

22  
27



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

# INFLUENCIA DEL ESTEARATO DE CALCIO EN SILICATO TRICALCICO, CLINKER Y CEMENTO PORTLAND TIPO I



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
ANA MARIA GUZMAN HERNANDEZ

MEXICO. D. F.

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.

## INDICE

INTRODUCCION . . . . .	1
<b>I GENERALIDADES</b>	
1.1 HISTORIA . . . . .	3
1.2 DEFINICION DE CEMENTO . . . . .	5
1.3 PROCESO DE FABRICACION . . . . .	5
1.4 HIDRATACION . . . . .	10
1.5 TIPOS DE CEMENTO . . . . .	13
1.6 ADITIVOS . . . . .	18
1.6.1 TIPOS DE ADITIVOS . . . . .	18
<b>II PARTE EXPERIMENTAL</b>	
2.1 SILICATO TRICALCICO . . . . .	25
2.1.1 PREPARACION DE SILICATO TRICALCICO . . . . .	27
2.1.2 DIFRACCION DE RAYOS X . . . . .	27
2.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	27
2.1.4 DETERMINACION DE CaO LIBRE . . . . .	28
2.1.5 TEMPERATURAS DE HIDRATACION . . . . .	28
2.2 CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO I . . . . .	31
2.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X . . . . .	31
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	31
2.2.3 DETERMINACION DE CAL LIBRE . . . . .	31
2.2.4 TEMPERATURAS DE HIDRATACION . . . . .	31
2.3 CEMENTO PORTLAND TIPO I . . . . .	35
2.3.1 PREPARACION DE PASTAS DE CEMENTO . . . . .	35

2.3.2	DIFRACCION DE RAYOS X. . . . .	38
2.3.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	38
2.3.4	DETERMINACION DE CAL LIBRE . . . . .	39
2.3.5	TEMPERATURAS DE HIDRATAACION. . . . .	39
2.3.6	RESISTENCIA MECANICA . . . . .	40
2.3.7	TIEMPO DE FRAGUADO . . . . .	41

III RESULTADOS Y ANALISIS

3.1	SILICATO TRICALCICO. . . . .	42
3.1.1	DIFRACCION DE RAYOS X. . . . .	42
3.1.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	48
3.1.3	DETERMINACION DE CaO LIBRE . . . . .	48
3.1.4	TEMPERATURAS DE HIDRATAACION. . . . .	48
3.2	CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO I . . . . .	53
3.2.1	DIFRACCION DE RAYOS X. . . . .	53
3.2.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	54
3.2.3	DETERMINACION DE CAL LIBRE . . . . .	55
3.2.4	TEMPERATURAS DE HIDRATAACION. . . . .	55
3.3	CEMENTO PORTLAND TIPO I. . . . .	69
3.3.1	DIFRACCION DE RAYOS X. . . . .	69
3.3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO . . . . .	71
3.3.3	DETERMINACION DE CAL LIBRE . . . . .	72
3.3.4	TEMPERATURAS DE HIDRATAACION. . . . .	73
3.3.5	RESISTENCIA MECANICA . . . . .	93
3.3.6	TIEMPO DE FRAGUADO . . . . .	96
	CONCLUSIONES. . . . .	99
	BIBLIOGRAFIA. . . . .	103

## INTRODUCCION

El cemento, conocido como un material con propiedades que le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto, es en la actualidad uno de los elementos más importantes en la Industria de la construcción.

Como se mencionará más adelante, el cemento está formado principalmente por cuatro óxidos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y pequeñas cantidades de  $\text{MgO}$  y  $\text{SO}_3$ ; cuando éstos se mezclan y se calcinan en el horno forman lo que se conoce como fases del cemento: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferrialuminato tetracálcico.

Por otro lado, debido a la gran demanda de cemento para la construcción, ha surgido la necesidad de investigar algo más acerca de sus propiedades tanto físicas como químicas; en lo que se refiere a propiedades físicas son los Ingenieros civiles los que las estudian con más detalle, por este motivo los Químicos de muchas partes del mundo han puesto su atención en la Química del Cemento y, específicamente, en la Facultad de Química se forma un grupo interesado en este aspecto.

En lo que se refiere a los aditivos se sabe que son sustancias que, agregadas en pequeñas cantidades, tienen la capacidad de mejorar las propiedades del cemento como son: durabilidad, demanda de agua, impermeabilidad, tiempo de fraguado, resistencia mecánica, entre otras.

Existen en nuestro país pocos estudios sobre este tema, a pesar de que el uso de aditivos se ha incrementado enormemente; pues se sabe

que son ampliamente utilizados en México, a pesar de que se tiene poca información científica de su efecto sobretodo en Cementos Mexicanos.

Por lo mencionado hasta este momento, para estudiar más a fondo los cementos mexicanos, el presente trabajo se ha enfocado en los efectos provocados por la adición de diferentes cantidades de un aditivo-- conocido como impermeabilizante integral, estearato de calcio, a pastas de cemento, comparando con muestras de clinker y con silicato tricálcico (fase del cemento). Es importante mencionar que el cemento utilizado es Cemento Portland tipo I o de uso común, que es el más empleado en la industria de la construcción.

Con el objeto de obtener la mayor información posible, las muestras de cemento, clinker y silicato tricálcico se analizan empleando diferentes técnicas como son: difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, determinación de cal libre y temperaturas de hidratación; dichas técnicas se complementan con pruebas físicas de resistencia mecánica y tiempo de fraguado, para darle mayor aplicación en la industria de la construcción.

Cabe mencionar que en la literatura encontramos algunos estudios con aditivos orgánicos como lignosulfonato de calcio, tanto para cemento como para silicato tricálcico, pero no encontramos estudios con estearato de calcio, aunque se sabe que es un componente activo de los aditivos impermeabilizantes integrales; esto y el hecho de que los estudios no sean con cementos mexicanos, deja ver la necesidad de más investigación al respecto.

## I GENERALIDADES

### 1.1 Historia

En realidad no se sabe cuando se descubrió el primer material---- aglomerante, sólo se tiene noción de que debió ser inmediato al descubrimiento del fuego; lo que es importante es la permanencia aún de los monumentos de Egipto, pues se sabe que los egipcios utilizaron un yeso impuro cocido como material aglomerante. Por otro lado, los primeros-- morteros se fabricaron con arena, cal y agua, a los que finalmente se agregaban ladrillos y tejas originando el primer hormigón. Los griegos utilizaron una toba volcánica para sus construcciones, así mismo los-- romanos utilizaron puzolanas para construir el Panteón Romano, el Coli seo, la Basílica de Constantino, entre otras que hasta la fecha permanecen en "pie". Aunque no se sabe con certeza cual era la característi ca que estos materiales transmitían a las estructuras, se cree que el secreto está en la compactación y mezclado de las materias primas (1).

A fines del siglo XVIII y principios del XIX surgió un gran intere s acerca del por qué algunos materiales eran buenos productores de-- morteros y otros no; por este motivo Smeaton realizó algunos experimen tos utilizando puzolanas, agua dulce, agua salada y diferentes cantida des de yeso cocido, descubriendo que el cemento hidráulico sólo se ob tenía de calizas con alto porcentaje de arcillas (2). Posteriormente,-- estudios realizados por Vicat dieron origen al llamado Cemento Natu--- ral. En 1811 surge el cemento de Frost que contenía dos partes en peso de creta por una de arcilla, más tarde el Cemento Británico utilizando calizas o margas, conteniendo un alto porcentaje de sílice o tierra si

lúcea, óxido de hierro. Finalmente, en 1824, J. Aspdin patentó el-----  
Cemento Portland fabricado a partir de una mezcla de caliza finamente-  
pulverizada, determinada cantidad de arcillas y agua, dicha mezcla se-  
evapora y se calcina en un horno, posteriormente se tritura con un ro-  
dillo hasta obtención de un polvo fino, el cual es mezclado con la can-  
tidad apropiada de agua para obtener el mortero utilizado en fines de-  
terminados (3).

Johnson encontró, con sus experimentos, un producto con dureza su-  
perior a los encontrados anteriormente y estableció las temperaturas y  
proporciones adecuadas para su fabricación. Posterior a estos descubi-  
mientos se incrementó la demanda del cemento hidráulico, siendo uno de  
los principales promotores del desarrollo de esta industria David Say-  
lor, quien encontró que podía clinkerizar roca calcinándola a tempera-  
turas muy elevadas y que el clinker molido daba un buen cemento; sien-  
do la suya la primera fábrica de Cemento Portland en América. Fue así-  
como los esfuerzos de los fabricantes para mejorar sus métodos de ob-  
tención, dieron como resultado la producción en gran escala de cemen-  
tos de calidad (4).

Así tenemos que, específicamente, en el caso de México, la produc-  
ción para 1938 fue de 373,640 toneladas mientras que actualmente es de  
varias toneladas más (5).



## 1.2 Definición de cemento

Existen muchas definiciones acerca de lo que es un cemento, una-- de ellas, la citada por Neville (6), dice lo siguiente: "cemento es un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto". En la construcción y en la ingeniería civil se designan como cemento aquellas sustancias aglutinantes utilizadas con piedras,--- arena, ladrillos, donde el componente principal son compuestos de cal.

Por otro lado, los cementos hidráulicos son aquellos cementos,--- utilizados en la fabricación del concreto que, amasados con agua y frío do, tienen la propiedad de fraguar y endurecer, reaccionando química--- mente con el agua y que están compuestos principalmente por aluminatos y silicatos de calcio. El hecho de fraguar y endurecer no depende del secado y ocurre cuando la pasta se deja al aire o cuando se sumerge en agua.

## 1.3 Proceso de fabricación

El proceso de fabricación del cemento puede describirse como si-- gue: la materia prima se tritura finamente, se mezcla en las proporcio--- nes adecuadas (dependiendo del tipo de cemento que se va a fabricar) y se calcina en un horno rotatorio (fig. 1) a temperaturas alrededor de 1400°C, en éste el material se funde parcialmente, formando bolas cono--- cidas como clinker, el cual se enfría y se tritura hasta obtener un--- polvo fino al que se le adiciona un poco de yeso (para regular el tiem--- po de fraguado) (7); el producto obtenido es el Cemento Portland usado

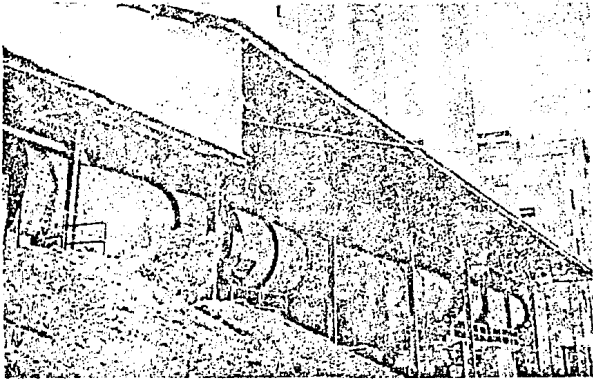


Fig. 1 HORNO ROTATORIO EMPLEADO EN LA FABRICACION DEL  
CEMENTO PORTLAND.

en todo el mundo.

Las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento son, principalmente, arcillas y calizas, es decir, cal, sílice, alúmina y óxido de hierro.

Existen dos métodos para mezclar y triturar la materia prima (8): seco y húmedo (fig. 2).

Proceso húmedo: caliza y arcilla se trituran por separado, se dispersan en agua en un molino de lavado y se depositan, en proporciones adecuadas, en un molino de bolas para completar la trituración; la lechada resultante, la cual contiene de 35 a 50% de agua, se bombea a tanques de almacenamiento, donde la sedimentación de los sólidos se impide por agitación mecánica. Posteriormente, se mezclan las lechadas de diferentes tanques y se ajusta la composición química para transportar este material al horno rotatorio, donde la lechada va eliminando el agua y liberando el  $\text{CO}_2$  a medida que se desciende en el horno, pues en éste la temperatura aumenta gradualmente, hasta alcanzar de 1400° a 1500°C. El material seco se funde en bolas conocidas como clinker, el cual pasa a una serie de enfriadores para que, una vez frío, se mezcle con yeso y formar lo que se conoce como Cemento Portland.

Proceso seco: en este caso, las materias primas se trituran hasta un polvo fino y se colocan, en las proporciones correctas, en un molino de mezclado, donde se secan. El polvo se bombea a silos de mezclado, donde se obtiene una mezcla uniforme utilizando aire comprimido para inducir el movimiento de dicho polvo (llamado también grano crudo). El grano crudo, con 0.2% de humedad, se pasa a través de un precalenta

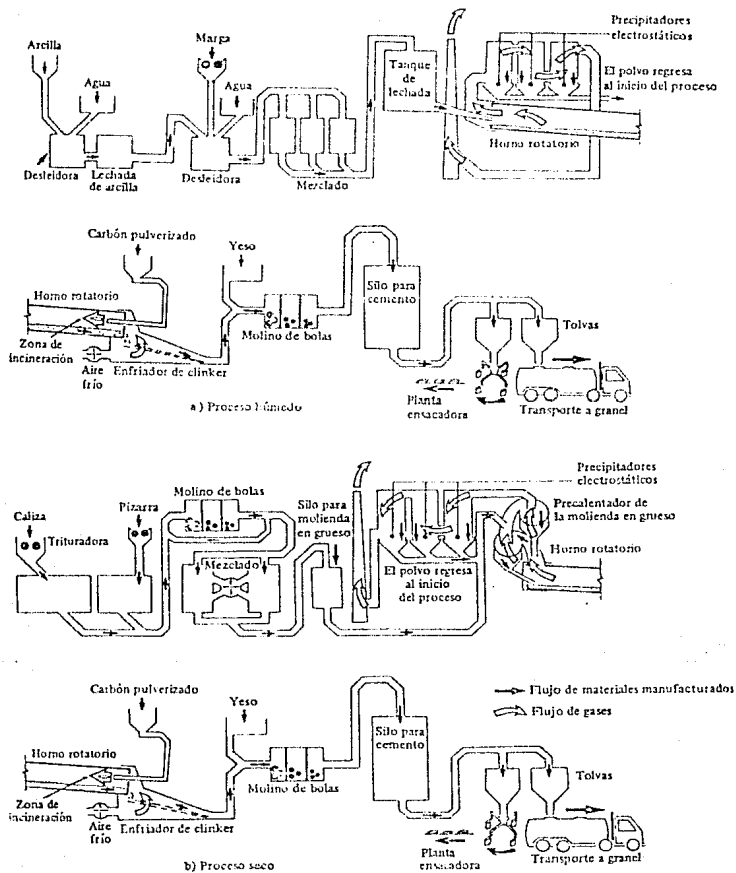


Fig. 2 DIAGRAMA DEL PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO PORTLAND.

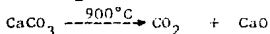
A) PROCESO HUMEDO. B) PROCESO SECO.

donde se calienta hasta 800°C, finalmente se introduce en el horno rotatorio donde el proceso es el mismo que por vía húmeda.

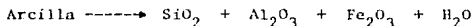
Actualmente el proceso por vía seca es más utilizado por ser más económico, pues al estar más seca la materia prima, se requiere menos energía para su calcinación.

Las reacciones que se llevan a cabo para la formación del clinker son las siguientes (9):

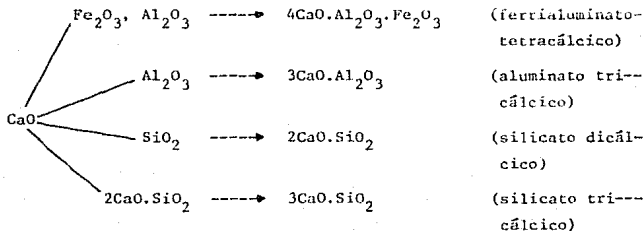
1° En la primera zona del horno, la caliza se descompone a 900°C, desprendiéndose CO<sub>2</sub> y quedando óxido de calcio libre.



2° En otra zona del horno se realiza la descomposición de la arcilla en sus óxidos principales: sílice, alúmina y óxido férrico, desprendiéndose agua de hidratación.



3° A continuación, se inicia la combustión de la cal con los óxidos de hierro y aluminio para formar primero el ferrialuminato tetracálcico y después el aluminato tricálcico, a 1250°C. Posteriormente se combinan cal y sílice para formar el silicato dicálcico, el cual en presencia de más cal, forma el silicato tricálcico, a 1400° - 1500°C.



4° Entre 1250° y 1500°C se efectúa la semifusión y formación del clinker, como se mencionó anteriormente.

En el cemento existen, también, componentes menores como MgO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O, cuyo porcentaje debe controlarse cuidadosamente, pues un exceso de álcalis como K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O reacciona con los agregados (arena y grava) provocando la desintegración del concreto y afectando la rapidez con que el concreto adquiere resistencia.

Por otro lado, la nomenclatura utilizada en la industria del cemento es (10):

Nombre	Composición de óxido	Abreviatura
Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Ferrialuminato tetracálcico	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF

Las abreviaturas surgen de CaO = C, SiO<sub>2</sub> = S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = A, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = F, H<sub>2</sub>O = H.

#### 1.4 Hidratación

En primer lugar, para que el cemento Portland funcione como un aglomerante (agente de enlace) se deben considerar una pasta de cemento y agua, pues en presencia de ésta, los silicatos y aluminatos forman productos de hidratación, los cuales, con el tiempo tienen la capacidad de fraguar y endurecer.

Los silicatos y aluminatos del cemento pueden reaccionar con el agua de dos formas diferentes: 1.- por adición directa de las moléculas

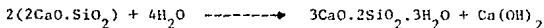
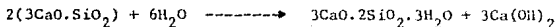
las de agua, lo cual constituye una reacción de hidratación real, o---  
2.- por hidrólisis.

Según Le Chatelier (11, 12), los compuestos de hidratación del ce-  
mento son químicamente iguales a los productos de hidratación de los--  
compuestos individuales bajo condiciones similares, sin dejar de consi-  
derar que cuando se encuentran juntos pueden influir unos en otros. Se  
sabe también que los productos de hidratación poseen baja solubilidad-  
en agua, por esto se explica la estabilidad de la pasta de cemento en-  
durecido cuando está en contacto con el agua.

En cuanto a la velocidad con que se hidratan los componentes del ce-  
mento ( $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ), se sabe que varía de uno a otro y que--  
difieren considerablemente cuando están puros o cuando se encuentran--  
combinados, tal es el caso de los hidratos de silicato de calcio, cono-  
cidos también como gel de tobermorita, por su semejanza con este mate-  
rial; los cuales, en el cemento comercial contienen pequeñas impurezas  
de óxidos como Mg, Na, K, que tienen un efecto determinante en las pro-  
piedades de los hidratos.

El  $C_3S$  presente en el cemento es silicato tricálcico "impuro" ---  
pues contiene pequeñas cantidades de otros óxidos conocido como alita.  
El silicato dicálcico "impuro" ( $C_2S$ ) se conoce como belita.

En lo que se refiere a la hidratación de los silicatos ( $C_3S$  y ---  
 $C_2S$ ), ambos requieren aproximadamente la misma cantidad de agua, sólo-  
que el silicato tricálcico produce mayor cantidad de hidróxido de cal-  
cio. (13)



La velocidad de hidratación del silicato tricálcico ( $C_3S$ ) no es constante, en primer lugar se presenta una rápida liberación de hidróxido de calcio, después un periodo durante el cual hay muy poca hidratación (periodo latente), tal vez por una deposición de granos de cemento no hidratado, posteriormente la hidratación se acelera por la ruptura de la capa formada anteriormente debido a la presión de los productos de hidratación y, finalmente, disminuye por el control de la difusión a través de los poros de dichos productos de hidratación (14)

En cuanto al silicato dicálcico ( $C_2S$ ), el proceso es lento, debido a que el  $\beta$ - $C_2S$ , presente en el cemento, reacciona muy lentamente con el agua (15).

Los hidratos de silicato de calcio tienen gran importancia en el fraguado y endurecimiento del cemento, pues los silicatos de calcio- $C_3S$  y  $C_2S$ - son los principales componentes cementantes del cemento, los cuales le dan resistencia a corto y largo plazo respectivamente.

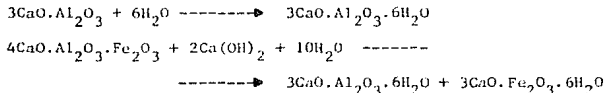
Por otro lado, la reacción del aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) con el agua es muy violenta, por esta razón se agrega yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) al clinker del cemento, pues al reaccionar forman un sulfoaluminato insoluble de calcio ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O$ ), cuya presencia regula el tiempo de fraguado de la pasta de cemento. En este caso se observa un máximo en la velocidad de desarrollo de calor a los 5 min. de agregar el agua, debido a la formación de hidrato de aluminato de calcio. (16)

Es importante la presencia de una pequeña cantidad de  $C_3A$  en el cemento porque, aunque no contribuye a reforzarlo a edades tempranas, funciona como fundente, disminuyendo la temperatura de cocción del



clinker y facilitando la combinación de cal y sílice.

La presencia de  $C_4AF$  en el cemento es también importante pues actúa como fundente y con el yeso forma sulfoferrita cálcica, la cual acelera la hidratación de los silicatos (17)



En lo que se refiere a la hidratación del Cemento Portland se sabe que es un proceso exotérmico; las fases  $C_3A$  y  $C_3S$  son las que más contribuyen al calor de hidratación.

### 1.5 Tipos de cemento

Actualmente en nuestro país se fabrican, principalmente, 5 tipos de cemento, aunque algunos solo bajo pedidos especiales como es el caso del cemento Portland tipo V. Sin embargo, el cemento puzolánico está teniendo gran demanda y ha empezado a fabricarse con gran éxito.

A continuación se muestran los diferentes tipos de cemento y sus características principales (18-21).

Tipo I. Cemento Portland común: para uso general donde no se requieren propiedades especiales. Se caracteriza por tener alta resistencia mecánica y alta generación de calor durante su hidratación. Se emplea en construcciones de pavimentos, banquetas, tanques, edificios de concreto reforzado, cuando el cemento o concreto no está sujeto al ataque de sulfatos o donde el calor generado por la hidratación no causa gran elevación de temperatura.

Tipo II. Cemento Portland modificado: presenta menor calor de hidratación que el común, mayor resistencia a aguas y suelos sulfatados. Se emplea en general para obras hidráulicas, en construcción de presas, muros de contención en los cuales es necesario reducir la elevación de temperatura o cuando se requiere moderado calor de hidratación, especialmente cuando el concreto se coloca en ambiente caluroso.

Tipo III. Cemento Portland de resistencia rápida: es el que desarrolla mayor resistencia a edades tempranas; por este motivo, se emplea cuando se requiere descimbrar pronto, para poner rápidamente el concreto en servicio; en clima frío para reducir el periodo de protección contra la disminución de temperatura y cuando se desean altas resistencias a edades cortas. La rapidez con que se adquiere resistencia en un cemento de este tipo se debe a que, por lo general, contiene más de 70% de  $C_3S$  y a una molienda más fina del clinker del cemento ( $700-900 \text{ m}^2/\text{kg}$ ). No es recomendable para construcciones masivas, pues libera gran cantidad de calor, debido al rápido aumento de resistencia; sino para estructuras donde el calor se disipa rápidamente. Además este tipo de cemento no tiene aditivos por lo que su uso se recomienda para concreto reforzado.

Tipo IV. Cemento Portland de bajo calor: cuando se hidrata genera menos calor que otros cementos y a menor velocidad, reduce el agrietamiento que resulta de las grandes elevaciones de temperatura. Tiene buena resistencia a sulfatos. El desarrollo de resistencia mecánica es lento a edades tempranas debido a su bajo contenido de  $C_3S$  y  $C_3A$ , pero de igual resistencia a la de los demás cementos a edades avanzadas. Se emplea en presas de gravedad donde la elevación de temperatura resultante

del calor generado durante su endurecimiento es un factor crítico.

Tipo V. Cemento Portland de alta resistencia a los sulfatos: la generación de calor es baja, por esto el contenido de  $C_3A$  debe ser muy bajo (limitado a 5% por peso de cemento), porque un exceso reaccionaría con los sulfatos, provocando agrietamientos (debido al gran volumen del sulfoaluminato); el bajo contenido de aluminato tricálcico se compensa con un alto contenido de silicatos que le dan resistencia. Se emplea en construcciones expuestas a la acción severa de sulfatos, en alcantarillas, túneles, revestimientos de canales.

Cemento Portland blanco: el contenido de óxido de hierro y manganeso es bajo en relación a los otros cementos, por eso tiene ese color; básicamente es fabricado con caolín. El hecho de que el hierro es té casi ausente implica mayor temperatura para obtener el clinker, ya que éste funciona como fundente. Se emplea para fines decorativos o arquitectónicos.

Cemento Portland puzolana: en primer lugar una puzolana se define como 'un material silíceo o silicoaluminoso que de por sí posee poco o ningún valor cementante pero que, cuando está molido finamente y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio, a temperatura ordinaria, para formar compuestos con propiedades cementantes'. Por ejemplo: vidrio volcánico, tierra diatomácea, arcilla quemada, cenizas volantes. Reduce la generación de calor y contracción térmica, aumenta la impermeabilidad, mejora la resistencia al ataque de sulfatos, reduce la reacción álcali-agregado. Se emplea principalmente en concreto para obras hidráulicas y marítimas.

Cemento Portland escoria: la escoria de alto horno es el producto de desecho de la fabricación de hierro en lingotes, es una mezcla de cal, sílice y alúmina en diferentes proporciones. Por lo tanto, el cemento de este tipo es el producto obtenido por la molienda simultánea de clinker de cemento Portland, escoria granulada de alto horno y yeso. Se emplea en obras hidráulicas y marítimas.

En la tabla No. 1 se presentan los diferentes porcentajes de silicatos y aluminatos, necesarios para la fabricación de cada uno de los tipos de cemento.

Tabla No. 1. Porcentaje de silicatos y aluminatos de calcio en los principales tipos de cementos.

Tipo	Cemento Descripción	Composición de la fase potencial (%)					CaO libre	CaSO <sub>4</sub>	Total
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	(%)	(%)	(%)
I	De uso general	45	27	11	8	2.9	0.5	3.1	98
II	De moderado calor de endurecimiento	44	31	5	13	2.5	0.4	2.8	99
III	De rápida resistencia mecánica	53	19	11	9	2.0	0.7	4.0	99
IV	De bajo calor	28	49	4	12	1.8	0.2	3.2	98
V	Resistente a sulfatos	38	43	4	9	1.9	0.5	2.7	99

## 1.6 Aditivos

Desde hace algunos años, la industria de la construcción ha buseca do la forma de mejorar la calidad de sus productos, por este motivo ha puesto su atención en una gran variedad de materiales (aditivos) que, cuando se agregan en pequeñas cantidades, mejoran las propiedades del cemento hidratado, como son: durabilidad, demanda de agua, tiempo de-- fraguado, resistencia mecánica, relación agua/cemento, corrosión, im-- permeabilidad, entre otras (22).

Aunque la industria química está haciendo un gran esfuerzo para-- mejorar la calidad y desarrollo del concreto mediante el empleo de adi tivos, existe poca información científica sobre las condiciones ópti-- mas para su uso, sobretodo en cementos mexicanos, a pesar de que su em pleo en México se ha extendido comercialmente.

La ASTM (American Society of Test Materials) y el ACI (American-- Concrete Institute) definen un aditivo: "material distinto del agua,-- agregados y cemento hidráulico que se usa como ingrediente de concre-- tos o morteros y que se añade a la mezcla inmediatamente antes o duran te su mezclado" (23-26).

### 1.6.1 Tipos de aditivos

Los aditivos se clasifican de acuerdo a lo siguiente (27-30):

Acelerantes: el cloruro de calcio es el principal aditivo utiliza-- do como acelerante, su adición a la mezcla aumenta el desarrollo de re sistencia sobretodo a edades tempranas, incrementa la liberación de ca lor durante las primeras horas de mezclado y, además, se dice que fun--

ciona como catalizador en la reacción de hidratación de los silicatos. Es importante controlar la cantidad de acelerante que se añade a la mezcla, pues un exceso provoca un fraguado relámpago, se dice que es suficiente de 1 a 2% de  $\text{CaCl}_2$ , dicha cantidad sólo puede incrementarse si se analiza el cemento a utilizar. Aditivos de este tipo se usan cuando se coloca concreto a bajas temperaturas o para trabajos de reparación urgentes (que requieren aceleración del fraguado). El inconveniente de su empleo es que eleva la contracción por secado de 10-15%, además, se dice que no debe agregarse a concretos expuestos con acero de refuerzo, pues existe peligro de corrosión.

Retardantes: se utilizan con este fin azúcar, derivados de carbohidratos, sales solubles de zinc, boratos solubles; su adición a la mezcla demora el fraguado de la pasta de cemento, la resistencia a edad temprana se ve disminuída, pero después de 7 días incrementa. Se dice que 0.05% de aditivo provoca un retraso del fraguado de aproximadamente 4 hrs., si se agrega un exceso (0.2-1%) se evita el fraguado y endurecimiento del concreto. Es útil para concreto colocado en climas calientes o para retardar el fraguado cuando se descompone una revolve dora

Reductores de agua: se conocen como aditivos de este tipo los áci dos lignosulfónicos y sus sales, ácidos carboxílicos hidroxilados y sus sales, por lo que se puede ver que el principal componente activo, de dichos aditivos, son los agentes superficiales activos (tensoactivos), los cuales reducen la cantidad de agua de mezclado de 5 a 15%, esta reducción se debe al aire incluido por el aditivo (31). Además es

tos aditivos le dan carga negativa a las partículas de cemento produciendo una repulsión entre ellos y estabilizando su dispersión, por lo que dichas partículas tienen más movilidad y el agua liberada lubrica la mezcla aumentando su trabajabilidad. La dosis recomendada es de 1% del peso del cemento.

**Superfluidificantes:** son aditivos de este tipo condensados de formaldehído sulfonado de melamina y de formaldehído sulfonado de naftalina, éstos resultan ser reductores de agua bastante efectivos así como también proporcionan algunas propiedades retardantes, aumentan la trabajabilidad del concreto, proporcionan un incremento en la resistencia debido a la disminución en la relación agua/cemento. En lo que se refiere a la dosis recomendada se ha encontrado que puede agregarse en grandes cantidades, sin que esto afecte las propiedades del concreto, sólo se sabe que cuando se añaden a cemento con bajo contenido de  $C_3A$  puede presentarse un efecto excesivamente retardante del fraguado.

**Colorantes:** por lo general se utilizan minerales que proporcionan ciertas propiedades como son: fijación del color, en concreto expuesto a luz solar o en presencia de alcalinidad. Se emplea en mortero colocado sobre firme de concreto para proporcionar un "acabado" adecuado. En lo que a dosis se refiere no se sabe con certeza la más adecuada para aditivos de este tipo, sólo se sabe que su adición no afecta el tiempo de fraguado o el endurecimiento del concreto. Como aditivos colorantes se utilizan (32):

Oxido rojo de fierro	rojo
Oxido amarillo de fierro	amarillo
Oxido ocre de fierro	ocre



Oxido negro de fierro	negro, gris
Oxido de cromo	verde
Oxido de cobalto	azul

Floculantes: los aditivos de este tipo aumentan la velocidad de--- sangrado, aumentan la cohesión e incrementan la resistencia del concreto fresco; se utilizan con este fin polielectrolitos sintéticos.

Fungicidas: se consideran como aditivos fungicidas aquellos que--- contienen sulfato de cobre y pentaclorofenol, ya que controlan el crecimiento de algas y hongos en el concreto endurecido, por lo que se utilizan sobretodo en hospitales, aunque se dice que su efectividad se pierde con el tiempo.

La literatura, en lo que se refiere a floculantes y fungicidas, no es muy extensa, como puede observarse; esto se debe a que su uso no se ha incrementado de tal forma que se "fomente" su estudio.

Reductores de la expansión álcali-agregado: se han empleado con este fin, sales de litio y de bario, algunos aditivos inclusores de aire, reductores de agua; observándose reducciones importantes adicionando 1% de sales de litio y 2-7%, por peso de cemento, de sales de bario. el inconveniente de su empleo es que las sales de litio son muy costosas y las de bario deben agregarse al clinker pulverizado en vez de al cemento, pues no son solubles. En lo que se refiere a los aditivos reductores de agua y retardantes de fraguado, éstos han mostrado una reducción moderada en la expansión; además se ha observado que la inclusión de--- aire disminuye ligeramente la expansión, sin considerar el aditivo usa-

do. Por otro lado, se ha estudiado ampliamente el uso de puzolanas\* para la reducción de la expansión causada por la reacción álcali-agregado, considerándose la siguiente la dosis más adecuada: 19-29% arcillas calcinadas, 32-36% vidrio volcánico, 39-45% de fly ash y escoria de alto horno molida ←--- aditivos minerales finamente divididos (por volumen absorbido).

\* Puzolana: material silico-aluminoso que de por sí posee poco o ningún valor cementante pero que molido finamente y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio, a temperatura ordinaria, para formar compuestos con propiedades cementantes. Ejemplos: fly ash, vidrio volcánico, tierra diatomáceas y arcillas, ya sean tratados térmicamente o como aparecen.

Inhibidores de corrosión: el problema de la corrosión, sobretodo de acero de refuerzo en el concreto, se ha incrementado en gran medida, pues se ha observado que el concreto protege al acero empotrado en él, excepto cuando está expuesto a aguas salinas o suelos con cloruros, los cuales pueden llegar al acero por difusión a través del concreto o penetrando en las grietas removiendo y carbonatando el hidróxido de calcio. Por este motivo se han probado aditivos, que han mostrado ser efectivos para evitar este problema, como: 2% de benzoato de sodio en el agua de mezclado o una pintura en el acero de refuerzo con lechada de cemento-benzoato al 10%; el lignosulfonato de calcio y nitrato de sodio 2 a 3% por peso de cemento (evitan la corrosión de acero en concreto con  $\text{CaCl}_2$ ). Aunque se emplean varios aditivos considerados como inhibidores de corrosión se tiene poca información acerca de su uso.

Impermeabilizantes: se consideran con estas propiedades los estearatos de calcio, butilo y amonio, y oleato de calcio (actualmente es poco utilizado debido a que forma espumas), éstos repelen el agua por una carga electrostática que producen al reaccionar los iones calcio en las paredes de los capilares en la pasta de cemento hidratada. En lo que respecta a la dosis se dice que es suficiente 1 - 2% por peso del cemento, aunque en realidad se sabe muy poco en lo que se refiere a la duración de este efecto impermeabilizante.

Es importante diferenciar impermeabilizantes y repelentes al agua, pues estos últimos están basados en resinas de silicón y se aplican a la superficie del concreto, mientras que los impermeabilizantes se mezclan con el concreto en el momento de prepararlo.

En lo que se refiere a estos aditivos existe una clasificación:

Impermeabilizantes integrales	}	-Repelentes a la absorción capilar
		-Reductores de permeabilidad

Los aditivos impermeabilizantes integrales, repelentes a la absorción capilar, son sustancias comprendidas dentro del grupo de estearatos, oleatos y algunos derivados del petróleo, éstos al igual que los oleatos son poco utilizados porque producen reacciones que pueden llegar a desintegrar el concreto.

Acción física en la red capilar: los estearatos de amonio y butilo que son solubles y se agregan al agua, forman estearatos de calcio al entrar en contacto con la cal liberada por el cemento durante el proceso de hidratación; el estearato de calcio se adhiere a las paredes de los poros, donde forma una delgada película al secar el concreto.

to, haciéndolos repelentes al agua y por tanto no absorbentes.

Acción química: durante la hidratación, los estearatos de amonio, aluminio y butilo, forman compuestos con la cal libre y con la cal liberada por silicatos y aluminatos; fijándola así y evitando que sea--arrastrada por el agua excedente de sangrado. Los estearatos de calcio formados son insolubles por lo que permanecen como película adherida a las paredes de los capilares. En lo que se refiere a la adición de estearato de calcio no puede tener el efecto fijador de cal en el proceso de hidratación.

Reductores de permeabilidad: se dice que los aditivos reductores de agua disminuyen también la permeabilidad, siendo importante que el contenido de cemento de la pasta sea relativamente bajo, pues el concreto debe contener  $250 \text{ kg/m}^3$ , como mínimo, si se desea una buena impermeabilidad con ayuda, por supuesto, de aditivos adecuados.

Los impermeabilizantes integrales más comunes, se emplean en proporciones que varían de 1 a 4% del peso del cemento; en lo que respecta a las puzolanas son reductores de la permeabilidad relativas.

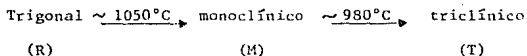
## II PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1 Silicato tricálcico

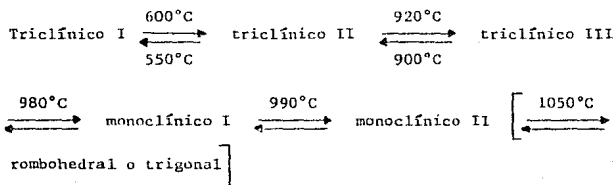
El silicato tricálcico o  $C_3S$  se reconoce como el principal componente de los Cementos Portland, ya que éste es el responsable de la resistencia a corto plazo.

La abreviatura de  $C_3S$  se aplica únicamente a la fase pura, aunque no existe en el clinker industrial, pues siempre está contaminado por elementos menores tales como Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn, P en solución sólida; por este motivo el silicato tricálcico del cemento se conoce como "alita" por su semejanza con ese material (33, 34).

Durante el enfriamiento del clinker, la alita es transformada de trigonal a monoclinica y triclinica (35).



De las seis modificaciones conocidas de  $C_3S$  que ocurren, solamente se pueden distinguir tres, microscópicamente.



En un diagrama de fases binario  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  se puede ver que el  $C_3S$  es estable entre  $2050^{\circ}\text{C}$  y  $1250^{\circ}\text{C}$ . Heinke (36) encontró que el rango de estabilidad está entre  $1800^{\circ}\text{C}$  y  $1300^{\circ}\text{C}$ ; por encima de  $1800^{\circ}\text{C}$  y--

por debajo de 1300°C, el  $C_3S$  se transforma en  $C_2S$  y  $CaO$  (fig. 3).

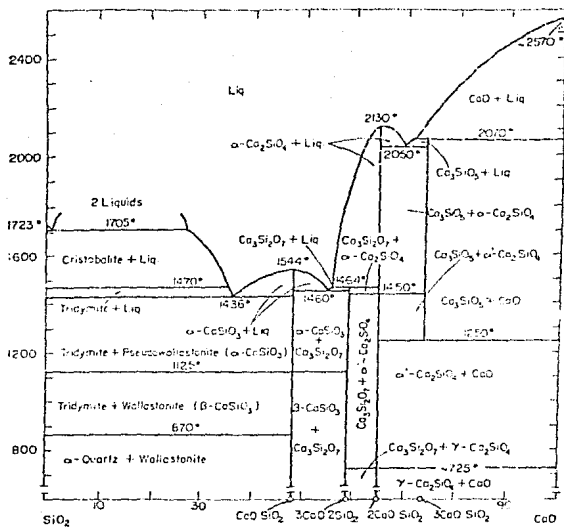


Fig. 3 DIAGRAMA DE FASES BINARIO CaO - SiO<sub>2</sub>

### 2.1.1 Preparación de silicato tricálcico

Se pesan cantidades estequiométricas de los óxidos que componen el silicato tricálcico,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ , previa caracterización de materias primas, la mezcla se homogeniza con acetona y, en un crisol de platino, se introduce en la mufla, en donde la temperatura se incrementa gradualmente de 1000 a 1400°C; al llegar a los 1200°C, la muestra se saca de la mufla para moler (en mortero de ágata) y homogeneizar con acetona. La mezcla se calienta a 1400°C por 13 horas, sacándola de 2-3 veces para homogeneizar con acetona (37). Después de obtenerla se caracteriza por Difracción de rayos X y por Espectroscopía de infrarrojo (fig. 4 y 5), se mide además, su finura y su densidad (38).

### 2.1.2 Difracción de Rayos X

La muestra de silicato tricálcico se prepara de la misma forma que las muestras de clinker y cemento mencionadas a continuación.

### 2.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo

El  $\text{C}_3\text{S}$  se caracteriza también por infrarrojo. De la literatura (39) se sabe que el silicato tricálcico muestra 29 bandas en su espectro, actualmente se observan 8 bandas en la región superior a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Además, el silicato tricálcico indica mayor susceptibilidad a la carbonatación con bandas intensas en  $1480 \text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas de absorción características para  $\text{C}_3\text{S}$  se encuentran al rededor de 1000, 900 y  $800 \text{ cm}^{-1}$  (40).

La preparación de la muestra es semejante a la que se menciona en

el punto 2.3.3, para silicato tricálcico puro y con 1% de estearato de calcio.

#### 2.1.4 Determinación de CaO libre

Esta determinación se efectúa según la Norma ASTM C-114 (41), para silicato tricálcico puro.

#### 2.1.5 Temperaturas de hidratación

Preparación de la muestra: para preparar las pastas de silicato-- tricálcico, se prueba, en primer lugar, con diferentes relaciones---- agua/fase que van de 0.3 a 0.6 con agua destilada y con hidróxido de-- calcio, encontrándose que la más apropiada es la de 0.5; se utiliza hi-- dróxido de calcio para retardar un poco la hidratación y poder tomar-- las lecturas de temperatura (42).

El procedimiento es similar al efectuado con pastas de cemento,-- la muestra tiene una relación hidróxido de calcio/silicato de 0.5, la-- cual se coloca en una cámara adiabática conectada a un termopar, esto-- para un patrón sin aditivo y para 1% de estearato de calcio; las lectu-- ras se toman cada 5 seg hasta 1 min, cada min hasta 5 min, cada 5 min-- hasta 1 hora y cada 15 min hasta 25 horas. En el caso de  $C_3S$  con 1% de aditivo, las lecturas de temperatura se toman de la misma forma hasta-- completar 40 horas. En lo que se refiere al tiempo de mezclado, éste-- varía de 45 seg a 1 min a velocidades diferentes.



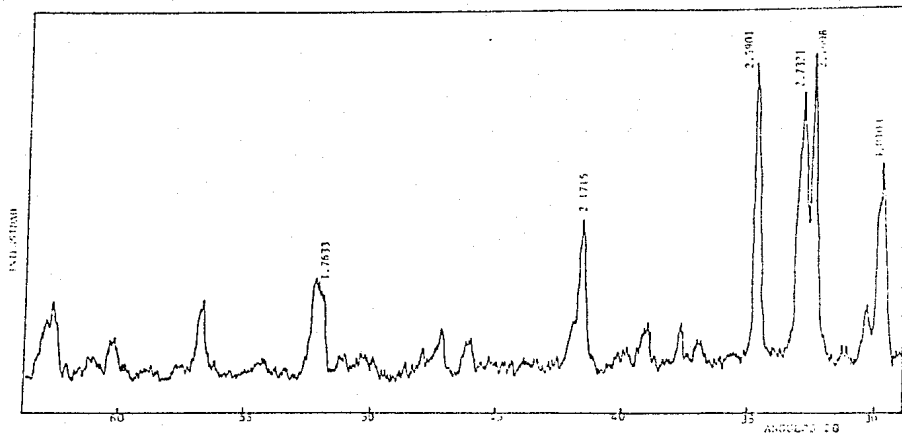


Fig. 4 DIFRACCION DE RX. SILICATO TRICALCICO PURO.

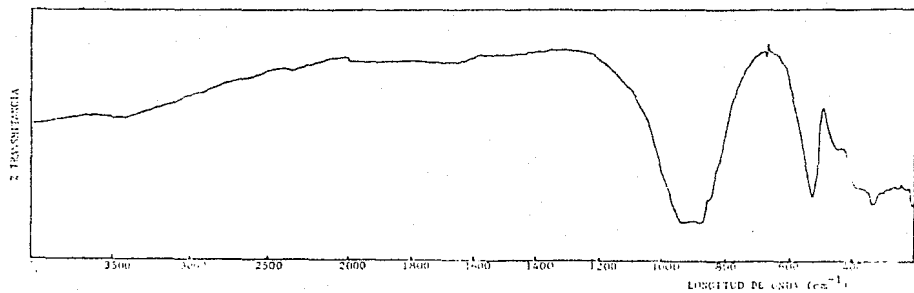


Fig. 5. ESPECTRO DE IR. SILICATO TRICALCICO PURO.

## 2.2 Clinker de Cemento Portland tipo I

Para llevar a cabo el estudio del clinker sin y con aditivo, se preparan pastas de clinker con una relación agua/clinker de 0.7 y muestras que contienen 1 y 6% de estearato de calcio; previa caracterización de ambos (fig. 6-8, tabla No. 4).

### 2.2.1 Difracción de Rayos X

Las muestras se preparan según la técnica mencionada en 2.3.2 y se analizan a los siguientes tiempos: 0', 6, 12, 24 y 72 hrs., 7, 28 y 90 días.

### 2.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

En lo que se refiere a infrarrojos de muestras de clinker, se analizan muestras de 0', 6, 12, 24 y 72 hrs., 7, 28 y 90 días, según la técnica mencionada en 2.3.3 (43).

### 2.2.3 Determinación de cal libre

Se realiza como en 2.3.4, tomando muestras de 0', 1, 6, 12, 24 y 72 hrs., 28 días, para 1% de aditivo y sin estearato de calcio.

### 2.2.4 Temperaturas de hidratación

Las mediciones de temperatura se efectúan en pastas con relación agua/clinker o  $\text{Ca(OH)}_2$ /clinker de 0.7; así como con 1 y 6% de estearato de calcio con hidróxido y con agua destilada respectivamente. La preparación de las muestras es semejante a la mencionada en 2.3.5.

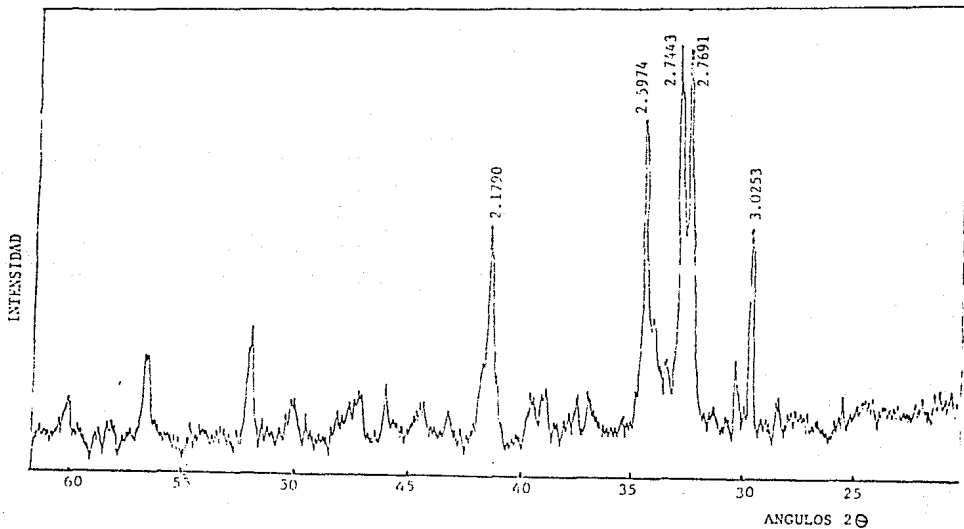


Fig. 6 DIFRACCION DE RX. CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO 1.

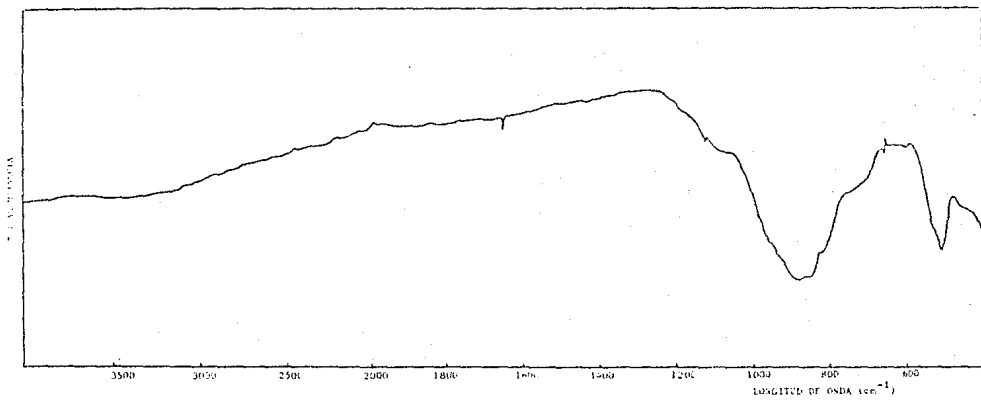


Fig. 7 ESPECTRO DE IR. CLINQUE DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN HIBRATAR.

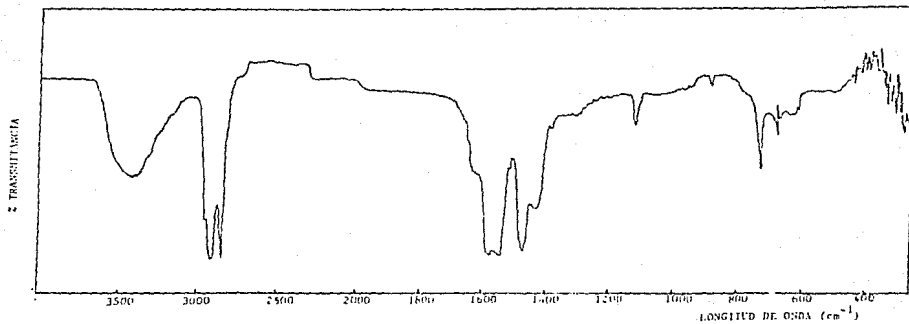


Fig. 8 ESPECTRO DE IR. ESTEARATO DE CALCIO PURO.

### 2.3 Cemento Portland tipo I

El presente trabajo inicia en la preparación de pastas de cemento, las cuales se toman como patrón y se comparan con pastas de cemento que contienen diferentes concentraciones de aditivo (1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio). El estudio del comportamiento de dichas pastas se analiza empleando diversas técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, determinación de cal libre, temperaturas de hidratación, las cuales se complementan con pruebas físicas como son resistencia mecánica y determinación de tiempo de fraguado.

Previo caracterización del cemento Portland tipo I, por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo (fig. 9, 10).

#### 2.3.1 Preparación de pastas de cemento

Como ya se mencionó, se preparan pastas con una relación agua/cemento de 0.4, utilizando una batidora planetaria para mezclar perfectamente la muestra, lo cual es muy importante para una buena hidratación del cemento. El tiempo de mezclado es de 2.15 minutos (30 seg de absorción, 30 seg en primera velocidad, 15 seg de espera y 1 min en segunda velocidad). Se toman muestras a diferentes tiempos 0', 10', 20', 30', 60', 2, 3, 4, 6, 12, 18, 24, 48 y 72 hrs., 7, 28 y 90 días. La hidratación se detiene dispersando la muestra en acetona, después de 1 hr. se decanta y se seca en la estufa a 100°C para, posteriormente, emplearla para su análisis con las técnicas ya mencionadas (41).

En forma similar se preparan pastas con una relación agua/cemento de 0.4 agregando 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio, se toman muestras a los mismos tiempos para cada concentración, parando la hidrata-

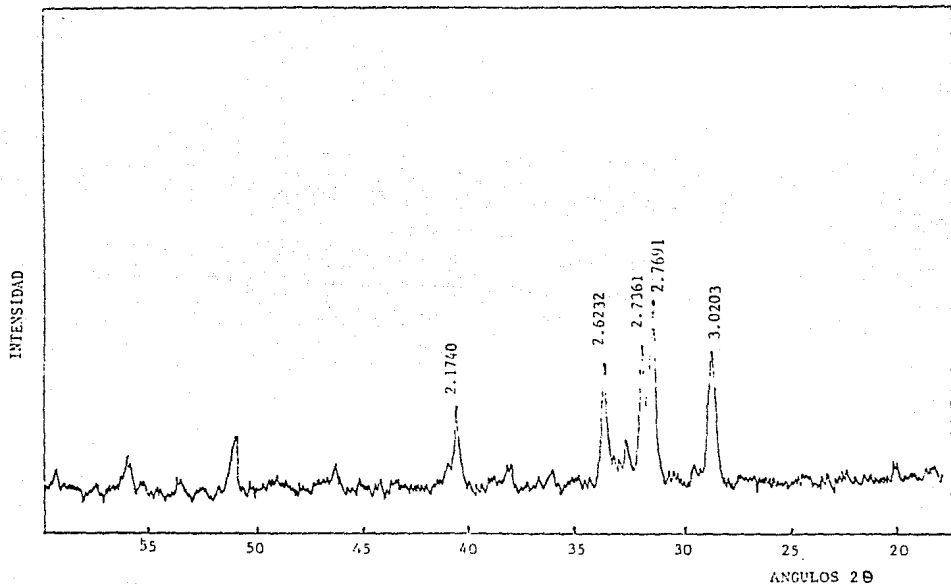


Fig. 9 DIFRACCION DE RX. CEMENTO PORTLAND TIPO I ANHIDRO.



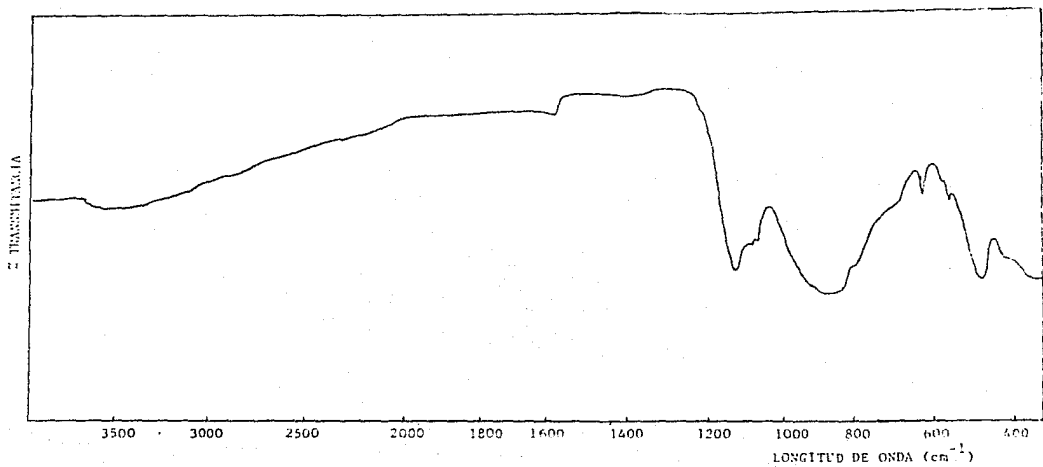


Fig. 10 ESPECTRO DE IR. CEMENTO PORTLAND TIPO 1.

ción como se mencionó anteriormente.

### 2.3.2 Difracción de Rayos X

La difracción es muy importante en la elucidación de estructuras de productos complejos, ya que proporciona un medio práctico para la identificación de compuestos cristalinos, pues el tipo de difracción de rayos x es único para cada sustancia cristalina (44).

Preparación de la muestra: la pasta de cemento se muele en un mortero de ágata para obtener mayor finura, se homogeniza para que los cristales se orienten en todas las direcciones posibles, cuando un haz de rayos x la atraviesa, las partículas se orientan cumpliendo la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamiento interplanar (45).

### 3.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo

Se utiliza con frecuencia para la identificación de compuestos orgánicos, porque sus espectros proporcionan máximos y mínimos empleados para fines de comparación, por su utilidad en la elucidación de estructuras moleculares. La espectroscopía IR puede utilizarse para análisis cuantitativo, considerando que los espectros de mezclas son aditivos y que la absorción es proporcional a la concentración (46).

Preparación de la muestra: las técnicas para preparar y examinar muestras en la región infrarroja son variadas; dicha muestra puede presentarse en forma de gas, solución, líquido o sólido suspendido en una matriz apropiada. En nuestro caso se trata de sólidos (pastas de cemento)

to), las cuales pueden ser examinadas por dos técnicas; la primera con siste en triturar aún más de 2-5 mg de muestra finamente triturada en presencia de 1 o 2 gotas de aceite pesado de hidrocarburo (nujol). En la segunda, 1 mg de muestra finamente triturada se mezcla con 0.5529 g de polvo de KBr desecado, la mezcla se efectúa en una cápsula y se com prime en un troquel especial a 10,000 a 15,000 lb/in<sup>2</sup> para dar una pa s tilla transparente, la cual se coloca en el haz del espectrofotómetro. La segunda técnica mencionada fue la empleada para este trabajo (47).

Se toman espectros de infrarrojo de la muestra patrón a 0 min, 24 hrs, 28 y 90 días y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio para los mismos tiempos.

#### 2.3.4 Determinación de cal libre

Esta determinación se realiza siguiendo la norma C-114 de la ASTM la cual se basa en la disolución de CaO libre en una solución caliente de etanol-glicerina y la subsecuente titulación de la cal con una solu ción alcohólica de acetato de amonio.

Se toman muestras de 0', 30', 60', 6, 12, 24, 48 y 72 hrs., 7, 28 y 90 días para ser analizadas según se mencionó.

#### 2.3.5 Temperaturas de hidratación

La hidratación de pastas de cemento puede seguirse mediante curvas de temperatura, es decir, viendo las variaciones de temperatura--- conforme pasa el tiempo; para esto, se preparan pastas con una rela--- ción agua/cemento de 0.4, se introducen en un recipiente que se coloca

en una cámara adiabática conectada a un termopar. Las lecturas se toman, primero, cada 5 min, después de 1 hora cada 15 min hasta completar 24 hrs (42).

Este procedimiento se realiza con una muestra patrón, es decir, agua y cemento en relación 0.4 y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio para la misma relación agua/cemento.

### 2.3.6 Resistencia mecánica

La resistencia mecánica del cemento es una de las propiedades físicas de mayor interés para la industria de la construcción, pues específicamente la resistencia a la compresión es la medida más común por la cual se juzga la calidad del concreto, aunque también existen otras formas de prueba de resistencia como son: tensión directa y flexión, de importancia diaria en la rama de pavimentos (48).

Para probar la resistencia a la compresión del cemento, se puede utilizar mortero de cemento-arena o concreto (49); por lo general no se emplean pastas de cemento puro, porque dan resultados variables, en nuestro caso se prepararon pastas porque ayudan a dar una idea de la variación de la resistencia.

Los factores de principal importancia en la resistencia del concreto son: condiciones de curado, edad, características del cemento, cantidad de agua de mezclado, cantidad de cemento, características de los agregados, tiempo de mezclado, entre otras.

El grado de hidratación del cemento requiere tiempo, temperatura favorable y presencia continua de humedad. El periodo durante el cual

el concreto queda sometido a estas condiciones se conoce como "periodo de curado"; en la construcción varía de 4 a 10 días; en el laboratorio, el periodo común es de 28 días. Como ya se mencionó, un buen curado es importante para la producción de concreto de calidad (50).

Preparación de la muestra: para efectuar las pruebas de resistencia se prepararon pastas de cemento con una relación agua/cemento de 0.4, haciendo cubitos de 2.5 cm x 2.5 cm, los cuales se mantuvieron en una cámara de curado con una humedad de 100% y una temperatura de 20°C, durante 1, 3, 7, 28 y 90 días, después de este tiempo se rompen en la Máquina Universal. Este procedimiento se repite con la muestra patrón y con muestras que contienen 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio.

### 2.3.7 Tiempo de fraguado

El fraguado puede definirse como "la rigidez de la pasta de cemento, espesamiento inicial de la pasta, es decir, el cambio del estado fluido al estado rígido" (51).

El tiempo de fraguado se mide utilizando la Aguja de Vicat (52), la cual tiene un diámetro de 1.13 mm. La aguja penetra en la pasta de cemento colocada en un molde especial; como el fraguado del cemento se ve afectado por la temperatura y la humedad del medio que lo rodea, la muestra se coloca en la cámara de curado, con 20°C de temperatura y 100% de humedad. La penetración se mide cada hora cuando va de 40 a 30 mm, cada 30 min cuando va de 30 a 20 mm y cada 15 min para menos de 20 mm.

Como ya se mencionó, el procedimiento se efectúa con un patrón con relación agua/cemento de 0.4 y para pastas de cemento con las diferentes concentraciones de estearato de calcio.

### III RESULTADOS Y ANALISIS

#### 3.1 Silicato tricálcico

##### 3.1.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es de gran utilidad para observar como se efectúan las reacciones de hidratación, ya que cada compuesto tiene un patrón de difracción característico.

En la tabla No. 2 se pueden observar las reflexiones hkl características del silicato tricálcico preparado en el laboratorio, comparadas con las reflexiones de la tarjeta de la ASTM (fig. 4).

En la tabla No. 3 se muestran las variaciones de las reflexiones hkl principales del silicato tricálcico sin aditivo y agregando una concentración de 1% de estearato de calcio en función del tiempo. Estas variaciones se pueden observar con más precisión en la fig. 11 para muestras sin aditivo a 10 y 20 hrs. y, en la fig. 12, para 1% de aditivo a 10 y 33 hrs.

Comparando las muestras que contienen 1% de estearato de calcio con las que no lo contienen, a un tiempo de 10 horas, podemos observar que las reflexiones hkl del hidróxido de calcio son mayores para la concentración de 1% de aditivo, lo cual puede darnos idea de que la hidratación se está efectuando más rápidamente en este caso.

Considerando muestras consecutivas con aditivo y sin aditivo, podemos darnos cuenta como se lleva a cabo la hidratación, por el aumento de intensidad de las reflexiones hkl características del hidróxido de calcio, el cual se forma al reaccionar el silicato tricálcico ( $C_3S$ )

con agua. Además observamos una disminución de las otras reflexiones-- características de este silicato.

Cabe mencionar que, la preparación en el laboratorio de silicato-- tricálcico puro, no fue tan fácil como pudiera parecer al observar la-- técnica de su obtención, esto es porque, en primer lugar, fue difícil-- conseguir un procedimiento adecuado, ya que la literatura al respecto-- no es muy extensa. Existen algunos métodos (53, 54) pero presentan el-- inconveniente de requerir temperaturas mayores de  $1500^{\circ}\text{C}$ , las cuales no se podían alcanzar con la mufla con la que se contaba en el laboratorio de Cerámica; por este motivo, dicha temperatura debía adaptarse a la-- que se podía utilizar.

Una vez que se encontró el que podía ser el método más adecuado-- (sección 2.1.1) surgió el inconveniente de que, se sabía a que tempera-- tura trabajar, pero no por cuánto tiempo, por esto, debía probarse un-- tiempo determinado y obtener difractogramas de rayos X para saber en-- que momento se tenía la fase ya formada. Por lo mencionado hasta este-- momento, se puede ver que la preparación del  $\text{C}_3\text{S}$  requirió de mucho tiem-- po y gran paciencia.

Después de encontrar las condiciones apropiadas surgió un nuevo-- problema, el silicato tricálcico no podía prepararse en gran cantidad,-- en primer lugar, porque no se contaba con muchos crisoles de platino o-- uno de gran capacidad y, en segundo lugar, aún teniendo más de un cri-- sol era difícil su manipulación, sobretodo al llegar a  $1200^{\circ}\text{C}$  cuando de-- bía sacarse de la mufla y homogeneizar con acetona; motivo por el cual-- no se preparó gran cantidad de este silicato, obteniéndose sólo los di-- fractogramas mostrados en las fig. 11 y 12.

Tabla No. 2 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Silicato tricálcico puro.

$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
29.65	3.0103	44
30.35	2.9424	19
32.40	2.7608	63*
32.75	2.7321	56
34.60	2.5901	61.5
36.80	2.4401	13
37.00	2.4274	13
37.65	2.3870	16
38.85	2.3160	16
39.15	2.2989	15
41.55	2.1715	34.5
45.90	1.9753	13
46.15	1.9652	13
47.15	1.9258	15
47.80	1.9011	11.5
51.80	1.7633	22

\* La reflexión hkl en 2.7608 corresponde al 100%



Tabla No. 3 Reflexiones hkl, ángulos  $2\Theta$  e intensidades relativas de silicato tricálcico sin aditivo (10 y 20 hrs) y con 1% de estearato de calcio (10 y 33 hrs).

C <sub>3</sub> S sin aditivo			C <sub>3</sub> S + 1% de estearato de calcio								
$2\Theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\Theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\Theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\Theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
17.95	4.9373	16	18.2	4.8701	24	17.15	5.1658	30	18.15	4.8834	32
28.6	3.1184	9	29.5	3.0253	29.5	27.75	3.2119	14	28.75	3.1025	14.5
29.3	3.0455	20.5	30.2	2.9567	15	28.4	3.1399	26	28.8	3.0972	14.5
29.5	3.0253	20	32.25	2.7733	36.5	28.55	3.1237	24.5	29.0	3.0763	24
30.0	2.9760	13.5	32.6	2.7443	35	28.7	3.1077	20.5	29.15	3.0608	24
32.0	2.7944	24	32.75	2.7321	31	29.1	3.0659	16.5	30.1	2.9663	15
32.5	2.7535	25	34.2	2.6195	29	31.25	2.8597	36.5	32.2	2.7775	32
32.65	2.7402	22	34.3	2.6047	39	31.6	2.8288	31.5	32.6	2.7443	28
34.25	2.6156	27	38.75	2.3217	12	33.05	2.7080	36	32.75	2.7321	24
41.25	2.1866	17	41.4	2.1790	18.5	33.4	2.6804	37.5	34.2	2.6195	37
45.75	1.9814	8	47.25	1.9220	17	40.3	2.2359	17	34.4	2.6047	35
47.0	1.9316	11							41.3	2.1841	18
47.5	1.9124	9									

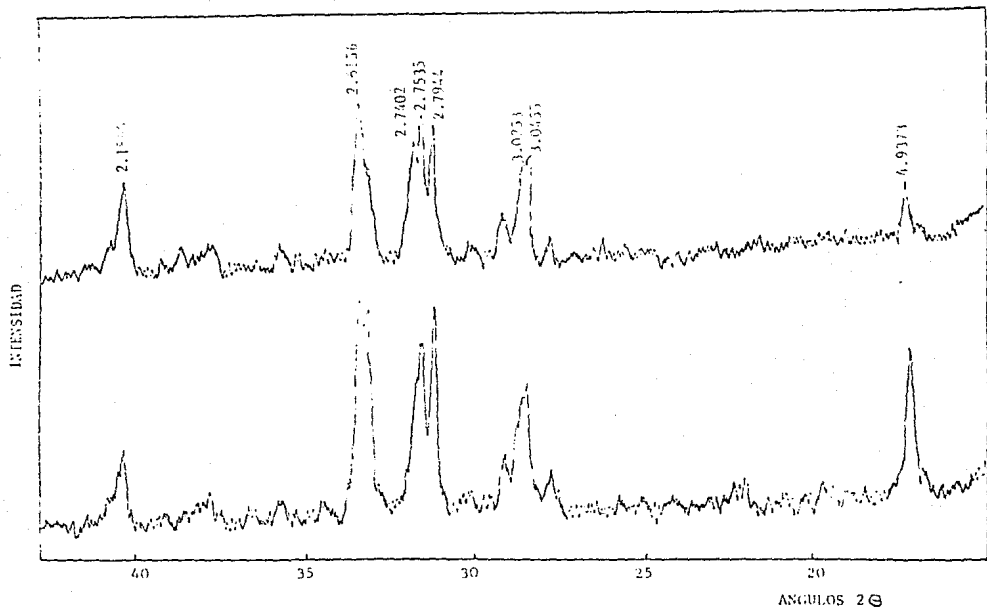


Fig. 11 DIFRACCION DE RX. PASTAS DE SILICATO TRICALCICO SIN ESTEARATO DE CALCIO A 10 Y 20 HRS.

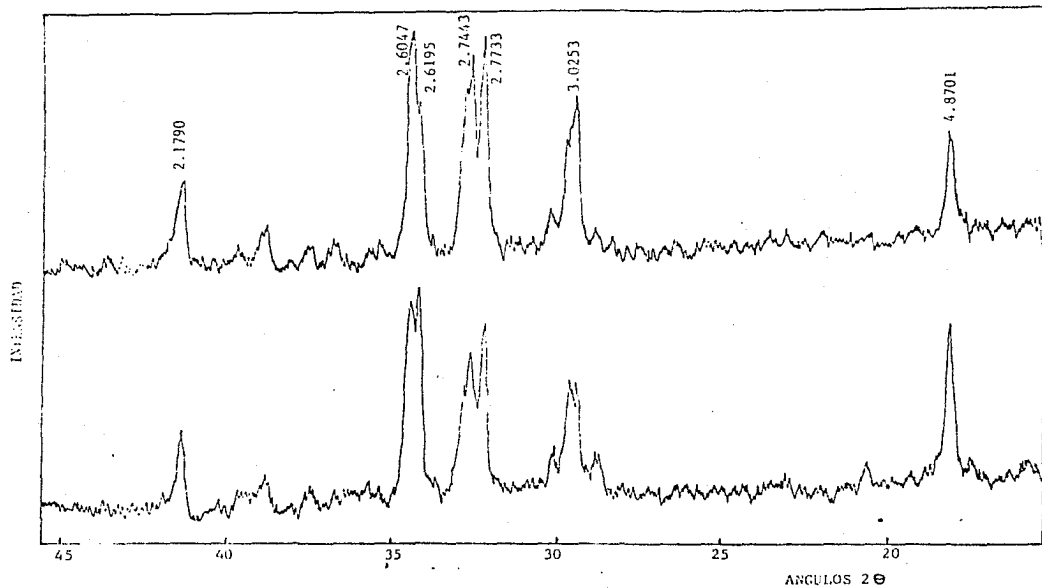


FIG. 12 DIFRACCION DE RX. PASTAS DE SILICATO TRICALCICO CON 1% DE ESTEARATO DE CALCIO A 10 Y 33 HRS.

### 3.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo

El espectro de infrarrojo del silicato tricálcico puro muestra una banda ancha entre 800 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones Si-O de la fase (fig. 5).

En los espectros de infrarrojo de silicato tricálcico hidratado en ausencia de estearato de calcio, observamos la aparición de las bandas correspondientes a vibraciones O-H de valencia en 3640  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones O-H de hidratos en 3420  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas que corresponden a vibraciones Si-O aproximadamente en 980, 875 y 520  $\text{cm}^{-1}$  y, en 1465  $\text{cm}^{-1}$ , la del gel de tobermorita. En la fig. 13 observamos como aumenta la hidratación al transcurrir el tiempo, por un incremento en la intensidad de las bandas.

### 3.1.3 Determinación de CaO libre

Esta determinación sólo fue posible efectuarla para silicato tricálcico puro porque la cantidad de muestra preparada no fue suficiente para todas las pruebas pues, como ya se mencionó, se presentaron muchas dificultades para su preparación.

Por este motivo, sólo sabemos que el silicato tricálcico preparado en el laboratorio contiene un 2.46% de cal libre, lo cual entra en los límites permisibles para las fases puras.

### 3.1.4 Temperaturas de hidratación

Como se mencionó en 2.1.5 se prepararon muestras de silicato tricálcico puro y con 1% de estearato de calcio. Observando las gráficas de temperatura de hidratación podemos reconocer varias etapas durante-

dicha hidratación. En primer lugar, vemos que el silicato tricálcico--- reacciona rápidamente al contacto con el agua, en una reacción exotérmica conocida como periodo de preinducción, seguida por un periodo de inducción de baja actividad (muy poca hidratación tal vez por la deposición de granos de silicato no hidratado), durante el cual se lleva a cabo un intercambio de especies iónicas entre solución y silicato tricálcico sólido anhidro, esto conduce a un incremento en la velocidad de la reacción durante el periodo de aceleración, por la ruptura de la capa formada debido a la presión de los productos de hidratación.

Finalmente, la velocidad de hidratación disminuye por la deposición de hidratos de baja densidad y mayor volumen que los productos anhidros, originando una difusión controlada de la hidratación (control de la difusión a través de los poros de dichos productos de hidratación).

Este comportamiento se observa tanto en el silicato tricálcico sin aditivo como en el silicato tricálcico con 1% de estearato de calcio--- (fig. 14), solo que en el caso de la muestra con aditivo vemos que los periodos de inducción y aceleración se llevan a cabo a diferentes tiempos. Mientras que el primero ocurre a 8 hrs. para la muestra pura, en la muestra con aditivo se presenta a 10 hrs. Por otro lado, el periodo de aceleración ocurre a 20 y 33 hrs. para muestras con y sin aditivo--- respectivamente.

Podemos observar un retraso en la velocidad de hidratación cuando agregamos cierta cantidad de aditivo, esto se debe posiblemente a que el estearato de calcio está envolviendo los granos de silicato tricálcico sin hidratar retardando la misma. Además se dice que el estearato---

funciona como aditivo impermeabilizante formando una capa protectora.

Mecanismo: se han realizado muchos estudios para explicar la hidratación del silicato tricálcico; entre los mecanismos propuestos a este respecto, se encuentra el citado por J. G. de Young et al. (55, 56), el cual habla de la formación de una capa protectora que recubre el hidrato impidiendo la posterior hidratación del silicato tricálcico, iniciándose así el periodo de inducción. El primer hidrato ( $C_3SH_n$ ) se convierte en un segundo hidrato con una relación  $CaO/SiO_2$  menor y morfología de película delgada, el cual, por ser más permeable a la difusión entre las especies iónicas y la superficie del silicato tricálcico, conduce a la formación de un tercer hidrato fibroso, durante el periodo de aceleración.

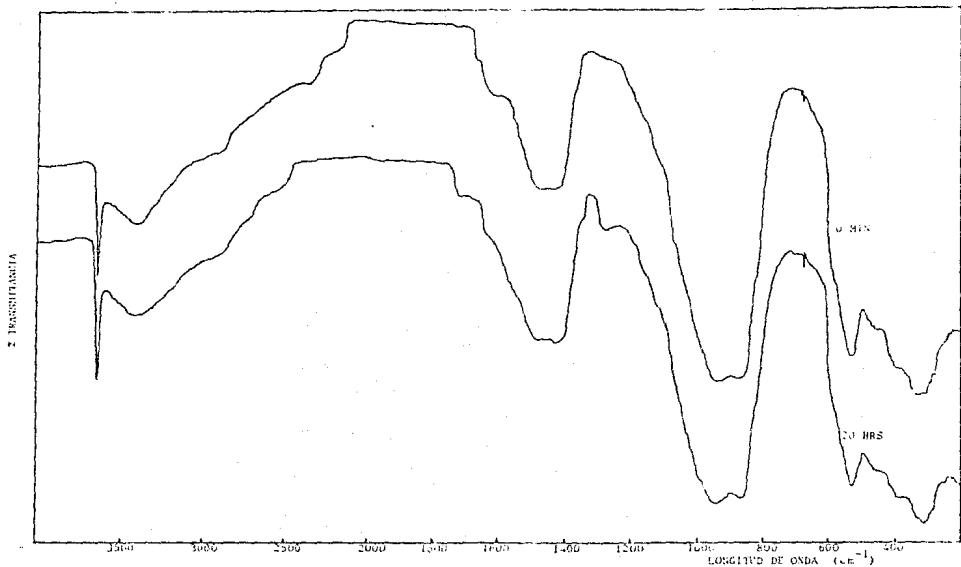


Fig. 13 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE SILICATO TRICALCICO SIN ESTEATO DE CALCIO A 0 MIN. Y 20 HRS.

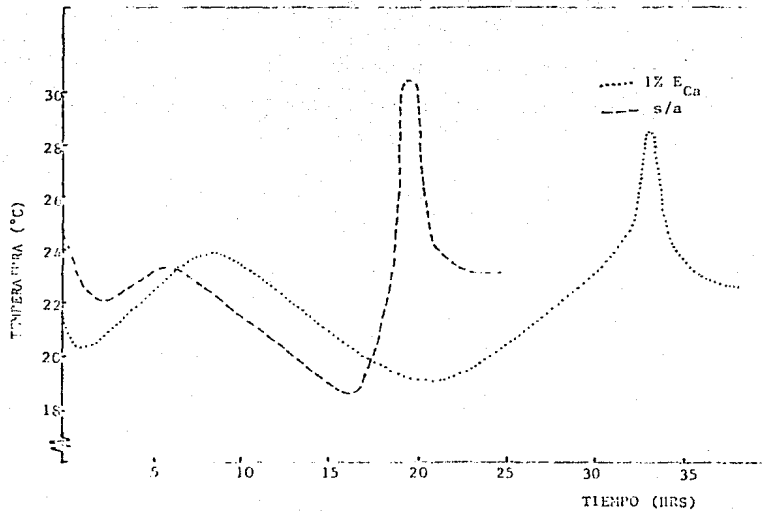


Fig. 14 TEMPERATURAS DE HIDRATACION. PASTAS DE SILICATO TRICALCICO TESTIGO Y CON 1% DE ESTEARATO DE CALCIO.



### 3.2 Clinker de Cemento Portland tipo I

#### 3.2.1 Difracción de Rayos X

Por lo comentado hasta este momento, resulta evidente que la difracción de rayos X es una técnica que proporciona datos de gran utilidad para la detección de compuestos que se forman en el transcurso de una reacción, en el caso de la hidratación del clinker se puede observar la liberación de hidróxido de calcio, así como el "consume" de las fases que constituyen el cemento, durante el proceso de hidratación.

En la fig. 15 encontramos los difractogramas de rayos X para muestras de clinker sin aditivo, en los cuales se observa el avance de la hidratación a medida que transcurre el tiempo; este hecho se detecta por el incremento en la intensidad de las reflexiones hkl alrededor de 4.8565 y 1.9143 principalmente (Tabla No.5).

En el caso del clinker se trabajó con concentraciones de 1 y 6% de aditivo (estearato de calcio), por ser estas las concentraciones extremas con las que se observan cambios más significativos, según se muestra en la sección 3.3.1 correspondiente al cemento.

Observando los difractogramas de las muestras de clinker que contienen 6% de estearato de calcio (fig.16), se nota claramente el avance de la hidratación de dichas muestras. En el transcurso de la hidratación encontramos un aumento en la intensidad de las reflexiones hkl características del hidróxido de calcio, liberado en las reacciones de hidratación, sobretodo, alrededor de 4.8568 que corresponde al 100% de dicho compuesto. Así como también observamos la disminución de las reflexiones que corresponden a silicatos y aluminatos de calcio, principalmente  $C_3A$ ,  $C_4AF$  y  $C_3S$  que son los primeros que reaccionan, y la de-

saparición de las reflexiones hkl a partir de 1.6273 en el caso de clinker sin aditivo. Este comportamiento se observa en muestras de 0' a 90 días (Tabla No. 6).

En lo que se refiere a muestras con una concentración de 1% de estearato de calcio, observamos un comportamiento similar al mostrado en el caso anterior. Esta información puede constatarse en la fig. 17 y en la tabla No. 7.

Finalmente, es importante hacer notar que, la reflexión hkl en 4.8568 es de mayor intensidad para la concentración de 1% de aditivo que para clinker con 6% del mismo a 90 días, este dato puede ser de interés para un análisis por difracción de rayos X cuantitativo, como en nuestro caso el análisis es cualitativo sólo nos ayuda para darnos una idea del comportamiento que se efectúa en las muestras.

### 3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Al comparar los espectros de infrarrojo del clinker sin aditivo, podemos observar que la hidratación va avanzando a medida que transcurre el tiempo, pues las bandas que corresponden a las vibraciones O-H (aproximadamente en  $3660$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) aumentan su tamaño al igual que las pertenecientes a los productos de hidratación de silicatos (principalmente gel de tobermorita) entre  $800$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  y en  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  (fig. 18).

En los espectros de clinker con 1 y 6% de estearato de calcio, se observa un comportamiento semejante, a medida que transcurre el tiempo (0 min, 24 hrs y 28 días) se presenta una aceleración de la hidratación pues las bandas que corresponden a los OH aumentan al igual que

las pertenecientes al gel de tobermorita (hidrato de silicato).

Esta información puede observarse en las figuras 19 y 20, para 6- y 1% de aditivo, respectivamente.

### 3.2.3 Determinación de cal libre

Por este método podemos observar el incremento en la cantidad de cal liberada a medida que transcurre el tiempo de 0 min a 28 d pues, como ya se mencionó, durante el proceso de hidratación, en las reacciones de hidratación de silicatos y aluminato tricálcico, se libera gran cantidad de hidróxido de calcio, por lo que éste resulta un buen método para saber como se va llevando a cabo la hidratación.

En lo que respecta a las muestras que contienen 1% de estearato de calcio se observa el mismo comportamiento, un incremento en el porcentaje de cal liberada a medida que se efectúa la hidratación de 0 min a 28 días (Tabla No. 8).

Para muestras con 6% de aditivo ya no fue posible efectuar esta determinación, pero por difracción de rayos X se observa un comportamiento semejante al de 1% y sin aditivo.

### 3.2.4 Temperaturas de hidratación

Cabe mencionar que, al seguir las reacciones de hidratación del clinker por esta técnica, se presenta un comportamiento similar al del cemento sólo en un principio pues, posteriormente la hidratación se ve disminuida o retardada en gran medida (comparando con el cemento). Dicho comportamiento puede explicarse como sigue: en vista de que el clinker no contiene sulfato de calcio<sup>\*</sup>, el cual retarda las reacciones

de hidratación de los aluminatos, éstos reaccionan violentamente al-- contacto con el agua, lo cual puede observarse por una reacción fuertemente exotérmica (por lo que se registran altas temperaturas). Como se mencionó, al no estar presente el yeso se forma rápidamente ferrito coloidal de gran volumen que hace que la hidratación se retarde, es de-- cir que el periodo de aceleración se presente tardíamente.

Comparando clinker sin aditivo y clinker con 1 y 6% de estearato de calcio, el comportamiento es similar sólo que con aditivo la hidratación se retarda, a diferencia de lo que sucede con el cemento; estadisminución es mayor cuando se agrega 1% de aditivo con  $\text{Ca(OH)}_2$  (fig.- 21).

\* Como la reacción de aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) con agua es violenta se agrega yeso al clinker del cemento, pues al reaccionar forman un sulfoaluminato insoluble de calcio, cuya presencia regula el tiempo de fraguado de la pasta de cemento (16).

Tabla No. 4 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Clinker de Cemento Portland tipo I sin hidratar.

$2\theta$	$d(\text{\AA})$	I/I <sub>o</sub>
18.00	4.9237	17
28.30	3.1508	31
29.50	3.0253	64
30.25	2.9519	38
32.30	2.7691	97.5
32.60	2.7443	99
34.50	2.5974	86
36.90	2.4338	33
37.50	2.3962	32
39.00	2.3074	33
39.70	2.2683	32.5
41.40	2.1790	65
43.20	2.0923	28
44.25	2.0451	30
44.50	2.0342	29.5
45.90	1.9753	34
47.10	1.9277	32.5
49.50	1.8397	27
50.00	1.8225	30.5
51.90	1.7602	45
56.50	1.6273	43
56.60	1.6246	39
60.10	1.5381	31
62.50	1.4847	38

Tabla No. 5 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de clinker de Cemento Portland tipo I en ausencia de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 d.

0 min			24 hrs			28 días			90 días.		
$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
29.5	3.0253	30	18.15	4.8834	69.5	18.20	4.8701	98	18.2	4.8701	99.5
30.1	2.9663	18.5	29.00	3.0763	19	28.50	3.0867	27	28.3	3.1508	22
32.2	2.7650	47	29.50	3.0253	26	32.40	2.7608	25	32.4	2.7608	22
33.5	2.7443	46.5	32.20	2.7775	33	34.30	2.6121	67	34.3	2.6121	87
34.0	2.6344	22	32.70	2.7375	38	40.00	2.2068	17	47.4	1.9162	13
34.4	2.6041	40	34.20	2.6195	40	47.45	1.9153	32			
41.5	2.1740	25	41.40	2.1790	21	51.05	1.7875	22			
46.9	1.9415	14	47.25	1.9220	26.5						

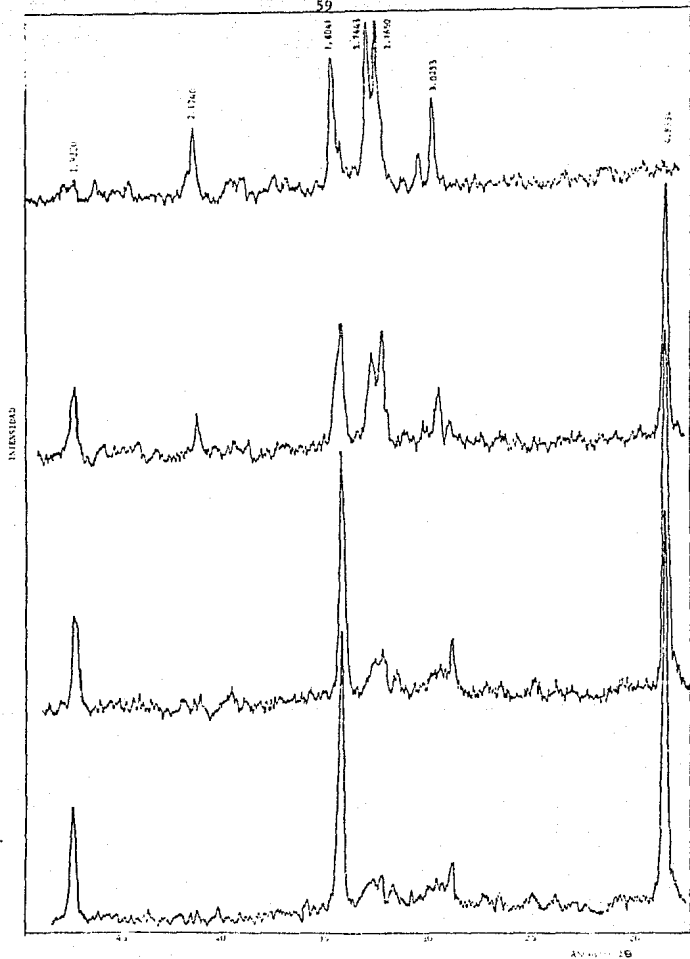


Fig. 15. Diagrama de RMN de  $^1\text{H}$  de un compuesto orgánico. El eje X muestra el desplazamiento químico en ppm.

Tabla No. 6 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de clinker de Cemento Portland tipo I con 6% de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
18.25	4.8568	45	18.25	4.8568	71	17.8	4.9786	84.5	17.9	4.9510	99.5
29.0	3.0763	23	29.55	3.0202	32.5	28.55	3.1237	20.5	28.55	3.1237	24
29.65	3.0102	23	32.35	2.7649	37	29.0	3.0763	20.0	29.5	3.0253	18
29.75	3.0004	23	32.75	2.7321	38.5	29.2	3.0557	20.0	32.05	2.7901	15
32.35	2.7649	41	34.35	2.6084	39	31.8	2.8115	18.5	34.0	2.6344	65
32.75	2.7321	33	34.55	2.5937	36	32.15	2.7817	20.0	47.0	1.9316	31.5
34.3	2.6121	54	41.4	2.1790	26	32.5	2.7535	19.0	50.15	1.8174	21
41.45	2.1765	22	47.25	1.9220	24	34.0	2.6344	65.5	50.25	1.8107	21
47.25	1.9220	26.5	47.55	1.9105	20	47.0	1.9316	30.0			
51.05	1.7875	26.5	50.95	1.7907	20	50.75	1.7973	21.5			



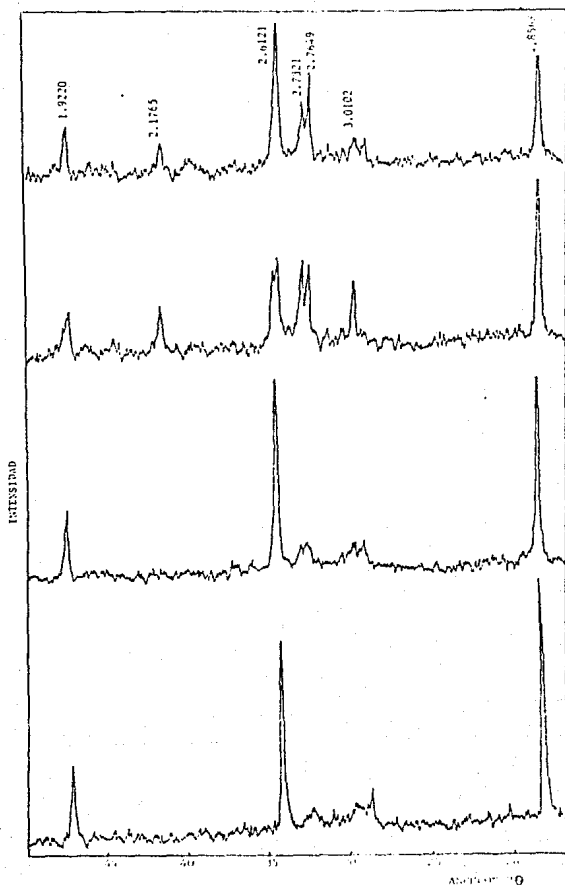


Fig. 10. Resolution of 1% solution of carboxylic acid in water at 25°C. The resolution is a function of the concentration of the acid.

Tabla No. 7 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de clinker de Cemento Portland tipo I con 1% de estearato de calcio a 0', 24 hrs y 28 días.

0 min			24 hrs			28 días		
$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>
18.25	4.8568	37.5	18.4	4.8176	80	18.5	4.7918	100
28.85	3.0919	18	28.95	3.0867	22	29.1	3.0763	27
29.5	3.0258	28	29.15	3.0659	27	29.75	3.0004	25
30.15	2.9615	20	32.4	2.7608	31.5	32.4	2.7608	25
32.45	2.7567	33	32.75	2.7321	30.5	32.65	2.7361	26
32.75	2.7321	40.5	34.3	2.6121	58	32.8	2.7280	24.5
34.35	2.6084	37.5	41.5	2.1740	18.5	33.3	2.6882	22
41.4	2.1790	21	47.3	1.9182	30.5	34.5	2.5971	69
41.5	2.1740	21	51.0	1.7891	20	41.5	2.1740	18
44.25	2.0451	16				47.5	1.9143	37
44.75	2.0234	15				51.2	1.7826	25
46.0	1.9713	15						
47.25	1.9220	21						
47.4	1.9162	16						
49.05	1.8556	16						
51.0	1.7891	16						

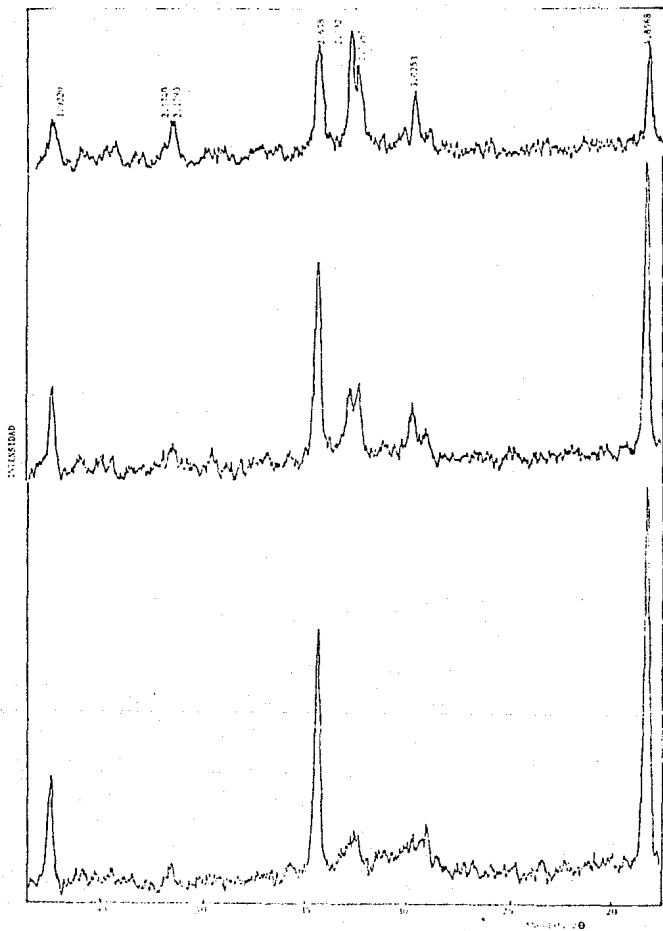


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the poly(2-vinylpyridine) copolymer prepared from 2-vinylpyridine and 2-vinylpyridine-*co*-2-vinylpyridine.

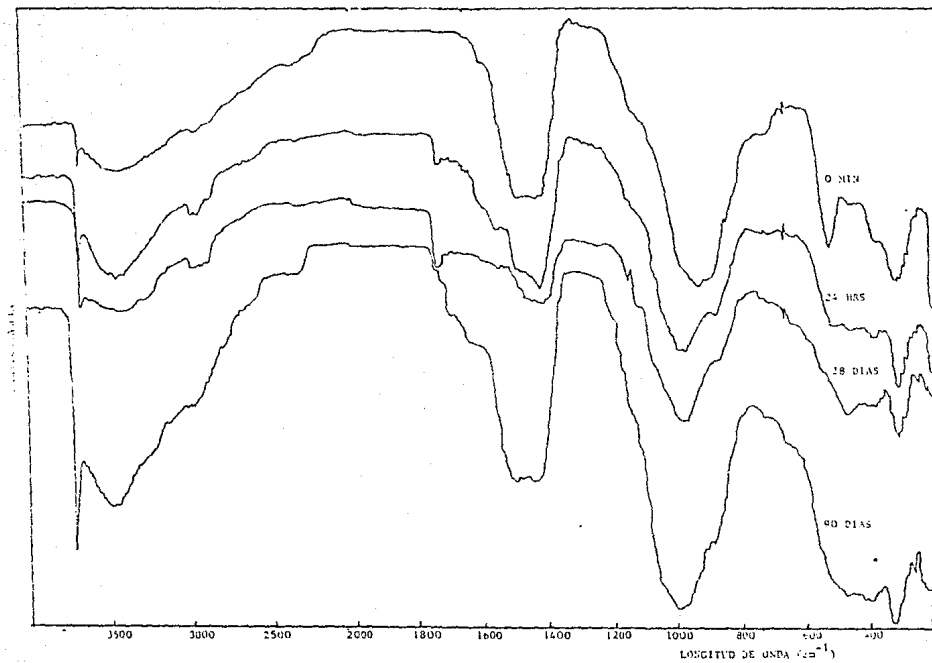


FIG. 18 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN ADITIVO A 0 HRS., 24 HRS., 28 Y 60 DIAS.

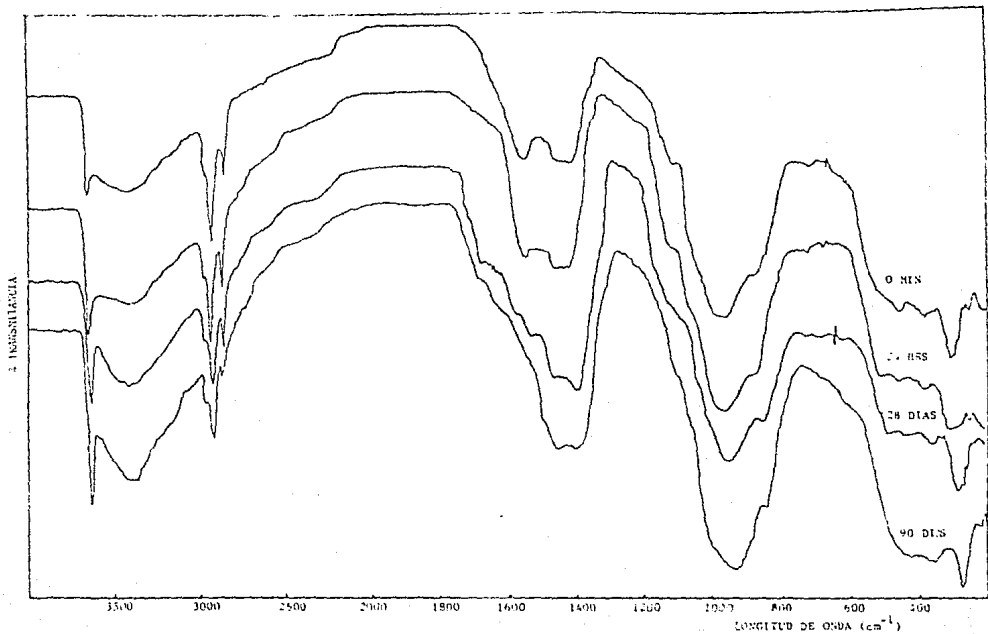


Fig. 19 ESPECTROS DE IR. CLINER DE CEMENTO FORTLAND TIPO I CON 6% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0', 24 HRS. 28 Y 90 DIAS

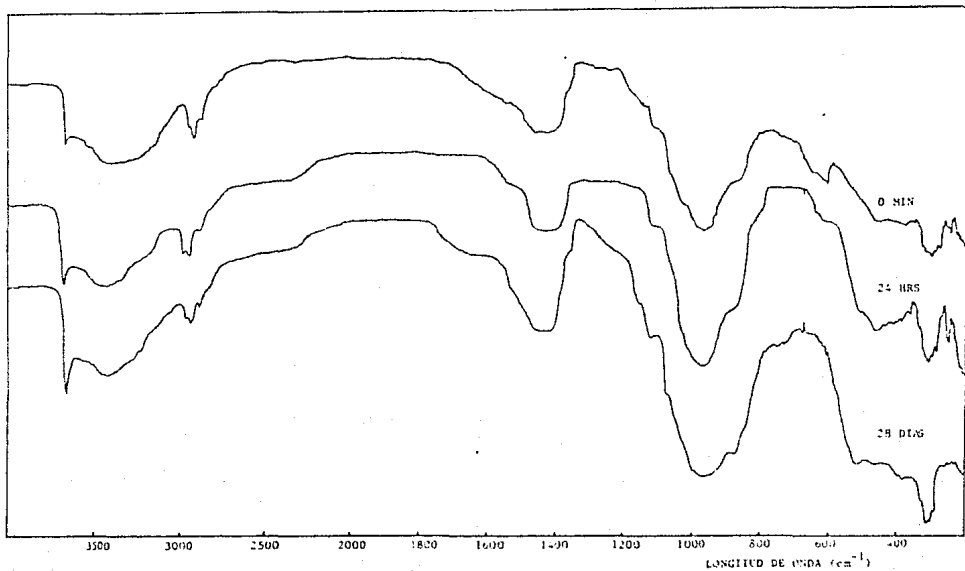


Fig. 20 ESPECTROS DE IR. CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO I CON 1% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0', 24 HRS. 28 DIAS

Tabla No. 8 Porcentaje de hidróxido de calcio liberado en la hidratación de Clinker de Cemento Portland tipo I (a/c=0.7) sin aditivo y con 1% de estearato de calcio ( $E_{Ca}$ ).

Tiempo	% de $Ca(OH)_2$ liberado						
	0 min	60 min	6 hrs	12 hrs	24 hrs	72 hrs	28 días
Sin aditivo	7.50	9.46	5.60	9.30	10.65	15.37	17.54
1% de $E_{Ca}$	8.45	—	9.04	—	12.35	13.14	15.87

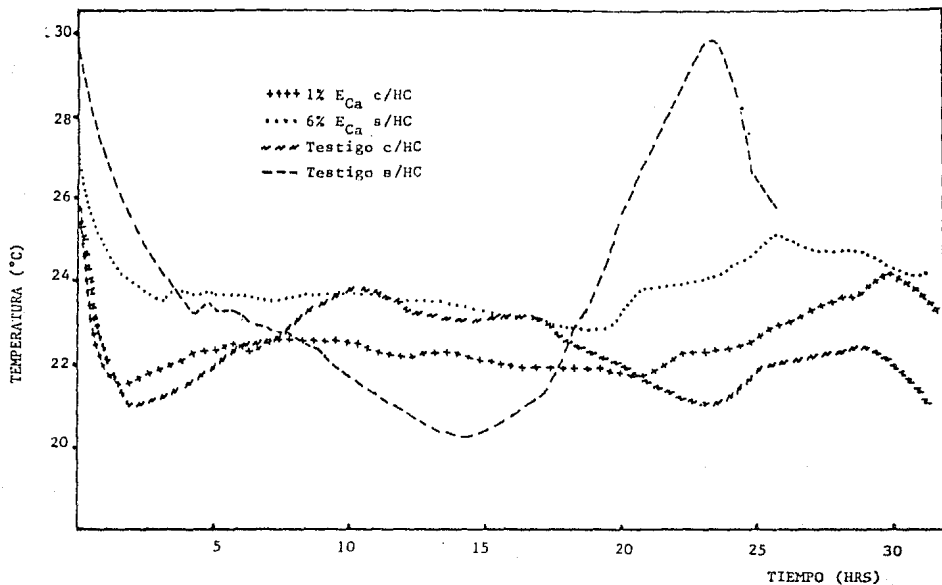


Fig. 21 TEMPERATURAS DE HIDRATACION. PASTAS DE CLINKER DE CEMENTO PORTLAND TIPO I TESTIGO CON Y SIN HIDROXIDO, DE CALCIO Y CON 1 Y 6% DE ESTEARATO DE CALCIO



### 3.3 Cemento Portland tipo I

#### 3.3.1. Difracción de Rayos X

Por difracción de rayos X encontramos que las reflexiones hkl características de aluminatos y silicatos, presentes en el cemento, son las siguientes: en 4.9237 la correspondiente a la cal libre, que para el patrón sin aditivo casi no se observa, en 3.0153, 2.9519, 2.7649, -- 2.7321, 2.5974, 2.1740, 1.9297, 1.7633, 1.6233, 1.5358 existe la superposición de silicatos (tricálcico y dicálcico), por ser un cemento Portland tipo I, su porcentaje de silicato tricálcico es mayor que el de las otras fases, por este motivo la reflexión en 2.7608 corresponde al 100%.

Por otro lado, en 2.6921 encontramos la reflexión hkl característica del aluminato tricálcico y en 2.0342 y 1.9394 las correspondientes al ferrialuminato tetracálcico. (ver fig.9, tabla No.9)

Observando el patrón, encontramos que, a medida que avanza la hidratación las reflexiones en 4.9237 y 2.6269 incrementan su intensidad, debido a que, durante las reacciones de hidratación de aluminatos y silicatos se está liberando  $\text{Ca(OH)}_2$ , cuya presencia es fácilmente detectable, como hemos visto, por difracción de rayos X (DRX). En la tabla No. 10 se mencionan las reflexiones hkl características del hidróxido de calcio.

Sin embargo, observamos que las reflexiones de silicatos y aluminatos de calcio disminuyen su intensidad, lo cual significa que se están llevando a cabo las reacciones de hidratación, es decir, que se están consumiendo, siendo los aluminatos los primeros que reaccionan, en segundo lugar el silicato tricálcico y finalmente el  $\beta$ -silicato dicálcico.

cico (el cual es el que reacciona más tardíamente, para dar la resistencia a largo plazo). En la tabla No. 11 observamos las intensidades de las reflexiones mencionadas (v. fig. 22).

Comparando los difractogramas de las muestras de cemento con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio (fig. 23-26), observamos una aceleración de la hidratación a medida que aumenta la concentración de aditivo, para tiempos iguales. Esto lo vemos por un incremento en la intensidad de las reflexiones hkl del hidróxido de calcio y disminución de las de aluminatos y silicatos, la cual aumenta para tiempos iguales y concentraciones diferentes (1, 2, 4 y 6% respectivamente).

Cabe mencionar que, los tiempos a los que se toman las muestras para este análisis son: 0', 30', 60', 6, 12, 24, 48 y 72 hrs, 28 y 90 días.

Teniendo en cuenta lo anterior, podemos hacer una comparación entre patrón sin aditivo y cemento con cada concentración de aditivo, resultando que, cada vez que agregamos mayor cantidad de aditivo, la hidratación se incrementa con respecto al patrón.

En las reflexiones hkl que corresponden a silicatos en general, vemos que unas disminuyen, mientras que otras parecen no hacerlo o lo hacen en menor grado; esto se debe a que el que reacciona en primer lugar es el silicato tricálcico ( $C_3S$ ) para dar la resistencia temprana (a corto plazo) y, posteriormente, lo hace el silicato dicálcico ( $C_2S$ ) el cual da la resistencia a largo plazo.

Es importante mencionar que, como se puede observar en las tablas 12-15, conforme aumenta el tiempo desaparecen algunas reflexiones, esto se debe a que son características de silicatos y éstos se van consu

miendo durante el proceso de hidratación.

### 3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Cuando observamos el patrón sin aditivo encontramos las bandas características, debidas a las vibraciones de silicatos y aluminatos presentes en el cemento.

Dichas bandas las encontramos en  $3640\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones O-H de valencia, en  $3420\text{ cm}^{-1}$  vibraciones O-H de los productos de hidratación, en  $1465.96$ ,  $1140$  y  $975\text{ cm}^{-1}$  encontramos la gel de tobermorita, en  $1126\text{ cm}^{-1}$  etringita (hidrato de aluminato), en  $984$  y  $875\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas de vibraciones Si-O de los silicatos. En  $721$  y  $616\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas de aluminatos y sulfato.

Finalmente, alrededor de  $519\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una superposición de bandas de las cuatro fases que componen el cemento (fig. 27).

En los espectros IR que tenemos y que van de  $4000$  a  $580\text{ cm}^{-1}$ , es difícil observar las bandas de los aluminatos, ya que éstas aparecen a longitudes de onda menores.

En lo que se refiere a los espectros IR de las muestras con aditivo, podemos observar la aparición de dos bandas alrededor de  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones C-H del aditivo, específicamente en  $2850\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$  (metilos)) y en  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$  (metilenos)); así como la banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a vibraciones C=O del carbonilo, aunque ésta en realidad no se observa muy clara debido a que a esta longitud de onda aparecen otras bandas características de hidratos. (v. fig. 28-31).

Analizando, en primer lugar, los espectros de infrarrojo del ce-

mento con 1% de estearato de calcio vemos un incremento en las bandas de vibraciones O-H, para muestras de los siguientes tiempos: 0 min, 24 hrs, 28 y 90 d, así como en las correspondientes a silicatos y aluminatos hidratados (gel de tobermorita y etringita respectivamente); encontramos una disminución de la banda de sulfatos y de la característica de las cuatro fases. En lo que respecta a las bandas del aditivo, vemos que éstas disminuyen conforme transcurre el tiempo, lo cual significa que, de alguna forma, el aditivo se está consumiendo; no podríamos decir que está ocurriendo una reacción química porque no vemos la formación de un nuevo compuesto, por lo que se propone un fenómeno a nivel de superficie.

Algo similar se encuentra cuando se analizan por separado cada una de las concentraciones; comparando las concentraciones entre sí, vemos un incremento de la hidratación a medida que aumenta la concentración de aditivo, siendo mayor con 6% de estearato de calcio; este mismo fenómeno se tiene cuando se comparan patrón sin aditivo y muestras con aditivo, lo cual comprueba lo que se encontró por DRX.

### 3.3.3 Determinación de cal libre

En la tabla No. 16 encontramos los porcentajes de  $\text{Ca(OH)}_2$  liberado durante las reacciones de hidratación del cemento, aquí se comparan patrón sin aditivo y cemento con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio. En primer lugar se observa un incremento en el hidróxido de calcio liberado de 0 min a 90 días para todos los casos, así como también un ligero aumento para tiempos iguales a diferentes concentraciones, siendo mayor con una concentración de aditivo de 6%.

La variación observada en el porcentaje de hidróxido de calcio--- liberado, puede deberse a la carbonatación de la muestra, ya que el---  $\text{Ca(OH)}_2$ , en presencia de bióxido de carbono, pasa rápidamente a carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) el cual no puede detectarse mediante esta técnica.

### 3.3.4 Temperaturas de hidratación

Tanto en las curvas de temperatura para cemento sin aditivo, como para cemento con las diferentes concentraciones de aditivo, encontramos un comportamiento similar, ya que la velocidad de hidratación no es constante, en primer lugar, los aluminatos reaccionan rápidamente con el agua (reacción exotérmica) con liberación de  $\text{Ca(OH)}_2$ , en el periodo de preinducción, seguido por un periodo de inducción de relativa inactividad (muy poca hidratación) tal vez por la deposición de granos de cemento no hidratado, posteriormente, la hidratación se acelera por la ruptura de la capa formada debido a la presión de los productos de hidratación (periodo de aceleración). Finalmente, durante la etapa de reacción, los productos de hidratación de mayor volumen que los productos anhidros se depositan, causando una disminución de la velocidad de hidratación (periodo de difusión controlada de la hidratación).

Comparando las temperaturas del patrón y del cemento con aditivo, vemos una aceleración con 4 y 6% de estearato de calcio, mientras que, con 1 y 2% observamos un retraso (mayor para 1% de aditivo). Estos datos pueden confirmarse en la tabla No. 17 y en la fig. 32.

Tabla No. 9 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo 1 sin hidratar.

$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
29.55	3.0203	64.4
32.30	2.7691	82.0
32.70	2.7361	65.9
33.40	2.6804	58.6
34.15	2.6232	43.9
41.50	2.1740	23.4
51.80	1.7633	33.7
56.50	1.6273	26.3

Tabla No. 10 Reflexiones hkl e intensidades relativas-- de Hidróxido de calcio.

$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
4.898	74
2.628	100
1.927	42

Tabla No. 11 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo I en ausencia de aditivo a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>
17.6	5.0347	23	17.7	5.0065	54	18.2	4.8701	60	18.15	4.8834	80
29.0	3.0763	29	29.1	3.0659	29	28.75	3.1025	20	28.8	3.0972	20
29.7	3.0053	16.5	29.7	3.0052	18	29.1	3.0659	22	29.5	3.0253	28
31.9	2.8029	43.5	31.9	2.8029	37	29.85	2.9906	18	29.7	3.0053	18
32.2	2.7775	37	32.2	2.7775	30	32.25	2.7733	22	30.5	2.9283	17
32.8	2.7280	22.5	32.85	2.7240	21	32.7	2.7361	20	32.2	2.7775	21.5
34.0	2.6344	37	33.7	2.6572	32	32.75	2.7321	20	32.35	2.7649	22
38.5	2.3362	15	34.0	2.6344	25	34.25	2.6158	40	32.75	2.7321	21.5
40.9	2.2045	21	38.45	2.3392	13	34.5	2.5974	30	34.15	2.6232	38.5
46.7	1.9433	16	39.0	2.3074	13	47.35	1.9182	21.5	47.2	1.9239	21.5
47.5	1.9124	14	40.95	2.2019	19	50.9	1.7924	18	47.3	1.9201	21.5
51.4	1.7761	17	46.7	1.9433	20				50.9	1.7924	20
			50.4	1.8090	16						

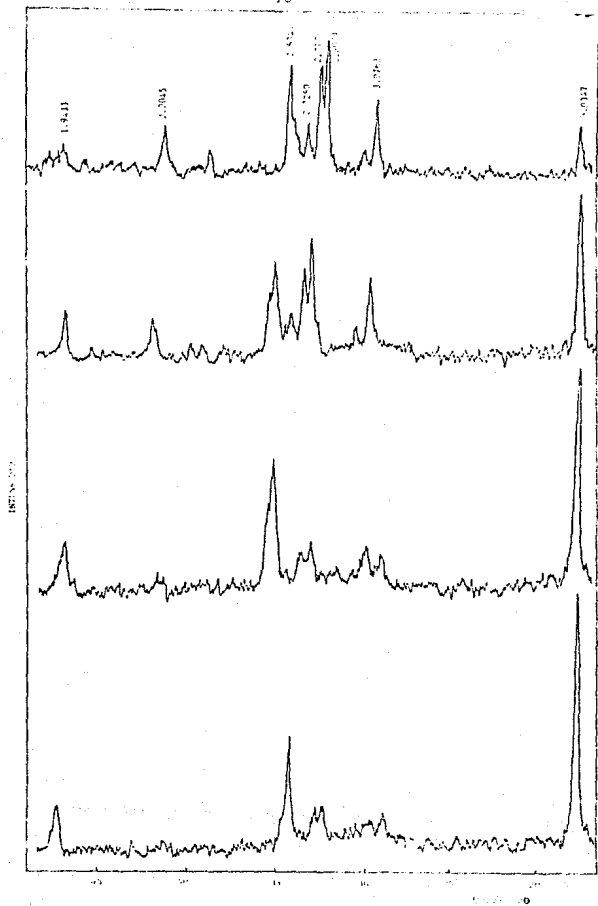


FIG. 77. DIFFRACTION OF POLYACETYLENE. (A) POLYACETYLENE PREPARED BY THE METHOD OF H. H. GILBERT AND R. W. L. MANN, J. POLYM. SCI. 10, 105 (1953).



Tabla No. 12 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo I con 1% de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
18.10	4.8968	20	18.15	4.8834	54	18.25	4.8568	58	18.20	4.8701	62.5
29.55	3.0203	39	29.50	3.0253	26.5	28.80	3.0972	22	28.80	3.0972	21
30.20	2.9567	19	30.25	2.9519	17	29.60	3.0153	21	29.50	3.0253	19.5
32.35	2.7649	36	32.35	2.7649	25	32.45	2.7567	29	29.60	3.0153	20
32.70	2.7361	34	32.70	2.7361	29.5	32.75	2.7321	21	30.25	2.9519	18
33.40	2.6804	23	33.35	2.6842	21	32.85	2.7240	20	32.40	2.7608	16
34.10	2.6269	21	34.20	2.6195	34	34.25	2.6158	46	32.75	2.7321	14.5
34.45	2.6010	43	34.45	2.6010	32	47.35	1.9182	24	34.30	2.6121	45.5
36.75	2.4434	15	36.85	2.4370	15	50.95	1.7907	19	47.30	1.9201	24.5
38.85	2.3160	17	41.40	2.1790	18	54.55	1.6808	14	51.00	1.7391	17
39.45	2.2821	15	47.20	1.9239	19				54.55	1.6808	15
41.40	2.1790	28	50.95	1.7907	14.5						
47.05	1.9297	15	51.90	1.7602	18						
51.80	1.7633	21									

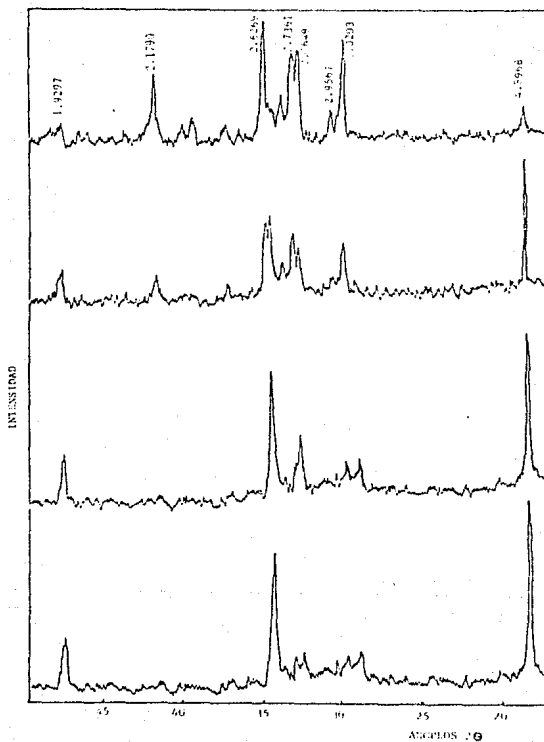


FIG. 21. DIFRACCIÓN DE RX. CEMENTO FORJADO CON 1.00% 17' DE PASTA DE CALCIO A 0', 24 HRS, 74 Y 90 DIAS.

Tabla No. 13 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo I con 2% de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	d(Å)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(Å)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(Å)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(Å)	I/I <sub>o</sub>
18.2	4.8701	19	18.2	4.8701	47	18.25	4.8568	52	18.25	4.8568	63
29.5	3.0253	33	29.55	3.0203	25	27.8	3.2063	17	28.75	3.1025	25
30.2	2.9567	17	30.1	2.9663	17	28.8	3.0972	20	29.55	3.0203	22
32.3	2.7691	36.5	32.35	2.7649	27	29.55	3.0203	21	32.25	2.7733	20
32.8	2.7280	38	32.65	2.7402	20	30.6	2.9190	17	34.2	2.6195	47.5
33.35	2.6843	20	33.4	2.6804	15	32.25	2.7733	20	47.3	1.9201	22
34.15	2.6232	21	34.3	2.6121	40	32.45	2.7567	19.5	50.9	1.7929	20.5
41.4	2.1790	26	41.4	2.1790	18	32.65	2.7402	20.5			
51.8	1.7633	23	47.3	1.9201	19	34.25	2.6158	42			
						41.4	2.1790	14			
						47.25	1.9220	21			

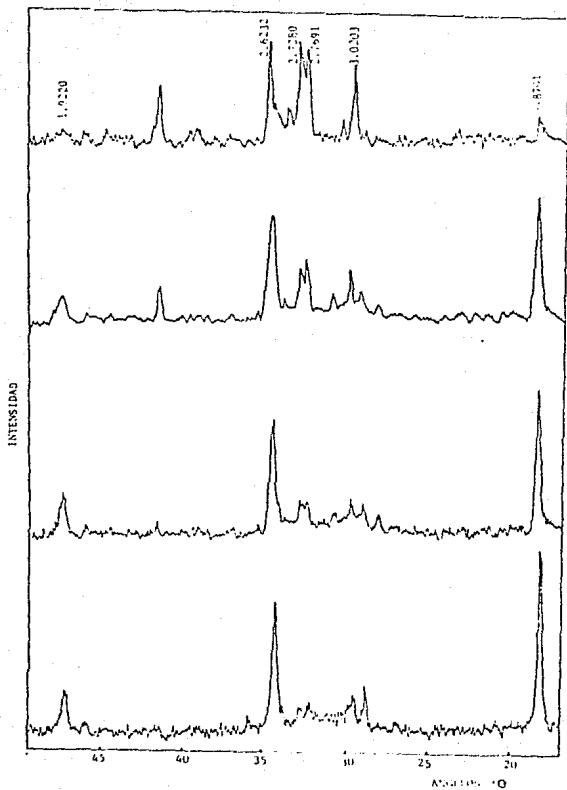


Fig. 25. DIFRACCION DE BN, OBTENIDO POR DIFERENTES MEDIOS Y CON 27 16 05...  
 TRAZADO DE CALOR A 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 DEG.

Tabla No. 14 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo I con 4% de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I/I <sub>o</sub>
18.15	4.8834	26	18.05	4.9102	25	18.25	4.8568	55	18.2	4.8701	88.5
29.55	3.0203	30	28.8	3.0972	18	28.8	3.0972	21	28.8	3.0972	21
30.2	2.9567	17	29.45	3.0303	22	29.15	3.0608	21	29.5	3.0253	19.5
32.35	2.7649	39.5	29.6	3.0153	22	32.3	2.7691	21	32.3	2.7691	19.5
32.65	2.7402	34	32.25	2.7733	38	32.75	2.7321	20	34.25	2.6158	41
33.35	2.6843	21.5	34.15	2.6232	36	33.1	2.7030	18	41.5	2.1740	14
34.2	2.6195	22	35.25	2.5436	15.5	34.35	2.6084	43	47.25	1.9220	19
34.5	2.5974	32	38.9	2.3131	14	45.8	1.9703	14	47.45	1.9143	18
36.8	2.4402	14	41.3	2.1341	15	47.25	1.9220	23.5	50.95	1.7907	18
38.9	2.3131	15	47.2	1.9239	23	47.75	1.9030	15			
41.5	2.1740	25	50.8	1.7957	14	51.0	1.7891	20			
45.9	1.9753	13	45.9	1.9753	13						
51.8	1.7633	16	51.95	1.7586	14						

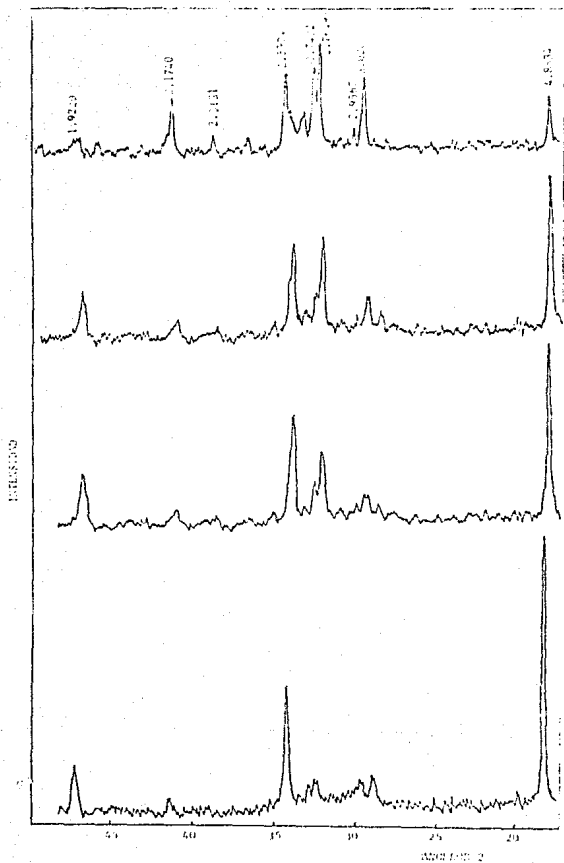


Fig. 24. DIFRACCIONES DE RAYOS X DEL COMPUESTO POLIMERIZADO CON  $^{45}\text{Ca}$  A 97°C, DURANTE 24 HORAS, 28 Y 99 DÍAS.

Tabla No. 15 Reflexiones hkl, ángulos  $2\theta$  e intensidades relativas de Cemento Portland tipo I con 6% de estearato de calcio a 0', 24 hrs, 28 y 90 días.

0 min			24 hrs			28 días			90 días		
$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>	$2\theta$	d(A)	I/I <sub>o</sub>
18.15	4.8834	18	18.15	4.8834	37	18.3	4.8437	50	18.25	4.8568	66.5
29.35	3.0404	32	28.75	3.1025	18	28.9	3.0867	15	28.80	3.0972	20
30.05	2.9711	16.5	29.45	3.0303	24	29.6	3.0153	17	29.50	3.0253	19
32.15	2.7817	56	30.25	2.9519	17	32.35	2.7649	22	31.15	2.8687	17
32.65	2.7402	31.5	32.25	2.7733	24	32.8	2.7280	22	32.70	2.7775	20
33.30	2.6882	21	32.70	2.7361	23	33.5	2.6726	17	34.25	2.6158	71
34.35	2.6084	32	33.30	2.6882	19	34.35	2.6084	48	47.25	1.9220	21
38.25	2.3509	15	34.25	2.6158	36.5	38.25	2.3509	13	50.90	1.7924	18
41.30	2.1841	25.5	34.35	2.6084	24.5	41.45	2.1765	14			
47.05	1.9297	14	41.40	2.1790	16	47.35	1.9182	22			
51.75	1.7649	24	47.25	1.9220	18.5	51.0	1.7891	18			
			50.90	1.7924	17						

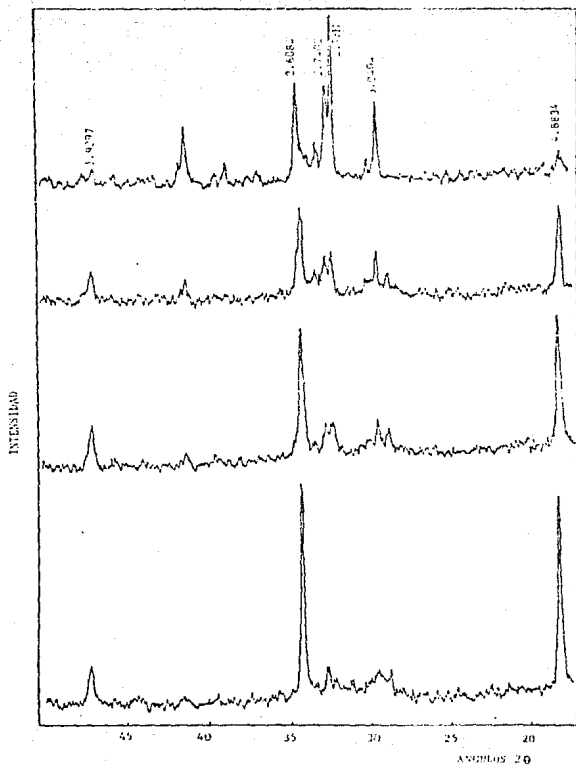


FIG. 26 DIFRACCION DE RX. CEMENTO PORTLAND TIPO I C-62 DE 18--  
 TRABAJO DE CALCEO A  $0^\circ$ , 24 HRS., 78 Y 96 DIAS.



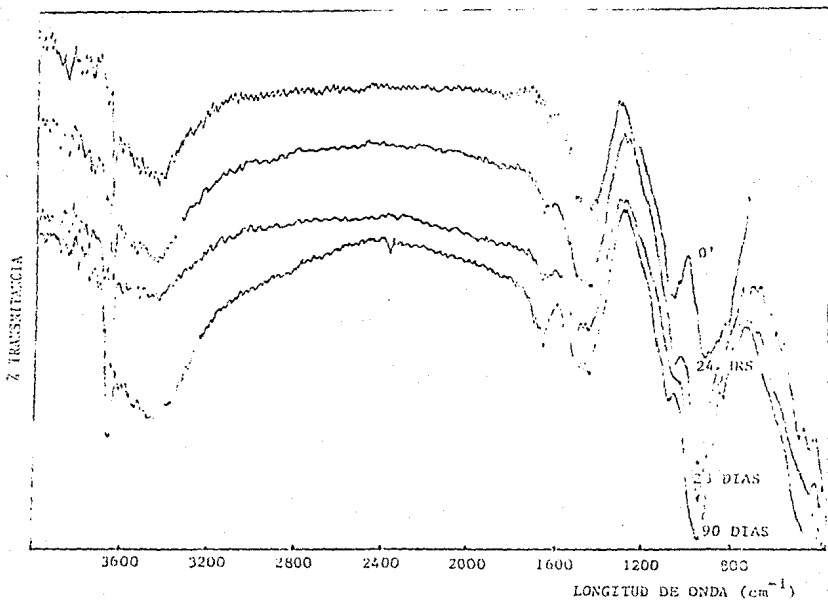


Fig. 27 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CEMENTO SIN ESTEARATO DE CALCIO  
A 0', 24 HRS, 28 Y 90 DIAS.

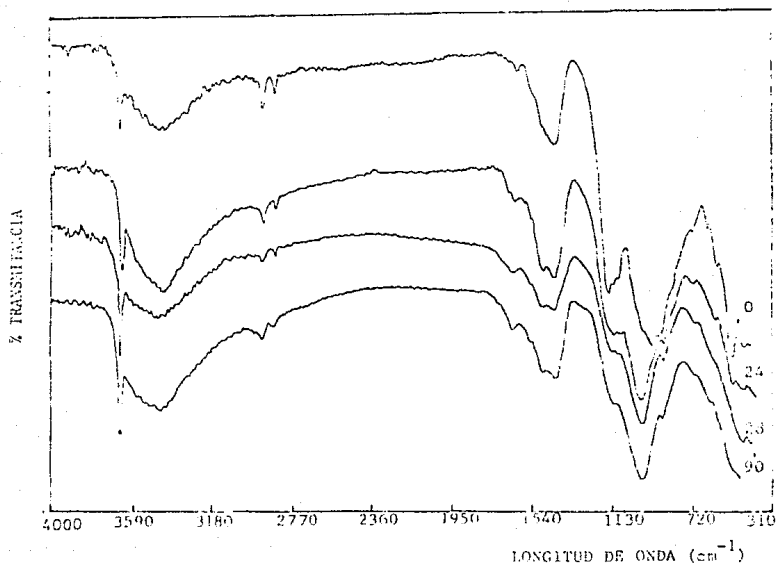


Fig. 28 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CEMENTO CON 1% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0 MIN., 24 HRS., 28 Y 90 DIAS.

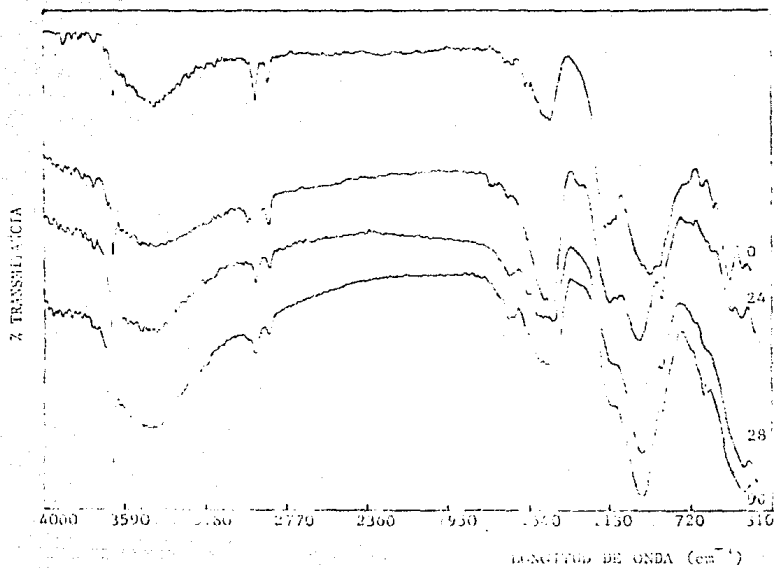


Fig. 27 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CEMENTO CON 2% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0 DÍAS., 24 HRS., 28 Y 90 DÍAS.

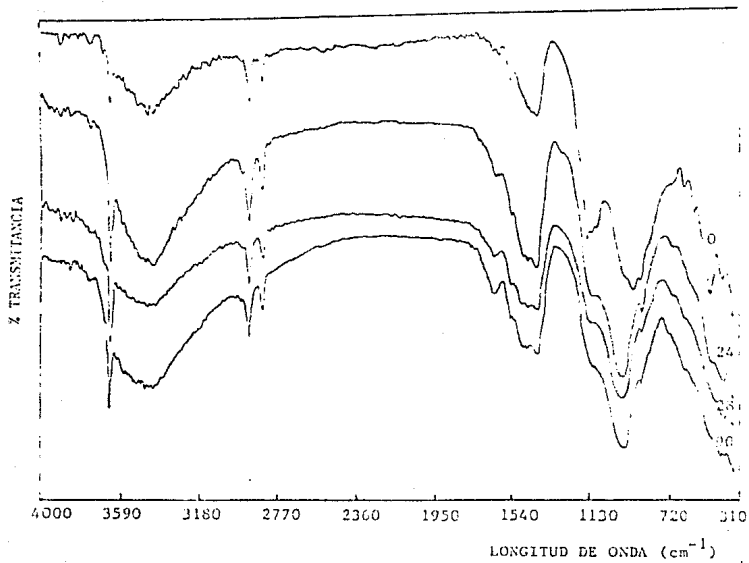


Fig. 30 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CEMENTO CON 4% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0 MIN., 24 HRS., 28 Y 90 DIAS.

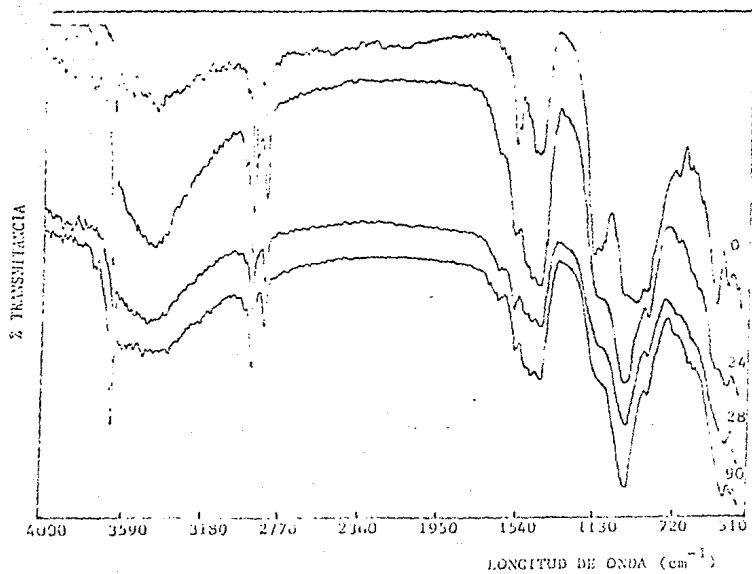


Fig. 31 ESPECTROS DE IR. PASTAS DE CEMENTO CON 6% DE ESTEARATO DE CALCIO A 0 MIN., 24 HRS., 28 Y 90 DIAS.

Tabla No. 16 Porcentaje de hidróxido de calcio liberado en la hidratación de Cemento-Portland tipo I ( $a/c=0.4$ ) sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio ( $E_{Ca}$ ).

Tiempo	% de $Ca(OH)_2$ liberado									
	0 min	60 min	6 hrs	12 hrs	24 hrs	48 hrs	72 hrs	7 d	28 d	90 d
sin $E_{Ca}$	3.92	3.23	5.67	7.79	8.03	9.20	9.49	11.55	12.99	13.57
1% $E_{Ca}$	4.99	5.20	7.40	8.80	12.06	14.70	16.20	12.99	12.38	11.79
2% $E_{Ca}$	4.60	4.70	6.97	9.85	12.61	14.20	16.37	11.42	13.70	15.26
4% $E_{Ca}$	4.49	7.85	9.91	12.84	14.15	10.34	14.80	11.34	13.33	13.22
6% $E_{Ca}$	5.16	5.70	7.12	13.52	14.15	12.38	10.71	10.49	12.80	13.25

Tabla No. 17 Temperaturas de hidratación de pastas de Cemento Portland tipo I-----  
 (a/c=0.4) sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio ( $E_{Ca}$ )

Tiempo (hrs)	Temperaturas de hidratación (°C)				
	sin $E_{Ca}$	1% $E_{Ca}$	2% $E_{Ca}$	4% $E_{Ca}$	6% $E_{Ca}$
0	20.8	20.6	20.0	22.5	22.25
2	20.1	21.65	21.7	23.0	23.0
4	20.1	22.6	22.85	23.5	24.1
6	21.8	24.75	25.0	24.8	26.0
8	23.8	26.7	26.7	25.7	27.4
10	24.9	27.5	27.2	24.7	26.7
12	24.0	26.8	26.3	23.0	25.2
14	23.0	25.6	25.3	21.5	23.5
16	21.85	24.6	24.2	20.1	21.9
18	20.8	23.6	23.3	20.1	21.4
20	19.9	22.7	22.4	21.15	21.9
22	20.9	23.1	23.5	21.65	22.3
24	22.7	22.9	22.9	22.2	22.7

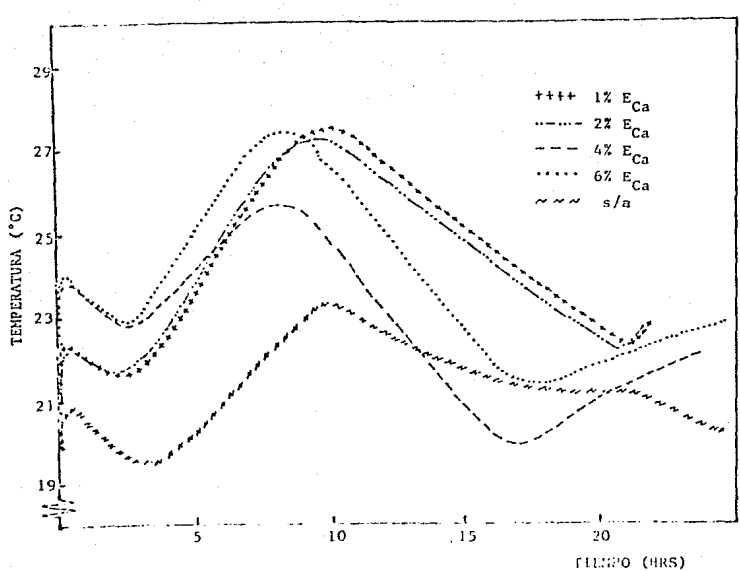


Fig. 32 TEMPERATURAS DE HIDRATACION. PASTAS DE CEMENTO PORTLAND-- TIPO I TESTIGO Y CON 1, 2, 4 Y 6% DE OXALATO DE CALCIO.



### 3.3.5 Resistencia mecánica

Los valores obtenidos al romper los cubos de 2.5 cm x 2.5 cm, en la Máquina Universal, se grafican contra el tiempo que permanecen en la cámara de curado (fig. 33, tabla No. 18).

Al observar dicha gráfica encontramos que los valores que corresponden a la muestra patrón (cemento sin aditivo) nos proporcionan una curva, abajo de la cual encontramos las muestras de cemento con aditivo, 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio, respectivamente.

El hecho de que la resistencia se vea disminuída, al agregar una concentración mayor de aditivo, resulta muy significativo, en primer lugar, porque nos da una idea de lo que puede suceder si no se agrega la cantidad adecuada de aditivo pues, como hemos visto, un exceso perjudica la resistencia de nuestro cemento, lo cual puede traer consecuencias terribles para la Industria de la construcción. En segundo lugar, implica que si se quieren aprovechar las propiedades que da al cemento una mayor concentración de aditivo, como son, aceleración de la hidratación o un tiempo de fraguado menor, conveniente en algunos casos, debe preverse la disminución en la resistencia y contrarrestarla con otro tipo de aditivo que la incremente sin afectar otras propiedades. Este dato es importante sobretodo si consideramos que los estearatos se utilizan como base de los aditivos impermeabilizantes integrales.

Tabla No. 18 Resistencia a la compresión de pastas de Cemento Portland tipo I-----  
(a/c=0.4) sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio ( $E_{Ca}$ )

Tiempo (días)	Resistencia a la compresión ( $\text{kg/cm}^2$ )				
	sin $E_{Ca}$	1% $E_{Ca}$	2% $E_{Ca}$	4% $E_{Ca}$	6% $E_{Ca}$
1	50.0	54.4	50.4	71.6	124.8
3	220.0	191.5	210.5	233.7	255.9
7	440.0	307.6	293.3	318.2	343.6
28	660.0	532.5	413.6	522.2	465.6
90	715.0	609.1	604.9	555.3	420.0

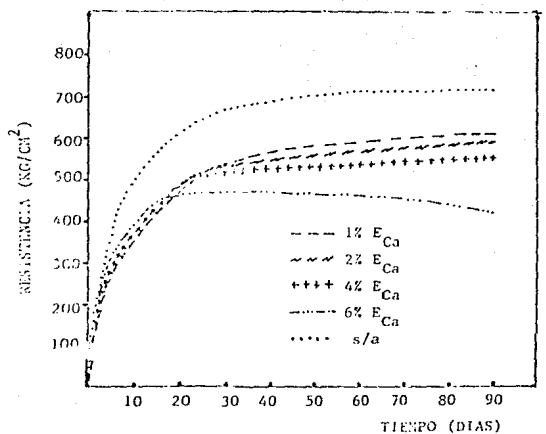


Fig. 33 RESISTENCIA A LA COMPRESION. PASTAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN ADITIVO Y CON 1, 2, 4 Y 6% DE ESTEASATO DE CALCIO.

### 3.3.6 Tiempo de fraguado

Como se mencionó anteriormente, el estudio se complementó con--- pruebas físicas, en este caso tiempos de fraguado; los cuales se efectuaron para un patrón sin aditivo y para cemento con 1, 2, 4 y 6% de--- estearato de calcio; los valores obtenidos en cada caso se presentan-- en una gráfica de penetración en mm contra tiempo en hrs (fig. 34), de donde podemos observar lo siguiente: el tiempo de fraguado del patrón-- y de la muestra que contiene 1% de estearato de calcio son muy semejan-- tes, cuando tenemos una concentración de 2% de aditivo, el tiempo de-- fraguado es menor y lo es más con 6 y 4% de aditivo respectivamente.

El análisis de esta técnica concuerda con lo visto en la tempera-- turas de hidratación, de una aparente aceleración mayor con 4 que con-- 6% de estearato de calcio.

Por otro lado, se considera que el tiempo de fraguado inicial se-- presenta cuando se alcanza una penetración de 25 mm con la Aguja de Vi cat, que para la concentración de 1% de aditivo es a las 6 hrs, para-- 2% a 5.30 hrs, para 4% a 4.15 hrs y a las 5.15 hrs para la concentra-- ción de 6% de estearato de calcio.

Los datos obtenidos se muestran en la Tabla No. 19.

Tabla No. 19 Tiempo de fraguado de pastas de Cemento Portland tipo I ( $a/c=0.4$ ) sin aditivo y con 1, 2, 4 y 6% de estearato de calcio ( $E_{Ca}$ ).

Tiempo (hrs)	Penetración de la Aguja de Vicat (mm)				
	sin $E_{Ca}$	1% $E_{Ca}$	2% $E_{Ca}$	4% $E_{Ca}$	6% $E_{Ca}$
0 - 3	40	40	40	40	40
4.00	40	40	40	37	40
4.30	40	40	40	21	40
5.00	40	40	35	13	26
5.30	40	40	27	9	16.5
6.00	26	25.5	14	5.5	3.5
6.30	16	13.5	9	3	1.5
7.00	11	7.5	6	2.5	1
7.30	7	5.5	4	2	0.5
8.00	4	4.5	4	2	-
8.30	2.5	3.5	3	-	-
9.00	2	3	2	-	-
9.30	2	2.5	2	-	-
10.00	2	2	1.5	-	-

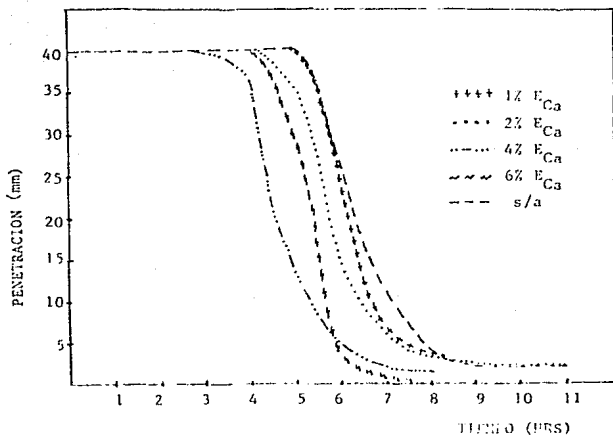


Fig. 34 TIEMPO DE FRAGUADO. PASTAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I SIN ADITIVO Y CON 1, 2, 4 Y 6% DE ESTEARATO DE CALCIO

## CONCLUSIONES

Del trabajo realizado podemos concluir que, es importante efectuar estudios de este tipo, ya que, son pocos los estudios que existen al respecto con materias primas mexicanas, con las cuales se fabrica el Cemento Portland tipo I muy utilizado en las obras de construcción de nuestro país.

Resulta interesante el hecho de que existan más estudios sobre el control de calidad de nuestras materias primas, lo cual, como se demostró a partir de los sismos de 1985, es de vital importancia, sobretodo porque se sabe el uso indiscriminado de los aditivos existentes hasta el momento en nuestro país.

Por otro lado, es importante complementar diversas técnicas, pues esto nos ayuda a comprender mejor el comportamiento de los materiales que utilizamos, en nuestro caso son: cemento, clinker de cemento y silicato tricálcico preparado en el laboratorio.

Ha resultado muy interesante, el hecho de preparar el silicato tricálcico en el laboratorio, ya que esto, además de complementar el estudio ayuda a comparar el comportamiento de la fase pura con el que experimenta cuando se encuentra en presencia de otras fases como son:  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ , así como de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (yeso).

Como se ha mencionado anteriormente, se emplearon diversas técnicas para llevar a cabo el estudio del proceso de hidratación del cemento en presencia de ciertas cantidades de aditivo (estearato de calcio); el empleo de dichas técnicas no fue al "azar", sino que en la literatura se menciona que el desarrollo del proceso de hidratación del

cemento, se puede determinar por diferentes métodos como son:

- a) Cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  en la pasta de cemento \*
- b) Calor de hidratación \*
- c) Densidad específica de la pasta
- d) Cantidad de agua químicamente combinada
- e) Cantidad de cemento deshidratado (DRX cuantitativo)
- f) Resistencia de la pasta hidratada (método indirecto) \*

Además de las técnicas anteriores (\*) se emplearon Difracción de rayos X y Espectroscopía de infrarrojo, ya que por DRX podemos observar la formación del  $\text{Ca(OH)}_2$  en el avance de la hidratación, así como la desaparición de las reflexiones hkl características de los silicatos en el transcurso de la misma.

Por otro lado, la Espectroscopía de infrarrojo nos proporciona datos muy interesantes, pues en ella observamos la presencia del agua, por medio de las vibraciones O-H, y del gel de tobermorita (no observable por DRX por ser un compuesto semicristalino), así como las bandas que corresponden a las vibraciones C-H del aditivo; siendo un hecho importante el que por esta técnica se pueda observar la parte orgánica del aditivo, no visible por difracción de rayos X. Además, si durante la hidratación se forman nuevos compuestos, también se pueden observar por esta técnica.

Como mencionamos con anterioridad, por IR se ve que el aditivo se "consume" a medida que transcurre el tiempo (0 min a 90 días), pero no reacciona químicamente, como pudiera creerse, porque no se observa la formación de un nuevo compuesto, en ningún caso: fase, clinker o cemento.



Como sugerencia, podemos decir que sería muy interesante completar el estudio con las otras técnicas que presenta la literatura (incisos-- c, d, e).

En lo que se refiere a la hidratación del silicato tricálcico, vemos un retraso en su velocidad, en presencia de 1% de aditivo. En este caso, podemos observar el efecto impermeabilizante del estearato de calcio, ya que al formar una capa hidrofóbica impide su rápida hidratación.

A pesar de que el silicato tricálcico es una de las fases del cemento que reacciona más rápidamente al contacto con el agua, vemos que esto se efectúa en el periodo de preinducción, el cual se ve retrasado por la presencia del aditivo, pues éste disminuye también el intercambio de las especies iónicas entre la solución y el  $C_3S$  sólido anhidro-- (periodo de inducción); por este motivo el periodo de aceleración se ve retrasado también, lo cual puede deberse a que el estearato de calcio-- está envolviendo los granos de  $C_3S$  no hidratados.

En técnicas complementarias se puede observar que no existe la formación de un nuevo compuesto, por lo que puede suponerse que el aditivo actúa, en este caso, sólo a nivel de superficie.

En lo que respecta a las diferentes temperaturas a las que se presentan los máximos, en las curvas de temperatura, se debe a la presencia de equilibrios secundarios.

Al analizar concentraciones extremas de estearato de calcio (1% y 6%) y testigo, en clinker, se observa una aceleración de la hidratación a medida que aumenta la concentración de este aditivo (6%). La ausencia

de yeso hace que las reacciones de hidratación se aceleren, lo cual se ve favorecido aún más por la presencia de estearato de calcio que, al contacto con los granos de clinker, origina su defloculación y una hidratación más rápida.

La defloculación origina una dispersión de partículas y, por tanto, una mejor hidratación.

El análisis de pastas de cemento con y sin aditivo, por DRX y por IR, muestra una aceleración de la hidratación a medida que aumenta el porcentaje de aditivo, ya que éste favorece la dispersión de las partículas de cemento, lo cual permite que se hidraten con mayor rapidez.

Dicha aceleración, como se observó anteriormente, afecta también otras propiedades de la pasta de cemento hidratada, como son: tiempo de fraguado y resistencia mecánica, ésta última disminuye debido a la rapidez de la hidratación.

Por otro lado, observando la gráfica de tiempos de fraguado, podemos decir que, la concentración óptima de estearato de calcio es del 4%, porque acelera la hidratación respecto a la muestra sin aditivo y a la que contiene 6% de éste.

Como esta concentración de aditivo (4%) muestra una resistencia mecánica más baja que la muestra sin aditivo, se sugiere utilizar el estearato de calcio, en esta concentración, pero con otro aditivo que contrarreste la pérdida de resistencia y que sea compatible con él.

## BIBLIOGRAFIA

1. Taylor, H. F. W. "La Química de los Cementos", t. 1, URMO, Bilbao, 1978, pp. 1-3.
2. Ibid., pp. 4-5.
3. Ibid., pp. 7-8.
4. Ibid., pp. 9-11.
5. Ibid., p. 17.
6. Neville, A. M. "Tecnología del Concreto", t. 1, IMCYC, México, 1984, p. 15.
7. McMillan, F. R. y Tuthill, L. H. "Cartilla del Concreto", ---- IMCYC, México, 1975, p. 15.
8. Neville, A. M., op. cit., pp. 17-23.
9. Bogue, R. H. "La Química del Cemento Portland", Dossat, Ma----  
drid, 1952.
10. Neville, A. M., op. cit., p. 24.
11. Steinoor, H. H. "The reactions and thermochemistry of cement--  
hydration at ordinary temperature", Proc. 3rd Int. Symp. on --  
the Chemistry of Cement, Londres, 1952, pp. 261-289.
12. Bogue, R. H. y Lerch, W. "Hydration of Portland cement com----  
pounds", Industrial and Engineering Chemistry, 26 8, 837-847  
(1934).
13. Copeland, L. E., Schulz, E. C. y Brunauer, St. "Hydration of--  
C<sub>3</sub>S and  $\beta$ -C<sub>2</sub>S at room temperature", J. Phys. Chem., 60, 112--  
120 (1956).
14. Neville, A. M., op. cit., pp. 31-36.

15. Pliego, Y. "Reacciones de hidratación del cemento", III Escuela de Química Inorgánica, México, 1984, pp. 125-142.
16. Young, J. F. "A review of mechanisms of set-retardation in Portland Cement pastes containing organic admixtures", Cement and Concrete Research, 2, 415-433 (1972).
17. Neville, A. M., loc. cit.
18. Neville, A. M., op. cit., pp. 97, 99, 103-105, 110, 115.
19. S. N. "La fabricación y empleo del Cemento Portland", Cementos-Tolteca.
20. Taylor, H. F. W., op. cit., p. 17.
21. Popories, S. "Concrete making materials", Mc. Graw-Hill, U.S.A. 1979, pp. 133-149.
22. Annual Book of ASTM Standards, Part 13, 1977, C 494-79.
23. McMillan, F. R., op. cit., p. 41.
24. Publicación ACI SP-19, "Terminología del Cemento y del Concreto".
25. Dodson, V. H. "Presente y futuro de aditivos para concreto",--- II Simposio Internacional sobre Tecnología del Concreto, México, 1975, p. 212.
26. Neville, A. M., op. cit., pp. 138-152.
27. De Neymet, L. A. "Aditivos para concreto", IMCYC, México, 1965, pp. 49-50, 89.
28. Rixom, M. R. "Aditivos para los hormigones, composición, propiedades y empleo", Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1984, p. 152.
29. Venuat, M. "Aditivos y tratamiento de morteros y hormigones",--- Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1974, pp. 222-223.

30. Reporte del Comité ACI 212, "Aditivos para concreto".
31. Dodson, V. H., op. cit., p. 213.
32. Dodson, V. H., op. cit., p. 218.
33. Jeffery, J. W. "The tricalcium silicate phase", Proceedings of--  
the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, Ce-  
ment and Concrete Association, Londres, 1952, pp. 30-31.
34. Neville, A. M., op. cit., p. 31.
35. Maki, I. and Chromy, S. "Microscopic study on the polymorphism--  
of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ", Cement and Concrete Research, 8, 407-414 (1978).
36. Taylor, H. F. W., op. cit., p. 69.
37. Suzuki, K., Nichikawa, T., et al., "Approach by zeta-potential--  
measurement on the surface change of hydrating  $\text{C}_3\text{S}$ ", Cement and-  
Concrete Research, 11, 759-764 (1981).
38. Annual Book of ASTM Standards, Part 13, 1977, C 188-72.
39. Ghosh, S. N. and Chatterjee, A. K. "Attenuated total reflectance  
infrared spectra of Portland Cement", J. of materials Sci., 10,-  
1454-1456 (1975).
40. Taylor, H. F. W., op. cit., p. 136.
41. Annual Book of ASTM Standards, Part 13, 1977, C 114-77.
42. Annual Book of ASTM Standards, Part 13, 1977, C 186-75.
43. Ghosh, S. N. and Chatterjee, A. K. "Absorption and reflection In  
frared of major cement minerals, clinkers and cement". J. Mater.  
Sci., 9, 1577-1584 (1974).
44. Skoog, D. A. y West, D. M. "Análisis instrumental". Nueva Edito-  
rial Interamericana, México, 1983, p. 363.
45. Skoog, D. A., op. cit., p. 364.
46. Skoog, D. A., op. cit., p. 133.

47. Skoog, D. A., op. cit., p. 154.
48. Neville, A. M., op. cit., p. 79.
49. Annual Book of ASTM Standards, Prt 13, 1977, C 109.
50. Davis, H. E., Troxell, G. E. y Wiskocil, C. T. "Ensayo e inspección de los materiales en Ingeniería", C.E.C.S.A., México, ---- 1976, p. 110.
51. Neville, A. M., op. cit., p. 36.
52. Annual Book of ASTM Standards, Part 13. 1977, C 191-82.
53. Milestone, N. B. "Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose, and sodium gluconate", JACS, 62 7-8 , 321-324 (1979).
54. Chioecchio, G. and Collepardi, M. "Influence of procuring on--- high pressure steam hydration of tricalcium silicate. II Effect of fineness of tricalcium silicate", Cement and Concrete Re--- search, 4, 753-759 (1974).
55. Young, J. G., Stein, H. N. and Stevels, J. M., J. Appl. Chem., - 17, 246 (1967).
56. Brunauer, S. and Kanto, D. L., Chemistry of Cements, t. 1, Taylor, H. F. W., 1964.