

73
29



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

REACTIVIDAD DE PUZOLANAS NATURALES



T E S I S

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ADRIAN HECTOR PALACIOS MALDONADO

INGENIERO QUIMICO



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1989



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.

CAPITULO I INTRODUCCION

CAPITULO II GENERALIDADES

- a) Definición de Puzolanas
- b) Composición Química
- c) Clasificación
- d) Propiedades Químicas
- e) Propiedades Físicas
- f) Medida de la Actividad Puzolánica
- g) Actividad Puzolánica
- h) Proceso de Fabricación de Cemento Puzolánico

CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL

- a) Propiedades Físicas
- b) Propiedades Químicas
- c) Difracción de Rayos "X"
- d) Fluorescencia de Rayos "X"
- e) Análisis por Vfa Húmeda
- f) Pruebas de Resistencia Física a la Compresión
- g) Análisis Térmico

CAPITULO IV RESULTADOS

- a) Densidades Obtenidas
- b) Caracterización por Rayos "X"
- c) Fluorescencia de Rayos "X"
- d) Pruebas de Actividad Puzolánica
- e) Identificación de Fases Presentes a 3 y 7 Días de Hidratación
- f) Calorimetría Diferencial de Barrido
- g) Termogravimetría

CAPITULO V DISCUSION

CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION.

El empleo de las puzolanas como material de construcción se remonta 27 siglos en la historia, se sabe que en el siglo VII A.C. en la isla griega de Santorín, se usó una tierra volcánica para hacer más resistentes al agua. las argamasas de cal destinadas para revestimiento de cisternas.

Así el primer concepto de puzolanas aplicada a estos materiales. deriva de Pozzuoli, Puerto Italiano ubicado en la bahía de Nápoles, cuyos depósitos y comercio con materiales volcánicos procedentes del Vesuvio, le dieron fama en su tiempo.

Se reconoce que los romanos sustituyeron ventajosamente los morteros hechos de cal y ceniza volcánica.

De este modo los cementos verdaderamente hidráulicos, estuvieron contruidos por una mezcla de cal y puzolana natural que los romanos usaron extensamente, en obras principalmente de contacto permanente con el agua, que a pesar de la acción del tiempo aún perduran en testimonio de calidad.

Entre dichas obras son de mencionarse los acueductos en el occidente de Alemania y en los países bajos, las obras marítimas en los puertos de Ostia, Brindis, Pozzuoli, Leptis Magna y Cyrene, y obras misceláneas de impermeabilización como las cisternas de la isla Santorín y la piscina "Mira

bilis de César".

En todas ellas se emplearon materiales puzolánicos naturales de origen volcánico, como la toba de la Rivera occidental del Rin, la toba riolítica de la isla Santorín o las tobas fonolíticas del Vesuvio, de las que forman parte los vastos depósitos de Pozzuoli.

De la calidad de estas obras, dá testimonio el ensayo de un bloque de mortero puzolánico extraído del muelle trajano en Civitavecchia, construído en el siglo I de nuestra era y que después de 1900 años sujeto a la acción del agua de mar, alcanzó una resistencia a la compresión de 40 kg/cm^2 aproximadamente.

En el continente americano, se ha encontrado que existe una gran similitud en los materiales de construcción empleados por las culturas del continente europeo.

Específicamente se observa el empleo de materiales de origen volcánico (puzolanas) en mezcla con cal y arena, obteniendo un mortero que poseía una elevada resistencia mecánica y una gran resistencia a la acción del agua dulce o salada.

Es notable la gran similitud en los detalles de construcción como lo son: el núcleo de la pirámide, peldaños, pisos, muros, techos, aplanados y columnas, en donde se empleó como material cementante, argamasas de cal, arena y agua, y morteros de piedra y cal. (16)

CAPITULO II

GENERALIDADES.

El propósito de éste trabajo, es informar de los estudios efectuados en el laboratorio, con seis muestras de Puzolanas Naturales Mexicanas, de las cuales dos de ellas son del Valle de Tamuín, San Luis Potosí, utilizando las técnicas experimentales siguientes: Análisis Químico, Difracción de Rayos "X", Fluorescencia Atómica, Medidas de Resistencia a la Compresión y Análisis Térmico.

a) Definición de Puzolanas:

Son materiales silicosos o silicoaluminosos que no contienen propiedades cementosas por sí mismos, pero sus constituyentes en presencia de agua a temperaturas ordinarias, se pueden mezclar en forma estable como compuestos insolubles con propiedades cementosas.

Otra definición importante es la siguiente: según las especificaciones de las normas ASTM C 618-72, describe la puzolana como un material silicoso o silicoaluminoso, el cual tiene poco o nulo valor cementante, pero en forma muy dividida y en presencia de humedad reaccionará químicamente con hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias, para formar un compuesto con propiedades cementantes, es esencial que la puzolana esté finamente dividida, a fin de que la sílice pueda combinarse con la cal liberada por la hidratación del cemento Portland. En

presencia de agua para formar silicatos de calcio estables con propiedades cementantes. (8)

b) Composición Química:

Al hablar de composición química de las puzolanas, no se pretende decir cual debería ser desde el punto de vista general, ya que cada puzolana dependiendo de su lugar de origen, tendrá su composición definida y quizás ésta sea la única con respecto a otras puzolanas.

En la literatura se han reportado la composición química de puzolanas de diversos lugares, como en la tabla que se ve a continuación.

COMPOSICION APROXIMADA DE ALGUNAS PUZOLANAS

COMPONENTE	BACOLI	SANTORIN	TRASS DEL RHIN	TRAS DE BAVARIA	PUMICITA E.U.A.	ARCILLA CALCINADA	CENIZA VOLANTE	TOBA MEXICO
SiO ₂	56.8	63.3	55.2	57.0	72.3	58.2	45.0	65.2
Al ₂ O ₃	16.9	13.2	16.4	10.9	13.3	18.4	19.5	19.8
Fe ₂ O ₃	6.3	4.9	4.6	5.6	1.4	9.3	15.5	3.4
TiO ₂	n.e.	1.0	0.6	0.5	n.e.	0.9	0.5	n.e.
CaO	3.6	4.0	2.6	6.0	0.7	3.3	6.0	5.3
MgO	0.5	2.1	1.3	2.2	0.4	3.9	1.3	1.9
K ₂ O	2.9	2.6	5.0	1.5	5.4	3.1	4.5	0.1
Na ₂ O	4.1	3.9	4.3	1.8	1.6	0.8	4.5	0.1
SO ₃	n.e.	0.7	0.1	0.2	trazas	1.1	3.0	1.3
P.I.	7.2	4.9	10.1	14.5	4.2	1.6	2.8	1.7

COMPOSICION APROXIMADA DE ALGUNAS PUZOLANAS

COMPONENTE	BACOLI	SANTORIN	TRASS DEL RHIN	TRAS DE BAVARIA	PUMICITA E.U.A.	ARCILLA CALCINADA	CENIZA VOLANTE	TOBA MEXICO
SiO ₂	56.8	63.3	55.2	57.0	72.3	58.2	45.0	65.2
Al ₂ O ₃	16.9	13.2	16.4	10.9	13.3	18.4	19.5	19.8
Fe ₂ O ₃	6.3	4.9	4.6	5.6	1.4	9.3	15.5	3.4
TiO ₂	n.e.	1.0	0.6	0.5	n.e.	0.9	0.5	n.e.
CaO	3.6	4.0	2.6	6.0	0.7	3.3	6.0	5.3
MgO	0.5	2.1	1.3	2.2	0.4	3.9	1.3	1.9
K ₂ O	2.9	2.6	5.0	1.5	5.4	3.1	4.5	0.1
Na ₂ O	4.1	3.9	4.3	1.8	1.6	0.8	4.5	0.1
SO ₃	n.e.	0.7	0.1	0.2	trazas	1.1	3.0	1.3
P. I.	7.2	4.9	10.1	14.5	4.2	1.6	2.8	1.7

c) Clasificación:

Por su origen, las puzolanas se pueden clasificar en naturales y artificiales; las naturales comprenden principalmente materiales de origen volcánico pero incluyen también algunas de origen orgánico como las tierras diatomáceas. Las artificiales están formadas por productos del tratamiento térmico de materiales naturales como arcillas, pizarras y algunas rocas silíceas, así como de cenizas de carbón pulverizado (fly ash).

Las puzolanas naturales pueden agruparse en dos clases:

- a) Las derivadas de rocas volcánicas con vidrio amorfo, como el constituyente principal.
- b) Las provenientes de rocas o tierras en las cuales el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea de la precipitación de la sílice en solución de los restos de microorganismos.

Dentro de la clasificación de (a) se incluyen las cenizas volcánicas (llamadas en México pumicitas o jales), arena pómez, obsidiana, escoria y aquellas conocidas como tobas (aquí también quedan comprendidas la puzolana Italiana y el "Trass" Germano, incluyéndose también ciertas rocas volcánicas las cuales contienen cantidades apreciables de litio, como algunas "andesitas").

En el grupo (b) se encuentran las diatomitas que existen en la naturaleza con diversos grados de pureza (en México conocida como "tie-

rras Diatomácea y en Europa como "Kieselgur o Tripoli"), pedernales, pizarras y arcillas cuando contienen cantidades apreciables de sílice opalina.

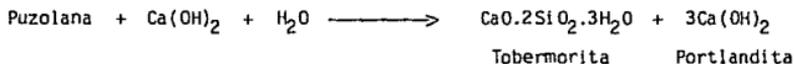
Las propiedades aglomerantes de muchos de los materiales incluidos en el grupo (b) y algunos del grupo "a". pueden acrecentarse marcadamente por medio de un tratamiento térmico o calcinación a temperaturas por debajo de su punto de fusión.

Las puzolanas artificiales incluyen también las cenizas voladoras ("Fly Ashes"). que son residuos de la combustión de carbón pulverizado, usado principalmente en las centrales Termoeléctricas; son poco conocida en Méjico. por la escasa utilización de éste combustible pulverizado. (2)

d) Propiedades Químicas:

Dentro de éste trabajo se contemplará la reacción que se lleva a cabo al tratar la puzolana con el hidróxido de calcio, dentro de la literatura se ha encontrado muy poco respecto a ésta reacción, con lo que se establecen las hipótesis siguientes:

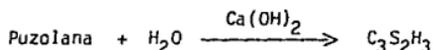
La reacción efectuada en el cemento Puzolánico es:



La tobermorita es la encargada de proporcionar la resistencia a la pasta de cemento.

La portlandita es muy soluble y se difunde en la pasta de cemento y lo hace más permeable.

La reacción de la Puzolana en presencia de Ca(OH)_2 generado por la hidratación del clinker, o por adición Ca(OH)_2 y agua produciendo tobermorita.



El gran problema en los cementos Portland normales, es precisamente la cal libre que ocasiona una serie de fallas que son fatales cuando no son corregidas, que son:

- Expansión
- Fisuras superficiales
- Debilitamiento
- Destrucción en el concreto

Dentro de los constituyentes químicos de mayor importancia, han sido reportados: la sílice, la alúmina y el óxido de hierro. Estos óxidos mantienen uniones inestables o débiles en el material de origen y se encuentran en forma de vidrios o tobas volcánicas.

Se establece que los álcalis intervienen en forma significativa por sus relaciones de solubilidad con la cal. (13)

Propiedades Físicas:

Este es un factor importante por el efecto que éstas propiedades adicionan a una puzolana, así se sabe por ejemplo, que los materiales zeolíticos encontrados en las tobas volcánicas, se dejan atacar por la cal más rápidamente que las puzolanas vítreas y fijan una cantidad muy superior.

Tiene importancia el origen de los vidrios; si se han formado por enfriamiento de magma fundido. que fué lanzado por una erupción y pulverizado por acción de gases y vapor de agua. se crea una textura porosa muy activa. (7)

De ésta manera, la cantidad de agua atrapada por el material puzolánico determina su humedad.

En la literatura se han encontrado las siguientes propiedades físicas para puzolanas mexicanas, empleadas en la presa la Soledad. (1)

e) Propiedades Físicas:

Pasado por malla No. 200	96.8%	99.8%
Pasado por malla No. 325	90.9%	98.2%
Superficie específica (Blaine)	3181 cm ² /g	...	8090 cm ² /g
Gravedad específica	2.47	2.48
Actividad Puzolánica con cal hidratada	52 Kg/cm ²	69 Kg/cm ²

Actividad Puzolánica con cemento Portland	78%	89%
Requerimiento de agua	96%	105%
Alcalis-agregados	57%	76%

f) Medida de la Actividad Puzolánica:

La actividad puzolánica de un material, radica fundamentalmente cualquiera que sea su composición, en su aptitud para fijar en fase acuosa una mayor o menor cantidad de cal, en un tiempo dado a temperatura ambiente.

Se reconoce que en una puzolana, los compuestos silíceos son los más activos para reaccionar con la cal y que la sílice amorfa reacciona mucho más rápidamente que la sílice cristalina, si bien no se ha encontrado una división clara entre la sílice puzolánica y la no puzolánica.

Existen diversas teorías que explican la actividad puzolánica en función de la composición de las puzolanas, no esclarecen completamente el mecanismo de éste fenómeno, desde el punto de vista químico, ya que lo contemplan de acuerdo a las propiedades mecánicas, existen en la literatura dos hipótesis que son las siguientes:

Teoría del Cambio Base:

Se trata de identificar la actividad puzolánica con un origen zeolítico; éste es, de intercambio entre los álcalis contenidos en el ma-

terial puzolánico.

Teoría de la Combinación Directa:

Admite que se producen reacciones directas entre la sílice y la alúmina activas de una puzolana por una parte y el hidróxido de calcio presente por la otra, dando como resultado la formación de hidrosilicatos e hidroaluminatos de calcio. (1)

Se mide el efecto puzolánico mediante controles de tiempo de fraguado, resistencia mecánica, residuos insolubles de la puzolana y de la pasta puzolana-cal a distintas edades de hidratación.

Además se observa el efecto de la corrosión que es un parámetro muy importante a controlar para todo tipo de estructuras, preferentemente las de tipo submarino.

La corrosión del hormigón depende de las propiedades de este material, de los productos de la hidratación del cemento. Estos compuestos hidratados son estables en función del hidrato de calcio que aparezca en la pasta. En función de los diferentes ataques que se definen los distintos tipos de corrosión y porque la puzolana es un material que evita estos efectos destructores en algunos tipos de corrosión.

g) Actividad Puzolánica:

Al hidratarse el cemento Portland, libera hidróxido de calcio.

compuesto que en nada contribuye a la resistencia mecánica del concreto. Este compuesto es soluble en agua y es susceptible de eliminación por acción de lavado.

Si la puzolana provee en forma finalmente dividida la sílice necesaria para reaccionar con esa cal, para formar un silicato de calcio hidratado, de relativa baja solubilidad, éste nuevo compuesto contribuye tanto a impermeabilizar el medio, como a incrementar la resistencia mecánica. Este es el principio básico para explicar la actividad puzolánica.

La velocidad con que un material silíceo se combina con el hidróxido de calcio depende de varios factores, algunos de los cuales no se conocen con claridad. Aparentemente, cualquier material silíceo independientemente de su estado mineralógico, puede combinarse con el hidróxido de calcio a temperatura ordinaria, siempre y cuando se muele a una finura tal que pase la malla No. 325.

No es posible, por lo tanto, establecer una diferencia de composición química entre materiales puzolánicos y no puzolánicos, debiendo recurrirse a diversas pruebas, físicas y químicas, que se han diseñado especialmente para evaluar tanto la calidad de la puzolana, como la de un cemento puzolánico. En este trabajo se efectúan las pruebas que las normas establecen para evaluar esta actividad puzolánica. (2)

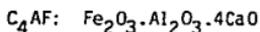
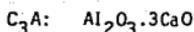
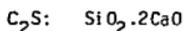
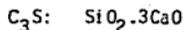
h) Proceso de Fabricación del Cemento Puzolánico:

El cemento es uno de los más importantes materiales de construcción. Desde el punto de vista económico, este producto se emplea para más de 55 por ciento de la inversión bruta fija que se efectúa en el país.

El cemento se obtiene al calcinar materiales calcáreos y arcillosos, de una composición determinada a temperaturas de 1400 - 1500 °C. En este calentamiento el material se sinteriza: esto es, forma gránulos compactos. La composición de los principales tipos de cementos se presenta en el siguiente cuadro:

COMPUESTOS % EN PESO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	CaO libre	M ₄ O libre	Pérdidas por ignición
Tipo I	49	25	12	8	2.9	0.8	2.4	1.2
Tipo II	46	29	6	12	2.8	0.6	3.0	1.0
Tipo III	56	15	12	8	3.9	1.3	2.6	1.9
Tipo IV	28	49	5	18	3.0	0.3	2.7	1.0
Tipo V	28	43	4	9	2.7	0.5	1.9	0.9

Nota:



Según la norma de la Sociedad Americana de Prueba de Materiales (ASTM), de aceptación casi universal, el cemento Portland o gris se clasifica en cinco clases.

El cemento tipo I es el más utilizado en construcciones de concreto cuando no se requiere de las características particulares de los otros tipos. Así los tipos II, IV y V tienen una baja o moderada producción de calor durante su fraguado y, por ello presentan cambios de volumen menos abruptos durante la hidratación comparados con el tipo I. El cemento tipo III endurece rápidamente, aunque genera mucho calor.

El de tipo V muestra gran resistencia al ataque de los sulfatos; característica de puzolana y una parte de cal hidratada. El primero es un material natural que contiene sílice activa en estado vitreo, como es el caso de las cenizas volcánicas. La composición del cemento puzolánico está definida principalmente por (SiO_2) óxido de Silicio en 26 por ciento y por (CaO) óxido de calcio en 52 por ciento.

El endurecimiento o fraguado del cemento se debe al agua añadida y depende de su proporción. Esta agua propicia reacciones químicas entre los componentes del cemento, que forman coloides hidratados sumamente rígidos. Es de esta manera como se puede mezclar con arena y grava para constituir el concreto, una masa plástica muy manejable.

Actualmente existen dos métodos principales para la fabricación del cemento Portland: el seco y el húmedo. En México se utiliza casi

en su totalidad la vía seca ya que es la más adecuada de acuerdo a las características físicas y químicas de las materias primas con que se cuenta.

Los elementos principales del cemento son la piedra caliza caolín y la arcilla. estos materiales son extraídos de canteras son transportados y con máquinas triturados son reducidos a granulometrias entre 1/4 " a 1 1/2 " .

Como paso siguiente, por medio de secadores se reduce el agua libre contenida en las materias primas y, a través de etapas sucesivas, los materiales son trasladados a dosificadores que regulan la proporción de los mismos en función de su composición, así como del tipo de cemento que se desea obtener.

Una vez dosificadas las materias primas, se llevan a la etapa de obtención del llamado "crudo". El material se alimenta al molino de bolas -tipo compartimiento- que opera en circuito cerrado a fin de asegurar en un 100 por ciento la finura requerida. Es práctica común efectuar dentro de los molinos un secado final de las materias primas, lo que se logra al circular a través de ellos gases de combustión. Así se evita con esto la formación de grumos dentro del equipo de molienda.

Así el material crudo obtenido de la molienda es enviado por medio de un sistema de transportación neumática a silos donde se almacena en tanto se le conduce a los hornos de calcinación.

Los hornos de calcinación son cilindros metálicos rotatorios provistos en uno de sus extremos de quemadores especiales, para combustible o bien gas natural. Están forrados interiormente de tabique refractario, a fin de resistir las elevadas temperaturas necesarias para calcinar el material crudo y obtener el cemento Portland.

Dichos hornos tienen una inclinación de aproximadamente 4 por ciento, respecto de la horizontal. La harina cruda, en algunos casos precalentada se pasa por el extremo del horno opuesto a donde se encuentra ubicado el quemador. En esta zona se pone en contacto con gases de combustión, cuya temperatura es del orden de 300 °C.

Conforme desciende la harina cruda encuentra temperaturas más elevadas, hasta alcanzar unos 1450 °C cerca del extremo inferior, donde se descarga en un estado de semifusión que motiva la formación de aglomerados esféricos, con dimensiones de uno a cinco centímetros de diámetro mejor conocidos con el nombre de Clinker.

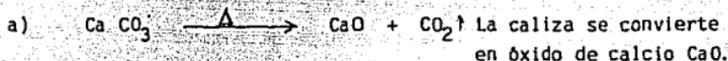
El clinker sale del horno al rojo blanco aproximadamente a 1100 °C, por lo que se transfiere a un enfriador de acero rotatorio, o en los tipos más modernos y eficientes, a una parrilla móvil inclinada, donde se alimenta por gravedad en el extremo superior.

Aquí se efectúa el abatimiento del calor sensible que posee el clinker, por medio de la circulación de aire ambiente, hasta una temperatura inferior a los 100 °C. El aire que se utilizó para el enfria-

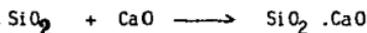
miento se aprovecha como aire secundario en el horno de calcinación.

Recuperandose de esta forma gran parte del calor sensible retirado del clinker.

Durante la calcinación tienen lugar los siguientes procesos químicos y físicos:



b) El caolín y la arcilla desprenden el agua químicamente unida y reacciona tal y como una mezcla de óxidos con el CaO:



Por reacciones sucesivas se forman los compuestos dicálcicos tricálcicos y combinaciones de ellos.

c) Los compuestos formados se sinterizan.

Al salir del enfriador el clinker es llevado a patios de reposo con el fin de reducir aún más su temperatura. En esta etapa se procede a efectuar el análisis de su composición posteriormente conducirlo por medio de guas viajeras a la sección de tolvas de alimentación de los molinos de cemento.

En esta etapa del proceso hay compartimientos destinados a la recepción de yeso $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. el cual se adiciona en cantidades de 2 a 5 por ciento en la molienda del clinker. El propósito del yeso es impedir la formación de compuestos que retarden la completa hidratación y endurecimiento del cemento. De sus respectivas tolvas tanto el clinker. Como el yeso son trasladados a básculas automáticas para ser mezclados en las proporciones convenientes, de acuerdo a su composición.

Los molinos de cemento son de características similares a los descritos en la obtención del crudo. En ellos el material se reduce a polvo impalpable, con superficie específica mínima $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ el cual es ya el cemento Portland. De estos molinos. el cemento es conducido a silos de almacenamiento para de ahí ser despachado a granel o bien transportado neumáticamente a máquinas de envasado. en donde se llenan sacos de papel hasta un contenido neto de 50 kilogramos.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

a) Propiedades Físicas:

- a) Tamizado de muestras: Se utilizó un tamizador y se verificó el porcentaje muestra que pasó por la malla No. 200 y por malla No. 325, dando los siguientes resultados:

	ROJA	NEGRA	ML1-1	POROSA	MPI-2	PUEBLA
MALLA No. 200	99.8%	99.6%	99.2%	99.0%	98.0%	98.5%
MALLA No. 325	99.5%	99.0%	98.6%	98.5%	97.0%	98.0%

- b) Densidad: La determinación de la densidad se efectuó en un matríz de Le Chatelier el líquido utilizado fue Kerosina de 62 °API. Se llena el matríz hasta la marca inferior con el líquido mencionado y se sumerge en un baño de agua para proporcionar temperatura constante de 25 °C. (10)

Previamente se han pesado 60 gr. de la muestra, que se agrega al interior del matríz cuidando que no quede adherida en el cuello del matríz o que el líquido salpique las paredes e impida que la muestra llegue al fondo. Una vez que se ha vaciado la totalidad de la muestra, se espera un tiempo a que se establezca el nivel, para tomar la lectura.

La diferencia entre la primera lectura y la final representa el volumen de líquido desplazado por la muestra y el cálculo se efectúa con la siguiente ecuación:

$$\text{Sp. gr.} = \frac{\text{peso de la muestra en gr.}}{\text{volumen desplazado en ml.}}$$

b) Propiedades Químicas:

En la evaluación de las propiedades químicas, se ordenaron los análisis de manera que cada una de las técnicas empleadas, se complementará con la siguiente, así primero mediante el análisis por Rayos-X se efectúa la determinación cuantitativa de los principales componentes químicos presentes en las muestras. mediante la técnica de fluorescencia de Rayos-X, se verifica cual es la composición y complementamos la información con la determinación de compuestos menores, mediante el análisis por vía húmeda. posteriormente se someten cada una de las pulzonas a hidratación. se hacen las pruebas de resistencia física a la compresión y con las técnicas de Rayos-X, análisis térmico. se observan las transformaciones producidas en las muestras y se verifican las fases presentes.

PROPIEDADES QUIMICAS

c) Difracción de Rayos "X":

La técnica de Difracción por Rayos-X, es utilizada en la química

del cemento para la identificación de las fases presentes para los diferentes fenómenos y caracterización de las muestras.

En este trabajo se emplea ésta técnica para complementar la mayor información.

El fundamento teórico, práctico sobre el cual opera la Difracción de Rayos-X es:

Los Rayos-X son ondas electromagnéticas que son difractadas por los cristales cuando inciden sobre un conjunto de planos; las ondas difractadas entre los planos es un múltiplo entero de longitudes de onda, ésta es la condición para que se cumpla la Ley de Bragg, que es la base para la difracción de Rayos-X.

La ley de Bragg dice que para una longitud de onda de Rayos "X" dada, el rayo reflejado emerge solo en aquellos ángulos para los cuales se satisface la condición antes mencionada.

La ecuación de Bragg es:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

d = Distancia entre planos

n = Número entero: $n = 1, 2, 3, \dots$ etc.

λ = Longitud de onda de los rayos empleados.

θ = Angulo entre el plano y el rayo.

La radiación-X producida por el tubo de (Cu, Co, Mo) incide sobre una muestra montada de tal manera que pueda girar. el ángulo de rotación de la muestra se detecta el haz dispersado por un conjunto de planos en una cámara detectora. cuya respuesta se registra para varios ángulos en un diagrama. en el cual se miden los valores de θ y se pueden calcular el espaciamiento interplanar. mediante la ecuación de Bragg; debido a que algunos planos tienen una mayor densidad atómica que otros, la intensidad de los haces difractados varía para diferentes conjuntos de planos. siendo mayor la intensidad para planos de alta densidad atómica.

Para efectuar la identificación de los diagramas así obtenidos. cada estructura cristalina tiene su propio diagrama de espacios interplanares e intensidades. el cual puede emplearse para su identificación.

Para obtener los diagramas se programó el goniómetro en un intervalo de 10° a 60° (2θ). las reflexiones h,k,l, características para cada puzolana se muestran en cada caso. (4)

d) Fluorescencia de Rayos-X:

Otra técnica utilizada para efectuar la caracterización original de las muestras de las puzolanas. fué la técnica de fluorescencia de Rayos-X, el fundamento teórico sobre el cual se basa ésta técnica es el siguiente:

La luz es una forma de radiación electromagnética. Su propagación es en forma de una onda. La luz se caracteriza por tener una longitud de onda λ y una frecuencia ν relacionadas por la ecuación:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

Donde c es la velocidad de la luz, 3×10^{10} cm/seg.

Cuando la luz interfiere con la materia, suceden dos cosas: si puede pasar a través de la materia sin producirse ninguna absorción o se puede ser absorbida una parte o completamente. En este caso la energía es transferida a la molécula en un proceso de absorción. (5)

La absorción de energía se puede efectuar en cantidades enteras llamadas "cuántum". la relación energía-cuántum, se puede expresar por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde E es la energía, h es la constante de Planck (6.62×10^{-27} erg-seg).

El aparato está equipado con una serie de cristales, LIF, TAP, MYR, PET, ADT, que son seleccionados para analizar elementos ligeros o pesados.

Finalmente el espectrómetro está provisto con un sistema con flujo de argón-metano (para longitudes de onda mayores de 2\AA) y un tubo (para longitudes de onda menores de 2\AA).

El detector convierte los fotones de Rayos "X", en pulsaciones de voltaje que son amplificadas antes de pasar al circuito de conteo.

Se obtienen gráficas con las K_2 o K_3 , de los elementos excitados, obteniendo la información de composición de la muestra.

e) Análisis Vía Húmeda:

DETERMINACION DE SILICE.

Pesar 1.0 g. de muestra y pasarlo a un crisol de platino que ya contenga en el fondo unos 2 g. de Na_2CO_3 anhidro.

Sobre la muestra agrega otros 4 g. de fundente y mezclar las tres capas intimamente con ayuda de una varilla de vidrio. Finalmente cubrir esa mezcla con unos 2 g. más de fundente. Pasarlo a una mufla a temperatura de $900 \pm 50^\circ C$ y dejarlo así durante 15 minutos, tapado.

Así caliente sumergirlo inmediatamente en un recipiente que contenga agua fría cuidando que no salpique agua a su interior y pasarlo a una cápsula de porcelana.

Agregarle aproximadamente 70 ml. de agua cubrir la cápsula con un vidrio de reloj y cuidadosamente añadirle 20 ml. de ácido clorhídrico. Cuando la reacción violenta haya cesado, quitar el vidrio y mezclar la solución ácida y la mezcla fundente.

Sacar el crisol y el residuo que haya quedado, recogerlo con unos

m/ de HCl (1:1) y juntarlo con la solución principal.

Cubrir la cápsula calentar suavemente hasta disolución total. o sea hasta que no haya desprendimiento de CO_2 y mediante, la ayuda de unos bastoncitos de varilla de vidrio colocados en el borde de la cápsula. elevar el vidrio de reloj y evaporar lentamente la solución sobre una parrilla y finalmente sobre baño maria o bien en la parrilla a baja temperatura hasta sequedad total.

Agregar al residuo o seco por las paredes de la cápsula 50 ml. de HCl (1:1) mezclar lo mejor posible calentando ligeramente unos 5 minutos para disolver todo el residuo que no sea silice. Filtrar sobre pa pel Watman 41, enjuagando la cápsula con un chorro de HCl (1:3) calien te pasando cuantitativamente el residuo que haya quedado adherido con ayuda de un gendarme.

Lavar el residuo 3 veces con pequeñas porciones de HCl (1:3) caliente y luego 10 veces con agua caliente. recibiendo el filtrado en otra cápsula de porcelana conservando el papel filtro con el residuo.

Evaporar el filtrado hasta sequedad en la misma forma que se hizo la primera evaporación. Disolver el residuo soluble en 20 ml. de HCl (1:1), mezclar bien calentar ligeramente unos minutos y filtrar a través. de otro papel filtro whatman 41. Transferir cuantitativamente el precipitado al papel filtro con ayuda de un gendarme.

Lavar 2 veces con HCl (1:3) caliente y luego 10 veces con agua bien caliente agregando cada porción de lavada después que haya pasado la porción anterior.

Recibir el filtrado en un matraz volumétrico de 500 ml. y conservarlo sin diluir a la marca.

Pasar el o los papeles filtro conteniendo el residuo a un crisol de platino de peso conocido. Carbonizar lentamente el papel sobre un mechero.

Sin que se inflame y finalmente calcinar en la mufla 950°C durante 1 hora.

Enfriar el crisol dentro de un desecador y pesar (peso SiO_2 antes HF). Humedecer el residuo en el crisol con 0.5 ml. de agua. 2 gotas de H_2SO_4 (1:1) y aproximadamente 10 ml. de HF. Evaporar cuidadosamente hasta sequedad y finalmente calcinar a 950°C durante 15 minutos.

Enfriar el crisol dentro de un desecador y pesar (peso después de HF) fundir el residuo con aproximadamente 0.5 g. de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ enfriar y disolver en unos ML de HCl diluido (1+9). Transferir esta solución al matraz de 500 ML. conteniendo el filtrado inicial. diluir a la marca y mezclar bien.

$$\text{Cálculo } \% \text{ SiO}_2 \text{ grav.} = \text{g(antes HF)} - \text{g(después HF)} \cdot 100$$

SILICE TOTAL

(SiO_2 grav. + SiO_2 residual).

Las impurezas de la sílice gravimétrica se disuelven en el crisol por fusión con piro sulfato de potasio. Por eso de la solución de la separación de la sílice residual que forma un complejo con el molibdato de amonio a un determinado pH y luego se reduce a una especie de azul de molibdeno para ser medido en el espectrofotómetro.

La cantidad de sílice residual es agregada a la sílice gravimétrica para conocer la sílice total.

DETERMINACION DE ALUMINIO Al_2O_3

Usando un matríz aforado de 250 ml. transferir 250 ml. de la solución contenida en el matríz de 500 ml. conteniendo el filtrado de la determinación de SiO_2 a un vaso de precipitados de 600 ml. agregar 5 ml. de agua de bromo y evaporar a un volumen aproximado de 150 ml.

Agregar 3 gotas de indicador azul de bromotimol (0.10%) llevar a ebullición y añadir gota a gota y bajo agitación NH_4OH (1:1) hasta que la solución sea alcalina (vire de amarillo a azul violeta). Retirar de la parrilla, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y dejar que se asiente por unos 3-5 min. Decantar la solución sobre un papel filtro Whatman 41 y terminar de filtrar manteniendo lleno el filtro. Lavar el vaso y el precipitado 2-3 veces con NH_4NO_3 (2%) caliente, recibien-

do el filtrado en otro vaso de precipitados de 600 ml. Se guarda el filtrado.

Pasar el papel filtro conteniendo el precipitado al vaso original, disolver en 15-20 ml. Hcl (1:1) caliente llevar a ebullición, agitando para desbaratar el papel filtro. Dejar en suave ebullición por unos 3 minutos.

Diluir a 50-75 ml. con agua caliente agregar 5 ml. de agua de bromo, hervir 2 minutos, adicionar 2 gotas de azul de bromotimol y reprecipitar los hidróxidos.

Decantar la solución sobre papel Whatman 41 juntando este filtrado con el 1er. filtrado. Terminar de filtrar y pasar cuantitativamente el precipitado al filtro con ayuda de un gendarme.

Finalmente lavar 5 veces con NH_4NO_3 al 2% caliente. Pasar el papel filtro a un crisol de platino de peso conocido, secar y carbonizar el papel sin inflamarse. Luego calcinar a 950°C durante 30 min. Enfriar en un desecador y pesar.

$$\text{Cálculo: } \% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \text{Peso residuo} \times 200$$

DETERMINACION DE FIERRO

Se pesa 1.0 g. de muestra pasarlo a un crisol de platino conteniendo en el fondo 2 g. de mezcla fundente, agregar otros 4 g. de mez-

cia fundente y mezclar intimamente con una varrilla de vidrio.

Por último cubrir la mezcla con aproximadamente 3.0 g. de mezcla fundente cubrir el crisol con su tapa y fundir gradualmente en la mufla o mechero Mecker hasta 900-950 °C dejar a esa temperatura otros 15 minutos.

Sacar el crisol de la mufla, sumergirlo inmediatamente en agua bien fría hasta que pueda tocarse con la mano y pasarlo a un vaso de precipitado de 250 ml.

Agregar aproximadamente 70 ml. de agua, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y cuidadosamente adicionar 25 ml. de HCl una vez desprendida la muestra disolver el residuo que haya quedado en las paredes del crisol y la tapa con unos ml. de HCl (1:1) y reunirlos con los de la solución en el vaso.

Después de sacar el crisol agregar 5 ml. de agua de bromo llevar a ebullición y dejar hervir 5 min.

Agregar amoníaco (1:1) gota a gota bajo continua agitación hasta que el precipitado justamente empiece a formarse y luego 7-8 gotas en exceso (la solución olerá a amoníaco).

Dejar que el precipitado se asiente 1 minuto y filtrar sobre papel Whatman 41 recibiendo el filtrado en un vaso de precipitados de 400 ml. Lavar 6 veces con agua caliente.

El papel filtro conteniendo el precipitado, se regresa al vaso de precipitado original de 250 ml.

Agregar 40 ml. de agua caliente y 10 ml. de HCl y llevar a ebullición después de haber diluido a 100 ml.

Mientras está hirviendo, adicionar gota a gota solución de Sn Cl_2 (5%) hasta decoloración y luego una gota de exceso. Enfriar la solución lo más rápido posible y enjuagar las paredes del vaso con agua.

Agregar 10 ml. de solución saturada de Hg Cl_2 (7%) mezclar y dejar reposar 2-3 min. Adicionar 10 ml. de H_3PO_4 (1:1) y 4 gotas de indicador difenilamino sulfonato de bario (3%). Titular con solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ hasta que el color de la solución vire de verde a color púrpura.

Cálculos:

$$\% Fe_2O_3 = ml. K_2 Cr_2 O_7 \cdot F \cdot 100$$

DETERMINACION DE FOSFATOS

Es necesaria una completa disolución de la muestra, para lo cual se efectúa una fusión alcalina con carbonato de sodio anhidro y calentamiento gradual hasta 1000 °C, conteniéndose los componentes en un crisol de platino. Después que la muestra ha sido fundida, se enfría y se agrega agua hasta el aforo, disolviendo con ácido clorhídrico.

Se efectúa una neutralización con amoníaco y en presencia de ni-

trato de amonio se precipita el $MgNH_4PO_4$ con mezcla magnesiana.

Finalmente se calcina y se pesa como $Mg_2P_2O_7$.

El porcentaje de fosfatos se calcula de la siguiente relación:

$$\% P_2O_5 = \frac{Mg_2P_2O_7 \times 0.638 \times 100}{0.250 \text{ g.}}$$

DETERMINACION DE CLORUROS

Volumétrico (tiocianato)

La muestra se descompone con ácido nítrico y se hace reaccionar el halógeno con un exceso medido de solución valorada de nitrato de plata, para precipitar todo el cloruro en forma de cloruro de Plata, que es coagulado con nitrobenzono evitando su redisolución.

El exceso de nitrato de plata se titula con solución valorada de sulfo-cianuro de potasio en presencia de alumbre férrico-amoniaco como indicador.

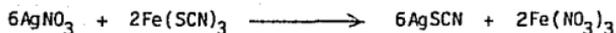


La acción del nitrobenzono no está perfectamente aclarada, posiblemente actúe mecánicamente cubriendo las partículas de $AgCl$ evitando se disuelva.

En la titulación cada gota de $KSCN$ produce una coloración roja de sulfocianuro férrico.



La coloración desaparece en virtud de que en tanto haya iones plata en la solución, se formará sulfocianuro de plata (menos soluble que el sulfocianuro de hierro).



Y cuando ya no existan iones plata, la siguiente gota de KSCN produce $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ que permanece sin redisolverse impartiendo una coloración débilmente rojiza, indicando el final de la reacción.

El porcentaje de cloruros se calcula con la siguiente relación:

$$\% \text{ Cl} = (\text{AgNO}_3) - (V_{\text{KSCN}} \times N_{\text{KSCN}}) \times 3.55$$

DETERMINACION DE MAGNESIO

Después de la separación de oxalato cálcico se elimina exceso de ión oxalato complejo de amonio y también el exceso de ión amonio para luego utilizar una cantidad de amoniaco conocida y controlada para la precipitación de magnesio, añadiendo ácido nítrico y evaporando se eliminarán ambos iones, luego en solución amoniacal y en presencia de sales de amoniaco se precipita el magnesio en forma de fosfato magnesi-amónico ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Se agrega fosfato de amonio en una solución ácida y luego amoniaco para disminuir la solubilidad del compuesto y prevenir la precipi-

tación de hidróxido de magnesio. (11)

El precipitado es calcinado para convertirlo a pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$), el cálculo fué el siguiente:

$$\% \text{ MgO} = \frac{g_{Mg_2P_2O_7} \times \frac{2(40.31)}{222.56} \times 100}{0.5 \text{ g.}}$$

$$\% \text{ MgO} = \frac{g_{Mg_2P_2O_7} \times 36.22}{0.5 \text{ g.}}$$

PERDIDA A LA IGNICION

Se basa en la eliminación del agua de combinación y del CO_2 de los carbonatos que pasan a óxidos.

Pesar 1.00 g. de muestra en un crisol de platino de peso conocido y cubierto con su tapa, calcinar a $950^\circ C$ durante 30 minutos, enfriar el crisol en un desecador por 15 minutos y se vuelve a pesar.

(2)

El cálculo se efectúa de la siguiente manera:

$$\% \text{ P} \times I = \frac{\text{Pérdida en peso} \times 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

f) Pruebas de Resistencia Física a la Compresión:

La técnica utilizada en ésta determinación es la establecida por las normas para las pruebas de actividad puzolánica de resistencia a la compresión DGN C-61-1976.

Partiendo de la base 1300 g. de mezcla total para preparar 3 cilindros de prueba, el cálculo de la cantidad de puzolana necesaria en cada caso, para preparar las probetas de prueba fué:

$$\frac{2 \text{ (Peso de la cal x densidad especificada de la puzolana)}}{\text{Cantidad específica de la cal}} = \begin{matrix} \text{Cantidad} \\ \text{de} \\ \text{Puzolana} \end{matrix}$$

Así existe una relación que nos proporciona las partes en peso de los componentes de la mezcla y es la siguiente:

Cal Hidratada	1 parte en peso
Arena grado estándar	9 partes en peso
Agua	Suficiente para dar fluidez de 110 + 5%.

La cantidad de agua necesaria en cada caso, se determina con la prueba de fluidez que requiere de la preparación de la mezcla con los componentes antes mencionados y una cantidad de agua calculada por tanteos, tomando como parámetro la densidad calculada de cada muestra.
(12)

La prueba de fluidez consiste en colocar sobre un platillo de

bronce un molde, el que contiene la mezcla con el primer tanteo en cantidad de agua.

Se quita el molde con lo cual queda libre la mezcla para someterla inmediatamente a 25 golpes por la acción de una biela de la parte inferior del platillo, y medir finalmente la extensión provocada. (18)

Si no dio la fluidez indicada, se disminuye o aumenta la cantidad de agua repitiéndose la misma operación, hasta encontrar la fluidez necesaria.

Una vez que ha encontrado la cantidad de agua necesaria para preparar las probetas de prueba, se procede a elaborarlas.

Se preparan los moldes a utilizar, tapando las hendiduras para evitar alguna fuga de agua de la mezcla que se va a contener en su interior, hasta el momento del desmolde para la prueba de resistencia a la compresión a las edades de 3, 7 y 28 días.

El material con el cual se tapan las hendiduras es un jabón común de pastillas que es fácilmente moldeable, y de este mismo material se forma el sello de la tapa de arriba, ya que el de la parte de abajo es la base que permanece fija.

Para llenar los cilindros, es necesario hacerlo en partes a esto se le llama en 3 camadas, efectuando sobre cada cama una compactación de 25 golpes con un apisonador de material plástico, una vez que se ha

llenado, se enrasa para quitar el excedente, dando dos pasadas con una cucharilla. Evitando siempre la presencia de sangrado por un número mayor de enrasadas, una vez que se han llenado y sellado perfectamente todos y cada uno de los cilindros, son llevado a una cámara de curado donde se mantiene con una humedad de 60% y una temperatura de 23 °C por un tiempo de 24 horas. cumplido este tiempo se pasan a una estufa donde se mantiene una temperatura de 55 °C y aquí permanecen hasta 1 1/2 horas antes de efectuar las pruebas de resistencia mecánica de 3 y 7 días.

Para efectuar la prueba de resistencia a la compresión se han desmoldado los cilindros de prueba y se han cubierto con un lienzo húmedo, pasandolos a la cámara de curado para llevarlos hasta la temperatura ambiente, en un tiempo de una hora.

Se procede a corregir la superficie que quedó hacia arriba, éste es el lado contrario de la base con azufre fundido, a ésta operación se le llama cabeceo, eliminando así los asentamientos presentados durante el tiempo de fraguado de 3 y 7 días.

En unos dos minutos el azufre solidifica perfectamente quedando así listos los cilindros para la prueba.

La velocidad a la cual el émbolo móvil de la máquina universal de prueba va a efectuar la compresión, se gradúa en base a el área que presentan las probetas de prueba, en este caso fué de 20.26 cm² y de

la edad de hidratación. así a tres días la velocidad de compresión es menor que a siete días.

Indicando claramente en una carátula la presión que efectuó la máquina sobre cada cilindro. Los resultados obtenidos se anotaron en una tabla más adelante.

g) Análisis Térmico:

Entre las más recientes técnicas para el estudio de las etapas de hidratación de los cementos, se encuentra el análisis térmico que ha proporcionado una buena información y que ha sido de gran aceptación.

Esto se debe a que es una técnica rápida y precisa que nos proporciona información adicional, a la que se obtiene por los métodos tradicionales.

Estas técnicas termo-analíticas se utilizan para determinar los cambios de las propiedades físicas de los materiales en función de la temperatura a velocidad de calentamiento constante.

Estos cambios (fusión, descomposición volatilización), pueden ser conocidos a una velocidad constante de calentamiento, en atmósfera controlada.

El análisis térmico diferencial (DTA) nos ayuda a medir la dife-

rencia de temperatura entre la muestra y una referencia (térmicamente inerte), de aquí que el calor absorbido o desprendido por la muestra, produce un cambio que es posible medirlo.

Dependiendo de la colocación de los termopares en el sistema, pueden aparecer los picos exotérmicos o endotérmicos, hacia arriba o hacia abajo de la gráfica (deshidratación, cristalización y combustión).

Por medio de la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la primera derivada del cambio de masa en función de la temperatura y en algunas ocasiones del tiempo.

Simultáneamente a la TG se puede realizar la DTG, la cual mide la velocidad de descomposición del material.

Por medio de la termogravimetría (TG) podemos determinar el cambio de masa en función de la temperatura y en algunas ocasiones del tiempo, teniéndose en cuenta factores tan importantes como: velocidad de calentamiento, tamaño de partícula, atmósfera, espesor de cama.

La correlación de los picos que aparecen en DTA a las correspondientes pérdidas de peso, pueden ayudar a identificar el tipo de reacciones químicas que ocurren a una temperatura determinada (descomposición o cambio de fase), como se verá en las gráficas obtenidas. (9)

Con el objeto de observar los cambios producidos por la hidratación en las puzolanas; se ha observado en anteriores estudios de ésta

naturaleza, que la técnica de análisis térmica aporta valiosa información.

Los instrumentos empleados en el análisis térmico, tienen los siguientes elementos en común.

La muestra o sistema que se requiere estudiar se colocan dentro de una cámara cuya temperatura es regulada por un programador, los cambios que ocurren en la muestra son detectados por un transductor apropiado, el cual produce una señal usualmente un voltaje que es proporcional al cambio. Este voltaje es amplificado y graficado en un registrador.

El programador de temperatura debe ser capaz de mantener constante la temperatura del medio ambiente que rodea a la muestra, ya sea por arriba o por abajo de la temperatura ambiente y de poder variar la temperatura como una función conocida del tiempo, y cuya velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) se pueden seleccionar a voluntad.

El transductor debe estar colocado muy cerca de la muestra. hay diferentes tipos de transductores para cada una de las técnicas, generalmente unidos al transductor se encuentran amplificadores de alta sensibilidad y bajo ruido.

El aparato de registro más usual para la interpretación y el almacenamiento de datos, es el registrador X-Y o T. La variable dependien

te se grafica en el eje de las ordenadas en función de la temperatura de la muestra o del tiempo en el eje de las abscisas. (6)

Como primer punto es necesario efectuar una calibración del calorímetro por medio de un programador que controla la velocidad de calentamiento en un rango constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El coeficiente de calibración (E) de la curva se determinará como una función de la temperatura, usando calores de fusión conocidos.

La ecuación utilizada fué:

$$E = \frac{H m}{60 A q_s \beta}$$

Donde:

ΔH = Calor de fusión (m cal/mg).

m = Masa de la muestra (mg).

A = Área del pico (in^2).

β = Línea base de tiempo (min/in).

Δq_s = Rango de las abscisas (m cal/seg/in).

Las áreas:

Las áreas de los picos como se pueden ver en las gráficas de los termogramas, se midieron utilizando una planímetro polar.

El valor para "E" en la transición del pico se calculó del área bajo la curva, usando el calor de fusión conocidos del alúmina. Otros

puntos que se determinaron de manera similar, son las entalpías, que se encuentran de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{A}{M} (60 \times \beta \times E \times q_s)$$

Donde:

E = Coeficiente de calibración de la celda (adimensional) a la temperatura del experimento.

En la técnica de "Calorimetría Diferencial de Barrido", la celda está compuesta por un disco de constantan como el primer elemento de transferencia de calor, este puede dar resultados reproducibles para una atmósfera dada (aire o nitrógeno).

El transductor de temperaturas no se localiza en la muestra y el pico (dentro de una línea base de tiempo) es proporcional a la energía generada en la transición también en función de la masa de la muestra a identificar.

Se obtienen gráficas como la que se observa al final de este trabajo.

CAPITULO IV

RESULTADOS.

DENSIDAD:

Se efectuaron dos determinaciones de densidad de cada muestra, sin encontrarse variaciones al hacerse la operación.

TABLA 1

<u>Puzolana</u>	<u>Densidad (g/ml)</u>
Roja	2.94
Negra	2.91
ML1-1	2.44
Porosa	2.60
MPI-2	2.85
Puebla	2.77

La cantidad en gramos utilizada de las muestras para determinar la densidad, fué en todas de 60 gramos.

La temperatura a la cual se efectuaron las determinaciones de densidad, fué de 24 °C, manteniendo el densímetro de Le Chatelier en condiciones isotérmicas con un baño de agua.

Difracción de Rayos "X".

El análisis de la composición de las muestras originales, se efectuó utilizando las técnicas anteriormente descritas de Rayos "X". las reflexiones h, k, l, de cada puzolana se enlistan a continuación, el equipo se mantuvo en las condiciones siguientes:

Kilowataje 40 kw., amperaje 40 mA, y sensibilidad 4×10^2 4 - 0, seleccionando la k_{α} del cobre.

Basándonos en las normas ASTM, los minerales identificados para cada muestra se observan en las tablas (2a - 2f) en donde se presenta "d" que es la distancia interplanar característica de la estructura cristalina, y " I/I_0 " es la intensidad que es función de la composición cualitativa de la muestra.

COMPOSICION DE LA PUZOLANA ROJA

LABRADORITA		FAYALITA		FORSTERITA	
d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io
6.49	50	5.242	6	5.162	16
4.68	50	4.380	9	4.341	4
4.03	80	3.974	11	3.924	28
3.90	50	3.783	7	3.750	11
3.75	80	3.557	55	3.525	57
3.69	40	3.065	9	3.043	7
3.63	70	3.046	7	3.019	10
3.46	50	2.829	86	3.794	88
3.41	30	2.633	32	2.606	16
3.36	60	2.619	23	2.581	5
3.26	50	2.565	45	2.536	70
3.23	50	2.500	100	2.479	100
3.20	100	2.407	25	2.392	7
3.17	80	2.352	10	2.373	12
3.13	60	2.311	23	2.331	8
3.02	50	2.303	21	2.289	24
2.94	70	2.192	9	2.272	19
		2.53	7	2.174	10
		2.072	8	2.051	5
		1.985	5	1.9619	3
		1.845	12	1.896	4
		1.778	79	1.875	1
		1.773	65	1.826	6
		1.522	16	1.808	4
		1.430	13	1.762	54
				1.75	22
				1.745	5
				1.685	9
				1.654	10
				1.646	2
				1.633	13
				1.605	8
				1.587	6
				1.576	3
				1.524	5

TABLA 2a

COMPOSICION DE LA PUZOLANA NEGRA

FAYALITA		ANORTITA		FORSTERITA	
d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io
5.242	6	6.815	1	5.155	20
4.380	9	6.52	9	3.916	40
3.974	11	6.42	1	3.744	10
3.783	7	4.69	11	3.516	30
3.556	55	4.04	60	3.481	10
3.064	9	3.92	11	3.030	10
3.046	7	3.78	20	3.014	10
2.829	86	3.76	13	2.791	100
2.633	32	3.62	25	2.578	5
2.619	23	3.61	7	2.533	60
2.565	45	3.51	3	2.475	60
2.500	100	3.47	11	2.370	20
2.407	25	3.41	7	2.330	5
2.351	10	3.37	25	2.285	30
2.311	23	3.26	55	2.270	30
2.303	21	3.21	35	2.173	10
2.192	9	3.20	100	2.048	5
2.153	7	3.18	75	1.962	5
2.072	8	3.12	45	1.894	10
1.985	5	3.04	17	1.823	5
1.841	12	2.95	25	1.807	10
1.778	79	2.93	17	1.761	50
1.773	65	2.89	7	1.631	20
1.522	26	2.82	19	1.604	10
1.430	13	2.80	7	1.586	10
		2.65	11	1.523	5
		2.52	25	1.508	20
		2.50	25	1.494	20
				1.408	10
				1.397	10

TABLA 2b

COMPOSICION DE LA PUZOLANA ML1 - 1

ANORTITA		ALBITA	
<u>d</u>	<u>I/Io</u>	<u>d</u>	<u>I/Io</u>
3.76	48	3.37	15
3.68	4	3.21	100
3.63	20	3.18	88
3.47	3	3.13	30
3.36	7	3.02	14
3.25	27	2.94	19
3.21	93	2.92	15
3.20	100	2.91	1-
3.18	85	2.83	18
3.13	21	2.81	7
3.04	10	2.65	8
2.95	15	2.51	23
2.93	14	2.45	4
2.90	7	2.41	3
2.83	5	2.28	7
2.81	4	2.14	9
2.78	2	2.12	10
2.64	3	2.10	4
2.55	3	2.92	7
2.51	19	1.87	9
2.50	10	1.83	4
2.45	17	1.82	11
2.39	7	1.79	8
2.36	9	1.77	14
2.34	3	1.74	5
2.28	9	1.73	3
2.13	19	1.72	3
1.92	8	1.71	5
1.88	7	1.70	3

TABLA 2c

COMPOSICION DE LA PUZOLANA POROSA

ALBITA		FAYALITA	
<u>d</u>	<u>I/Io</u>	<u>d</u>	<u>I/Io</u>
6.428	8	5.242	6
6.357	10	4.380	9
5.841	2	3.974	11
5.666	2	3.783	7
4.040	16	3.556	55
3.881	12	3.064	9
3.752	30	3.046	7
3.639	12	2.829	86
3.370	8	2.633	32
3.211	30	2.619	23
3.176	100	2.565	45
3.129	12	2.500	100
3.016	8	2.407	25
2.950	10	2.351	10
2.927	12	2.311	23
2.917	2	2.303	21
2.830	12	2.192	9
2.518	8	2.153	7
2.450	2	2.072	8
2.369	4	1.985	5
2.301	2	1.841	12
2.281	2	1.832	10
2.140	9	1.778	79
2.120	7	1.773	65
2.100	4	1.762	6
1.992	2	1.703	13
1.987	2	1.678	15
		1.649	17
		1.604	9
		1.522	26
		1.489	3

TABLA 2d

COMPOSICION DE LA PUZOLANA PUEBLA

FAYALITA		ALBITA	
<u>d</u>	<u>I/Io</u>	<u>d</u>	<u>I/Io</u>
5.242	6	6.428	8
4.380	9	6.357	10
3.974	11	5.841	2
3.783	7	4.040	16
2.556	55	3.881	12
3.064	9	3.752	30
2.829	86	3.639	12
2.633	32	3.370	8
2.619	23	3.211	30
2.565	45	3.176	100
2.500	100	3.129	12
2.407	25	3.016	8
2.351	10	2.950	10
2.311	23	2.927	12
2.303	21	2.917	2
2.192	9	2.518	8
2.153	7	2.369	4
2.072	28	2.281	2
1.985	5	2.266	2
1.841	12	2.245	2
2.832	10	2.140	8
1.778	79	2.120	6
2.773	65	2.100	4
1.762	6	1.992	2
1.536	11	1.987	2
1.522	26	1.941	2
1.489	3	1.873	6
		1.850	2
		1.826	8

TABLA 2e

COMPOSICION DE LA PUZOLANA MPI-2

FAYALITA		ALBITA	
<u>d</u>	<u>I/Io</u>	<u>d</u>	<u>I/Io</u>
5.242	6	6.428	8
4.380	9	6.357	10
3.974	11	5.841	2
3.783	7	4.040	16
3.556	55	3.881	12
3.064	9	3.752	30
3.046	7	3.639	12
2.829	86	3.370	8
2.633	32	3.211	30
2.619	23	3.176	100
2.565	45	3.129	12
2.500	100	3.016	8
2.407	25	2.950	10
2.351	10	2.927	12
2.311	23	2.917	2
2.303	21	2.518	8
2.1927	9	2.369	4
2.53	7	2.281	2
2.072	8	2.266	2
1.985	5	2.245	2
1.922	5	2.140	8
1.841	12	2.120	6
1.832	10	2.100	4
1.778	79	1.992	2
1.773	65	1.987	2
1.762	6	1.941	2
1.703	13	1.873	6
1.678	15	1.850	2
1.649	17	1.826	8
1.625	17		
1.604	9		
1.522	26		
1.515	31		
1.460	9		
1.430	15		

TABLA 2f

c) Fluorescencia de Rayos-X:

En la tabla No. 3 que se observa a continuación, aparecen las k características de un determinado elemento. obtenidas por el análisis de fluorescencia de Rayos-X, los cristales utilizados fueron LIF y PET.

Las condiciones de operación y análisis del equipo fueron:

Kilowataje 40 kv.. Amperaje 30 mA.. con una sensibilidad de 2×10^3 -4-64.

TABLA No. 3

PUZOLANA ROJA

Ca-K₂, K_β
 Ti-K₂, K_β
 Fe-K₂, K_β^{1,3}
 Sr-K₂, K_β¹
 Eu-Al₃, L_α
 Pr-L_α, L_β
 Ba- L₃
 U-M₃, M₂
 Bi-M₁, M₂
 Si-K_α, K_β
 Al-K_α

PUZOLANA NEGRA

Ca-K₂, K_β^{1,3}
 Ti-K₂, K_β¹
 Fe-K₂, K_β^{1,3}
 Sr-K₂, K_β¹
 Ba-K₂, K_β¹
 Al-K₂, K_β

PUZOLANA ML1-1

Ca-K₂¹
 Ti-K₂¹
 Fe-K₂, K_β¹
 Rb-K₂¹
 Sr-K₂, K_β¹
 Si-K₂, K_β¹
 Al-K₂, K_β¹

PUZOLANA POROSA

Ca-K₂, K_β
 Ti-K₂, K_β¹
 Fe-K₂, K_β^{1,3}
 Sr-K₂, K_β¹
 Ba-K₂, K_β
 P- K₂, K_β
 Si-K₂, K_β
 Al-K₂, K_β^{1,3}, K_β¹

PUZOLANA MP1-2

Ca-K₂, K_β^{1,3}
 Ti-K₂, K_β^{1,3}
 Fe-K₂, K_β^{1,3}
 Sr-K₂, K_β¹
 Ba-K₂, K_β
 Al-K₂, K_β

PUZOLANA PUEBLA

Ca-K₂, K_β¹
 Ti-K₂, K_β¹
 Fe-K₂, K_β¹
 Sr-K₂, K_β¹
 Sr-K₂, K_β¹
 Hg-L₁
 Eu-L_α, L_β
 Ba-L_α, L_β
 Ru-L_α, L_β
 Bi-L_α
 Si-K₂, K_β^{1,3}
 Al-K₂, K_β^{1,3}

La composición original encontrada para cada puzolana en base a los resultados aportados por las técnicas de Rayos-X, fluorescencia atómica y de análisis por vía húmeda, fueron los siguientes:

TABLA 4

COMPONENTE:	P. ROJA	P. NEGRA	P.ML1-1	P. POROSA	P.MP1-2	P. PUEBLA
* SiO ₂	43.91%	41.86%	65.70%	61.4 %	49.72%	49.3 %
* Al ₂ O ₃	13.55%	12.54%	14.36%	14.85%	14.59%	14.04%
* Fe ₂ O ₃	8.58%	8.32%	2.99%	4.84%	7.21%	7.13%
* CaO	10.90%	14.0 %	3.08%	5.36%	9.03%	9.20%
* K ₂ O	1.35%	1.39%	2.73%	2.18%	0.92%	0.92%
* SO ₃	0.18%	0.22%	0.14%	0.06%	0.25%	0.12%
MgO	11.21%	5.27%	5.70%	17.66%	10.52%	6.38%
P.I.	1.3 %	2.3 %	4.2 %	1.2 %	1.3 %	0.70%

NOTA: P.I. = Pérdida a la ignición.

*ESTAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS SE REALIZARON CON EQUIPO AUTOMATICO DE R-X PHILIPS PW-1600 EN LABORATORIO DE CEMENTOS APAXCO. NO FUE POSIBLE DETERMINARLAS POR VIA HUMEDA.

d) Pruebas de Actividades Puzolánicas:

La cantidad de agua necesaria según la prueba de fluidez, fué la siguiente:

TABLA 5

<u>MUESTRA</u>	<u>CANTIDAD DE AGUA (ml)</u>	<u>% DE FLUIDEZ</u>
Roja	210 ml	115
Negra	200 ml	110
ML1-1	210 ml	110
Porosa	210 ml	110
MP1-2	250 ml	110
Puebla	220 ml	110

Las cantidades requeridas de los componentes para preparar las mezclas con cada muestra de puzolana, fué la siguiente:

<u>Puzolana Roja</u>	<u>Cantidades</u>
1 parte de cal	105.58 g.
9 partes de arena	950.28 g.
2.312 partes de puzolana	244.12 g.

<u>Puzolana Negra</u>	<u>Cantidades</u>
1 parte de cal	105.77 g.
9 partes de arena	951.99 g.
2.298 partes de puzolana	242.12 g.

<u>Puzolana ML1-1</u>	
1 parte de cal	109.11 gr.
9 partes de arena	982.06 gr.
1.913 partes de puzolana	208.81 gr.

<u>Puzolana Porosa</u>	
1 parte de cal	107.98 gr.
9 partes de arena	971.84 gr.
2.039 partes de puzolana	220.17 gr.

<u>Puzolana MP1-2</u>	
1 parte de cal	106.25 gr.
9 partes de arena	956.25 gr.
2.235 partes de puzolana	237.46 gr.

<u>Puzolana Puebla</u>	
1 parte de cal	106.74 gr.
9 partes de arena	960.55 gr.
2.178 partes de puzolana	232.55 gr.

PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA COMPRESION

TABLA 6

<u>PUZOLANA</u>	<u>3 DIAS</u>	<u>7 DIAS</u>
Roja	56 Kg/cm ²	70 Kg/cm ²
Negra	46 Kg/cm ²	71 Kg/cm ²
ML1-1	43 Kg/cm ²	60 Kg/cm ²
Porosa	22 Kg/cm ²	50 Kg/cm ²
MP1-2	17 Kg/cm ²	35 Kg/cm ²
Puebla	30 Kg/cm ²	34 Kg/cm ²

CARACTERIZACION DE LAS FASES PRESENTES A LOS 3 Y 7 DIAS DE HIDRATACION

Para poder reconocer las fases presentes en cada edad como resultado del proceso de hidratación, solo se utilizó la técnica de difracción de Rayos-X, para poder efectuarla fué necesario recoger una parte representativa de cada muestra, después que se realizó la prueba de resistencia a la compresión, y parar la hidratación inmediatamente; esto se logra lavando 3 veces la cantidad que se ha seleccionado con un volumen suficiente de acetona. Las intensidades encontradas, utilizan do las mismas condiciones empleadas para la caracterización e identificación.

Con la K_{α} del cobre para 4×10^2 -4-0 con la cual se obtuvieron las siguientes reflexiones h, k, l para cada puzolana.

Las composiciones encontradas de la caracterización de las puzolanas a los 3 y 7 días de hidratación, apoyado en la más reciente información de los siguientes índices, ASTM fué:

T A B L A 8

<u>PUZOLANA</u>		<u>HIDRATADA 3 DIAS</u>	<u>HIDRATADA 7 DIAS</u>
Roja	CaAl_2O_4	Cuarzo $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	T_3 T_4 T_1 Cuarzo
Negra	$T_1 T_2$	Cuarzo	T_1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Cuarzo
ML1-1	T_1	Cuarzo	T_1 Cuarzo
Porosa	$T_4 T_1$	Cuarzo	T_1 T_4 Cuarzo
MPI-2	$T_2 T_1$	Cuarzo	T_1 T_4 Cuarzo
Puebla	T_1	Cuarzo	T_1 Cuarzo

EN DONDE

- Cuarzo = SiO_2
- T_1 = Tobermorita: $\text{Ca}_5(\text{OH})_2$
- T_2 = Tobermorita: Wodfordita:
 $\text{Ca}_6\text{Al}_{1.5}(\text{SO}_4\text{SiO}_3\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{10.5}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- T_3 = Tobermorita: $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- T_4 = Tobermorita: $\text{Ca}_{3.2}(\text{H}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$

f) Calorimetría Diferencial de Barrido:

En esta determinación se utilizó de la misma muestra que se preparó para la identificación de las fases presentes para la técnica de Rayos - X y con la técnica de calorimetría diferencial de barrido seguimos el avance de la hidratación. así los resultados encontrados se presentan en la siguiente tabla.

NOTA: (*)

Las primeras gráficas obtenidas resultaron confusas y ya no fué posible hacer nuevas.

Las condiciones a las cuales se programó el analizador térmico fueron las mismas en todas las determinaciones (ver figuras).

En el eje cartesiano de las gráficas, por el lado de las "X" se presentaba constante $\beta = 2$ minutos/pulgada y por el lado de las "Y" el gradiente constante de calentamiento $\gamma = 0.1 \cdot 50$ C/pulgada (en la escala del papel).

La velocidad constante de calentamiento a la cual se programó el analizador térmico $H = 20$ °C/minuto.

$$\Delta q_s = 1.0 \text{ (mcal/seg)/pulg.}$$

TABLA 9

	3 días de hidratación		7 días de hidratación	
	Temperatura de deshidratación (C)	H Deshidratación (mcal/mg.)	Temperatura de deshidratación (C)	H Deshidratación (mcal/mg.)
PUZOLANA ROJA:	50; 130; 163	44.80; 2.68; 13.53	68; 118; 160	5.74; .024; 7.90
PUZOLANA NEGRA:	*	*	35; 120; 160	4.20; 0.201; 4.36
PUZOLANA ML1-1	*	*	45; 120; 160	36.35; 0.257; 2.70
PUZOLANA POROSA	50; 158	10.51; 0.0478	50	21.91
PUZOLANA MP1-2	45; 150	18.41; 2.02	65; 182	27.04; 12.68
PUZOLANA PUEBLA	*	*	*	

TABLA 9

	3 días de hidratación		7 días de hidratación	
	Temperatura de deshidratación (C)	H. Deshidratación (mcal/mg.)	Temperatura de deshidratación (C)	H. Deshidratación (mcal/mg.)
PUZOLANA ROJA:	50; 130; 163	44.80; 2.68; 13.53	68; 118; 160	5.74; .024; 7.90
PUZOLANA NEGRA:	*	*	35; 120; 160	4.20; 0.201; 4.36
PUZOLANA ML1-1	*	*	45; 120; 160	36.35; 0.257; 2.70
PUZOLANA POROSA	50; 158	10.51; 0.0478	50	21.91
PUZOLANA MP1-2	45; 150	18.41; 2.02	65; 182	27.04; 12.68
PUZOLANA PUEBLA	*	*	*	*

g) Termogravimetría:

Para completar la información de D.S.C. se determina la curva de calentamiento, graficando simultáneamente la primera derivada de ésta curva o sea la velocidad de descomposición, esta determinación recibe el nombre de termogravimetría diferencia (ver gráficas).

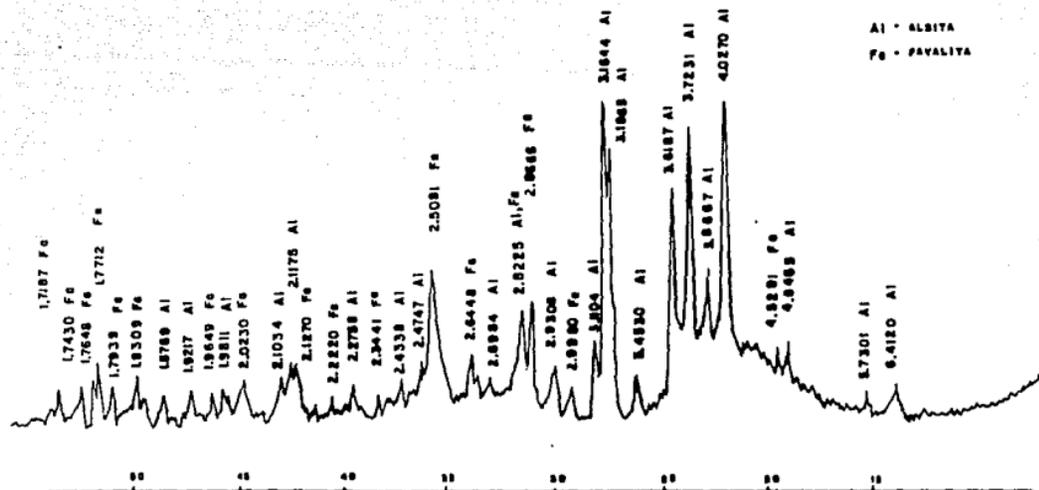
Es necesaria la atmósfera de nitrógeno, porque proporciona una atmósfera inerte y es estable en el rango manejado de temperaturas (75 °C a 1100 °C).

TABLA 10

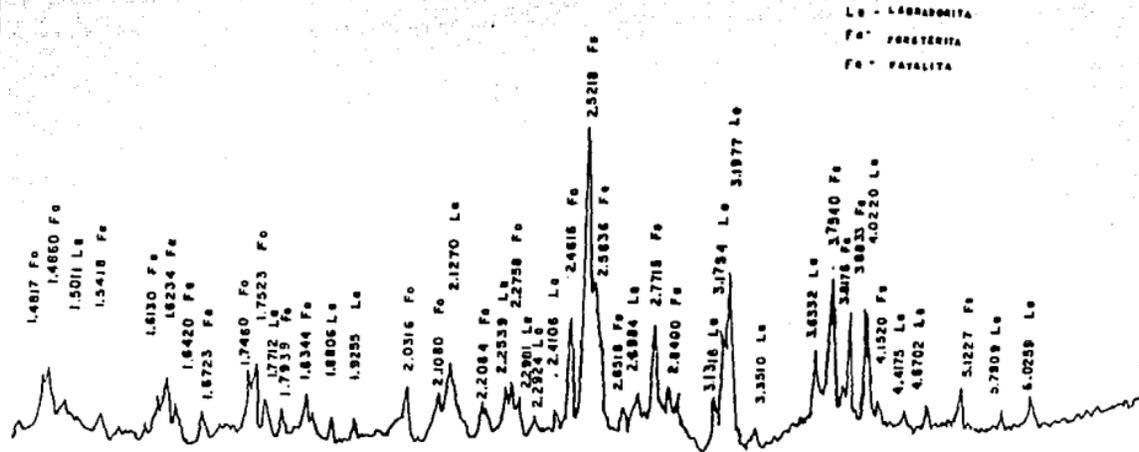
	3 días de hidratación atmósfera de nitrógeno			7 días de hidratación atmósfera de nitrógeno		
	TEMPERATURA DE TRANSICION (°C)	CANTIDAD DE AGUA (mg)	VELOCIDAD (mg/min.)	TEMPERATURA DE TRANSICION (°C)	CANTIDAD DE AGUA (mg)	VELOCIDAD (mg/min.)
PUZOLANA ROJA:	100; 445; 360	*	0.12; 0.16 0.06	80; 445; 630	0.90; 0.20; 0.59	0.56; 0.18; 0.10
PUZOLANA NEGRA:	90; 445; 630	0.97; 0.66 0.05	0.22; 0.2 0.08	80; 375; 450 540; 680	*	0.8
PUZOLANA ML1-1:	*	*	*	*	*	*
PUZOLANA POROSA:	*	*	*	90; 360; 445 790; 910	1.0; 0.45; 0.30; 0.52; 0.15	
PUZOLANA MP1-2:	90; 435; 610	1.0; 0.03; 0.02	1.0	75; 440	0.99; 0.93	0.624; 0.304
PUZOLANA PUEBLA:	75; 420; 620	1.96; 0.95; 0.46	0.69; 0.2 0.1	85; 418; 630	1.02; 0.92; 0.03	0.62; 0.17; 0.06

NOTA: (*)

Solo fué posible efectuar una determinación y no se obtuvieron resultados claros. siendo necesario variar las condiciones y volver a efectuar el análisis. lo cual ya no se hizo.

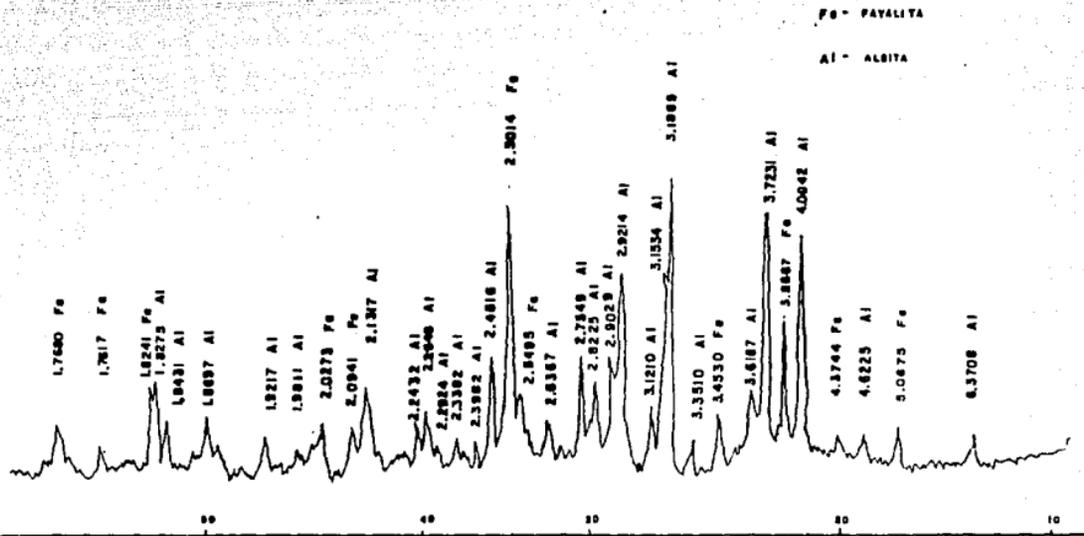


DIFRACTOGRAMA P. POROSA
 COMPOSICION ORIGINAL



DIFRACTOGRAMA P. ROJA

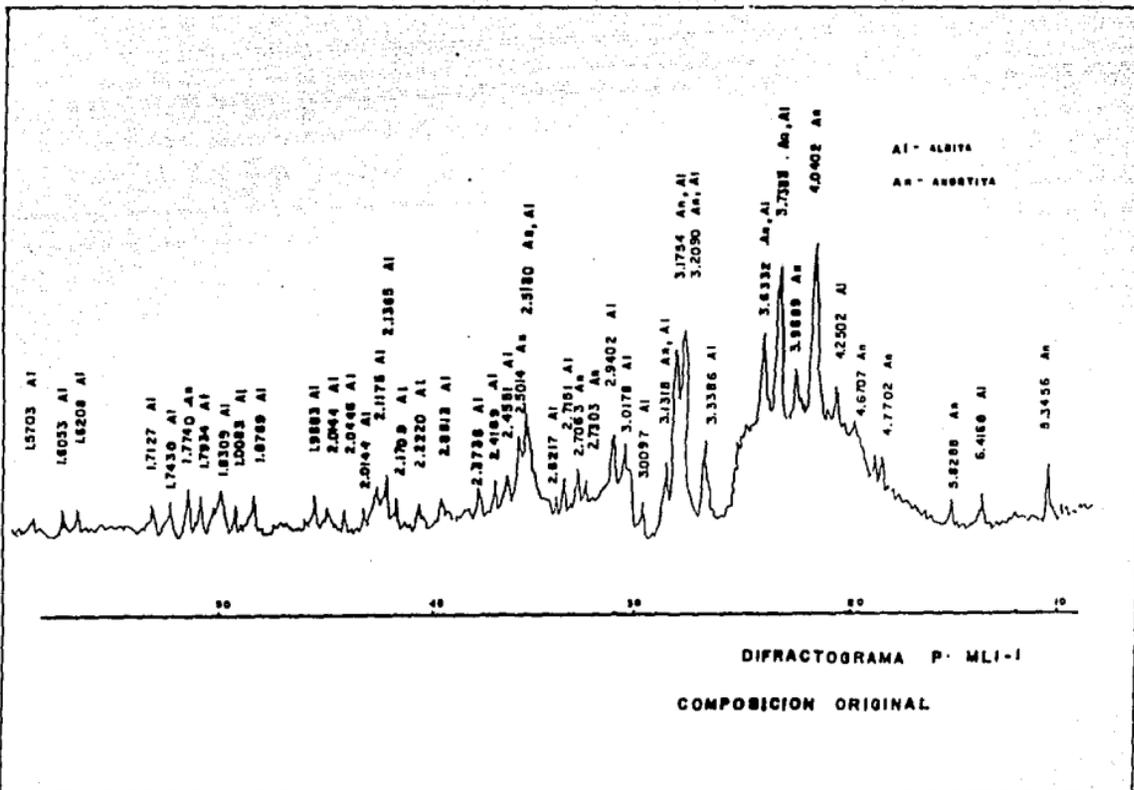
COMPOSICION ORIGINAL

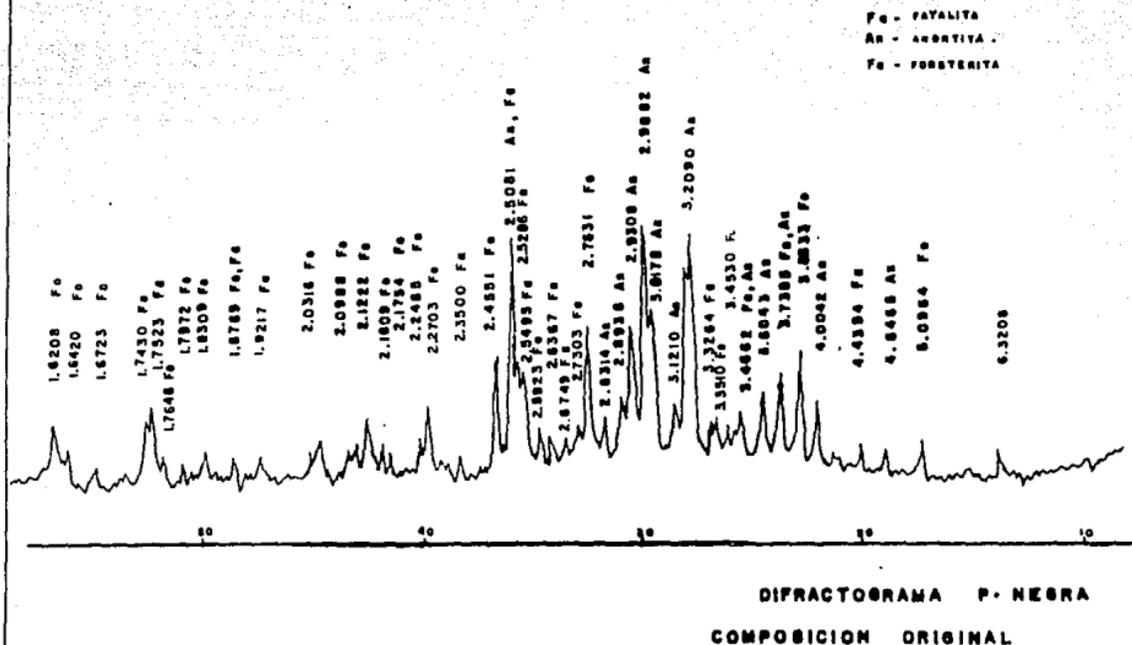


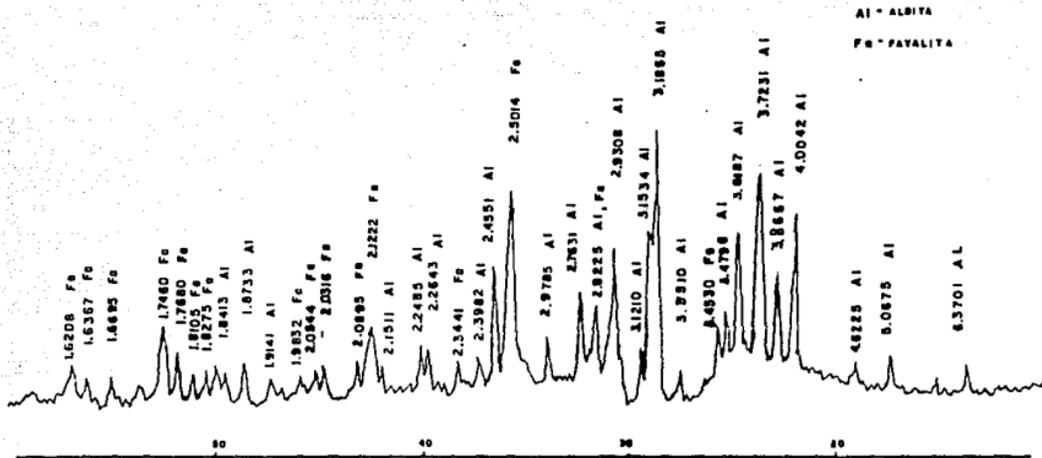
Fe - PAVALITA

Al - ALSITA

DIFRACTOGRAMA P. MPI-2
COMPOSICION ORIGINAL

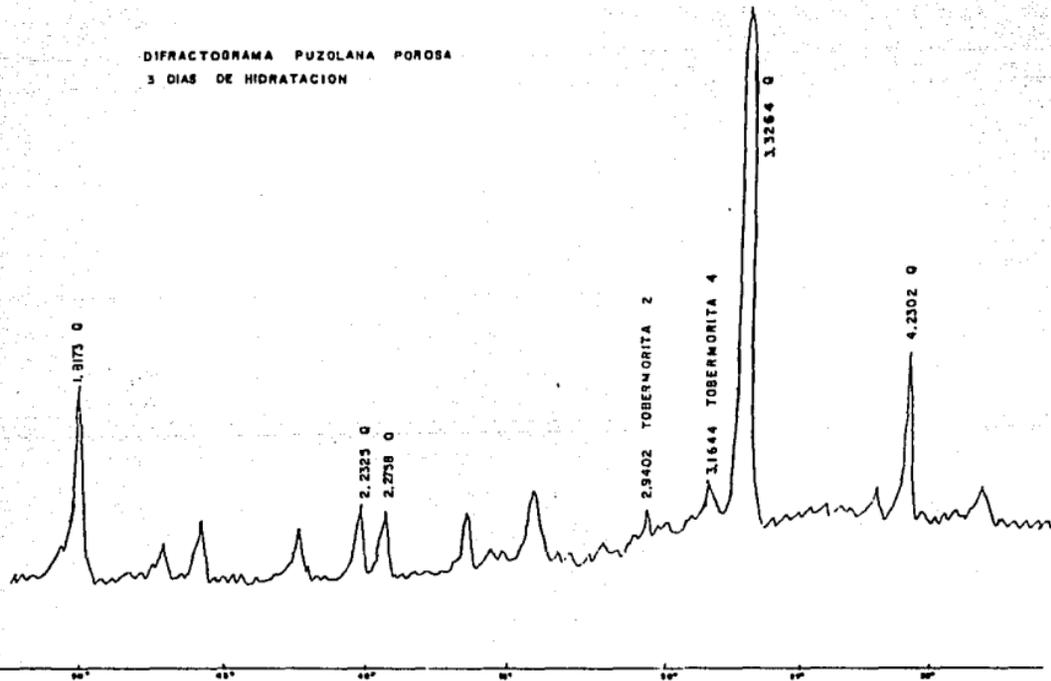






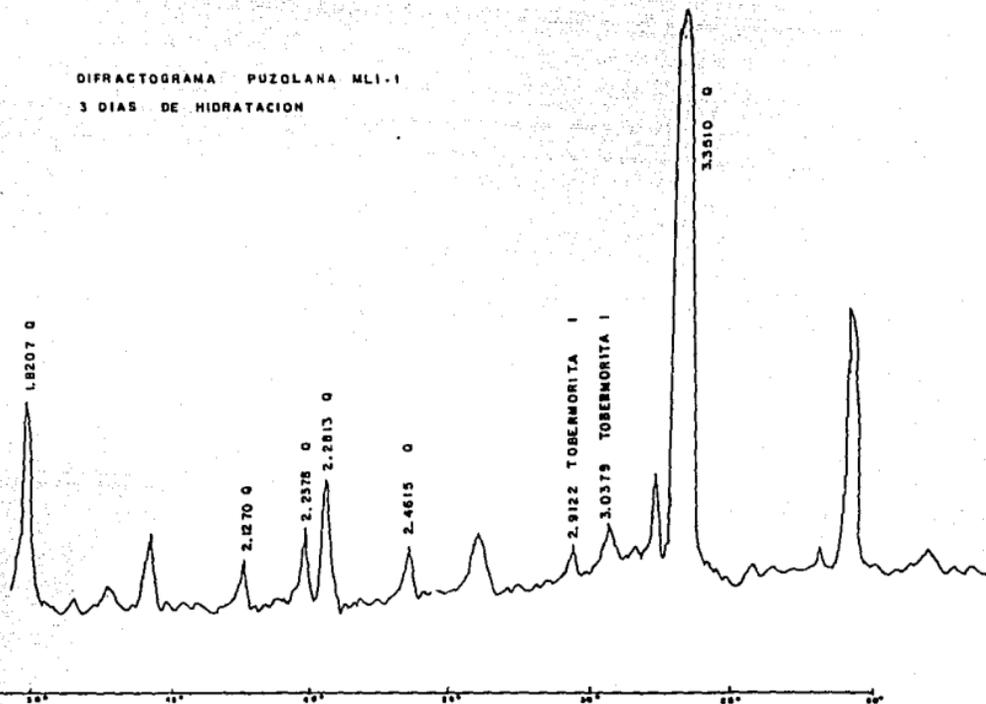
DIFRACTOGRAMA P. PUEBLA
COMPOSICION ORIGINAL

DIFRACTOGRAMA PUZOLANA POROSA
3 DIAS DE HIDRATACION

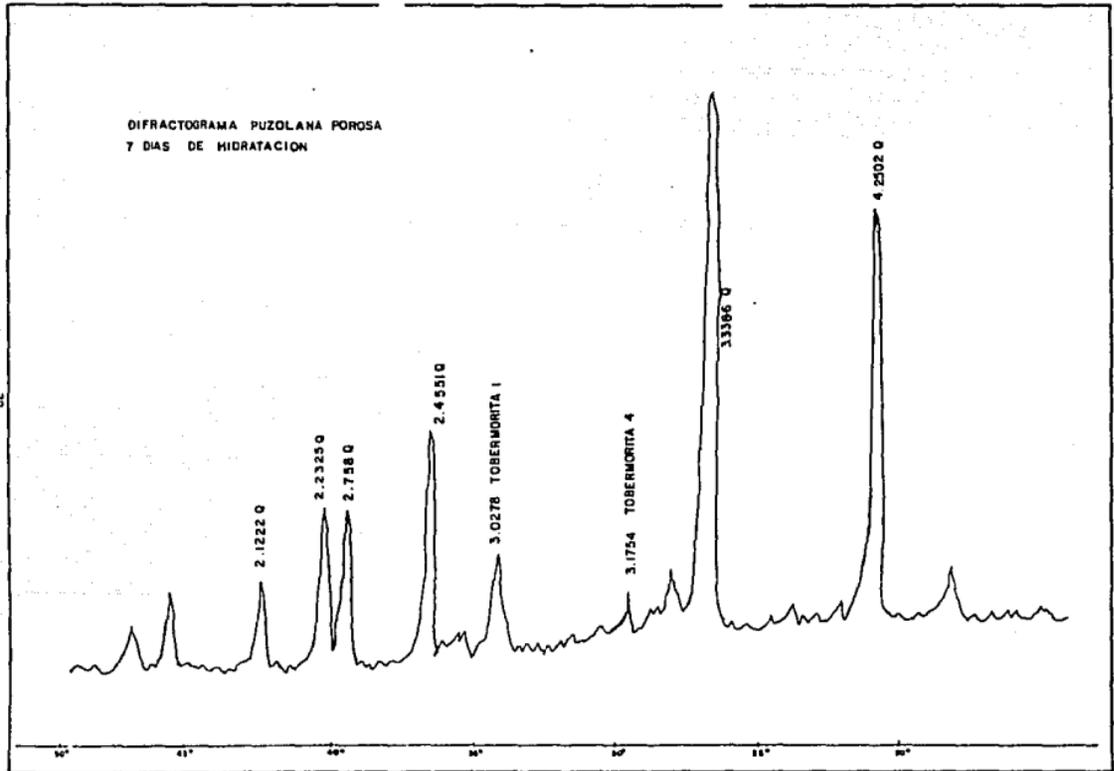


DIFRACTOGRAMA PUZOLANA MLI-1
3 DIAS DE HIDRATACION

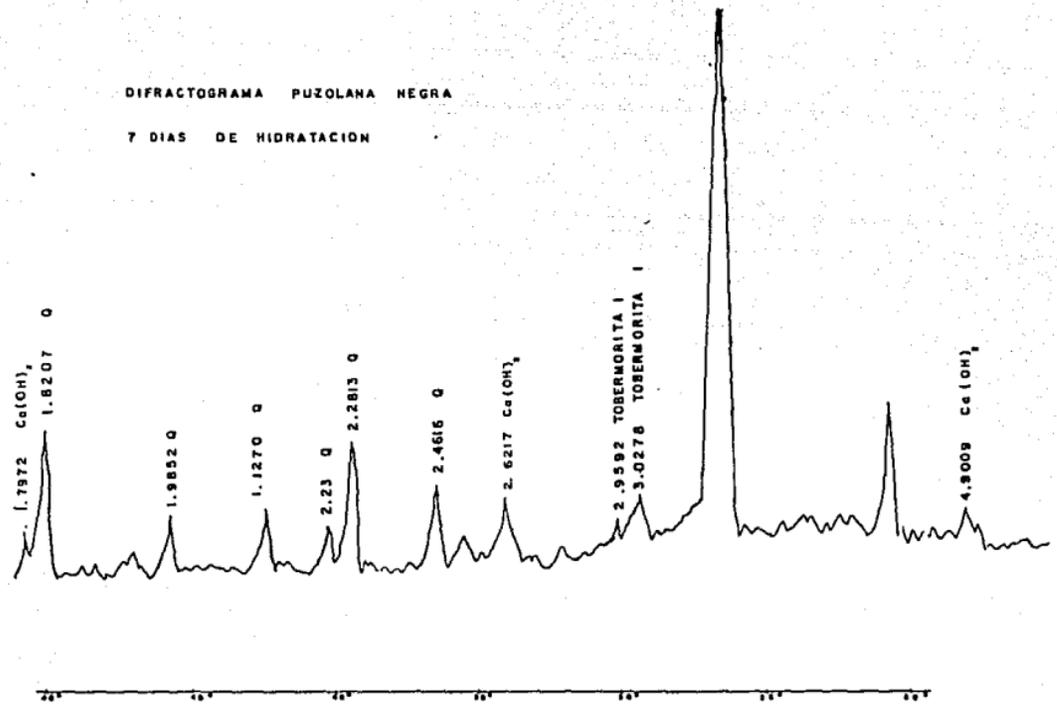
- 71 -



DIFRACTOGRAMA PUZOLANA POROSA
7 DIAS DE HIDRATAION

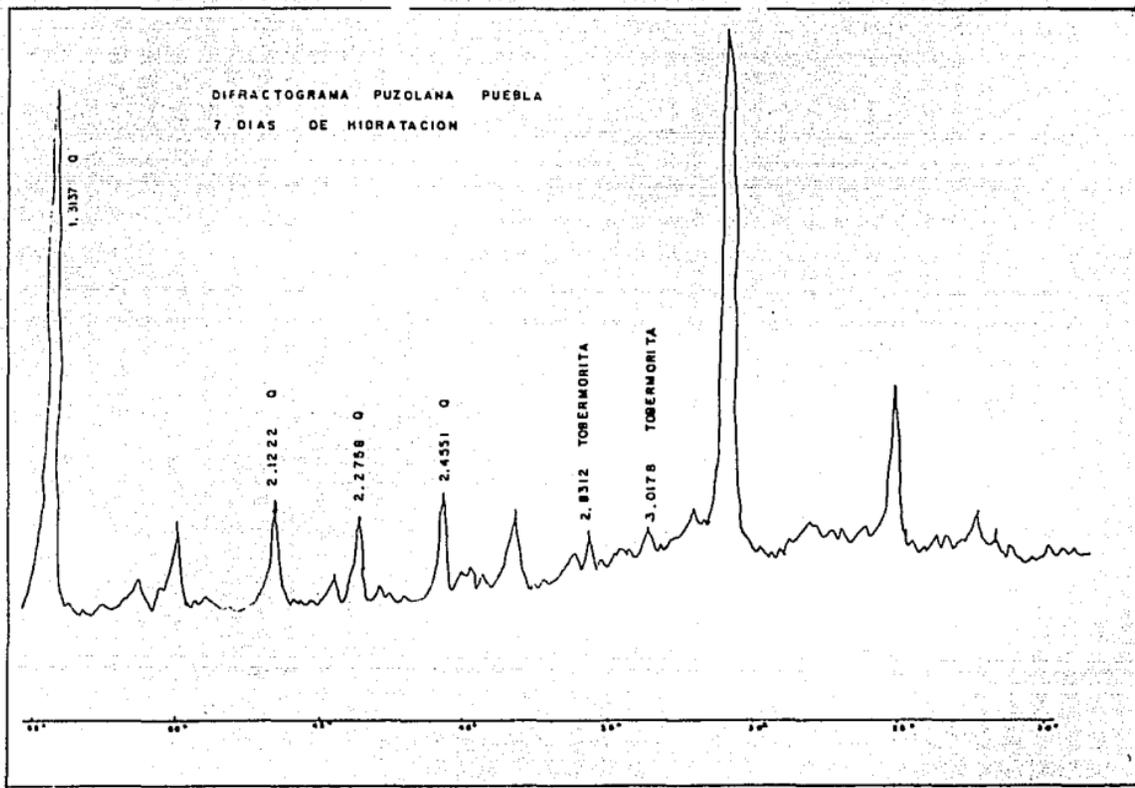


DIFRACTOGRAMA PUZOLANA NEGRA
7 DIAS DE HIDRATAACION



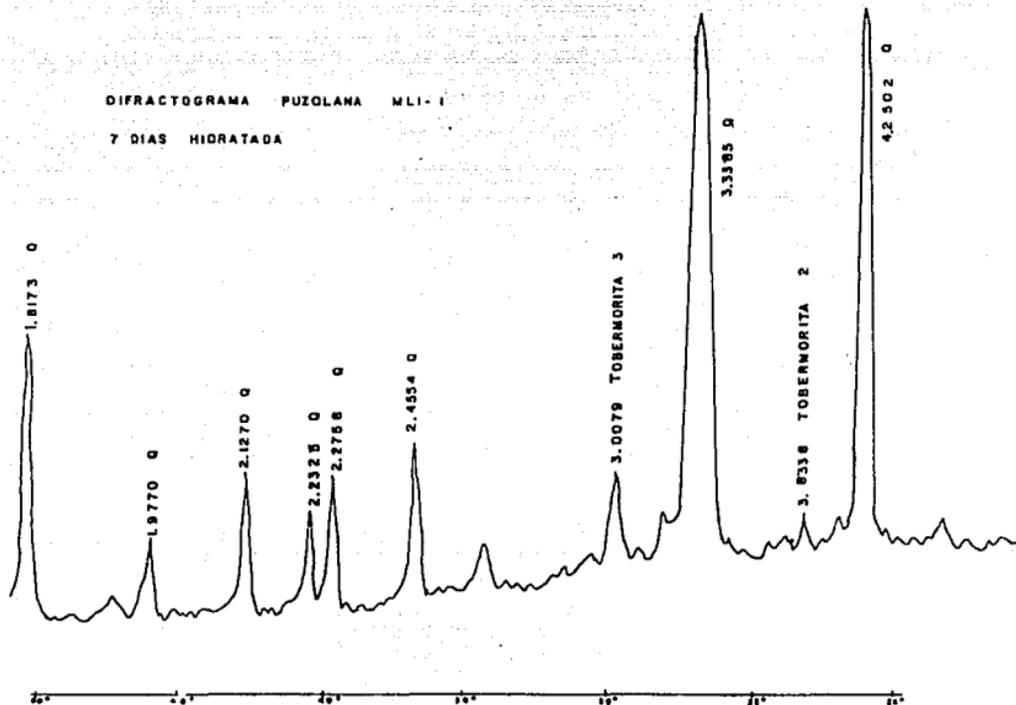
DIFRACTOGRAMA PUZOLANA PUEBLA

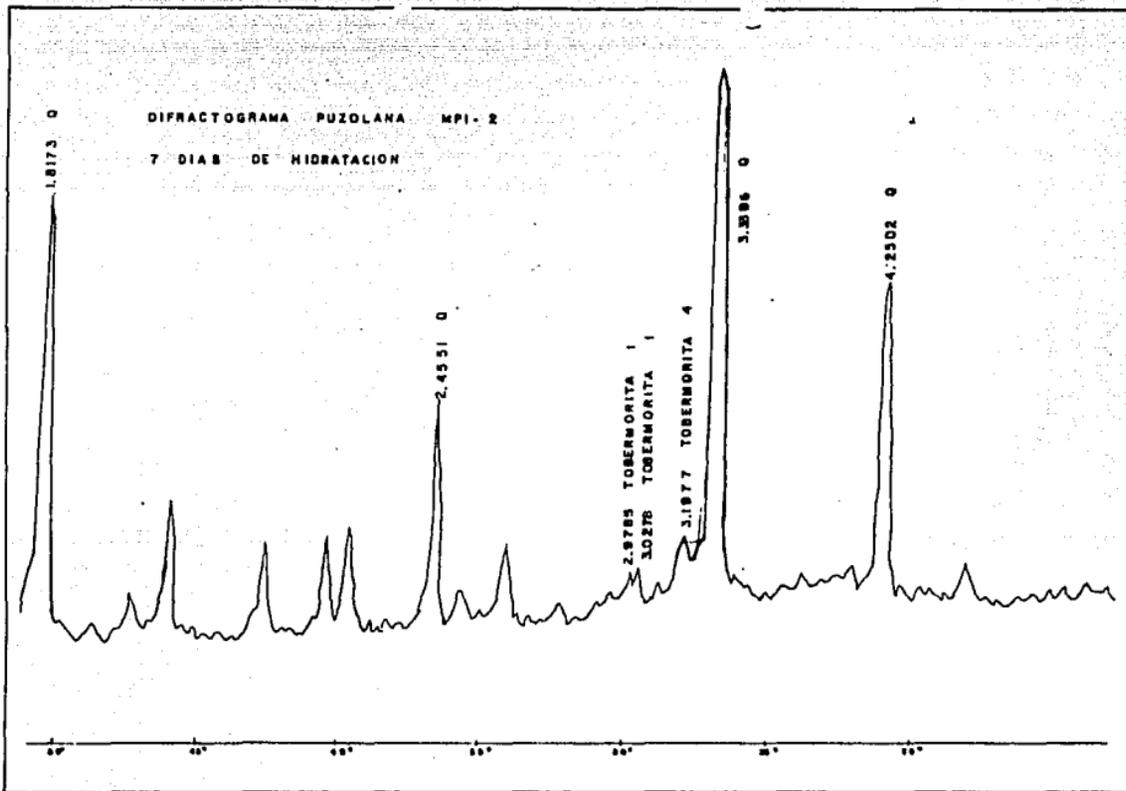
7 DIAS DE HIDRATACION



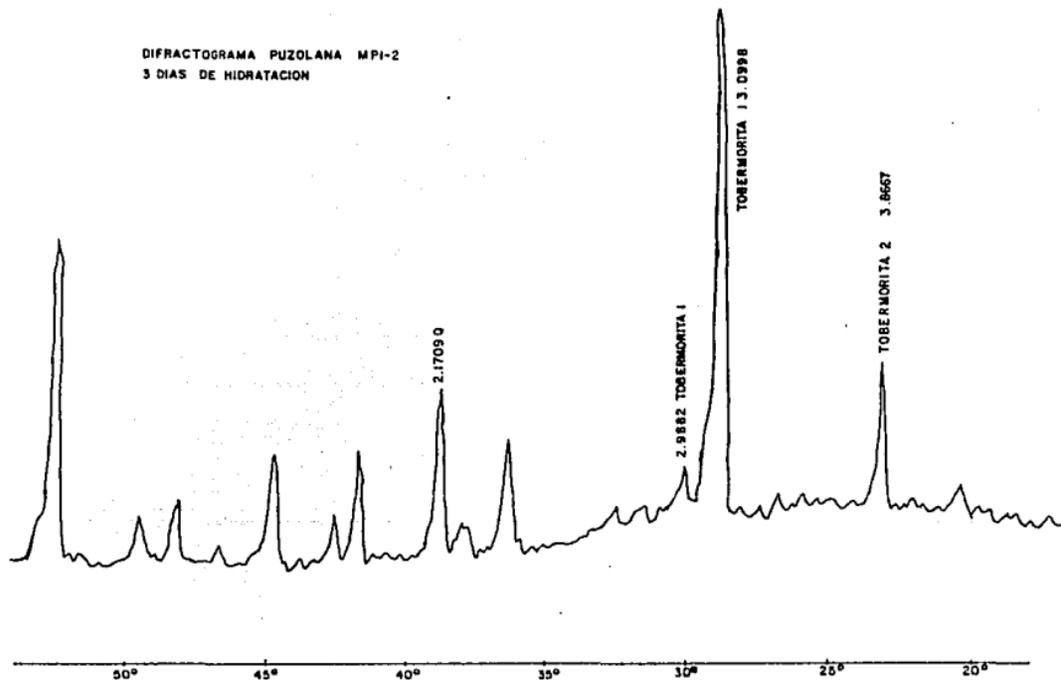
DIFRACTOGRAM PUZOLANA MLI-1

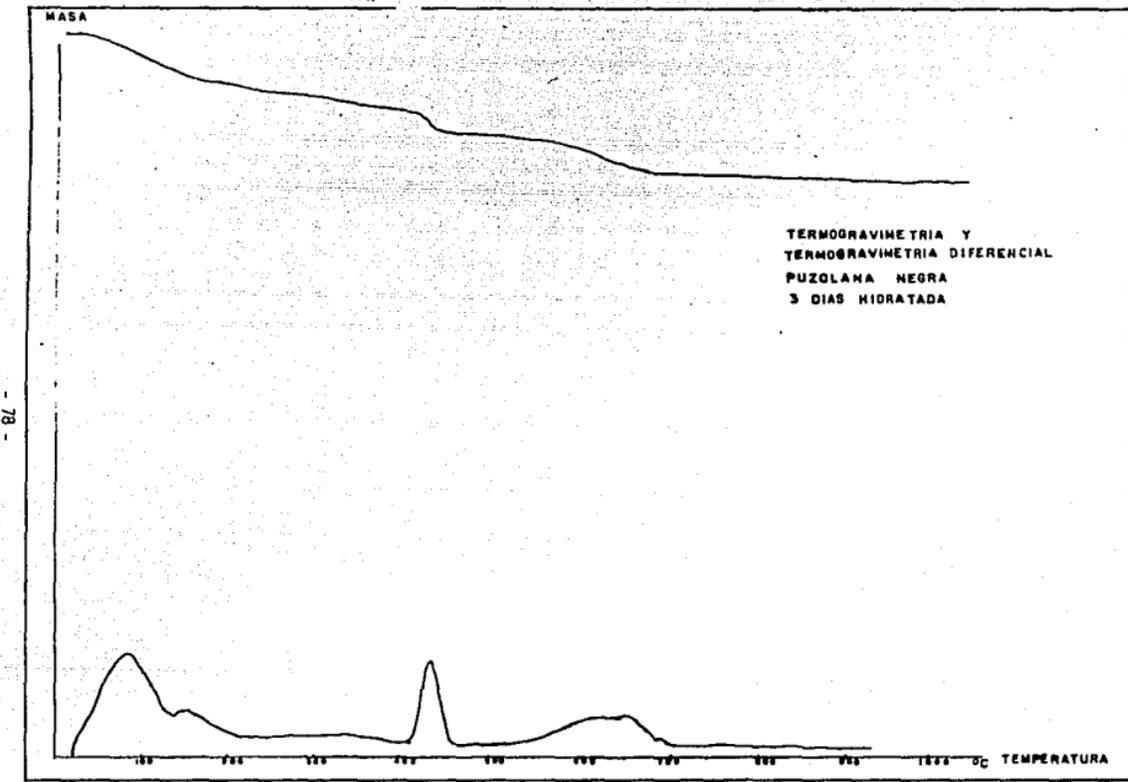
7 DIAS HIDRATADA





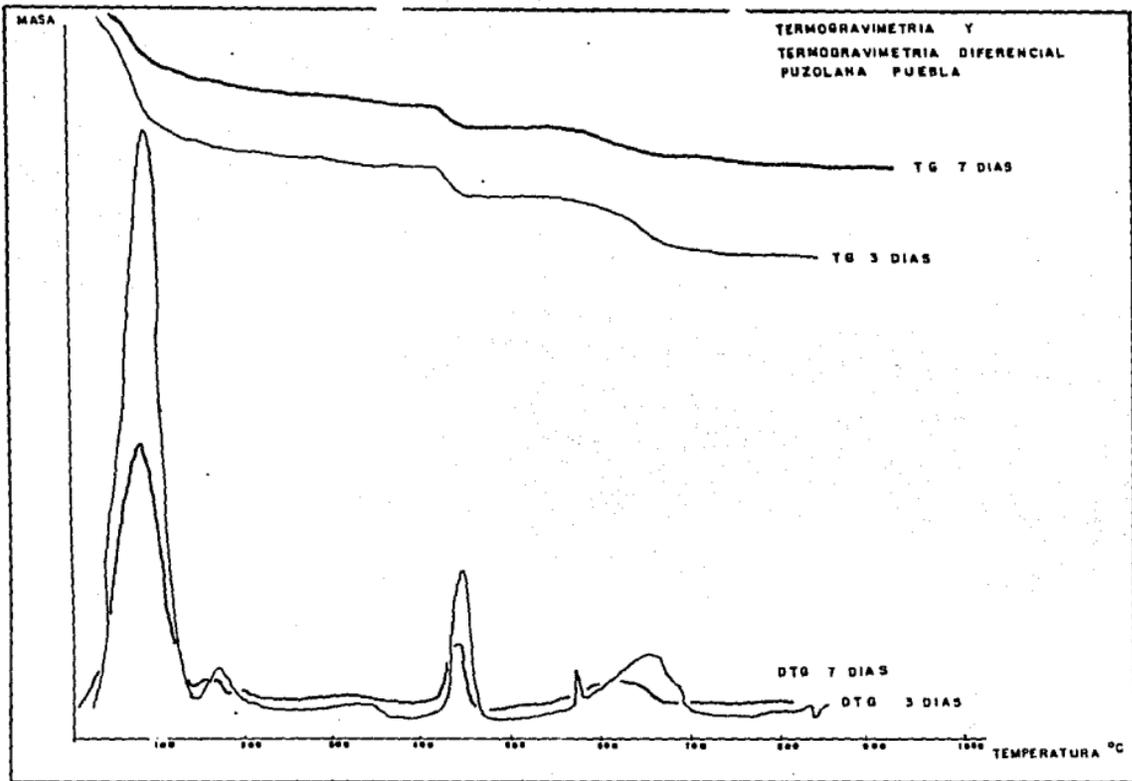
DIFRACTOGRAMA PUZOLANA MPI-2
3 DIAS DE HIDRATACION

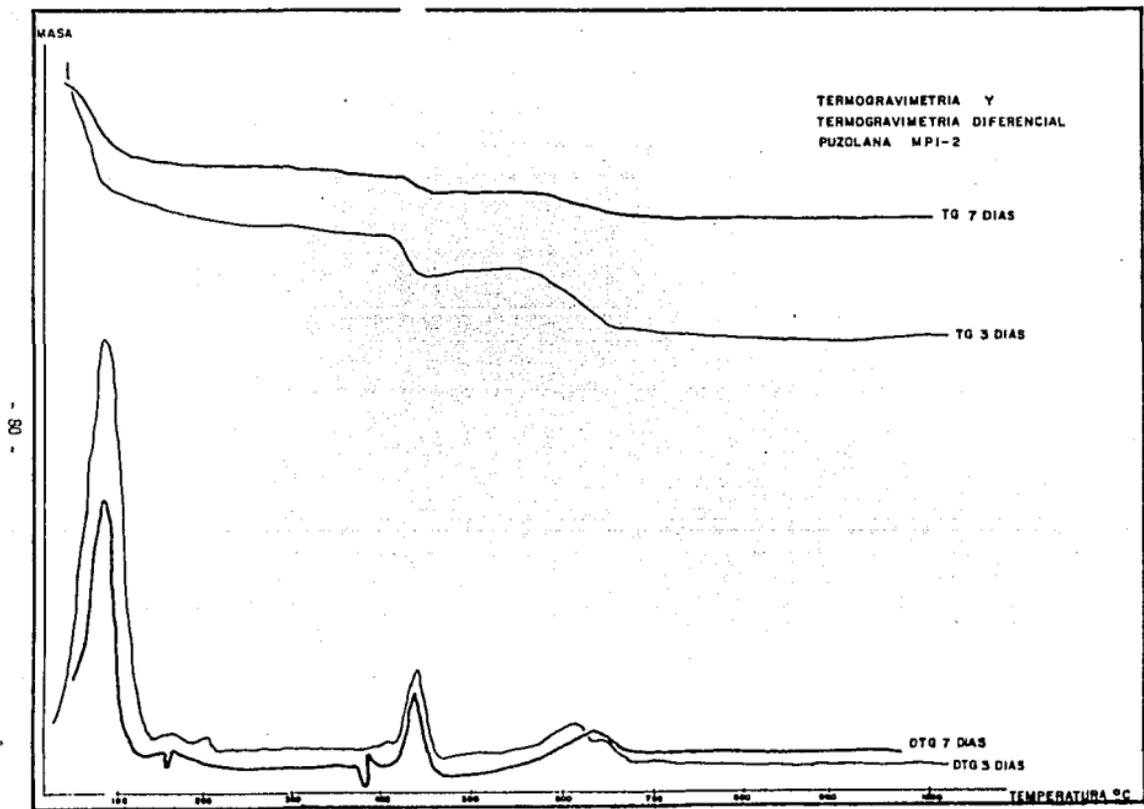




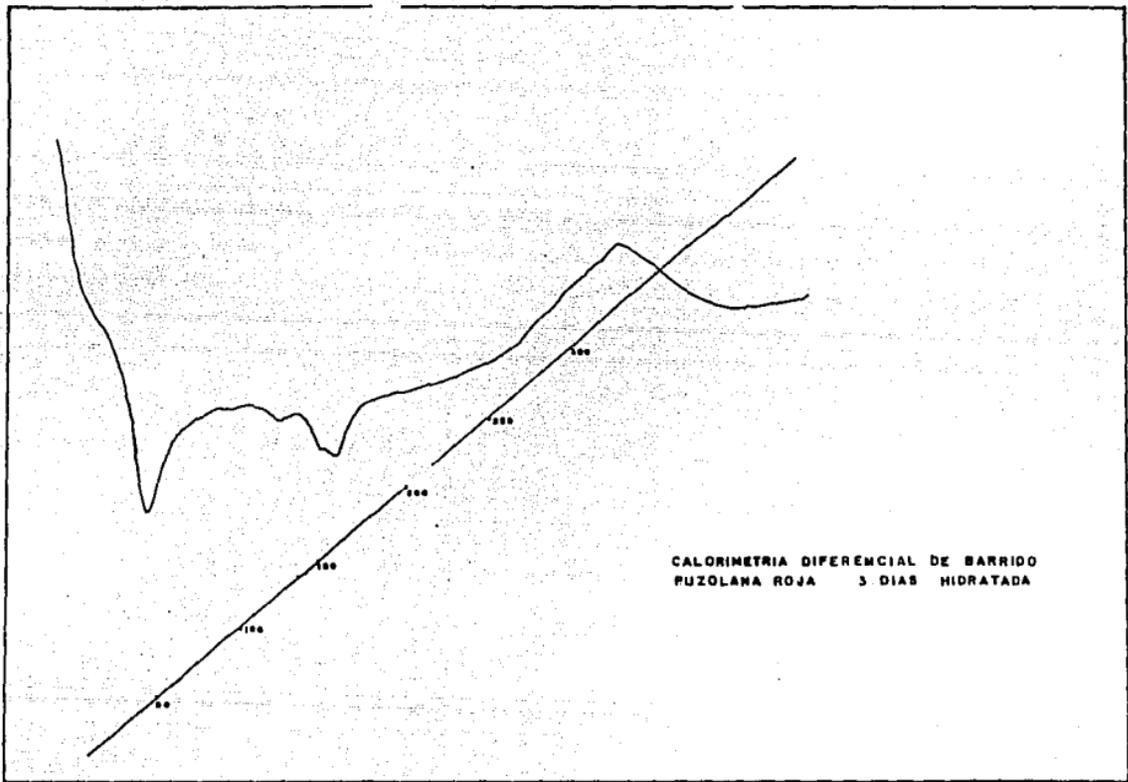
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 79 -

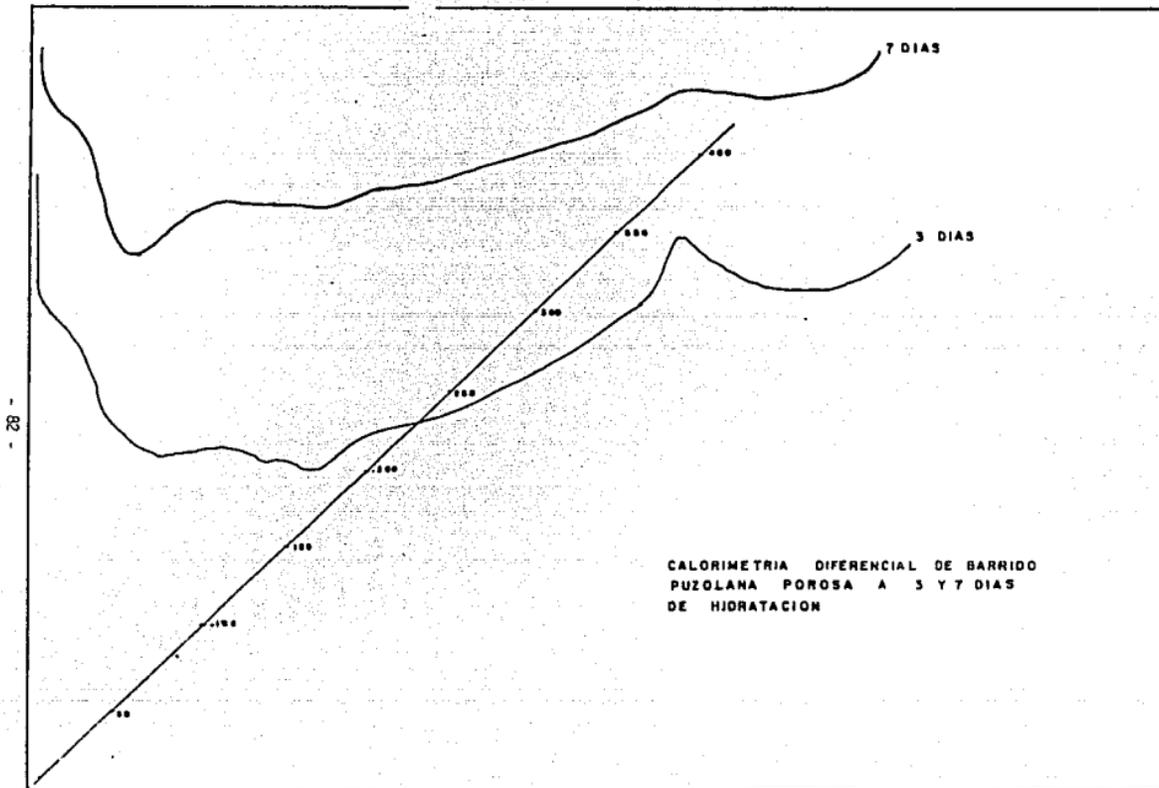


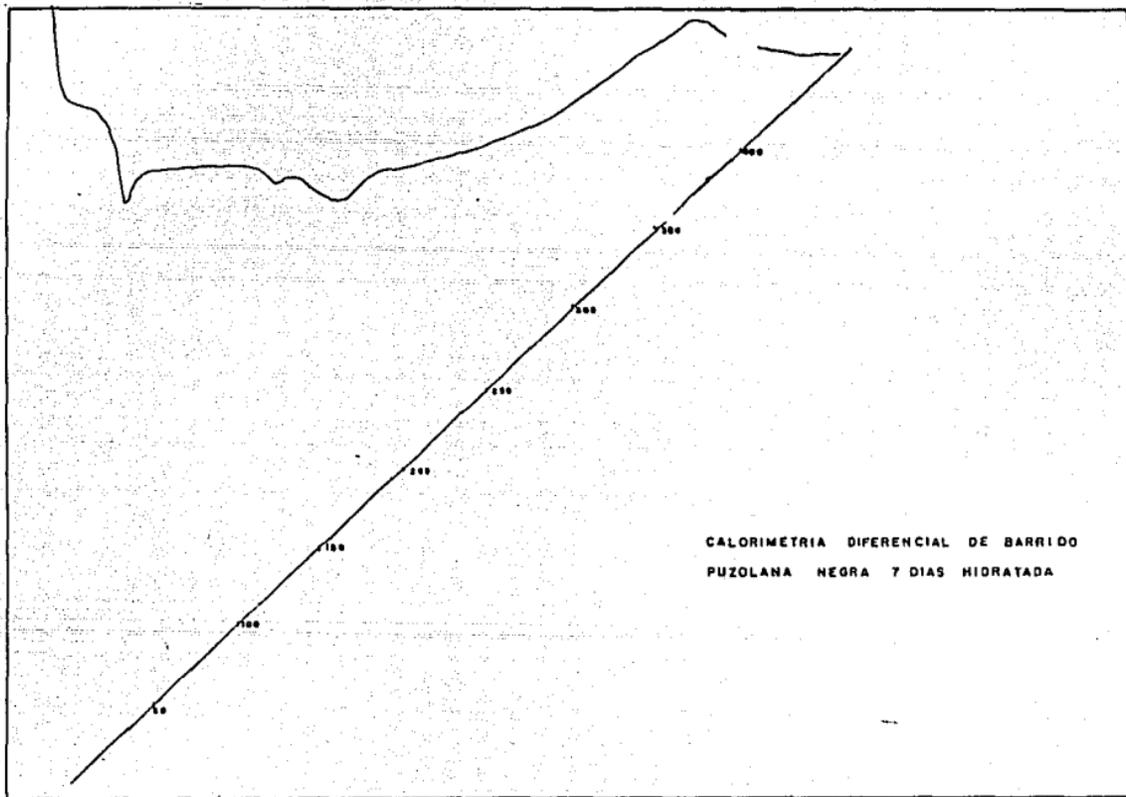


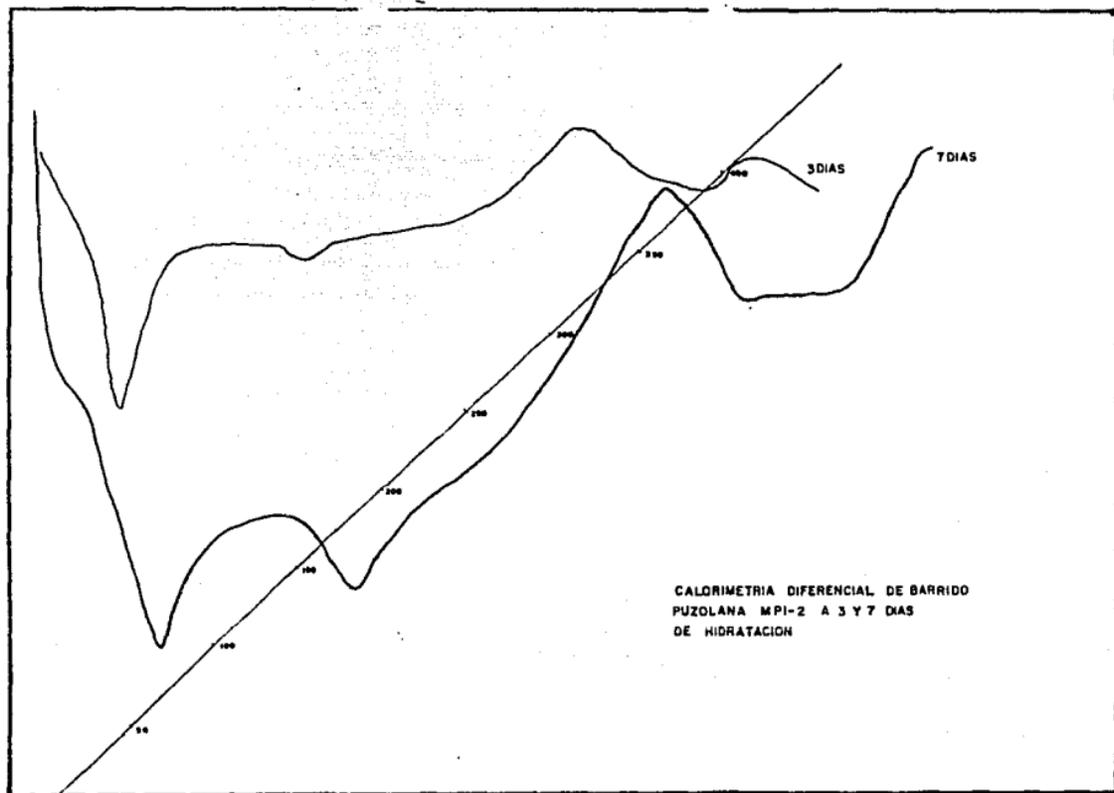
- 18 -



CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
FUZOLANA ROJA 3 DIAS HIDRATADA







CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
PUZOLANA MPI-2 A 3 Y 7 DIAS
DE HIDRATACION

CAPITULO V

DISCUSION.

La caracterización y composición de las muestras se efectuó cualitativamente por fluorescencia de Rayos X. dentro de los resultados observados para elementos pesados y utilizando las K_{α} de cada uno de ellos. encontrándose los siguientes (ver tabla No. 3).

Calcio, Titanio, Fierro, Estroncio, Aluminio, Silicio, Bario, Bismuto y algunas tierras raras como Praseodimio y Euripio.

El análisis cuantitativo por los medios químicos usuales, confirman que el porcentaje de SiO_2 es variado y la puzolana negra tiene el menor porcentaje, que fué de 41.86% y la muestra de puzolana ML1-1 tiene el mayor porcentaje que fué de 65.70%.

En el contenido de Al_2O_3 el menor porcentaje de este componente lo presenta la puzolana Negra con 12.54%. y el mayor porcentaje lo tiene la puzolana Porosa con 14.85% con una variación total de 2.31%, entre el mínimo y el máximo (ver tabla 4).

Para el Fe_2O_3 se encuentra un porcentaje mínimo de 2.99%. para la puzolana ML1-1. y un máximo de 8.58% para la puzolana roja.

Para el CaO los porcentajes son muy parecidos a los reportados en la literatura. con un mínimo de 3.08% para la muestra de puzolana ML1-1.

y un máximo de 14.0% para la puzolana Negra.

Para el K_2O se encuentra un porcentaje mínimo de 0.92% idéntico para las muestras MP1-2 y Puebla; y un máximo de 2.73% para la muestra ML1-1.

El porcentaje de SO_3 en general es muy pequeño.

El porcentaje de MgO es de 5.2% para la puzolana Negra y de 17.6% para la puzolana Porosa.

El porcentaje de Pérdida a la Ignición va de 0.70 para la puzolana Puebla, y de 4.2% para la puzolana ML1-1 comparando estos porcentajes con los reportados en la literatura para el valor mínimo es bajo éste porcentaje.

La caracterización mineralógica de cada una de las muestras, fué efectuada por la técnica de Difracción de Rayos X, si observamos los resultados de la tabla (2a - 2f).

Estas corresponden principalmente al grupo mineralógico de los feldespatos las reflexiones h.k.l. en cada uno de los diagramas algunas veces se superponen, pero sin embargo podemos compaginar los resultados del análisis químico cuantitativo y los difractogramas para concluir lo siguiente. las h. k. l. características fueron comparadas con las fichas ASTM.

PUZOLANA	FICHA ASTM	MINERAL
ROJA	10 - 360 33 - 657 34 - 178	Labradorita Forsterita Fayalita
NEGRA	34 - 178 12 - 301 31 - 795	Fayalita Anortita Forsterita
ML1-1	20 - 528 20 - 572	Anortita Albita
POROSA	10 - 393 34 - 178	Albita Fayalita
PUEBLA	34 - 178 10 - 393	Fayalita Albita
MP1-2	34 - 178 10 - 393	Fayalita Albita

En las pruebas de Actividad Puzolánica se observa que la cantidad de agua necesaria para cubrir el porcentaje de fluidez, es un poco alto comparándolo con la cantidad de agua requerida por un cemento normal (ver tabla 5) pero es justificable para la puzolana se recuerda su naturaleza porosa que origina una gran absorción de agua.

Así efectuando una comparación con los datos reportados en la literatura para los morteros, existe una semejanza con la cantidad requerida de agua.

Al efectuar nuestra determinación de densidad, se encuentra que la puzolana con una densidad más elevada es aquella que requiere menor cantidad de cal y la menor densidad requiere una mayor cantidad de cal.

Como resultado de lo anterior la cantidad necesaria de arena fue diferente en cada caso.

De las pruebas de resistencia a los tres días podemos señalar que la puzolana roja tiene el valor más alto 56.0 kg/cm^2 y a los 7 días el valor más elevado lo presenta la puzolana Negra 71 kg/cm^2 (ver tabla 6).

En la caracterización de las fases presentes a los 3 y 7 días de hidratación, haciendo una comparación de los difractogramas para las puzolanas originales y finalmente hidratadas (ver tablas 2a-2f y 7)

se observa que las reflexiones h.k.l. tienen un corrimiento en cada caso en los 3 y 7 días indicando claramente reacciones químicas de hidratación y formación de nuevos compuestos. que como se esperaba. se encuentra tobermorita en combinación con diferentes cantidades de agua. y residuos de sílice fase alfa (cuarzo) y definitivamente la mayor formación de tobermorita para los 7 días de hidratación.

Es inmediata la formación de tobermorita en la puzolana Negra a los 3 días de hidratación. en la puzolana Roja presenta la misma reactividad.

Para la puzolana ML1-1 se observa poca formación del hidrato de tobermorita. en los 3 y 7 días. también con presencia de cuarzo sin reaccionar y lo mismo sucede con las puzolanas Porosa. MP1-2 y Puebla.

Los resultados encontrados por Termogravimetría y Termogravimetría Diferencial. nos muestra en general que la velocidad de deshidratación y de descomposición va disminuyendo conforme va aumentando la temperatura. desde 75°C hasta los 910°C para los 3 días y 7 días de hidratación van disminuyendo (ver tabla 10).

Se puede ver en las gráficas que los primeros picos encontrados. presentan cambios endotérmicos. y los últimos picos presentan cambios exotérmicos. esto puede indicar reacciones en el interior de la mezcla y posible formación de compuestos nuevos.

Para los estudios de Análisis Térmico, efectuados por Calorimetría Diferencial, se observa en el comportamiento de las muestras hidratadas a los 3 y 7 días y por efecto de la temperatura, dos etapas muy importantes, una comprendida de 75° a 100° C con picos exotérmicos que son debidos al desprendimiento de moléculas de agua capilar, reportado por Taylor (4) ver diagramas obtenidos.

En la segunda etapa, las transformaciones se efectúan en un rango de temperatura de 360° C a 910° C, los máximos observados en éste caso, se atribuyen al desprendimiento de agua del Ca(OH)_2 cristalino reportado por Taylor, ésta pérdida de agua va disminuyendo.

CONCLUSIONES.

Las diferencias en la composición porcentual de éstas puzolanas nos dió como resultado una variación de propiedades físicas, como se observa en las densidades, y su porosidad medida indirectamente por el requerimiento de agua.

En la caracterización de las muestras originales por Difracción de R-X es común para estas determinaciones, que exista una super posición en los picos que muestran los difractogramas, sobre todo cuando se trata de identificar a grupos mineralógicos del grupo Plagioclasas. (17)

En el desarrollo de la hidratación de las muestras, se pudo comprobar que efectivamente ocurre una reacción de hidratación al hacer una comparación de los difractogramas de las muestras originales, se observa que hay un desplazamiento total de los picos.

Se presenta una transformación total de la composición original, ya que en las muestras hidratadas a 3 y 7 días, sólo se encuentra tobermorita, con diferentes grados de hidratación y una gran concentración de cuarzo (SiO_2).

En los resultados obtenidos por el Análisis Térmico, se complementa la información respecto al desarrollo del mecanismo de hidratación, así por Calorimetría Diferencial de Barrido, la velocidad de deshidra-

tación disminuye conforme aumenta la temperatura a la que está expuesta la muestra hidratada.

Finalmente en el campo de la producción de cemento se recomienda como medida de ahorro y conservación de energía, emplear en la medida que las circunstancias lo permitan, puzolanas en la etapa de molienda final del cemento.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1) Mena Ferrer M. APLICACIONES DE LAS PUZOLANAS EN EL CONCRETO. Octubre, 1962.
- 2) Villaseñor Jorge. CONCRETOS ELABORADOS CON CEMENTO PORTLAND PUZOLANA. 1980.
- 3) Martínez L. Emilio. EMPLEO DE LAS PUZOLANAS COMO MEDIO PARA EVITAR LA CORROSION DEL HORMIGON.
- 4) Taylor H. F. W. LA QUIMICA DE LOS CEMENTOS I, II. Ed. Urme Bilbao (1967).
- 5) G. Guilbault George. PRACTICAL FLUORESCENCE. Ed. Marcel Dekker Inc. N. Y. 1973.
- 6) I. C. T. A. INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS. Roma. Febrero de 1980, 2a. Ed.
- 7) Rojas J. CEMENTO CON PUZOLANAS NATURALES. Rev. Cemento Hormigón No. 544, España, 1970.
- 8) Neville A. M. TECNOLOGIA DEL CONCRETO I, II. Ed. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto. A. C. (1977).
- 9) Ramachandran V. S. APLICACION OF DIFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN CEMENT-CHEMISTRY. Chemical Publishing Co. Inc. (1969).

- 10) ASTM. METODOS ESTANDARD DE PRUEBAS DE DENSIDAD ESPECIFICA DE CEMENTOS HIDRAULICOS. Norma C-188 - 44.
11. ASTM. METODOS ESTANDARD DE ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL.
12. ASTM. METODOS ESTANDARD DE PRUEBAS DE RESISTENCIA MECANICA A LA COMPRESION DE PUZOLANAS. Norma C - 109.
- 13) ASTM. MEMORIAS DE LA CONFERENCIA DICTADA EN EL AUDITORIO DE LA SOCIEDAD DE ENGENHARIA DO RIO GRANDE DO SUL. Marco de 1979.
- 14) Arnoi Edward P. THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE. 1970.
- 15) Willard and Merrith. METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS. Ed. CECSA.
- 16) Portilla C. Pedro, Portilla D. Margarita. MATERIALES DE CONSTRUCCION EMPLEADOS EN LA ANTIGUEDAD Y SIMILITUD CON LOS EMPLEADOS EN LA ACTUALIDAD. División de Ciencia Básica. Facultad de Química. U.N.A.M., México. D.F., 1986.
- 17) E. H. Krauss. W.F. Hunt. L. S. Ramsdell. TRATADO DE MINERALOGIA. Ediciones Castillo. Arapiles 17 Madrid.
- 18) ASTM. METODO DE PRUEBA PARA DETERMINAR LA FLUIDEZ DE LOS MORTE-ROS DE CEMENTO PORTLAND DE CONSISTENCIA PLASTICA.