan como aluminatos de calcio hidratados y/o sulfatoaluminatos. Al cabo de un período muy corto de tiempo, si no es que casi inmediatamente, después de que el cemento se mezcla con el agua, la fase líquida, es esencialmente una solución de los iones hidroxilo, sulfato, Ca^{2+} , Na^+ y K^+ .

Durante los primeros minutos la composición de la solución, con respecto a los iones Ca^{2+} , SO_4^{2-} e OH^- puede cambiar rápidamente pero permanece relativamente constante durante un período de varias horas. A esta altura el proceso de hidratación, tanto el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ están presentes en el sólido, la solución se encuentra saturada con respecto a ellos, mientras que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido persiste en el cemento Portland hidratado durante todas las etapas. El yeso se consume rápidamente para la formación de la etringita, de tal manera que eventualmente casi todo el sulfato desaparece de la solución entre las 10 y 24 horas posteriores a la mezcla del cemento y el agua. Después de esto la fase líquida en la pasta de cemento se convierte en una solución de NaOH y KOH que se encuentra saturada o sobresaturada con respecto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En general, la concentración de cal decrece continuamente y gradualmente con la liberación lenta, posterior de los álcalis del cemento.

La diferencia en los mecanismos de hidratación del C_3S y $\beta\text{-C}_2\text{S}$ estriba en que el primero está controlado por la velocidad de difusión de los iones, a través de las películas hidratadas superficiales. El segundo depende de su velocidad

reacción.

Hidratación del C_3S .

Los actuales mecanismos de hidratación (13) del cemento Portland están basados principalmente en la hidratación del C_3S , el cual es utilizado como modelo, debido a que es el componente que se encuentra en mayor proporción y el que le infiere a las pastas de cemento endurecido la mayoría de las propiedades mecánicas (por ejemplo: desarrollo de la resistencia, durabilidad a edades tardías, etc.)

El mecanismo de hidratación más aceptado para el C_3S comprende principalmente tres etapas: la hidratación inicial (etapa I), período de inducción (etapa II) y período de aceleración (etapa III). Además se consideran otras dos etapas complementarias (etapas IV y V).

Etapa I

Debido a la existencia en las partículas de alita, de sitios activos provocados por la baja coordinación de algunos de sus átomos en su superficie, al estar en contacto con el agua, se lleva a cabo la hidrólisis inicial en la cual hay protonación de iones; algunos pasan a solución (O^{2-} a OH^- y Ca^{2+} a Ca^{2+} acuoso) y otros forman capas superficiales de sus productos de reacción (SiO_4^{4-} a $H_nSiO_4^{n-4}$). Esta capa es un conjunto de iones silicato tales como $H_2SiO_4^{2-}$ y $H_4Si_2O_7^{2-}$ los cuales están unidos principalmente por puentes de hidrógeno y algunos iones calcio. Asimismo, esta capa es amorfa y no es similar a la estructura cristalina original. Puede embeber agua e hincharse y no ser muy rígida originando una membrana semipermea-

ble.

El balance de cargas se mantiene por la pérdida de Ca^{2+} que pasa a solución, para compensar los iones H^+ del agua empleados durante la hidrólisis. Se forma una doble capa eléctrica que se encuentra entre la capa superficial de silicatos y los Ca^{2+} acuosos que son relativamente móviles, manteniéndose ésta por el fenómeno de quimiadsorción. Esto es, que los iones calcio se quimiadsorben sobre la superficie rica en Si, de acuerdo a la reacción que se representa por la ecuación siguiente (14):



Etapa II.

Continúa formándose la capa superficial de silicatos hidratados y a su vez continúan pasando a solución los iones Ca^{2+} y OH^- . Pero en esta etapa el proceso es más lento debido a que los iones deben atravesar la doble capa eléctrica que está más condensada. Se forman en solución núcleos que contienen iones Ca^{2+} , OH^- y de silicatos en la capa superficial, pero estos no alcanzan aún el tamaño crítico para su crecimiento y la formación ya sea de CH_2 o de C-S-H_2 .

Nota: a partir de aquí se utilizará la siguiente notación: C-S-H para la tobermorita; CH para hidróxido de calcio.

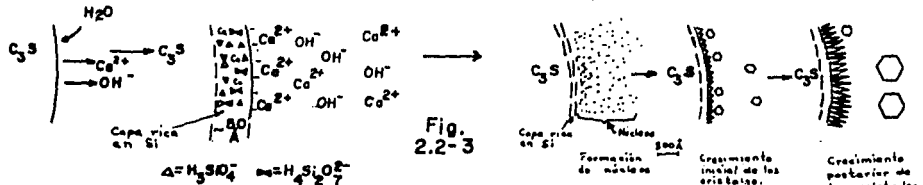
Etapa III.

Las concentraciones iónicas son lo suficientemente grandes para provocar el crecimiento de núcleos. Esto ocurre cuando la solución llega a estar supersaturada con respecto al CH, siendo mayor cerca de la superficie de la partícula, donde las concentraciones iónicas son más altas.

Debido a que la movilidad de los iones silicato es muy difícil ocurre un crecimiento de pequeñas partículas de C-S-H en la superficie del C₃S.

Por otra parte, también hay crecimiento de CH tanto cerca de la superficie de la partícula, como lejos de ella, esto es, en los poros, donde su crecimiento es más rápido. La supersaturación de la fase líquida controla el crecimiento de CH.

El crecimiento de C-S-H y CH se inicia al final de la etapa II y continúa durante la etapa III (figura 2.2-3).



Etapa IV y V.

El crecimiento de los cristales de CH y C-S-H va a disminuir conforme disminuya la supersaturación de sus iones. Primeramente el crecimiento se lleva a cabo en los límites externos de la partícula, esto es, en los espacios ocupados por el agua, formando el "producto externo". Posteriormente el crecimiento se lleva a cabo dentro de la frontera de la partícula original, formando el llamado C-S-H interno, el cual precipitará entre el

"producto externo" y la capa rica en silicatos, ya que el "producto externo" actúa como una barrera para el transporte iónico.

La morfología y la composición del C-S-H interno es diferente de la del C-S-H externo, debido a la escasez de espacios y a los cambios en las concentraciones iónicas. (En esta etapa la solución ya no está altamente saturada). De ahí que existe un gradiente estructural y composicional a través de la capa de C-S-H. (figura 2.2-4).

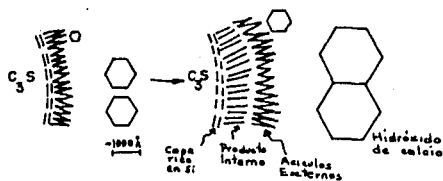


Fig. 2.2-4

Hidratación del β - C_2S .

El C_2S es otro de los componentes importantes del cemento Portland. Este se encuentra en su forma polimórfica denominada β - C_2S , la cual es estabilizada por la presencia de impurezas y es fuertemente hidráulica a pesar de que su velocidad de hidratación es muy lenta, comparada con la del C_3S (alita).

El β - C_2S juega un papel muy importante en el desarrollo de las propiedades del cemento a etapas después de 28 días (desarrollo de la resistencia, etc.).

Si bien los productos de hidratación del C_3S y del β - C_2S son los mismos y su mecanismo de hidratación es muy similar, sus velocidades de hidratación son diferentes. Maycock (13) cree que lo anterior es una consecuencia de las diferencias en

la estructura cristalina de los dos silicatos, el muestra que las imperfecciones en la red influyen durante la hidratación, tanto en el periodo de pre-inducción como en el de inducción, mejorando la difusión de iones dentro de la partícula sólida. Las mayores diferencias son: una escasa supersaturación de la solución con respecto al CH y una baja velocidad de evolución de calor, lo cual hace difícil hacer estudios calorimétricamente.

Se cree que la composición y morfología del C-S-H formado a partir del β -C₂S y C₃S es similar, pero hay diferencias definitivas en detalles microestructurales.

Durante la hidratación del β -C₂S, la velocidad de desprendimiento de las especies iónicas es lenta, por lo que se ha encontrado que se forman cristales más grandes de CH que en las pastas de C₃S como se esperaría de un bajo grado de supersaturación.

Fujii y Kondo (13) consideran que la hidratación en los primeros tiempos de los dos silicatos se lleva a cabo de una manera similar. Proponen que después de una disolución inicial congruente de los silicatos, las moléculas de agua se adsorben sobre la superficie de las partículas, precipitando de la solución "C-S-H (I)" de ahí que haya disminución en la concentración de iones silicato. A la vez hay núcleos de C-S-H que se forman y crecen en la superficie de las partículas, mientras que iones Ca²⁺, se difunden en la solución, causando una supersaturación. Alrededor de 80 horas después de ponerse en contacto el β -C₂S con agua, se alcanza un máximo de supersaturación y

se inicia el periodo de aceleración, alcanzándose un grado de hidratación del 20% después del cual se observa una desaceleración, seguida de una aceleración renovada.

Ellos concluyen que: 1) La segunda etapa de aceleración es característica del β - C_3S y 2) En contraste al C_3S , la precipitación del C-S-H (I) en las etapas iniciales de interacción con agua no afecta la velocidad de hidratación.

Hidratación del C_3A .

El estudio de la hidratación del C_3A puro en agua ha demostrado que tiene una pequeña similitud con la hidratación del C_3A en el cemento, ya que en las pastas de clinker o cemento la solución que se forma contiene concentraciones relativamente altas de $Ca(OH)_2$, álcalis y sulfatos. Estos solutos influyen en la velocidad y también en los productos que son formados en la hidratación del C_3A .

El C_3A reacciona violentamente con el agua debido a su alta solubilidad y alta velocidad de disolución (15), pasando por varias composiciones intermedias o metaestables (C_4AH_{13} y C_2AH_6) como hidratos hexagonales hasta alcanzar un estado cristalino estable en el sistema cúbico (C_3AH_6) y formación simultánea del $Al(OH)_3$ (gibbsita). (16)



Una teoría establece que el mecanismo que controla la velocidad de hidratación del C_3A es la difusión a través de una capa de los hidratos hexagonales, la cual se forma rápidamente en la superficie de cada partícula. Dado que estos hidratos se

convierten rápidamente a C_3AH_6 (debido al alto calor de hidratación del C_3A el cual da lugar a que la temperatura de las pastas alcancen niveles críticos) esta barrera no persiste y el C_3A se hidrata rápida y primeramente a C_3AH_6 . (13)

Constanie et.al (13) proponen que la causa primordial de que se retarde la hidratación del C_3A es por la precipitación del $Al(OH)_3$ sobre la superficie de las partículas de C_3A . La formación de los hidratos hexagonales origina una "capa protectora", la cual aísla cada partícula del resto de la solución. Esta capa no es lo suficientemente resistente para retardar la hidratación del C_3A , dado que el agua y los iones se pueden mover a través de ésta. Sin embargo, este flujo es lo suficientemente lento como para permitir que la solución bajo la capa, en contacto con la superficie, mantenga una composición diferente del resto. Así, una subsecuente formación de C_4AH_{13} disminuye la concentración de Ca^{2+} de la solución en contacto con la partícula de C_3A , ocasionando que el $Al(OH)_3$ precipite:



Un rompimiento de la capa protectora, por ejemplo, por conversión a C_3AH_6 , causará que la capa de $Al(OH)_3$ se rompa por las altas concentraciones de Ca^{2+} y OH^- presentes en la solución, y el C_3A continuará hidratándose. En ausencia de iones sulfato esto sucede rápidamente.

Breval (13) informa que la formación de un gel es el precursor de los hidratos hexagonales, los cuales crecen primeramente como láminas delgadas irregulares, con patrones de DRX pobres. Con el tiempo estas láminas pueden crecer a formas hexagonales mejor cristalizadas, pero este proceso compete con la

transformación a C_3AH_6 a temperatura ambiente. También sugiere que las láminas hexagonales delgadas, las cuales son observadas solamente a temperaturas de hidratación bajas, pueden ser formadas de un proceso de precipitación secundario más que por el crecimiento a partir del gel. El ha reportado que el C_3AH_6 es estable tanto a temperaturas de $20^\circ C$ como de $-5^\circ C$. Una vez que los núcleos se han formado estos crecen lentamente para formar grandes cristales aislados.

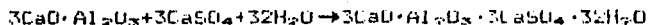
Breval (13) también explica que el gel persiste arriba de $60^\circ C$ como una fase transitoria, pero entonces el C_3AH_6 se forma directamente del C_3A como agregado o matriz alrededor de la partícula.

Mecanismo de retardo de la hidratación del C_3A .

Como se mencionó anteriormente, el C_3A es el responsable del fraguado relámpago, y la adición de yeso retarda e influye en la reacción de hidratación del C_3A .

Algunas investigaciones muestran que la cantidad óptima de yeso en el cemento Portland influye favorablemente en las resistencias de las pastas de cemento endurecido, esta cantidad es la que interacciona con el C_3A en el período inicial de endurecimiento. Un aumento posterior del contenido de yeso puede llevar durante el endurecimiento, a una disminución de la resistencia en la pasta de cemento y aún a su desintegración. El C_3A entra rápidamente en reacción con el yeso bajo condiciones fisicoquímicas convenientes, especialmente si hay $Ca(OH)_2$ presente en la fase líquida, formando un compuesto complejo de

sulfoaluminato de calcio hidratado (etringita):



La formación de esta sal que cristaliza en la forma de agujas delgadas o prismas, está acompañada por un considerable aumento en el volumen.

Si el complejo se ha formado en las primeras horas de endurecimiento, por ejemplo, durante la formación de la estructura de la pasta de cemento, este es un compuesto estructural útil que aumenta la resistencia de la pasta. La formación de sulfoaluminato cristalino en las pastas de cemento endurecido, sin embargo, está acompañada por una desintegración de la pasta, debido al crecimiento de los cristales y las considerables tensiones internas que tienen lugar como resultado.

Así, en algunos casos la formación de etringita en las estructuras de concreto basadas en cemento Portland, puede llevar a su destrucción, y en otros es un factor útil que contribuye a un aumento de la resistencia del concreto. (17)

Por otra parte varios autores proponen diferentes mecanismos de retardo del C_3A , pero generalmente se acepta que es causado por la formación de cristales de etringita que cubren la partícula. (18, 19)

De estudios realizados, Locher (20) propone que la cantidad de C_3A involucrado en la reacción inicial no depende de la adición de yeso. En pastas preparadas encontró que la disminución en el contenido de C_3A , como resultado de la hidratación, es prácticamente la misma con y sin la adición de yeso. Así, la adición de yeso no influye ni en la cantidad de C_3A que reac-

ciona en los primeros minutos después de iniciada la hidratación, ni en el inicio o final del periodo "inactivo". El efecto retardante del yeso en el fraguado, por lo tanto, no es debido a la inhibición de una reacción química.

El sulfato de calcio, sin embargo, tiene una influencia importante en el tipo de productos de reacción que se forman en los primeros minutos de la hidratación y en la estructura formada por éstos. Sin la adición de yeso, se forman cristales relativamente grandes de aluminato de calcio hidratado, los cuales son los responsables de un rápido fraguado que produce una estructura rígida casi inmediatamente después del mezclado.

Con la adición de yeso se forma etringita en la forma de muy pequeñas partículas en la superficie de las mismas, los cuales no producen una estructura rígida.

Por otra parte Mehta (21) sugiere que los cristales de etringita se forman por un mecanismo a través de solución.

Feldman y Ramachandran (22) consideran que la formación de etringita no tiene un efecto directo sobre la velocidad de reacción, por lo que el CaSO_4 retarda la hidratación del C_3A por medio de una adsorción de iones SO_4^{2-} , tal que el movimiento de las dislocaciones sobre la superficie del cristal es inhibida. Pero ellos no dan suficientes evidencias acerca de sus hipótesis.

Skalny y Tadros (23) proponen que el yeso influye en la hidratación del C_3A reduciendo su reactividad. Suponen que reacciona topoquímicamente con el yeso en solución formando una película de etringita microcristalina, o una especie de gel alre-

dedor de las partículas, siendo ésta más o menos impermeable. La película del cristal de etringita crece continuamente hasta que en la solución disminuyen los iones SO_4^{2-} , por lo que la etringita recristaliza a monosulfoaluminato de calcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 10H_2O$). Ellos confirman sus hipótesis concluyendo que la interacción C_3A-H_2O en presencia de yeso no es primeramente por la formación de una película de etringita sobre la superficie de la partícula, sino que el C_3A al ponerse en contacto con el agua se disuelve incongruentemente dando una capa rica en Al sobre la superficie, donde los iones calcio se adsorben produciendo partículas cargadas positivamente, aún cuando el medio es altamente alcalino. La formación de tal estructura parece minimizar los sitios de disolución activos, y la velocidad de disolución del C_3A disminuye. En presencia de pequeñas partículas de yeso, los iones sulfato se adsorben sobre las partículas cargadas positivamente, resultando además una reducción en los sitios de disolución, que de otra manera estarían disponibles para que los iones OH^- catalicen la disolución.

Grupta, et.al (22, 24) explican el retardo de una manera diferente. Basan sus hipótesis en la formación de una capa impermeable de C_4AH_7 sobre las partículas de C_3A , en presencia y en ausencia de CH y yeso, la cual, retarda la difusión de agua en la superficie anhidra.

De acuerdo a esta hipótesis la capa permeable de C_4AH_7 permanece sólo si la concentración de CH es alta cerca de la superficie reactiva.

Cuando el C_3A se hidrata en presencia de cal y yeso se obtiene C_4AH_7 , que subsecuentemente se transforma en etringita por el desprendimiento de CH cerca de las superficies reactivas. Cuando la capa de etringita es lo suficientemente delgada el C_4AH_7 se convierte a monosulfoaluminato, debido a que la movilidad del $CaSO_4$ es limitada y este proceso desprende la capa retardante.

Collepardi, et.al (22) en base a sus resultados obtenidos, concluyen que los cristales de etringita se forman preferencialmente sobre la superficie del C_3A , probablemente por la acción catalítica de la misma en la nucleación de la etringita. Además comprueban que el retardo debido al yeso es más efectiva en presencia de CH , ya que los cristales de etringita son más pequeños y pueden fijarse a la forma irregular de las partículas de C_3A de una mejor manera que los grandes cristales de etringita obtenidos en ausencia de CH .

Las contradicciones reportadas en la literatura sobre los distintos mecanismos propuestos pueden reconciliarse tomando en consideración que las condiciones de hidratación han sido diferentes. Mientras unos han hecho estudios en suspensiones, otros lo han hecho sobre pastas, algunos también han estudiado el C_3A en el cemento Portlando y otros en C_3A puro ya sea en ausencia o presencia de CH . (13)

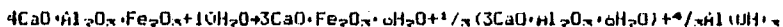
Hidratación del C_4AF .

La principal fase del cemento Portland que contiene hierro es un miembro de la serie de las soluciones ferrito. Se sabe

que la fórmula general de esta serie es $2CaO \cdot (Al_2O_3)_x \cdot (Fe_2O_3)_{1-x}$, donde el valor de x puede variar entre 0.0 y 0.66. Sin embargo, en la mayoría del cemento Portland el valor de x es próximo a 0.5; esto significa que la composición corresponde a la fórmula $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. La fase ferrita de esta composición se denomina brownmillerita. (25)

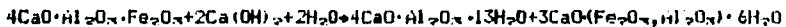
Generalmente se acepta que la hidratación del C_4AF ocurre vía hidratos hexagonales de C_4AF a hidratos cúbicos de C_4AF , pero esto no sucede estequiométricamente para todo el Fe y el Al presente. (26)

Mediante un estudio de Mössbauer de la hidratación del C_4AF , Tamás y Vertés (25) llegan a la conclusión que la reacción de hidratación es:



pero contradice los resultados de otros investigadores, los cuales indican que el C_3FH_4 es inestable y que muy poco Fe puede ser sustituido por Al en C_3FH_4 .

En un subsecuente estudio de Mössbauer, Vertés y Ranogajec Komar (26) concluyeron que, en presencia de un exceso de CH , la hidratación a temperatura ambiente procede de la siguiente manera:



Ellos concluyen que todo el Fe está presente en la fase cúbica y que todos los átomos de Al están preferencialmente en la fase hexagonal. Pero esto también contradice las conclusiones de otros investigadores, de que la fase cúbica no puede acomodar

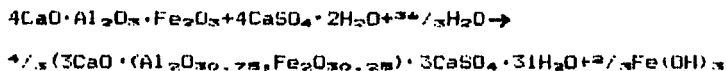
dar mucho Fe.

A bajas temperaturas, el $C_4(A,F)H_{10}$, usualmente detectado como $C_4(A,F)H_{12}$ es el producto estable.

Ramachandran y Beaudoin (13) consideran que la conversión de $C_4(A,F)H_{10}$ a $C_3(A,F)H_6$ es más lenta que en la hidratación del C_3A , debido posiblemente a que las pastas de C_3A alcanzan temperaturas más altas por su gran calor de hidratación. Por tanto, la conversión de los hidratos hexagonales a C_3AH_6 no puede ser detectado calorimétricamente.

Dado que la hidratación del C_3A y C_4AF es muy similar, ambas fases compiten por los iones sulfato durante la hidratación del cemento Portland.

El mecanismo y cinética de la hidratación inicial del C_4AF con yeso ha sido estudiada midiendo el calor de hidratación mediante un conductor calorimétrico, el calor de reacción fue de 173 cal/g- C_4AF . La reacción se estima que es:



Hay dos pasos en la hidratación del C_4AF con yeso. En el primero, la etringita es producida a través de la reacción del yeso con el C_4AF . Esta reacción produce retardo en la velocidad de hidratación. En el segundo, cuando todo el yeso ha sido consumido, la velocidad de hidratación se acelera nuevamente y se produce el monosulfoaluminato.

Del calor de reacción, se ha estimado que un mol de C_4AF y 4 moles de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ reaccionan con agua para producir etringita y algunas fases ferrito amorfas, en las cuales los iones Al^{3+} son sustituidos por Fe^{3+} en pequeñas cantidades.

2.3 Descripción de las fases β - C_2S y C_2A .

En esta parte se describen las propiedades y características más importantes, así como la síntesis de ambas fases, las cuales son estudiadas en este trabajo.

A) β - C_2S

El silicato dicálcico Ca_2SiO_4 , también designado como ortosilicato de calcio, es uno de los compuestos del cemento Portland que se encuentra en mayor proporción. Aunque el C_2S existe en varias formas polimórficas la fase beta (β) es la que se encuentra presente en el cemento Portland y se denomina con el nombre de belita. El β - C_2S es por sí mismo un cemento hidradlico y puede fraguar y desarrollar resistencia. (28)

De acuerdo a las más recientes investigaciones conducidas por Lehmann, Niesel y Thormann (29), los rangos de estabilidad (entre la temperatura ambiente y $1500^\circ C$) de las formas cristalinicas del C_2S se representan en la figura 2.3-1.

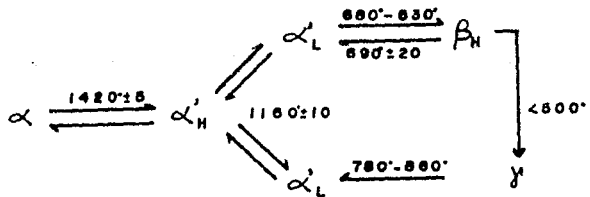


Fig.2.3-1 Silicato Dicálcico. Diagrama esquemático de las transformaciones polimórficas del C_2S . Referencia (29).

Pero sus rangos de estabilidad con calentamiento y enfriamiento son diferentes que como se muestra en la figura anterior. (29)

Las estructuras de los cristales están constituidos de tetraedros de SiO_4 unidos por átomos de calcio, pero los arreglos estructurales cambian de una forma a otra. Las redes cristalinas de las fases puras se conocen de patrones de DRX de alta temperatura.

De las cinco formas polimórficas, la fase Γ es la más estable a temperatura ambiente.

Las formas α , α' y β pueden ser obtenidas a temperatura ambiente sólo cuando ciertos iones están presentes como estabilizadores. Por esta razón, no se dan datos estándares de RX para estas formas minerales puras. Los patrones obtenidos en cámara de RX de alta temperatura no son muy útiles para compararlos con los de las fases a temperatura ambiente, debido a los efectos de expansión térmica y a que los patrones están menos definidos. (30)

La forma $\Gamma\text{-Ca}_2\text{S}$ pura tiene una estructura ortorrómbica; $\beta\text{-Ca}_2\text{S}$ estabilizada con Ba_2O_x es monoclinico; $\alpha'_1\text{-Ca}_2\text{S}$ estabilizada con SrO , BaO ó Ba_2O_x tiene estructura ortorrómbica y la $\alpha\text{-Ca}_2\text{S}$ presenta una estructura hexagonal, estabilizada con V_2O_x o con $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. (29)

De acuerdo a Hans E. Schmiets, Wikronert y K. Deckert (31) la estabilización química de los cristales de Ca_2S está determinada por 3 factores:

1. Por el tamaño de los iones externos estabilizantes o iones completos.

2. Por la cantidad de ión añadido.

3. Por la presencia de una sustancia no estabilizadora, la cual puede reemplazar al estabilizador dentro de ciertos límites.

De acuerdo a la hipótesis de A. Dietzel y L. Tcheischwili

(31) la estabilidad puede efectuarse de dos maneras distintas:

a) Los iones Ca^{2+} son reemplazados por ciertos cationes, tales como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ o Na^+ .

b) Una parte de los grupos $(\text{SiO}_2)^{4-}$, es reemplazada por aniones complejos pequeños tales como BO_2^{2-} .

Por otra parte, H. Funk (31) encontró que las sustancias que estabilizan las fases γ , α' y β , se añaden en cantidades muy pequeñas. Así, por ejemplo, el Na_2BO_3 se añade en cantidades de 200, 100 y 1 mol por 100 moles de Ca_2S para obtener las formas α , α' y β respectivamente.

También de experimentos realizados se encontró que algunos estabilizadores pueden ser intercambiados en parte por silicatos de Fe, Mn y Mg.

Para explicar la estabilización, M. Volmer e I.N. Stranski (31), proponen en lo referente a las transformaciones polimórficas que abajo del punto de transformación para cada temperatura, hay un tamaño de núcleo crítico para la nueva fase. Todos los núcleos más pequeños regresan a la fase anterior, en tanto que los núcleos más grandes, crecen y forman las nuevas modificaciones. Como durante el enfriamiento la temperatura disminuye rápidamente, el tamaño de los núcleos críticos disminuye. La

transformación de una muestra en la nueva modificación es más probable cuando el enfriamiento es más lento.

Si se considera una sustancia estabilizada por medios cristaloquímicos, se puede deducir, que el crecimiento de los núcleos será interrumpido por iones estabilizadores. Pero cuando estos iones están presentes en la muestra en cantidades tales que el núcleo no exceda el tamaño crítico, entonces la fase primera permanece estable y no hay transformación.

Con esta teoría es posible explicar las pequeñas cantidades que son necesarias para la estabilización (así, tenemos que un cubo de C_2S de $10 \times 10 \times 10$ unidades de fórmula puede ser estabilizado por un ión estabilizador, y correspondería a un radio de núcleo crítico de aproximadamente 15 \AA).

Si bien se ha estudiado que es posible que el C_2S se encuentre en las formas α , α' , β o γ en las condiciones de formación del cemento Portland solamente las formas β y γ han sido detectadas perfectamente.

De las cinco estructuras polimórficas la forma β es la única que tiene buena reactividad con el agua, aquí su importancia de estudiar el mecanismo de hidratación de esta fase, ya que junto con el C_2S es la que contribuye a las resistencias de las pastas de cemento.

La estructura de un monocristal de $\beta-C_2S$ estabilizado con 0.5% de B_2O_3 es monoclinica y está construida de tetraedros de SiO_4 independientes y dos clases de átomos de Ca, 4 de estos β átomos de calcio (Ca_1) están colocados alternativamente arriba y abajo de los tetraedros del SiO_4 y en la dirección del eje b.

La estructura puede ser descrita como columnas de tetraedros alternados y átomos de Ca, enlazados por otros 4 átomos de Ca (Ca_{11}) colocados en los huecos entre los tetraedros.

Uno de los problemas importantes del polimorfismo del Ca_2S es la transformación de la fase $\beta \rightarrow \alpha$, que se da fácilmente, y la estabilización de la forma β . La transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es variable en temperatura y puede ser incompleta.

N. Yannaquis y A. Guinier (29) han reportado la influencia del tamaño de partícula en la estabilidad del β - Ca_2S . S. Chorny (29) ha encontrado que la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ a través del proceso de recristalización, es dependiente tanto de la temperatura como del tiempo.

La transición $\beta \rightarrow \alpha$ involucra un considerable cambio en el volumen. Desde el punto de vista estructural, es una transformación de coordinación primaria. De acuerdo a Smith, Majumder y Ordway (29) la transición comprende una rotación del tetraedro de SiO_4 y debe ser considerada como semi-reconstructiva debido al gran número de movimientos de algunos átomos de Ca.

Muchos investigadores han estudiado la síntesis del β - Ca_2S , algunos mediante la adición de iones estabilizadores, y otros mediante estabilización térmica.

El B_2O_3 es el estabilizador del β - Ca_2S más empleado (32, 33, 34), no obstante se han realizado estudios donde se emplean otro tipo de iones estabilizadores tales como Na, K, Fe (35), α - Al_2O_3 (36), CaF_2 , NaF (37) y otra serie de iones. (28)

Por otra parte, Korneev y Bygalina (38) sintetizaron β - Ca_2S mediante recalentamiento de α - Ca_2S o por la adición de exceso de

CaO. Shibata y colaboradores (39) prepararon también la fase mediante estabilización térmica, entre 1000 y 1400 °C. Kralj, Matkovic y Trojko (40) sintetizaron β -C₂S a 950 °C a partir de una mezcla de CaC₂O₄, H₂O y sílice amorfa.

Usualmente se obtienen mezclas de las fases β y γ -C₂S pero en proporciones variables. (31)

B) C₃A

El aluminato tricálcico es el compuesto que posee el fraguado más rápido y el calor de hidratación más elevado. Los cristales son cúbicos pero frecuentemente se presentan como partículas redondeadas y esféricas, aunque también se han reportado en forma de tabletas rectangulares, hexagonales u octagonales. Tiene una dureza de 6, una densidad de 3.03 g/cc y un índice de refracción $n=1.710$. Se funde incongruentemente a 1542 °C para formar CaO y una fase líquida.

El C₃A tiene una composición definida y no muestra transformaciones polimórficas.

Aunque se ha reportado una forma cristalina del C₃A, su estructura aún no está bien definida. Las líneas más intensas de los patrones de DRX en polvos indican que tiene una celda unitaria cúbica teniendo una "a" \approx 7.6 Å. De ahí que la celda unitaria esté compuesta de 8 pseudoceldas similares. Los iones aluminio parecen tener una coordinación de 4-enlaces (tetraédricos) con los oxígenos, y de acuerdo a Burdik y Day (41, 42, 43) no hay evidencia de una coordinación de 6.

Debido a que clinker puede contener Fe, Mg, Si, Na y K, los cuales pueden estar contenidos dentro de la solución sólida, y

entrar en la red cristalina del C_3A , arriba de una proporción del 10%, solamente los Alcalis producen un cambio en la simetría. (44)

El C_3A se hidrata rápidamente debido a su alta solubilidad en agua, y sus productos de hidratación producen poca o ninguna resistencia en morteros o pastas. (41)

Por lo que se refiere a los métodos de síntesis (44,45,46), la mayoría son similares, ya que se mezclan estequiométricamente $CaCO_3$ y Al_2O_3 , llevándose a temperaturas que comprenden rangos de 1375 a 1450°C con moliendas intermedias entre cada calcinación, obteniéndose un producto final con menos del 1% de CaO libre e identificándose con DRX.

Una variante a los métodos anteriores es sugerido por Daugherty, et.al (47), el cual consiste en mezclar 2 moles de $Al(OH)_3$ con un exceso de 1/1000 de mol y 3 moles de $CaCO_3$, molidos en un molino de bolas por aproximadamente 12 horas. Se llevan primero a 900°C por 2 horas y después a 1455°C por 6 horas, enfriándose a temperatura ambiente. El producto se identifica por DRX, conteniendo menos del 0.1% de CaO .

2.4 ADITIVOS

De acuerdo a la definición de la ASTM, un aditivo es un material distinto del agua, de los agregados (arena y grava) y del cemento hidráulico, que se usa como ingrediente en concretos o morteros y se añade a la mezcla inmediatamente antes o durante su mezclado.

Los aditivos pueden ser usados para modificar las propiedades del concreto en tal forma que lo hagan más adecuado para ciertas condiciones de trabajo o por economía.

Generalmente son utilizados en concentraciones de menos del 5% del peso del cemento. (48)

Reseña histórica.

Poco después de la fabricación del cemento Portland, a finales del siglo XIX, se utilizó el yeso crudo y el CaCl_2 con el fin de obtener fraguados más regulares de las pastas de cemento. El CaCl_2 como aditivo fue patentado en 1885 y Candlot demostró en 1888, que según la dosis podía ser utilizado como acelerador o retardador de fraguado. En esa época se emplearon también los aditivos hidrófugos.

A principio de siglo se utilizó aceite de linaza y aceite de máquinas para mejorar la plasticidad de los concretos. Así también se emplearon silicato de sodio y diversos jabones para mejorar la impermeabilidad; polvos finos para colorear; fluorosilicatos como endurecedores de superficie y se conoció la acción retardadora de la azúcar.

En 1926 ya se utilizaban como aditivos el alumbre, el jabón

potásico, la caseína, las materias albuminosas, la caliza y la arcilla en polvos, ciertos cloruros, carbonatos, silicatos y sulfatos.

La comercialización de productos que mejoraban algunas de las cualidades del concreto data de 1910. Los agentes plastificantes fueron comercializados hacia 1935. Los inclusores de aire aparecen en E.U en 1934. Si bien, la comercialización de los retardadores tuvo lugar posteriormente, sus efectos eran conocidos hacia tiempo. Más recientemente las materias plásticas se fueron incorporando como aditivos al concreto. (49,50)

Los aditivos fueron introducidos en México poco después de la Segunda Guerra Mundial, por empresas que actuaban como distribuidoras de fabricantes extranjeros. En la década de los cincuenta los aditivos se empezaron a fabricar en México con la aplicación de los últimos avances en tecnología desarrollados hasta nuestros días, en los que se han incorporado gran cantidad de materias primas de origen nacional. (51)

Clasificación.

Una manera de agrupar los aditivos de acuerdo a los efectos que producen específicamente es: (1) inclusores de aire; (2) reductores de agua y controladores de fraguado; (3) acelerantes; (4) retardantes; (5) generadores de gas; (6) minerales finamente divididos; (7) para relleno; (8) para producir expansión; (9) para adherencia; (10) colorantes; (11) floculantes; (12) fungicidas, germicidas e insecticidas; (13) para reducir la permeabilidad; (14) aditivos químicos para reducir la expansión álcali agregado; (15) inhibidores de

corrosión.

Con el uso de aditivos se busca modificar u obtener características específicas en el concreto o en su comportamiento, ya sea en su estado plástico o en su estado endurecido.

La anterior clasificación da una idea muy general de la amplia variedad de usos que se le puede dar a los aditivos, y de ahí la importancia de su estudio. (51).

A continuación se describen algunas características y propiedades generales de los estearatos y lignosulfonatos, tipos de aditivos a los cuales pertenecen los empleados en este trabajo (estearato de aluminio y lignosulfonato de calcio). También se mencionan las propiedades que le imparten a las pastas de cemento y algunos casos en que son utilizados.

Posteriormente se señala la influencia del lignosulfonato de calcio en la hidratación de las fases β -C₂S y C₃A, así como en el cemento Portland.

A) Estearatos.

Dentro de los aditivos utilizados como impermeabilizantes integrales (o hidrófugos), se encuentran los estearatos, que pueden ser de sodio, calcio, aluminio y butilo, a los cuales se les clasifica también como aditivos inclueores de aire.

Los impermeabilizantes integrales son aditivos que alteran la superficie del concreto tal que llega a ser repelente al agua o menos humedecible. Pueden formar una delgada capa hidrofóbica dentro de los poros y huecos, y sobre las superficies del concreto en una de las tres formas siguientes:

a) Reacción con los productos de hidratación del cemento.

- b) Fusión en partículas de forma globular (emulsión).
- c) Incorporación en una forma muy finamente dividida. (52)

Este tipo de aditivos son formulados para afectar las propiedades del concreto endurecido, y no aquellas del concreto en su estado plástico, es decir, no tienen influencia durante el fraguado o inicio de la etapa de endurecimiento. Su efecto está previsto para el estado de concreto endurecido y seco, cuando el aire ha ocupado el espacio antes lleno de agua, de los vasos capilares. En el caso de materiales basados solamente de estearatos de calcio, aluminio y ácido esteárico en forma sólida o de emulsión, no habrá efecto en las propiedades del concreto plástico, con vista al contenido de aire, trabajabilidad, etc.

Este tipo de aditivos se mezclan con el concreto en el momento de prepararlo.

El efecto químico de los estearatos al entrar en solución con el agua de mezclado y tomar parte en la hidratación del cemento es formar compuestos con la cal liberada durante la hidratación de los silicatos. De esta manera fijan la cal y a la vez evitan que ésta sea arrastrada por el agua excedente en el sangrado (separación del exceso de agua) y más tarde en todos los ciclos sucesivos que puedan presentarse de secado y adsorción de agua. Se forman estearatos de calcio que son insolubles y permanecen en forma de películas moleculares que se adhieren a las paredes y conductos llenos de agua, donde forman una película delgada al secarse el concreto haciéndolos repelentes al agua, y por lo tanto no adsorbentes o de capilaridad negativa. El grado de repelencia es bastante alto, principalmente el de los aditivos que entran primero en solución en la masa al ha-

cerse la mezcla. Los porcentajes comunes son del 2% del peso de cemento. (49)

En una pasta de cemento endurecido, la mayoría de los poros está en la región de 0.05 y 1µm de diámetro y es a través de estos poros que el agua pasa mediante la presión aplicada o por capilaridad. Se propone (52) que en presencia de aditivos hidrófugos las superficies del concreto y las superficies internas de los poros llegan a ser cubiertas con una capa de moléculas como en el caso del ácido esteárico y otros ácidos grasos o una capa de partículas fusionadas o separadas de material, en el caso de ceras, etc.

El resultado en ambos casos es producir superficies hidrofóbicas que presenten un gran ángulo de contacto con el agua.

En vista de la forma en la que estas sustancias funcionan, no se obtiene ningún incremento en la resistencia al ataque por gases agresivos, por ejemplo atmósferas industriales (NO_x , SO_x , CO_x , etc.), aunque la adsorción reducida del medio acuoso incrementará la resistencia al ataque de agentes agresivos, pero en medios neutros tales como sulfatos y otras sales. La presencia de estearatos a dosis altas puede completamente inhibir la corrosión de las armaduras contra altos niveles de cloruros en el concreto.

Los aditivos hidrófugos incrementan, por tanto, las cualidades estéticas del concreto en términos de mantenimiento de una limpia apariencia, sobre un período prolongado de tiempo.-(52)

Se utilizan en concretos para obras hidráulicas como por ejemplo: estanques, piscinas, depósitos de agua, etc. (50)

B) Lignosulfonatos.

Los lignosulfonatos empleados como aditivos para el cemento, son utilizados principalmente por ser retardadores de fraguado y reductores de agua, aunque también tienen una acción fluidificante y plastificante, actúan incluso como hidrófugos de masa y agentes inclusores de aire, mejorando la impermeabilidad de las pastas de cemento endurecido.

Los lignosulfonatos se obtienen simultáneamente con la celulosa al tratar la madera por el procedimiento del bisulfito y conteniendo cierta cantidad de azúcares (como glucosa, manosa, lactosa, etc.), la cual no es mayor del 20%.

Se pueden obtener lignosulfonatos de amonio, sodio, calcio (que es el más utilizado).

Estos se presentan bajo la forma de un líquido amarillo pardo que con frecuencia es ácido (de un pH entre 3 y 7) o como polvo fino de color amarillo a pardo oscuro, de una densidad media de 0.45 g/cm^3 y más fino que el cemento (de 5 a $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$). Es soluble en agua. Siendo estable hasta alrededor de los 200°C . Generalmente se utilizan dosis de entre 0.1 y 0.3 % en peso de cemento.

El lignosulfonato es un polímero de peso molecular que fluctúa entre 2000 y 10000 g/mol . Aunque se han propuesto fórmulas desarrolladas tridimensionales, aún su estructura no es completamente conocida. (50)

En la fórmula del ácido lignosulfónico se puede encontrar la repetición del monómero que se presenta en la figura 2.4-1.

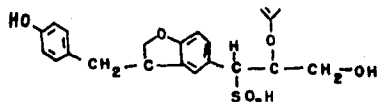
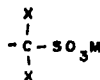


Fig. 2.4-1 Monomero del ácido lignosulfónico.
Ref. (52).

La fórmula simplificada más probable de los lignosulfonatos utilizados como aditivos puede ser:



donde X = -H, -OH

La molécula de lignosulfonato es un fenil-propano sustituido, conteniendo grupos como: -OH, -COOH, -OCH₃, -SO₃H.

Cuando se obtiene un ácido lignosulfónico, se puede neutralizar con una base, ya sea con amoníaco, sosa, hidróxido de calcio, etc. Siendo el lignosulfonato una sal del ácido lignosulfónico, donde el hidrógeno del grupo -SO₃H se puede reemplazar por NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺.

En lo que se refiere a su modo de actuar, el lignosulfonato se comporta como un electrolito de naturaleza coloidal, siendo además una molécula tensoactiva, gran parte de ella debe ser adsorbida por las partículas de cemento, por lo cual va a retardar un poco el fraguado, e incluso puede disminuir la tensión superficial o interfacial del agua, por lo que las partículas de cemento pueden ser dispersadas facilitando su mojado. Además posee un efecto defloculante, por lo que envuelve las partículas finas, con una capa electrizada que impide la aglomeración de las mismas.

Como posee la molécula una parte hidrófoba, va a causar la formación de burbujas de aire. (50)

Además se sabe que reducen el agua requerida cerca del 5-10% y los tiempos de fraguado del 30-60%. (53)

Se piensa por otro lado que el lignosulfonato se adsorbe en las partículas de cemento formando películas protectoras que retrasan por un tiempo su hidratación por lo que Forsen (50), en 1938, trató de explicar los retardos de los fraguados por la formación de éstas películas.

Ya que pequeñas cantidades de este aditivo se requieren para influir en las propiedades reductoras y retardantes de pastas de cemento, se ha concluido que la acción de este aditivo involucra el fenómeno de adsorción, y se cree que su acción es más fuerte en el C_3A , debido a que juega un papel muy importante en las primeras etapas de hidratación, como se ilustra en la figura 2.4-2.

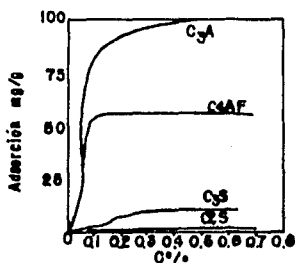


Fig. 2.4-2 Capacidad de adsorción del lignosulfonato por los componentes del cemento. Ref. (54).

En lo que se refiere a la influencia en las resistencias mecánicas pueden quedar más o menos disminuidas en las pastas de cemento endurecido.

Usos. Los lignosulfonatos como retardadores son recomendables a utilizar en época de calor; cuando se desea suprimir los efectos de las reanudaciones del trabajo, para transportar pastas de cemento o concreto a largas distancias, etc.

Además de mejorar la trabajabilidad con reducción de agua, aumenta la plasticidad y la fluidez dándole a las pastas de cemento o concreto mayor homogeneidad.

De lo reportado en la literatura, se habla mucho del efecto que tienen los lignosulfonatos en general, pero se piensa que de acuerdo al catión que presente, ya sea Na^+ , NH_4^+ o Ca^{2+} , va a depender el efecto que tenga más o menos en su acción retardadora, siendo el lignosulfonato de calcio uno de los más utilizados, y por lo tanto, el más estudiado.

Influencia del lignosulfonato de calcio en la hidratación del cemento.

La lignina derivada del licor de sulfito (lignosulfonato de calcio), descubierta como un agente dispersante y plastificante para el cemento Portland por Scripture y Mark (55) ha sido usada por muchos años en la industria del cemento y del concreto, donde imparte la trabajabilidad de las mezclas de concreto, permite la reducción de la relación agua-cemento y da lugar a un mejoramiento en las resistencias al congelamiento y deshielo, y resistencia a los sulfatos. Se ha sugerido que los efectos antes mencionados, especialmente en la reducción en la relación agua-cemento, es el resultado de un aumento en la dispersión del cemento Portland en presencia de lignosulfonatos;

esto es, los aglomerados de partículas de cemento no se forman en presencia de un agente dispersante, y el agua que de otra manera estaría atrapada dentro del aglomerado, está libre para formar parte del agua de mezclado.

F.M. Ernsberger y W.G France (55) estudiaron la acción del lignosulfonato de calcio puro (libre de azúcares) mediante mediciones de turbidimetría y explican en base a sus resultados obtenidos, que la dispersión de pequeñas partículas en suspensiones acuosas, se considera que es debido a repulsiones mutuas de los campos eléctricos de las partículas. Este mecanismo es operativo en el caso de suspensiones de cemento-agua dispersadas por lignosulfonato de calcio, y esto ha sido demostrado observando bajo el microscopio la migración electroforética de partículas de cemento suspendidas.

Las partículas de cemento suspendidas en agua destilada no muestran tendencia a emigrar hacia algún electrodo, de hecho, las partículas se aglomeran tan rápidamente que es difícil encontrar una aislada que pueda ser observada. Por otra parte, las partículas de cemento suspendidas en solución de lignosulfonato de calcio muestran una rápida y observable migración de partículas hacia el ánodo. De aquí, se puede concluir que las partículas de cemento adquieren un potencial negativo en solución de lignosulfonato de calcio dando lugar a la formación de una suspensión más estable. Los potenciales negativos de las partículas de cemento se atribuyen a la adsorción de lignosulfonato de calcio, dado que es un electrolito coloidal el cual se ioniza en solución para dar cationes metálicos y aniones de

lignosulfonato, de ahí, que se atribuya su acción dispersante en las pastas de cemento a la presencia de cargas. (55)

B.E. Swenson y T. Thorvaldson (56) estudiaron el efecto retardante del lignosulfonato en suspensiones y pastas de cemento por mediciones de absorción UV de extractos acuosos, para detectar los productos formados durante la hidrólisis del lignosulfonato. Así, ellos reportan la aparición y desaparición de máximos de absorbancia a ciertas longitudes de onda, y consideran que esto se debe a la formación de compuestos tales como la vainillina que resulta de la hidrólisis alcalina del lignosulfonato, debido a los altos valores de pH que se alcanzan durante la hidratación de una pasta de cemento.

Por su parte N.B. Milestone (57) atribuye el efecto retardante del lignosulfonato de calcio (en presencia de azúcares), a un aumento en el llamado período de inducción. Durante este período, la hidratación ocurre lentamente antes de que empiece el período de aceleración que es cuando se lleva a cabo la mayor parte de la hidratación. Obviamente, existe alguna hidratación inicial en las muestras donde hay un largo período de inducción. Se ha sugerido que el período de inducción es debido al envenenamiento de los núcleos de CH por iones silicato, causando un retardo y un nivel supersaturado de Ca^{2+} en solución. El envenenamiento de los sitios de crecimiento en los núcleos de CH puede también ocurrir por la adsorción de azúcares y azúcares ácidos, existe también una complejación de los Ca^{2+} que previene el crecimiento de CH.

Tadros et.al (58) demostraron que en las primeras etapas de

hidratación la superficie de las partículas hidratadas de C_2S tienen una carga positiva debido a la adsorción de iones Ca^{2+} sobre la capa rica en sílice. Suponen que los aniones de azúcares ácidos se podrían adsorber sobre esta capa cargada positivamente, previniendo la nucleación de agujas de C-S-H. Así los espacios para todos los iones en solución son envenenados y es afectada la hidratación.

Para explicar el efecto retardante de moléculas orgánicas (13) tales como el lignosulfonato de calcio, se ha concluido que este tipo de compuestos deben de contener un grupo fuertemente quelante. La mejor unidad quelante está representada por el grupo β -hidroxilcarboxilato, el cual forma un fuerte anillo de 6 miembros con un ión metálico, como se muestra en la figura 2.4-3.

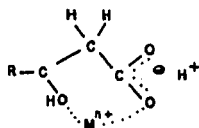


Fig. 2.4-3 Anillo de 6 miembros formado por el grupo hidroxicarboxilato. Ref. (13)

Los grupos quelantes que forman anillos más grandes o más pequeños, tienen menor poder retardante.

Los efectos electrónicos son también importantes para explicar el mecanismo de retardo, el cual también está relacionado con la habilidad de la molécula de quelar en más de un sitio.

Influencia del Lignosulfonato de calcio en las fases β -C₃S y C₃A.

A) En el β -C₃S

Blank, Rossington y Runk (59) notaron el siguiente orden de adsorción del lignosulfonato en el cemento y sus componentes: C₃A > C₄AF > cemento Portland tipo I > C₃S = C₂S.

Tadros (13) propone que el retardo en la hidratación es causado por el envenenamiento de los núcleos de CH debido a la adsorción de los azúcares ácidos cargados negativamente sobre las superficies cargadas positivamente de los silicatos. Una total inhibición de la hidratación por los azúcares ácidos es causada tal vez por su adsorción en los sitios de nucleación del C-S-H.

A concentraciones de lignosulfonato de 2.5 ppm no se observó efecto sobre el crecimiento de los cristales. A concentraciones más altas se reportaron periodos de inducción bien definidos, seguidos por una velocidad acelerada de crecimiento de los cristales de CH. En concentraciones de 200 ppm, el crecimiento y probablemente, también la nucleación de CH fué completamente inhibida. Se requirió una supersaturación de CH para evitar el efecto del envenenamiento del lignosulfonato. Cuando ocurrió el crecimiento de los cristales, se formaron numerosos cristales pequeños, en vez de cristales grandes.

En estudios efectuados por V. Lorprayoon y D.R. Rossington (16) acerca de los aditivos orgánicos en la hidratación temprana de las fases del cemento, reportan que los productos de hidratación del C₃S y C₂S entre 5 minutos y 30 días aparecen como

una gel amorfa y pobremente cristalina de C-S-H ya sea con o sin aditivo. La recristalización del CH en la forma de placas hexagonales y el crecimiento de estos cristales, fueron observados en los hidratos del C₃S sin aditivo pero no aparecen en los del C₂S.

B) En el C₃A

Debido a que la fase C₃A juega un papel importante en las etapas iniciales de hidratación, se han realizado diversos trabajos dirigidos al estudio de la adsorción del lignosulfonato de calcio sobre esta fase.

Ramachandran y Feldman (59) estudiaron la adsorción del lignosulfonato de calcio sobre el C₃A anhidro y sus correspondientes hidratos tanto en medio acuoso como en dimetilsulfóxido, con el fin de observar qué capacidad de adsorción tenía en cada medio. Llegando a la conclusión que al usar dimetilsulfóxido en lugar de agua, tanto el C₃A como el C₃AH₃ adsorben muy poco o casi nada de lignosulfonato, en tanto que los hidratos hexagonales mostraron una alta capacidad de adsorción. La adsorción en este último caso fue irreversible, surgiendo una intercapa compleja de lignosulfonato sobre los hidratos hexagonales.

En presencia de lignosulfonato de calcio la conversión de los hidratos hexagonales a la forma cúbica procede más lentamente dependiendo de la dosis de aditivo empleada. Ellos explican que este efecto se debe a la formación de un complejo de la fase hexagonal y el lignosulfonato de calcio, formándose una compleja intercapa que restringirá el libre movimiento de los

iones para la conversión a la forma cúbica.

Ramachandran (53) realizó estudios que demostraron que el lignosulfonato libre de azúcares, el cual se cree es adsorbido irreversiblemente por el C_3A y sus hidratos, es tan eficiente como el lignosulfonato comercial para retardar la hidratación y las interconversiones C_3A-H_2O .

Por su parte V. Lorprayoon y D.R. Rossington (16) estudiaron el efecto de este aditivo en el desarrollo, microestructura y área superficial de los productos de hidratación del C_3A . Consideran que la conversión a láminas irregular de C_2AH_4 y C_4AH_{13} y $Al(OH)_3$, después a partículas densas de placas hacinadas, y finalmente a cristales de C_3AH_6 y láminas de $Al(OH)_3$, ocurre muy rápidamente en agua destilada, pero muy lentamente en presencia de aditivo. La formación de pequeños cristales de C_3AH_6 en las últimas etapas no se observó en presencia de aditivo.

N.B. Milestone (13) en sus estudios confirma que el retardo originado por el lignosulfonato de calcio está acompañado por la estabilización de los hidratos hexagonales, debido a que parte de la molécula entra en la red cristalina. Dado que se ha demostrado que los hidratos son pobremente cristalinos en presencia de retardadores, se argumenta que estos compuestos impiden la cristalización de la capa inicial de gel a los hidratos hexagonales y al C_3AH_6 .

Skalny y Tadros (13) proponen que las moléculas orgánicas que actúan como retardadores muy fuertes se pueden adsorber en la doble capa de Al-Ca, la cual inhibirá aún la hidrólisis ini-

cial. Aunque la formación de una capa rica en Al en la superficie de cada partícula de C_3A puede ocurrir inicialmente, otra evidencia señala la formación de una segunda capa retardadora formada por un proceso de precipitación, la cual aumenta el retardo.

En otro estudio de Milestone (60), reporta el efecto de fracciones de lignosulfonato de calcio comercial y estudia su efecto en la hidratación del C_3A , de los cuales concluye que los principales ingredientes activos de este aditivo son ácidos aldónicos (ácido glucónico y xilónico) y sus sales. Estos compuestos inhiben la hidratación del C_3A , tal que después de 50 días de hidratación una gran porción de C_3A permanece sin hidratar. Los hidratos hexagonales formados, son estabilizados con respecto al C_3AH_6 , posiblemente por la formación de un complejo orgánico.

Debido a la escasa información bibliográfica encontrada referente a:

- a) La influencia del estearato de aluminio en la hidratación de las fases β - C_2S y C_3A , y del cemento Portland,
 - b) el efecto tanto del lignosulfonato de calcio como del estearato de aluminio en la hidratación del clinker,
- uno de los objetivos de este trabajo es tratar de explicar, mediante la utilización de diversas técnicas (por ejemplo DRX, espectroscopía de IR, etc.), la manera en que actúan durante la hidratación de ambas fases, clinker y cemento Portland estos dos aditivos.

CAPITULO III

Parte Experimental

Para la realización de la parte experimental se utilizaron los siguientes materiales:

β - C_2S (sintetizado en el laboratorio)
 C_3A (sintetizado en el laboratorio)
Clinker de cemento Portland Tipo I
Cemento Portland Tipo I
Agua destilada
Esterato de aluminio grado Q.P
Lignosulfonato de calcio comercial

Síntesis de las fases β - C_2S y C_3A .

A) β - C_2S

Esta fase fue preparada por el método de estabilización térmica, la cual consiste primeramente en la obtención de la fase γ - C_2S y a partir de ésta obtener la fase β - C_2S .

Se mezclaron cantidades estequiométricas de SiO_2 y $CaCO_3$ (caracterizados por DRX y espectroscopía de IR), dicha mezcla se llevó primeramente a una temperatura de $1415^\circ C$ con enfriamiento posterior a temperatura ambiente y ulterior molienda, repitiéndose este procedimiento tres veces. De esta forma se obtuvo la fase γ - C_2S identificada por DRX (Fig. 1).

A continuación se llevó este compuesto nuevamente a una temperatura de $1415^\circ C$, pero con la diferencia de que el enfriamiento final se llevó a cabo en hielo con agua, obteniéndose de esta manera la fase β - C_2S , la cual se identificó por DRX e IR (Fig. 1).

B) C₃A

Este compuesto fue preparado en el laboratorio a partir de CaCO₃ y α-Al₂O₃, los cuales fueron caracterizados por DRX e IR.

Primeramente el CaCO₃ se descarbonató a 650°C durante toda la noche, obteniéndose CaO (caracterizado por DRX) el cual fue mezclado con α-Al₂O₃ en cantidades estequiométricas. Esta mezcla se llevó a una temperatura de 1400 °C. El producto obtenido se caracterizó por DRX e IR (figura 2), se determinó su porcentaje de CaO libre que fue de 0.8%, y se llevó a una finura de 4637.6 cm²/g.

Clinker y cemento Portland.

Antes de realizar los ensayos experimentales se procedió a determinar la composición de los materiales a utilizar.

Al clinker y cemento Portland tipo I se les determinó su composición química por fluorescencia de RX (realizado por Cementos Tolteca), CaO libre y finura.

Los resultados se presentan en las tablas 1 y 2.

La composición en porcentaje de fases, fue calculada mediante las fórmulas de Bogue antes mencionadas en la página 4. La determinación del contenido de CaO libre, se hizo de acuerdo a la norma ASTM C114-77. La cual consiste en colocar 1 gramo de muestra en 60 ml de solución etanol-glicerina, llevándose a calentamiento y posterior titulación con una solución de acetato de amonio en etanol previamente normalizada, utilizando fenolftaleína como indicador. De acuerdo a la siguiente reacción:



La finura fue determinada por el método de permeabilidad al aire, según la norma ASTM C204-75.

La determinación se calcula en base a la superficie específica de las muestras en cm^2/g a partir de la permeabilidad al aire de un lecho de la muestra, de su porosidad, su densidad y de la viscosidad del aire. La medida de la permeabilidad viene dada por el tiempo durante el cual una determinada cantidad de aire atraviesa el lecho de muestra en unas condiciones bien especificadas.

El lignosulfonato de calcio comercial utilizado presenta las siguientes especificaciones proporcionadas por el proveedor:

pH solución 3% = 7

Sólidos totales = 5.3%

SO₄ como S = 0.5%

Ca = 7%

Azúcar reductor = 13.8%

Metoxil = 8.6%

Humedad = 6%

Densidad = 36 lb/ft³

Cantidad de sólidos = 54%

y fue analizado por espectroscopía de IR.

El estearato de aluminio Q.P empleado fue caracterizado por análisis de IR (figura 3) y DRX.

Primeramente se hicieron los ensayos en pastas de cemento con ambos aditivos y a diferentes concentraciones, para posteriormente, de acuerdo a los resultados obtenidos elegir las concentraciones en las cuales se observa mayor influencia y así

emplear éstas en el estudio del efecto en la hidratación del clinker y de ambas fases.

Preparación de las pastas de cemento.

Para la preparación de las pastas de cemento se emplearon relaciones agua-cemento igual a 0.3 y 0.4 con y sin aditivo. El mezclado se hizo en una batidora de laboratorio de tres velocidades marca Hobart, el procedimiento utilizado fue el especificado en la norma ASTM C305-65.

La relación agua-cemento de 0.4 fué utilizada en las pastas sin aditivo y donde se añadió estearato de aluminio en concentraciones de 1, 2, 4 y 6% en peso de cemento seco.

La relación agua-cemento de 0.3 se empleó para preparar las pastas sin aditivo y con lignosulfonato de calcio en las siguientes concentraciones: 0.1, 0.25, 0.35 y 0.5% en peso de cemento seco.

Los aditivos fueron mezclados con el cemento seco, esto es, antes de la preparación de las pastas.

A cada una de las pastas preparadas con y sin aditivo se realizaron las siguientes pruebas: mediciones de temperatura de reacción, tiempo de fraguado, preparación de cubos para mediciones de resistencia a la compresión.

De las pastas con y sin aditivo se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo (desde el final del mezclado se tomó como tiempo cero hasta 90 días) donde la reacción de hidratación se bloqueó con acetona con subsecuente evaporación y secado a 110°C. Estas muestras fueron analizadas por medio de DRX y espectroscopía de IR, así mismo se les determinó su contenido de CaO libre y moléculas de agua de cristalización.

Temperaturas de reacción.

Inmediatamente después del mezclado, se tomó una pequeña porción de la pasta, la que se colocó en un pequeño recipiente de plástico con tapa hermética y un orificio por el cual se introdujo un sensor electrónico acoplado a un multímetro donde se registraban directamente las temperaturas. El recipiente de plástico se encapsuló en un cubo de poliestireno para tratar de realizar el ensayo en condiciones adiabáticas.

Los registros de temperatura se hicieron primeramente cada 5 minutos durante una hora y posteriormente cada 15 minutos hasta las siguientes 24 y 36 horas dependiendo de la concentración de aditivo empleada.

Tiempos de fraguado.

Este ensayo se realizó inmediatamente después del mezclado, tomando una muestra de pasta que se coloca en un molde anular asentado sobre una placa de vidrio y midiendo la profundidad de penetración por medio del aparato de la aguja de Vicat y de acuerdo a la norma ASTM C191-74.

Esta prueba se realizó en condiciones de 100% de humedad y temperatura de 22°C.

Resistencia a la compresión.

Para realizar esta prueba se utilizaron especímenes cúbicos de 2.5 cm por lado, preparados a partir de las pastas, las cuales se colaron en moldes de acero. El curado de los especímenes se efectuó a una humedad relativa de 100% y temperatura de 22°C.

La resistencia de estos cubos se determinó en varios perfo-

dos de tiempo que fluctuaron de 1-90 días. Para este ensayo se utilizó una máquina universal de ensayos marca Losenhousewark con capacidad de 10 toneladas. Después de romper los cubos se tomaron muestras donde se bloqueó la hidratación con acetona, posteriormente se secaron y se molieron para determinarse CaO libre y moléculas de agua de cristalización; así mismo analizarse por DRX y espectroscopia de IR.

Determinación de CaO libre y moléculas de agua de cristalización.

De las muestras de pasta con y sin aditivo, bloqueadas con acetona a distintos tiempos, ya secas a 110 °C y molidas, se procedió a tomar 1 gramo de muestra para cada una de estas determinaciones.

La determinación de CaO libre se realizó de acuerdo a la norma ASTM C114-77 antes mencionada.

Las moléculas de agua de cristalización, se determinaron de acuerdo a la norma ASTM C186-75 pesando primeramente 1 gramo de muestra seca en un crisol de platino seco de peso conocido, que fue llevado a una temperatura de 950 °C por una hora y media determinándose su peso y llevándose nuevamente a 950 °C por 5 minutos y volviéndose a pesar. La misma muestra fue llevada a 1100 °C por un periodo de 15 horas, se determinó su peso y se volvió a llevar a la misma temperatura por 5 minutos para corroborar los pesos de las muestras.

Las moléculas de agua de cristalización que es el agua químicamente combinada, es determinada por diferencia de pesos.

Análisis mediante DRX e IR.

Para hacer el análisis de DRX se utilizó la técnica de polvos. Se empleó una muestra de 0.3090g que se colocó en un portamuestras de aluminio, que es una celda rectangular de 2x1.5 cm y 2 mm de profundidad en el hueco central. Por este procedimiento se reduce la orientación preferencial y da lugar a una superficie plana.

Las condiciones fueron de 4×10^2 , 2-0; 20 mA y 40 KV, sin supresión de ruido, en un aparato Philips con radiación $K\alpha_{Cu}$.

El análisis mediante espectroscopia de IR fue realizado formando pastillas con 8 mg de muestra mezcladas con KBr. Estas pruebas se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet, con capacidad de lectura entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Preparación de pastas de clinker.

Para la preparación de las pastas de clinker con y sin aditivo se utilizaron relaciones agua-clinker igual a 0.7.

Las dosis de aditivo empleadas fueron: para estearato de aluminio 1% y para lignosulfonato de calcio 0.25%.

El tiempo de mezclado de las pastas fue de 30 segundos y se realizó manualmente. A las pastas con y sin aditivo se les realizaron mediciones de temperatura de reacción, determinación de CaO libre, análisis de DRX e IR. Para las últimas determinaciones se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo (hasta 90 días) y se bloqueó su hidratación con acetona secándose a una temperatura de 110°C.

El procedimiento para cada uno de los ensayos en las pastas de clinker fue similar al empleado en las pastas de cemento.

Preparación de pastas de β -C₂S y C₃A.

En la preparación de las pastas de cada una de las fases con y sin aditivo se emplearon relaciones agua-fase igual a 0.7. El aditivo empleado fue lignosulfonato de calcio con una concentración de 0.25% para el β -C₂S y de 0.1, 0.25, 0.35 y 0.5% para el C₃A.

El mezclado de las pastas se hizo manualmente por un tiempo de 30 segundos, se tomaron muestras de las pastas a diferentes intervalos de tiempo (hasta 90 días), en las cuales la hidratación se bloqueó con acetona y se secaron a 110°C.

Inmediatamente después de preparar las pastas de cada una de las fases, se hicieron mediciones de temperatura de reacción, siguiendo el mismo procedimiento utilizado en las pastas de cemento y clinker.

Las pastas de β -C₂S sin y con 0.25% de aditivo, al igual que las pastas de C₃A sin aditivo y con 0.25 y 0.5% de lignosulfonato de calcio, se analizaron por medio de DRX y espectroscopia de IR.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resultados

4.1.1 Síntesis de las fases.

Primeramente, para poder efectuar el estudio de la hidratación de las fases β - C_2S y C_3A fué necesario sintetizárlas, como se mencionó anteriormente en el laboratorio. Ambas fases fueron caracterizadas por DRX y espectroscopía de IR.

El patrón de difracción de RX obtenido experimentalmente para la fase β - C_2S (tabla 3, fig.1) fué comparado con el reportado en la tarjeta ASTM 33-302, donde las reflexiones hkl más intensas son a 2.783, 2.790 y 2.745 Å. Igualmente su espectro de IR (fig.1) presenta las principales bandas de absorción a 845, 565, 520 y 500 cm^{-1} , las cuales son reportadas por S.N. Ghosh (62, 64). Asimismo para la fase C_3A se obtuvo su patrón de DRX (tabla 4, fig.2) cuyas reflexiones hkl coinciden con las reportadas en la tarjeta ASTM 8-5, siendo las más intensas las que se presentan a 2.70, 1.91 y 1.56 Å; igualmente su espectro de IR (fig.2) muestra las bandas de absorción características a 894, 865, 820, 790, 741, 708 y 520 cm^{-1} , que coinciden con las reportadas por S.N. Ghosh (62, 64).

4.1.2 Hidratación de las fases β -C₂S y C₃A.

A) Estudios por DRX.

Mediante esta técnica es posible seguir el curso de la hidratación de ambas fases, ya sea, por la detección de las reflexiones hkl de los productos de hidratación formados o por la disminución en las intensidades de las reflexiones hkl de las fases anhidras. Así por ejemplo, en el caso del β -C₂S conforme es mayor el tiempo de hidratación, su patrón de DRX presenta disminución en las intensidades de las reflexiones hkl correspondientes a la fase anhidra y también se detectan las principales reflexiones hkl del Ca(OH)₂ como resultado de la hidratación de esta fase.

Por otra parte, el C₃A al reaccionar con el agua da lugar a la formación de productos hidratados cuyas reflexiones hkl características son claramente detectables, aumentando su intensidad con el tiempo y disminuyendo a su vez las correspondientes a la fase anhidra.

En la tabla 5 y la figura 4 se presentan los patrones de DRX de una pasta de β -C₂S sin aditivo y con una relación agua-fase de 0.7, con los respectivos valores de sus intensidades relativas.

A 0 minutos, las reflexiones hkl a 2.76, 2.73, 2.71 y 2.18 Å tienen una intensidad relativa similar a las que presentan en el patrón de DRX de la fase anhidra. Además se detectan nuevas reflexiones hkl a 4.28, 3.79, 3.00 y 1.90 Å principalmente.

A 33 días se observa que no hay una variación apreciable en las intensidades relativas de las reflexiones hkl a 4.28, 3.79,

3.00 y 1.90 Å. Notándose en cambio, que disminuye la intensidad relativa de las reflexiones hkl a 2.76, 2.73, 2.71 y 2.59 Å. Se detectan también nuevas reflexiones hkl a 4.89, 2.62 y 2.18 Å, donde la primera tiene una intensidad relativa de 19%.

A 90 días, aumenta ligeramente la intensidad relativa de la reflexión hkl a 4.89 Å; donde se observa un pequeño aumento en las intensidades de las reflexiones hkl a 4.28, 3.79, 3.00 y 1.90 Å; desapareciendo las reflexiones hkl a 2.76, 2.52, 2.39, 2.27, 2.18 y 1.97 Å.

Los patrones de DRX de una pasta de β -C₂S con 0.25% de lig-nosulfonato de calcio y con una relación agua-fase igual a 0.7, así como las intensidades relativas de sus respectivas reflexiones hkl se exponen en la tabla 6 y la figura 5.

A 0 minutos el patrón de DRX es muy similar al que muestra a este mismo tiempo la pasta sin aditivo, con excepción de las reflexiones hkl a 2.73 y 2.71 Å.

El patrón de DRX a 33 días es muy semejante al obtenido a 0 minutos, si se comparan las intensidades relativas de sus respectivas reflexiones hkl.

A 90 días se detecta una nueva reflexión hkl a 4.89 Å con una intensidad relativa de 10%; sin notarse un cambio significativo de las reflexiones hkl a 2.76, 2.73, 2.71 y 2.18 Å.

En la tabla 7 se presentan los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl de pastas de C₂A sin aditivo y con una relación agua-fase igual a 0.7, para tiempos de hidratación de 0 minutos, 1 y 7 días y en la figura 6 se muestran sus respectivos patrones de DRX.

A 0 minutos ya se detecta la aparición de nuevas reflexiones hkl, siendo las más intensas las que se presentan a 2.80, 2.29 y 2.03 Å; también se observa la disminución en la intensidad relativa de las reflexiones hkl a 4.05, 2.69, 1.90 y 1.55 Å pertenecientes a la fase anhidra.

A 1 día es bastante apreciable el aumento en las intensidades relativas de las reflexiones hkl a 5.10, 2.80, 2.29 y 2.03 Å principalmente; por otra parte disminuyen notablemente en intensidad las reflexiones hkl de la fase anhidra a 4.05, 2.69, 1.90 y 1.55 Å, llegando a desaparecer algunas otras.

A 7 días, las intensidades relativas de las reflexiones hkl que presenta el patrón de DRX son muy similares a las obtenidas a 1 día de hidratación.

Los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl que presenta el patrón de DRX de una pasta de C₇A con 0.25% de lignosulfonato de calcio y relación agua-fase igual a 0.7 se presentan en la tabla 8 y figura 7.

A 0 minutos no es muy significativa la disminución en la intensidad de las reflexiones hkl pertenecientes al C₇A; a su vez las nuevas reflexiones hkl que se detectan son menos intensas que las obtenidas en una pasta de C₇A sin aditivo y al mismo tiempo de hidratación.

A 1 día las reflexiones a 5.10, 2.80, 2.29 y 2.03 Å aumentan en gran medida su intensidad relativa; en cambio la mayoría de las reflexiones hkl que corresponden a la fase anhidra no disminuyen notablemente.

A 7 días hay un ligero aumento en la intensidad relativa de

las reflexiones hkl a 5.10, 2.80, 2.29 y 2.03 Å, disminuyendo en gran medida la intensidad relativa de la reflexión hkl a 2.69 Å de más de 100 a 68%.

B) Estudios por espectroscopia de IR.

La aplicación de la espectroscopia de IR en el estudio de la hidratación de las fases puras β -C₂S y C₃A permite una identificación más precisa de sus productos de hidratación, dado que no existe superposición de bandas a determinadas longitudes de onda (ya sea de compuestos anhidros o hidratados), tal y como ocurre en el cemento, cuyo espectro presenta en ciertas longitudes de onda superposición de algunas bandas, lo que hace un poco más difícil su análisis, ya sea cualitativo o cuantitativo.

En la figura B se muestran los espectros de IR a 0 min., 33 y 90 días de una pasta de β -C₂S sin aditivo y con una relación agua-fase igual a 0.7.

A 0 minutos se observan en el espectro dos bandas intensas a 850 y 520 cm⁻¹ y otras de muy baja intensidad a 950, 920, 565, 500 y 440 cm⁻¹.

A 33 días se nota la aparición de dos bandas anchas en la región de 1600-1400 cm⁻¹, además se define una banda a 960 cm⁻¹ disminuyendo en intensidad las que se presentan a 855 y 520 cm⁻¹ y desapareciendo la localizada a 440 cm⁻¹.

A 90 días aumenta en intensidad la banda ancha que se encuentra en la región de 3400 cm⁻¹, así como las que se sitúan a 1640 y 1400 cm⁻¹, definiéndose mejor la banda a 960 cm⁻¹ y disminuyendo en intensidad la localizada a 520 cm⁻¹.

En la figura 9 se exponen los espectros de IR obtenidos de una pasta de β -C₂S con 0.25% de lignosulfonato de calcio y una relación agua-fase igual a 0.7, a los mismos tiempos de hidratación que la pasta testigo.

El espectro obtenido a 0 minutos es bastante similar al que presenta la pasta testigo a este mismo tiempo.

Lo más notable en el espectro obtenido a 33 días es la aparición de una banda más o menos intensa a 1440 cm⁻¹.

A 90 días se aprecia un considerable aumento en las bandas ubicadas en las regiones de 3400 y 1400 cm⁻¹, así como la aparición de un pequeño borde a 1670 cm⁻¹ y una nueva banda a 960⁻¹, sin notarse un cambio significativo en las bandas a 850 y 520 cm⁻¹.

En la figura 10 se muestran los espectros de IR a 0 y 30 minutos, 1 y 3 días de una pasta de C₃A sin aditivo y una relación agua-fase igual a 0.7.

A 0 minutos se detectan pequeñas bandas a 905, 865, 800, 740 y 700 cm⁻¹ así como una banda intensa a 530 cm⁻¹, las cuales coinciden con las de fase C₃A anhidra. También se detecta una banda aguda a 3670 cm⁻¹.

A 30 minutos disminuyen en intensidad las bandas que se encuentran en la región de 900 a 700 cm⁻¹; aumentando al mismo tiempo, en forma considerable, la intensidad de las bandas a 530 y 3670 cm⁻¹.

A 1 y 3 días los espectros obtenidos presentan una gran similitud en la intensidad de sus bandas, siendo demasiado baja la que muestran las bandas que se localizan en la región de 900

a 700 cm^{-1} , y aumentando ligeramente la intensidad de las bandas a 530 y 3670 cm^{-1} .

En la figura 11 se ilustran los espectros de IR a 0 y 30 minutos, 1 y 3 días de una pasta de C₃A con 0.25% de lignosulfonato de calcio y una relación agua-fase igual a 0.7, donde los cambios más importantes son:

A 0 minutos las bandas a 905 , 865 , 825 , 790 , 745 y 530 cm^{-1} son muy semejantes en intensidad y forma a las que muestra el espectro de la fase anhidra (fig.2), a excepción de una banda aguda que aparece a 3670 cm^{-1} .

A 30 minutos disminuye la intensidad de las bandas que se localizan en la región de $900-700\text{ cm}^{-1}$, sin variar significativamente la de las bandas situadas a 3670 y 530 cm^{-1} .

A 1 día lo más relevante en el espectro es el aumento en la intensidad de las bandas localizadas a 3670 y 530 cm^{-1} , observándose también una ligera disminución en las bandas que se encuentran en la región de $900-700\text{ cm}^{-1}$.

A 3 días sigue aumentando, aunque en forma leve, la intensidad de las bandas a 3670 y 530 cm^{-1} , disminuyendo en la misma forma las bandas que se encuentran en la región de $900-700\text{ cm}^{-1}$.

C) Curvas de temperatura de Hidratación.

En la figura 12 se muestra la gráfica comparativa de temperaturas de reacción contra tiempo, de pastas de C₃A sin aditivo y con lignosulfonato de calcio en concentraciones de 0.25 y 0.5%, con una relación agua-fase igual a 0.7.

En la gráfica se observa que para la pasta sin aditivo se

obtiene un máximo de temperatura (82.1°C) aproximadamente a los 3 minutos de haberse puesto el C₃A en contacto con el agua. En cambio en la pasta con 0.25% de lignosulfonato esta temperatura máxima (82.0°C) se obtiene alrededor de los 6 minutos, y para 0.5% del mismo aditivo este máximo alcanza una temperatura de 78°C a un mayor tiempo (alrededor de 9 minutos). Posteriormente en las tres curvas de temperatura se nota un rápido descenso en la misma, permaneciendo casi invariable después de los 90 minutos de hidratación.

4.1.3 Hidratación del clinker.

A) Estudios por DRX.

Al igual que en las pastas de cemento, los patrones de DRX de las pastas de clinker, proporcionan información acerca del avance en el proceso de hidratación. Observándose la desaparición de las reflexiones hkl de las fases silicato, así como la aparición de las reflexiones hkl de los productos de hidratación principalmente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En la tabla 9 se reportan las reflexiones hkl del clinker seco, que corresponden principalmente a las fases silicato, y en la figura 9 se muestra su patrón de DRX.

En la tabla 10 se reportan los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl que presenta una pasta de clinker sin aditivo, y con relación agua-clinker igual a 0.7, a los tiempos de 0 minutos, 6 horas, 1 y 7 días, y sus respectivos patrones de DRX se presentan en la figura 14.

A 0 minutos es notoria la ausencia de la reflexión hkl correspondiente al Ca(OH)_2 , así como un desplazamiento en las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato con respecto a las que presenta el clinker seco.

A 6 horas es alta la intensidad relativa (48%) de la reflexión hkl a 4.9 Å respectiva al Ca(OH)_2 , y aparecen algunas otras reflexiones hkl del mismo. Así también se observa una ligera disminución en las intensidades relativas concernientes a las fases silicato.

A 1 día, hay un considerable aumento en la intensidad relativa (69.5%) de la reflexión hkl a 4.9 Å del Ca(OH)_2 , y es significativo el aumento en las intensidades de sus demás reflexiones hkl. Por otra parte, algunas de las reflexiones hkl de las fases silicato desaparecen por completo, permaneciendo únicamente las más importantes.

A 7 días, se aprecia que es importante el aumento en las intensidades de todas las reflexiones hkl pertenecientes al Ca(OH)_2 , siendo la de 4.9 Å mayor de 100%. En cambio, hay una desaparición casi total de las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato.

En la tabla II se reportan los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl que se obtienen de pastas de clinker con 1% de estearato de aluminio, y relación agua-clinker igual a 0.7, ilustrándose los patrones de DRX en la figura 15.

A 0 minutos, se detecta con una considerable intensidad relativa (34%) la reflexión hkl a 4.9 Å, así como otras de

menor intensidad (2.62 y 2.18 Å). Así también, las intensidades de las fases silicato son menores que las obtenidas en la pasta testigo a este mismo tiempo.

A 6 horas, el aumento en las intensidades relativas de las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 es bastante apreciable, alcanzando la de 4.9 Å una intensidad relativa de 72%. A este tiempo algunas de las reflexiones hkl de las fases silicato desaparecen por completo.

A 1 día, no hay un cambio importante en las intensidades de las reflexiones hkl tanto del Ca(OH)_2 como de las fases silicato.

El patrón de DRX obtenido a 7 días presenta casi en su totalidad las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 con altas intensidades relativas, siendo la de 4.9 Å mayor del 100%.

En la tabla 12 se presentan los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl que se obtienen de pastas de clinker con 0.25% de lignosulfonato de calcio, y con relación agua-clinker de 0.7, exponiéndose sus respectivos patrones de DRX en la figura 16.

A 0 minutos se detectan las reflexiones hkl a 4.89, 2.62 y 2.18 Å del Ca(OH)_2 , donde la primera tiene una intensidad relativa de 27.5%. Así también, las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato presentan una disminución en sus intensidades relativas con respecto a las observadas en el patrón de DRX de la pasta testigo.

A 6 horas, no hay un cambio considerable en las intensidades relativas de las reflexiones hkl tanto de las fases silica-

to como del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A 1 día, la reflexión hkl a 4.9 \AA del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alcanza una intensidad de 58%, detectándose algunas otras referentes al mismo con intensidades más o menos altas. Varias reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato desaparecen completamente, y las restantes presentan bajas intensidades relativas.

A 7 días, se aprecian la mayoría de las reflexiones hkl pertenecientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con intensidades relativas bastante altas, mientras que desaparecen casi en su totalidad las correspondientes a las fases silicato, detectándose únicamente la de 2.76 \AA , con una intensidad relativa muy baja.

B) Estudios por IR.

El espectro de IR del clinker es muy similar al que presenta un cemento Portland, es decir, es el resultado de la combinación de los espectros de las 4 fases principales que lo componen, pero con la diferencia de que no presenta las bandas características del yeso, como puede observarse en las figuras 13 y 17. De igual manera, como resultado de su reacción con el agua, los productos de reacción que se forman presentan sus principales bandas características a longitudes de onda semejantes a las que muestra una pasta de cemento.

Los espectros de IR de una pasta de clinker sin aditivo y con una relación agua-clinker de 0.7 se presentan en la figura 18.

A 0 minutos el espectro de IR muestra una pequeña banda afinada a 3660 cm^{-1} que es atribuida a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$; aparece una banda intensa y ancha entre $1490\text{--}1430 \text{ cm}^{-1}$

debida a la presencia de tobermorita y al agua estructural de los diversos productos de hidratación. No se nota un cambio apreciable en la forma e intensidad de las bandas atribuidas a los silicatos a 925, 875 y 520 cm^{-1} .

También se nota una ligera disminución en la región de 720 cm^{-1} como resultado de la hidratación de las fases aluminato.

A 6 horas, aumenta ligeramente la banda correspondiente a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$; la banda en la región de 1400 cm^{-1} se ensancha y hay desplazamiento en la banda de los silicatos de 925 a 980 cm^{-1} , disminuyendo de intensidad la que se presenta a 520 cm^{-1} .

A 24 horas, los cambios más notables son los que presentan tanto la banda a 980 cm^{-1} la cual aparece más estrecha, como la de 520 cm^{-1} que desaparece casi por completo. A su vez, la localizada a 875 cm^{-1} no cambia su forma ni se desplaza apreciablemente.

A 28 días, las bandas a 3650, 1460 y 980 cm^{-1} presentan un aumento considerable en su intensidad.

En la figura 19 se presentan los espectros de IR de una pasta de clinker con 1% de estearato de aluminio y una relación agua-clinker de 0.7.

A 0 minutos se nota a 3660 cm^{-1} una muy pequeña banda que corresponde a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$; a 2940 y 2860 cm^{-1} se detectan ligeramente las bandas del aditivo; asimismo en la región de 1600-1400 cm^{-1} se observa una banda ancha que pertenece a la tobermorita y al agua estructural de los productos de hidratación iniciales. Se aprecia en la región de 1000 a

870 cm^{-1} una banda ancha intensa que pertenece a las fases silicato, siendo en cambio pequeña la de 525 cm^{-1} .

A 12 horas, la banda correspondiente a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 3650 cm^{-1} aumenta de intensidad al igual que la de 1420 cm^{-1} que pertenece a la tobermorita; se define mejor la forma de la banda que se encuentra en la región de 900 cm^{-1} y desaparece la de 520 cm^{-1} , correspondiendo ambas a las fases silicato. Sin observarse un cambio apreciable en las bandas localizadas aproximadamente a 2940 y 2860 cm^{-1} .

A 24 horas, se observa que las bandas que corresponden tanto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como a la tobermorita aumentan de intensidad. Por otra parte las bandas que pertenecen al aditivo aumentan ligeramente en intensidad y se nota que se afina la referida a las fases silicato a 970 cm^{-1} , siendo detectable una pequeña banda a 870 cm^{-1} atribuida al $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

A 90 días, las bandas pertenecientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al aditivo y a la tobermorita aumentan ligeramente en intensidad, disminuyendo en cambio la de 970 cm^{-1} que corresponde a las fases silicato.

Los espectros de IR de una pasta de clinker con 0.25% de lignosulfonato de calcio y una relación agua-clinker de 0.7 se ilustran en la figura 20, donde las observaciones más importantes son:

A 0 minutos, se detecta una pequeña banda a 3650 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e igualmente en la región de 1400 cm^{-1} aparece una banda pequeña y ancha atribuida a la tobermorita. Por otra parte, la banda de las fases

silicato localizada en la región de $1000-870\text{ cm}^{-1}$ es ancha y muy intensa, en cambio la que se presenta a 520 cm^{-1} tiene una intensidad muy pequeña.

A 6 horas, el cambio más importante que se aprecia en los espectros de IR es un leve aumento en la intensidad de las bandas atribuidas a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 3650 cm^{-1} y de la tobermorita en la región entre $1500-1400\text{ cm}^{-1}$. En tanto las bandas que se presentan alrededor de 920 y 520 cm^{-1} no varían significativamente en intensidad.

A 24 horas, es notorio el aumento en la intensidad de las bandas a 3660 y 1420 cm^{-1} . Así mismo, la forma de la banda a 980 cm^{-1} que pertenece a las fases silicato se afina; desapareciendo la que se detecta a 520 cm^{-1} . A este mismo tiempo se empieza a definir una pequeña banda a 870 cm^{-1} .

A 28 días, el cambio más significativo es el que presentan las bandas a 1420 y 970 cm^{-1} siendo más anchas e intensas que las observadas a 24 horas a esas mismas longitudes de onda. También aumenta ligeramente la banda a 3650 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones O-H del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

C) Curvas de temperatura de hidratación.

Debido a que en el clinker no se encuentra presente yeso que regule la velocidad de hidratación de las fases aluminato (C_3A y C_4AF), al ponerse en contacto con el agua ocurre un fraguado relámpago ocasionado por una rápida hidratación inicial, que provoca un considerable aumento en la temperatura de reacción.

En la figura 21 se muestran las gráficas obtenidas de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) contra tiempo de pastas de clinker sin aditivo, con 1% de estearato de aluminio y con 0.25% de lignosulfonato de calcio, empleando una relación agua-clinker igual a 0.7.

Al observar las tres gráficas anteriores se nota al inicio de la curva un primer máximo de temperatura que se obtiene durante los primeros 10 minutos de hidratación, seguido por largos periodos de inducción y continuando con un nuevo incremento en la temperatura (2o. máximo).

En la tabla 13 se presentan los tiempos en los cuales se obtuvieron las temperaturas máximas y mínimas en las tres zonas principales.

D) CaO libre.

La cantidad de CaO libre que se determina en una pasta de clinker, depende del efecto que pueda ejercer en la velocidad de hidratación algún aditivo presente en la pasta de clinker, ya sea acelerándola o retardándola.

En la tabla 14 se presentan los valores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ expresados en por ciento de CaO, obtenidos de pastas de clinker sin aditivo, con 1% de estearato de aluminio y con 0.25% de lignosulfonato de calcio.

Con excepción de algunos valores obtenidos a determinados tiempos, se observa una tendencia general en las tres pastas de ir incrementándose la cantidad de CaO libre conforme es mayor el tiempo de hidratación.

A 0 minutos se nota que la cantidad de CaO libre es mucho mayor en las pastas con aditivo que la determinada en la pasta

testigo.

Posteriormente a 6 y 12 horas se aprecia que el CaO libre determinado en la pasta con lignosulfonato de calcio, es mucho menor que los correspondientes valores de la pasta testigo y con 1% de estearato de aluminio, obteniéndose en esta última pasta los valores más altos de CaO libre.

A 24 horas, el por ciento de CaO libre continúa siendo mayor en la pasta con estearato de aluminio, en tanto que en las pastas sin aditivo y con lignosulfonato de calcio, los valores obtenidos son muy similares.

A partir de 72 horas son mayores en alrededor de un 2% los valores de CaO libre determinados en la pasta testigo, en comparación con los correspondientes valores (a los mismos tiempos) de las pastas con aditivo.

4.1.4 Hidratación del cemento.

A) Estudios por DRX.

Los métodos de DRX se han empleado en las investigaciones del cemento con dos objetos esencialmente diferentes. Los espacios entre los planos y las intensidades de las líneas de los diagramas de difracción, se han usado como medios de identificación de las fases cristalinas en las fusiones experimentales, como en los clinker comerciales. En relación con los métodos microscópicos estos diagramas proporcionan los mejores medios que se pueden utilizar para tales identificaciones el análisis de estos diagramas, por diferentes métodos, se ha empleado también hasta cierto límite en el estudio de la estructura de los

cristales de algunas fases.

El método de DRX tiene limitaciones de definición muy explicable. Así, un diagrama de difracción depende de la disposición de los átomos de una sustancia en sus planos de cristalización. En una mezcla de dos componentes ocurre a menudo que algunas líneas de un diagrama coinciden con las de otro. De aquí, que cuanto mayor sea el número de componentes, mayor será la probabilidad de que haya coincidencia de líneas. Sin embargo, tales coincidencias producen diferencias de intensidad en las líneas resultantes, de modo que la identidad del diagrama puede resultar totalmente ininteligible.

Las limitaciones debidas a la concentración de un material tienen más importancia. Al disminuir la cantidad de una fase cristalina, disminuye la intensidad general del diagrama de ese compuesto. Primero desaparecen las líneas menos intensas del diagrama y después las más marcadas, hasta alcanzar cierta cantidad máxima del compuesto, en que las líneas más intensas no pueden ya seguirse viendo. Bajo las condiciones más favorables se pueden identificar raramente cantidad de material menores de un 2 o 3% del total. Para determinar cantidades tan pequeñas de material, los cristales tendrían que estar bien desarrollados, tener una simetría muy regular y una estructura simple, y que preponderarán las líneas que no coinciden con las de los diagramas de los demás materiales también presentes. Estas condiciones se cumplen muy pocas veces, de modo que generalmente se necesitan mayores cantidades que las antes mencionadas para reconocer una fase. La presencia de una solución sólida se revela

generalmente por una ligera desviación en la posición de las líneas, proporcional a la concentración del soluto.

Las intensidades relativas de las líneas, tanto como sus posiciones tienen un significado importante en la identificación de los compuestos. Si una línea de un diagrama de difracción tiene doble intensidad que otra del mismo diagrama, con esta relación se deduce si el compuesto está presente en estado puro o es una mezcla. En la mezcla de dos componentes, el diagrama de uno se superpone al del otro. La intensidad general de cada uno disminuye a causa de la dilución por el otro, pero las intensidades relativas de las líneas de ambos permanecen invariables.

Por tanto, el análisis de una muestra de un material desconocido, depende de que se reconozcan, por su posición e intensidades relativas las líneas del diagrama de difracción de un material puro con el de la muestra desconocida. De aquí, de que antes de que se deba comenzar ningún análisis, hayan de conocerse los diagramas de difracción de los compuestos puros que puedan estar presentes en la mezcla.(1)

El patrón de DRX de un cemento Portland es el resultado de las difracciones características de cada una de las fases principales que lo componen, siendo las más intensas las correspondientes a las fases silicato, debido a que se encuentran en mayor proporción.

En las tablas 15, 16, 17 y 18 se muestran los valores característicos de los patrones de DRX de cada fase del cemento, reportados en las tarjetas ASTM 8-5, 30-227, 11-593 y 33-302.

En la tabla 22 y la figura 17 se presentan los valores característicos de las reflexiones hkl, así como sus correspondientes intensidades relativas que muestra el patrón de DRX del cemento Portland empleado. De acuerdo a lo anterior, se puede observar que la región principal se encuentra entre 2θ y 50° 2θ

En la tabla 23 y la figura 22 se presentan los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl de patrones de DRX, obtenidos de una pasta sin aditivo y relación agua-cemento igual a 0.4, a 0 minutos, 12 horas, 3 y 28 días en los cuales se puede notar lo siguiente:

A 0 minutos, la desaparición de la reflexión hkl a 9.0 Å correspondiente al yeso; disminución de las intensidades relativas de las reflexiones hkl atribuidas a las fases silicato a 3.02, 2.95, 2.76, 2.73 y 2.59 Å; la ausencia de las reflexiones hkl a 2.70, 1.91 y 1.56 Å correspondientes al C₃A; y se detecta principalmente la aparición de las reflexiones hkl a 4.90, 2.62 y 1.92 Å correspondientes al Ca(OH)₂.

A 12 horas se observa una notable disminución en la intensidades relativas de las reflexiones hkl de las fases silicato y por otra parte un aumento en la intensidad relativa de la reflexiones hkl debidas al Ca(OH)₂, teniendo la correspondiente a 4.9 Å un valor de 45% de intensidad relativa.

A 3 días, lo más notable es la desaparición de algunas reflexiones hkl a 2.95, 2.54, 2.31 y 1.92 Å referentes a las fases silicato y un apreciable aumento en las intensidades correspondientes a las reflexiones hkl del Ca(OH)₂.

A 28 días, las reflexiones hkl más apreciables en el patrón de DRX son las referidas al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que desaparecen casi por completo las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato.

En la tabla 24 y la figura 23 se presentan los valores de las principales reflexiones hkl que muestran los patrones de DRX de una pasta de cemento con 1% de estearato de aluminio a tiempos de 0 minutos, 12 horas, 3 y 28 días.

A 0 minutos se detecta la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por su reflexión hkl característica a 4.9 Å y con una intensidad relativa de 20%; una pequeña disminución en la intensidad de las reflexiones hkl de las fases silicato, con respecto a la intensidad de las obtenidas de un cemento sin hidratar.

A 12 horas la reflexión hkl del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 4.9 Å aumenta hasta una intensidad relativa de 45% y se detectan además las reflexiones hkl a 3.11, 2.62, y 1.92 Å. Por otra parte, algunas reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato desaparecen.

A 3 días ya se aprecia un notable aumento en las intensidades relativas de las reflexiones hkl características del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, teniendo la correspondiente a 4.9 Å una intensidad relativa de 43%. En cuanto a las correspondientes a las fases silicato, sus intensidades relativas disminuyen de una manera bastante apreciable.

A 28 días las reflexiones hkl más importantes son las pertenecientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que las reflexiones hkl de las fases silicato desaparecen casi por completo.

En la tabla 25 y la figura 24 se presentan, respectivamente, los valores de las reflexiones hkl y los patrones de DRX, de una pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio a los siguientes tiempos: 0 minutos, 12 horas, 3 y 28 días.

A 0 minutos se detectan las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 a 4.90, 2.62 y 1.92 Å, teniendo la correspondiente a 4.9 Å una intensidad relativa de 22%. Con respecto a las fases silicato, se nota una pequeña disminución en sus intensidades, comparadas con las obtenidas de un cemento sin hidratar.

A 12 horas es bastante considerable el aumento en la intensidad relativa de las reflexiones hkl características del Ca(OH)_2 , siendo la más intensa la que se presenta a 4.9 Å. En cuanto a las intensidades de las reflexiones hkl concernientes a las fases silicato, se aprecia una importante disminución en sus intensidades relativas, llegando incluso a desaparecer algunas de ellas.

A 3 días las intensidades relativas de las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 aumentan considerablemente y algunas reflexiones hkl de las fases silicato ya no se detectan.

A 28 días la reflexión hkl del Ca(OH)_2 a 4.9 Å aumenta hasta un 41%, habiendo un aumento proporcional en las intensidades de sus demás reflexiones hkl, notándose también que la mayoría de las reflexiones hkl referentes a las fases silicato han desaparecido.

En la tabla 26 y la figura 25 se presentan las principales reflexiones hkl de los patrones de DRX de una pasta de cemento sin aditivo y relación agua-cemento igual a 0.3, a los tiempos

de 0 y 60 minutos, 12 horas y 90 días.

A 0 minutos se observa la aparición de la reflexión hkl característica del Ca(OH)_2 a 4.9 \AA con una intensidad relativa de 19%. Así mismo se nota una pequeña disminución de las reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato, comparándolos con las intensidades relativas que presenta el patrón de DRX del cemento sin hidratar.

A 60 minutos aumenta la intensidad relativa de la reflexión hkl a 4.9 \AA del Ca(OH)_2 y se detecta la reflexión hkl a 2.62 \AA , teniendo ambas una intensidad relativa de 26%. Por otra parte, se observa que disminuyen apreciablemente las intensidades relativas de las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato.

A 12 horas es notable el aumento en la intensidad relativa de la reflexión hkl del Ca(OH)_2 a 4.9 \AA (41%) y la aparición de algunas otras reflexiones hkl pertenecientes al mismo. A este mismo tiempo, algunas reflexiones hkl de las fases silicato desaparecen por completo y las restantes disminuyen en forma considerable.

A 90 días es notable la presencia de Ca(OH)_2 dado que el patrón de DRX obtenido a este tiempo presenta sus principales reflexiones hkl características con intensidades relativas altas, siendo la más importante la de 4.9 \AA con 56% de intensidad relativa.

En la tabla 27 y la figura 26 se reportan las reflexiones hkl de los patrones de DRX de una pasta de cemento con 0.25% de lignosulfonato de calcio y relación agua-cemento de 0.3.

A 0 minutos las reflexiones hkl características del Ca(OH)_2 aún no se detectan, mientras que las correspondientes a las fases silicato no muestran un cambio apreciable en sus intensidades relativas.

A 60 minutos se detecta la reflexión hkl a 4.9 \AA del Ca(OH)_2 con una intensidad relativa muy pequeña (18%), en tanto que las correspondientes a las fases silicato casi no varían sus intensidades relativas con respecto a las obtenidas a 0 minutos.

A 12 horas aumenta de una manera bastante considerable la intensidad relativa de la reflexión hkl a 4.9 \AA del Ca(OH)_2 (hasta 46%) y aparecen algunas otras reflexiones pertenecientes al mismo. En cuanto a las reflexiones hkl que presentan las fases silicato, se ven disminuidas considerablemente y algunas otras desaparecen por completo.

A 90 días sólo se detectan unas cuantas reflexiones hkl de las fases silicato, siendo éstas de intensidades relativas muy bajas; en cambio las pertenecientes al Ca(OH)_2 han aumentado considerablemente, teniendo la reflexión hkl a 4.9 \AA una intensidad relativa de 57.5%.

En la tabla 28 y la figura 27 se muestran los valores de las reflexiones hkl obtenidas de los patrones de DRX de una pasta de cemento con 0.5% de lignosulfonato de calcio a 0 y 60 minutos, 12 horas y 90 días.

A 0 minutos no hay detección de Ca(OH)_2 y las reflexiones hkl que presentan las fases silicato son de una intensidad comparable a las obtenidas del cemento sin hidratar.

A 60 minutos, el patrón de DRX obtenido y los valores de las reflexiones hkl de las fases silicato son similares a las obtenidas a 0 minutos, e igualmente no hay detección de Ca(OH)_2 .

A 12 horas la reflexión hkl del Ca(OH)_2 a 4.9 \AA se detecta con una intensidad relativa de 23.5%, sin notarse un cambio apreciable en la intensidad relativa de las reflexiones hkl características de las fases silicato.

A 90 días las reflexiones hkl características del Ca(OH)_2 presentan altas intensidades relativas, teniendo la reflexión hkl a 4.9 \AA una intensidad relativa de 52.5%. Por otra parte, la mayoría de las reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato han desaparecido.

B) Estudios por espectroscopía de IR

Una de las técnicas mediante la cual se puede identificar compuestos cristalinos o amorfos, es por medio de la espectroscopía de infrarrojo, con la cual se puede seguir el proceso de hidratación del cemento; identificando las distintas fases anhidras, los diferentes productos de hidratación y la posible presencia de aditivos.

Esta técnica se utiliza principalmente debido a que las bandas de infrarrojo de los componentes anhidros e hidratados del cemento aparecen anchas e intensas.

Los modos de vibración fundamentales (Al-O, Si-O, Fe-O, Ca-O, S-O y O-H) que dan lugar a las bandas de infrarrojo de estos compuestos, son del tipo "stretching", "bending", "torsion", "lattice".

Estas vibraciones pueden ser simples o acopladas, y algunos parámetros tales como la estructura, fuerza de enlace, punto de simetría cristalina, etc. juegan un papel importante en el número posición y estructura de las bandas de infrarrojo. (62)

Las fases del cemento tienen espectros distintos, siendo el espectro del cemento Portland el resultante de la combinación de los correspondientes de las fases, predominando las bandas de las fases silicato, las cuales constituyen cerca del 80% del cemento. (63)

De acuerdo a los resultados publicados en varios trabajos (62, 63, 64, 65, 66, 67, 68) las bandas principales de los compuestos anhidros del cemento y de sus productos de hidratación se resumen en la tabla 29.

El espectro de IR del estearato de aluminio que fue empleado, presentó los siguientes bandas características: a 2930, 2860, 1475 y 725 cm^{-1} correspondientes al grupo metileno y a 1595 cm^{-1} la correspondiente al grupo carbonilo.

Por otra parte, el espectro de IR del lignosulfonato de calcio, debido a la complejidad de su molécula, presenta una gran cantidad de bandas, y como en las pastas de cemento se empleó en concentraciones muy pequeñas, su detección es difícil.

En la figura 17 se muestra el espectro de IR del cemento sin hidratar, el cual presenta las siguientes bandas características:

- de las fases silicato a : 1426 cm^{-1} (que también puede ser atribuida algunas veces al CaCO_3), 920, 870, 522 (banda común de todas las fases) y 440 cm^{-1} .
- de las fases aluminato a: 600, 522 y 419 cm^{-1} .

- del yeso a: 3548, 3405, 1628, 1152, 1114, 1098, 662 y 600 cm^{-1}

En la figura 28 se muestran los espectros de IR de una pasta de cemento sin aditivo, con relación agua-cemento igual a 0.4, y en la cual se observa lo siguiente:

A 0 minutos se observa la aparición de una banda a 3646 cm^{-1} debida a la vibración O-H del Ca(OH)_2 ; las bandas a 1681 y 1670 cm^{-1} se deben a la formación de etringita; hay desplazamiento de las bandas de 1426 a 1436 cm^{-1} , de 920 a 986 cm^{-1} y de 870 a 877 cm^{-1} debido a la formación de gel de tobermorita. Se observa una disminución en la banda de 1147 cm^{-1} como resultado del consumo de yeso.

Para 1, 28 y 90 días se observa un aumento gradual de la banda correspondiente al Ca(OH)_2 , así como un ensanchamiento de la banda a 1436 cm^{-1} y observándose que se define mejor la banda de 986 cm^{-1} , ambas correspondientes a la gel de tobermorita. Las bandas pertenecientes al yeso desaparecen totalmente y se observa una pequeña banda de la etringita a 1645 cm^{-1} .

En la figura 29, se presentan los espectros de IR de una pasta de cemento con 1% de estearato de aluminio, en donde los cambios más importantes en las bandas son:

A 0 minutos se detecta la presencia del Ca(OH)_2 con una pequeña banda aguda debida a la vibración O-H a 3645 cm^{-1} , y del aditivo se notan dos pequeñas bandas a 2914 y 2850 cm^{-1} ; además se observa una rápida disminución de la banda del yeso a 1124 cm^{-1} y desaparición de sus bandas a 600 y 661 cm^{-1} . Se desplazan las bandas principales de los silicatos, tanto la de 1434 cm^{-1} como las de 988 y 876 cm^{-1} con respecto a las bandas del cemento sin hidratar.

A 24 horas se observa un aumento en la banda correspondiente al Ca(OH)_2 , no hay cambio en la banda de los aditivo ni tampoco en la referente al yeso a 1124 cm^{-1} , pero en cambio se modifica la forma de la banda a 988 cm^{-1} perteneciente a la gel de tobermorita.

A 28 y 90 días se observa un considerable aumento en la banda del Ca(OH)_2 y una disminución en la intensidad de las bandas del aditivo. También hay desaparición de la banda principal del yeso y aumento en la intensidad de las bandas a 988 y 1434 cm^{-1} referidas a la gel de tobermorita, lo mismo que la banda a 1651 cm^{-1} que puede pertenecer tanto a la etringita como al monosulfoaluminato de calcio.

En la figura 30 se presentan los espectros obtenidos de una pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio, notándose lo siguiente:

A 0 minutos se detecta una muy pequeña banda debida a la vibración O-H del Ca(OH)_2 a 3645 cm^{-1} ; observándose con una gran intensidad las bandas del aditivo a 2914 , 2850 y 1557 cm^{-1} como consecuencia de la alta concentración en que se encuentra el aditivo en la pasta. La banda del yeso a 1118 cm^{-1} es intensa y se detecta aún la de 600 cm^{-1} . No se aprecia un desplazamiento, ni un cambio notable en la forma de las bandas de los silicatos a 925 y 522 cm^{-1} .

A 24 horas se nota un cambio apreciable en casi todas las bandas: un incremento en la banda del Ca(OH)_2 ; desaparición casi total de la banda del yeso a 1118 cm^{-1} ; ensanchamiento y desplazamiento de las bandas a 983 y 1433 cm^{-1} correspondientes a los silicatos y desaparición de la banda a 522 cm^{-1} .

Para 28 y 90 días continúa aumentando la intensidad de la banda del Ca(OH)_2 ; hay una pequeña disminución en las bandas del aditivo; la banda del yeso a 1118 cm^{-1} desaparece completamente; se ensanchan y aumentan en intensidad las bandas correspondientes a la gel de tobermorita.

Analizando los espectros de IR para cada concentración de lignosulfonato de calcio empleada, se observaron cambios más notables al utilizar 0.25 y 0.50% de aditivo, en tanto que los espectros de las pastas de cemento con 0.10% son muy similares a los espectros de las pastas sin aditivo; y a concentración de 0.35% los espectros obtenidos son similares a los de 0.25%.

En la figura 31 se muestran los espectros de la pasta de cemento sin aditivo y con una relación agua-cemento igual a 0.3. Al comparar esta figura con la número 28 se notan los mismos cambios pero con una pequeña diferencia a 0 minutos en la intensidad de la banda a 1150 cm^{-1} correspondiente al yeso, y sin que se presente un desplazamiento de la banda de los silicatos a 922 cm^{-1} .

Los espectros para 1, 28 y 90 días de la fig.31 son similares a los espectros obtenidos a los mismos tiempos en la pasta de cemento sin aditivo con relación agua-cemento igual a 0.4.

En la figura 32 se presentan los espectros obtenidos de la pasta de cemento con 0.25% de lignosulfonato de calcio, donde los cambios más notables se observan en el espectro correspondiente a 0 minutos, ya que en éste no se detecta la banda debida a la vibración O-H del Ca(OH)_2 a 3643 cm^{-1} . Se detectan claramente las bandas referentes al yeso a 1620, 1152, 1100, 660 y 600 cm^{-1} ; sin ocurrir desplazamiento alguno en las bandas de

los silicatos a 1423 y 920 cm^{-1} .

Para 1, 28 y 90 días ya se detecta la aparición de una banda intensa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; la desaparición de las bandas pertenecientes al yeso; el desplazamiento de las bandas correspondientes a los silicatos a 1481 y 973 cm^{-1} y se detecta una banda de etringita a 1647 cm^{-1} .

En la figura 33 se muestran los espectros de IR de la pasta de cemento con 0.5% de aditivo, detectándose cambios similares a los presentados en el espectro a 0 minutos de la figura 32, pero con la diferencia de que la intensidad de las bandas tanto del yeso como de los silicatos es mayor, y los espectros correspondientes a los tiempos de 1, 28 y 90 días son semejantes en ambas figuras.

C) Curvas de temperatura de hidratación.

Debido a que las reacciones de hidratación de las fases del cemento son exotérmicas, una manera de seguir este comportamiento es mediante la medición del calor liberado durante un determinado tiempo. Tal y como se muestra en las figuras 34 y 35, donde se grafica temperatura ($^{\circ}\text{C}$) vs tiempo (horas), y en las cuales se comparan las curvas de temperatura de las pastas de cemento sin aditivo (testigos) con las de pastas de cemento en presencia de cada uno de los aditivos empleados.

En la figura 34 se representan las temperaturas de hidratación de pastas de cemento sin aditivo y con estearato de aluminio en concentraciones de 1, 2, 4 y 6%, empleándose una relación agua-cemento igual a 0.4.

En la figura 35 se muestran las curvas de temperatura de pastas de cemento sin aditivo y con lignosulfonato de calcio en concentraciones de 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50%, empleándose una relación agua-cemento igual a 0.3 después de haberse realizado una serie de ensayos con el fin de obtener una pasta de cemento en la cual se observara mejor el efecto de este aditivo.

En general, en todas las curvas de temperatura se observan 3 zonas principales:

a) Un primer máximo que corresponde a un rápido aumento en la temperatura; b) Una disminución de la temperatura que da lugar a un mínimo y; c) un nuevo aumento de temperatura que corresponde al segundo máximo.

Los valores de temperatura y los tiempos a los cuales se alcanzan, se presentan en las tablas 30 y 31 para las pastas con estearato de aluminio y lignosulfonato de calcio respectivamente.

D) Determinación de CaO libre.

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o portlandita es una de las fases principales de un cemento hidratado. Diversos métodos han sido usados para estimarlo cuantitativamente. Algunos de estos métodos son: extracción con soluciones de glicol o alcohol-glicerol, por DRX cuantitativo y por análisis térmico. Todos estos métodos miden diferentes parámetros de este compuesto.

Mediante la extracción química se determinan todos los iones calcio, tanto los que están en solución como los que se encuentran formando el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristalino. (70)

La cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se determina con el objeto de medir

el avance de la hidratación del cemento, principalmente de las fases silicato.

En la tabla 32 se muestra para diferentes tiempos la cantidad de Ca(OH)_2 , expresado en % de CaO , liberado durante las reacciones de hidratación de pastas de cemento sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de aluminio, donde se empleó una relación agua-cemento igual a 0.4.

En la tabla 33 se reporta la cantidad de Ca(OH)_2 liberado a diferentes tiempos de hidratación, también expresado en % de CaO , para pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio y con una relación agua-cemento igual a 0.3.

E) Determinación de moléculas de agua de cristalización.

Dado que el agua de cristalización es la que se encuentra unida químicamente a las moléculas, tanto de las fases silicato como de las fases aluminato, para su eliminación es necesario aplicar una temperatura que sea lo suficientemente alta para romper estos enlaces. De acuerdo a H.F.W. Taylor (11) y S.M. Khalil (77), la temperatura que se requiere para eliminarla es alrededor de 1200°C .

Esta determinación también da una idea del avance del proceso de hidratación de una pasta de cemento.

En las tablas 34 y 35 se reportan expresadas en %, las cantidades obtenidas experimentalmente de moléculas de agua de cristalización en pastas de cemento sin aditivo y con distintas concentraciones de estearato de aluminio y lignosulfonato de calcio, empleándose relaciones agua-cemento de 0.4 y 0.3 res-

pectivamente.

F) Determinación del tiempo de fraguado.

Si bien el fraguado es una propiedad física que presenta el cemento al ponerse en contacto con el agua, es importante la medición del tiempo en el cual tiene lugar el fraguado inicial (principio del endurecimiento), ya que es una manera indirecta de conocer la velocidad con que se hidrata una pasta de cemento. También da una idea de cómo influyen algunos aditivos en su hidratación, ya sea acelerándola o retardándola.

En la figura 36 se presenta la gráfica comparativa de los tiempos de fraguado obtenidos para pastas de cemento sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de aluminio y con relación agua-cemento igual a 0.4, donde se grafica la penetración de la aguja de Vicat en mm vs tiempo.

En la figura 37 se muestra la gráfica comparativa de los tiempos de fraguado obtenidos para pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio, donde se empleó una relación agua-cemento de 0.3. En esta figura se grafica igualmente la penetración de la aguja de Vicat en mm vs tiempo.

G) Medición de las resistencias a la compresión.

La resistencia a la compresión es una propiedad física que presentan las pastas de cemento en estado endurecido, y depende principalmente de la relación agua-cemento, de la porosidad de la pasta y de la finura del cemento.

Esta prueba da una idea de qué tanto se ha hidratado una

pasta de cemento en base al grado de endurecimiento que presenta dicha pasta. Los valores de la resistencia a la compresión que se obtienen dependen también del tipo y la dosis de aditivo que se emplee.

En la figura 38 se muestra una gráfica comparativa de las resistencias a la compresión obtenidas a distintos tiempos, de pastas de cemento sin aditivo y con 1, 2, 4, y 6% de estearato de aluminio, donde se empleó una relación agua cemento de 0.4. Sus correspondientes valores, expresados en Kg/cm² se presenta en la tabla 36.

Los valores de resistencia a la compresión para pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio, donde se empleó una relación agua-cemento de 0.3, se muestran en la tabla 37 y se ilustran en la figura 39.

4.2 Discusión.

4.2.1 Hidratación de las fases β -C₂S y C₃A.

El objeto de sintetizar ambas fases y su posterior hidratación como fases puras y en presencia de lignosulfonato de calcio, es tratar de entender el papel que desempeñan en la velocidad de hidratación y en las propiedades físicas (fraguado, endurecimiento, etc) que adquiere una pasta de clinker o cemento. Así también para conocer el posible efecto que ejerza el lignosulfonato de calcio en la hidratación y en las propiedades fisicoquímicas que desarrolla la pasta.

A) Estudios por DRX.

Al comparar las tablas 3, 5 y 6 y las figuras 4 y 5, se puede observar que en la pasta testigo alrededor de los 33 días de hidratación hay formación de Ca(OH)_2 y consumo de la fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Lo cual se comprueba con la detección de nuevas reflexiones hkl a 4.83, 2.62 y 1.92 Å, y la disminución en las intensidades relativas de las reflexiones hkl a 2.86, 2.76, 2.73, 2.71 y 2.59 Å principalmente. En cambio en la pasta con lignosulfonato de calcio es notoria la aparición de Ca(OH)_2 alrededor de los 90 días de hidratación, detectándose su reflexión hkl característica con muy baja intensidad.

Las nuevas reflexiones hkl que se detectan desde 0 minutos en los patrones de DRX, que se muestran en las figuras 31 y 32, a 4.28, 3.79, 3.00 y 1.90 Å no presentan una variación significativa en sus intensidades relativas durante los 90 días de hidratación. Estas reflexiones pertenecen a la fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, la cual según A. Guinier (29) aparece como resultado de la inestabilidad de la fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Lo anterior se puede comprobar con el patrón de DRX de la fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ obtenida en el laboratorio (fig.1) y mediante la tarjeta ASTM 31-297, cuyas reflexiones hkl se reportan en la tabla 19.

En los patrones de DRX de las pastas de C_3A con y sin lignosulfonato de calcio (figs.6 y 7), las nuevas reflexiones que se detectan coinciden con las reportadas por H.F.W. Taylor (71) que las asigna al compuesto $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6), y según lo reportado en la literatura (12, 13 y 16) es el producto de hi-

dratación estable del C_3A . Las principales reflexiones del C_3AH_6 y sus intensidades relativas se reportan en la tabla 20, siendo las más intensas las que se detectan a 2.81, 2.30 y 2.04 Å.

Al comparar las tablas 7 y 8 y las figuras 6 y 7 es evidente la formación de C_3AH_6 a partir de los primeros minutos de hidratación, y de acuerdo al aumento en las intensidades relativas de las reflexiones hkl de este compuesto, se puede decir que aproximadamente durante las primeras 24 horas se lleva a cabo una apreciable hidratación del C_3A , corroborándose esto último con la disminución en las intensidades relativas de las reflexiones hkl que corresponden a la fase anhidra.

Por otra parte, los patrones de DRX de la pasta de C_3A con 0.25% de lignosulfonato de calcio a un tiempo de hidratación determinado, presentan una menor intensidad relativa en las reflexiones hkl que corresponden al C_3AH_6 en comparación con las que muestra la pasta testigo a ese mismo tiempo. Por lo cual se puede decir que este aditivo influye en la velocidad de hidratación de esta fase, retardando la formación de su principal producto de hidratación.

B) Estudios por espectroscopia de IR.

Al analizar los espectros de las figuras 1, 8 y 9 es evidente la aparición de las bandas a 1400 y 960 cm^{-1} que corresponden según H.G. Midgley (66), a la gel de tobermorita, la cual se forma como resultado de la hidratación de la fase $\beta-C_2S$, produciéndose también $Ca(OH)_2$, el cual se detecta como una pequeña banda a 3640 cm^{-1} debida a la vibración O-H. Otra

de las causas por la que se estima hay una pobre detección de la banda que corresponde al Ca(OH)_2 , es debido a la manera en que reacciona el $\beta\text{-C}_2\text{S}$ con el agua. (13)

Por otra parte, debido a que aún a 90 días en los espectros de IR las bandas que se atribuyen a la gel de tobermorita, son de menor intensidad en la pasta de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ con lignosulfonato de calcio en comparación con las del testigo, se puede asumir que el aditivo retarda aún más la hidratación de esta fase como resultado de una posible adsorción sobre la superficie de las partículas anhidras, retardando aún más la ya de por sí lenta reacción del $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Del análisis de las figuras 2, 10, y 11 se desprende que mediante esta técnica es posible observar la rápida velocidad de hidratación del C_3A , ya que los cambios principales en los espectros se notan aproximadamente durante los primeros 30 minutos, lapso en el cual hay una casi total desaparición de las bandas principales en la región de $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y registrándose la aparición de una banda aguda a 3670 cm^{-1} . No ocurriendo a tiempos posteriores cambios muy apreciables en la intensidad de estas bandas.

También es importante señalar la influencia que muestra el lignosulfonato de calcio en la velocidad de hidratación de esta fase, ya que al observar los espectros de las pastas con aditivo a 0 y 30 minutos, se aprecia con respecto a la pasta testigo una menor disminución en la intensidad de las bandas localizadas en la región de $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Con lo anterior queda de manifiesto que el lignosulfonato de calcio retarda la hidrata-

ción del C₃A.

C) Curvas de temperatura de hidratación.

Al comparar las 3 curvas de temperatura de la figura 12, se puede notar que sus correspondientes máximos se desplazan a mayor tiempo conforme se incrementa la concentración de aditivo, con lo que se confirma la aseveración del párrafo anterior.

Al seguir el avance de la hidratación del β -C₂S por medio de las técnicas de DRX y de IR, queda claro que su reacción con el agua procede de una manera lenta. Lo anterior también se pretendió demostrar determinando sus temperaturas de reacción, pero debido precisamente a su lenta velocidad de reacción y al bajo calor que ésta libera, no se detectaron variaciones importantes durante las primeras 24 horas en sus curvas de temperatura. Sin poder continuarse este estudio durante más tiempo debido a fallas en el equipo.

El comportamiento que presentan las pastas de β -C₂S sin y con aditivo aún a 90 días puede deberse a:

a) La lenta velocidad de hidratación de la fase, que R.W. Nurse (30), lo atribuye a que muestra algunas imperfecciones en su red cristalina. Esta tardía reacción se detecta por la pequeña disminución en la intensidad relativa de las reflexiones hkl a 2.86, 2.76, 2.73, 2.71 y 2.59 Å de los patrones de DRX a 33 días (fig.4). Igualmente por la leve disminución en la intensidad de las bandas a 850 y 520 cm⁻¹ de los espectros de IR a este mismo tiempo (fig.8).

b) La transición de una parte de la fase β -C₂S a la forma polimórfica γ -C₂S, la cual según J. Skalný (13) no tiene buena

reactividad con el agua, dando lugar a que su hidratación sea demasiado lenta. Es por esto que no hay cambios importantes tanto en la intensidad de sus reflexiones hkl a 4.28, 3.79, 3.00 y 1.90 Å de los patrones de DRX (fig.4), como en la intensidad de las bandas a 950, 565 y 440 cm^{-1} de los espectros de IR (fig.8).

c) El retardo en la hidratación del β -C₂S como resultado de la adsorción del lignosulfonato de calcio sobre la superficie de las partículas de la fase, dificultando así su contacto con el agua, tal y como se propone en el trabajo de R.C. Mielenz (72). Esto se puede observar en el patrón de DRX a 90 días (fig.5) que muestra las reflexiones hkl a 4.83, 2.62 y 1.92 Å correspondientes al Ca(OH)₂ con muy baja intensidad relativa, así como del espectro de IR (fig.9) que presenta las bandas a 960 y 1400 cm^{-1} correspondientes a la gel de tobermorita, con menor intensidad que la del testigo.

En lo que se refiere a la fase C₃A, es evidente que su reacción con el agua procede de una manera bastante rápida, liberando un alto calor de reacción, atribuyéndolo G.L. Kalouset (73) a su alta solubilidad en el agua, dando lugar a que se obtengan altas temperaturas de reacción en poco tiempo (aprox. 3 minutos) como se muestra en la figura 12, y como puede observarse por la disminución en la intensidad de las reflexiones hkl del C₃A a 4.05, 2.69, 1.90 y 1.55 Å desde 0 minutos lo cual se ilustra en los patrones de DRX de la figura 6.

Según J. Skalny (13) y V. Lorprayoon (16), durante la hidratación del C₃A hay formación primeramente de los compuestos

metaestables $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (C_7AH_6 y C_8AH_8), que posteriormente se transforman en el compuesto estable C_3AH_6 , el cual reportan es el principal producto de hidratación de esta fase.

Por medio de los patrones de DRX (fig.6) se detectan desde los primeros minutos de hidratación las reflexiones hkl del C_3AH_6 a 5.10, 2.80, 2.29 y 2.03 Å, que coinciden con las reportadas por H.F.W. Taylor (71) y F. Ordway (74).

Otro de los productos de hidratación del C_3A que J. Skalny (13), V. Lorprayoon (16) y U. Ludwig (75) proponen que se forma es el $\text{Al}(\text{OH})_3$, que por medio de los espectros de IR (fig.10) parece detectarse como una banda aguda a 3670 cm^{-1} desde los primeros minutos.

Por lo que se refiere a la influencia del lignosulfonato de calcio en la velocidad de hidratación del C_3A , queda claro que al desplazarse los máximos de temperatura (fig.12) a mayores tiempos conforme aumenta la concentración de aditivo, éste ocasiona un retardo en la velocidad de liberación del calor de reacción y por consiguiente de la hidratación. Tal efecto se corrobora con los resultados obtenidos de los patrones de DRX de las pastas de C_3A con aditivo (fig.7), donde se observa que es más lenta la disminución en la intensidad relativa de las reflexiones hkl a 4.05, 2.69, 1.90 y 1.55 Å referentes al C_3A , notándose a la vez que aumentan levemente en intensidad las reflexiones hkl pertenecientes al C_3AH_6 .

El efecto retardante del lignosulfonato de calcio, también es posible comprobarlo con los espectros de IR que se muestran en la figura 11, dado que no disminuyen considerablemente las

intensidades de las bandas a 905, 865, 825, 790 y 530 cm^{-1} que corresponden a la fase anhidra.

De acuerdo a N.B. Milestone (13), V.S. Ramachandran (53) y R.F. Feldman (59), el efecto retardante del lignosulfonato de calcio en la velocidad de hidratación del C_3A se debe a que el aditivo se adsorbe sobre la fase anhidra o sobre los compuestos metaestables C_2AH_3 y C_4AH_x , estabilizándolos en cierta medida y retardando por consiguiente su transformación a C_3AH_4 .

Por su parte R.C. Mielenz (72) atribuye este efecto a que el aditivo se adsorbe preferencialmente sobre los iones calcio que se encuentran sobre la superficie de las partículas de C_3A , formando un complejo orgánico que dificulta la libre difusión del agua hacia las partículas anhidras.

4.2.2 Hidratación del clinker.

A) Estudios por DRX.

Al comparar las tablas 9, 10, 11 y 12 y las figuras 13, 14, 15 y 16, se puede apreciar cómo el estearato de aluminio y el lignosulfonato de calcio influyen en la velocidad del clinker, principalmente durante las primeras 24 horas. Ya que al observar los patrones de DRX de una pasta de clinker con 1% de estearato de aluminio, es notable que a un tiempo determinado, se produce mayor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (y por tanto hay un mayor consumo de las fases silicato), que en la pasta testigo; notándose el efecto contrario en la pasta de clinker con 0.25% de lignosulfonato de calcio, es decir, que a ese mismo tiempo hay menos formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como resultado de una menor hidratación de las fases silicato.

Para un tiempo de 7 días de hidratación, al comparar en las tres pastas los valores de las intensidades relativas de las reflexiones hkl tanto del Ca(OH)_2 , como de las fases silicato, se observa que no hay una gran diferencia entre ellos. Por lo cual se se puede decir que el efecto de estos dos aditivos en la velocidad de hidratación ya no es tan relevante como en las primeras horas.

De lo anteriormente expuesto queda de manifiesto, por una parte, cómo el estearato de aluminio acelera la velocidad de hidratación de una pasta de clinker, y por otro, como la retarda en un alto grado el lignosulfonato de calcio.

B) Estudios por espectroscopía de IR.

Al comparar los espectros de IR de la pasta testigo (fig18) con los que contienen aditivo (figs. 19 y 20) se observa que a 0 minutos y aún a 6 horas, parece haber una menor hidratación en las pastas con lignosulfonato de calcio y estearato de aluminio, dado que la intensidades de las bandas atribuidas a la vibración O-H del Ca(OH)_2 y a la tobermorita son menores que los que presenta la pasta testigo.

Posteriormente a 24 horas y 28 días por la intensidad de las bandas del Ca(OH)_2 y de la tobermorita, se puede suponer que hay una mayor hidratación en la pasta testigo, como resultado de haber reaccionado una alta proporción del C_3S , lo cual se manifiesta al presentarse mejor la detección de la banda a 875 cm^{-1} atribuida al $\beta\text{-C}_3\text{S}$.

C) Curvas de temperatura de hidratación.

Al comparar las gráficas de la figura 21, primeramente se observa que la temperatura alcanzada en el primer máximo es mayor en la pasta de clinker con 0.25% de lignosulfonato de calcio que las temperaturas que se alcanzan en las pastas de clinker sin aditivo y con 1% de estearato de aluminio. También se nota que el tiempo en el cual se obtiene este primer máximo depende del tipo de aditivo que esté presente.

Posteriormente se aprecia que los periodos de inducción difieren también en su duración de acuerdo al tipo de aditivo empleado, notándose que el periodo de inducción más corto lo presenta la pasta de clinker con 1% de estearato de aluminio, si se compara con las pastas sin aditivo y con 0.25% de lignosulfonato de calcio.

D) Determinación de CaO libre.

Al analizar los valores presentados en la tabla 14, se nota que en las primeras 24 horas se obtienen los valores de CaO libre más altos en la pasta de clinker con estearato de aluminio, lo que implica un mayor grado de hidratación de la misma. Este alto grado de hidratación parece indicar que el aditivo acelera la velocidad de hidratación de las fases silicato y en particular la del C₃S.

Por otra parte en la pasta de clinker con lignosulfonato de calcio se obtienen bajos valores de CaO libre aproximadamente hasta las 24 horas, esto indica que el aditivo ejerce una acción retardadora en la velocidad de hidratación del clinker, dando como consecuencia una disminución en la liberación de

Ca(OH)₂.

Para el estudio de la hidratación del clinker fue necesario emplear una relación agua-clinker de 0.7, debido a que al preparar pastas con relaciones menores se producía el fraguado relámpago, ocasionando un rápido endurecimiento de la pasta y dificultando por consiguiente las determinaciones de temperatura de reacción y la preparación de muestras a distintos tiempos para los análisis de DRX, espectroscopía de IR y CaO libre.

Durante los primeros minutos de hidratación del clinker se obtiene, como resultado de una alta y rápida liberación de calor de reacción de algunas fases que lo componen, un primer máximo de temperatura (fig.21), ocasionado por la ausencia de yeso.

Tanto en el espectro de IR como en el patrón de DRX del clinker (fig.13) se puede comprobar la ausencia de yeso, ya que éstos no presentan respectivamente, las principales bandas de absorción a 1148, 1120, 660 y 600 cm⁻¹, ni tampoco la principal reflexión hkl del yeso a 8.00 Å.

Dado que a 0 minutos el patrón de DRX de la pasta de clinker sin aditivo (fig.14) no presenta la reflexión hkl característica a 4.90, 2.62 y 1.92 Å, y en el espectro de IR (fig.1B) se detecta una pequeña banda a 3660 cm⁻¹ atribuida a la vibración O-H del Ca(OH)₂, parece ser que las fases que se hidratan primeramente son el C₃A y el C₄AF de ahí que se obtenga una alta temperatura en poco tiempo (fig.21). Coincidiendo lo anterior, con lo que reporta M.A. Smith (69), quién además lo atribuye

buye al fraguado relámpago y la aparente formación de una película de productos de hidratación de la fase ferrito que impide que prosiga una hidratación normal de las fases silicato.

El segundo máximo de temperatura que presenta la pasta de clinker alrededor de las 24 horas (fig.21), se atribuye principalmente a la hidratación del C_3S , lo que implica una alta liberación de $Ca(OH)_2$ que se detecta claramente por las reflexiones hkl a 4.90, 2.62 y 1.92 Å del patrón de DRX de la figura 14 y en el espectro de IR de la figura 18 por su principal banda de absorción a 3660 cm^{-1} , asimismo a este tiempo se determina un alto porcentaje de CaO comparado con el obtenido a 0 minutos.

El distinto comportamiento que presentan las pastas de clinker en presencia de estearato de aluminio o lignosulfonato de calcio se puede explicar de la siguiente manera:

La pasta de clinker con lignosulfonato de calcio presenta una mayor temperatura en el primer máximo y a menor tiempo, en comparación con las pastas sin aditivo y con estearato de aluminio, debido a que el lignosulfonato de calcio al actuar como fluidificante permite que las partículas de clinker tengan mayor superficie de contacto con el agua. La rápida hidratación inicial, principalmente de las fases C_3A , C_4AF y cierta fracción del C_3S , ocasiona que este aditivo interaccione escasamente con estas fases y por lo tanto, no ejerza su acción retardadora durante esta etapa.

Al no retardar el lignosulfonato de calcio la hidratación inicial del C_3S , hay por consiguiente liberación de $Ca(OH)_2$,

que se detecta en el patrón de DRX (fig.16) por sus reflexiones hkl característica a 4.90, 2.62 y 1.92 Å, teniendo la primera una intensidad relativa de 27.5%; y en el espectro de IR (fig.20) por una pequeña banda a 3650 cm⁻¹.

A su vez la pasta de clinker con estearato de aluminio presenta a mayor tiempo una menor temperatura en el primer máximo si se compara con la pasta testigo, ya que al ser una molécula con carácter altamente hidrofóbico impide una mejor difusión del agua hacia las partículas anhidras retardando en cierta medida la velocidad de hidratación del clinker.

Del patrón de DRX a 0 minutos (fig.15) así como del espectro de IR (fig.19), se detectan respectivamente las reflexiones hkl a 4.90, 2.62 y 1.92 Å y la banda de absorción a 3650 cm⁻¹, ambas pertenecientes al Ca(OH)₂ que se libera durante la hidratación de las fases silicato. Lo que hace suponer que el aditivo actúa retardando la hidratación principalmente de las fases aluminato durante esta primera etapa.

En las curvas de temperatura (fig.21) se nota que después del primer máximo hay un periodo que perdura durante un tiempo de 10 a 16 horas, en el cual hay un abatimiento de la temperatura, denominado "periodo de inducción". (13, 14, 59).

La pasta de clinker con lignosulfonato de calcio presenta un periodo de inducción más amplio, en parte debido a la disminución en la cantidad de agua, como consecuencia de la rápida reacción de hidratación de las fases aluminato, cuyos productos de hidratación formados dificultan un mejor contacto de partículas anhidras con el agua, retardando por consiguiente la ve-

lidad de hidratación del clinker. Otra posible causa de este retardo es que el aditivo interacciones sobre el C_3S , ya sea adsorbiéndose sobre su superficie o sobre sus productos de hidratación, provocando por consiguiente una disminución en su velocidad de hidratación y por lo tanto un alargamiento en el periodo de inducción.

El efecto del lignosulfonato de calcio sobre la velocidad de hidratación del clinker, y posiblemente sobre el C_3S , se puede notar del patrón de DRX a 6 horas (fig.16), donde las reflexiones hkl características del $Ca(OH)_2$ a 4.90, 2.62 y 1.92 Å presentan una intensidad relativa muy baja, así también el espectro de IR (fig.20) a este mismo tiempo no muestra muy intensas las bandas a 3650 y 1450 cm^{-1} , del $Ca(OH)_2$ y la tobermorita respectivamente.

A su vez el porcentaje de CaO libre determinado a 6 y 12 horas en la pasta de clinker con lignosulfonato de calcio es muy similar al determinado a 0 minutos.

Por otra parte, la pasta de clinker con estearato de aluminio, muestra un periodo de inducción más corto que el presentado por la pasta testigo, debido tal vez a que el estearato de aluminio reacciona con cierta fracción de los iones Ca^{2+} presentes en la fase líquida, ocasionando que la doble capa eléctrica sea menos estable y por tanto se incremente la velocidad de reacción principalmente del C_3S .

Al acelerar el estearato de aluminio la velocidad de hidratación del clinker, hay por consiguiente una mayor formación de productos hidratados. Es por esto que en el patrón de DRX a 6

horas (fig.15) se detectan las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 a 4.90, 2.62 y 1.92 Å, teniendo la primera una intensidad relativa del 72%, debiéndose esta alta liberación de Ca(OH)_2 a que las fases silicato han reaccionado con el agua en un alto grado, como puede apreciarse en las bandas a 3650 cm^{-1} debida a la vibración O-H del Ca(OH)_2 y 1420 cm^{-1} de la tobermorita que muestra el espectro de IR de la figura 19. Confirmándose lo anterior por el alto porcentaje de CaO determinado en la pasta con estearato de aluminio a 6 y 12 horas con respecto al de la pasta testigo a estos mismos tiempos.

Como resultado del prolongado periodo de inducción que se obtiene en la pasta de clinker con lignosulfonato de calcio, el segundo máximo de temperatura se desplaza a un tiempo ligeramente mayor comparado con el que presenta la pasta testigo, siendo similares las temperaturas alcanzadas en esta zona por ambas pastas.

Al obtenerse en el patrón de DRX de la pasta de clinker con lignosulfonato de calcio (fig.16) una alta intensidad relativa (58%) en la reflexión hkl a 4.9 Å, comparada con la que presenta a 6 horas, es evidente que el efecto de este aditivo, de retardar la velocidad de hidratación del clinker, ya no es tan patente como en las primeras 12 horas. Confirmándose lo anterior con el porcentaje de CaO determinado a 24 horas (11.6%) que es casi el doble que el correspondiente a 12 horas (6.6%).

El aumento en la temperatura que dá lugar al segundo máximo, así como la alta liberación de Ca(OH)_2 después del periodo de inducción se debe a la hidratación de la fase C₃S y, según

N.B. Milestone (57) el lignosulfonato de calcio al retardar la hidratación de esta fase origina un lento crecimiento de los núcleos de cristalización del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los cuales al alcanzar su tamaño crítico empiezan a cristalizar rápidamente continuando así la hidratación de una manera más o menos normal.

Con respecto a la pasta de clinker con estearato de aluminio, al compararse con la pasta testigo, el segundo máximo se obtiene a menor tiempo como consecuencia del corto periodo de inducción que presenta. Como se mencionó anteriormente éste aumento en la temperatura se debe a la hidratación del C_3S , durante la cual se libera $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Determinándose por tanto a 24 horas un mayor porcentaje de CaO que el correspondiente a 12 horas, como se observa en la tabla 14.

4.2.3 Hidratación del cemento.

A) Estudios por DRX.

Al analizar los valores de las correspondientes reflexiones hkl de los patrones de DRX del cemento sin hidratar (tabla 22 y fig.17), así como las correspondientes a la pasta de cemento sin aditivo y con relación agua-cemento igual a 0.4 (tabla 23 y fig.13), se nota que hay desplazamiento en las distancias correspondientes a las reflexiones de las fases silicato, así como también en la perteneciente al C_3A . Esto se puede atribuir a que hay formación de productos de hidratación, como en el caso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cuyas reflexiones hkl características se reportan en la tabla 20.

Se puede observar que a partir de 0 minutos hay formación

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esto se puede comprobar por la aparición de sus reflexiones hkl características, las cuales aumentan en intensidad conforme es mayor el tiempo de hidratación. Así, a 28 días se nota que en el patrón de DRX desaparecen casi por completo las reflexiones hkl pertenecientes a las fases silicato anhidras, predominando en cambio las del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Con lo anterior se puede suponer que en esta etapa existe un alto grado de hidratación.

Al comparar las tablas 23, 24 y 25 y las figuras 22, 23 y 24 se aprecia que las reflexiones hkl características, tanto del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como de las fases silicato a 0 minutos no difieren en cuanto a sus intensidades relativas.

A 12 horas se percibe una significativa diferencia en las intensidades de las reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato, siendo menores en la pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio que las que presentan las pastas sin aditivo y con 1% del mismo.

A 3 días se contempla que las intensidades relativas de las reflexiones hkl de las fases silicato que presentan las pastas con aditivo, son menores a las que exhibe una pasta de cemento libre de aditivo.

A diferencia de la pasta testigo, en las pastas de cemento con 1 y 6% de estearato de aluminio, a 90 días casi no se detectan las reflexiones hkl correspondientes a las fases silicato. Así también se observa una mayor intensidad en las reflexiones hkl características del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 4.90, 2.62 y 1.92 Å en las pastas con aditivo.

Los resultados expuestos anteriormente muestran que el estearato de aluminio influye de alguna manera en la velocidad de hidratación del cemento. Este efecto no es notorio a las primeras horas, adquiriendo importancia a tiempos próximos a 12 horas, etapa durante la cual parece acelerarse la velocidad con que las distintas fases del cemento reaccionan con el agua.

El efecto acelerante del estearato de aluminio está relacionado con la concentración a la cual se encuentra en las pastas de cemento, ya que como se describió previamente, con 6% de aditivo la liberación de Ca(OH)_2 aumenta considerablemente, lo que implica que las fases silicato han reaccionado en un alto porcentaje y esto último se verifica observando las intensidades relativas de sus principales reflexiones hkl.

Los cambios más significativos que se aprecian al comparar las tablas 26, 27 y 28 y las figuras 25, 26 y 27 correspondientes a las pastas sin aditivo (con relación agua-cemento igual a 0.3), con 0.25 y 0.50% de lignosulfonato de calcio respectivamente, son aquellos que se presentan durante las primeras 12 horas, notándose que al aumentar la concentración de aditivo se incrementa el tiempo en el cual es posible detectar el Ca(OH)_2 .

Así por ejemplo, el Ca(OH)_2 en una pasta de cemento sin aditivo se detecta a partir de 0 minutos, mientras que en presencia de 0.25 y 0.50% de lignosulfonato de calcio esta misma detección se efectúa a 60 minutos y 12 horas respectivamente.

Durante este mismo periodo de tiempo, y a las mismas concentraciones de aditivo antes mencionadas, se nota que las reflexiones hkl características de las fases silicato no

presentan cambios en sus intensidades relativas, observándose pequeñas disminuciones en éstas al mismo tiempo en que el Ca(OH)_2 no es detectable.

Después de las primeras 12 horas, y a períodos de tiempo similares (1, 3, 28 y 90 días) el aumento por una parte, en las intensidades relativas de las reflexiones hkl del Ca(OH)_2 y por otra, la disminución de las correspondientes a las fases silicato, en pastas de cemento con aditivo, son muy semejantes a las obtenidas de una pasta de cemento sin aditivo.

En base a los resultados expuestos anteriormente, se estima que el lignosulfonato de calcio influye grandemente en la velocidad de hidratación del cemento, ejerciendo un efecto retardador que se incrementa conforme es mayor la concentración de aditivo que se adiciona a la pasta de cemento. Este efecto se exhibe principalmente, como ya se ha indicado anteriormente, en las primeras horas, durante las cuales se aplaza la formación de Ca(OH)_2 , lo cual implica que es escasa la hidratación de las fases silicato.

A partir del tiempo en que es notable la presencia de Ca(OH)_2 , parece ser que la velocidad de hidratación aumenta proporcionalmente a la concentración de aditivo presente en las pastas de cemento, hasta presentar a etapas posteriores de 28 y 90 días una hidratación semejante a la de una pasta de cemento sin aditivo.

B) Estudios por espectroscopía de IR.

Comparando los espectros de IR de las pastas de cemento sin aditivo y con 1 y 6% de estearato de aluminio (figs. 28, 29 y

30), se notan apreciables cambios en cada uno de los espectros, principalmente a 0 minutos, notándose que la banda que se atribuye a la vibración O-H del Ca(OH)_2 correspondiente al espectro de la pasta de cemento con 6% de aditivo, es menos intensa con respecto a la banda obtenida al mismo tiempo sin y con 1% de aditivo. La banda principal del yeso, lo mismo que las bandas de los silicatos en la pasta con 6% de aditivo, son bastante similares y se obtienen casi a la misma longitud de onda que las obtenidas en el espectro de un cemento sin hidratar. Por otra parte, en los espectros de las pastas tanto con 1% como con 6% de aditivo, es notoria la disminución de las bandas del aditivo a 28 y 90 días.

Con lo anteriormente expuesto se nota que la hidratación procede de una manera diferente con 1% que con 6% de aditivo, ya que en el primer caso hay una hidratación inicial más rápida comparada con el testigo. En cambio con 6% se retarda la hidratación inicial, pero a 24 horas ocurre el efecto contrario, es decir, con 1% de aditivo se retarda la hidratación y con 6% se acelera, ambas comparadas con la velocidad de hidratación de la pasta testigo. Por lo que se puede proponer en una primera instancia, que dependiendo de la concentración de aditivo empleada, este aditivo actúa como retardante o acelerante en las primeras horas de hidratación del cemento, pero a tiempos posteriores (28 y 90 días) la hidratación parece proseguir de una manera normal.

Al analizar las figuras 31, 32 y 33 que corresponden respectivamente a las pastas de cemento sin aditivo (relación agua-cemento igual a 0.3), con 0.25 y 0.50% de lignosulfonato de calcio, queda claro que en la etapa inicial de hidratación no hay un consumo notable de yeso, ni de las fases silicato. Tampoco hay formación de Ca(OH)_2 ni de etringita, por lo cual se puede decir, al comparar con la figura 17, que el aditivo retarda la hidratación del cemento de una manera significativa a una concentración de 0.25%, siendo más notable este retardo a una concentración de 0.50%. Pero a tiempos posteriores (1, 28 y 90 días) la hidratación de las pastas con aditivo parece proseguir de una manera similar a la pasta testigo.

C) Curvas de temperatura.

En las curvas de temperatura obtenidas experimentalmente, presentadas en la figura 34, correspondiente a las pastas sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de aluminio, se observa que la temperatura alcanzada en el primer máximo va aumentando y se desplaza hacia tiempos mayores conforme aumenta la concentración de aditivo; asimismo, comparadas con respecto al testigo, se observa que a concentraciones de 1 y 2% este máximo se obtiene a tiempos menores que con 4 y 6% de concentración de aditivo.

Posteriormente, la segunda zona denominada "período de inducción" (13, 20), que se observa en la figura 34, aumenta con la dosis de aditivo; y el intervalo de tiempo en que se presenta este fenómeno se acorta también al aumentar la concentración, como se muestra en la tabla 30.

Se observa una semejanza en la segunda zona, principalmente en pastas con cemento con 4 y 6% de aditivo, donde ambas difieren de la segunda zona que presentan las pastas sin y con 1% de aditivo, las cuales son similares entre sí.

Por último, la temperatura máxima que se alcanza en el segundo máximo, se desplaza hacia tiempos menores y aumenta gradualmente con el contenido de aditivo, como se muestra en la tabla 30.

En las curvas de temperatura de pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio que se muestran en la figura 35, se observa primeramente que para la pasta sin aditivo, el primer máximo de temperatura casi no se define, a diferencia de los máximos obtenidos en las pastas con aditivo, donde se obtiene una mayor temperatura. Sin embargo, este máximo se presenta en general entre los 20 y 25 minutos. por lo cual se puede decir que este aditivo no influye notablemente durante este tiempo.

En la segunda zona, que es la referente al periodo de inducción, se observa que para la pasta testigo, éste es muy corto y va aumentando apreciablemente al aumentar el contenido de aditivo, notándose que para una concentración de 0.5% de lignosulfonato de calcio, el periodo de inducción dura alrededor de 15 horas. En la tabla 31 se muestran los intervalos de tiempo de esta etapa para cada una de las concentraciones.

En la tercera zona se observa que como consecuencia de los largos periodos de inducción, el segundo máximo de temperatura se va desplazando hacia tiempos mayores al aumentar la concen-

tración de aditivo, como se muestra en la tabla 31.

Comparando las figuras 34 y 35 se observa que la temperatura obtenida en el segundo máximo para una pasta de cemento sin aditivo con una relación agua-cemento igual a 0.3, es mayor que al emplearse una relación agua-cemento de 0.4.

También es notable el diferente comportamiento que muestran las pastas de cemento en presencia de los dos aditivos, ya que en base al segundo máximo de temperatura obtenido, se puede decir que el estearato de aluminio acelera las reacciones de hidratación, en tanto que el lignosulfonato de calcio las retarda apreciablemente.

D) Determinación de CaO libre.

Si bien los valores de CaO libre determinados en las pastas de cemento sin aditivo y con estearato de aluminio, reportados en la tabla 32, no presentan una tendencia más o menos definida que permita explicar el comportamiento; en general se puede decir que en las primeras 6 horas no varían significativamente los porcentajes obtenidos de CaO, siendo a partir de 12 horas cuando se presenta un aumento gradual para cada concentración de aditivo empleada, alcanzándose a los 90 días alrededor de un 13% de CaO libre.

Debido a que no se presenta una interrelación congruente de los resultados entre los distintos tiempos y entre las distintas concentraciones, no es posible (mediante esta técnica), vislumbrar la manera en que influye el aditivo.

Algunas de las razones a las cuales pueda deberse esta incongruencia en los valores pudiera ser:

a) A una posible carbonatación de las muestras, lo que implica la conversión del Ca(OH)_2 a CaCO_3 , disminuyendo en tanto el valor real de la cantidad de Ca(OH)_2 .

b) A una titulación incompleta debido a una insuficiente extracción con la solución glicerol-alcohol.

c) A una posible reacción entre el estearato de aluminio y el Ca(OH)_2 producido durante la reacción de hidratación de las fases silicato, lo cual implicaría la probable formación de otros compuestos, dificultando la detección real de Ca(OH)_2 .

Por otra parte, algunos de los aspectos más importantes que se aprecian en la tabla 33, donde se presentan los valores de % de CaO determinado en las pastas de cemento con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio son:

a) Existe una relación entre el tiempo en el cual se detecta un incremento significativo en la cantidad de CaO y la concentración de aditivo empleada, ya que a concentraciones bajas de lignosulfonato de calcio, este incremento se aprecia a tiempos menores que cuando se emplean concentraciones altas de aditivo. Por ejemplo, con 0.10% de aditivo la variación en la cantidad de CaO se observa a las 6 horas, en cambio con 0.50% de aditivo es notorio este incremento hasta 12 horas.

b) Antes de observarse un incremento en el % de CaO, hay un periodo de tiempo durante el cual la cantidad del mismo permanece más o menos constante. La duración de este periodo depende de la dosis de aditivo que esté presente en la pasta de cemento.

c) Para un mismo tiempo, la cantidad de CaO es menor conforme aumenta la dosis de aditivo, cumpliéndose lo anterior aproximadamente hasta las 72 horas, tiempo a partir del cual, la cantidad de CaO determinado es similar para las distintas concentraciones de aditivo.

El comportamiento mostrado por el lignosulfonato de calcio en las pastas de cemento, se manifiesta claramente en los resultados presentados en la tabla 33 donde se observa cómo influye la concentración de aditivo en la velocidad de hidratación del cemento, retardando específicamente la velocidad de reacción de las fases silicato y por consiguiente la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; es por esto que en ciertos periodos de tiempo (aprox. de 0 minutos hasta las 48 horas), la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se mantiene más o menos constante, sin embargo a tiempos posteriores a 7 días no se aprecia que este aditivo influya de manera importante en el proceso de hidratación.

E) Determinación de moléculas de agua de cristalización.

Al observar la tabla 34, se observa primeramente que en las pastas de cemento sin aditivo y con estearato de aluminio a distintas concentraciones, y a un tiempo determinado la cantidad de moléculas de agua de cristalización aumenta con la concentración de aditivo, esto quiere decir que, por ejemplo, a 1 día de hidratación una pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio presenta un grado de hidratación mayor que el que presenta una pasta con 1% de aditivo.

También puede notarse que a todos los tiempos de hidratación, los valores de moléculas de agua de cristalización en las pastas con aditivo son menores que los correspondientes valores

de la pasta testigo.

En las pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio, inicialmente (0 minutos y 1 día) se aprecia de la tabla 35 que los valores de moléculas de agua de cristalización disminuyen conforme aumenta la concentración de aditivo, lo cual concuerda con el comportamiento que se esperaba de este aditivo de retardar la hidratación del cemento.

A tiempos posteriores (después de 7 días) la pasta de cemento con 0.50% de lignosulfonato de calcio presenta valores más altos que las pastas con menor concentración de aditivo e incluso que la pasta testigo.

F) Determinación del tiempo de fraguado.

En la figura 36, donde se muestran las gráficas comparativas de los tiempos de fraguado de pastas de cemento sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de aluminio, se observa en general, un desplazamiento del fraguado inicial hacia tiempos menores al aumentar la concentración de aditivo, como se ilustra en la tabla 38.

En base a lo anterior, se puede observar la influencia del estearato de aluminio en las reacciones de hidratación del cemento, ya que al obtenerse este desplazamiento en los tiempos de fraguado inicial, es notorio su efecto acelerante.

Con respecto a las pastas de cemento sin aditivo y con lignosulfonato de calcio se aprecia claramente en la figura 37 que conforme aumenta la concentración de este aditivo, es bastante amplio el desplazamiento hacia tiempos mayores del tiempo de fraguado inicial. Los tiempos de fraguado se presentan en la

tabla 38.

El efecto propio de este aditivo, de retardar el fraguado, queda manifiesto por el desplazamiento que origina en el tiempo en el cual la pasta de cemento fragua.

8) Medición de las resistencias a la compresión.

Al analizar la tabla 36 y la figura 38 pertenecientes a las resistencias a la compresión de pastas de cemento sin aditivo y con estearato de aluminio, se aprecia que las resistencias de las pastas con aditivo, a 1 día, son ligeramente mayores que la resistencia obtenida en la pasta testigo; pero en las subsecuentes etapas (3, 7, 28 y 90 días), las resistencias de las pastas con aditivo disminuyen gradualmente conforme aumenta la concentración de aditivo, y estos valores son menores que el correspondiente valor obtenido de la pasta testigo.

También se observa que para cada concentración de aditivo, al aumentar el tiempo de hidratación los valores de resistencia a la compresión se incrementan progresivamente.

En base a los datos anteriores, es notable la influencia de este aditivo sobre pastas endurecidas de cemento, cuyas resistencias a la compresión se ven disminuidas.

Comparando las resistencias obtenidas para pastas de cemento sin aditivo y con 0.10, 0.25, 0.35 y 0.50% de lignosulfonato de calcio (tabla 37 y fig.39) se aprecia que a las distintas concentraciones de aditivo, con excepción de los valores obtenidos a 3 días, las resistencias se ven disminuidas en correspondencia al aumento en la dosis de aditivo.

Por otra parte, al examinar los valores correspondientes a una misma concentración, se observa un aumento en el valor de las resistencias al incrementarse el tiempo de ensayo, siendo semejantes los valores obtenidos para un mismo tiempo en las pastas con 0.10 y 0.25% de lignosulfonato de calcio, así como en las pastas con 0.35 y 0.50% del mismo aditivo.

Los datos anteriores muestran el efecto que imparte el lignosulfonato de calcio en una pasta endurecida de cemento, notándose principalmente una disminución en la resistencia a la compresión. Posteriormente a 3 días, si se comparan con las del testigo, se aprecia un aumento en las resistencias de las pastas con aditivo.

Una de las variables más importantes que se deben tomar en cuenta para realizar estudios sobre la hidratación del cemento, es la llamada relación agua-cemento (a/c), la cual es un factor que indica la cantidad de agua que se añade a una cierta cantidad de cemento anhidro para así formar una pasta, misma que presentará propiedades fisicoquímicas que dependerán en parte de la relación a/c empleada.

En el estudio realizado sobre la hidratación del cemento fueron empleadas las relaciones a/c de 0.3 y 0.4, elegidas en base a una serie de ensayos efectuados con distintas relaciones a/c hasta obtener pastas que presentaran una buena trabajabilidad y fuesen convenientes para observar el disímil comportamiento impartido por los dos aditivos añadidos.

Al comparar los resultados obtenidos por las diversas técnicas empleadas, de las pastas de cemento sin aditivo y con las

dos relaciones a/c se observa lo siguiente:

Las curvas de temperatura de hidratación de ambas pastas (figs. 34 y 35) presentan un comportamiento similar, apreciándose 3 zonas principales:

- La primera zona corresponde a un ligero aumento en la temperatura, donde el valor máximo se obtiene aproximadamente a los 20 minutos de haberse puesto el cemento en contacto con el agua. Esto es ocasionado por la reacción inicial de las fases C_3A , C_4AF y parte del C_3S , según lo reportado por R.W. Previte (61) y M.A. Smith (69).

La reacción inicial del C_3S dá lugar a la liberación de una pequeña cantidad de $Ca(OH)_2$, detectada por medio de los patrones de DRX a 0 minutos (figs. 22 y 25), observándose que la intensidad relativa de la reflexión hkl característica a 4.9 \AA , es ligeramente mayor en la pasta con relación a/c=0.4. Confirmando lo anterior con la cantidad de CaO libre determinado en estas mismas pastas, igualmente a 0 minutos (tablas 32 y 33).

Así también, al comparar los espectros de IR de las figs. 28 y 31 se observa a este mismo tiempo en la pasta con relación a/c=0.3, que la banda correspondiente a la vibración O-H del $Ca(OH)_2$ a 3640 cm^{-1} presenta una menor intensidad, en tanto que la referente a los silicatos a 922 cm^{-1} no muestra un desplazamiento como el observado en el espectro de IR de la pasta con relación a/c=0.4. Notándose también en este último espectro que las intensidades de las bandas pertenecientes al yeso a 1152 , 1114 y 1090 cm^{-1} han disminuido en mayor grado, en comparación con las intensidades de estas mismas bandas que presentan los espectros de las figs. 17 y 31.

Se puede decir en base a lo anterior, que como resultado de una mayor disponibilidad de agua en la pasta de cemento con relación $a/c=0.4$, ésta presenta inicialmente un mayor grado de hidratación y por lo tanto de productos hidratados.

- Posteriormente al primer máximo se observa una disminución gradual en la temperatura, hasta alcanzarse un valor mínimo que permanece constante por un cierto periodo de tiempo denominado "periodo de inducción" (13, 20), en el cual ocurre un intercambio de especies iónicas entre la solución y las partículas de cemento anhidras, originando una sobresaturación de Ca(OH)_2 en la fase líquida que dá lugar a la formación de una doble capa eléctrica que disminuye la difusión del agua a las partículas anhidras y por consiguiente, la velocidad de hidratación. R. W. Previte (61) reporta que hay una formación de sulfatoaluminato de calcio que retarda la hidratación y debido a esto la pasta permanece plástica.

Previte (61) también reporta que el final del periodo de inducción coincide con la cristalización del Ca(OH)_2 y con el tiempo al que corresponde el fraguado inicial, el cual se determina de acuerdo a la NORMA ASTM C-191-74.

Después de determinarse los tiempos de fraguado inicial en las figuras 36 y 37 y al comparar la duración de los periodos de inducción que presentan las curvas de temperatura de las figuras 34 y 35, se observa que es mayor en la pasta con relación $a/c=0.4$, el cual dura aproximadamente cinco horas y media; a diferencia de la pasta con relación $a/c=0.3$ que muestra un periodo de inducción más corto (alrededor de 3 horas) como puede observarse de la tabla 38. Así también de las tablas 32 y 33

se aprecia que durante los primeros 60 minutos no hay una variación significativa en la cantidad de CaO libre determinado.

A consecuencia de la menor cantidad de agua presente en la pasta de cemento con relación $a/c=0.3$, las especies que se encuentran en solución precipitan más rápido, ocasionando por tanto que el periodo de inducción no se prolongue como en la pasta con relación $a/c=0.4$.

- Después del periodo de inducción continúa una tercera zona (conocida como periodo de aceleración) que se caracteriza por un notable aumento en la temperatura hasta alcanzar un máximo bien definido, a partir del cual hay un gradual descenso en la temperatura como puede observarse de las figuras 34 y 35. De acuerdo a R.W. Previte (61), este segundo máximo es ocasionado principalmente por la hidratación del C_3S .

Al comparar las tablas 32 y 33 se advierte una pequeña diferencia en los valores de CaO libre determinado en las pastas de cemento sin aditivo a 12 horas, siendo mayor en la pasta con relación $a/c=0.4$. Detectándose también en los patrones de DRX (tablas 23 y 26), que las intensidades relativas de las principales reflexiones hkl del $Ca(OH)_2$ son ligeramente mayores.

La alta temperatura ($30.5^\circ C$) alcanzada en el segundo máximo en la pasta con relación $a/c=0.3$ (fig.35), puede ser debida a que hay una menor dispersión del calor que se libera durante las reacciones de hidratación, por contener esta pasta una menor cantidad de agua en comparación con la pasta donde se empleó una relación $a/c=0.4$.

Por otra parte, la importancia que la relación a/c tiene en las propiedades físicas que adquiere una pasta de cemento endurecida, queda manifiesta en los valores de las resistencias a la compresión que se reportan en las tablas 36 y 37, en las cuales se puede observar que en la pasta con relación a/c=0.3, desde 24 horas hasta 90 días, se obtienen valores mucho más altos que los correspondientes a la pasta con relación a/c=0.4.

Esta variación en los resultados se debe principalmente a que al haber un mayor contenido de agua en la pasta con relación a/c=0.4, se forma una mayor cantidad de poros capilares y poros de aire, originando con esto que la pasta sea menos compacta y por consiguiente menos resistente a la compresión.

El comportamiento fisicoquímico que muestran las pastas de cemento, es modificado por la presencia de aditivos, y en gran medida por la dosis en que estos se encuentren presentes.

En esta investigación se emplearon como aditivos el estearato de aluminio y el lignosulfonato de calcio con el fin de comprobar, por una parte, algunas de las propiedades características que le imparten a las pastas de cemento (mencionadas en el Capítulo II, sección 2.4), y por otra, conocer el efecto que tiene la dosis de aditivo empleada, tanto en la velocidad de hidratación como en las propiedades físicas que desarrolla una pasta de cemento. Para posteriormente concluir sobre las ventajas y desventajas que tiene el empleo ya sea de uno u otro aditivo.

Las dosis de aditivo utilizadas en esta investigación se eligieron, después de una exhaustiva revisión bibliográfica, en base a las más comúnmente reportadas en investigaciones de esta

naturaleza.

Al analizar los resultados obtenidos por las distintas técnicas empleadas, se aprecia claramente el distinto efecto que estos dos aditivos imparten a una pasta de cemento.

En presencia de estearato de aluminio, se observa que el mayor tiempo al cual se alcanza el primer máximo de temperatura, es el que presenta la pasta de cemento con 6% de aditivo, obteniéndose éste aproximadamente a los 60 minutos (tabla 30 y fig.34). Este aparente retardo en la velocidad de hidratación durante los primeros minutos, puede ser debido a que por ser este aditivo insoluble en agua impide un buen contacto de ésta con las partículas de cemento, formando una especie de película impermeabilizante.

Lo anterior se puede comprobar del espectro de IR a 0 minutos (fig.30), donde se observa que la banda de los silicatos no se desplaza de 925 a 988 cm^{-1} , a causa de que estas fases no se han hidratado notablemente, como ocurre en la pasta testigo (fig.28); apreciándose de igual manera que la banda de los sulfatos que se encuentra en la región de 1000 cm^{-1} , no disminuye su intensidad en forma notable.

De la figura 34 se nota claramente cómo el periodo de inducción se acorta conforme aumenta la concentración de estearato de aluminio y como consecuencia el segundo máximo de temperatura se desplaza hacia un menor tiempo, siendo más evidente este comportamiento en la pasta con 6% de estearato de aluminio, donde el segundo máximo se obtiene a las 9 horas con 15 minutos.

El acortamiento en el periodo de inducción puede atribuirse a un aceleramiento en la velocidad de hidratación, ya que al ser soluble el estearato de aluminio en medios alcalinos, probablemente dá lugar a la formación de $Al(OH)_3$, disminuyendo en cierta medida la alcalinidad del medio, y ocasionando por lo tanto una más rápida liberación y cristalización de $Ca(OH)_2$, para que así la fase líquida alcance un pH de 12 o mayor y se mantenga el equilibrio entre los compuestos hidratados.

Este nuevo comportamiento que presenta la pasta de cemento en presencia de estearato de aluminio se reafirma con los resultados obtenidos que se muestran en la tabla 32, donde se observa que a 6 horas en la pasta con 6% de aditivo, hay una mayor cantidad de CaO libre que la que presenta la pasta testigo a ese mismo tiempo.

Además al observarse de la tabla 36 y la figura 36, que el tiempo en el cual ocurre el fraguado inicial disminuye conforme aumenta la dosis de aditivo, se puede decir que este aditivo acelera principalmente las reacciones de hidratación de las fases aluminato, ya que éstas son las responsables del fraguado inicial de las pastas.

Posteriormente, como resultado de la aceleración en la velocidad de hidratación en la pasta con la mayor concentración de aditivo (6%), su patrón de DRX a 12 horas (tabla 25 y fig.24) presenta una gran disminución en la intensidad relativa de las reflexiones hkl de las fases silicato.

En base a los resultados obtenidos por las técnicas de DRX, y las determinaciones de CaO libre y moléculas de agua de cris-

talización, parece ser que después de un día de hidratación las pastas con aditivo y principalmente la que contiene 6% de estearato de aluminio, presentan un menor grado de hidratación que la pasta testigo. Observándose en los patrones de DRX de la pasta con 6% de aditivo a 3 y 28 días (tabla 25 y fig.24) que las reflexiones hkl correspondientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presentan una menor intensidad relativa que la mostrada en la pasta testigo; sin embargo, en los espectros de IR de las pastas sin y con aditivo (figs.28 y 30) no se aprecia a 28 y 90 días un cambio importante en la intensidad de las bandas tanto del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como de la tobermorita.

De la tabla 32, se aprecia que a partir de 7 días de hidratación la cantidad de CaO libre es ligeramente menor que la determinada en la pasta testigo. En adición a lo anterior, la pasta con 6% de estearato de aluminio después de 1 día de hidratación muestra un menor porcentaje de moléculas de agua de cristalización que la pasta testigo (tabla 34).

Este menor grado de hidratación en las pastas con aditivo, de acuerdo a lo que propone R.C. Mielenz (72) se debe a que la parte aniónica de la molécula de estearato de aluminio se quimiosorbe en la superficie de las partículas de cemento, que aún no han reaccionado completamente, a través de los iones Ca^{2+} ocasionando con esto que la superficie de las partículas adquiera un carácter hidrofóbico y por tanto disminuya la velocidad de hidratación.

Por otra parte, el estearato de aluminio modifica las propiedades físicas que adquiere una pasta de cemento endurecida,

observándose de la tabla 36 y la figura 38, que disminuye notablemente la resistencia a la compresión conforme aumenta la concentración de aditivo, siendo más evidente esta disminución en la pasta con 6% de estearato de aluminio.

El abatimiento en las resistencias a la compresión es originado en este caso debido a que el aditivo, al ser un inclusor de aire, forma durante el mezclado un gran número de burbujas de aire, ocasionando por lo tanto que la pasta sea menos compacta.

La formación de estas burbujas de aire es originada, según R.C. Mielenz (72), porque este aditivo al poseer una parte hidrofóbica y una hidrofílica, se concentra en las interfases aire-agua, donde la parte hidrofóbica se orienta preferencialmente hacia el aire y la hidrofílica hacia el agua o los productos de hidratación.

En lo que se refiere a las pastas de cemento con lignosulfonato de calcio, se puede apreciar de la tabla 31 y la figura 35, que el primer máximo de temperatura se alcanza alrededor de los 20 minutos, tanto en la pasta sin aditivo como en las que lo contienen. Seguidamente a este primer máximo, se observa que los periodos de inducción se alargan considerablemente conforme aumenta la concentración de aditivo, notándose que con 0.5% de lignosulfonato de calcio el periodo de inducción se prolonga cerca de 15 horas, en comparación con el del testigo que dura aproximadamente 3 horas.

Al no observarse en las curvas de temperatura de las pastas con lignosulfonato de calcio un cambio significativo durante

los primeros minutos de hidratación, es probable que, de acuerdo a lo que reporta N.B. Milestone (57), esto se deba a que el aditivo no se adsorbe sobre las fases anhidras para influir en su hidratación, sino que actúa preferencialmente sobre los productos iniciales de hidratación. Sin embargo, los periodos de inducción se ven modificados en presencia de lignosulfonato de calcio, como resultado entre otras causas de:

a) La presencia de azúcares reductores, que según lo reportado en la literatura (57, 61) son los principales ingredientes activos que retardan la hidratación del cemento. G.M. Bruere y J.H. Taplin atribuyen este efecto a la adsorción sobre la superficie de las partículas anhidras de cemento o sobre sus productos iniciales de hidratación, del grupo α -hidroxilcarbonilo ($\text{HO}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$), que se forma como resultado de la degradación alcalina de algunos azúcares.

N.B. Milestone (57), considera que el alargamiento en el periodo de inducción se debe al envenenamiento de los sitios de nucleación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de la gel de tobermorita, por la adsorción de los aniones de azúcares sobre los iones Ca^{2+} , formando complejos que aumentan el nivel de saturación de estos iones en solución.

b) La ionización en solución del aditivo, en la cual se liberan cationes metálicos (generalmente Ca y Mg) y aniones de lignosulfonato, los cuales según F.M. Ernsberger (55), E.G. Swenson (56) y S. Popovics (76), son adsorbidos positivamente sobre las partículas de cemento, adquiriendo éstas una carga negativa y originando una repulsión entre ellas que ocasionará

que la pasta de cemento permanezca fluida más tiempo. Este efecto impide la formación de aglomerados de partículas y permite que una parte del agua de mezclado ejerza una acción dispersante en la mezcla.

c) La presencia de un gran número de grupos hidroxilo en la molécula del aditivo, que de acuerdo a lo que reporta R.C. Mielenz (72), pueden interaccionar con los iones $H_2SiO_4^-$ que se encuentran en la superficie de las partículas de cemento hidratadas, por medio de interacciones del tipo puentes de hidrógeno. A su vez, H.H. Steinhour propone que estos grupos se adsorben tanto en los silicatos cálcicos como en el aluminato tricálcico.

d) La interacción electrostática entre grupos oxifuncionales del aditivo, que según V. Lorprayoon (16) pueden actuar como agentes quelantes, y los iones metálicos presentes en solución para formar complejos anulares de varios miembros, los cuales actúan como una barrera que impide una mejor difusión del agua hacia la superficie de las partículas de cemento. J. Skalny (13) considera que la mejor unidad quelante está caracterizada por el grupo β -hidroxilcarboxilato, el cual forma un fuerte anillo de 6 miembros.

A su vez, V. Lorprayoon (16) reporta que el efecto quelante sobre los iones de las fases aluminato y ferrito es más importante que sobre los iones calcio ya que los primeros se encuentran en mucho menor concentración en solución.

La manera en que influye el lignosulfonato de calcio en el periodo de inducción de una pasta de cemento es mucho más noto-

ría a una concentración de 0.5%. En la tabla 28 y figura 27, se puede observar que hasta 12 horas es notable la presencia de Ca(OH)_2 , en comparación con la testigo en la cual se detecta desde los primeros minutos (tabla 26 y fig.25). Asimismo, del espectro de IR (fig.33) se aprecia que a 0 minutos las bandas tanto de las fases silicato como del yeso no muestran una disminución en su intensidad tan importante como la que presenta la correspondiente a las bandas de la pasta testigo (fig.22). A su vez, de la tabla 33 se nota que aproximadamente a las 12 horas hay un ligero aumento en la cantidad de CaO libre en la pasta con 0.5% de aditivo.

También es importante señalar que durante casi todo el tiempo que dura el denominado periodo de inducción en la pasta con 0.5% de lignosulfonato de calcio (alrededor de 15 horas), como consecuencia del efecto del aditivo la pasta permanece plástica, a diferencia de la pasta testigo que a este mismo tiempo ya ha endurecido.

Mediante la determinación del tiempo de fraguado de las pastas de cemento sin y con aditivo (fig.37), es posible medir el tiempo en el cual la pasta pierde su plasticidad; y como puede observarse de la figura anterior, este tiempo aumenta con la concentración de aditivo, siendo la pasta con 0.5% de lignosulfonato de calcio la que permanece plástica durante más tiempo.

Como consecuencia de la duración de los periodos de inducción en las pastas con lignosulfonato de calcio, el segundo máximo de temperatura se desplaza a mayor tiempo conforme aumenta

la concentración de aditivo; alcanzándose este segundo máximo en la pasta con 0.5% alrededor de las 24 horas, mientras que en la pasta testigo se obtiene aproximadamente a las 9 horas.

El período de aceleración en las pastas de cemento con lignosulfonato de calcio, inicia a partir del momento en el cual ya no es tan importante la interacción entre el aditivo y los productos de hidratación.

V. Lorprayoon (16) reporta que la constante de estabilidad de los complejos que se forman entre el aditivo y los iones metálicos presentes en solución es muy pequeña, de ahí que el efecto retardante del lignosulfonato de calcio permanezca un determinado tiempo, el cual está relacionado con la concentración en que se encuentra presente el aditivo en la pasta de cemento.

Una alta liberación de Ca(OH)_2 y un gran aumento en la temperatura, debido en particular a la hidratación del C_3S , son las principales características del período de aceleración. Esto se nota claramente de las curvas de temperatura (fig.35), donde las temperaturas alcanzadas en el segundo máximo son mucho mayores que las obtenidas en el primer máximo. Asimismo, de los patrones de DRX de las pastas con 0.25 y 0.50% de lignosulfonato de calcio (tablas 27, 28 y figs. 26, 27), es evidente la presencia de Ca(OH)_2 cristalino a partir de las 12 horas de hidratación en comparación de la pasta testigo en la cual se detecta desde los primeros minutos.

La cantidad de CaO libre determinado en las pastas con aditivo, confirma que el efecto de éste depende de la concentración en que se encuentre presente en la pasta, ya que de la ta-

bla 35 se puede observar que casi la misma cantidad de CaO libre se obtiene a mayor tiempo conforme aumenta la concentración de aditivo.

A partir de 3 días se observa que el grado de hidratación parece proseguir de una manera semejante, tanto en la pasta testigo como en las que contienen aditivo. Notándose de la tabla 33 que para 3, 7, 28 y 90 días la cantidad de CaO libre a un determinado tiempo, es muy similar en todas las pastas y a su vez ésta va aumentando con el tiempo de hidratación.

Este mismo comportamiento se puede apreciar en la tabla 35 a 3, 7, 28 y 90 días, donde la cantidad de moléculas de agua de cristalización determinada en las pastas con y sin aditivo aumenta con el tiempo y para uno determinado, los valores son muy parecidos.

Mediante los espectros de IR a 28 y 90 días (figs. 32 y 33) y los patrones de DRX a 90 días (figs. 26 y 27) se verifica que al igual que en la pasta testigo (figs. 25 y 31), el avance en la hidratación de las pastas es muy semejante, ya que los espectros de IR muestran las bandas referentes a la tobermorita y al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con una intensidad muy parecida, sin notarse además un cambio importante en la pequeña banda del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ localizada aproximadamente a 875 cm^{-1} . A su vez, los patrones de DRX presentan las reflexiones hkl característica del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 4.90, 2.62 y 1.92 Å, donde la primera presenta una intensidad relativa muy similar (alrededor de 55%).

Por otra parte, la presencia de lignosulfonato de calcio en las pastas de cemento, afecta las resistencias a la compresión,

disminuyéndolas de acuerdo al aumento en la concentración de aditivo (tabla 37 y fig.39).

Primeramente, debido a que este aditivo retarda la hidratación inicial del cemento (en especial la de la fase C_3S), se nota que en el lapso de 1 día como resultado de un menor grado de hidratación de las pastas con aditivo, su resistencia a la compresión es menor que la referente a la pasta testigo.

Posteriormente, a 3 días el aumento en los valores de las resistencias a la compresión en las pastas con aditivo, puede deberse a que la lenta hidratación inicial del cemento dá lugar seguidamente a la formación de pequeños cristales de los productos de hidratación, originando con esto un menor espacio entre los mismos y por tanto una mejor compactación entre los productos hidratados a ese tiempo.

Tomando en cuenta que el $\beta-C_2S$ es la fase que al hidratarse contribuye a impartir la resistencia a la compresión a tiempos más posteriores que el C_3S , los bajos valores obtenidos en las pastas con aditivo (a tiempos mayores de 3 días), pueden deberse a que el lignosulfonato de calcio influye en la hidratación del $\beta-C_2S$ ya sea adsorbiéndose o interactuando sobre la fase anhidra o sobre sus productos de hidratación.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Al ser la hidratación del cemento un proceso sumamente complejo en el que juegan un papel muy importante variables tales como su composición, finura, relación a/c y la adición de aditivos, es poco probable que en un solo trabajo queden explicitas las distintas reacciones que se llevan a cabo en este sistema dinámico que cambia con el tiempo, y que al final de cuentas es el responsable de propiedades tan importantes como la resistencia, la velocidad de desarrollo de ésta, la estabilidad del volúmen y la durabilidad de una pasta. Por lo que este estudio es una contribución para dar una idea general del proceso y de algunos aspectos específicos de éste, los cuales sirvan de base para estudios posteriores, en los que se utilice cemento Portland tipo I (como en el presente trabajo) o algún otro tipo de cemento.

En los sistemas clinker-agua y cemento-agua existen una gran cantidad de compuestos anhidros e hidratados, que no permiten conocer exactamente en que medida pueda afectar un aditivo la hidratación de cada una de las fases que componen tanto al clinker como al cemento. Por lo que fué necesario en este

caso sintetizar y estudiar separadamente la hidratación de las fases β -C₂S y C₃A en ausencia y en presencia de lignosulfonato de calcio. Siendo evidente que este aditivo altera la velocidad de hidratación de las fases antes mencionadas, y dependiendo de la reactividad que tiene cada una con el agua es el grado con que este aditivo retarda la hidratación.

Como consecuencia de lo anterior, este efecto se presenta de igual manera en la pastas de clinker y de cemento, como puede observarse en los resultados mostrados anteriormente (Cap. IV). En base a los cuales se deduce que el lignosulfonato de calcio también afecta la velocidad de hidratación del C₂S, dado que no se detecta una apreciable formación de Ca(OH)₂ durante las primeras horas de hidratación.

Por su parte, el estearato de aluminio muestra una tendencia, tanto en el clinker como en el cemento de acelerar notablemente la velocidad de hidratación; si bien a concentraciones altas (4 y 6%) y sólo durante los primeros minutos de hidratación, presenta un leve efecto de retardo. No siendo posible determinar en este caso si el aditivo actúa preferencialmente sobre alguna fase o su efecto es general.

El estudio simultáneo del clinker y el cemento, también pone de manifiesto la importancia que tiene el yeso en las reacciones de hidratación, notándose que en el clinker se libera una mayor cantidad de Ca(OH)₂ que en el cemento. Atribuyéndose esto principalmente a que en el clinker no hay formación de etringita, compuesto que obstaculiza en el cemento la difusión del agua hacia las fases silicato. Aún en presencia de ligno-

sulfonato de calcio se sigue observando este mismo comportamiento, lo cual implica que la velocidad de hidratación y la estructura de los compuestos hidratados influyen de sobremanera en el grado con que el lignosulfonato de calcio retarda la hidratación.

Asimismo, es importante señalar la estrecha relación que existe entre la composición del aditivo y su dosis con la manera en que influye en la hidratación de los distintos componentes del cemento. En estas circunstancias, si bien los dos aditivos empleados son moléculas orgánicas, cada una contiene diferentes grupos funcionales, los cuales son responsables tanto de la manera en que es alterada la velocidad de hidratación, como del grado en que son modificadas algunas de las propiedades físicas que desarrolla una pasta de cemento.

Notándose así que por un lado el estearato de aluminio es una molécula hidrocarbonada con un sólo grupo carbonilo; en tanto que el lignosulfonato de calcio contiene en su molécula grupos como $-OH$, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-O$, $-SO_3^-$, $-\overset{O}{\underset{||}{C}}-H$.

Del presente trabajo queda claro que el lignosulfonato de calcio además de retardar la hidratación de las fases $\beta-C_2S$ y C_3A , clinker y cemento, también aumenta como consecuencia el tiempo de fraguado inicial de una pasta de cemento; mejorando por otra parte la plasticidad de la misma con un menor contenido de agua, pero disminuyendo la resistencia a la compresión de pastas endurecidas.

A su vez, el estearato de aluminio al acelerar la velocidad de hidratación del clinker y del cemento, disminuye en pastas

de este último el tiempo al cual ocurre el fraguado inicial; presentándose aunado a esto un detrimento considerable en las resistencias a la compresión.

De lo anteriormente expuesto se desprende que el conocimiento previo de la composición química y/o la estructura de los componentes del cemento y de ciertos aditivos, nos permite prever de alguna manera que propiedad o propiedades del cemento, y aproximadamente a que tiempo de hidratación se ven modificadas, ya sea en beneficio o perjuicio de la pasta.

Durante la realización de esta tesis, tanto en su parte experimental como en la discusión de resultados, surgieron varias cuestiones que, a consideración nuestra, son interesantes de seguir investigando con el fin de esclarecer aún más, por una parte el papel que desempeña cada una de las fases durante la hidratación del cemento, y por otra, en qué medida y cómo se ve afectado este proceso en presencia de aditivos.

Asimismo, consideramos que es necesario el uso de otras técnicas analíticas, adicionales a las empleadas en este trabajo tales como: Microscopía Electrónica, Análisis Térmico (p.ei. DTG, DTA), y Análisis de la Fase Líquida; complementadas con pruebas físicas como: permeabilidad, fluidez y contenido de aire.

Por lo anterior, proponemos se efectúe el estudio de la hidratación de cada una de las fases principales del cemento en presencia de estos u otros aditivos. Siendo también interesante conocer de qué manera influyen en su velocidad de hidratación

variables tales como: ausencia o presencia de Ca(OH)_2 y/o yeso, relación a/c y finura. Relacionando los resultados obtenidos con el comportamiento observable en pastas de clinker y/o cualquier tipo de cemento Portland.

BIBLIOGRAFIA

1. Bogue, R.H.
La quimica del cemento Portland.
Edit. Sessat, S.A.
Madrid, (1952).
2. The Edison Portland Cement Co.
The Romance of Cement.
(1926).
3. Perezgasga, F. y Dias Cruz, J.E.
Fabricación del cemento. Industria Quimica.
Banco de México, S.A.
México, (1951).
4. Cámara Nacional del Cemento.
Anuario.
México, (1983).
5. Payne, G.H. Revista IMCYC. 20 [133] 22-32 (1982).
6. Neville, A.M.
Tecnología del concreto.
Tomo I
IMCYC.
México, (1981).

7. Grupo Tolteca.
Fabricación y empleo del cemento Portland.
México, (1984).
8. Labahn, O.
Prontuario del cemento.
5a. Ed.
Editores Técnicos Asociados, S.A.
Barcelona, (1985).
9. Villaseñor, J.M. Revista IMCYC. 24 [183] 25-29 (1986).
10. Lea, F.M.
The Chemistry of Cement and Concrete.
3rd. Ed.
Edward Arnold.
London, (1970).
11. Taylor, H.F.W.
Química de los cementos.
Tomo I.
URMO, S.A. de Ediciones.
Barcelona, (1978).
12. Czernin, W.
Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers.
2nd. Ed.
Chemical Publishing Co. INC.
(1980).

13. Skalny, J. and Young, J.F. 7th International Congress on the Chemistry Cement. Vol.1. Paper II, I/4-I/35, Paris (1980).
14. Tadros, M.E., Skalny, J. and Kalyoncu, R.S. Journal of American Society. 59 [7-8] 344-46 (1976).
15. Daimon, M. 6th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol. III. pp.17-19. Moscu (1974).
16. Lorprayoon, V. and Rossington, D.R. Cement and Concrete Research. 11 [2] 267-277 (1981).
17. Budnikov, P.P. Proceedings of 4th International of Chemistry of Cement. Vol. II. Washington (1960).
18. Lennart, F. 1st. Int. Symp. Chem. Cem. Stokolmo (1968).
19. Hitoaki, M. and Keilchi, M. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Tokio (1968).
20. Locher, F.W. 7th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol. IV. Theme II pp. 49-55. Paris (1980).
21. Mehta, P.K. Cem. Concr. Res. 6 [2] 162-82. (1976).
22. Collepardi, M., Baldini, G. and Pauri, M. Cem. Concr. Res. 8 [5] 571-80 (1978).
23. Skalny, J.P. and Tadros, M.E. J. Am. Ceram. Soc. 60 [3-4] 174-75 (1977).

24. Colleparidi, M., Baldini, G. and Pauri, M. J. Am. Ceram. Soc. 62 [1-2] 33-35 (1979).
25. Tamás, F.D. and Vertés, A. Cem. Concr. Res. 3 [5] 575-81 (1973).
26. Rogers, D.E. and Aldridge, L.P. Cem. Concr. Res. 7 [4] 339-410 (1977).
27. Fukura, M. et al. Cem. Concr. Res. 11 [3] 407-14 (1981).
28. Kantro, D.L. and Weise, Ch. H. J. Am. Ceram. Soc. 62 [11-12] 621-26 (1979).
29. Guinier, A. and Regourd, M. 6th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.IV pp. 8-17, 20-33. Moscú (1974).
30. Nurse, R.W. Proc. 3rd. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I pp. 3-51. London (1952).
31. Guinier, A. Regourd, M. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I. p.40. Tokyo (1968).
32. Fujii, K. and Kondo, W. J. Am. Ceram. Soc. 62 [3-4] 161-67 (1979).
33. Tong, H.S and Young, J.F. J. Am. Ceram. Soc. 60 [7-8] 321-22 (1977).
34. Fierens, P and Tiricoq, J. Cem. Concr. Res. 13 [1] 41-48 (1983).

35. Suzuki, K., Ito, S. and Nishikawa, T. Cem. Concr. Res. 16 [6] 885-92 (1968).
36. Mohan, K. and Taylor, H.F.W. J. Am. Ceram. Soc. 64 [12] 717-19 (1981).
37. Ghosh, S.N. 7th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.II. I-12 a I-16. Paris (1980).
38. Korneev, V.I. and Bygalina, E.B. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I Paper 1-95, pp.285-88. Tokyo (1968).
39. Shiba, S., Kishi, K., Asaga, K. and Daimon, M. Cem. Concr. Res. 14 323-28 (1984).
40. Krali, D., Matkovic, B. and Trojko, R.J. J. Am. Ceram. Soc. 69 [8] C-170 a C-172 (1986).
41. Robson, T. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I. p.350. Tokyo (1980).
42. Guinier, A. et al. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I p.1-32. Tokyo (1968).
43. Regourd, M. et al. 6th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.I pp.3-62 Moscu (1974).
44. Milestone, N.B. Cem. Concr. Res. 6 [1] 89-102 (1976).
45. Sakai, E. et al. Cem. Concr. Res. 10 [3] 311-19 (1980).
46. Jawed, I. et al. Cem. Concr. Res. 6 [4] 442-54 (1976).

47. Daugherty, K.E. and Kowaleski, M.J.Jr. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.4. pp 42-51. Tokyo (1968).
48. IMCYC
Aditivos para concreto.
IMCYC
México, (1983).
49. Neymet, A.
Aditivos para concreto.
México, (1965).
50. Venuat, M.
Aditivos y tratamientos de morteros y hormigones.
Edit. Técnicos Asociados, S.A.
Barcelona, (1972).
51. Calzado, W.C. Revista IMCYC. 21 [151] 39-44 (1983).
52. Rixon, M.R.
Aditivos para los hormigones. Composición, propiedades y empleos.
Editores técnicos Asociados, S.A.
Barcelona, (1984).
53. Ramachandran, V.S. 7th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.IV. pp 535-40. Paris (1980).

54. Biczok.
Corrosión y protección del hormigón.
Ediciones URMD.
Barcelona (1972).
55. Ernsberger, F.M. and France, W.G. Industrial and
Engineering Chemistry. 37 [6] 598-600 (1945).
56. Swenson, E.G. and Thorvaldson, T. ASTM Special Technical
Publication No. 266. pp159-169 (1959).
57. Milestone, N.B. J. Am. Ceram. Soc. 62 [7-8] 321-24 (1979).
58. Tadros, M.E., Skalny, J. and Kalyonev, R.S. J. Am. Ceram.
Soc. 59 [7-8] 344-47 (1976).
59. Jawed, I., Klenn, W.A. and Skalny, J. J. Am. Ceram. Soc. 62
[9-10] 461-64 (1979).
60. Milestone, N.B. Cem. Concr. Res. 6 [1] 89-102 (1976).
61. Previte, R. Cem. Concr. Res. 1 [3] 301-16 (1971).
62. Ghosh, S.N. and Chatterjee, A.K. Journal of Material
Science. 9 1577-84 (1974).
63. Ghosh, S.N. 7th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.II
pp II/18-II/24. Paris (1980).
64. Ghosh, s.N. and Handoo, S.K. Cem. Concr. Res. 10 [6] 771-82
(1980).
65. Ghosh, S.N. J. Mater. Sci. 10 1454-56 (1975).

66. Midley, H.G. Proc. 4th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.II
pp 486-89, 513-17. Washington (1960).
67. Lehman, H. and Dutz, H. Proc. 5th. Symp. Chem. Cem. Vol.1
p. 513. Tokyo (1968).
68. Harchand, K.S. Vishwamittar and Chandra, K. Cem. Concr.
Res.10 [2] 243-52 (1980).
69. Smith, M.A. and Matthews, J.D. Cem. Concr. Res. 4 [1]
44-55 (1974).
70. Midley, H.G. Cem. Concr. Res. 9 [1] 77-82 (1979).
71. Taylor, H.F.W.
Química de los cementos.
Tomo II.
URMO, S.A. de Ediciones.
Barcelona, 1978.
72. Mielenz, R.C. Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.IV.
pp 1-34. Tokyo (1968).
73. Kaulouset, G.L. 6th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol.5. p 10.
Moscu (1974).
74. Ordway, F. Proc. 3rd. Int. Symp. Chem. Cem. Vol.I.
pp 91-119. London (1952).
75. Ludwig, U. 6th. Int. Cong. Chem. Cem. Vol. 4. pp 25.
Moscu (1974).

76. Popovics, S.

Concrete- Making Materials.

Hemisphere Publishing Corporation.

Mc. Graw. Hill. Book Company.

(1979).

77. Khalil, S.M. Cem. Concr. Res. 3 [6] 677-98 (1973).

TABLAS
Y
FIGURAS

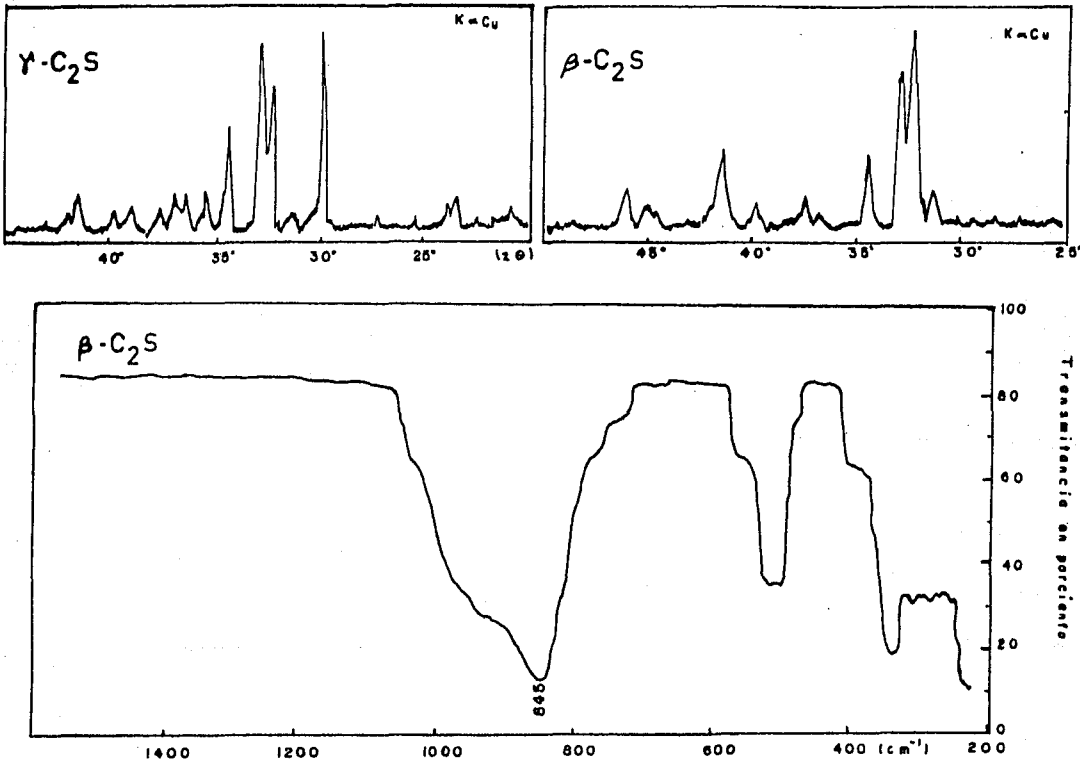


Fig.1 Espectro de IR y patrón de difracción de Rayos-X de la fase β - C_2S anhidra y patrón de difracción de Rayos-X de la fase γ - C_2S .

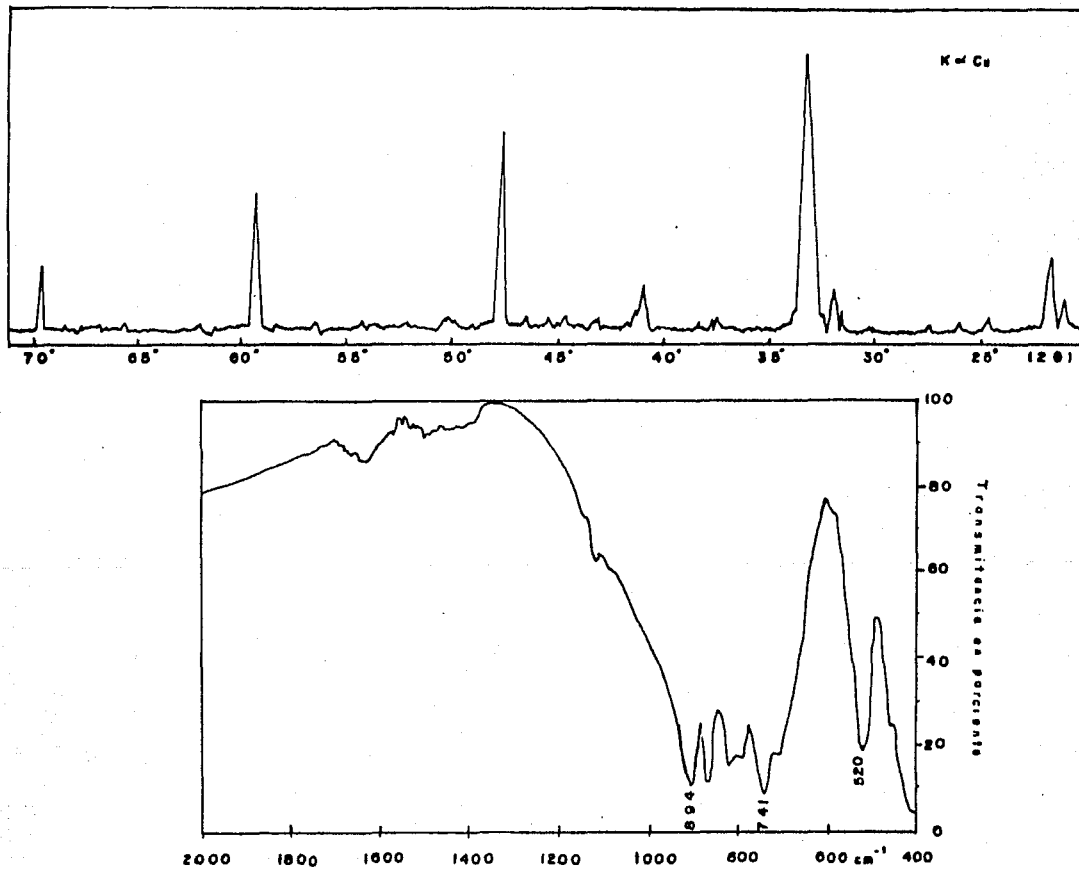


Fig.2 Espectro de IR y patrón de difracción de Rayos-X de la fase C₃A anhidra.

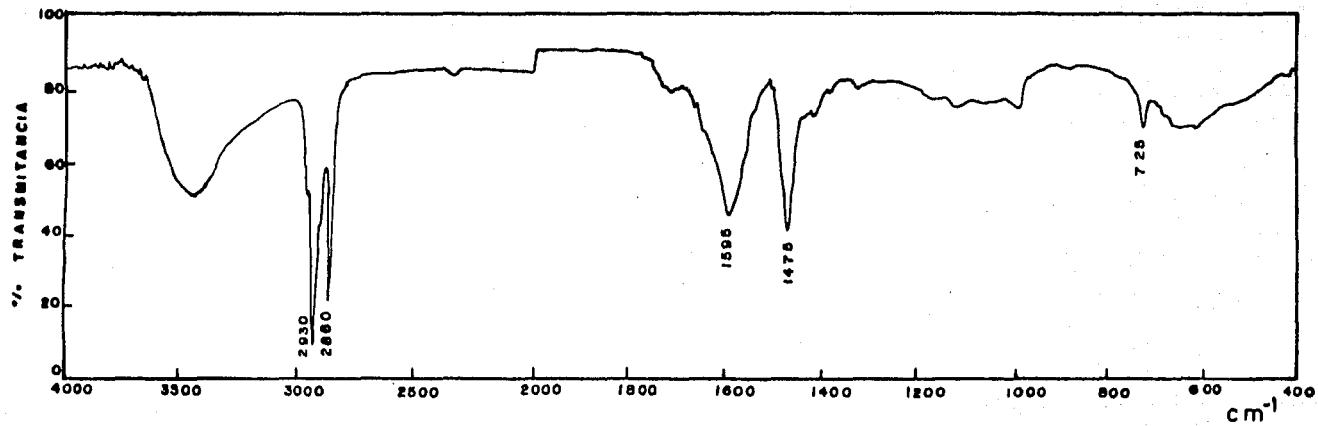


Fig.3 Espectro de IR del estearato de aluminio Q.P.

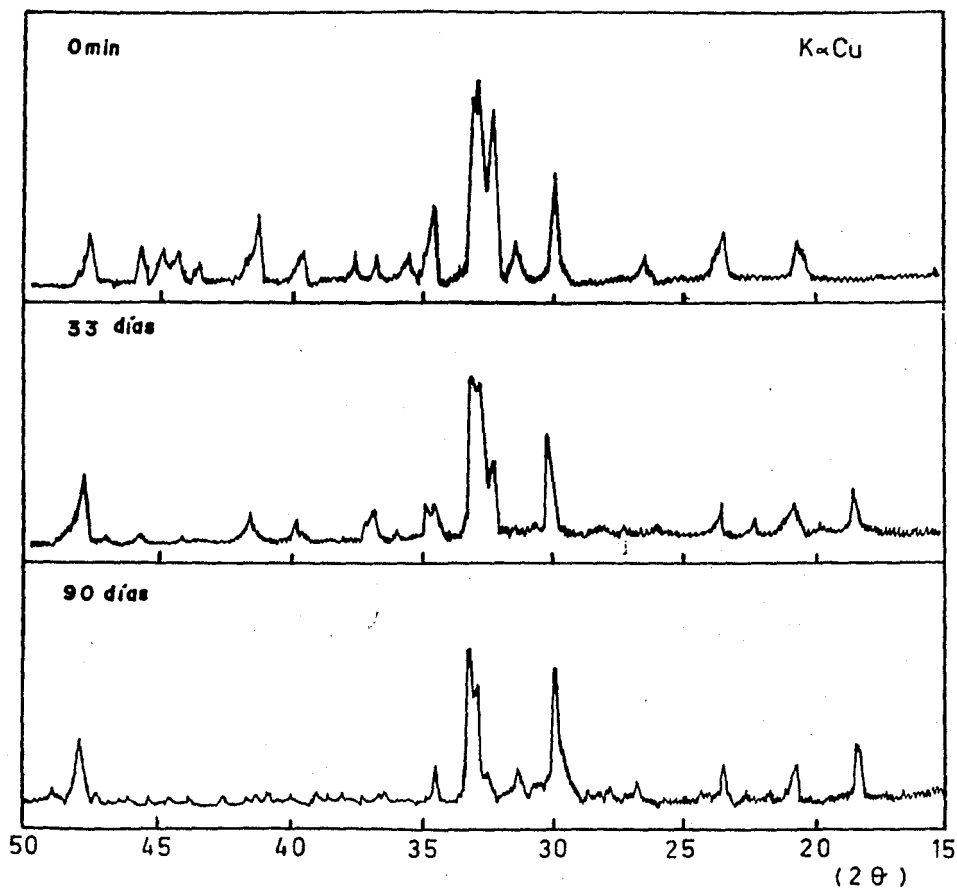


Fig. 4 Patrones de DRX de una pasta de β -C₂S sin aditivo y relación agua-fase igual a 0.7

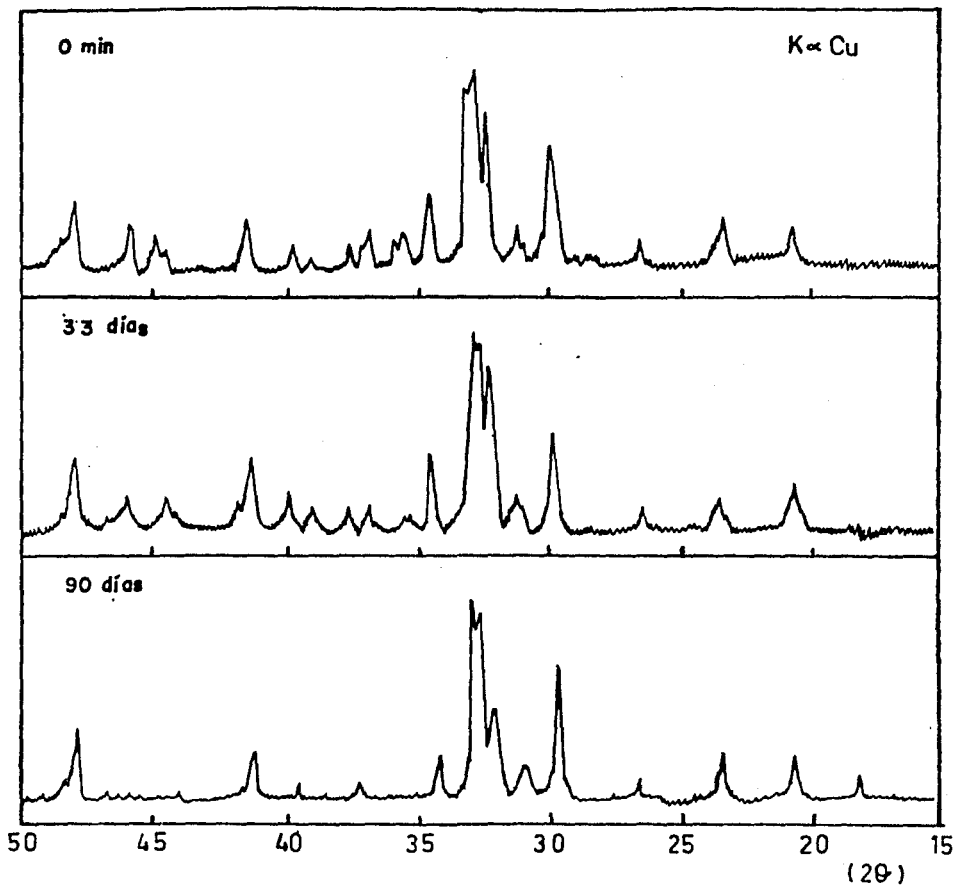


Fig. 5 Patrones de DRX de una pasta de β -C₂S con 0.25% de lignosulfonato de calcio y relación agua-fase igual a 0.7

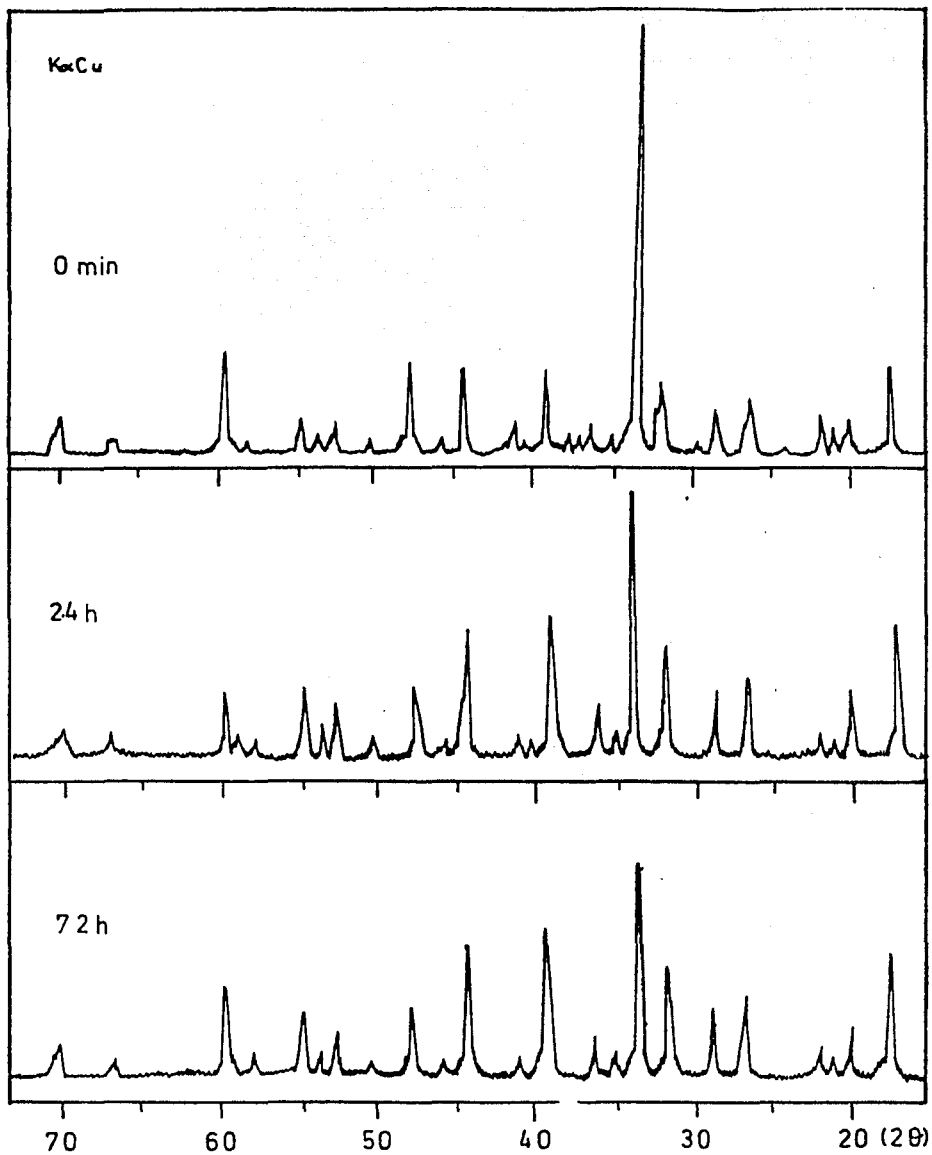


Fig. 6 Patrones de DRX de una pasta de C_3A sin aditivo y relación agua-fase igual a 0.7

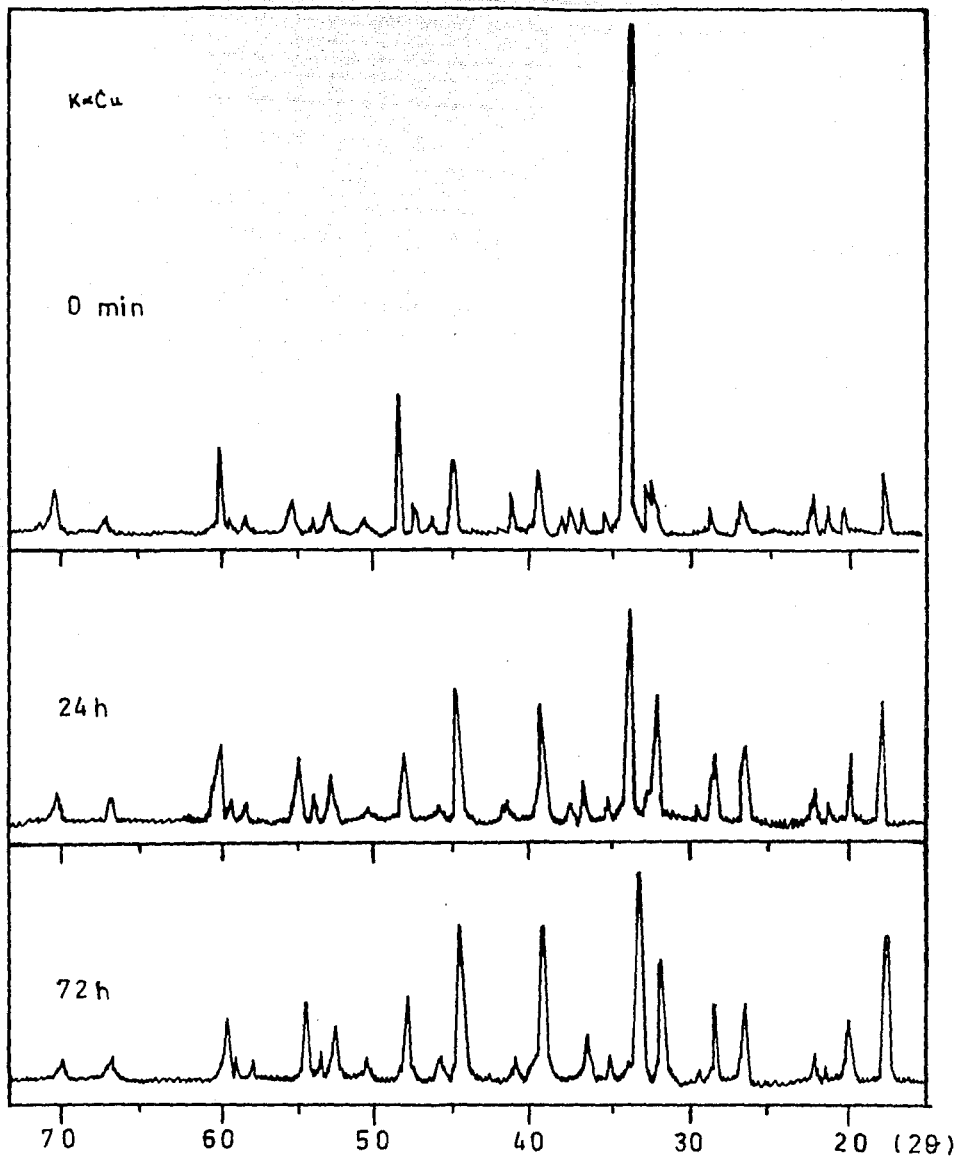


Fig.7 Patrones de DRX de una pasta de C_3A con 0.25 % de lignosulfonato de calcio y relación agua-fase igual a 0,7

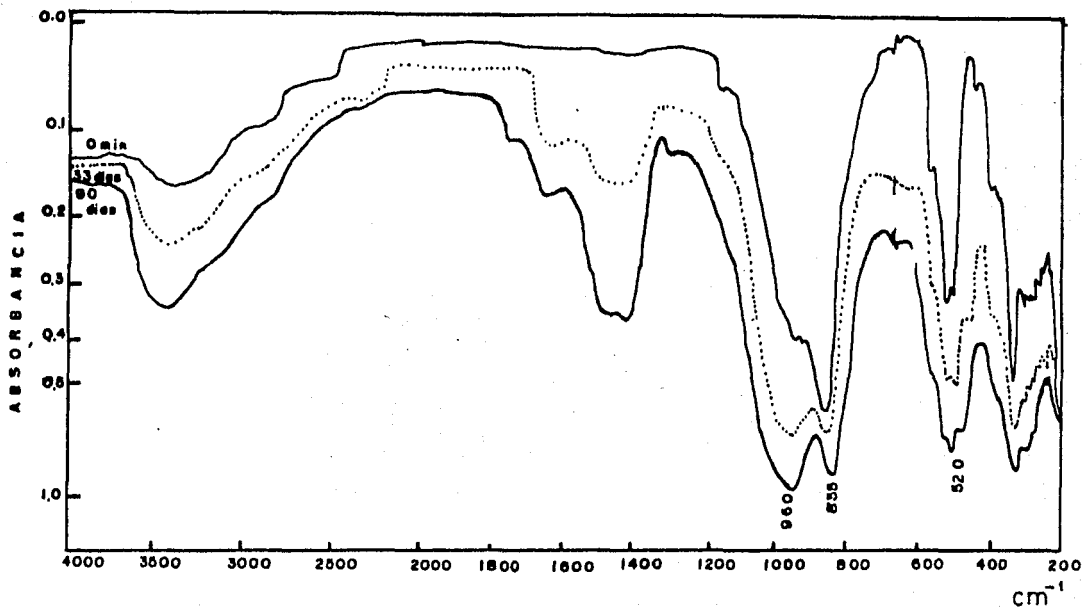


Fig. 8 Espectros de IR de una pasta de β -C₂S sin aditivo y relación agua-fase igual a 0.7

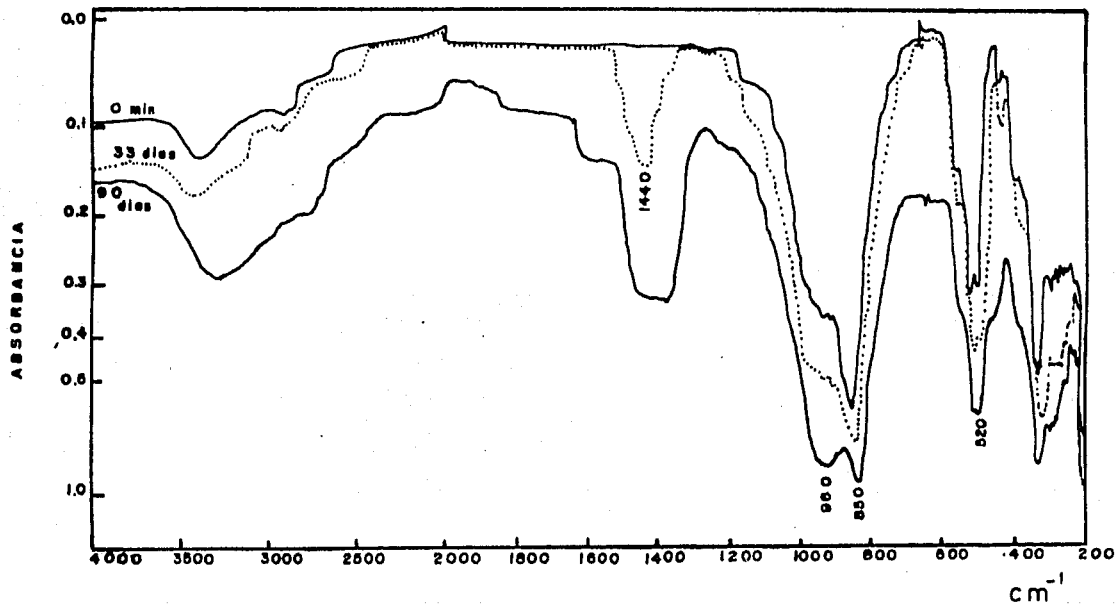


Fig.9 Espectros de IR de una pasta de β -C₂S con 0.25% de lignosulfonato de calcio y relación agua-fase igual a 0.7

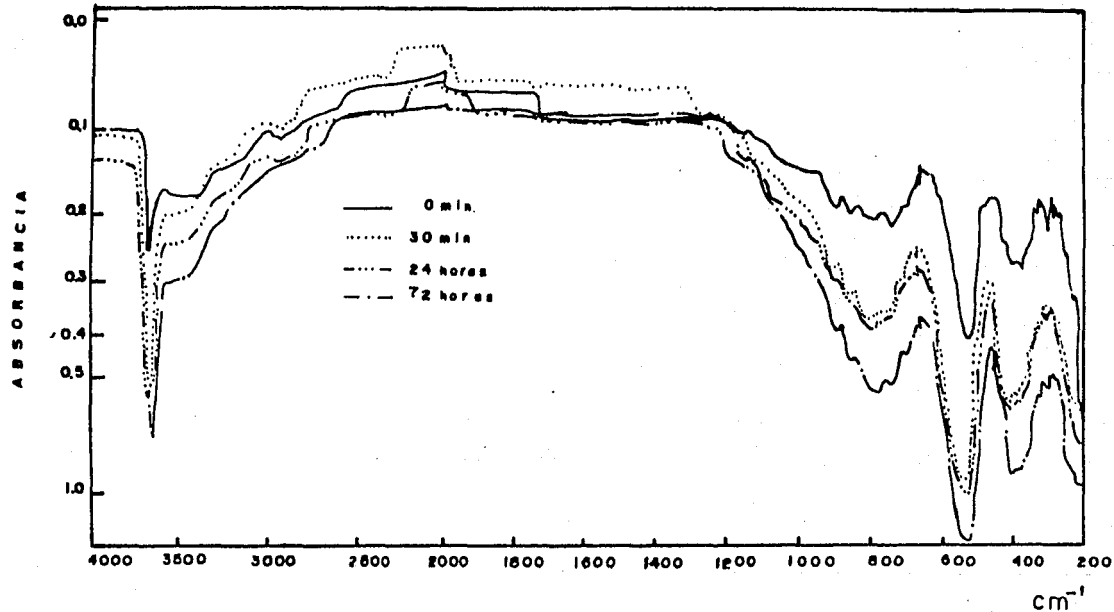


Fig.10 Espectros de IR de una pasta de C₃A sin aditivo y relación agua-fase igual a 0.7

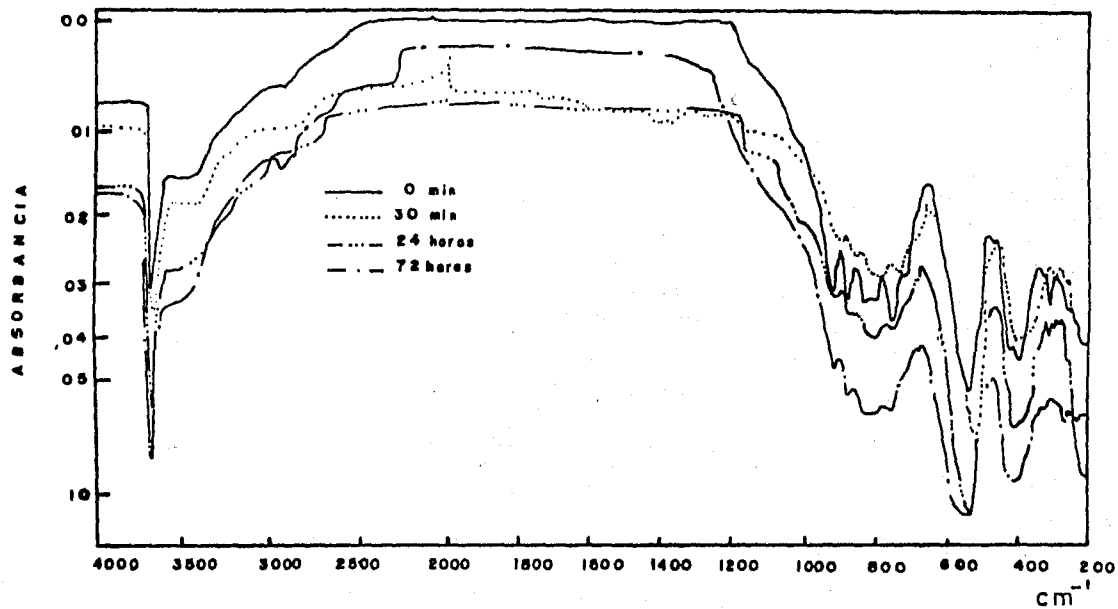


Fig.11 Espectros de IR de una pasta de C₃A con 0.25% de lignosulfonato de calcio y relación agua-fase igual a 0.7

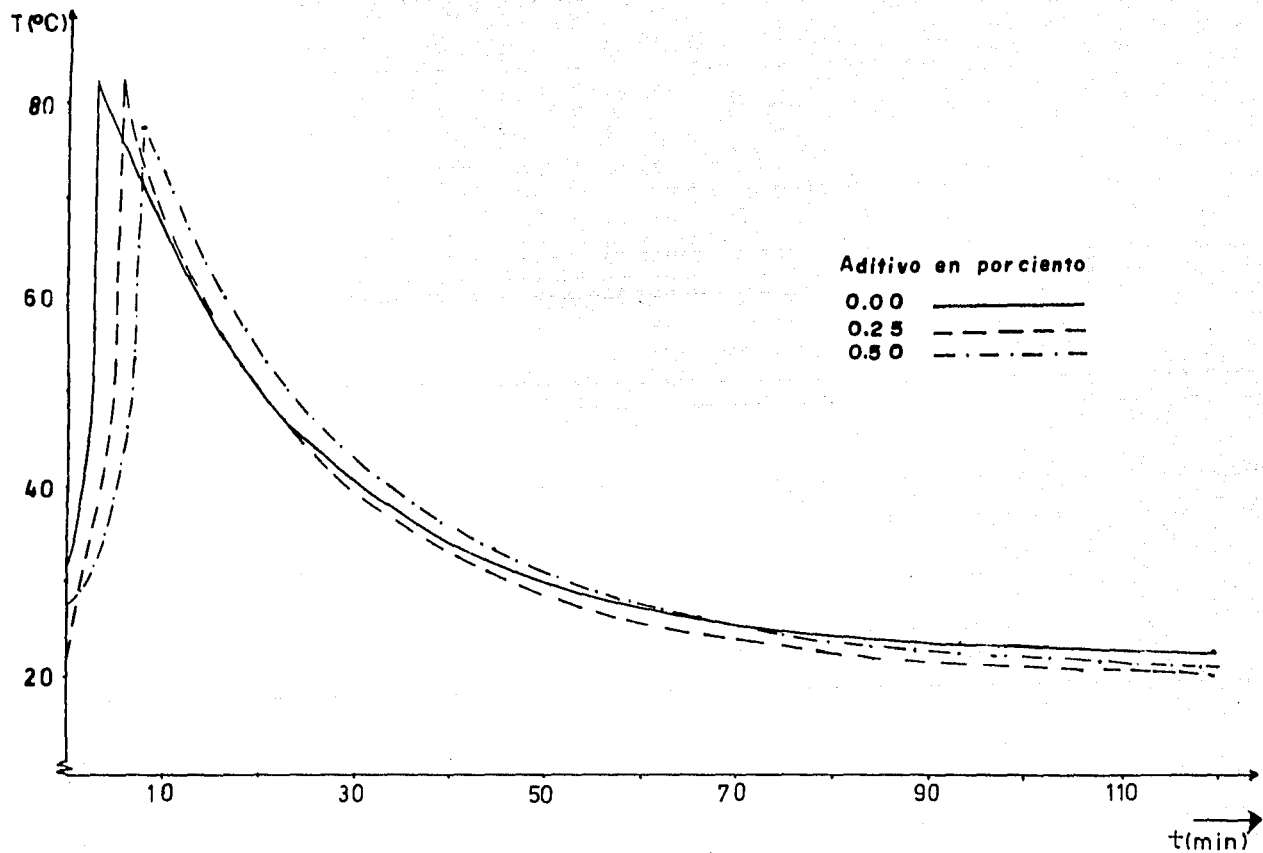


Fig. 12 Modificación de las temperaturas de hidratación en el C_3A por la presencia de lignosulfonato de calcio.

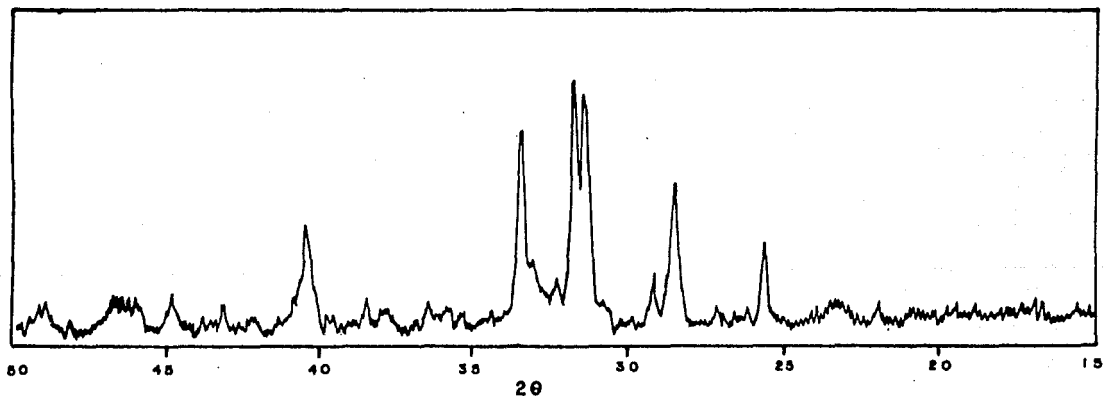
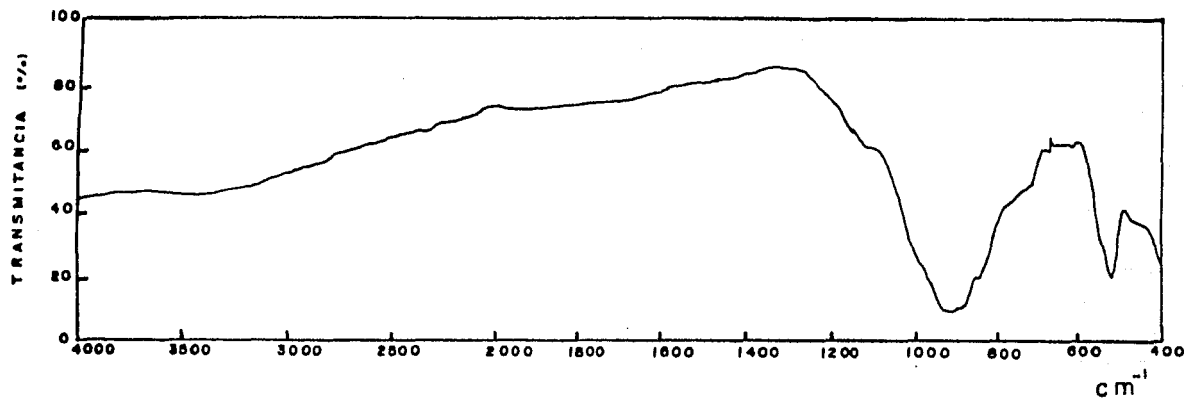


Fig.13 Espectro de IR y patrón de difracción de Rayos-X del clinker de cemento Portland tipo I anhidro.

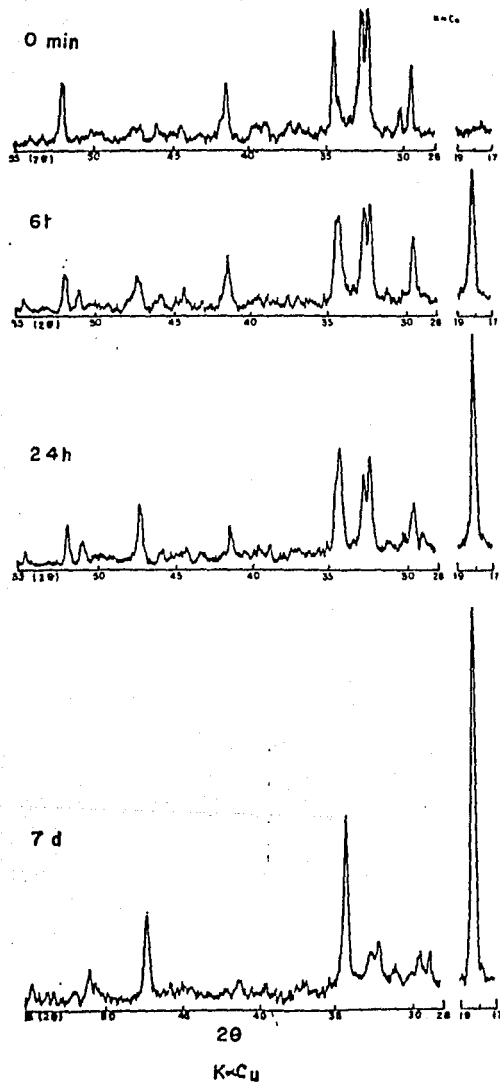
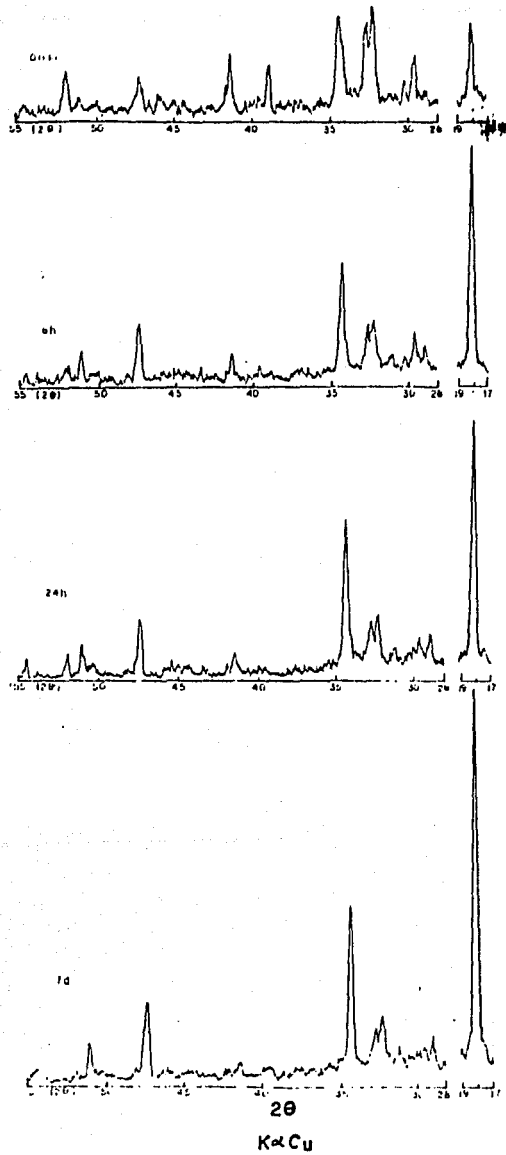


Fig. 14 Patrones de DRX de una pasta de clinker sin aditivo y relacion agua-clinker igual a 0.7.



Fig,15 Patrones de DRX de una pasta de clinker con 1% de estearato de aluminio. (a/c = 0.7)

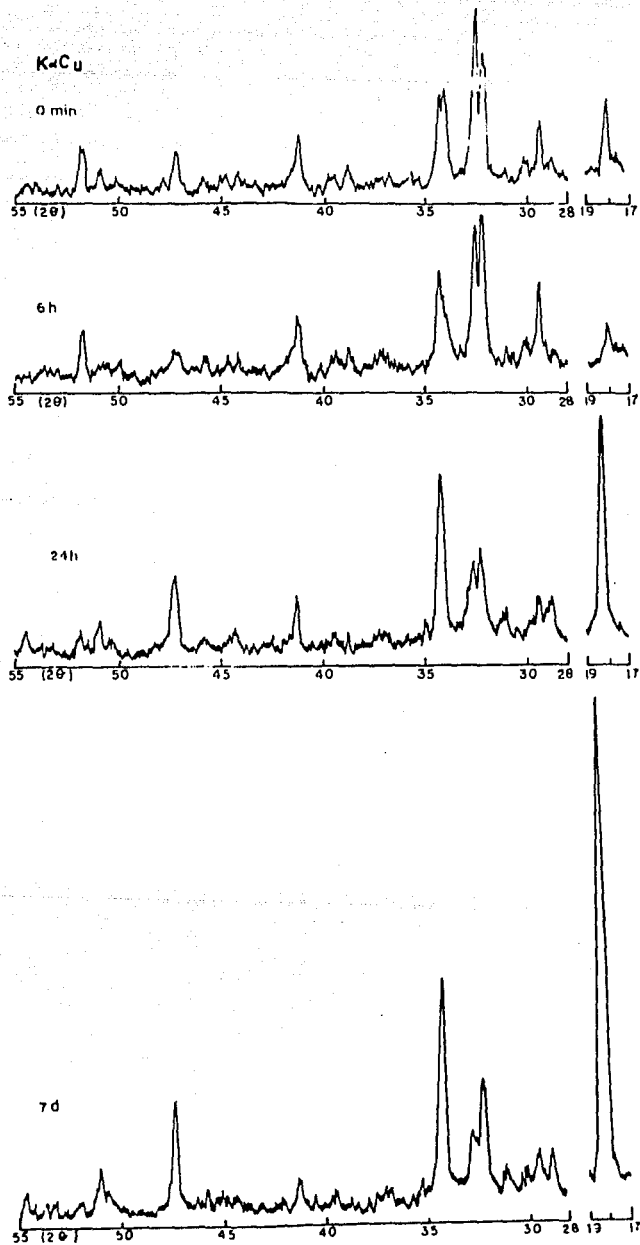


Fig. 16 Patrones de DRX de una pasta de clinker con 0.25% de lignosulfonato de calcio. ($q/c = 0.7$)

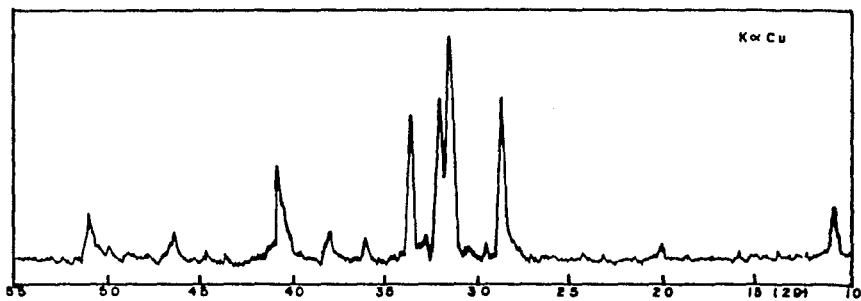
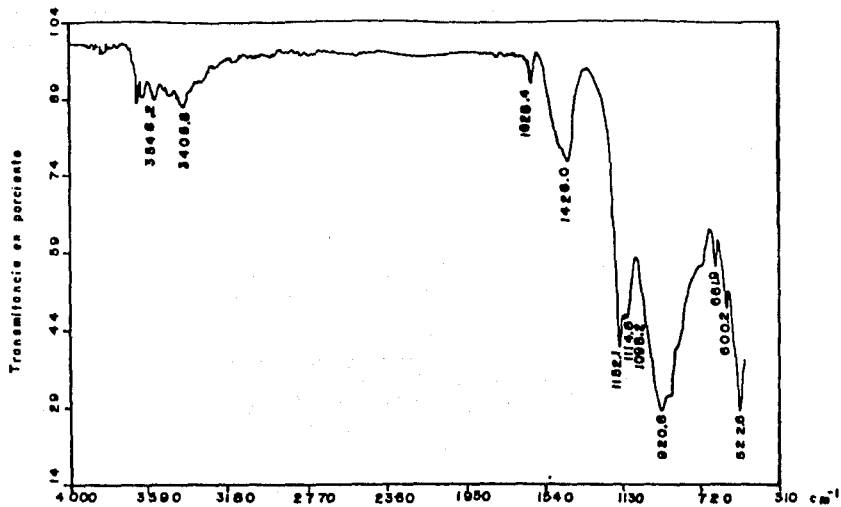
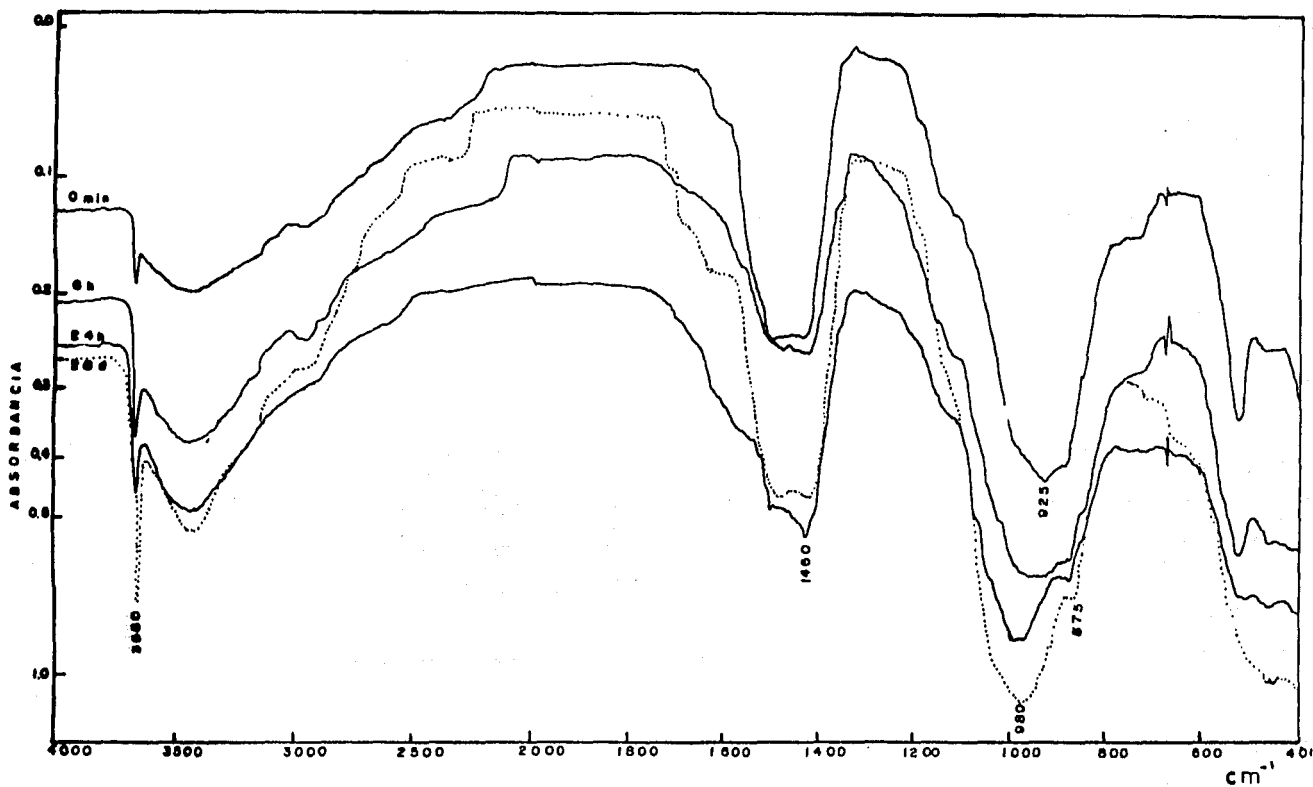


Fig.17 Espectro de IR y patrón de difracción de Rayos-X del cemento Portland tipo I anhidro.



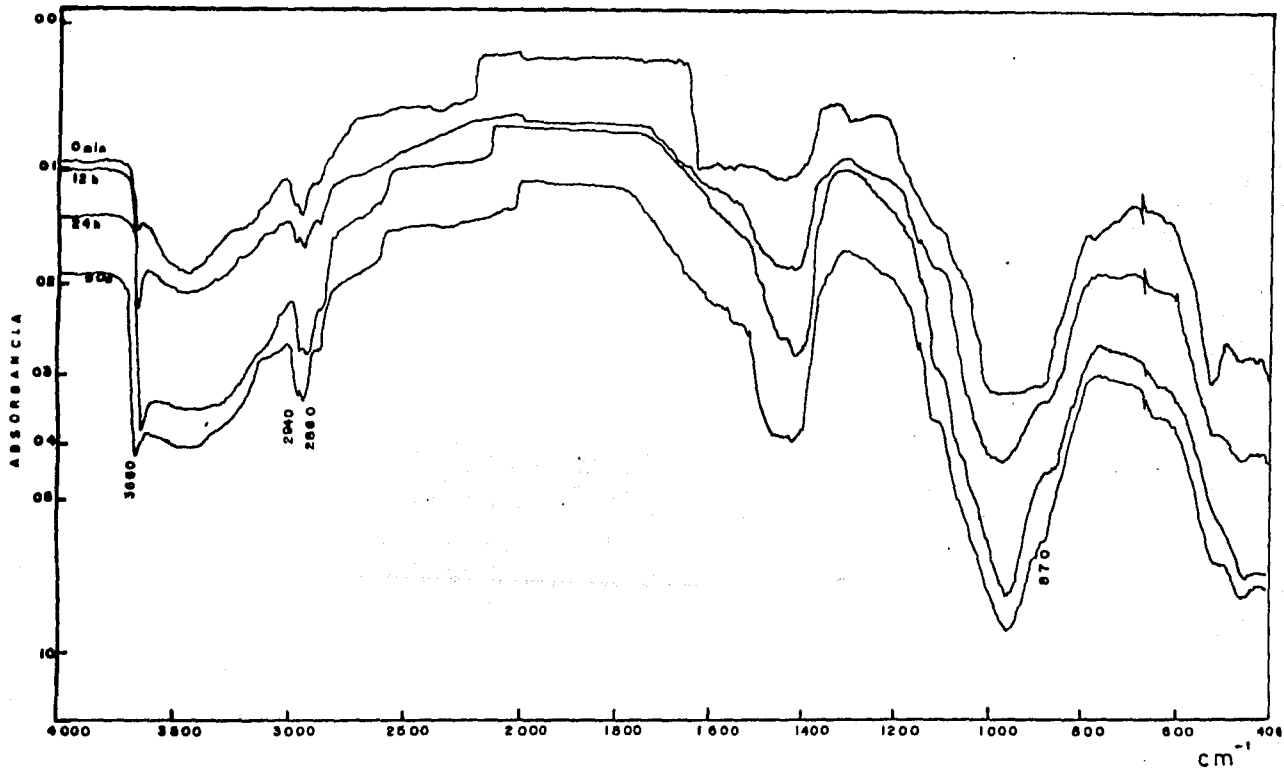


Fig.19 Espectros de IR de una pasta de clinker con 1% de estearato de aluminio. ($\alpha/c = 0.7$)

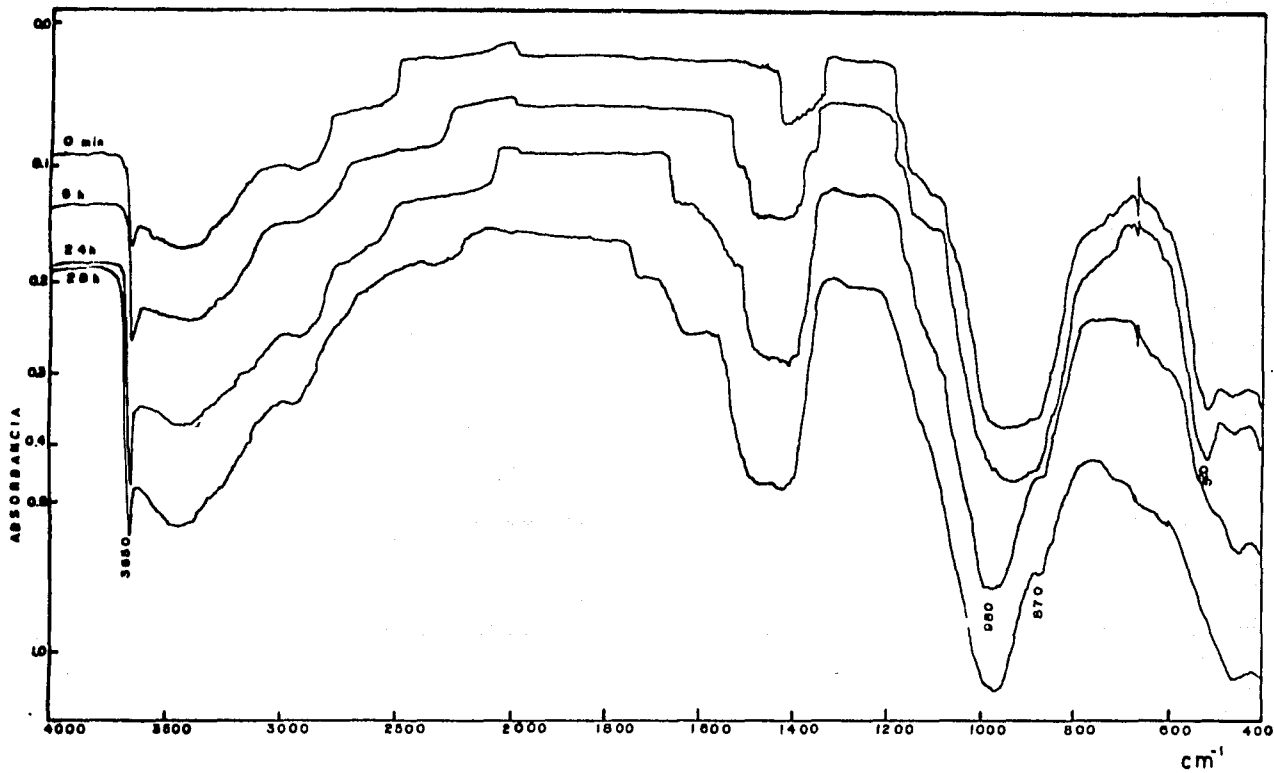


Fig. 20 Espectros de IR de una pasta de clinker con 0.25 % de lignosulfonato de calcio. ($q/c = 0.7$)

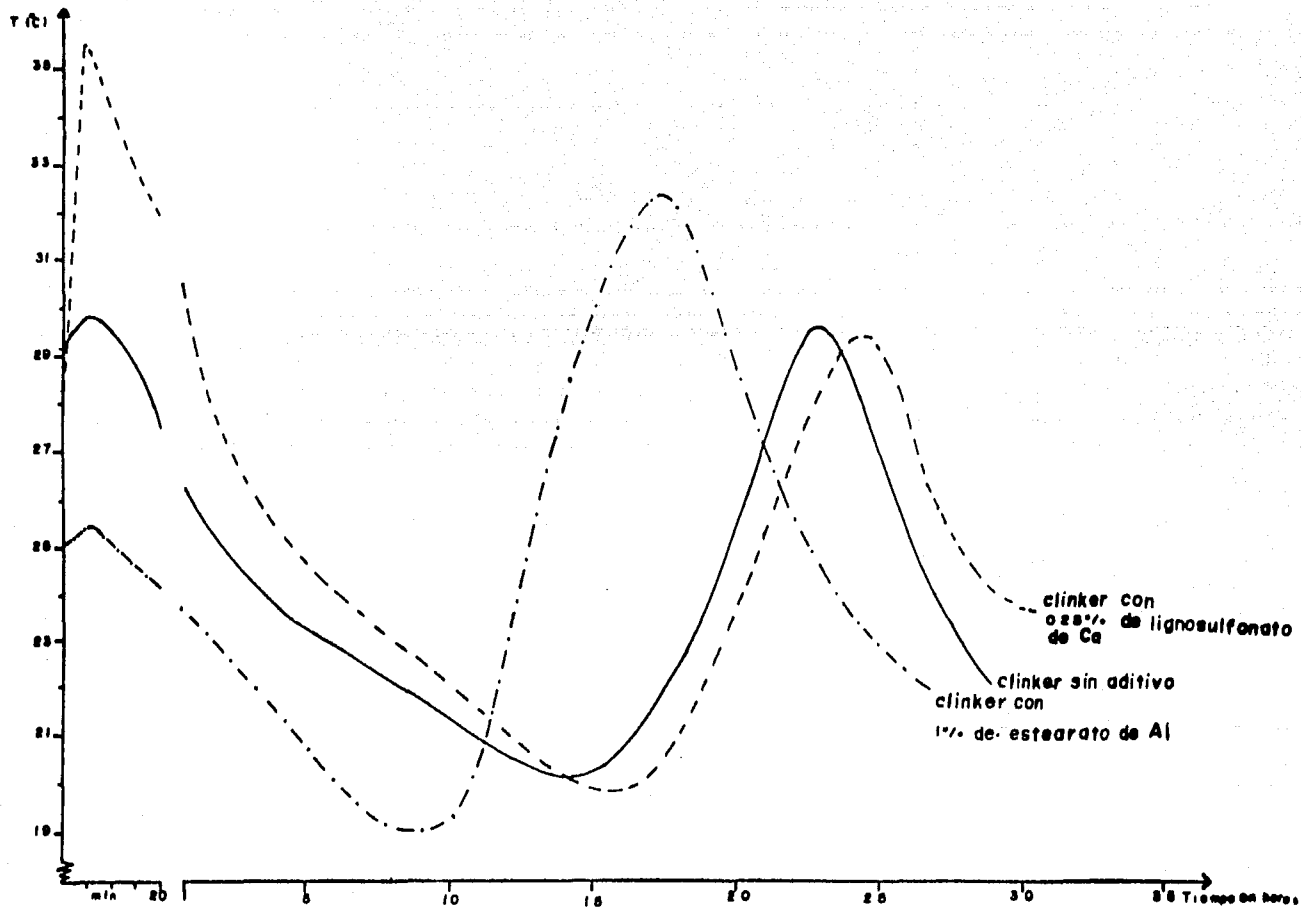


Fig.21 Modificación de las temperaturas de hidratación en el clinker por la presencia de dos aditivos orgánicos.

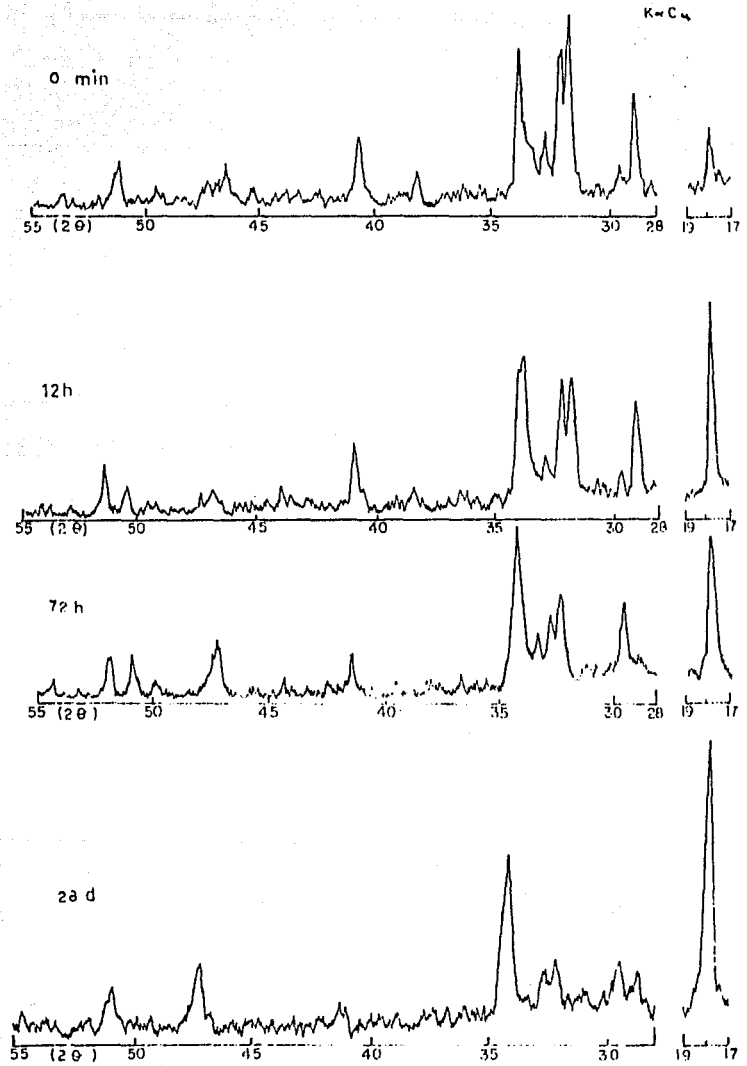


Fig.22 Patrones de DRX de una pasta de cemento sin aditivo. ($a/c = 0.4$)

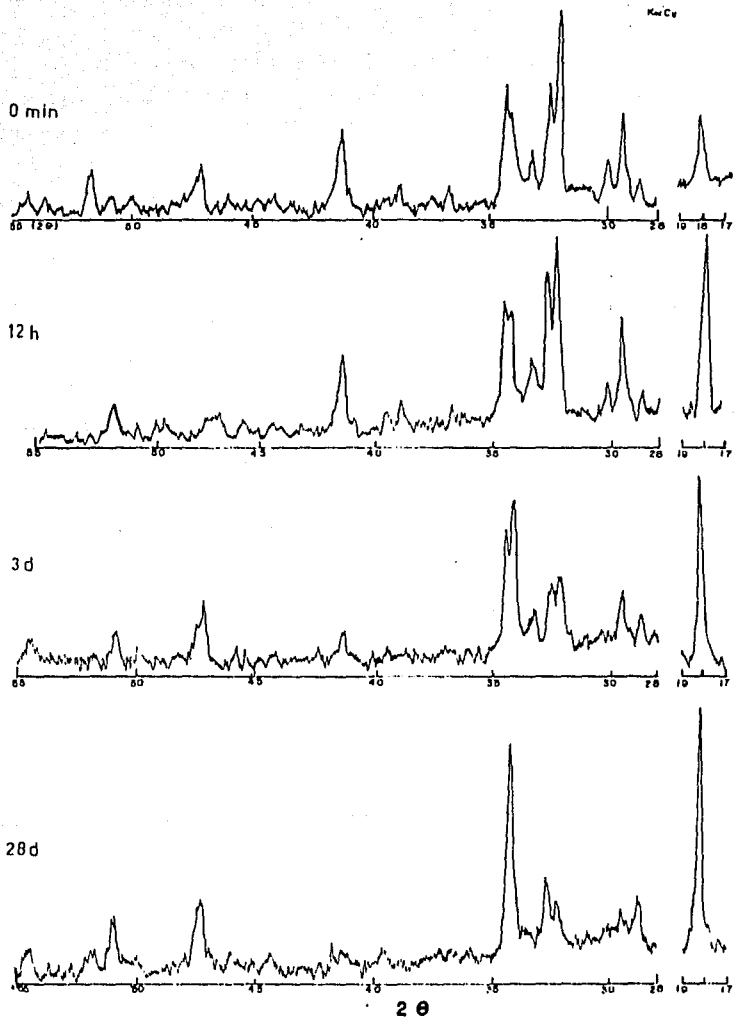


Fig. 23 Patrones de DRX de una pasta de cemento con 1% de estearato de aluminio. ($a/c = 0.4$)

K α Cu

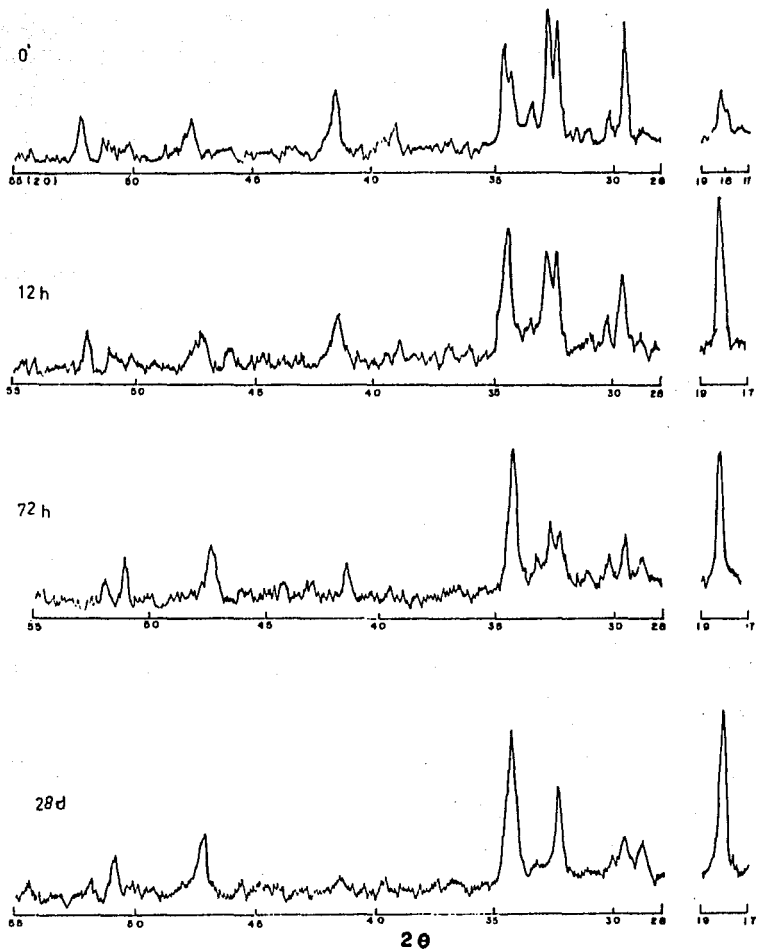


Fig.24 Patrones de DRX de una pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio. (a/c = 0.4)

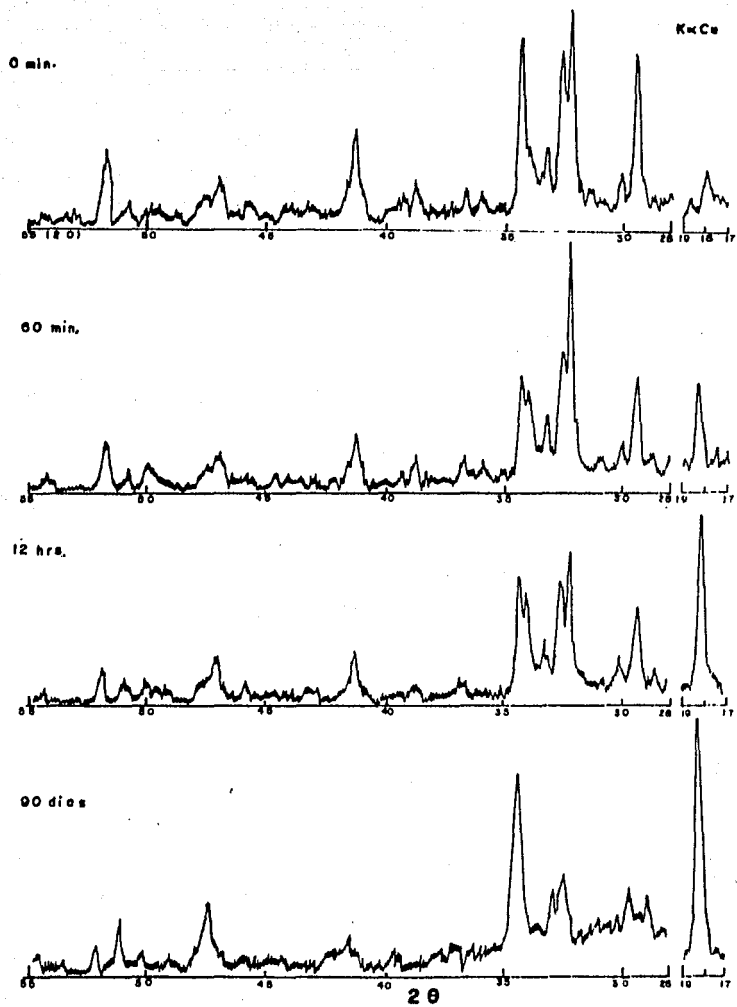


Fig. 25 Patrones de DRX de una pasta de cemento sin aditivo ($q = 0.3$)

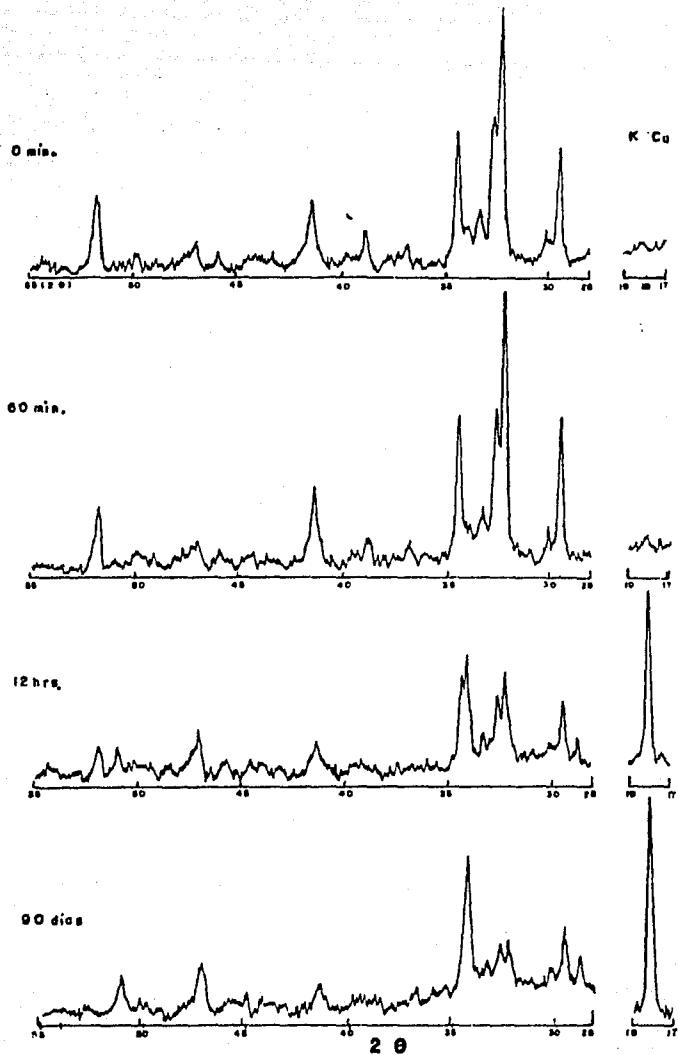


Fig.26 Patrones de DRX de una pasta de cemento con 0.25 % de lignosulfonato de calcio. ($q/c = 0.3$)

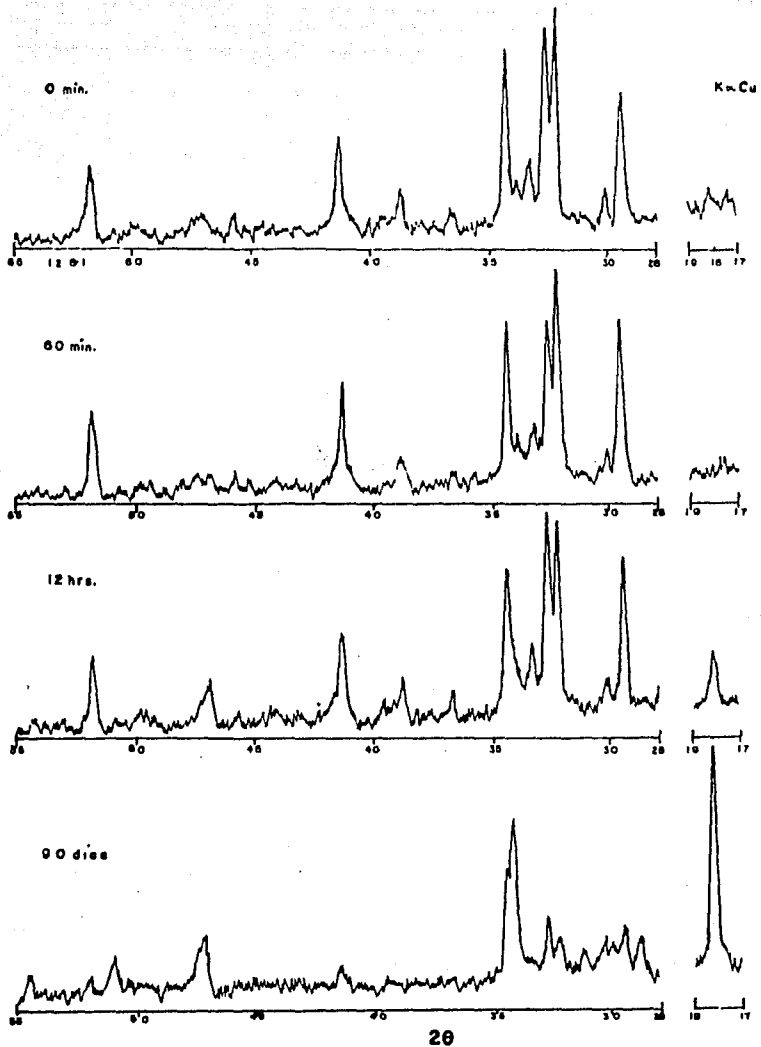


Fig.27 Patrones de DRX de una pasta de cemento con 0.5% de ligno-sulfonato de calcio. ($w/c = 0.3$)

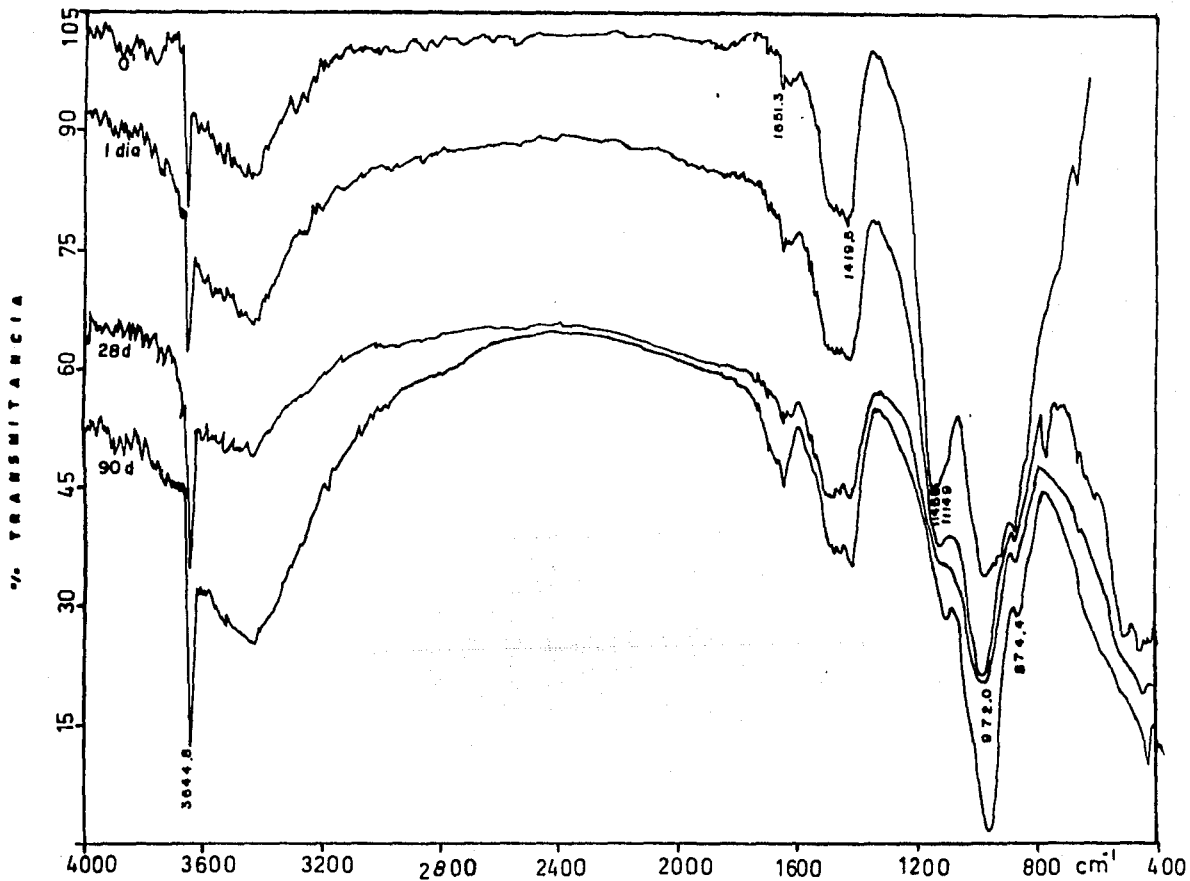


Fig.28 Espectros de IR de una pasta de cemento sin aditivo, a diferentes tiempos de hidratación. (%c = 0.4)

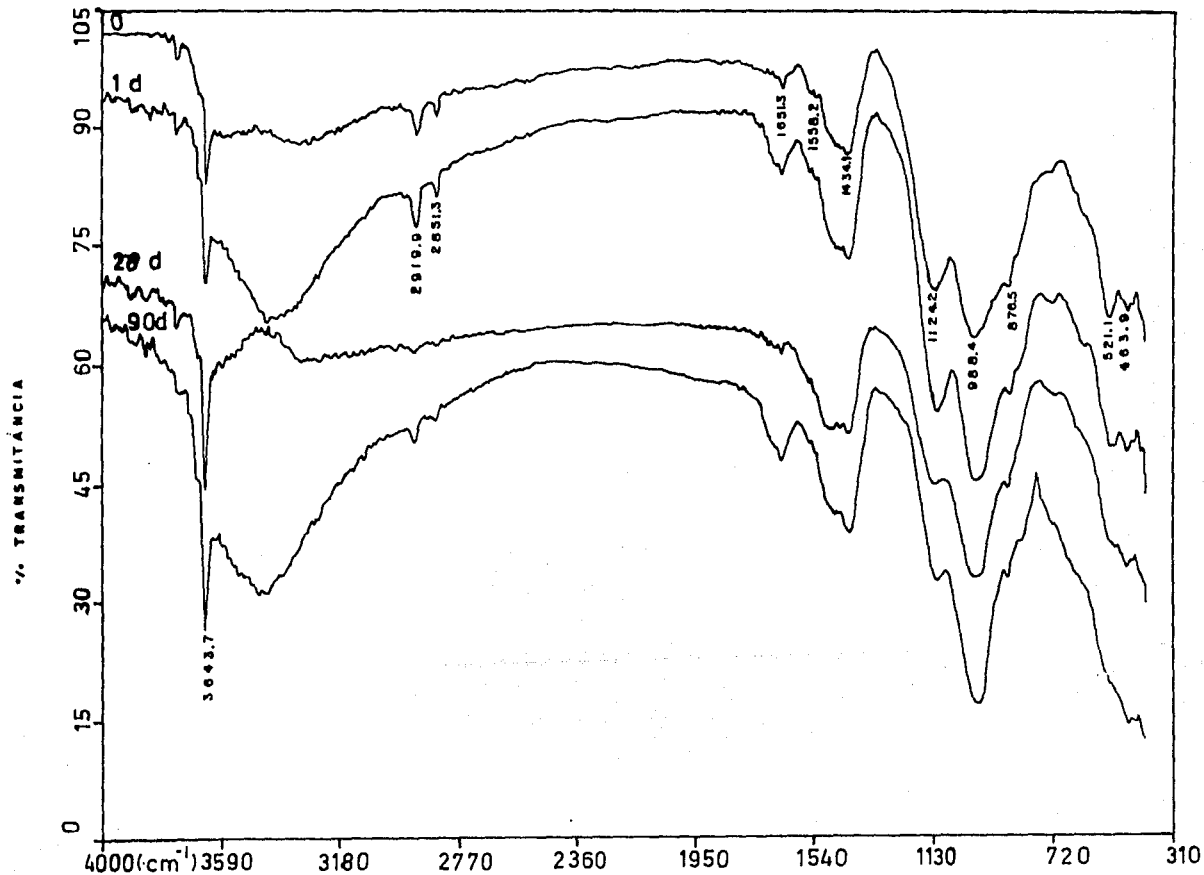


Fig.29 Espectros de IR de una pasta de cemento con 1% de estearato de aluminio. ($W/c = 0.4$)

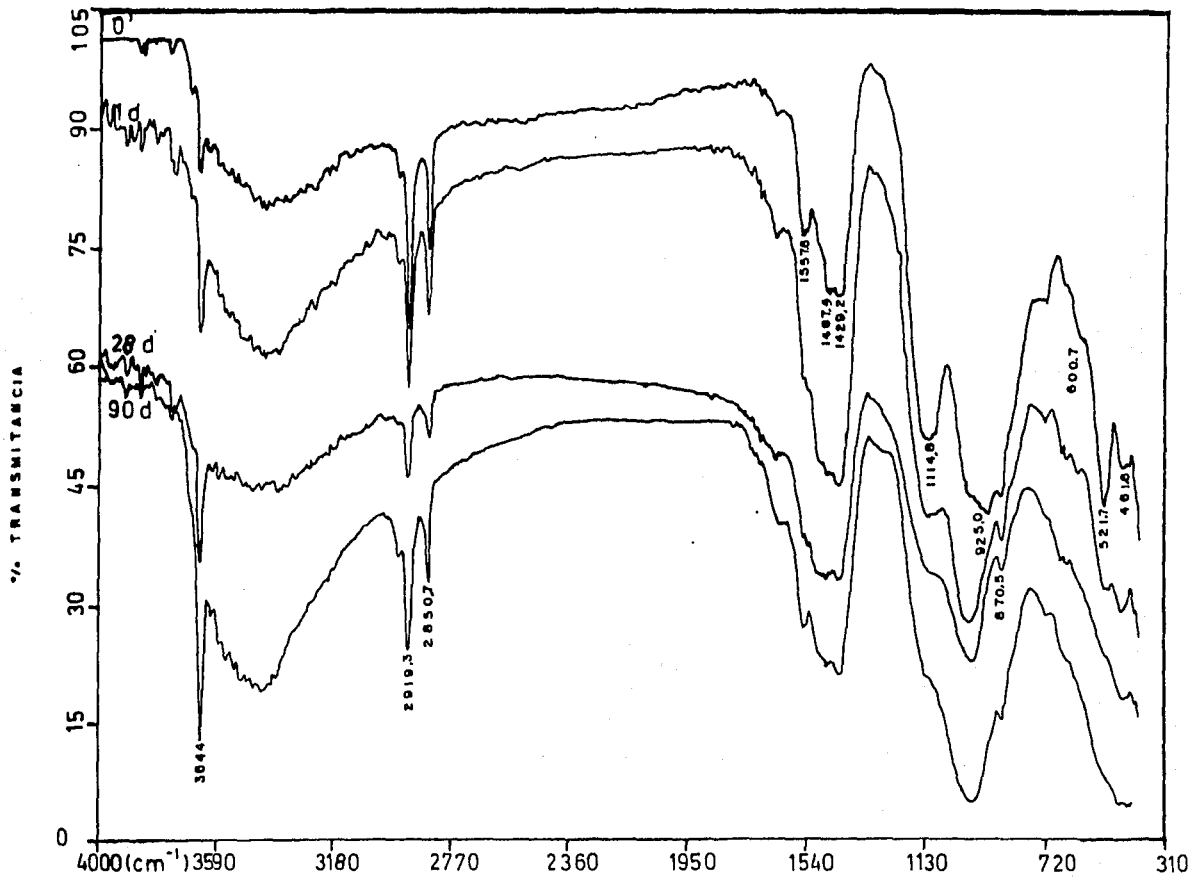


Fig. 30 Espectros de IR de una pasta de cemento con 6% de estearato de aluminio ($\sigma/c = 0.4$)

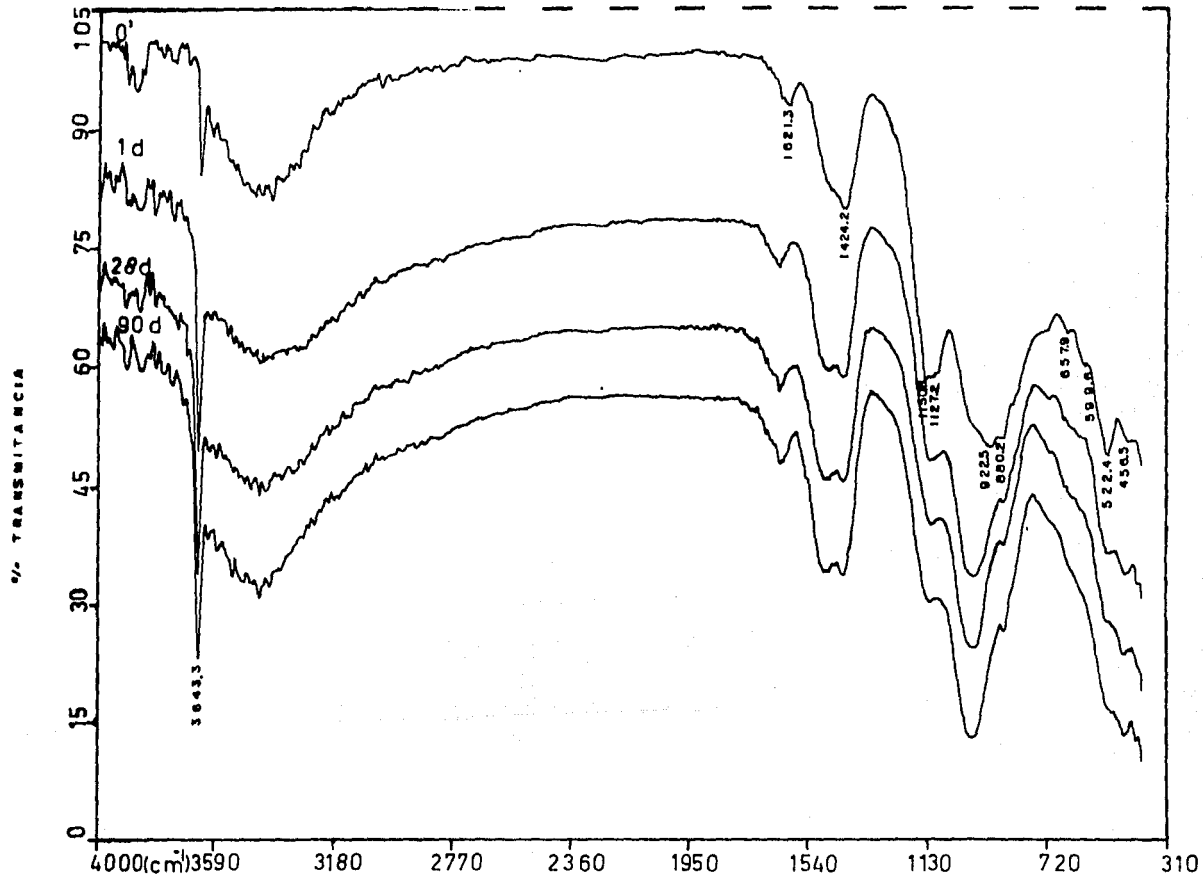


Fig 31 Espectros de IR de una pasta de cemento sin aditivo y con relación $q/c = 0.3$

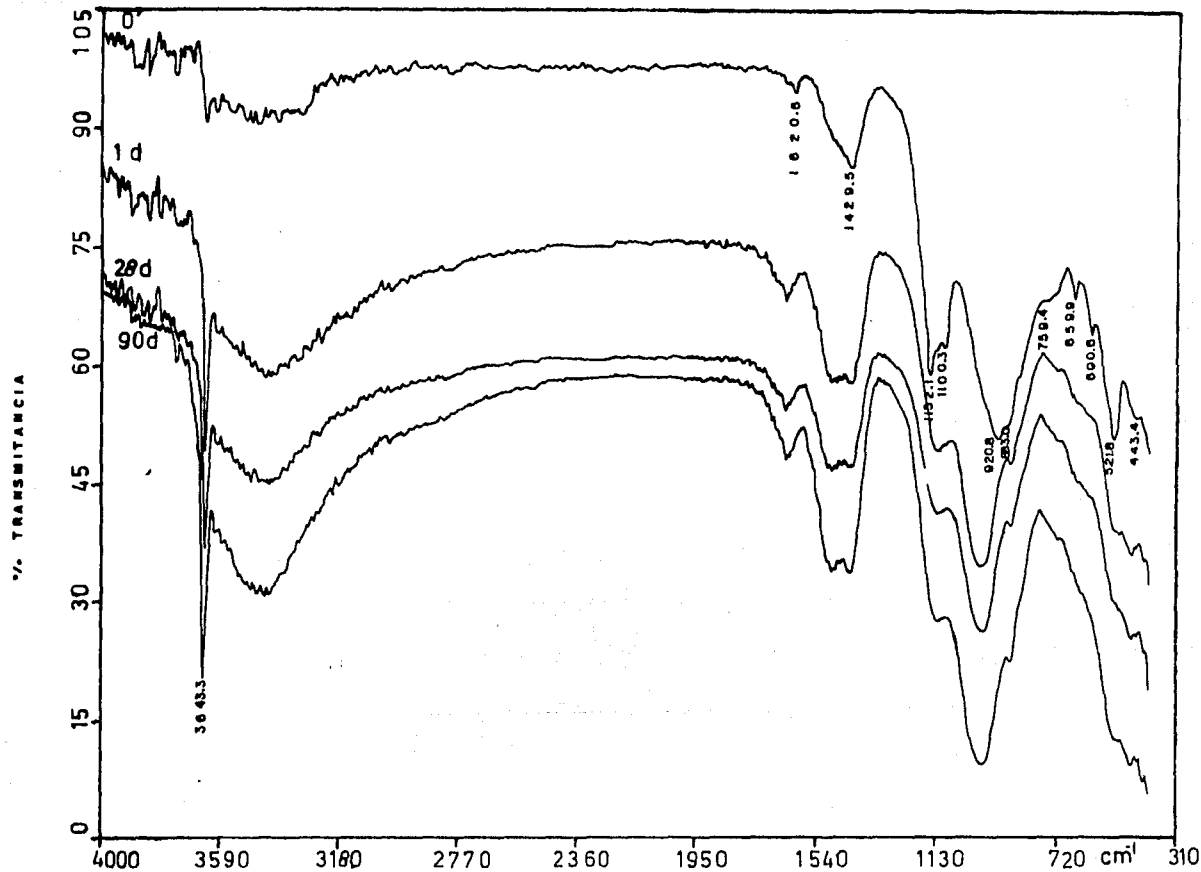


Fig. 32 Espectros de IR de una pasta de cemento con 0.25% de lignosulfonato de calcio. (a/c = 0.3)

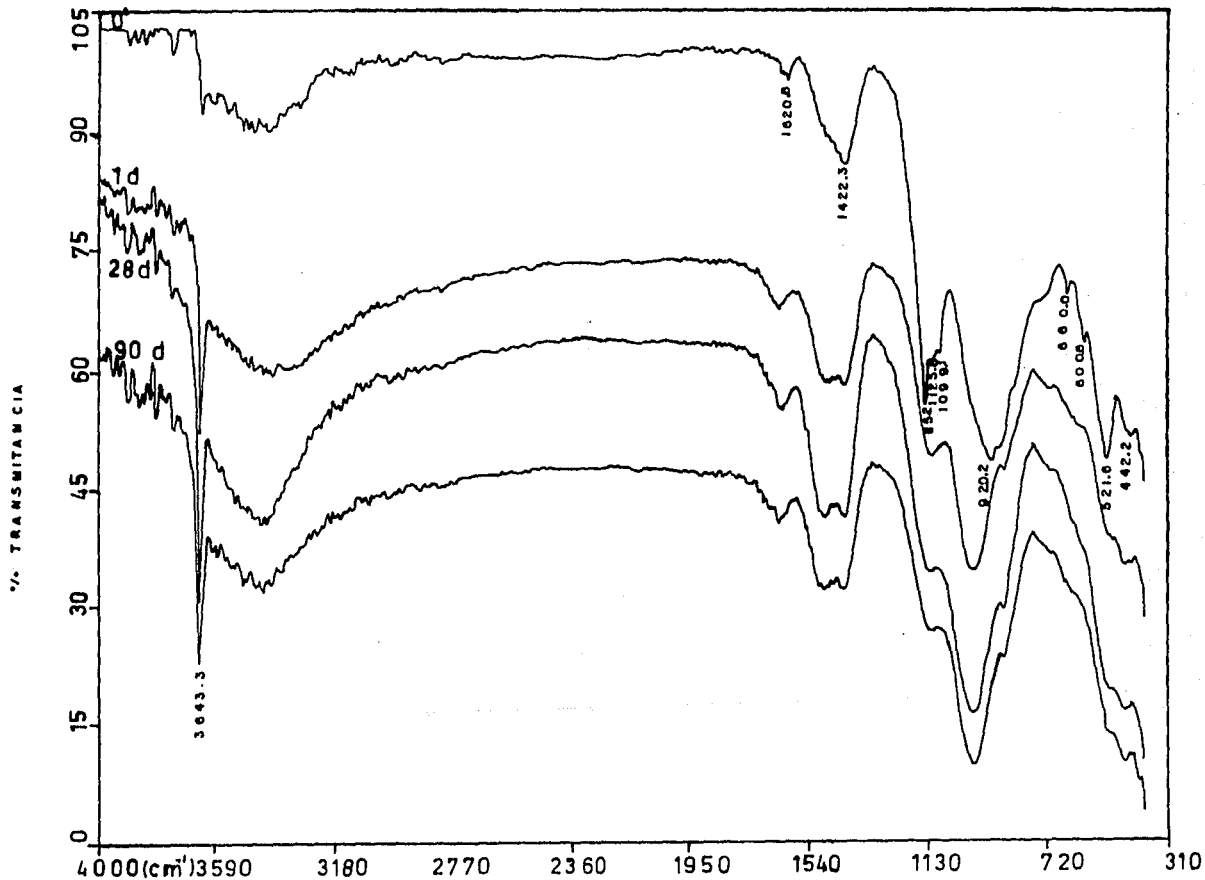


Fig.33 Espectros de IR de una pasta de cemento con 0.50 % de lignosulfonato de calcio. (a/c = 0.3)

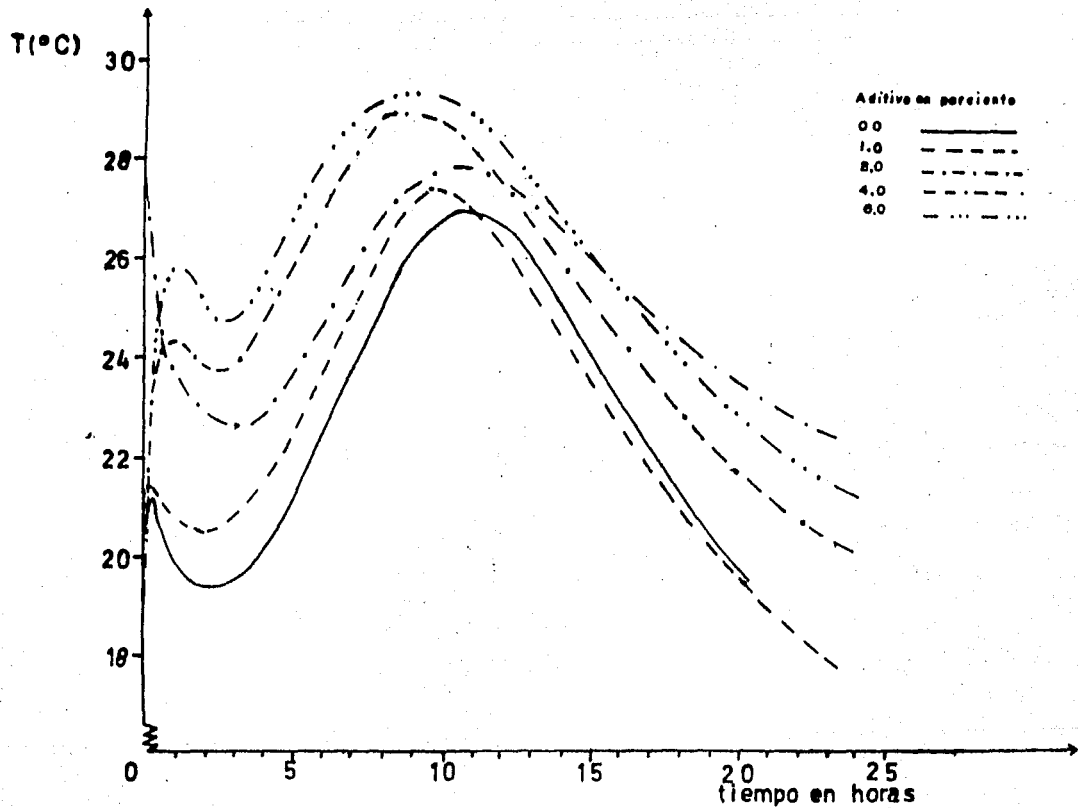


Fig. 34 Modificación de las temperaturas de hidratación en el cemento por la presencia de sulfato de aluminio ($a/c = 0.4$)

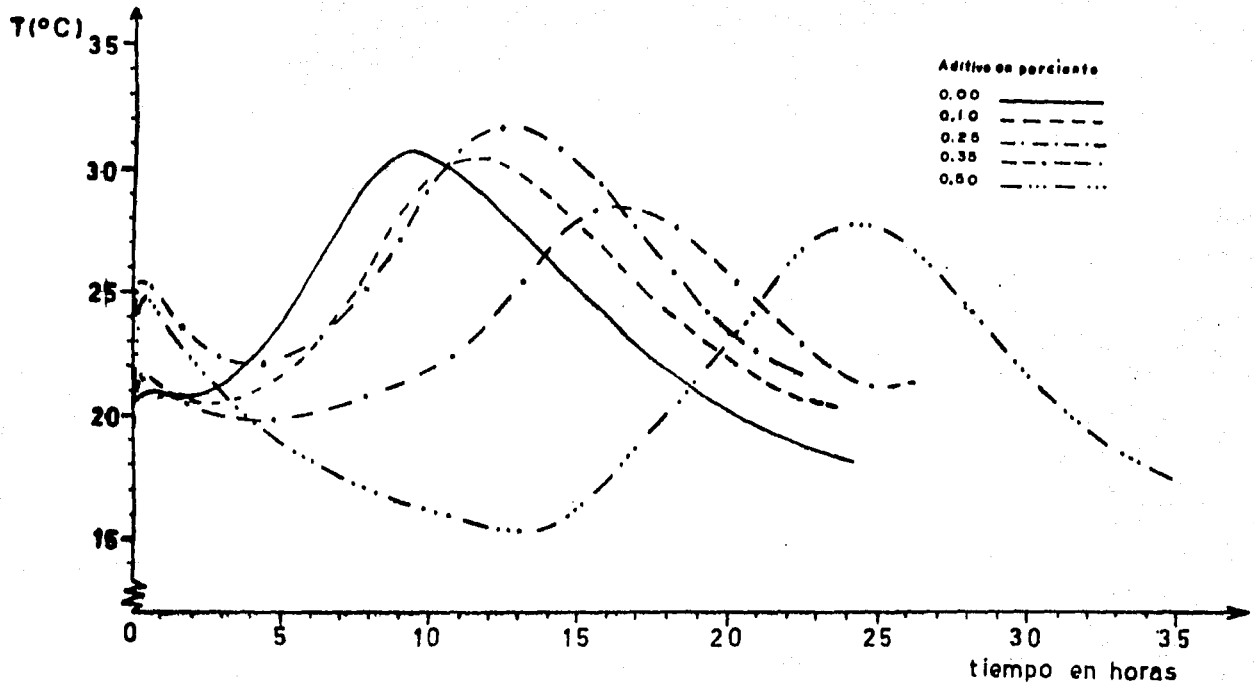


Fig. 33 Modificación de las temperaturas de hidratación en el cemento por la presencia de lignosulfonato de sodio. ($a/c = 0.3$).

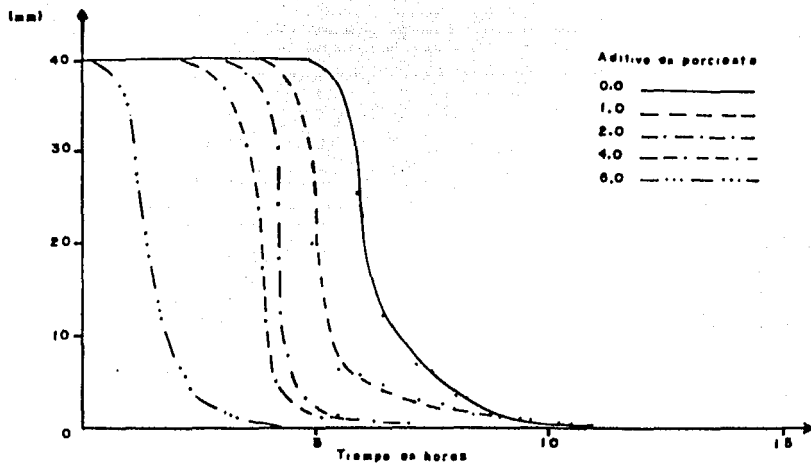


Fig.36 Modificación de los tiempos de fraguado de las pastas de cemento por la presencia de estearato de aluminio. (a/c = 0.4)

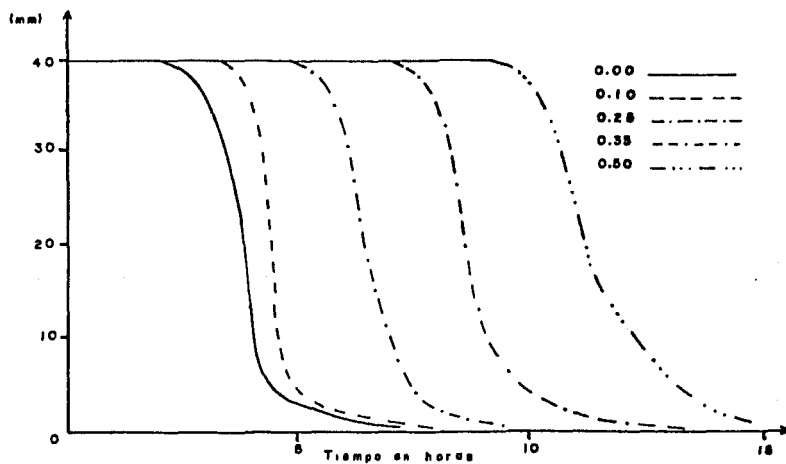


Fig.37 Modificación de los tiempos de fraguado de las pastas de cemento por la presencia de lignosulfonato de calcio. (a/c = 0.3)

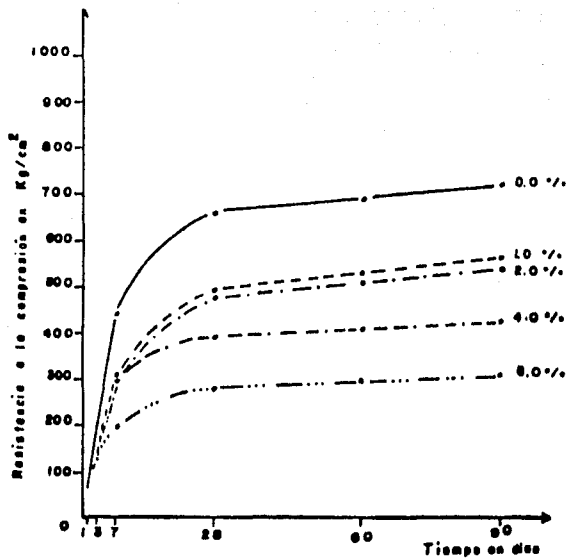


Fig. 38 Modificación de las resistencias a la compresión de pastas de cemento endurecidas en presencia de estearato de aluminio. ($\eta/c = 0.4$)

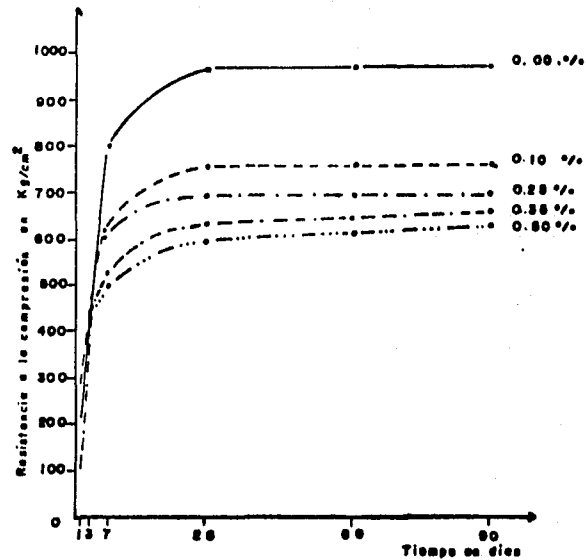


Fig. 39 Modificación de las resistencias a la compresión de pastas de cemento endurecidas en presencia de lignosulfonato de calcio. ($\eta/c = 0.5$)

TABLA 1

COMPOSICION DEL CLINKER
DE CEMENTO PORTLAND TIPO 1

Compuesto	Composicìon %	Fase	Composicìon %
SiO ₂	21.34	C ₃ S	71.84
Al ₂ O ₃	4.90	β-C ₂ S	7.07
Fe ₂ O ₃	3.16	C ₃ A	7.64
CaO	67.22	C ₄ AF	9.60
MgO	1.56	SO ₃ O	0.74
K ₂ O	0.26	Alcalis	2.14
Na ₂ O	0.32		
SO ₃	0.74		

TABLA 2

COMPOSICION DEL CEMENTO PORTLAND
TIPO 1

Compuesto	Composicìon %	Fase	Composicìon %
SiO ₂	19.98	C ₃ S	59.80
Al ₂ O ₃	5.05	β-C ₂ S	12.15
Fe ₂ O ₃	2.91	C ₃ A	8.96
CaO	63.68	C ₄ AF	8.85
MgO	1.93	SO ₃	3.61
K ₂ O	0.58	Alcalis	2.95
Na ₂ O	0.44		
SO ₃	3.61		

**VALORES EXPERIMENTALES DE LAS FASES
SINTETIZADAS EN EL LABORATORIO
DRX**

TABLA 3

β -C₂S

2 θ	d(Å)	I/I ₀
31.25	2.895	17.0
32.30	2.769	47.0
32.75	2.732	39.5
32.90	2.720	37.0
34.50	2.597	23.5
37.55	2.393	15.5
39.75	2.265	13.0
41.40	2.179	23.0
46.00	1.971	15.5

TABLA 4

C₃A

2 θ	d(Å)	I/I ₀
13.10	6.752	14.0
17.40	5.092	14.0
19.3	4.594	12.5
21.1	4.206	17.0
21.90	4.054	26.5
26.85	3.817	12.5
31.15	2.868	13.5
32.20	2.777	21.0
33.25	2.684	100.0
37.85	2.374	13.0
41.05	2.196	24.5
47.73	1.903	62.0
59.40	1.554	45.5
69.75	1.347	19.0

TABLA 5

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE LA FASE β -C₂S

SIN ADITIVO Y RELACION a/c= 0.7

2 θ	d(Å)		0 m*	33 d*	90 d
18.35	4.83	CH	-	19.0	22.5
20.70	4.28	γ -C ₂ S	16.0	17.0	18.5
23.45	3.79	γ -C ₂ S	17.0	16.5	18.5
26.50	3.36	γ -C ₂ S	12.0	r	r
29.75	3.00	γ -C ₂ S	28.0	30.0	37.5
31.20	2.86	β -C ₂ S	15.0	16.0	20.0
32.30	2.77	β -C ₂ S	41.0	25.5	-
32.70	2.73	β -C ₂ S	46.5	39.0	35.0
32.90	2.72	β -C ₂ S	44.5	40.5	41.0
34.50	2.59	β -C ₂ S	21.0	17.0	20.0
35.45	2.52	γ -C ₂ S	12.0	12.5	-
37.50	2.39	β -C ₂ S	13.0	11.0	-
39.75	2.26	β -C ₂ S	12.5	12.0	-
41.40	2.17	β -C ₂ S	19.5	14.0	-
45.80	1.97	β -C ₂ S	13.0	12.0	-
47.80	1.90	γ -C ₂ S	18.0	22.0	21.5

TABLA 6

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE LA FASE β -C₂S

CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c= 0.7

2 θ	d(Å)		0 m	33 d	90 d
18.35	4.83	CH	-	-	10.0
20.70	4.28	γ -C ₂ S	15.0	16.5	14.5
23.45	3.79	γ -C ₂ S	17.0	16.0	15.5
26.50	3.36	γ -C ₂ S	12.0	12.0	10.0
29.75	3.00	γ -C ₂ S	31.0	29.0	32.0
31.20	2.86	β -C ₂ S	15.0	15.0	12.5
32.30	2.77	β -C ₂ S	40.0	44.5	23.5
32.70	2.73	β -C ₂ S	52.0	50.0	42.5
32.90	2.72	β -C ₂ S	49.0	51.5	45.5
34.50	2.59	β -C ₂ S	22.0	23.0	15.0
35.45	2.52	γ -C ₂ S	13.0	11.5	-
37.50	2.39	β -C ₂ S	12.5	12.0	-
39.75	2.26	β -C ₂ S	11.5	14.0	-
41.40	2.17	β -C ₂ S	20.5	21.0	12.5
45.80	1.97	β -C ₂ S	14.0	13.0	-
47.80	1.90	γ -C ₂ S	19.0	21.0	17.5

* m= minutos, d= días

TABLA 7

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE LA FASE C₃A

SIN ADITIVO Y RELACION a/c=0.7

2 θ	d(Å)		0 m*	1 d*	7 d
17.35	5.10	C ₃ AH ₆	38.0	50.5	52.0
20.05	4.42	C ₃ AH ₆	19.5	29.0	28.0
21.00	4.22	C ₃ A	16.5	13.5	15.0
21.85	4.06	C ₃ A	22.0	16.0	15.0
26.60	3.34	C ₃ AH ₆	23.0	30.0	31.0
28.45	3.13	C ₃ AH ₆	20.0	27.0	27.5
31.85	2.80	C ₃ AH ₆	29.0	42.0	45.0
32.20	2.77	C ₃ A	18.5	-	-
33.35	2.68	C ₃ A	100.0	72.5	75.0
35.00	2.56	C ₃ AH ₆	11.0	13.0	14.5
36.50	2.45	C ₃ AH ₆	15.5	22.0	19.5
37.30	2.40	C ₃ A	11.0	-	-
37.85	2.37	C ₃ A	11.5	-	-
39.25	2.29	C ₃ AH ₆	32.5	51.0	49.0
40.60	2.22	C ₃ A	9.0	9.0	-
44.45	2.03	C ₃ AH ₆	32.0	47.0	50.0
45.75	1.98	C ₃ AH ₆	r	10.5	11.5
47.70	1.90	C ₃ A	33.5	27.0	26.0
50.35	1.81	C ₃ AH ₆	r	10.0	11.0
52.55	1.73	C ₃ AH ₆	15.0	26.5	22.0
53.60	1.70	C ₃ AH ₆	10.0	15.5	13.0
54.70	1.67	C ₃ AH ₆	16.5	23.0	27.5
57.75	1.59	C ₃ AH ₆	r	10.0	10.0
58.80	1.56	C ₃ AH ₆	r	11.0	11.5
59.35	1.55	C ₃ A	35.5	25.0	24.5
66.60	1.40	C ₃ AH ₆	r	11.0	10.0
69.75	1.34	C ₃ A	15.0	11.5	10.0

* m= minutos, d= días

TABLA 8

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE LA FASE C₃A

CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c=0.7

2 θ	d(Å)		0 m	1 d	7 d
17.35	5.10	C ₃ AH ₆	28.0	47.0	53.5
20.05	4.42	C ₃ AH ₆	16.0	27.5	26.5
21.00	4.22	C ₃ A	17.0	14.0	r
21.85	4.06	C ₃ A	22.0	20.0	16.0
26.60	3.34	C ₃ AH ₆	18.0	31.0	30.5
28.45	3.13	C ₃ AH ₆	10.5	28.0	26.5
31.85	2.80	C ₃ AH ₆	22.0	45.0	46.0
32.20	2.77	C ₃ A	20.0	-	-
33.35	2.68	C ₃ A	100.0	100.0	68.0
35.00	2.56	C ₃ AH ₆	11.0	14.0	14.0
36.50	2.45	C ₃ AH ₆	12.0	19.0	19.5
37.30	2.40	C ₃ A	12.0	-	-
37.85	2.37	C ₃ A	10.0	-	-
39.25	2.29	C ₃ AH ₆	26.0	43.0	52.0
40.60	2.22	C ₃ A	16.0	9.5	15.0
44.45	2.03	C ₃ AH ₆	27.5	49.0	49.5
45.75	1.98	C ₃ AH ₆	10.0	r	10.0
47.70	1.90	C ₃ A	50.0	32.0	21.5
50.35	1.81	C ₃ AH ₆	r	r	10.0
52.55	1.73	C ₃ AH ₆	13.0	20.0	21.0
53.60	1.70	C ₃ AH ₆	r	14.5	13.0
54.70	1.67	C ₃ AH ₆	14.5	25.0	24.0
57.75	1.59	C ₃ AH ₆	9.5	10.0	11.0
58.80	1.56	C ₃ AH ₆	r	10.0	9.0
59.35	1.55	C ₃ A	40.0	28.5	20.0
66.60	1.40	C ₃ AH ₆	r	10.0	10.0
69.75	1.34	C ₃ A	17.0	12.0	10.0

TABLA 9

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DEL CLINKER
DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN HIDRATAR

2 θ	d(Å)	I/I
25.55	3.483	21.0
28.40	3.139	30.0
29.00	3.076	17.0
31.25	2.859	40.0
31.65	2.824	42.0
32.20	2.777	16.2
32.90	2.720	18.9
33.35	2.684	35.7
40.30	2.235	23.0
44.70	2.025	14.1
50.70	1.799	20.4
55.50	1.654	17.0
61.40	1.508	16.0

TABLA 10

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CLINKER

DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN ADITIVO Y RELACION a/c=0.7

2 θ	d(Å)		0 m*	6 h*	24 h	7 d*
18.10	4.89	CH	-	48.0	69.5	100.0
28.75	3.10	CH	-	r	19.0	23.0
29.50	3.02	CS	30.0	29.0	26.0	23.5
30.10	2.96	CS	18.5	r	r	r
32.20	2.77	CS	47.0	38.0	38.0	26.0
32.60	2.74	CS	47.0	37.0	33.5	23.0
33.30	2.68	C ₂ A	r	-	-	-
34.20	2.61	CH	-	35.0	40.0	59.0
34.40	2.60	CS	39.5	34.0	-	-
38.80	2.31	CS	15.0	-	-	-
41.40	2.17	CS	25.0	25.0	21.0	17.5
47.20	1.92	CH	-	17.5	26.5	34.0
		CS	r	-	-	-
50.90	1.79	CH	-	16.0	17.0	19.0
51.80	1.76	CS	25.0	20.0	-	-
54.40	1.68	CH	-	r	r	15.0
56.60	1.62	CS	18.0	16.0	-	-
60.10	1.53	CS	16.0	r	-	-

* m= minutos, h= horas, d= días

TABLA 11

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CLINKER
CON 1 % DE ESTEARATO DE ALUMINIO Y RELACION a/c= 0.7

2 θ	d(Å)		0 m*	6 h*	24 h	7 d*
18.10	4.89	CH	34.0	72.0	75.5	100.0
28.75	3.10	CH	-	19.0	22.0	23.0
29.50	3.02	CS	25.0	23.0	21.0	r
30.10	2.96	CS	19.0	17.0	-	-
32.20	2.77	CS	37.0	26.0	27.5	28.5
32.60	2.74	CS	34.0	24.5	25.0	25.0
33.30	2.68	C ₂ A	r	-	-	-
34.20	2.61	CH	-	41.0	51.0	57.5
34.40	2.60	CS	35.0	-	-	-
38.80	2.31	CS	22.5	-	-	-
41.40	2.17	CS	25.5	17.0	17.0	r
47.20	1.92	CH	-	25.0	26.0	33.0
		CS	20.0	-	-	-
50.90	1.79	CH	-	18.0	19.5	21.0
51.80	1.76	CS	21.0	-	17.0	-
54.40	1.68	CH	-	-	16.0	15.0
56.60	1.62	CS	r	-	-	-
60.10	1.53	CS	15.0	-	-	-

TABLA 12

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CLINKER
CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c= 0.7

2 θ	d(Å)		0 m	6 h	24 h	7 d
18.10	4.89	CH	27.5	20.5	58.0	100.0
28.75	3.10	CH	16.0	-	21.5	23.0
29.50	3.02	CS	23.5	28.0	21.5	23.5
30.10	2.96	CS	15.0	17.0	-	-
32.20	2.77	CS	37.0	42.0	31.0	37.5
32.60	2.74	CS	45.5	40.0	28.5	27.0
33.30	2.68	C ₂ A	r	-	-	-
34.20	2.61	CH	30.0	r	45.0	57.0
34.40	2.60	CS	28.5	35.0	-	-
38.80	2.31	CS	14.5	r	-	-
41.40	2.17	CS	20.5	21.5	22.0	18.0
47.20	1.92	CH	r	r	26.0	33.0
		CS	17.0	r	-	-
50.90	1.79	CH	14.0	r	17.0	20.0
51.80	1.76	CS	18.0	19.0	r	-
54.40	1.68	CH	-	-	15.0	r
56.60	1.62	CS	-	r	-	-
60.10	1.53	CS	-	r	-	-

* m= minutos, h= horas, d=días

TABLA 13

TEMPERATURAS MAXIMAS Y MINIMAS ALCANZADAS EN PASTAS DE CLINKER

PASTA DE CLINKER	1er máximo		mínimo		2o máximo	
	T (°C)	tiempo	T (°C)	tiempo	T (°C)	tiempo
SIN ADITIVO	29.8	5 min.	20.1	14 horas	29.7	23 horas
CON 1 % DE ESTEARATO DE ALUMINIO	25.5	7 min.	19.0	9 horas	32.4	18 horas
CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE Ca	28.3	4 min	19.8	16 horas	29.5	24 horas

TABLA 14

CANTIDAD DE Ca(OH)_2 LIBERADO DURANTE LA HIDRACION DE PASTAS DE CLINKER
(EXPRESADO EN % DE CaO)

C*/ t*/	0 m	6 h	12 h	24 h	72 h	7 d	28 d	90 d
SIN ADITIVO	1.8	5.6	9.3	10.6	15.4	16.8	17.5	17.5
CON 1 % ESTEARATO DE ALUMINIO	5.4	10.5	10.8	13.9	14.1	13.5	16.8	15.8
CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO	5.8	4.7	6.6	11.6	12.8	14.5	16.9	14.6

*C= concentración

*t= tiempo: m= minutos, h= horas, d= días

PRINCIPALES VALORES DE DRX REPORTADOS EN TARJETAS ASTM
DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL CEMENTO

TARJETA 8-5			TARJETA 30-226			TARJETA 11-593			TARJETA 33-302		
TABLA 15			TABLA 16			TABLA 17			TABLA 18		
C ₃ A			C ₄ AF			C ₃ S			β-C ₂ S		
hkl	d(Å)	I/I _o	hkl	d(Å)	I/I _o	hkl	d(Å)	I/I _o	hkl	d(Å)	I/I _o
023	4.235	10	020	7.250	45	021	3.020	80	021	2.877	21
321	4.080	16	130	3.654	16	202	2.959	60	310	2.814	22
521	2.785	14	200	2.784	25	009	2.764	100	301	2.790	97
440	2.700	100	002	2.673	35	024	2.739	90	T21	2.783	100
620	2.413	8	141	2.644	100	205	2.592	90	002	2.745	83
621	2.384	6	150	2.576	17	027	2.310	60	121	2.718	30
444	2.204	12	161	2.051	35	208	2.178	90	301	2.610	42
008	1.908	35	202	1.928	35	119	2.172	60	320	2.281	22
844	1.558	25	080	1.814	45	303	1.973	50	130	2.189	51
880	1.349	10	341	1.578	14	0.2.10	1.928	60	411	1.987	20
			143	1.538	14	306	1.831	50	222	1.982	24
						2.0.11	1.819	50			
						220	1.761	90			
						0.2.13	1.623	80			
						2.0.14	1.537	60			
						229	1.485	90			
						-	1.457	60			

PRINCIPALES VALORES DE DRX REPORTADOS EN TARJETAS ASTM
DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL CEMENTO

TARJETA 31-297

TABLA 19



hk1	d(Å)	I/I _o
012	4.317	45
110	4.060	20
111	3.818	50
020	3.379	25
103	3.012	80
022	2.895	25
113	2.750	70
121	2.729	100
122	2.515	25
222	1.908	60
133	1.803	30
034	1.756	20
040	1.689	35
026	1.635	20

TARJETA 4-733

TABLA 20



hk1	d(Å)	I/I _o
001	4.900	74
100	3.112	23
101	2.628	100
102	1.927	42
110	1.796	36
111	1.687	21
201	1.484	13
112	1.449	13
103		
211	1.143	11
104		
212	1.059	12

TARJETA 24-217

TABLA 21



hk1	d(Å)	I/I _o
211	5.13	90
220	4.44	40
321	3.35	55
400	3.14	45
420	2.81	80
431	2.46	30
521	2.29	100
611	2.04	95
640	1.74	40
721	1.71	20
642	1.68	50

TABLA 22

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DEL CEMENTO

PORTLAND TIPO I SIN HIDRATAR

2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
11.05	8.000	20.9
20.00	4.435	15.0
28.80	3.097	39.0
31.70	2.820	50.1
32.00	2.794	41.0
32.60	2.744	19.0
33.75	2.653	37.0
36.10	2.485	13.8
38.10	2.359	14.4
38.25	2.350	16.0
40.75	2.212	40.7
46.30	1.959	14.0
51.10	1.785	20.8
56.00	1.640	16.0
59.30	1.557	13.0
61.80	1.499	18.0

TABLA 23

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS

DE CEMENTO SIN ADITIVO Y RELACION a/c=0.4

2θ	$d(\text{\AA})$		0 m*	12 h*	72 h	28 d*
18.10	4.89	CH	23.0	45.0	43.0	60.0
28.75	3.10	CH	-	17.0	19.0	20.0
29.50	3.02	CS	29.0	28.0	28.0	21.5
30.10	2.96	CS	16.5	20.0	-	-
32.20	2.77	CS	43.0	32.0	29.0	22.0
32.60	2.74	CS	37.0	32.0	25.0	20.0
33.30	2.68	C ₃ A	22.5	19.0	22.0	11.0
34.10	2.62	CH	r	36.0	41.0	40.0
34.40	2.60	CS	37.0	34.0	-	-
38.80	2.31	CS	15.0	r	-	-
41.40	2.17	CS	21.0	22.0	18.0	-
47.20	1.92	CH	16.0	19.0	21.0	21.0
		CS	14.0	r	-	-
50.90	1.79	CH	-	15.0	18.0	18.0
51.80	1.76	CS	17.0	18.0	18.0	-
54.50	1.68	CH	-	-	14.0	13.5
56.60	1.62	CS	16.0	14.0	-	-
60.10	1.53	CS	-	15.0	-	-

* m= minutos, h= horas, d=días

TABLA 24

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CEMENTO

CON 1 % DE ESTEARATO DE ALUMINIO Y RELACION a/c= 0.4

2 θ	d(Å)		0 m*	12 h*	72 h	28 d*
18.10	4.89	CH	20.0	45.0	43.0	55.0
28.75	3.10	CH	-	r	17.0	22.0
29.50	3.02	CS	26.0	30.0	20.0	20.0
30.10	2.96	CS	18.0	13.5	-	-
32.20	2.77	CS	44.0	41.0	23.0	22.0
32.60	2.74	CS	31.5	35.0	22.0	25.5
33.30	2.68	C ₂ A	20.0	21.0	18.0	-
34.10	2.62	CH	-	28.0	35.0	48.0
34.40	2.60	CS	31.0	30.0	31.0	-
38.80	2.31	CS	14.0	r	-	-
41.40	2.17	CS	22.0	23.0	14.5	r
47.20	1.92	CH	-	19.0	20.0	22.5
		CS	17.0	r	-	-
50.90	1.79	CH	-	-	14.5	19.5
51.80	1.76	CS	16.0	13.5	-	-
54.50	1.68	CH	-	-	r	14.0
56.60	1.62	CS	16.0	15.0	r	-
60.10	1.53	CS	15.0	-	-	-

TABLA 25

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CEMENTO

CON 6 % DE ESTEARATO DE ALUMINIO Y RELACION a/c= 0.4

2 θ	d(Å)		0 m	12 h	72 h	28 d
18.10	4.89	CH	22.0	43.0	37.0	41.0
28.75	3.10	CH	-	-	18.0	19.0
29.50	3.02	CS	34.0	24.5	22.5	19.5
30.10	2.96	CS	18.0	19.0	-	-
32.20	2.77	CS	35.0	28.0	23.0	28.0
32.60	2.74	CS	36.0	28.0	24.5	-
33.30	2.68	C ₂ A	20.0	r	r	-
34.10	2.62	CH	25.0	33.0	37.5	38.0
34.40	2.60	CS	30.0	r	-	-
38.80	2.31	CS	15.5	r	-	-
41.40	2.17	CS	22.0	19.0	17.0	r
47.20	1.92	CH	14.0	18.0	20.0	20.0
		CS	17.0	r	-	-
50.90	1.79	CH	-	16.0	17.0	17.0
51.80	1.76	CS	17.0	16.0	14.0	-
54.50	1.68	CH	-	r	r	r
56.60	1.62	CS	12.5	16.0	-	-
60.10	1.53	CS	12.0	r	-	-

* m= minutos, h= horas, d= días

TABLA 26

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS

DE CEMENTO SIN ADITIVO Y RELACION a/c=0.3

2 θ	d(Å)		0 m*	60 m	12 h*	90 d*
18.10	4.89	CH	19.0	26.5	41.0	56.0
28.75	3.10	CH	-	-	r	24.0
29.50	3.02	CS	37.0	27.5	25.0	25.0
30.10	2.96	CS	17.0	17.0	17.0	-
32.20	2.77	CS	45.0	50.0	34.0	28.0
32.60	2.74	CS	37.0	31.5	29.5	25.0
33.30	2.68	C ₃ A	21.5	21.0	19.0	-
34.10	2.62	CH	r	25.5	27.0	44.0
34.40	2.60	CS	40.0	28.0	30.5	-
38.80	2.31	CS	16.0	14.0	r	-
41.40	2.17	CS	24.5	18.0	18.0	17.5
47.20	1.92	CH	-	r	17.0	23.0
		CS	17.0	15.0	r	-
50.90	1.79	CH	-	-	r	20.0
51.80	1.76	CS	22.0	17.0	17.0	-
54.50	1.68	CH	-	-	-	r
56.60	1.62	CS	16.0	13.0	r	-
60.10	1.53	CS	13.0	r	-	-

TABLA 27

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CEMENTO

CON 0.25 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c=0.3

2 θ	d(Å)		0 m	60 m	12 h	90 d
18.10	4.89	CH	-	18.0	46.0	57.5
28.75	3.10	CH	-	-	r	21.0
29.50	3.02	CS	31.0	34.5	19.0	27.0
30.10	2.96	CS	16.0	16.5	r	-
32.20	2.77	CS	59.0	38.0	29.0	24.0
32.60	2.74	CS	37.5	37.5	24.5	23.5
34.20	2.61	CH	-	-	32.5	40.5
34.40	2.59	CS	34.0	32.0	29.0	-
38.80	2.31	CS	15.5	14.5	-	-
41.40	2.17	CS	21.5	23.0	16.0	16.0
47.20	1.92	CH	-	-	17.0	20.0
		CS	14.0	15.0	-	-
50.90	1.79	CH	-	-	14.0	18.0
51.80	1.76	CS	22.5	18.0	14.0	-
54.40	1.68	CS	-	-	r	r
56.60	1.62	CS	13.5	13.0	r	-
60.10	1.53	CS	13.0	r	r	-

* m= minutos, h= horas, d= días

TABLA 28

VALORES EXPERIMENTALES DE DRX DE PASTAS DE CEMENTO
 CON 0.5 % DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c=0.3

2 θ	d(Å)		0 m *	60 m	12 h *	90 d *
18.10	4.89	CH	-	-	23.5	52.5
28.75	3.10	CH	-	-	-	19.0
29.50	3.02	CS	32.5	32.5	38.0	21.0
30.10	2.96	CS	18.0	16.0	18.0	-
32.20	2.77	CS	47.0	46.0	44.0	19.0
32.60	2.74	CS	43.0	37.5	43.0	22.0
33.30	2.68	C ₃ A	22.0	20.0	19.0	-
34.20	2.61	CH	-	-	-	39.0
		C ₄ A	18.0	r	-	-
34.40	2.60	CS	40.0	37.0	36.0	-
38.80	2.31	CS	17.0	15.0	18.0	-
41.40	2.17	CS	25.0	28.0	25.5	-
47.20	1.92	CH	-	-	r	19.0
		CS	r	r	r	-
50.90	1.79	CH	-	-	-	16.0
51.80	1.76	CS	21.0	23.0	22.0	-
54.40	1.68	CH:	-	-	-	13.0
56.60	1.62	CS	r	15.0	16.0	-
60.10	1.48	CS	14.0	13.0	15.0	-

* m= minutos, h= horas, d= días

TABLA 29

BANDAS DE IR CARACTERISTICAS
DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO
Y DE SUS PRODUCTOS DE HIDRATACION
(cm^{-1})

C_3S	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF	CaSO_4
995	1000	894 626	693	3410
925	920	862 593	605	1638
895-885	890	842 525	554	1623
846	870	816 512		1148
520	845	804 460		1120
465	540	788 431		667
	520	742 415		602
	500	710		
	440			
Tobermorita	Etringita	Monosulfo- aluminato	Hidróxido de calcio	Agua
1470	3635	3675	3640	3420
970	3420	3540		
965-975	1675	3100-3500		
	1640	1170		
	1120	1100		

TEMPERATURAS MAXIMAS Y MINIMAS ALCANZADAS EN PASTAS DE CEMENTO

TABLA 30

PASTAS DE CEMENTO CON ESTEARATO DE ALUMINIO

CONCENTRACION % EN PESO	1er MAXIMO		MINIMO		2o MAXIMO	
	T (°C)	TIEMPO	T (°C)	TIEMPO	T (°C)	TIEMPO
0	21.2	21'	19.7	2h	26.0	10h 40'
1	21.4	13'	20.5	2h 10'	27.6	9h 50'
2	27.7	-	22.6	3h 15'	27.8	10h 45'
4	24.4	55'	23.7	2h 20'	28.9	8h 50'
6	25.8	1h 5'	24.8	2h 40'	24.4	9h 15'

TABLA 31

PASTAS DE CEMENTO CON LIGNOSULFONATO DE CALCIO

CONCENTRACION % EN PESO	1er MAXIMO		MINIMO		2o MAXIMO	
	T (°C)	TIEMPO	T (°C)	TIEMPO	T (°C)	TIEMPO
0	21.0	30'	20.7	2h	30.5	10h
0.10	21.5	20'	20.5	2h 30'	30.5	11h 40'
0.25	25.4	18'	22.0	4h	31.6	12h 30'
0.35	21.6	20'	19.8	4h 15'	28.6	16h 10'
0.50	24.8	25'	15.3	13h 20'	27.9	24h 15'

**CANTIDAD DE Ca(OH)_2 LIBERADO DURANTE LA HIDRATACION DE PASTAS DE CEMENTO
(EXPRESADO EN % DE CaO)**

**TABLA 32
CON DIFERENTES DOSIS DE ESTEARATO DE ALUMINIO**

C / t*	0 m	30 m	60 m	6 h	12 h	24 h	48 h	3 d	7 d	28 d	90 d
0	3.9	3.3	3.2	5.6	8.0	9.4	9.2	9.4	11.5	12.9	13.5
1 %	4.8	5.0	4.4	4.8	7.7	7.3	11.6	12.4	11.6	13.2	13.2
2 %	4.5	4.6	6.3	6.3	9.0	9.2	10.6	11.0	12.2	13.8	14.2
4 %	2.1	4.0	3.9	5.7	6.6	7.5	10.0	9.9	7.0	10.7	12.8
6 %	4.4	6.3	6.7	6.5	7.8	9.8	9.9	10.4	10.6	11.2	11.3

**TABLA 33
CON DIFERENTES DOSIS DE LIGNOSULFONATO DE CALCIO**

C / t	0 m	30 m	60 m	6 h	12 h	24 h	48 h	3 d	7 d	28 d	90 d
0	3.1	4.4	4.4	4.7	6.9	8.9	9.1	10.0	10.4	11.0	11.3
0.1 %	4.1	4.2	4.1	8.1	9.5	9.8	9.4	9.4	10.5	11.0	11.0
0.25 %	2.2	2.8	2.5	6.5	8.6	9.3	9.7	9.8	10.6	10.2	10.1
0.35 %	2.2	2.2	2.2	2.2	6.5	8.1	9.0	9.7	10.5	10.3	10.2
0.5 %	2.0	2.1	2.0	2.4	4.1	5.8	8.7	9.0	10.8	10.4	11.5

^C= concentración

*t= tiempo: m= minutos, h= horas, d= días

CANTIDAD DE AGUA DE CRISTALIZACION EXPRESADA EN %

TABLA 34

AGUA DE CRISTALIZACION DETERMINADA EN PASTAS DE CEMENTO
CON ESTEARATO DE ALUMINIO Y RELACION a/c= 0.4

C / t*	0	1	3	7	28	90
0	5.4	8.4	10.9	13.0	14.7	14.3
1 %	3.6	4.2	5.2	5.7	7.9	7.6
2 %	4.3	5.8	6.8	7.3	7.9	8.0
4 %	4.6	8.7	8.2	6.7	9.8	12.8
6 %	5.6	7.7	11.0	9.2	10.3	13.3

TABLA 35

AGUA DE CRISTALIZACION DETERMINADA EN PASTAS DE CEMENTO
CON LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c= 0.3

C / t	0	1	3	7	28	90
0	4.1	8.9	11.6	12.3	13.0	14.4
0.1 %	4.8	10.4	10.9	12.0	12.9	14.3
0.25 %	3.2	10.4	11.8	12.5	12.8	14.0
0.35 %	3.3	9.8	11.7	12.3	12.6	14.0
0.5 %	3.8	8.5	11.2	12.9	13.8	14.8

*C= concentración

*t= tiempo (expresado en días)

RESISTENCIAS A LA COMPRESION EXPRESADAS EN Kg/cm²

TABLA 36

VALORES DE RESISTENCIA A LA COMPRESION DE PASTAS DE CEMENTO
CON ESTEARATO DE ALUMINIO Y RELACION a/c= 0.4

C / t*	1	3	7	28	90
0	60.9	252.5	439.4	659.9	720.0
1 %	72.9	144.3	286.0	495.7	564.5
2 %	70.1	141.3	295.1	479.2	540.5
4 %	59.5	115.2	311.5	389.8	415.0
6 %	80.6	136.4	194.1	276.7	300.5

TABLA 37

VALORES DE RESISTENCIA A LA COMPRESION DE PASTAS DE CEMENTO
CON LIGNOSULFONATO DE CALCIO Y RELACION a/c= 0.3

c / t	1	3	7	28	90
0	233.3	397.6	798.3	964.7	970.5
0.1 %	193.7	464.6	618.3	755.3	760.0
0.25 %	236.0	457.5	620.6	691.0	684.4
0.35 %	104.3	440.1	520.6	630.0	655.0
0.5 %	38.5	408.4	502.9	596.8	630.6

*C= concentración

*t= tiempo (expresado en días)

TABLA 38

**TIEMPOS DE FRAGUADO INICIAL EN PASTAS DE CEMENTO
CON ESTEARATO DE ALUMINIO Y LIGNOSULFONATO DE CALCIO**

CONCENTRACION DE ESTEARATO DE Al (%)	TIEMPO DE FRAGUADO INICIAL (HORAS)
0	6 00'
1 %	5 00'
2 %	4 10'
4 %	3 45'
6%	1 15'

CONCENTRACION DE LIGNOSULFONATO DE Ca (%)	TIEMPO DE FRAGUADO INICIAL (HORAS)
0	3 35'
0.10	4 20'
0.25	6 12'
0.35	8 30'
0.50	11 00'