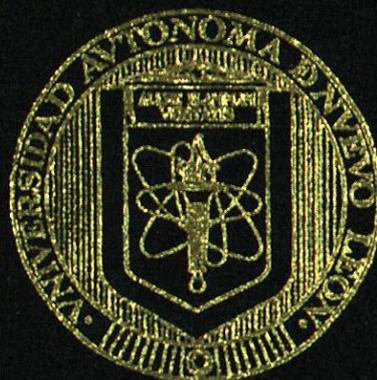


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



UTILIZACION DE DESECHOS INDUSTRIALES A BASE  
DE ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO, CENIZA  
VOLANTE Y YESO, APLICADOS PARA EL DISEÑO DE  
ECOMATERIALES CEMENTANTES

Por

EVA ELISA GONZALEZ SALAS

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad  
en Ingeniería Ambiental

Agosto, 2008

UTILIZACION DE DESFECIOS INDUSTRIALES A BASE

DE ESCORIA GRANA DEL ALTO HORNO, CENIZA

VOLEANTE Y YESO, APLICADOS PARA EL DISEÑO DE

ECONOMIA INDUSTRIALES CEMENTIANTES

2008

C.1

2008

G6

T

TD793

G6

2008

2008

C.1

2008

G6

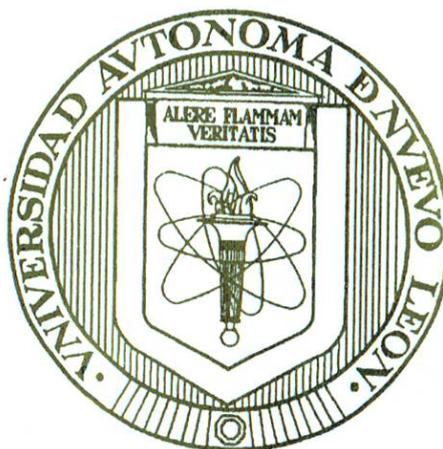
7



1090015763

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



T  
TD793  
G6  
2008  
C.1

**UTILIZACIÓN DE DESECHOS INDUSTRIALES A BASE DE ESCORIA  
GRANULADA DE ALTO HORNO, CENIZA VOLANTE Y YESO, APLICADOS  
PARA EL DISEÑO DE ECOMATERIALES CEMENTANTES**

Por

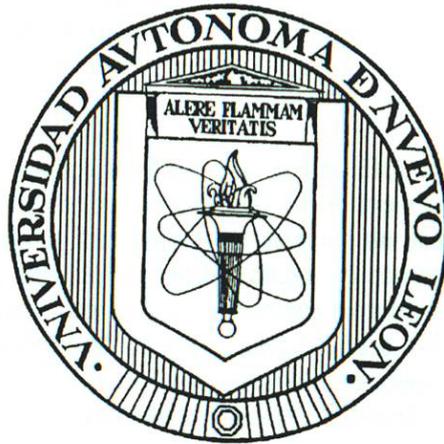
**EVA ELISA GONZÁLEZ SALAS**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

Agosto, 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**UTILIZACIÓN DE DESECHOS INDUSTRIALES A BASE DE ESCORIA  
GRANULADA DE ALTO HORNO, CENIZA VOLANTE Y YESO, APLICADOS  
PARA EL DISEÑO DE ECOMATERIALES CEMENTANTES**

Por

**EVA ELISA GONZÁLEZ SALAS**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con especialidad en  
Ingeniería Ambiental**

**Agosto, 2008**



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**  
**Sub-Director de Estudios de Posgrado**  
**de la Facultad de Ingeniería Civil**  
**Presente.-**

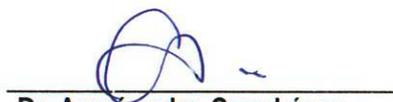
Por este medio le comunicamos a usted, que la **I.A. EVA ELISA GONZÁLEZ SALAS**, pasante de la maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado **“Utilización de desechos industriales a base de escoria granulada de alto horno, ceniza volante y yeso aplicados para el diseño de ecomateriales cementantes”**, por lo que no tenemos inconveniente en solicitar a Usted que amablemente gire las instrucciones necesarias para dar paso a los trámites correspondientes para atender la solicitud de Exámen de Grado de la I.A. González con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

**ATENTAMENTE**  
**“Alere Flammam Veritatis”**  
**Monterrey, N.L. a 5 de Agosto de 2008**



**Dr. Konstatin Sobolev**  
**DIRECTOR DE TESIS**



**Dr. Arquímedes Cruz López**  
**CO-DIRECTOR**



CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, S.A. DE C.V.

2008: "Año de la Educación Física y el Deporte"

**Ref.: OF-GDT/086-310708**

Saltillo, Coahuila., a 31 de Julio de 2008

**Dr Pedro Leobardo Valdez Támez**

Subdirector de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil  
Universidad Autónoma de Nuevo León

**Asunto: Escrito de tesis**

Estimado Dr Valdez

En atención a la invitación que se extendió como evaluador de la tesis titulada **"Utilización de desechos industriales a base de escoria granualada de alto horno, ceniza volante y yeso, aplicados para el diseño de ecomateriales cementates"** presentada por la **Ingeniero Ambiental Eva Elisa González Salas**, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Le informo que una vez revisado y evaluado el trabajo, el documento cumple con las características de una tesis además de reconocer la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, expreso que no tengo ningún inconveniente para que este documento quede APROBADO.

Sin otro particular, reciba saludos cordiales y estoy a sus ordenes para cualquier duda o aclaración

Atentamente;

**Dr Jorge Leobardo Acevedo Dávila**  
**Subgerente de Investigación y Desarrollo**

Ccp. Archivo



**UANL**



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**Dr. Pedro L. Valdez Támez**  
**Subdirector de Estudios de Postgrado**  
**de la Facultad de Ingeniería Civil**  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la Tesis del trabajo **“Utilización de desechos industriales a base de escoria granulada de alto horno, ceniza volante y yeso, aplicados para el diseño de ecomateriales cementantes”**, el cual es presentado por la **Ingeniero Eva Elisa González Salas**, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Una vez que he leído y evaluado el trabajo, me permito comentarle que el documento cumple con las características de una tesis además de reconocer la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, no tengo ningún inconveniente para que este documento quede **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

**ATENTAMENTE**  
**ALERE FLAMMAM VERITATIS**  
**Cd. Universitaria a 31 de Julio del 2008.**

**Dr. Arquímedes Cruz López**  
**Profesor Investigador de Tiempo Completo**

**"UTILIZACIÓN DE DESECHOS INDUSTRIALES A  
BASE DE ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO,  
CENIZA VOLANTE Y YESO APLICADOS PARA  
EL DISEÑO DE ECOMATERIALES CEMENTANTES"**

Aprobación de la tesis:



---

DR. JORGE LEOBARDO ACEVEDO DÁVILA  
Evaluador



---

DR. ARQUÍMIDES CRUZ LÓPEZ  
Evaluador



---

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de Archivo  
UANL

PRESENTE.-

Por este conducto me permito comunicarle que el Ing. **Eva Elisa González Salas**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual ha cubierto con la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución. De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin otro particular por el momento, me es grato enviarle un cordial saludo y reiterarme a sus respetables órdenes.

ATENTAMENTE  
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 4 de Agosto del 2008

**Dr. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.

**A Dios, por darme la vida y  
permitirme respirar en este mundo**

**A mis padres, por su amor y sabios consejos:  
Miguel González Sarabia y  
Ma. de Lourdes Salas Olgún**

**Y hermanos, por su cariño y entusiasmo:  
Miguel, Lourdes, Alba, Adán,  
Elías, Raquel y Juan**

**“Si crees saber muchas cosas y logras entenderlas, debes saber  
que hay muchas más que todavía no conoces”**

**Libro: Imitación de Cristo, Tomás H. Kempis**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las administraciones del M.I Luis Manuel Aranda y del Ingeniero Oscar José Moreira por los apoyos económicos brindados para llevar a buen término este trabajo.

Agradezco al Instituto de Ingeniería Civil, por las facilidades económicas y de infraestructura otorgadas para desarrollar este trabajo de investigación en coordinación con el Laboratorio de Investigación de Materiales de la Construcción (LIMC).

También agradezco profundamente a mis directores de Tesis, al Dr. Konstantin Sobolev quien a lo largo de mi formación compartió sus conocimientos y experiencia en el área de materiales de la construcción y al Dr. Arquímedes Cruz López por la paciencia y apoyo durante la redacción de la tesis.

Agradezco a la Empresa Solvay Flúor, en especial al Ing. Arnaldo Huitrón, por proporcionarnos muestras de fluoranhidrita.

Agradezco a la Carboeléctrica de Nava Coahuila, por otorgarnos la ceniza volante, para la preparación de los ecocementos.

Agradezco a AHMSA, por proporcionarnos la escoria granulada de alto horno, para la preparación de los ecocementos.

Un agradecimiento especial a la Dra. Leticia M. Torres Martínez, jefa del departamento de Ecomateriales, por brindarme todas las facilidades del Laboratorio de Ecomateriales y Energía durante la caracterización de los materiales preparados en este trabajo.

Agradezco profundamente a todos mis profesores del Postgrado en Ciencias en Ingeniería Ambiental por la formación adquirida.

Agradezco al Dr. Jorge L. Acevedo Dávila por haber aceptado la revisión de este manuscrito ya que sus comentarios fueron muy oportunos y permitieron enriquecer este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento a Víctor H. Dávila quien durante esta etapa de mi formación, me brindo todo su apoyo en los momentos difíciles y siempre tuvo la habilidad para transformarlos en momentos de alegría.

Agradezco a mis amigos del cubículo 6, Ismael Flores, Román Hermosillo y Francisco Díaz, por ayudarme a despejar dudas en el área de ingeniería civil, y por sus consejos durante mi estancia en este instituto.

Agradezco infinitamente a Miguel Ángel Ruiz, Francisco Javier Alejandro y Juan Sergio Ramos por su apoyo y disponibilidad para realizar los análisis microestructurales de este trabajo.

Agradezco los encargados del LIMC, Guillermo Rodríguez y Ernesto Posada, por el apoyo de la realización de las pruebas mecánicas.

Agradezco al personal de la biblioteca de posgrado, Ma. De Jesús y Ma. Elena, por la atención y préstamo de libros durante la búsqueda bibliográfica.

Al Personal Administrativo del Instituto de Ingeniería Civil. C. P. Carlos Arizpe, Sra. Virginia y Sra. Mary por su atención y servicio en el Instituto.

Al personal del postgrado Jessi Saucedo y Sr. Ramiro Torres, por el buen trato durante la época de clases.

A mis amigos Mario Briones, Nohemí López y Ernesto Arreola por los buenos momentos que compartimos en este período.

Al Programa de Apoyo a la Investigación, Ciencia y Tecnología (Paicyt) y por permitirme llevar a cabo la realización de dicho proyecto de tesis.

Eva Elisa

# RESUMEN

Eva Elisa González Salas

Fecha de Graduación: Agosto, 2008

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título de Estudio:** UTILIZACIÓN DE DESECHOS INDUSTRIALES A BASE DE ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO, CENIZA VOLANTE Y YESO, APLICADOS PARA EL DISEÑO DE ECOMATERIALES CEMENTANTES

**Número de páginas:** 147

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental**

**Área de Estudio:** Ingeniería Ambiental

**Propósito y Método de Estudio:** La problemática ambiental relacionada con el calentamiento de tierra en las últimas décadas ha obligado a la búsqueda de alternativas tecnológicas para reducir las emisiones de anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>). Para el caso específico de la industria del cemento, la producción del clínker conlleva a generar una cantidad muy próxima de CO<sub>2</sub>. De ahí el interés de reducir el uso de cemento a través de la incorporación de materiales suplementarios como escoria de alto horno, ceniza volante y yeso anhidrita garantizando la funcionalidad del material. En este trabajo se tomó como base al cemento y se sustituyó 25 y 50% en peso de adiciones minerales. De acuerdo a las pruebas de resistencia para las muestras GA1, GA3 y GA5 y el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido a 3 y 28 días se evidenció que los materiales a base de yeso evolucionaban lentamente a edades tempranas sin embargo sus desempeños son comparables al cemento (35 MPa) después de 28 días. En base a estos resultados prometedores se prepararon muestras ternarias de clínker, yeso, escoria o ceniza volante. Los resultados de caracterización por Difracción de Rayos X, Análisis Térmicos (DTA/TGA) y Espectroscopia Infrarroja se evidenció que la portlandita es el activador de la ceniza volante y que permite un mejor control de las velocidades de reacción con posibilidades de mejorar hasta en 25% la resistencia a la compresión después de 90 días.

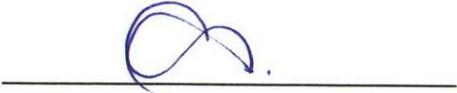
**Contribuciones y conclusiones:**

Con los resultados de la caracterización mecánica, superficial y estructural de las mezclas ternarias se evidencia la posibilidad de sustituir hasta 75% peso al cemento por adiciones minerales y de yeso, garantizando resultados satisfactorios en resistencia aprovechando residuos industriales que actualmente se encuentran en mala disposición.



---

**Dr. Konstantin Sobolev**  
Firma del Director



---

**Dr. Arquímedes Cruz López**  
Firma del Co-Director

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo I	Introducción.....	1
I.1	Introducción.....	2
I.2	Importancia del problema.....	10
I.3	Bibliografía.....	12
I.4	Objetivos.....	19
	I.4.1 Objetivo general.....	19
	I.4.2 Objetivos específicos.....	19
I.5	Hipótesis.....	20
I.6	Referencias.....	21
Capítulo II	Propiedades de los materiales usados para el diseño de ecomateriales.....	25
II.1	Introducción.....	26
II.2	Clasificación de las Adiciones Minerales.....	27
II.3	Propiedades y Características de los Materiales Empleados para la Elaboración de Ecocementos.....	29
	II.3.1 Clínker y Cemento Portland.....	29
	II.3.2 Ceniza Volante.....	34
	II.3.3 Escoria de Alto Horno.....	42
	II.3.4 Yeso.....	47
II.4	Importancia del reciclado.....	54
II.5	Referencias.....	55

Capítulo III Metodología Experimental.....	58
III.1 Introducción.....	59
III.2 Preparación de Especímenes.....	61
III.2.1 Cemento y Subproductos Industriales, Etapa A.....	61
III.2.2 Clínter con Subproductos Industriales y Yeso, Etapa B.....	63
III.2.3 Procedimiento de mezclado para la Etapa A y B .....	65
III.2.4 Curado.....	65
III.3 Preparación de Materiales, Propiedades Físicas y Mecánicas .....	67
III.3.1 Molienda .....	67
III.3.2 Distribución de Tamaño de Partícula.....	68
III.3.3 Tiempos de fraguado y consistencia normal .....	69
III.3.4 Procedimiento de Tiempos de fraguado y consistencia normal (Etapa B).....	70
III.3.5 Resistencia a la Comprensión.....	70
III.4 Técnicas de Caracterización Estructural y Superficial.....	72
III.4.1 Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X .....	72
III.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	73
III.4.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	74
III.4.4 Análisis Térmico (DTA/TGA) .....	75
III.4.5 Fisisorción de Nitrógeno.....	76
III.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	77
III.5 Referencias .....	79

Capítulo IV Caracterización de las materias primas .....	80
IV.1 Introducción.....	81
IV.2 Caracterización de Materiales Empleados en el Trabajo Experimental.....	82
IV.2.1 Cemento Portland y Clínter .....	82
IV.2.2 Escoria granulada de alto horno.....	85
IV.2.3 Ceniza volante.....	87
IV.2.4 Yeso hemihidratado.....	89
IV.2.5 Yeso Anhidrita .....	90
IV.2.6 Superplastificante .....	91
IV.2.7 Retardadores .....	92
IV.2.8 Distribución de Tamaño de Partícula .....	93
IV.3 Referencias.....	94

Capítulo V Resultados y Discusión .....	95
V.1 Introducción.....	96
V.2 Definición de las condiciones experimentales en las mezclas de la Etapa A.....	97
V.2.1 Superplastificante .....	97
V.2.2 Curado.....	97
V.2.3 Retardador.....	99
V.2.4 Adición mineral sobre la resistencia a la compresión .....	100
V.3 Etapa B, parámetros de comportamiento de los ecocementos y sus propiedades mecánicas .....	102
V.3.1 Consistencia Normal y Tiempos de Fraguado.....	102
V.3.2 Resistencia a la compresión de los ecocementos obtenidos ..	104
V.4 Caracterización Microestructural y proceso de hidratación de los ecocementos .....	107
V.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	107
V.4.2 Análisis Térmico (DTA/TGA) .....	117
V.4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).....	124
V.4.4 Fisisorción de Nitrógeno .....	132
V.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	133
V.4.5.1 Microestructura de Ecocementos obtenidos durante la Etapa A.....	133
V.4.5.2 Microestructura de Mezclas de Referencia obtenidas en la Etapa B.....	134
V.5 Referencias .....	141
 Capítulo VI Conclusiones y perspectivas.....	 143
VI.1 Conclusiones.....	144
VI.2 Perspectivas .....	147

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I.1	Composición química general de los materiales cementantes..... 7
II.1	Comparación de la composición química de diferentes cementos portland especiales..... 32
II.2	Composición química de algunas cenizas volantes..... 36
II.3	Composición química de la escorias de acuerdo a su origen ..... 45
II.4	Propiedades físicas de los diferentes tipos de yeso..... 53
IV.1	Análisis químico de cemento proveniente de CEMEX ..... 83
IV.2	Resultados de las pruebas de cemento y requerimientos del Estándar ASTM C 150..... 84
IV.3	Análisis químico de escoria granulada de alto horno..... 85
IV.4	Análisis químico de la ceniza volante ..... 88
IV.5	Análisis químico de yeso hemihidratado ..... 90
IV.6	Análisis químico de Anhidrita.....91
V.1	Resultados de resistencia a la compresión de las diferentes mezclas a la edad de 28 días (MPa), empleando 0.3% en peso de superplastificante..... 99
V.2	Resultados de consistencia y fraguado normal para las diferentes muestras compuestas..... 102
V.3	Área específica de los ecocementos ternarios a base de clínker a 3 y 28 días de curado..... 132

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
I.1 Concreto Antiguo de los Romanos del Templo Salamis, Chipre.....	2
I.2 Progresión de la producción de cemento portland en el siglo XX en el mundo.....	3
I.3 Producción de cemento en México entre 2000-2007.....	4
I.4 Tendencia de producción de cemento a nivel mundial.....	4
I.5 Diagrama isotérmico (T=°25 C) ternario de materiales alternativos del cemento portland. ....	6
II.1 Clasificación de adiciones minerales, según sus propiedades hidráulicas.....	27
II.2 Esquema del proceso de fabricación del cemento portland. ....	30
II.3 Representación esquemática de la formación de ceniza volante.....	35
II.4 Representación esquemática del mecanismo de hidratación en un sistema de C <sub>3</sub> S-puzolana. ....	40
II.5 Representación esquemática del mecanismo de hidratación en un sistema C <sub>3</sub> A-puzolana en presencia de Ca(OH) <sub>2</sub> y CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O. ....	41
II.6 Esquema representativo de un alto horno de acero. ....	42
II.7 Clasificación simplificada de las escorias según su origen. ....	43
II.8 Distribución de hidratación de una escoria en una pasta de cemento, donde la superficie está cubierta de oro.....	46
III.1 Diseño de mezclas preliminares ( % en peso).....	61
III.2 Diagrama de elaboración de especímenes cúbicos. ....	63
III.3 Reemplazo de materiales cementantes suplementarios por clínker ( % en peso).....	64
IV.1 Difracción de Rayos X de cemento portland proveniente de CEMEX.....	82
IV.2 Difracción de Rayos X de la escoria de alto horno proveniente de la empresa Altos Hornos de México, S.A. de C.V. ....	86
IV.3 Microscopía Electrónica de partícula de escoria de alto horno obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.....	86

IV.4	Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza volante tipo F. ....	87
IV.5	Micrografía de partículas de ceniza volante tipo F, obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.....	89
IV.6	Difracción de Rayos X de la muestra de sulfato de calcio hemihidratado. ....	89
IV.7	Microscopía electrónica de la muestra anhidrita de sulfato de calcio hemihidratado, obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.	90
IV.8	Difracción de Rayos X de la muestra de anhidrita.....	90
IV.9	Estructura del Poliacrilato/policarboxilato.....	91
IV.10	Estructura de la sacarosa.....	92
IV.11	Estructura del ácido cítrico .....	92
IV.12	Distribución de tamaño de partícula de los materiales cementantes empleados en el diseño experimental.....	93
IV.13	Porcentaje acumulado de cada uno de los materiales cementantes empleados durante el diseño experimental.....	94
V.1	Resistencia a la compresión de mezclas a partir de subproductos industriales (GA1, GA2, GA3, GA4, GA5 y GA6) a 3 y 28 días de fraguado.....	101
V.2	Resistencia a la compresión a diferentes edades a inmersión total.	104
V.3	Difracción de Rayos X de clínker (R1) a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	107
V.4	Difracción de Rayos X de la muestra R2 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	109
V.5	Difracción de Rayos X de la muestra R3 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.....	110
V.6	Difracción de Rayos X de la muestra R4 a 28 días de curado. ....	111
V.7	Difracción de Rayos X de la muestra R5 a diferentes tiempos de curados 3, 28 y 90 días.....	111
V.8	Difracción de Rayos X de la muestra GB1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	112
V.9	Difracción de Rayos X de la muestra GB2 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	114

V.10	Difracción de Rayos X de una muestra compuesta GB3 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	115
V.11	Difracción de Rayos X de la muestra compuesta GB4 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	117
V.12	Análisis térmico de la muestra compuesta R1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	118
V.13	Análisis térmico de la muestra compuesta R2 a diferentes tiempos de curados 3 y 28 días.....	119
V.14	Análisis térmico de la muestra compuesta R4 a diferentes tiempos de curado 3 y 28 días.....	120
V.15	Análisis térmico de la muestra compuesta R5 a diferentes tiempos de curado 3 y 28 días.....	121
V.16	Análisis térmico diferencial de las muestras ternarias a diferentes tiempos de curados 3, 28 y 90 días. a) GB1, b) GB2, c) GB3 y d) GB4.....	123
V.17	Análisis mediante FTIR de la muestra R1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	125
V.18	Análisis mediante FTIR de la muestra R2 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.....	126
V.19	Análisis mediante FTIR de la muestra R3 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.....	127
V.20	Análisis mediante FTIR de la muestra R4 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.....	128
V.21	Análisis mediante FTIR de la muestra R5 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90. ....	129
V.22	Análisis mediante FTIR para los ecocementos ternarios a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días. a) GB1, b) GB2, c) GB3 y d) GB4.....	131
V.23	Micrografía de la muestra GA1, sometido a un medio de curado de temperatura con una edad de 28 días. ....	133
V.24	Micrografía de la muestra GA3 a 28 días bajo condiciones de curado de 100% de humedad. ....	134

V.25	Micrografía de la mezcla R1 obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 3 días y b) 28 días. ....	135
V.26	Análisis elemental por Espectroscopía por dispersión de energía de la muestra R1 (100% clínker), con una edad de 3 días.....	136
V.27	Análisis elemental por Espectroscopía por dispersión de energía de la muestra R1 (100% clínker), con una edad de 28 días.....	136
V.28	Micrografía de la mezcla R2 y R3 con 3 días de curado obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 50% de clínker y 50% de escoria granulada de alto horno, b) 50% de clínker y 50% de ceniza volante a 3 días.....	137
V.29	Micrografía de las mezclas R4 y R5 con 3 días de curado obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 75% de clínker y 25% de yeso hemihidratado, b) 75% de clínker y 25% de yeso anhidrita. .	138
V.30	Micrografías de la mezclas ternarias obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido. a) GB1-28 , b) GB2- 3, c) GB2-28, d) GB2-3, e) GB4-3.....	139

# **Capítulo I**

## **Introducción**

## I.1 Introducción

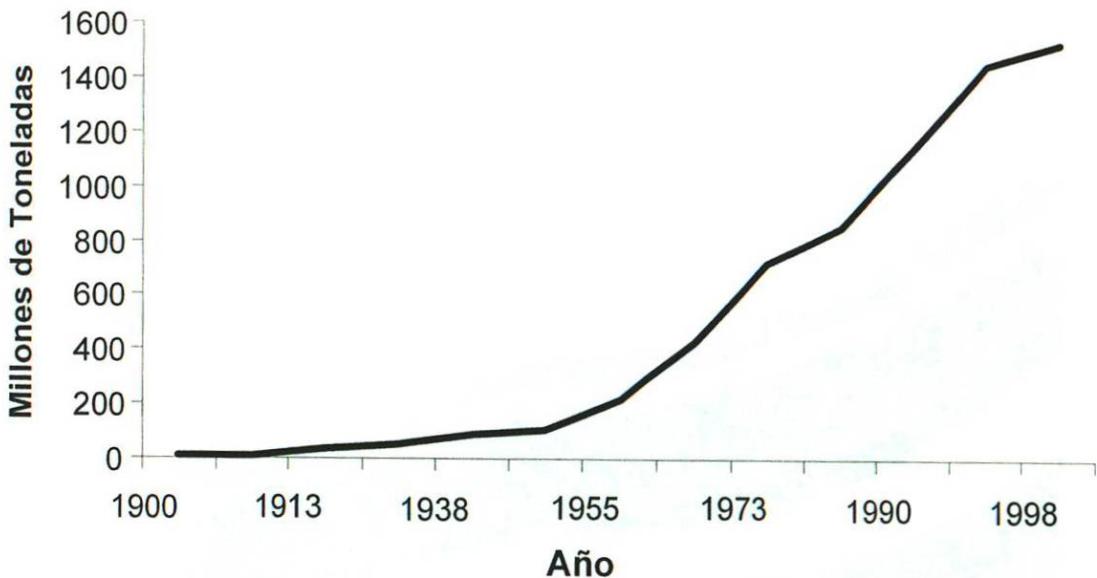
Se tienen indicios que culturas antiguas, como los Etruscos, fabricaron morteros de puzolana y cal 700 años A. J. (Antes de Jesucristo). El uso de este tipo de materiales se extendió y para el siglo 100 A. J. los romanos ya utilizaban esta misma mezcla para fabricar concreto de alta resistencia a la compresión de 5 MPa como se muestra en la figura 1 [1]. Durante los siguientes 17 siglos, no se presentó ninguna aportación importante sobre este tipo de mortero sino hasta la segunda parte del siglo XVI cuando se investigaron mezclas calcinadas de arcilla y caliza. En 1756, Smeaton comparo el aspecto físico y dureza de la piedra de portland al sur de Inglaterra y 40 años mas tarde, Parker fabricó cemento natural utilizando por primera vez el vocablo "cemento". En 1818, Vicat explicó el comportamiento científico de estos conglomerantes y más tarde en 1824, J. Aspdin patentó el método de obtención del cemento portland atribuyéndole este nombre dado que el color y la dureza del material le recordaban las piedras de aquel poblado inglés. Los años posteriores dieron origen a la mejora del proceso de obtención del cemento y ya para 1825 aparecen las primeras fábricas de cemento en Inglaterra, Francia y Alemania [2].



**Fig. I.1** Concreto Antiguo de los Romanos del Templo Salamis, Chipre.

El cemento portland, principal material hidráulico empleado en la fabricación de concretos se obtiene de un proceso energéticamente costoso (se invierten 7000 MJ por tonelada de cemento) y altamente contaminante [3]. Se estima que por cada tonelada de cemento se emite aproximadamente una tonelada de CO<sub>2</sub> y de acuerdo con las estadísticas mundiales recientes (véase la figura I.2), se observa que la producción anual de cemento esta en crecimiento y en el año 2007 la producción fue de aproximadamente de 2500 millones de toneladas [4].

En México en el año 2006 la producción de cemento fue de aproximadamente 38.8 millones de toneladas (ver figura I.3) [5], durante los últimos 25 años, la tendencia de la producción de cemento ha ido en aumento, debido al consumo como se muestra en la figura I.4 [6].



**Fig. I.2** Progresión de la producción de cemento portland en el siglo XX en el mundo [4].

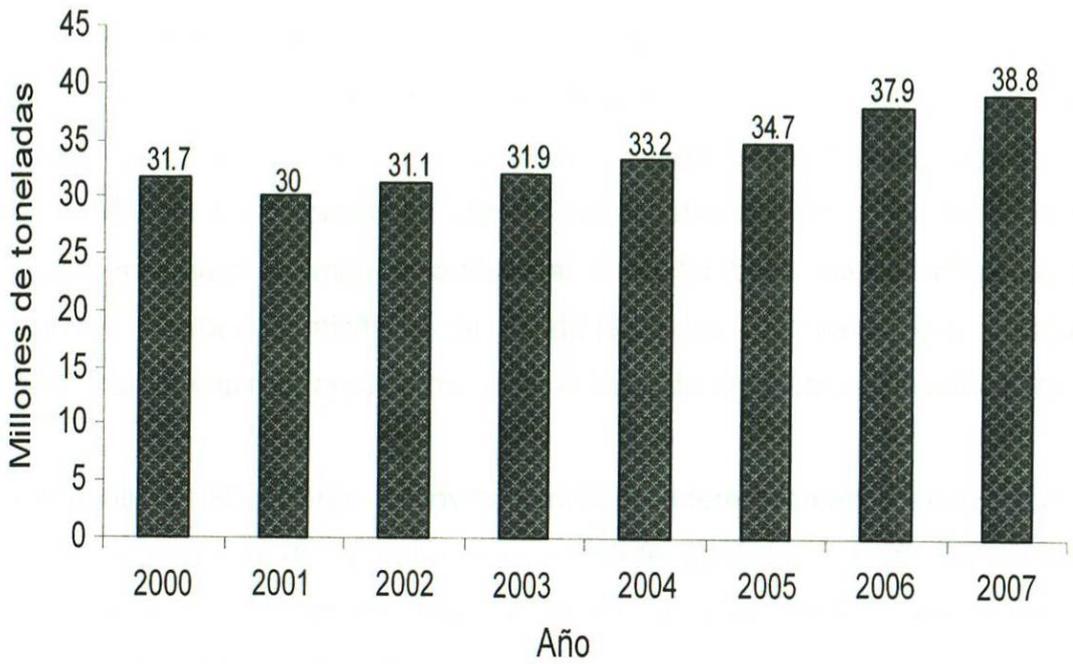


Fig. I.3 Producción de cemento en México entre 2000-2007 [5].

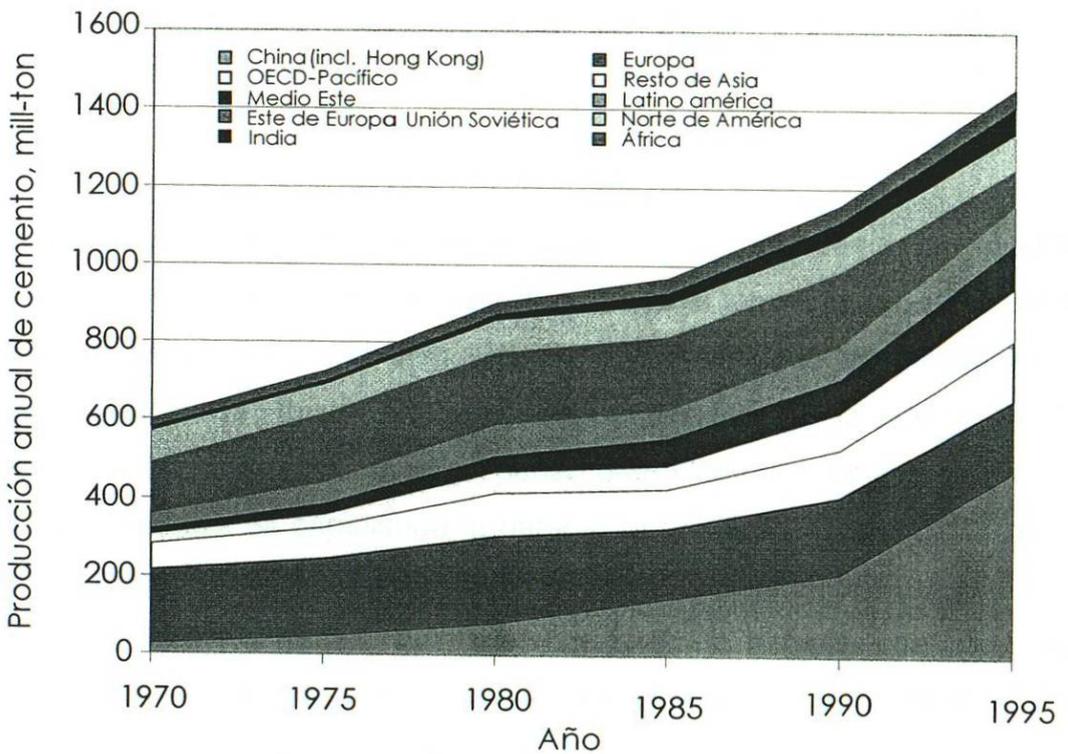


Figura I.4 Tendencia de producción de cemento a nivel mundial [6].

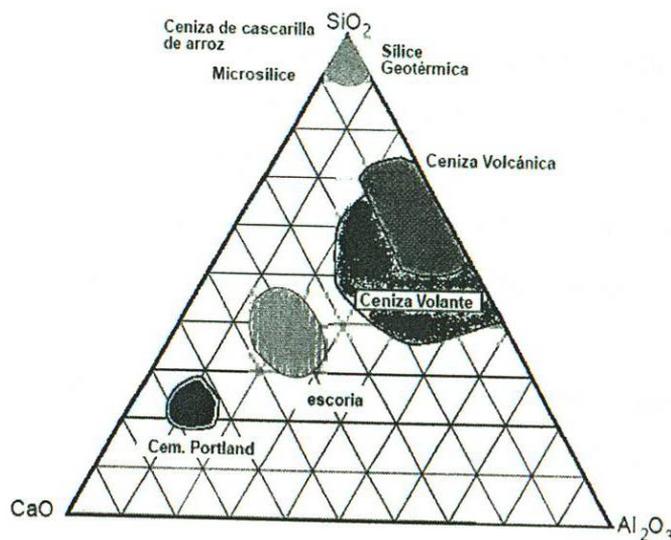
Cuando se analiza esta problemática y se sabe que en el futuro inmediato no existe otro material de construcción que pueda reemplazar al cemento en términos de volumen. La comunidad científica se enfrenta ante un reto, es decir, proponer soluciones a esta problemática desde el punto de vista de la sustentabilidad. La importancia de la sustentabilidad, no solo tiene como finalidad, minimizar el impacto ambiental si no también, intenta influir en las decisiones socioeconómicas y de calidad de los materiales que busquen atender los nuevos requerimientos constructivos de resistencia y durabilidad.

Actualmente en laboratorios de investigación en diferentes partes del mundo, se encuentran investigando formulaciones con el fin de reducir el uso del cemento en el concreto [7,8]. Sin embargo, la condición para emplear estos nuevos materiales, es que los elementos empleados se adapten a las necesidades de las construcciones y permitan una mayor durabilidad. Para la producción de este tipo de cementos, es necesario incorporar aditivos los cuales en pequeñas cantidades son capaces de modificar las propiedades del concreto y su durabilidad.

Otras tecnologías para reducir el uso del clínker y en consecuencia disminuir las emisiones del  $\text{CO}_2$ , es a partir de la reducción de la temperatura en la cual se favorece la formación de la alita ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) empleando un mineralizador. Otras alternativas son la sustitución de cal por diferentes fuentes de caliza. Por ejemplo, los investigadores rusos proponen usar cloruros o fluoruros de calcio [9]. Otra alternativa es cambiando la naturaleza química del clínker por medio de la sulfonatación o la aplicación de grandes volúmenes de aditivos minerales como materiales naturales de bajo costo o coproductos de desechos industriales tales como escoria de alto horno, ceniza volante como materiales suplementarios del cemento portland [10].

De acuerdo con las normas de construcción, algunos países como Holanda, Bélgica y Canadá permiten hoy en día emplear hasta un 30%, el uso de materiales cementantes complementarios en la elaboración de concreto, lo cual representa la disminución de emisiones de  $\text{CO}_2$  en la misma magnitud [11]. El aprovechamiento de materiales alternativos también está dirigido hacia economizar grandes cantidades de concreto empleado en una obra hidráulica, por medio de la sustitución parcial de agregados.

En la figura I.5 se muestra el diagrama ternario ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , ahí podemos observar, porque los materiales ricos en sílice como escoria, ceniza volcánica, sílice geotérmica, desechos de vidrio, etc son candidatos potenciales para emplearse como materiales de construcción. Es importante mencionar, que estos materiales, por si mismos, no presentan propiedades cementantes, por lo que hay necesidad de adicionar, óxido de calcio, para lograr composiciones semejantes al cemento portland y poderlos aprovechar como materiales de construcción.



**Figura I.5** Diagrama isotérmico ( $T=25^\circ\text{C}$ ) ternario de materiales alternativos del cemento portland [12].

En la Tabla I.1 se presentan las diferentes composiciones químicas de las adiciones minerales con alto potencial para ser empleados como materiales cementantes.

**Tabla I.1** Composición química general de los materiales cementantes [13].

Parámetro	Cemento portland ASTM Tipo I (% Peso)	Escoria de Alto Horno ( % Peso)	Ceniza Volante ( % Peso )
SiO <sub>2</sub>	4.13	6.63	30-62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.88	0.4	12-27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61.73	35.7	3-24
CaO	0.48	--	1-30
MgO	3.68	13.6	0.7-7
SO <sub>3</sub>	2.81	--	0.3-4
Na <sub>2</sub> O	0.25	0.36	0.20-2
K <sub>2</sub> O	0.44	0.4	0.20-3

En México y específicamente la zona norte, actualmente se enfrenta a fuertes problemas de disposición de desechos como resultado de las actividades industriales de las últimas décadas ya que se han generado grandes cantidades de residuos industriales provenientes del sector carboeléctrico (3000 toneladas de ceniza volante por año) e industria siderúrgica (10000 tonelada de escoria por año). Estos desechos actualmente se encuentran dispuestos en tiraderos a cielo abierto ocasionando la contaminación de mantos freáticos, aire y suelo.

Otro desecho industrial con gran potencial es el yeso, este compuesto se obtiene de diferentes procesos químicos y tiene propiedades fisicoquímicas diferentes según el proceso del cual se obtenga. Entre los tipos de yeso más comunes se tiene al yeso de boro, yeso de fosfato y/o yeso de flúor. Este último se obtiene como subproducto de la síntesis de Ácido Fluorhídrico. De acuerdo

con estadísticas de la empresa Solvay Flúor (Cd. Juárez, Chihuahua) cada año se generan 80,000 mega toneladas de Sulfato de Calcio Anhidrita  $\text{Ca}(\text{SO})_4$ .

El sulfato de calcio, se puede emplear en la producción del cemento portland, como un retardador en el fraguado durante el proceso de hidratación. Sin embargo, esta reportado que arriba de un 10% de yeso anhidrita en la mezcla, favorece la formación de etringita o taumasita, capaces de provocar el colapsamiento de la estructura del cemento, derivado de una expansión volumétrica [14,15].

Como se ha venido mencionando en esta introducción, la manufactura de cemento requiere el uso de cantidades importantes de recursos naturales, (piedra, agua, combustibles, etc.), de ahí la urgencia de optimizar los recursos.

A partir de este concepto el departamento de tecnología del concreto de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León a través de este trabajo, busca desarrollar ecocementos económicos con alta durabilidad para reducir de manera importante, la disposición de tiraderos industriales así como las emisiones de  $\text{CO}_2$ .

Por lo tanto se propone la posibilidad de utilizar yeso, ceniza volante y escoria granulada de alto horno, residuos generados durante la síntesis de Flúor, Electricidad y Acero, respectivamente, aplicados a eco-cementos y estudiar las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de desechos industriales, así como, la fabricación de eco-cementos con una resistencia diseñada.

Para obtener los objetivos propuestos, la tesis se ha desarrollado en 5 capítulos que se describen a continuación:

En el primer capítulo se realiza un análisis de la importancia del problema con subproductos industriales propuestos con aplicación en la industria de la construcción, con la finalidad de conocer la factibilidad del proyecto.

En el segundo capítulo propiedades de los materiales usados para el diseño de ecomateriales que se utilizan para la producción de eco-cementos.

En el tercer capítulo presenta la metodología experimental para la caracterización microestructural.

En el cuarto capítulo se describe la caracterización de las materias primas.

En el quinto capítulo se lleva a cabo el análisis y discusión de resultados a partir del estudio comparativo de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los diferentes matrices preparadas (yeso anhidrita, ceniza volante y escoria granulada de alto horno) con la finalidad de explicar como estos materiales alternativos influyen en las propiedades cementantes.

En el sexto capítulo se lleva a cabo la conclusión de los resultados y perspectivas.

## I.2 Importancia del Problema

El concreto es uno de los materiales ampliamente utilizado en la industria de la construcción en el mundo y aunque existen otros materiales para la construcción como la madera, este tipo de construcción solo es posible en países como Finlandia, Suecia y Estados Unidos, donde los recursos forestales son muy importantes [16].

Hasta la fecha a nivel mundial, no existen indicios reales sobre algún material, con el potencial para sustituir al cemento en el mediano plazo. Sin embargo, ni los indicadores de crecimiento económico de este sector, o la falta de competencia, han limitado la búsqueda de alternativas para mejorar las propiedades técnicas (propiedades físicas y mecánicas de pastas de cemento), además de reducir el impacto ambiental de este sector (sobre-explotación de recursos naturales, las emisiones de CO<sub>2</sub> y el ahorro energético) [17]. De hecho, en este momento existe la preocupación a nivel científico, por el crecimiento sin precedentes de las economías de dos países emergentes (China y la India). Ambos países tienen un alto porcentaje de población en el mundo y un retraso en demandas de desarrollo social. En consecuencia, estas poblaciones al mejorar su nivel económico, tendrán acceso al desarrollo tecnológico y la necesidad de construir la infraestructura correspondiente, lo cual implica un mayor consumo de cemento y recursos naturales. Es decir, en términos ambientales se generará una mayor emisión de gases invernadero principalmente CO<sub>2</sub>. Además del empleo de recursos naturales. Ante este fenómeno, el gobierno de China ha tomado la estrategia, de cubrir las necesidades sociales bajo una política de desarrollo sustentable [18].

Durante el Seminario sobre Materiales de Construcción y Tecnologías Sustentables en Ahmedabad, India en el año 2002. T. R. Naik de la universidad de Wisconsin, mencionó que las últimas estadísticas sobre emisiones de CO<sub>2</sub> a

---

nivel mundial estaban reportadas alrededor de 21 billones de toneladas, de las cuales alrededor del 20%, esta directamente relacionadas con la producción de cemento portland, aunado al requerimiento energético de 6 millones de BTU por tonelada de cemento producido [19].

Ante tal panorama, diferentes organismos internacionales sobre la conservación del medio ambiente, demandan el uso de materiales cementantes complementarios. De hecho, hoy en día se conocen diferentes subproductos industriales a base de sílice, quienes por si solos no presentan actividad puzolánica, sin embargo, cuando estos son mezclados con agua, el hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  presente reacciona a temperatura ordinaria para formar compuestos con propiedades cementantes [20]. Es importante destacar que estas formulaciones, no son una idea nueva, ya que mucho antes del descubrimiento del cemento portland, ya se habían mezclado cal con cementantes naturales [21]. Sin embargo, este concepto se ha retomado tratando de aprovechar una cantidad importante de desechos industriales que se encuentran dispuestos al aire libre y de esta forma fabricar concretos sustentables. Otra ventaja de esta tecnología es poder manipular las características de las mezclas. Es decir, será posible diseñar cementos a la medida de las necesidades. En este contexto, el diseño de mezcla adquiere cada vez más relevancia ya que estos materiales compuestos se vuelven cada vez más populares [22].

### **I.3 Antecedentes**

Los primeros cementos mezclados se fabricaron a partir de la escoria en 1901, en Alemania [4]. Sin embargo su uso se ha generalizado después de la segunda guerra mundial, especialmente en Alemania, Francia y Bélgica. Posteriormente, extendiendo su fabricación a los países productores de acero. En la actualidad el 10% de la producción de cemento en Francia e Italia, está constituido por escoria. En Bélgica y Holanda este porcentaje llega al 20%. En los países del este de Europa, la escoria constituye el 30% de la producción de cemento, mientras que en Rusia, el nivel aumenta hasta 50%.

El uso de la ceniza volante es más reciente, se reporta que en 1953, durante la construcción del *Hungry Horse Dam*, en Montana. Donde se emplearon 110 000 toneladas de ceniza volante.

Actualmente, la ceniza volante y caliza en el cemento portland ha llamado mucha la atención en los últimos años [23-28] ya que la ceniza volante mejora las propiedades fisicoquímicas del concreto y disminuye el costo de la producción de concreto. De hecho esta ruta es una de las más populares para reducir la expansión debido a la reactividad del álcali-silicato. Sin embargo este comportamiento no ha sido completamente explicado ya que se considera que diferentes factores tienen posibilidad de afectar la expansión del concreto. En el caso de la escoria granulada de alto horno mezclada con cemento, se emplea en la fabricación de concreto como un aditivo en la manufactura de cemento de escoria portland gracias a sus propiedades puzolánicas e hidráulica [29, 30].

En países como España, un alto porcentaje de la escoria proviene de proceso de arco eléctrico. Aunque este proceso es más eficiente para la fabricación de

acero que el proceso tradicional de escoria de alto horno, los subproductos (principalmente escoria) tienen un problema mayor para reciclarse y solo un 10% de estos polvos, son aprovechados para la fabricación de fertilizantes y recubrimiento de zinc. Con el fin de reducir los grandes volúmenes de escoria, diferentes alternativas ha sido estudiadas, la más común es como agregado en la construcción de carreteras [30,31].

Según A. M. Neville, la escoria de alto horno varía mucho su composición y estructura física, ya que estas propiedades están ligadas fuertemente, con los procesos de elaboración y el método de enfriamiento [2]. La escoria de hierro, puede formar un material cementante de diferentes maneras, primero puede mezclarse con piedra caliza para formar materia prima para la manufactura común del cemento portland. El clínker formado con estos materiales suele usarse (junto con la escoria) en la manufactura de cemento portland de escoria de alto horno. Este último cemento representa el segundo uso importante de la escoria.

El cemento portland de escoria de alto horno, se fabrica en Estados Unidos (por molienda o por combinación) en donde se llama cemento tipo IS y se incluye en la norma ASTM 595-79. Este cemento también se utiliza en Alemania, con el nombre de *Eisenportlan* con un contenido de 35% de escoria y como *Hochofen* (36-85% de escoria). En Francia el tipo más común de cemento, son *ciment métallurgique mixte* (50% de escoria) y *ciment de haut fourneau* (65 a 75% de escoria). En Bélgica, se ha desarrollado el proceso Trief en el cual se introduce en la mezcla de concreto escoria granulada molida en húmedo en forma de lechada, junto con el cemento portland y los agregados. Con este proceso, se ahorra el costo de secar la escoria y al moler en estado húmedo se obtiene mayor finura que la producida por un molino de la misma potencia [2, 32,33].

Otra variante de cemento es Cemsave en Inglaterra, el cual tiene una resistencia a edad temprana mas baja, que cuando se usa solo cemento portland, pero a edades mayores se alcanza una resistencia por lo menos igual. Sin embargo, la trabajabilidad de Cemsave es un poco mayor de manera que se puede reducir la relación agua/cemento (con escoria) con respecto a una mezcla de cemento portland con el mismo contenido de agregados. El concreto en que se utiliza Cemsave muestra un aumento considerable menor de temperatura durante la hidratación. De igual manera, el coeficiente de expansión térmica se reduce en un 10% en comparación con una mezcla similar de cemento portland, lo cual se debe quizá a un menor contenido de humedad [2].

Hasta ahora, no se conoce con claridad la naturaleza exacta de la hidratación del cemento portland de escoria de alto horno. Pero se sabe que los componentes del cemento portland, se hidratan de manera normal, y se ha visto que el hidróxido de calcio liberado proporciona una correcta alcalinidad, para dar inicio a la hidratación de la escoria granulada. Sin embargo la hidratación posterior, ya no depende de la combinación de la cal.

Es importante destacar, que el cemento portland de escoria de alto horno, es bastante parecido al cemento portland normal y los requisitos de la BS 146:1973 sobre finura, tiempo de fraguado y consistencia son iguales. De hecho, la finura del cemento portland de alto horno, tiende a ser más alta, pero a pesar de todo esto, la velocidad de endurecimiento de este cemento, es ligeramente menor, durante los primeros 28 días y, por lo tanto, reviste importancia en curado adecuado, por consiguiente, los requisitos de resistencia de la BS 146:1973 son más bajos para el cemento portland normal [2, 32].

Isa Yuksel et all, estudió las características de durabilidad y esfuerzo en las pastas de escoria granulada de alto horno, en las ceniza de combustible pulverizado y la combinación de ambas en diferentes porcentajes y con diferentes tamaños de agregados finos en el concreto (<3.5 y <7mm). Los resultados no mostraron diferencias significativas de la resistencia en las mezclas con diferentes granulometrías. En cambio, la resistencia del concreto si fue afectada cuando se reemplazo 40% de escoria [34].

Etsuo Sakai et all, diseñaron un sistema para la utilización de grandes volúmenes de ceniza volante como cemento de adiciones, utilizando dos tipos diferentes tipos de ceniza volante con diferentes contenidos de vidrio (uno con 38.2% y el otro con 76.6% en peso). Los resultados mostraron que la ceniza volante afectó la hidratación de los minerales del clínker en el cemento de adiciones, mientras que en la hidratación de la alita aumentó y la de la belita se retrasó [35].

De acuerdo con lo reportado por Shehta and Thomas [36] la composición química puede emplearse como indicativo del desempeño de la ceniza volante en el concreto. Es bien sabido que la expansión del concreto incrementa con un aumento en el contenido de óxido de calcio en el álcali en la ceniza volante y disminuye cuando el contenido de sílice aumenta. Varios estudios reportan que la ceniza volante es útil para reducir la cantidad de iones alcalinos en solución disponibles en los poros en reacciones con alto grado de reactividad.

Aiqin Wang et all, proponen un método para determinar el grado de hidratación del cemento y la reacción puzolánica de la ceniza volante en un sistema cemento-ceniza volante. Los resultados mostraron que el efecto activo que presenta la ceniza volante, es su actividad puzolánica y que puede reaccionar con la  $\text{Ca(OH)}_2$  para promover la hidratación del cemento. También mostraron que cuando el contenido de ceniza volante es menos, la actividad puzolánica se

---

---

exenta, siendo débil su actividad durante la hidratación del cemento. Pero cuando utilizan más, la actividad puzolánica es menos y promueve un fuerte papel en la hidratación del cemento. Esto es debido, a la cantidad de sílice contenida en la ceniza volante [37].

Actualmente la mezcla más conocida y estudiada es el cemento portland con agua, desde el proceso de producción, hasta las propiedades fisicoquímicas y mecánicas, composición química, composición mineralógica y proceso de hidratación. Debido a la existencia de dichos desechos industriales (escoria granulada de alto horno, ceniza volante) surge un gran interés ecológico y económico, en el aprovechamiento de la composición química similar al cemento portland.

Otros trabajos mas puntuales como Bulent Yilmaz et all. [25], reportan el efecto de cementos y morteros con bajo contenido de calcio a partir de ceniza volante, carbonato de calcio y calcio dolomítico. De las diferentes mezclas sintetizadas (un máximo de 40% de cemento portland reemplazado, ceniza volante un 40%, carbonato de calcio y carbonato de calcio dolomítica arriba de un 15%.) y con base en los análisis de difracción de Rayos X fue posible determinar que fases predominantes fueron, la portlandita, el carbonato de calcio y algunos silicatos di-tri cálcicos. Sin embargo estos materiales no estuvieron exentos de la presencia de etringita. Por Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras estudiadas se observaron diferentes microestructuras y el en caso de la pasta de cemento de carbonato de calcio, se comprobó la presencia de etringita, portlandita y masas de silicato hidratado. Por espectroscopia de Infrarrojo a 28 días de curado se observaron aun enlaces de Si-O, C-O son características de bandas de  $\text{CO}_3^{2-}$  y bandas de OH atribuibles al hidróxido de calcio. De lo anterior en este trabajo se concluyó que la expansión decrece cuando el contenido de ceniza volante incrementa en el cemento.

En los últimos 10 años Konstantin Sobolev et al. Ha venido estudiando ecocementos empleando 50% de desechos de vidrio de diferentes colores y ha comparado los resultados con una pasta de cemento portland. De acuerdo con los resultados preliminares, los materiales estudiados presentaron resistencias de flexión y compresión similar al cemento portland en un rango de 6.9-7.3 y 44.5-66.7 MPa. Sin embargo, la mejor resistencia se obtuvo con desechos de vidrio de ventana y botellas de vidrio de color verde. Él atribuye, este resultado a la principal diferencia entre una pasta de cemento con vidrio y la de referencia, la cual está relacionada con el tamaño y cantidad de portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , causado por la consumación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  resultado de una reacción puzolánica que envuelven a los granos de vidrio [38].

Con la introducción de nuevas tecnologías en la ciencia del cemento, muchos progresos se han hecho en el estudio de la hidratación inicial del cemento. Por ejemplo, el uso de Microscopía Electrónica de Barrido en cemento ha permitido investigar la hidratación del cemento en una atmósfera húmeda a escala nanométrica. Estos estudios han confirmado que el fenómeno de hidratación es real. De hecho, Moeser et al han estudiado sistemáticamente la hidratación de clínker y concreto. Estos resultados han permitido proponer nuevos modelos para la hidratación del cemento, específicamente con respecto al desarrollo de la fase de hidratación y micro-estructura [39, 40]. Xu et al reportan que la presencia de un acelerador cambia las condiciones de hidratación, tal como la concentración de iones y el valor de pH de la fase líquida después del mezclado lo cual favorece la formación de fibras de etringita [41].

A partir de la combustión de materia orgánica ha comenzado a utilizarse y actualmente países en Europa y Asia están diseñando ecocementos derivados de la calcinación de desechos municipales [42- 45].

Durante el desarrollo de esta línea de investigación, se produjo y caracterizó mezclas binarias y ternarias, no muy comunes en el área de materiales para la construcción, ya que no han alcanzado un impacto económico como el cemento portland. Sin embargo, se muestra un estudio de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de dichos desechos industriales, las cuales servirán como una referencia en la elaboración (porcentaje de cada uno de los materiales utilizados) y combinaciones de desecho industrial con cemento portland.

Las combinaciones de ceniza volante-escoria-cemento portland y yeso, son sistemas no muy bien conocidos y empleados en la industria cementera, así como, el sistema de cemento portland con altos porcentajes de yeso comercial y/o industrial comparado con respecto a la producción de un cemento comercial. Consideramos que son nuevas líneas de investigación para estudiar las propiedades fisicomecánicas, estructurales, proceso de hidratación, para un cemento mezclado con adiciones minerales y/o yeso.

## **I.4 Objetivos de la Tesis**

### **I.4.1 Objetivo general**

Estudiar las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de desechos industriales a base de yeso (hemihidratado ó anhidrita), escoria o ceniza volante para potenciarlos como materias primas en la fabricación de ecocementos.

### **I.4.2 Objetivos específicos**

- Diseñar mezclas con diferentes contenidos de adiciones minerales y/o yeso (hemidratado o anhidrita) para reducir el contenido de cemento hasta en un 75% garantizando propiedades cementantes y una resistencia mínima para la elaboración de ecocementos.
- Establecer las condiciones experimentales para la elaboración de especímenes.
- Caracterizar de las materias primas empleadas en la elaboración de ecocementos.
- Determinar la resistencia a la compresión de las pastas, mediante el equipo de pruebas universal.
- Caracterización fisicoquímica textural y superficial de diferentes mezclas de materiales de construcción (cemento, yeso, ceniza volante y escoria granulada de alto horno) a través de técnicas de caracterización como: Difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (DTA/DTG), Espectroscopía Infrarrojo (IR), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Fisisorción de Nitrógeno.
- Reciclar el subproducto “yeso” obtenido de procesos industriales como sustituto del yeso natural y comparar su comportamiento en las diferentes mezclas de ecocementantes.

## **I.5 Hipótesis**

Combinar dos grupos diferentes de subproductos (escoria granulada de alto horno o ceniza volante y yeso con bajo contenido de cemento portland (no más del 25%) la cual es posible para obtener ecocementos con una resistencia adecuada.

## I.6 Referencias

- [1] Instituto Ecuatoriano del Cemento y el Concreto – Breve historia del cemento, 2008.  
[http://www.inecyc.org.ec/historia\\_cemento.htm](http://www.inecyc.org.ec/historia_cemento.htm)
- [2] A. M. Neville, *Tecnología del Concreto*, Ed. IMCYC, (1995) 105.
- [3] K. Sobolev, *Sustainable Development of the Cement Industry and Blended Cements to Meet Ecological Challenges*. The Scientific World Journal, **3** (2003) 308-318.
- [4] P.C. Aïtcin, *Binders for Durable and sustainable Concrete*, Francis and Taylor, London, UK (2008) 500.
- [5] Cámara Nacional del Cemento – Producción y consumo de cemento en México, vista el 3 de Julio de 2008.  
[http://www.canacem.org.mx/la\\_industria\\_del\\_cemento.htm](http://www.canacem.org.mx/la_industria_del_cemento.htm)
- [6] Cembureau Annual Report, 1994-1995. European Cement Association, World Cement, August, (1995) 20–21.
- [7] A.V. Voljenskiy, M.I Rogovoi, V.I. Stambulko *Gypsum-cement and gypsum-slag binders*, Moscow, 1960.
- [8] A.V. Voljenskiy, U.S. Burov, V.S. Kolokolnikov *Mineral binder materials*, Moscow, 1979.
- [9] B.I Nudelman, A.S. Svetsitsky, M.Y Bikbau; I. M. Bun, A. A. Kevvai *Raw mixture for the production of cement*. United States Patent 4115138, Application Number: 05/799,767, USPTO, 1977.
- [10] V. M. Malhotra and P. K. Mehta, High-performance, high volume fly ash concrete: materials Mixture proportioning, properties, construction Practice and case histories, 2a. edición, (2005) 1-121
- [11] P. C. Aïtcin, *Memorias de Conferencia Técnica*, (2007) 5.

- [12] J. I. Escalante-García, *Avance y perspectiva*, **21** Marzo-Abril (2002) 79-88.
- [13] V.S. Ramachandran & J.J. Beaudoin *Handbook of analytical Techniques in concrete: science, technology principles, techniques and applications* (2001)
- [14] A. M. Neville *Properties of Concrete*, Edición cuarta y final.
- [15] K. Kovler *International RILEM-JCI Seminar on Concrete durability and Service Life planning concrete life 2006*, Ein-Bokek, Dead Sea, Israel, March (2006) 14-16.
- [16] El prisma, portal para investigadores y profesionales – Madera, vista el 3 de Julio de 2008.  
[http://www.elprisma.com/apuntes/ingenieria\\_civil/madera/](http://www.elprisma.com/apuntes/ingenieria_civil/madera/).
- [17] G. R., Vuk T. and Kaucic V., *Acta Chim. Slov.*, **53** (2006) 159-165.
- [18] T. Zuo, T. Wang, Z. Nie, *Materials and Desig*, **22** (2001) 107-110.
- [19] T. R. Naik, National Seminar on Building Materials and Technology for Sustainable Development, (2005) 1-25.
- [20] ASTM C 618-05. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzoland for Use in Concrete.
- [21] V.M. Malhotra, P. Helene, L.R. Prudencio Jr., y D.C.C. Dal Molin *High-Performance Concrete: Performance and Quality of concrete structures* Editorial American Concrete Institute SP-186, Farmington Hills (1999) 183-193.
- [22] Cementos Minetti-Reportes Técnicos: Cementos a la medida y últimos desarrollos en la tecnología del hormigón, vista el día 3 de Julio de 2008.  
<http://www.grupominetti.com/admin/items/R1CemMed.pdf>
- [23] B. Yilmaz, A. Olgun *Cement and Concrete Composites*, **30** (2007) 194-201.
- [24] Duchesne J, Berube MA. *Adv. Cem Based Mater*, **25** (1995) 43-52.
- [25] Lam L., Wong YL, Poon CS. *Cement Concrete Res*, **30** (2000), 747-56.

- [26] S. Medhat, T. DA Michail. *Cement Concrete Res* 2000, **30** (2000) 1063-72.
- [27] Lee C. Y., Lee HK, Lee KM. *Cement Concrete Res*, **33** (2003) 425-31.
- [28] Voglis N, Kakali G, Chaniotakis E, Tsivilis S. *Cement Concrete Compos*, **27** (2005) 191-196.
- [29] I. Yuksel, O. Ozkan and T. Bilir, *ACI Materials Journal*, **1** (2006) 203-206.
- [30] M. Frías-Rojas and M. I. Sánchez de Rojas, *Cement and Concrete Research*, **34** (2004) 1881-1888.
- [31] H. Mozt, J. Geiseler, Products of Steel Slags, in G. R. Woolley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainright (Eds.), *Inter. Conf. On Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, WASCON 2000, Harrogate (UK)*, **1** (2000) 207-220.
- [32] P.C. Aïtcin, *Memorias de Conferencia Técnica*, (2007) 5.
- [33] P.C. Aïtcin *Binders for durable and sustainable concrete*, Francis and Taylor, London, UK (2008) 500.
- [34] I. Yuksel, O. Ozkan and T. Bilir, *ACI Materials Journal*, **1** (2006) 203-206.
- [35] E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, Seung-Heun Lee y M. Daimon, *Cement and Concrete Research*, **35** (2005) 1135-1140.
- [36] Medhat H. Shehata, Michael D. A. Thomas *Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete*, *Cement and Concrete Research*, **32** (2002) 341-349
- [37] A. Wang, C. Zhang and W. Sun, *Cement and concrete Research*, **34** (2004) 2057-2060.
- [38] K. Sobolev, P. Turker, S. Soboleva, G. Iscioglu, *Cement and concrete research*, **36** (2006) 1048-1055.
- [39] Eckart A. and Stark J. *Proceedings of the 13th International Conference on Building Materials (UBAUSIL), Weimar, (1997) 901-919.*

- [40] Stark J., Moeser B. and Eckart A. *Cement-Lime-Gypsum*, **54** (2001) 52-60.
- [41] Q. Xu and J. Stark, *Advances in Cement Research*, **17** (2005) 1-8.
- [42] Z. Sarbak, A. Stanczyk, M. Kramer-Wachowiak, *Powder Technology*; **145** (2004) 82-87.
- [43] J. E. Ubert, B. Husson, N. Sarrumone; *Journal of hazardous Materials*, **B136** (2006) 424-631
- [44] N. Saikia, S. Kato, T. Kojima, *Waste management*, **27** (2007) 1178-1189.
- [45] Kikuchi, *Resources, Conservation and Recycling*, **31** (2001) 137-147.

# **Capítulo II**

## **Propiedades de los materiales usados para el diseño de ecomateriales**

## II.1 Introducción

Para centrar las bases de este trabajo, en este capítulo se describe la clasificación de las adiciones minerales y se mencionan las propiedades que les confieren actividad cementantes al incorporar precursores de calcio ( $\text{CaO}$  y  $\text{CaSO}_4$ ). En seguida se realiza una descripción puntual de las principales características, propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de estos materiales (ceniza volante, escoria granulada de alto horno) que representan un interés científico en nuestro grupo al mezclarlos con clinker, con la finalidad de potenciar su usos en la industria de la construcción.

Aunado a lo anterior se mencionan los volúmenes generados de estos materiales y los problemas de contaminación que representan debido a la mala disposición de los mismos. De ahí la importancia de revalorizar estos subproductos industriales para potenciar su uso como materiales de construcción.

Durante el desarrollo del tema de investigación se estará abordando un concepto importante, ECOCEMENTO, es decir, un material mezclado utilizando sub-productos en grandes masas, bajo características y condiciones especiales, como materias constituyentes de matrices cementantes, lo cual lo lleva a estar en armonía con el medio ambiente, disminuyendo el gasto energético y por ende las emisiones contaminantes al aire, provenientes durante el proceso de clinkerización en la producción de cemento.

## II.2 Clasificación de las Adiciones Minerales

Las adiciones minerales se clasifican en activas e inactivas (véase Figura II.1). Las activas son aquellas que presentan la capacidad de formar productos de hidratación similares a los que se producen durante la hidratación del clinker portland, en cambio las adiciones inactivas, si bien no presentan esta capacidad, suelen mejorar otras propiedades como la trabajabilidad y la resistencia temprana.



**Figura II.1.** Clasificación de adiciones minerales, según sus propiedades hidráulicas [1]

Dentro de las adiciones minerales activas, se encuentran las adiciones puzolánicas y las escorias de alto horno. Las puzolanas son materiales silíceo o silicoaluminosos, que por si mismo puede tener poca o ninguna actividad hidráulica pero que al ser finamente dividido y en presencia de agua reacciona químicamente con el hidróxido de calcio para formar compuestos que poseen propiedades hidráulicas [2]. De acuerdo a su origen las puzolanas pueden ser naturales y artificiales. Las puzolanas naturales pueden ser cenizas volcánicas, tobas volcánicas (zeolitas) y tierras diatomeas. Las zeolitas artificiales tiene un

Capítulo II. Propiedades de los Materiales usados para el diseño de Ecomateriales  
origen químico en común como la ceniza volante, microsílíce o arcillas activadas (sílíce fume) y las cáscaras de arroz [2].

Con respecto a las escorias de alto horno, estas tienen la capacidad de activarse y formar silicatos de calcio hidratados (C-S-H) también llamados de hidraulicidad latente en el caso de escoria granulada de alto horno. Esta última reacción es necesaria, para producirse con cierta velocidad en un ambiente altamente alcalino generado debido a la presencia de cal producida por la llamada hidratación primaria.

## **II.3 Propiedades y Características de los Materiales Empleados para la Elaboración de Ecocementos**

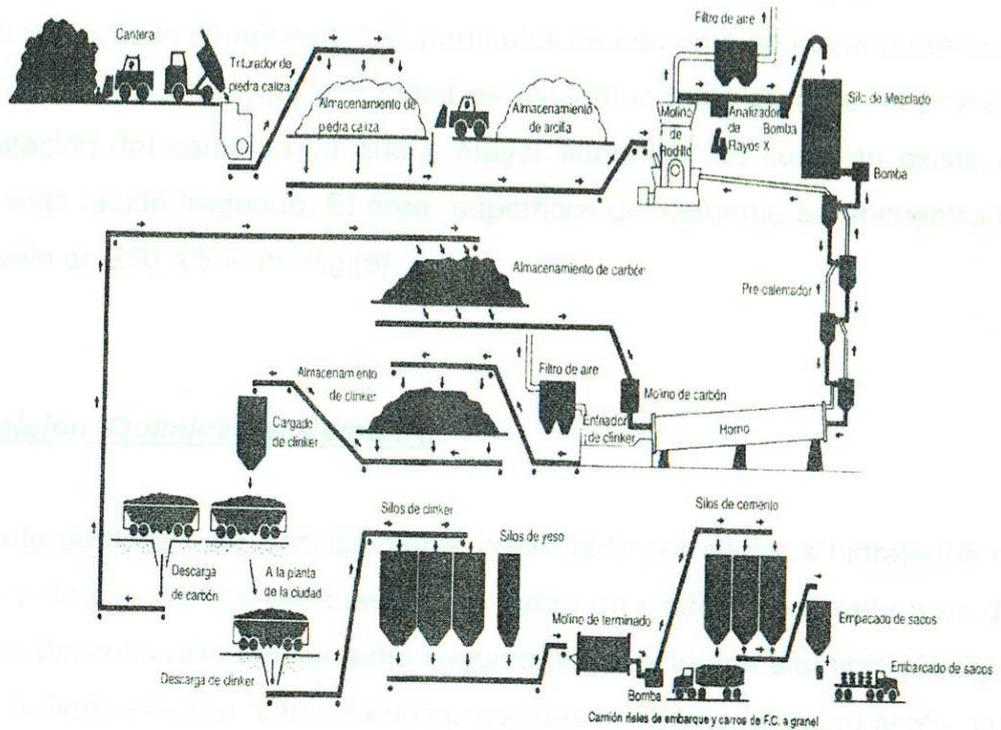
Hasta ahora en la literatura se mencionan diversos materiales que pueden emplearse como sustitutos parciales en la formulación de cementos. De estos materiales algunos son subproductos de procesos industriales y por lo tanto su uso puede retribuir a ventajas económicas a las empresas. Sin embargo la principal razón que empuja el uso de estos materiales es el que pueden llevar a mejoramientos acertados o modificaciones a las propiedades del concreto. En las siguientes secciones se describirán las propiedades fisicoquímicas y estructurales del cemento portland, el clínker, la escoria de alto horno, yeso y anhidrita.

### **II.3.1 Clínker y Cemento Portland**

Actualmente es muy común el uso del concreto de cemento portland como material de construcción dada sus características de resistencia, durabilidad y fácil disponibilidad. En México, este sector industrial es uno de los más importantes y dinámicos como consecuencia de las actividades económicas las cuales cada día demandan la construcción de carreteras, puentes de concreto, aeropuertos, presas hidroeléctricas, edificios, casas entre otras. De acuerdo con la ASTM, se define al cemento portland como un cemento hidráulico que fija o endurece cuando se mezcla con agua. Las partículas de cemento adsorben agua formando un gel cementante a través de proceso denominado hidratación.

En las siguientes líneas se resume el proceso de fabricación del cemento. Los minerales principales que se requieren para la producción de cemento portland son el óxido de calcio, óxido de silicio, óxido de aluminio y el óxido de fierro en

Capítulo II. Propiedades de los Materiales usados para el diseño de Ecomateriales  
menor proporción (véase figura II.2). Estos minerales se obtienen de canteras a  
cielo abierto.



**Figura II.2** Esquema del proceso de fabricación del cemento portland [5].

En la primera etapa las materias primas son trituradas por separado para reducir su tamaño. Posteriormente se mezclan en la proporción adecuada y se muelen para que la mezcla tenga un tamaño de partícula adecuado para la producción de clínker. Los polvos son almacenados en silos y posteriormente se hacen pasar en un sistema de precalentamiento hasta alcanzar la temperatura de calcinación del horno de aproximadamente  $1450^{\circ}\text{C}$  [3]. La eliminación del agua y de los gases conlleva a una nueva composición química en las partículas que se denomina clínker. Posteriormente el clínker se mezcla con 5% de yeso (para controlar la velocidad de endurecimiento) y de esta forma se obtiene el cemento portland el cual es almacenado en silos y posteriormente empaquetado en sacos para su comercialización [4].

### **Características Físicas del Cemento**

Una de las características físicas más importantes del cemento es el tamaño de las partículas que lo componen. Las partículas de cemento se encuentran en el rango de 5 a 100  $\mu\text{m}$  y esta propiedad es muy importante durante el proceso de hidratación del cemento ya que a mayor superficie de contacto existe un mejor y más rápido fraguado. El área superficial del cemento se encuentra en un intervalo de 250 a 500  $\text{m}^2/\text{Kg}$  [5].

### **Composición Química del Cemento**

El cemento portland está principalmente constituido por silicatos hidratados de aluminio y de cal. Ambos compuestos en forma de óxidos representa mas del 85% peso del contenido del cemento seguido por el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Otros óxidos presentes en menor cantidad al 5%, son el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), el oxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y el óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Las variaciones de los constituyentes que están en menor proporción principalmente ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) lleva a que cada uno de estos cementos desarrolle características y propiedades bien específicas en el concreto fresco. En la Tabla II.1, se presentan la composición química de diferentes cementos especiales, en % masa.

**Tabla II.1** Comparación de la composición química de diferentes cementos portland especiales [6].

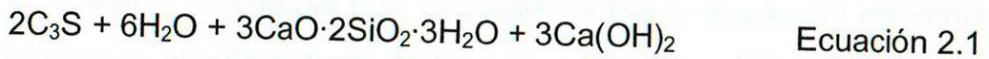
Compuesto	Gris (%)	Blanco (%)	Bajo en álcalis (%)	Pozos de petróleo (%)	Tipo 20M (%)
SiO <sub>2</sub>	20.9	21.90	21.20	21.3	23.1
CaO	63.2	66.50	66.40	63.3	62.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	5.60	5.00	2.90	3.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	0.30	3.90	4.10	4.70
MgO	2.7	1.00	1.30	4.10	1.80
Na <sub>2</sub> O	0.32	0.08	0.09	0.17	0.12
K <sub>2</sub> O	0.95	0.13	0.11	0.68	0.40
Na <sub>2</sub> O	0.94	0.16	0.16	0.62	0.38
SO <sub>3</sub>	3.3	3.10	2.40	4.10	2.40

### Hidratación del Cemento Portland

Las principales fases mineralógicas del cemento son: el silicato tricálcico (3CaO·SiO<sub>2</sub>), silicato dicálcico (2CaO·SiO<sub>2</sub>), aluminato tricálcico (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y aluminoferrita tetracálcico (4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estas fases minerales del cemento también son conocidas como alita, belita, aluminato y ferrita. Adicional, a las fases anteriores existen otras fases en el cemento como los sulfatos alcalinos u óxidos de calcio quienes están presentes en menores proporciones pero que pueden tener influencia en el producto final dependen de las propiedades deseadas, por ejemplo, la velocidad de fraguado, el calor de hidratación y la resistencia al ataque de sulfatos. La velocidad de fraguado es el resultado de las reacciones químicas entre la fase mayoritaria y el agua. Las reacciones de hidratación de los aluminatos tienen gran influencia sobre el comportamiento y al mismo tiempo en las fuerzas de enlaces. A continuación se

describen las características más importantes de las 4 fases principales del cemento.

La Alita son los silicatos tricálcicos modificados en composición y estructura de cristal por la sustitución iónica de  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Fe^{+3}$ . La alita es el principal constituyente del cemento portland y representa 50-70% del clinker. La reacción química para la alita con el agua es [6]:



La Belita, es el silicato dicálcico y constituye alrededor de 15 a 30% del clinker en el cemento portland. La Belita reacciona muy lentamente con el agua y contribuye muy poco con la resistencia en los primeros 28 días. Esta fase contribuye posteriormente al desarrollo de la resistencia.

El aluminato constituye alrededor de 5 a 10% del clinker en el cemento portland. La composición y algunas veces la estructura, son modificados de manera importante por iones diferentes como  $Si^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ . El aluminato reacciona rápidamente con el agua y puede causar una indeseable fijación si no se controla el agente adicionado. La ferrita constituye del 5-15% del clinker en el cemento portland. Esta fase se modifica en composición en función de la relación Al/Fe además de la sustitución de iones extraños [6].

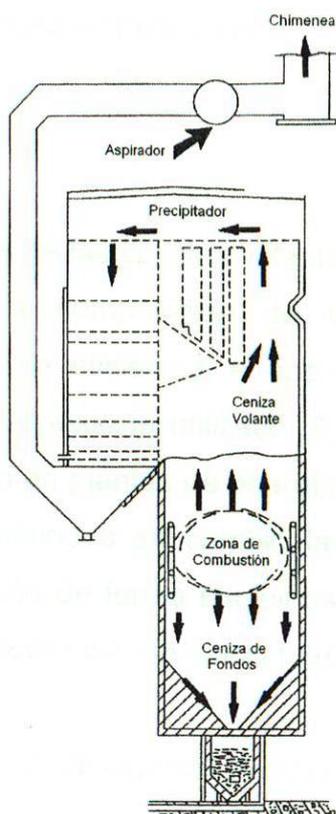
La Alita ( $3CaO \cdot SiO_4$ ) y la Belita ( $2CaO \cdot SiO_4$ ) reaccionan con agua para formar silicatos de calcio hidratados e hidróxido de calcio [6]. El silicato de calcio hidratado es comúnmente llamando C-S-H porque no tiene una composición estequiométrica fija. La fase aluminato reacciona con el yeso en presencia de agua para dar lugar a la formación de etringita [6].

Dado que la obtención del clínker corresponde a una etapa del proceso de fabricación de cemento portland y la diferencia más importante está relacionada con un menor contenido de calcio. En esta sección se darán por hecho sus propiedades fisicoquímicas y mineralógicas que son muy semejantes.

### II.3.2 Ceniza Volante

El carbón es la fuente de energía más empleado desde la revolución industrial y la ceniza volante es el subproducto de la combustión de carbón pulverizado en plantas termoeléctricas.

Existen diferentes configuraciones de los sistemas industriales para asegurar una alta eficiencia en la generación de vapor además de alta sensibilidad a los cambios del proceso y que tiene influencia en las características de la ceniza volante. Como se muestra en la figura II.3, cuando el carbón se somete a combustión alrededor de  $1200^{\circ}\text{C}$ , las cenizas generadas son partículas finas menores de  $100\mu\text{m}$  que son fácilmente transportadas por una corriente de aire y colectadas por equipos eléctricos o mecánicos. Cuando la recolección de ceniza volante se lleva a cabo en un ambiente seco el tamaño de partícula es mucho más homogéneo en comparación a la recolección en un medio húmedo. Para este último caso, la recolección es más segregada debido al hecho que la velocidad de sedimentación es más lenta para partículas más pequeñas o ligeras. En cambio la porción más gruesa de la ceniza volante (entre 15-20% en masa) es pesada y cae al fondo del horno de ahí que sea nombrada ceniza de fondos (ver figura II.3) [7]. Con la ignición del combustible a altas temperaturas, los compuestos inorgánicos del carbón se funden y los líquidos asumen una forma esférica formando cristales de ceniza volante incrustados con varios minerales. La colisión entre partículas da como resultado partículas grandes o partículas a partir de más pequeñas [7].



**Figura II.3** Representación esquemática de la formación de ceniza volante [6].

### **Propiedades Físicas**

Las cenizas volantes generalmente están compuestas de pequeñas partículas vítreas huecas en el rango de 0.01 a 100  $\mu\text{m}$  y gravedad específica de 2.1 a 2.6  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [8]. Las cenizas de fondos contienen un mayor porcentaje de material grueso y tienen una mayor gravedad específica que varias cenizas volantes [8,9]. Ambas cenizas pueden incluir una importante fracción de material mayor a 2 mm debido a la presencia de escoria de la caldera.

En general, las mezclas minerales tienen influencia sobre las propiedades de dureza del concreto, éstas dependen del tamaño, la forma y la textura de las partículas y composición química. La cantidad de agua requerida y la

trabajabilidad son controladas por la distribución del tamaño de partícula, la rugosidad y el efecto de arreglo de partículas.

### Composición química

Las características químicas de las cenizas volantes dependen de una variedad de factores, incluyendo la composición de la materia prima (carbón), condiciones de combustión, la eficiencia, el tipo de dispositivo de control de emisiones y el método de disposición utilizado [8,10]. La ceniza volante clase "F" es usualmente producida en plantas de energía donde se quema antracita o extracto de carbón sub-bituminoso en cambio la clase "C" se obtiene de la calcinación de lignita o carbón de forma bituminosa. Estos tipos de ceniza "C" son clasificados por su alto contenido de calcio (>10%) [11].

**Tabla II.2** Composición química de algunas cenizas volantes [6].

Compuesto (% masa)	Clase F (%)	Silicoalumina (%)	Clase C (%)	Sulfocalcárea (%)	Ceniza Nava Coah. (%)
SiO <sub>2</sub>	59.4	47.4	36.2	24.0	57.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.4	21.3	17.4	18.5	27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.9	6.2	6.4	17.0	5.2
CaO	2.6	16.6	26.5	24.0	3.5
MgO	1.3	4.7	6.6	1.0	0.7
Na <sub>2</sub> O	2.2	0.4	2.2	0.8	0.34
SO <sub>3</sub>	2.4	1.5	2.8	8.0	0.33
Perdida por ignición	2.0	1.5	0.6	-	2.8
Cal libre	-	-	-	-	-

Al analizar la tabla II.2, aparentemente se observan diferencias considerables entre la composición química de las cenizas (ver tabla II.2). Sin embargo, estas diferencias no son importantes en comparación a las diferencias mineralógicas o granulométricas (tamaño y forma de partícula) que pueden impactar de manera importante en las propiedades del concreto [11]. De hecho Malhotra et al reportan que existe diferencia en la composición química de la ceniza volante en las diferentes regiones de la tierra. Por ejemplo, en el caso de la India y de Australia existen cenizas volantes con contenidos de  $\text{SiO}_2$  superiores al 55%.

### **Hidratación de la ceniza volante**

La ceniza volante es un material heterogéneo muy complejo ya que contiene fases amorfas y fases cristalinas [12,13]. La ceniza volante es considerada como un mineral de tipo ferroaluminosilicato, compuesto principalmente por Al, Si, Fe, Ca, K y Na [8]. Estudios muestran que trazas de varios elementos en la ceniza volante están concentrados en pequeñas partículas.

Para el caso de cenizas volantes provenientes del carbón bituminoso la presencia de aluminosilicatos hace menos reactiva a la ceniza volante en comparación con cenizas volantes con alto contenido de calcio principalmente por la presencia de silicoaluminato de calcio. Las fases cristalinas típicas que se encuentran en una ceniza volante con bajo contenido de calcio son la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), la silimanita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), la hematita y la magnetita. Estos minerales no poseen alguna propiedad puzolánica. En cambio los minerales típicos que se encuentran en cenizas volantes con alto contenido de calcio son cuarzo, aluminato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), aluminosulfatos de calcio ( $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), calcio libre, MgO y sulfatos alcalinos. A excepción del cuarzo y el MgO, todos los minerales presentes en la ceniza volante tienen una alta actividad.

La actividad puzolánica de la ceniza volante esta fuertemente influenciada por la composición de la fase vítrea presente. De hecho, las cenizas volantes de plantas termoeléctricas contienen entre 60 y 90% de vidrio. La composición química y la reactividad del vidrio estará en función del contenido de calcio presente en la ceniza volante.

Las reacciones de hidratación de la ceniza volante, varía según el contenido de óxido de calcio en la ceniza volante. Una ceniza volante con alto contenido de óxido de calcio está compuesta de una fase vítrea y fases cristalinas (incluyendo  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgO$ , libre de  $CaO$  y  $C_4A_3S$ ), las cuales le dan la propiedad de endurecer bajo el agua. La etringita, monosulfoaluminatos hidratados y C-S-H causan endurecimiento de la ceniza volante cuando se mezcla con agua [11]. Ghosh and Pratt [14] reportaron que el comportamiento de la hidratación de  $C_3A$  y  $C_2S$  en la ceniza volante es el mismo como en el cemento, pero el grado de velocidad de formación de C-S-H de la fase vítrea es comparativamente lenta.

La ceniza volante con bajo contenido de óxido de calcio, tiene muy poca o ninguna propiedad cementante, pero se hidratan cuando los álcalis e hidróxido de calcio son adicionados formando los productos de hidratación como C-S-H,  $C_2ASH_8$  y  $C_4AH_{13}$ . Cuando el  $Ca(OH)_2$  es suministrado, mucha de esta sílice y alúmina es fijada por la ceniza volante. Al grado que la hidratación de la ceniza volante se incrementa con la presencia de yeso debido a que la superficie es activada por la destrucción de la estructura del vidrio y fases cristalinas, causadas por la disociación de  $Al_2O_3$  reaccionando con el  $SO_4^{2-}$  [11].

Los mecanismos de reacción e hidratación de una ceniza volante con los compuestos del cemento, tales como  $C_3S$  y  $C_3A$ , son químicamente más complicados que las reacciones de la una ceniza volante en presencia  $CaO$ . Takemoto y Uchikawa [15] propusieron la explicación esquemática de las

reacciones simultáneas entre el  $C_2S$ -puzolana y el  $C_3A$ -puzolana de acuerdo a la siguiente explicación. Para la reacción entre el  $C_3S$ -puzolana, la presencia de agua provoca que los iones de calcio provenientes del  $C_3S$  fluyen libremente y sean absorbidos sobre la superficie de las partículas de puzolanas. Provocando la formación del C-S-H como producto de la hidratación del  $C_3S$  cuando la relación Ca/Si es alta en la superficie de los granos de  $C_3S$  y baja la relación en los poros de la puzolana.

El ataque en la superficie puzolánica por el agua trae como consecuencia una disolución de iones  $Na^+$  y  $K^+$  que da como resultado una capa amorfa rica en Si y Al. La presencia de iones  $Na^+$  y  $K^+$  incrementa la concentración de iones  $OH^-$  y acelera la disolución de iones  $SiO_4^{-4}$  y  $AlO_2^{-1}$ , quienes se combinan con  $Ca^{+2}$  para incrementar el espesor de la capa. Debido a la presión osmótica, la capa engrosa gradualmente y se forma un vacío (burbuja) entre la capa y las partículas puzolánicas. Es decir, la presión rompe la pared, el ión  $SiO_4^{-4}$  y  $AlO_2^{-2}$  difundiendo hacia la solución rica de  $Ca^{+2}$ . Adicionalmente los C-S-H e hidratos de Ca-Al precipitan sobre la superficie de las partículas provocando un aumento en el intervalo de ruptura de la capa. Los espacios vacíos dentro de la capa así como los hidratos sobrantes no precipitan por la presencia de una alta concentración de álcalis. Para las puzolanas con bajo contenido de álcali la destrucción de la capa amorfa de Si y Al permite al ión  $Ca^{+2}$  desplazarse dentro de la capa y precipitar silicatos de calcio, aluminatos de calcio hidratados sobre la superficie de los granos de puzolana, de ahí que se obtiene la completa hidratación (Ver figura II-4) [11]

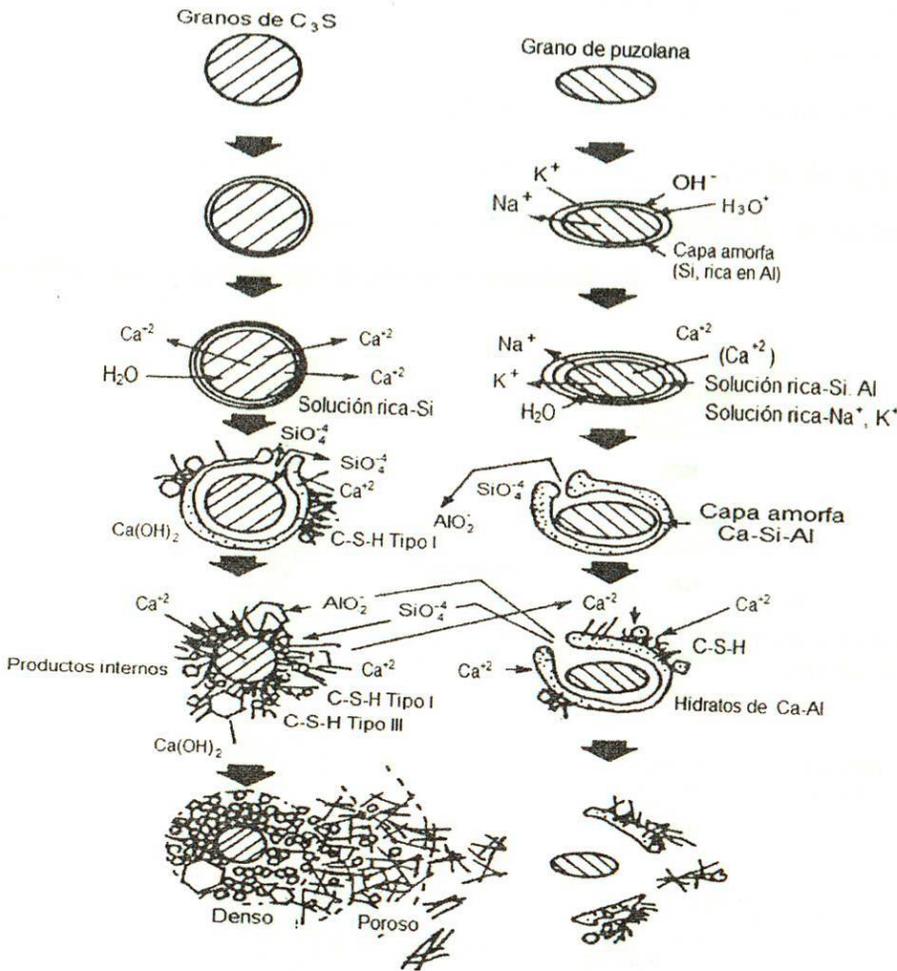


Figura II.4 Representación esquemática del mecanismo de hidratación en un sistema de  $C_3S$ -puzolana [11].

La hidratación de un sistema  $C_3A$ -puzolana, fue observado por primera vez por Uchikawa y Uchida [16], (ver figura II-5) muestra el desarrollo de un sistema  $C_3A$ -puzolana en presencia de hidróxido de calcio y yeso. De acuerdo con Uchikawa y Uchida, la presencia de la puzolana, acelera la hidratación de  $C_3A$  por adsorción de  $Ca^{2+}$  en la fase líquida y proporcionando a la vez, sitios de precipitación para la etringita y otros hidratos.

Las reacciones de un sistema  $C_3A$ -puzolana es muy similar a la reacción de un  $C_2S$ -puzolana, donde, la etringita, el monosulfoaluminato hidratado, el aluminato de calcio hidratado y el silicato de calcio hidratado se forman sobre la superficie externa de las partículas puzolánicas o sobre la superficie de las partículas de  $C_3A$ , dependiendo de la concentración de  $Ca^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$  en solución de acuerdo al proceso mencionado en el párrafo anterior[14].

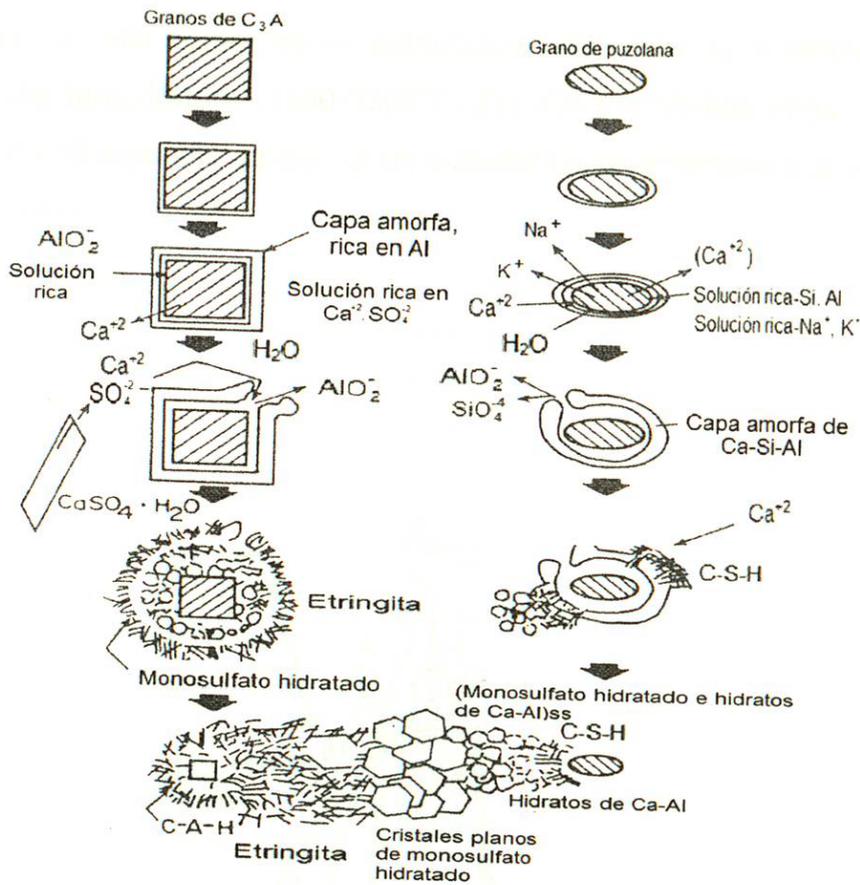


Figura II.5 Representación esquemática del mecanismo de hidratación en un sistema  $C_3A$ -puzolana en presencia de  $Ca(OH)_2$  y  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [11].

### II.3.3 Escoria de Alto Horno

La fabricación del hierro se realiza en altos hornos y los subproductos de este proceso son denominados escoria de alto horno (ver figura II.6). De acuerdo con la ASTM C125 se definen a la escoria como un producto no metálico que consiste esencialmente de silicatos y aluminosilicatos de calcio y otras bases que se desarrollan en condiciones líquidas a alta temperatura.

La escoria de alto horno es un subproducto obtenido de la manufactura de hierro a alta temperatura (1400-1500°C) [1]. En los últimos años, el uso del acero ha ido en aumento ya que es un material complementario a la industria de la construcción.

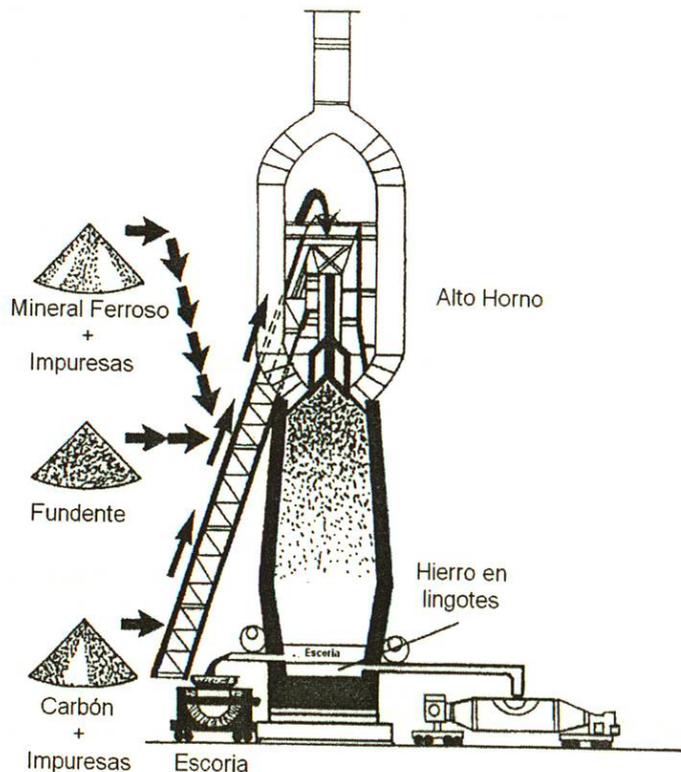


Figura II.6 Esquema representativo de un alto horno de acero [5].

En la figura II.6 se presenta el proceso de elaboración del hierro, la escoria constituye el medio idóneo para atrapar las impurezas generadas durante las reacciones químicas entre las materias primas (el mineral ferroso y el carbón), el fundente para reducir el punto de fusión de la mezcla y las impurezas oxidadas durante el refinado del metal líquido. Con lo anterior se logra forma la composición deseada del hierro [6].

Actualmente existe una amplia diversidad de proceso que conllevan a la generación de la escoria como son: la metalurgia del hierro, del acero, del níquel, del manganeso, del cromo, del cobre, etc. A pesar que estas escorias tienen funciones metalúrgicas semejantes varían extensamente en sus propiedades físicas y químicas. Lo que conlleva a que las escorias mas utilizadas en el campo de la construcción sean las generadas en la fabricación del hierro y del acero [1].

En la figura II.7 se presenta la clasificación de las escorias según su origen. Sin embargo para efectos de este trabajo, se estará refiriendo a hierro de lingotes.

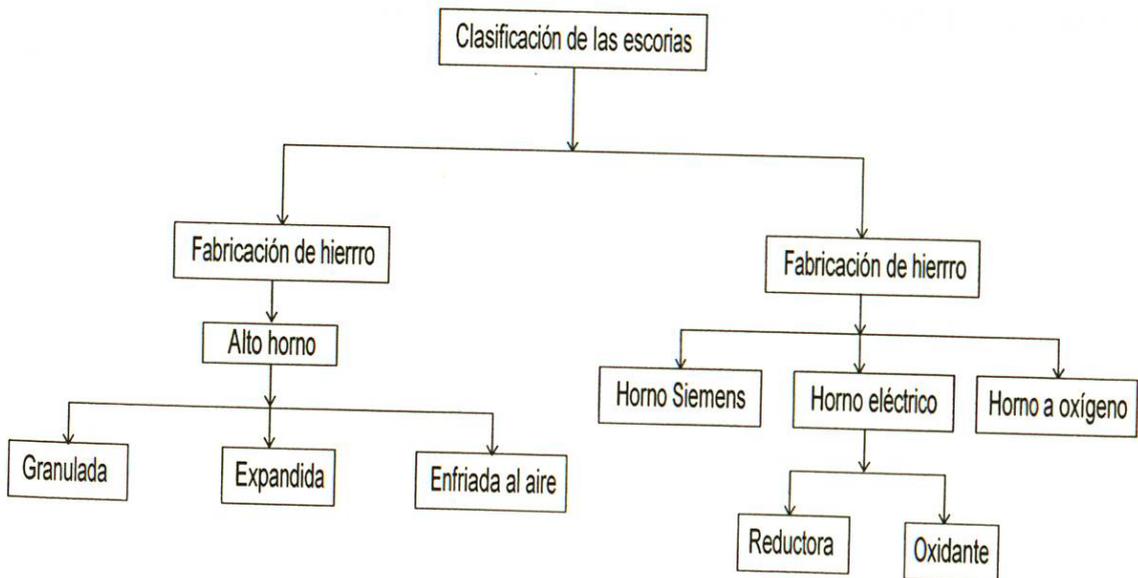


Figura II.7 Clasificación simplificada de las escorias según su origen [1].

### **Propiedades Físicas**

A partir de los procesos que dan origen a las escorias, se generan materiales con diferente densidad. Los áridos obtenidos por enfriado tienen densidades entre  $2.0$  y  $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$  y resistencia al desgaste caracterizada por el ensayo entre 20 y 35%.

### **Propiedades químicas**

La composición química de la escoria depende de varios factores como la naturaleza del fundente, la composición del flujo de caliza, el consumo de carbón o el tipo de hierro que se está fabricando. También se pueden observar variaciones en la composición de la escoria de acuerdo a las diferentes épocas, como consecuencia del origen de las materias primas y del tipo de fundente que esta siendo fundido (ver tabla II.3). Lo anterior afecta de manera importante el contenido relativo de los cuatro principales constituyentes que son: óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio quienes constituyen cerca del 95% del total sin despreciar otros óxidos quienes están presentes en menores proporciones como sulfatos y óxidos de fierro y manganeso [1].

**Tabla II.3** Composición química de la escorias de acuerdo a su origen [1]

Compuesto	Francia (%)	Estados Unidos (%)	México (AHMSA) (%)
SiO <sub>2</sub>	29 a 36	33 a 42	34.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 a 19	10 a 16	9.8
CaO	40 a 43	36 a 45	40.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 4.0	0.3 a 20	1.0
MgO	< 6.0	3 a 12	8.4
SO <sub>3</sub>	< 1.5	-	2.5

### **Hidratación de la escoria granulada de alto horno**

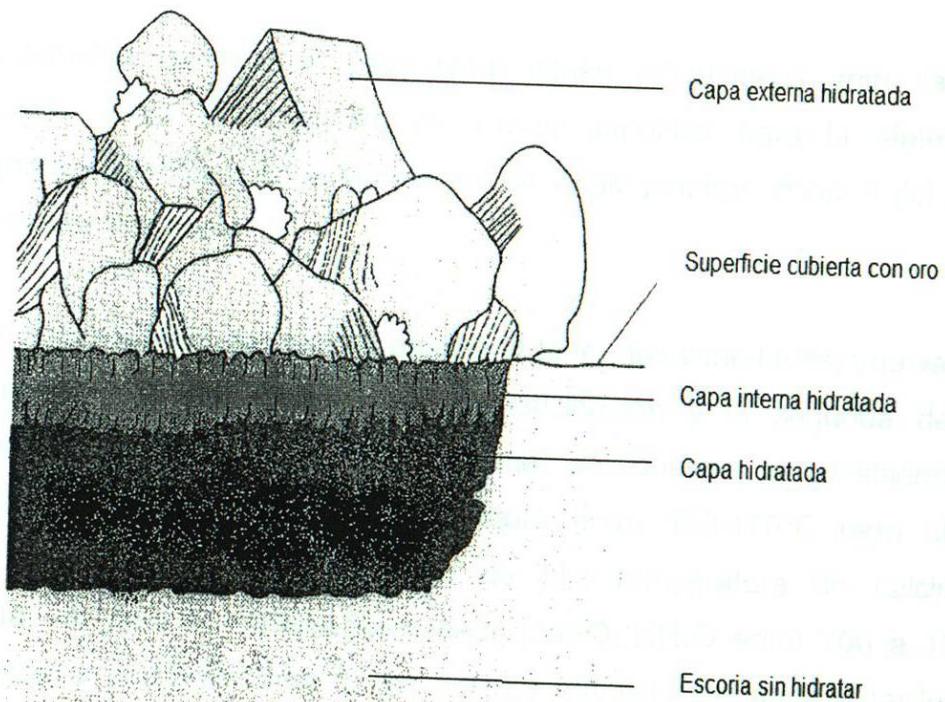
La composición mineralógica de la escoria depende fuertemente del tipo de enfriamiento. Cuando el material se somete a un enfriamiento rápido se obtiene un producto mayoritariamente vítreo. En cambio si la escoria se enfría lentamente se obtiene una mezcla sólida estable compuesta mayoritariamente por silicoaluminatos cálcicos y magnésicos.

Las principales fases cristalinas son la galenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) akermanita (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) y silicato bicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), quienes no tienen propiedades cementantes y solo se pueden emplear como agregados cuando se fabrica concretos o asfaltos.

La hidratación del cemento portland con escoria granulada de alto horno es más complejo en comparación a la hidratación del cemento portland. Ya que la hidratación de la escoria esta influenciada por la liberación del hidróxido de calcio del cemento. De hecho, está reportados otros activadores con la misma naturaleza química, como el Ca(OH)<sub>2</sub>, el CaO, el NaCO<sub>3</sub>, el CaSO<sub>4</sub> y fosfoyeso.

La naturaleza del activador depende el tipo de hidratos que se deseen formar. Por ejemplo, el  $\text{NaCO}_3$  favorece la producción de brucita como fase que contiene magnesio, sin embargo esta fase no es observada en presencia de cemento portland.

Tanaka et al [17], reportan un esquema sobre la hidratación de una escoria vitrosa con cemento portland (ver figura II.8), el cual consiste en la preparación de una muestra de cemento con escoria, recubierta con oro para ser analizada bajo un microscopio. De acuerdo con el análisis se observó que sobre la superficie de la escoria, se formaban capas hidratadas de calcio, debido al ataque de los iones de calcio provenientes del cemento portland.



**Figura II.8** Distribución de hidratación de una escoria en una pasta de cemento, donde la superficie está cubierta de oro [6].

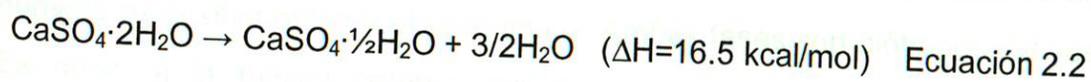
### II.3.4 Yeso

Las reservas mundiales de yeso son del orden de 25 veces del consumo mundial [18]. En México, el yeso y la anhidrita son tipos de sulfato de calcio que tienen cuantiosas reservas fácilmente explotables. Ambos son minerales que frecuentemente son asociados. En cambio el alabastro es una variedad microcristalina del yeso con una textura especial, que confiere a este material su brillo espático satinado y traslucidez característica.

El yeso tiene numerosas aplicaciones en la industria, aunque existen diferentes formas de aprovecharlo como subproducto, es una alternativa para el sector de la construcción.

En la industria química, el yeso tiene varias aplicaciones entre las más importantes están la obtención de sulfato amónico para la síntesis de fertilizantes y abonos, o en la fabricación de vinos, pinturas, minería del carbón y la industria farmacéutica.

Durante la producción de yeso es posible obtener dos variedades, una variedad es nombrada de alta temperatura de calcinación y la segunda de baja temperatura de calcinación. Esta última se obtiene al deshidratar el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en un rango de temperatura entre  $150\text{-}170^\circ\text{C}$  para obtener  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . En el caso de yeso de alta temperatura de calcinación (anhidrita), el yeso se obtiene horneando  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entre  $700$  a  $1000^\circ\text{C}$  para asegurar el rompimiento de los enlaces químicos del agua y dar lugar al calcio anhidro.



El yeso empleado como material de construcción esta constituido principalmente de yeso semi-hidratado y representa el 23% del yeso del mercado nacional.

### **Propiedades Fisicoquímicas**

El yeso es el sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), se presenta en forma de cristales tabulares exfoliables en láminas, generalmente incoloros. Tiene una dureza de 2 en la escala de Mohs y una gravedad especifica de 2.32. Su color generalmente varia de blanco a blanco grisáceo sin embargo puede tener diversas tonalidades de amarillo, rojizo, castaño, azul grisáceo rosa o amarillo como consecuencia de las presencia de impurezas.

De acuerdo con las especificaciones del ASTM-C-22, para que un material pueda ser considerado como yeso, este debe contener al menos 70% en peso de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### **Propiedades Cristalográficas**

De acuerdo a las condiciones de calcinación es posible favorecer la formación de dos fases del yeso. Cuando las materias primas se calcinan bajo condiciones normales de presión, se obtiene yeso  $\beta$  denominado también yeso de parís. En cambio si el yeso es calentado en una autoclave empleando vapor de agua hasta  $150^\circ\text{C}$  y presión de 1 a 4 bar y posteriormente secado bajo húmedo es posible obtener el yeso tipo  $\alpha$ . Ambas fases son alótropos del yeso. Es decir, a la misma composición química existe una variación de sus propiedades físicas. Dependiendo de la temperatura de calcinación es posible obtener seis fases de yeso diferenciadas para los dos tipos ( $\alpha$  y  $\beta$ ).

Yeso – Sulfato de Calcio dihidratado

Sulfato de Calcio hemihidratado o semihidratado

Sulfato de Calcio Soluble – Anhidrita – Fase III

Sulfato de Calcio Insoluble y varias anhidritas solubles - Fase II

Sulfato de Calcio insoluble Anhidrita- fase I

### **Yeso a partir desechos industriales**

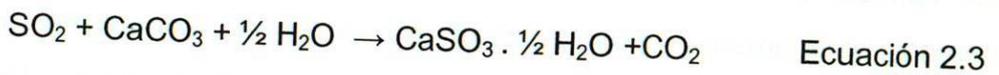
El yeso artificial se genera como subproducto de varios procesos industriales como la fabricación de ácido fosfórico (para fosfatos en fertilizantes), fabricación de ácido fluorhídrico y cítrico, sobre todo en la desulfuración de gases de combustión de origen fósil. Gran parte de este yeso artificial se almacena en tiraderos como desecho, sin embargo, en los últimos años se ha comenzado a emplear como sustituto del yeso natural o en otras aplicaciones como estabilizante de suelos.

El reciclado de material de construcción ha comenzado a ser importante en Norteamérica y está reportado que DOMTAR, una empresa canadiense ha construido una planta piloto en dos de sus fábricas en donde el 20% de la materia prima utilizada son reciclados de residuos de la propia fábrica y de escombros de edificios antiguos.

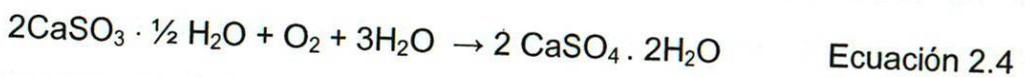
La utilización de yeso artificial está generalizada en Alemania, donde los fabricantes de productos de yeso han trabajado conjuntamente con las compañías eléctricas, hasta alcanzar unas especificaciones del yeso artificial satisfactorias para ambos. Las tendencias actuales en varios países es reducir la producción de yeso natural aprovechando cada vez más las ingentes cantidades de subproductos de yeso artificial que generan otras industrias.

### **Deshidrodesulfuración**

A nivel industrial existen diferentes rutas para la obtención de yeso como subproducto de diferentes procesos. En el caso del  $\text{CaSO}_3$ , este material se genera durante la desulfuración de los gases de combustión del combustible empleado en los hornos de las plantas eléctricas. Este proceso involucra principalmente cuatro etapas las cuales son: desulfuración, oxidación forzada, separación del yeso, lavado y secado de yeso. En la etapa de desulfuración, el flujo de gas de combustión es atomizado con caliza para atrapar el  $\text{SO}_2$ . Durante esta operación la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) se combina con el dióxido de azufre y produce sulfito de calcio ( $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Esta reacción química tiene lugar se acuerdo a la siguiente reacción química.



Una vez que el dióxido de azufre proveniente del gas es eliminado, los lodos remanentes del  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  son enviados a depósitos donde reaccionan de manera espontanea con oxígeno dando lugar, al sulfato de calcio dihidratado de acuerdo con la siguiente reacción.



Las siguientes etapas corresponde a la separación mecánica del  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de las impurezas, por medio de un ciclón separador. Finalmente, la etapa de lavado del sulfato de calcio tiene como finalidad remover las sales de magnesio, sodio y cloruros.

### **Fosfatos de Calcio**

En los países desarrollados recientemente se ha acumulado una importante cantidad de subproductos industriales a base de calcio. El ejemplo más conocido es el fosfato de calcio como subproducto de la producción de fertilizantes. Estos subproductos son generalmente almacenados dentro de áreas especiales. Los fosfatos de calcio se han convertido pronto en un problema ecológico ya que existen enormes cantidades de productos almacenados en Florida en Estados Unidos y Europa [7].

Una de las restricciones de utilizar los fosfatos de calcio en la industria de la construcción son los efectos radiológicos. En la producción de fosfatos que contienen fertilizantes, la roca de fosfatos son generalmente primero convertidos a ácido fosfórico ya que esta es una ruta redituable para recuperar fertilizantes solubles.

### **Ácido Fosfórico**

Varios procesos con diferentes materias primas son empleados en la manufactura de ácido fosfórico. El proceso es conocido como "térmico" cuando la materia prima es fósforo elemental. Este proceso ha sido abandonado por la cantidad de energía que es necesaria. El proceso que emplea fosforo elemental y que es descompuesto a partir de ácido, es conocido como proceso húmedo y este es solo una alternativa económica para producir ácido fosfórico [7].

A nivel industrial existen tres subgrupos de procesos húmedos dependiendo del ácido que se emplea. Los ácidos empleados son ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico anhidro. El proceso con ácido sulfhídrico es el más utilizado y con esta ácido existen tres tipos de proceso de acuerdo a la calidad del sulfato de calcio.

### **Hidratación del yeso**

El estudio sobre el endurecimiento de materiales cementantes se desarrollaron y publicaron por Le Chatelier y Michaelis Baykov, entre otros. Quienes han contribuido de manera importante en la teorías básica para el entendimiento de este proceso [20]. En Rusia, investigadores como P.Budnikov, P.Rehinder, V.Ratinov, entre otros contribuyeron de manera importante sobre el entendimiento de estas teorías específicas para el endurecimiento del yeso [19].

En el proceso de fraguado y endurecimiento, el yeso hemidratado se convierte a cristales de yeso dihidratado. De acuerdo con Le Chatelier el endurecimiento del material cementante es ocasionado por el crecimiento de cristales de las estructuras hidratadas que precipitan en la solución. Cuando el agua se mezcla con un material cementante el solvente produce una solución saturada con relación al cementante. La reacción entre los diferentes constituyentes del cementante y el agua dan lugar a nuevas estructuras menos solubles que las previamente formadas por la sustancia de origen y en seguida convertir la solución en sobresaturada dando lugar a la precipitación y formación de nuevos cristales [21].

Como se puede ver en la Tabla II.4 la solubilidad del yeso hemihidratado es cuatro veces mayor que el yeso dihidratado. Por lo tanto si la solución se encuentra saturada con respecto al hemihidratado, entonces hay una sobresaturación relativa con respecto al yeso dihidratado provocando la precipitación del yeso dihidratado. Durante este proceso precipita algo de yeso hemidratado provocando que la concentración disminuya y dar lugar a que nuevas porciones de yeso hemidratado se disuelva hasta saturar nuevamente la solución y producir otra vez la cristalización de yeso dihidratado. El proceso

Capítulo II. Propiedades de los Materiales usados para el diseño de Ecomateriales continúa de manera continua hasta que todo el yeso hemihidratado se dihidrate y cristalice [19].

En contraste con la teoría de Le Chatelier, A. Baykov explica el endurecimiento del yeso hemihidratado por una teoría coloidal. Él sugiere que el endurecimiento del yeso hemihidratado es gobernado no sólo por una solución y proceso de cristalización, sino también por la formación de coloides. Tan pronto como la solución es sobresaturada con respecto al yeso hemihidratado, la interacción del agua con el sólido hemihidratado continúa sobre la superficie debido a una gran afinidad mutua. El yeso dihidratado incapaz de disolverse cuando la solución esta saturada precipita como un coloide disperso e inestable y precipitan con el paso del tiempo. [22- 25].

**Tabla II.4** Propiedades físicas de los diferentes tipos de yeso [19].

Fases (modificaciones beta)	Propiedades físicas						
	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Temp. de formación °C	Estabilidad a Cond. estándar	Solubilidad g/100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O (20°C)	Agua Cristali- zada	Intervalo de solidificaci ón	Durez a Escala Mohs
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.3	<45	Estable	0.2	20.92	---	2
CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	2.6	>109	Metaestabl e	0.88	6.21	10 a 40	---
CaSO <sub>4</sub> Anhídrita III	2.5	>194	Metaestabl e	---	0.2- 0.9	3 a 10	---
CaSO <sub>4</sub> Anhídrita III	2.9	400-800	Estable	0.25	0	30 - días	3.5
CaSO <sub>4</sub> Anhídrita I	---	>1180	Inestable	---	0	---	---
CaO	---	ca. 800	Estable sin H <sub>2</sub> O	---	---	---	---

## II.4 Importancia del reciclado

Durante el último cuarto de siglo varios autores y organizaciones gubernamentales han contribuido al estudio y preservación de nuestro planeta. En 1992, se realizó la "Cumbre de la Tierra" o conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente en Río de Janeiro (Brasil), lo cual marco un hito sobre esta problemática. Si bien los diferentes sectores industriales vienen causando una excesiva contaminación del aire, suelo y agua. Estos problemas ya están siendo atendidos en algunos países del mundo. Mas aun, importantes investigaciones esta en marcha para desarrollar métodos seguros de disposición de desechos nucleares y químicos. En base a lo mencionado mas arriba se contempla que en el futuro los ingenieros responsables de seleccionar los materiales de construcción cumplan con la responsabilidad social de emplear materiales sustentables con la finalidad que no solo evalúen los parámetros ingenieriles y de costos si no también que los materiales sean amigables con el medio ambiente.

De hecho, el incremento en la contaminación ambiental de los últimos años se ha convertido en una seria amenaza para el crecimiento industrial. Por lo que investigadores de diferentes disciplinas del conocimiento trabajando para frenar y corregir esta problemática a través del reaprovechamiento de residuos industriales entre otras tecnologías [16].

Otro factor que se suman a esta problemática es la presión del ecosistema demográfico. En los últimos años el ecosistema se ha sometido a un gran esfuerzo con la finalidad de dar a más personas mejores condiciones de vida, lo que ha provocado que varios productos se consuman rápidamente. Por lo tanto las principales razones que justifican la actividad de reciclaje son la reducción del volumen de residuos, el ahorro de energía y la preservación de recursos naturales.

## II.5 Referencias

- [1] L. Amaral de Lima, "*Hormigones con escoria de horno eléctrico como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental*" I Noviembre (1999) 5. Tesis de doctorado.
- [2] Tecnología del Concreto, Aditivos minerales finamente molidos, vista el 9 de Agosto de 2007, <http://www.avecreto.org>.
- [3] H.F.W. Taylor, "*Cement Chemistry*", London, Derucher (1997).
- [4] R.E. Kirk and D. F. Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo II, Ed. Uthea (1961) 87-178.
- [5] K. Metha y P. Monteiro, "*Concreto Estructura, propiedades y materiales*", Editorial IMCYC Instituto Mexicano del cemento y del concreto, A.C., (1998) 133.
- [6] P. C. Aitcin, Binders for durable and sustainable concrete, Francis and Taylor, London, UK (2008).
- [7] Satish Chandra "*Waste materials used in concrete manufacturing*", Ed. Nuyes publications, (1997) 72-80, 142-144.
- [8] A. D. C., et al, J. Env. Qual., **9** (1980) 333-334.
- [9] C. J. Santhanam et al, Environ. Health Perspect., **33** (1979) 131-157.
- [10] Van Hook, R. I., Environ Health Perspect , **33** (1979) 227-247.
- [11] V. M Molhotra and P. K. Mehta, "*High Performance, High volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice and case histories*", 2ed. Editorial, 14 (2005), 19-26.
- [12] D. El-Mogazi, Sci Total Environ., **74** (1988) 1-37.

- [13] S. V. Mattigod, J. Environ. Qual., **19** (1990) 188-201.
- [14] Ghosh, A., and Pratt, P.L., "*Studies of the hydration reaction and microstructure of cement-fly ash paste*, proceedings annual meeting of the materials research society", Boston, MA, (1981) 5.
- [15] K. Takemoto and H. Uchikawa, "*Hydration of pozzolanic cement, proceedings, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*", Paris, France, Éditions Septima, sub-theme IV-2, (1980) 1-28.
- [16] H. Uchikawa and S. Uchida *Influence of pozzolana on the hydration of C<sub>3</sub>A*, proceedings, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, Éditions Septima, Sub-theme IV, (1980) 24-29.
- [17] Tanaka H. Totani Y, Saito Y., Structure of hydrated glassy blast furnace in concrete In: proceedings of the 1st Internacional Congress on fly ash, silica fume, slag and another mineral by products in concrete, Montebello, Canada, ACI special publication. **79** (1983) 963-977.
- [18] Instituto Geológico y Minero de España, Panorama Minero, vista el 6 de Noviembre de 2007  
<http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/Historico/94-95/Yeso.pdf>
- [19] Ilker Akin, European University of Lefke, Tesis de Licenciatura, (2001).
- [20] Manjit Singh, Mridul Garg, Cement and Concrete Research, **30** (2000) 571-577.
- [21] H. L. Le Chatelier, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques* (1904); English Translation, (1905).
- [22] A. A. Baikov et al *Pozzolanic cements*, Research Institute of Cement Leningrad (1936), 599.

- [23] A. A. Baikov, *Accumulated Works*, AN SSSR, Moscow, **5** (1948).
- [24] A. A. Baikov *Construction materials* Gostehizdat, Moscow (1931).
- [25] A. A. Baikov *Pozzolanic cements* Special publication Transpechat', vol. 71 (1927), Moscow 1936
- [26] J. C. Umaña Peña, *Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón*, Tesis de doctorado presentado en Abril de 2002. Vista en Mayo de 2006:

<http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0429102-082155/index.html>

## Capítulo III

### Metodología Experimental



### III.1 Introducción

En este capítulo se describen las diferentes metodologías experimentales tanto para la preparación de los especímenes como para las técnicas de caracterización. En la primera parte, se presentan las metodologías empleadas en la preparación de los especímenes de las diferentes mezclas buscando incorporar un porcentaje importante de materiales cementantes suplementarios (desde un 25% hasta un 75% de escoria granulada de alto horno, ceniza volante y yeso en peso) en el clínker. Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, los materiales suplementarios son subproductos de procesos como la industria eléctrica, la acerera y la producción del ácido fluorhídrico y desde el punto de vista ecológico representan una problemática ambiental ya que un alto porcentaje de estos materiales se encuentra al aire libre. Por lo tanto buscando disminuir el uso de cemento al mismo tiempo mejorar las propiedades de resistencia de los ecocementos, se procedió a diseñar mezclas empleando cemento y/o clínker como base y una cantidad importante de otros tipos de materiales suplementarios. A partir del comportamiento y necesidades de las pastas se establecieron las condiciones de síntesis, curado y trabajabilidad. En el caso del empleo del clínker se diseñaron ecocementos y se estudió la evolución de sus propiedades mecánicas, estructurales y superficiales.

Para este trabajo se realizaron las pruebas de resistencia mecánica en el Laboratorio de Investigación de Materiales de la Construcción en el Instituto de Ingeniería Civil, UANL. Una vez fracturados los cubos se tomaron muestras para el estudio de las propiedades fisicoquímicas. Para estos estudios se apoyó en la infraestructura del Departamento de Ecomateriales y Energía de la UANL. A través de los diferentes equipos, se analizaron los especímenes a diferentes tiempos de curado por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico (DTA/TGA), Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido, Tamaño de Partícula y

Fisisorción de Nitrógeno con la finalidad de entender la evolución estructural, superficial de las diferentes mezclas cuando se incorporó un subproducto industrial en el clínker.

### 3.2.1. Cemento y Subproductos Industriales Etapa A

Para probar esta experimental se prepararon 6 morteros empleando la misma proporción de cemento portland ordinario (25% en peso) con diferentes porcentajes de subproducto industrial (0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50% en peso) y se les agregaron 10% de agua. Los morteros fueron preparados en un mortero planetario de 250 ml. Los morteros fueron preparados en un mortero planetario de 250 ml. Los morteros fueron preparados en un mortero planetario de 250 ml. Los morteros fueron preparados en un mortero planetario de 250 ml.



## III.2 Preparación de Especímenes

En esta sección se describe los procedimientos para la preparación de las diferentes mezclas empleadas en la Etapa A y B de este trabajo.

### III.2.1 Cemento y Subproductos Industriales, Etapa A

En la primera parte experimental, se prepararon 6 mezclas empleando bajos porcentajes de cemento portland ordinario (25% en peso) con diferentes porcentajes de escoria granulada de alto horno, ceniza volante y yeso, en el intervalo de 25% y 50% en peso de cada uno. Los materiales fueron homogeneizados con agua (Relación Agua/Cemento= 0.25) en una mezcladora MA-52X siguiendo las especificaciones requeridas para ASTM C 305-99 [1], C 109-80 [2], como se muestra en la figura III.1.

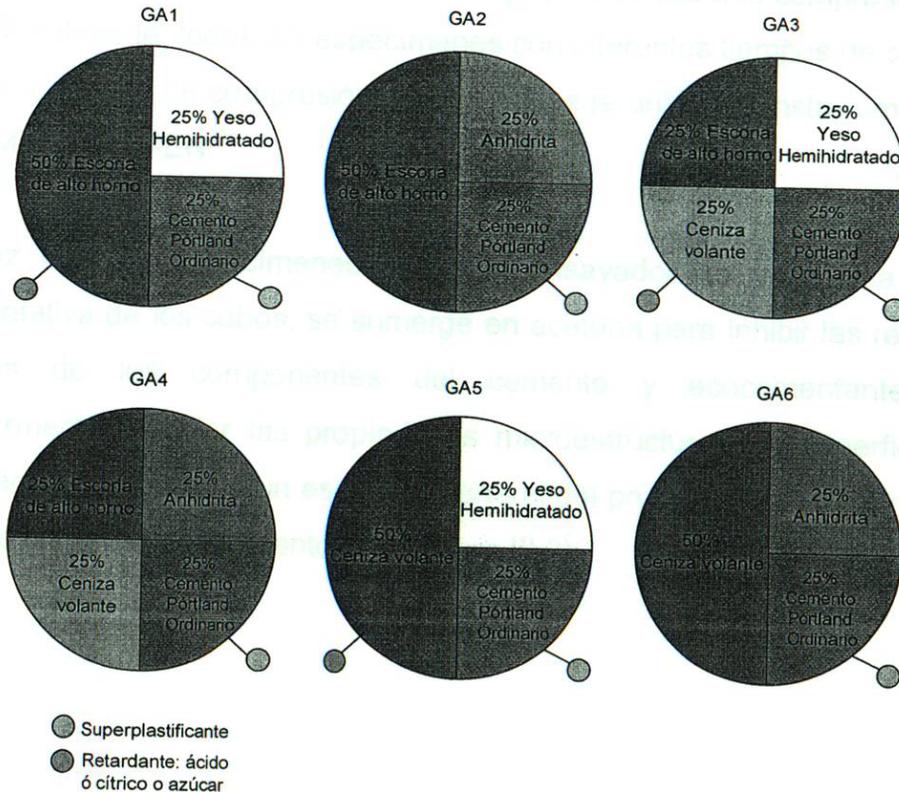


Figura III.1 Diseño de mezclas preeliminarias (% en peso).

Durante el mezclado del cemento con los materiales cementantes suplementarios y/o yeso, se observó problemas de trabajabilidad y fraguado, lo cual dificultó el vaciado en los moldes de bronce de dos pulgadas (modelo HM-294) por lo que fue necesario el uso de un superplastificante. El procedimiento que se siguió para la preparación y mezclado de las eco-cementos, está de acuerdo con la norma ASTM standards: C 305-99 y se representa en la figura III.2.

Una vez que se llenaron los especímenes cúbicos de ensayo, se dejaron reposar las mezclas con atmósfera controlada (60% de humedad relativa, 22°C) por  $24 \pm \frac{1}{2}$  h a partir del momento del llenado del molde. Pasado el tiempo se retiraron los moldes y se procedió a la medición de los cubos. Posteriormente, los especímenes se sumergieron en los diferentes medios (agua, atmósfera controlada y temperatura) con un tiempo de curado de 28 días, con la finalidad de determinar que medio favorece una mejor resistencia a la compresión en los cubos. Finalmente, todos los especímenes con diferentes tiempos de curado, se llevaron a ensayo de compresión en una máquina universal Instron modelo DX series M47-14276-EN.

Una vez que los especímenes han sido ensayados se toma una muestra representativa de los cubos, se sumerge en acetona para inhibir las reacciones químicas de los componentes del cemento y ecocementantes, para posteriormente estudiar las propiedades microestructurales y superficiales. A continuación se presenta un esquema general del procedimiento de mezclado y preparación de los ecocementos (ver figura III.2)

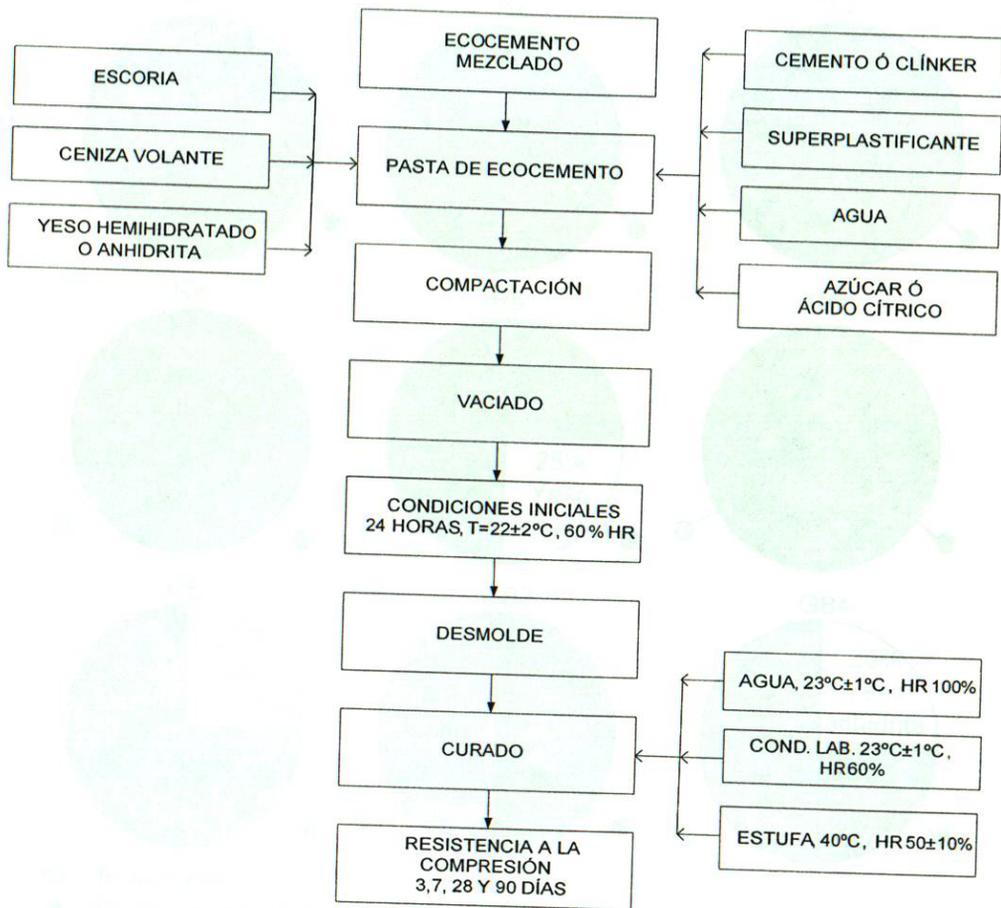
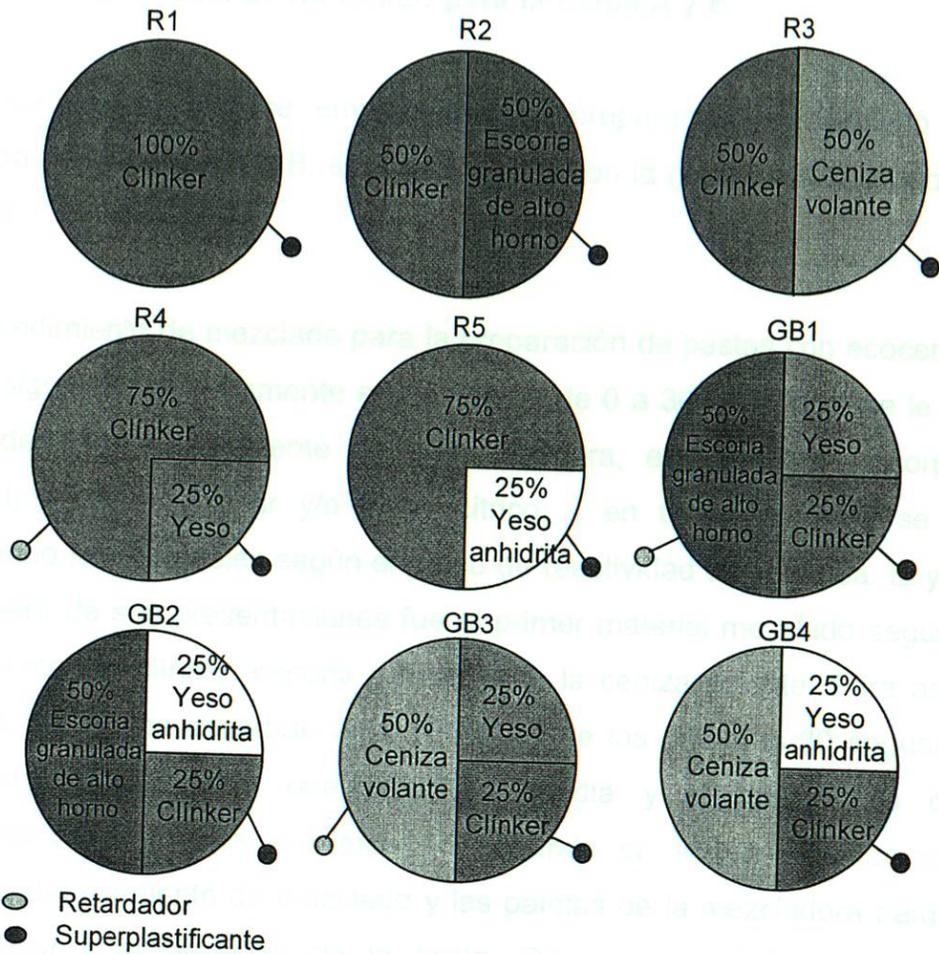


Figura III.2 Diagrama de elaboración de especímenes cúbicos.

### III.2.2 Clínter con Subproductos Industriales y Yeso, Etapa B

Para el diseño de ecocementos con clínter se empleó la metodología descrita en la sección anterior. Sin embargo para esta sección se propuso estudiar el efecto de la incorporación de adiciones minerales y yeso en un intervalo de 25 hasta 75% en peso en el clínter (ver figura III.3). La justificación de estudiar estos sistemas es evitar el efecto del yeso encontrado en un cemento común y agregar adiciones minerales al cemento.



**Figura III.3** Reemplazo de materiales cementantes suplementarios por clinker (% en peso).

En el caso específico de estas mezclas se mantuvieron bajo acetona y se empleó como retardador el azúcar (0.1% en peso), sólo aplica cuando se utilizó yeso en la mezcla, con la finalidad de prolongar el fraguado por períodos de 30 minutos a 1 hora. También se utilizó un superplastificante (0.3% en peso) con la finalidad de favorecer la trabajabilidad en los eco-cementos.

### III.2.3 Procedimiento de mezclado para la Etapa A y B

El procedimiento que se empleó para la preparación y mezclado de las muestras de la etapa A y B, está de acuerdo con la norma ASTM standards: C 305-99.

El procedimiento de mezclado para la preparación de pastas con ecocementos, fue el siguiente: primeramente en un tiempo de 0 a 30 segundos, se le agregó agua destilada al recipiente de la mezcladora, enseguida se incorporó el superplastificante, azúcar y/o ácido cítrico; y en forma continua se fueron agregando los materiales según el grado de reactividad con el agua. El yeso en cualquiera de sus presentaciones fue el primer material mezclado seguido por el cemento y/o clínker, escoria y finalmente la ceniza volante. Para asegurar que los materiales absorban agua; después de los primeros 30 segundos de mezclado, manteniendo una velocidad media y al minuto, se detiene completamente. En los próximos 15 segundos se limpian rápidamente las paredes del recipiente de mezclado y las paletas de la mezcladora para lograr una mayor homogeneidad de la pasta. Después se inicia nuevamente el mezclado vigoroso por un minuto como lo indica la norma ASTM standards: C 305-99.

### III.2.4 Curado

Los medios de curado empleados durante la preparación de las mezclas, son los siguientes:

#### Etapa A

En esta etapa se evaluaron tres medios de curado: a condiciones estándar de presión y temperatura (23°C), en una estufa (a temperatura de 60°C) y una

tercera opción es con los cubos sumergidos en agua (también llamada 100% de humedad en este trabajo). El estudio de las muestras se realizó a 3 y 28 días.

### **Etapa B**

De acuerdo con los resultados obtenidos en la etapa A, se estableció que el medio de curado mas adecuado para las mezclas es el de 100% de humedad y 23°C. Los tiempos establecidos para su estudio fue de 3, 7, 28 y 90 días.

### III.3 Preparación de Materiales, Propiedades Físicas y Mecánicas

En esta sección, se explica el proceso físico (molienda) al que fueron sometidos los subproductos industriales (escoria granulada de alto horno y ceniza volante) antes de la fabricación de los especímenes cúbicos con la finalidad de incrementar el área superficial de los materiales (escoria granulada de alto y ceniza volante) y lograr a su vez una mayor reactividad y desarrollo de la resistencia entre los materiales [3]. En esta sección se describe la importancia de fraguado y la metodología empleada para las pruebas de resistencia a la compresión de las muestras a diferentes tiempos (3, 28 y 90 días).

#### III.3.1 Molienda

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, algunas materias primas son subproductos de procesos industriales desarrollados a diferentes condiciones de operación lo cual conlleva a la obtención de partículas con tamaños no controlados. Para lograr una homogeneidad de las materias primas antes de las reacciones de hidratación, éstas fueron pulverizadas de forma separada.

Para realizar esta operación se utilizó un molino vibratorio modelo MD1 con una potencia de 122 HP y 1200 RPM, basado en investigación preliminar 3 horas fue seleccionada para obtener materiales cementantes y aditivos minerales con alta área superficial [4].

Cada lote pulverizado contenía 5 kg de materia prima y fue expuesto a 3 horas de molienda con una carga de 75 kg de bolas de acero. Bajo estas condiciones de operación, fue posible obtener un área superficial de aproximadamente 0.8

$\text{m}^2/\text{g}$  para el clínker, 0.7 para la escoria granulada de alto,  $0.98 \text{ m}^2/\text{g}$  para la ceniza volante,  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  yeso y  $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$  anhidrita. El área superficial del cemento portland normal, utilizado en la parte pre-experimental tuvo un valor de  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ . El área superficial fue llevado a un equipo de distribución de tamaño de partícula.

### III.3.2 Distribución de Tamaño de Partícula

El analizador de tamaño de partículas o distribución de tamaño de partícula, es un método rápido (aprox. 10 seg.) y preciso, para determinar esta característica en materiales (polvo) finos.

El funcionamiento del equipo consiste en colocar aproximadamente 3 gramos de muestra sobre el portamuestra de acero. Enseguida se aplica una vibración ligera y constante a la muestra, provocando el desplazamiento de la muestra hacia un malla con aberturas de aprox. 0.5 mm. Ahí, la muestra es succionada y llevada hacia el equipo Malvern Instrument Ltd (por vía seca y difracción de luz láser), la muestra es analizada para determinar el tamaño de partícula, área superficial y distribución de tamaño de partícula, donde finalmente los datos son interpretados a través del software mastersizer 2000. Este análisis se efectuó a las diferentes materias primas (cemento portland o clínker, escoria, ceniza volante, yeso anhidrita y yeso comercial), previo a la elaboración de las mezclas.

### III.3.3 Tiempos de fraguado y consistencia normal

Uno de los parámetros importantes para la evaluación de una mezcla es la determinación de los tiempos de fraguado. En la práctica existen 2 instancias importantes a determinar como son: (1) el tiempo de fraguado inicial y (2) tiempo de fraguado final. Mientras que el primero, indica el tiempo durante el cual el concreto se mantiene en estado fresco, es decir, puede ser manipulado; el segundo indica aproximadamente el momento que el concreto logra obtener un cierto nivel mínimo de resistencia que permite a una persona de peso medio, pisar sobre un piso de concreto sin dejar marca.

En general, los cementos adicionados (cemento portland puzolánico, cemento con escoria granulada de alto horno, cemento portland compuesto, cemento portland con humo de sílice y cemento con escoria granulada de alto horno) presentan tiempos de fraguado mayores al CPN (cemento portland normal), no obstante, lejos de ser una desventaja, en ciertas aplicaciones como en el concreto elaborado permite mayores tiempos de transporte y manipulación del material.

La prueba de consistencia normal y tiempos de fraguado, se sigue de acuerdo a lo marcado en la norma ASTM Test Methods: C 187-04 y C 191-04b respectivamente [5,6]. El objetivo de realizar la prueba de consistencia es determinar la cantidad de agua que se requiere para preparar la pasta ecocementante. Durante la realización de la prueba de consistencia y fraguado se llevó a cabo en una cámara ambiental marca Termo Electrón Corporation Modelo 6001-X-IT-H-NH-CF-R-C-C con una atmósfera controlada (23°C y una humedad relativa del 60%).

### **III.3.4 Procedimiento de Tiempos de fraguado y consistencia normal (Etapa B)**

El procedimiento para tiempos de fraguado y consistencia normal, empleados en la Etapa B, fue de acuerdo a las normas mencionadas en puntos anteriores.

El procedimiento para determinar la consistencia normal, consistió en pesar 650 g de cemento para las diferentes mezclas binarias y ternarias. Enseguida se procedió a determinar la relación agua/cemento necesario para hidratar todos los granos del cemento, a su vez, se le agregó un 0.3% de superplastificante y un 0.1% de retardador si la mezcla contenía yeso hemihidratado, debido a su rápida reacción con el agua y cemento. Para encontrar la consistencia se hicieron varias repeticiones hasta obtener un punto de  $10 \pm 1$  mm sobre la escala graduada en mm del aparato Vicat. La cual procedió a determinarle el tiempo de fraguado a la mezcla, donde se le determina en un tiempo cero la consistencia, a través de la penetración de la aguja de Vicat y encontrar una lectura de 25 mm.

Para la prueba de tiempos fraguado se le determinó a las mezclas binarias y dejando caer la aguja Vicat sobre la pasta de cemento, por un tiempo de 30 segundos hasta obtener una lectura de 25 mm o menos.

### **III.3.5 Resistencia a la Compresión**

La resistencia a la compresión se puede definir como la máxima resistencia medida de un espécimen de concreto o de mortero a carga axial. Generalmente se expresa en kilogramos por centímetro cuadrado ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) se le designa con el símbolo f'c. Los ensayos a compresión de mortero o pastas se realizan sobre cubos de 5 cm descritos al inicio de este capítulo.

La resistencia del concreto a la compresión es una propiedad física fundamental, y es frecuentemente empleada en los cálculos para diseño de puente, de edificios y otras estructuras. El concreto de uso generalizado tiene una resistencia a la compresión entre 210 y 350 kg/cm<sup>2</sup>. Un concreto de alta resistencia tiene una resistencia a la compresión de cuando menos 420 kg/cm<sup>2</sup>.

Se prepararon seis mezclas para la etapa A, donde por cada edad se hizo una serie de tres cubos, obteniéndose un total de 36 cubos para edad de 3 y 28 días. Para la etapa B, se prepararon 9 mezclas, donde por cada edad se hizo una serie de 3 cubos, se prepararon un total 108 especímenes con diferentes edades a 3 días, 7 días, 28 días y 90 días para la prueba de resistencia a la compresión. Éstos se llevaron a una máquina de pruebas universales marca Instron 5500SMT S/N 600DXQ3964.

Para la resistencia a la compresión los cubos se centran sobre la base metálica para cubos, donde desciende lentamente la contraparte metálica para aplicar una fuerza sobre una de las caras del cubo. Dicha fuerza aplicada por acción del pistón hidráulico se monitorea por medio del software Instron Partner Materials Testing Software, donde éste a su vez arroja la resistencia a la compresión en megapascales.

Finalmente es importante mencionar que a partir de esta prueba se tomaron muestras de cada uno de los cubos para su posterior análisis superficial y estructural que se describe en el siguiente capítulo. Para inhibir las reacciones de hidratación, las muestras se sumergieron en acetona.

### **III.4 Técnicas de Caracterización Estructural y Superficial**

Una vez obtenidas las diferentes ecocementos se caracterizaron a través de diferentes técnicas analíticas como: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmicos (DTA/TGA), Espectroscopía Infrarrojo por Transformadas Fourier (FTIR), Fisisorción de Nitrógeno además de Microscopía Electrónica de Barrido. Desde el punto de vista mecánico, se analizó la evolución de la resistencia mecánica en los diferentes materiales binarios a 3, 28 y 90 días.

#### **III.4.1 Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X**

Para determinar la composición química en forma de óxidos los compuestos presentes en los materiales cementantes y co-productos industriales preparados se empleó un espectrofotómetro de Rayos X modelo PW 2400 empleando la técnica de fluorescencia de Rayos X.

Previo al análisis químico por fluorescencia de Rayos X, se hicieron unas pastillas mezclándolos con reactivos químicos para identificar los elementos químicos en forma de óxidos.

Esta técnica consiste en colocar la muestra sobre un portamuestra de acero, se corre el análisis donde a su vez se selecciona los posibles elementos químicos que pudiera contener la muestra. Los resultados obtenidos se muestran en porcentaje en peso de óxidos haciendo el uso de un software para la identificación de los elementos químicos presentes en la muestra.

### III.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para el estudio de materiales de construcción es indispensable conocer la naturaleza química de las materias primas para verificar si las materias primas están constituidas en las proporciones adecuadas para que una vez que entran en contacto con agua y posteriormente se lleven a cabo las reacciones de hidratación se asegure la formación mayoritaria de las fases deseadas. Por lo tanto la técnica de DRX, es fundamental para dar seguimiento a estos materiales como se muestra en la discusión de resultados.

El fundamento del método de DRX, consiste en hacer incidir un haz de rayos X ( $\text{CuK}\alpha=1.5418\text{\AA}$ ), sobre la superficie de una muestra sólida en forma de polvo. El ángulo de incidencia, produce una serie de señales de difracción dependiendo del ángulo de incidencia ( $\theta$ ), la distancia interplanar ( $d$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ) empleada, la correlación de estos parámetros está dada por la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ecuación 3.1}$$

El difractograma de rayos X del material, es resultado del arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuesto presenta un diagrama distinto y único. El análisis de las muestras en estudio, se llevó a cabo en un difractómetro de Broker AXS D8 Advance. Las muestras se corrieron en un intervalo de 2 theta de 10 a 45 grados, con un tamaño de paso de 1 segundo e incrementos de 0.05 grados empleando un detectores de centello.

En el caso específico del clinker, la muestra se sometió a un tratamiento químico por medio del método de SAL (salicylic acid/methanol)[9]. Dicho tratamiento ayudó a disolver todas las fases de silicatos tricálcicos ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_4$ ) y silicatos dicálcicos ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_4$ ) facilitando la identificación de minerales

presentes en la solución intersticial: sulfatos, calcita, MgO y otros constituyentes minoritarios [10].

### III.4.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con la finalidad de complementar la caracterización de los especímenes preparados, estos materiales fueron analizados por espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier, en un equipo FTIR Nicolet 380.

Esta técnica utiliza la radiación del espectro electromagnético que va desde 4000 hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, para el caso específico de este trabajo la región de interés se encuentra en el intervalo de 2200 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , debido a que la mayoría de los resultados sólo se muestran en esta región.

El principio de la técnica consiste en colocar 5 mg de muestra sobre la platina, dado que el equipo cuenta con un dispositivo de ATR (Attenuated Total Reflection) las vibraciones de los átomos son transmitidas a la muestra y los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas, permite la absorción molecular, donde la frecuencia de radiación absorbida coincide con la frecuencia de la vibración molecular, que en realidad es el proceso de absorción. Cabe mencionar que esta técnica se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [7].

#### III.4.4 Análisis Térmico (DTA/TGA)

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes, por lo tanto es importante determinar la naturaleza de dichos cambios en función de la temperatura.

El análisis TGA tiene como principio registrar la pérdida de peso de la muestra durante el tratamiento térmico controlado. Es decir, la muestra se colocó en crisoles de platino adaptados para funcionar con la termobalanza localizada al interior del horno del equipo. A medida que la muestra se expone al calentamiento controlado se van registrando los cambios de peso de la muestra y el intervalo de temperatura en donde se efectúa ésta.

Bajo el principio arriba mencionado se realizaron los análisis de este trabajo en un equipo TA-Instruments modelo STDQ-600. Las condiciones de trabajo fueron 10 mg de muestra y se analizaron en el intervalo de 30°C hasta 1200°C bajo un flujo de 100 mL.min<sup>-1</sup> de Nitrógeno y velocidad de calentamiento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

El análisis DTA, como se mencionó en el análisis anterior, esta técnica consiste en colocar sobre una termobalanza la muestra y en otra un material de referencia (la alúmina) y exponerlas a calentamiento programado. Como la muestra en estudio liberará materia estos cambios (procesos endotérmicos y exotérmicos) se verán reflejados ligeras variaciones de temperatura con respecto al material de referencia. Entonces, el gradiente de temperatura entre la muestra y el material de referencia se realiza por medio de un arreglo de termopares en serie que se localizan en ambos portamuestras y que son los encargados de generar un potencial eléctrico proporcional a la diferencia de temperatura. Este análisis provee información cualitativa, acerca de las

transiciones endotérmicas o exotérmicas, ocasionadas por los cambios de fases de las muestras analizadas.

Se colocaron 12 mg de muestra aproximadamente, en un crisol de platino y una cantidad similar de alúmina como material de referencia en otro crisol de platino.

### III.4.5 Fisisorción de Nitrógeno

La característica textural de mayor relevancia en los materiales preparados en este trabajo es el área superficial, ya que a partir de este resultado se puede inferir si la muestra es porosa. En términos de materiales de cementantes, lo anterior implica que si las materias primas tienen una mayor área disponible para entrar en contacto con el agua traerá como consecuencia una mayor reactividad.

El análisis de las muestras en estudio se realizó en equipo 2000e Quantachrome Instruments. El principio de la técnica consiste en desgacificar la muestra colocada en una celda de cuarzo con la finalidad de asegurar que los poros estén libres de humedad. En seguida, la muestra se somete a vacío en un baño de nitrógeno líquido (195°C). A estas condiciones se alimentan a la muestra volúmenes conocidos de gas nitrógeno en el intervalo de presión relativa  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ . A estas condiciones experimentales, el nitrógeno alimentado se condensa sobre la superficie del material formando una monocapa. Las variaciones de  $P/P_0$  respecto al volumen de poro son adquiridos por el software del equipo (NOVA Win) generando una isoterma de adsorción. A partir de esta relación es posible conocer la monocapa por medio de la ecuación de BET (Brunauer-Emmet-Teller) en la región arriba mencionada.

La siguiente fórmula ayuda a determinar la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas se puede estimar el área superficial del sólido:

$$\left( \frac{P}{n(P_0 - P)} \right) = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m} \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Donde:

$n$  = volumen de nitrógeno adsorbido en  $\text{cm}^3/\text{g}$

$n_m$  = volumen de la monocapa en  $\text{cm}^3/\text{g}$

$P$  = presión de trabajo en mmHg

$P_0$  = presión de saturación en mmHg

$C$  = es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante BET)

Con el volumen de monocapa y conocida el área transversal de la molécula de nitrógeno  $16.2 \text{ \AA}$  se calcula el área específica.

Para efectos de este trabajo, se utilizó una muestra de 0.6g y se colocó dentro de una celda recta diseñada para esta medición. Para cada análisis se tomaron 5 puntos dentro del rango de presión relativa  $P/P_0$  de 0.025 hasta 0.3.

### III.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido de bajo vacío se realizaron en un equipo JEOL JSM-6490LV, está equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS).

El principio de funcionamiento del equipo consiste en hacer incidir un haz fino de electrones acelerados sobre una muestra, realizando un barrido en la superficie de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La señal

emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda, variando su intensidad conforme la sonda barre la superficie de la muestra. El resultado son imágenes tridimensionales con alta resolución de la superficie de las muestras. A partir de este análisis es posible conocer la textura, porosidad, forma y tamaño de las partículas de los materiales analizados.

Como se mencionó en el primer párrafo, el equipo tiene acoplada una sonda para llevar a cabo el microanálisis de EDS, el cual permite conocer de manera puntual la composición química ya que los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de los rayos X cuya longitud de onda es característica de estos sistemas. La intensidad de la longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento. A partir de este análisis es posible obtener los datos semicuantitativos de los elementos químicos.

Para la preparación de la muestra, se pesó 0.5 g de muestra y se colocaron sobre cinta de carbón. Posteriormente se recubrió con carbono para su análisis EDS. Las condiciones de operación del microscopio fueron las siguientes: voltaje de aceleración de 20 KV y un haz de 60.

### III.5 Referencias

- [1] ASTM C 305-99: Standard practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency.
- [2] ASTM C 109-80: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (using 2-in or 50 mm cube specimens).
- [3] K. Metha y P. Monteiro “*Concreto Estructura, propiedades y materiales*”, Editorial IMCYC Instituto Mexicano del cemento y del concreto”, A.C., 1998.
- [4] R. Hermosillo, A. Álvarez-Méndez and K. Sobolev “*Effect of complex admixture on properties of high performances cement, 1st International conference on advanced construction materials, Monterrey, México*” (2006), (en impresión).
- [5] ASTM C 187-04: Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement.
- [6] ASTM C 191-04b: Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle.
- [7] D. Skoog, J. Holler y T. Nieman, “*Principios de Análisis Instrumental*”, Ed. Mc Graw Hill (2000) 409-421.

## Capítulo IV

# Caracterización de las Materias Primas

## IV.1 Introducción

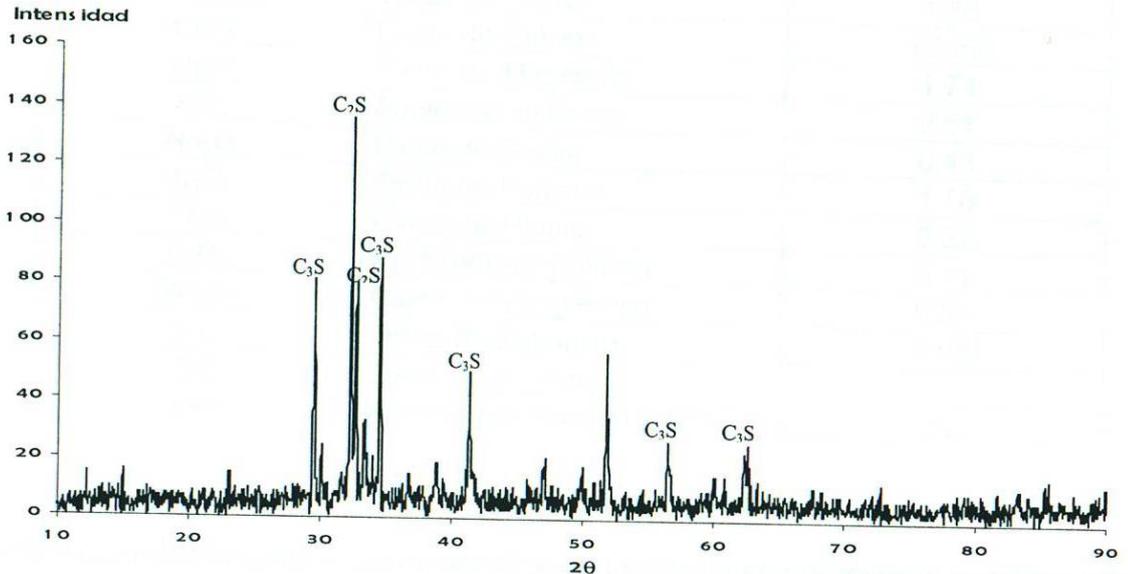
Los materiales empleados en este trabajo experimental fueron proporcionados por diferentes empresas interesadas en el desarrollo de esta investigación. El cemento portland y el clinker granulado fueron donados por la empresa CEMEX, la escoria granulada de alto horno fue proporcionada por la empresa Altos Hornos de México, S. A. (AHMSA) ubicada en Monclova, Coahuila y la ceniza volante de la Carboeléctrica Nava proveniente del mismo estado. El yeso hemihidratado proviene de la cementera USG y su denominación comercial es yeso imperial. El superplastificante fue proporcionada por el proveedor Compliments of handy chemicals Ltd en Québec, Canadá, con el nombre comercial de Megapol MP 40-100.

La finalidad de este capítulo es presentar una descripción preliminar de las propiedades químicas, estructurales y superficiales de las materias primas empleadas en la fabricación de los ecocementos con la finalidad de tener una referencia de su comportamiento una vez que se analicen las diferentes adiciones minerales.

## IV.2 Caracterización de Materiales Empleados en el Trabajo Experimental.

### IV.2.1 Cemento Portland y Clínter

El clínter y cemento portland fueron caracterizados (en sus fases  $C_3S/C_2S$ ) por el difractograma de rayos-X (Figura IV.1).



**Figura IV.1** Difracción de Rayos X de cemento portland proveniente de CEMEX.

Es importante destacar que la caracterización del material cementante (cemento portland) mediante pruebas químicas y físicas se establece en la norma ASTM C 150. En consecuencia la composición química (ver Tabla IV.1) fue determinada mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X, así como un tratamiento térmico para determinar la pérdida de masa por calcinación a  $950^\circ\text{C}$ .

**Tabla IV.1** Análisis químico de cemento provenientes de CEMEX (CP)

Análisis Químico		Cemento (% peso)
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio	20.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	5.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro	1.88
CaO	Óxido de Calcio	65.83
MgO	Óxido de Magnesio	1.74
SO <sub>3</sub>	Anhídrido sulfúrico	2.51
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio	0.43
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio	1.18
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo	0.11
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Manganeso	0.04
SrO	Óxido de Estroncio	0.05
ZrO	Óxido de Zirconio	-
PPI	Pérdida por Ignición (950°C)	0.2

Los requerimientos físicos establecidos en la norma se cumplieron parcialmente mediante las siguientes técnicas: medición del área superficial (método Blaine), la resistencia a la compresión para diferentes edades y los tiempos de fraguado inicial y final (Vicat). Esta información se muestra en la Tabla IV.2 correspondiente al cemento portland, junto con los valores establecidos por la norma ya mencionada.

La pérdida de ignición se realizó para determinar la prehidratación, la cantidad de yeso o el contenido de polvo de caliza presente en el cemento portland. Debido a que el cemento portland utilizado en esta investigación fue donado por CEMEX como cemento portland ordinario, es frecuente que este material contenga polvo de caliza adicionado de un 0 a un 5%, como lo establece la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004 [1]. Esta variación de la norma NMX a la ASTM puede ser la causante de que el valor de la pérdida de ignición de 3.2

obtenida en el análisis, sea superior a lo establecido en la norma ASTM C 150 [2].

**Tabla IV.2** Resultados de las pruebas de cemento y requerimientos del Estándar ASTM C 150.

Composición química	Límite	Resultado
SiO <sub>2</sub>	----	19.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	5.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	1.8
CaO	----	63.3
MgO	6.0 máx	1.6
SO <sub>3</sub>	3.5 máx	4.8
Pérdida por ignición (950°C)	3.0 máx	3.2
Na <sub>2</sub> O	----	0.5
K <sub>2</sub> O	----	0.8

Compuestos potenciales	Límite	Resultado
C <sub>3</sub> S	----	66.9
C <sub>2</sub> S	----	5.5
C <sub>3</sub> A	----	10.8
C <sub>4</sub> AF	----	5.4
C <sub>4</sub> F+ <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> A)	----	27.0
Na <sub>2</sub> O equi	0.6 máx	1.0

Requerimientos físicos	Límite	Resultado
Área superficial(m <sup>2</sup> /kg)	280 min	484
Resistencia a la compresión (Mpa)		
1 día (%)	----	17.1
3 días (%)	12.0 min	25.5
7 días (%)	19.0 min	30.1
28 días (%)	28.0 min	34.5
Tiempo de fraguado (Vicat)		
Inicial (minutos)	45 min	106
Final (minutos)	375 máx	150
Distribución de partículas		
D(10) (μ m)	----	1.78
D(50) (μ m)	----	12.93
D(90) (μ m)	----	42.55

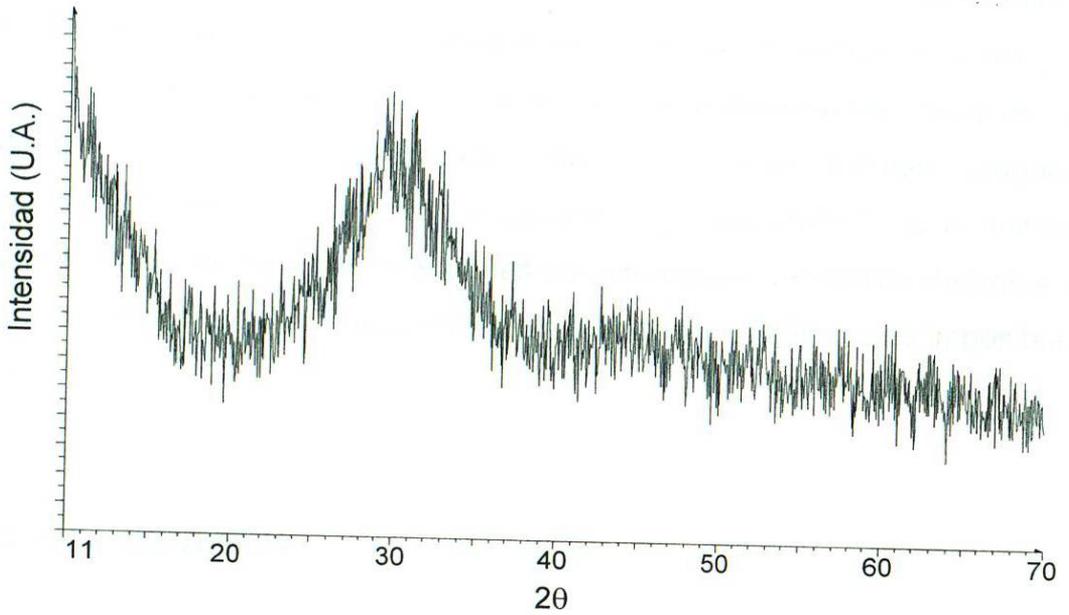
## IV.2.2 Escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno es un producto no metálico definido en la sección II.3.3 del capítulo II. Como ya se ha mencionado, este material proviene de AHMSA y su composición química se describe en la Tabla IV.3.

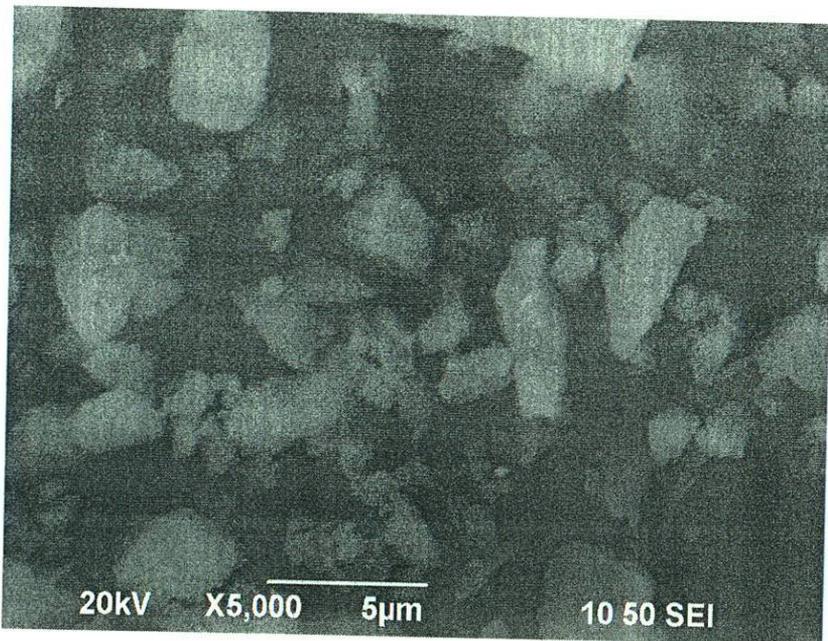
**Tabla IV.3** Análisis químico de escoria granulada de alto horno (ES).

Análisis Químico		Escoria (% peso)
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio	34.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	9.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro	1.3
CaO	Óxido de Calcio	40.1
MgO	Óxido de Magnesio	8.4
SO <sub>3</sub>	Anhídrido Sulfúrico	2.58
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio	0.35
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio	0.64
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio	1.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo	0.03
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Manganeso	1.38
SrO	Óxido de Estroncio	0.04
ZrO	Óxido de Zirconio	0.05
Cl	Cloro	0.04
PPI	Pérdida por Ignición (950°C)	0

En la figura IV.2 se presenta la difracción de rayos X de la escoria granulada de alto horno. En esta figura podemos observar que el material es completamente amorfo debido a la forma de enfriamiento al que fue sometida la escoria adquiriendo un aspecto vítreo.



**Figura IV.2** Rayos X de la escoria de alto horno proveniente de la empresa Altos Hornos de México, S.A. de C.V.

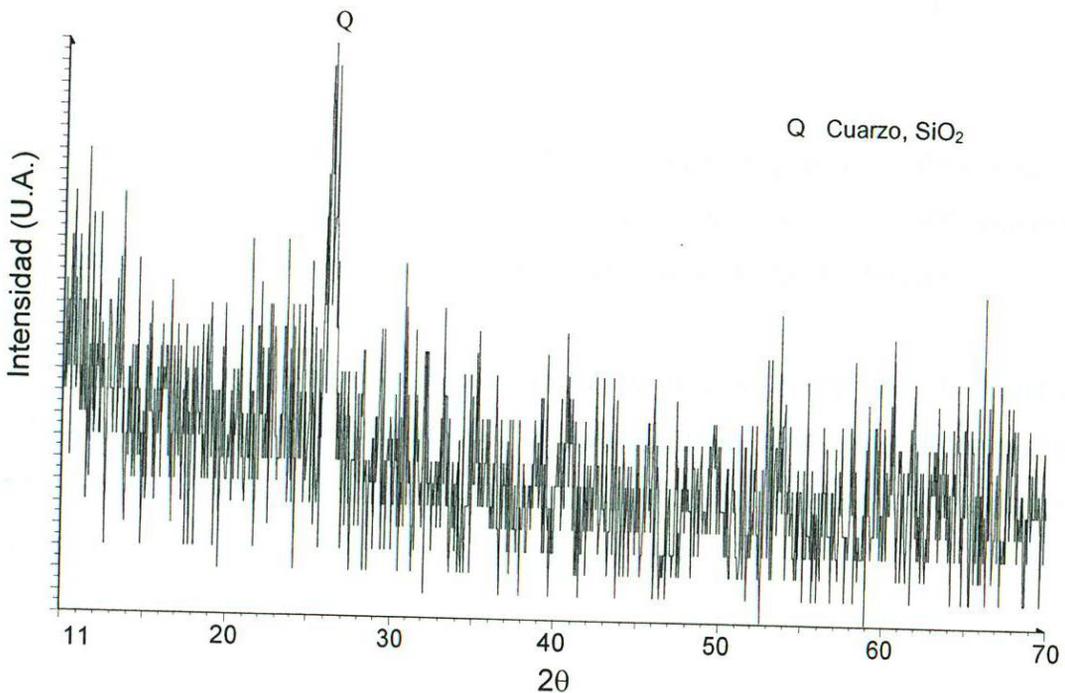


**Figura IV.3** Microscopía Electrónica de Barrido de la escoria de alto horno proveniente de la empresa Altos Hornos de México, S.A. de C.V.

En la figura IV.3 se presenta la micrografía de la muestra de escoria en estudio. De este análisis se observa tamaños de partículas inferiores a  $5\ \mu\text{m}$  y una proporción muy baja de polvos lo que conlleva a densidades variables. Otra característica de las partículas es que tiene formas angulosas predominantemente irregulares característica que es atribuida a propiedades intrínsecas del material además de las características del molino de bolas. Por las características de la muestra y las limitaciones tecnológicas es imposible ver poros.

### IV.2.3 Ceniza volante

En el caso de la ceniza volante proveniente de la termoeléctrica II de Nava, Coahuila, el material es completamente amorfo como se muestra en el difractograma de la figura IV.4.



**Figura IV.4** Difracción de Rayos X de la muestra de ceniza volante tipo F.

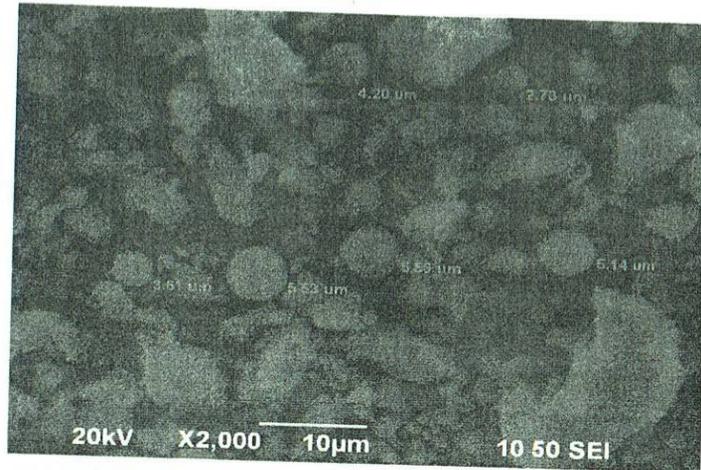
De acuerdo con el análisis químico el material reporta la composición química mostrada en Tabla IV.4.

**Tabla IV.4** Análisis químico de la ceniza volante (CV).

Análisis Químico		Ceniza volante (% peso)
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio	57.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro	5.2
CaO	Óxido de Calcio	3.5
MgO	Óxido de Magnesio	0.7
SO <sub>3</sub>	Anhídrido sulfúrico	0.33
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio	0.34
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio	1.44
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio	1.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo	0.06
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Manganeseo	<<
SrO	Óxido de Estroncio	0.03
ZrO	Óxido de Zirconio	0.06
PPI	Pérdida por Ignición (950°C)	2.8

De acuerdo con el análisis precedente se observa que la ceniza volante se encuentra constituido principalmente de óxido de silicio (cuarzo), mostrando una red desordenada y en consecuencia un comportamiento amorfo.

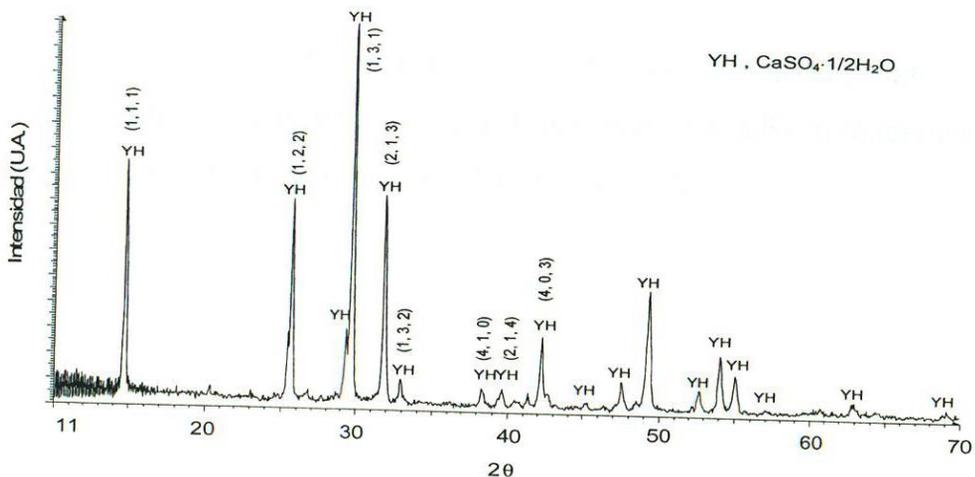
Por microscopía electrónica de barrido se ha podido comprobar la morfología característica de este material con la presencia de partículas esféricas en el intervalo de 4 a 20µm (véase figura IV.5) además de la presencia de partículas con granulometría no definida y superior a 10 µm.



**Figura IV.5** Micrografía de partículas de ceniza volante tipo F, obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.

#### IV.2.4 Yeso hemihidratado

El yeso hemihidratado se obtuvo de la fábrica USG con denominación comercial Imperial. En la figura IV.6 se muestra el difractograma característico de este material bajo tratamiento químico para extraer las impurezas que pudieran contener debido a su exposición al medio ambiente y/o cantera donde se extrajo dicho material.



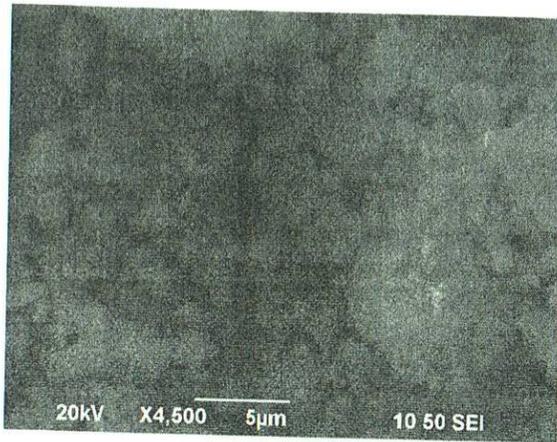
**Figura IV.6** Difracción de Rayos X de la muestra de sulfato de calcio hemihidratado.

De acuerdo con el análisis y los índices de Miller, las intensidades de las reflexiones corresponden al sulfato de calcio hemihidratado, como se muestra en la figura IV.6. La composición química del yeso hemidratado se determinó por espectroscopía por fluorescencia de Rayos X y los resultados se reportan en la Tabla IV.5.

**Tabla IV.5** Análisis químico del yeso hemihidratado (YH).

Análisis Químico		Yeso Hemihidratado (% peso)
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio	0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro	0.1
CaO	Óxido de Calcio	40.8
MgO	Óxido de Magnesio	0.1
SO <sub>3</sub>	Anhídrido sulfúrico	49.5
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio	<<
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio	-
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo	<<
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Manganeso	-
SrO	Óxido de Estroncio	0.07
ZrO	Óxido de Zirconio	-
PPI	Pérdida por Ignición (950°C)	8.3

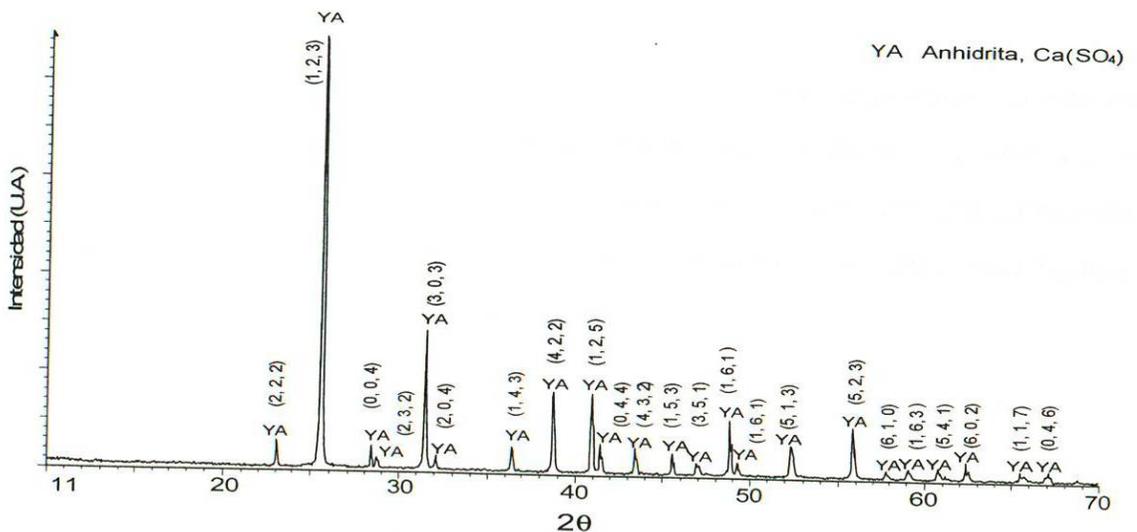
De acuerdo al análisis de microscopía electrónica de barrido, el sulfato de calcio muestra la presencia mayoritaria de partículas menores a 5 µm aglomerada con formas irregulares de mayor tamaño. (Ver figura IV.7).



**Figura IV.7** Micrografía de partículas de sulfato de calcio hemihidratado, obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.

### IV.2.5 Yeso Anhidrita

Dado la importancia de esta investigación, la empresa Solvay Flúor, participó activamente en este trabajo proporcionando el yeso anhidrita generado durante la fabricación de ácido fluorhídrico. En la figura IV.8 nos muestra un difractograma de rayos X con un comportamiento cristalino. Su composición química se reporta en la tabla IV.6.



**Figura IV.8** Difracción de Rayos X de la muestra de anhidrita.

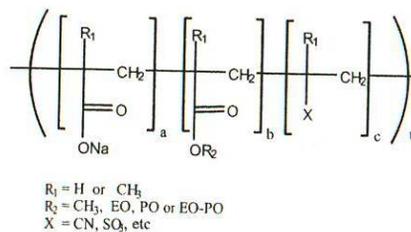
En esta tabla se constata que casi el 100% del material está constituido por CaSO<sub>4</sub>.

**Tabla IV.6** Análisis químico de anhidrita (YA).

Análisis Químico		Yeso Anhidrita (% peso)
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Aluminio	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Hierro	<<
CaO	Óxido de Calcio	44
MgO	Óxido de Magnesio	<<
SO <sub>3</sub>	Anhídrido sulfúrico	54.85
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio	<<
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio	<<
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titanio	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Manganeso	-
SrO	Óxido de Estroncio	0.02
ZrO	Óxido de Zirconio	-
LOI	Pérdida por Ignición (950°C)	0.8

### IV.2.6 Superplastificante

El poliacrilato/policarboxilato fue utilizado en todas las mezclas como un aditivo para darle trabajabilidad y fluidez a las mezclas preparadas en la Etapa A y la Etapa B de este trabajo. De acuerdo a la hoja técnica el superplastificante está constituido de poliacrilato/policarboxilato (PAE, Figura IV.9), en forma líquida con una concentración de 34% de sólidos.



**Figura IV.9** Estructura del Poliacrilato/policarboxilato

## IV.2.7 Retardadores

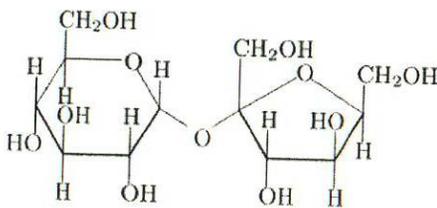
Los retardadores se utilizaron con la finalidad de disminuir el rápido fraguado de las mezclas, principalmente las que contenían yeso hemihidratado (yeso imperial). En el capítulo IV se discute el estudio comparativo entre los dos retardadores.

### Azúcar

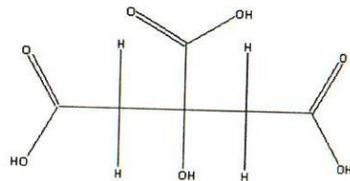
La sacarosa es un disacárido formado por una molécula de glucosa y una de fructosa, que se obtiene principalmente de la caña de azúcar o de la remolacha azucarera (ver figura IV.10). Esta molécula se utilizó como uno de los principales retardadores de fraguado en las mezclas que se fabricaron en la Etapa A y B del trabajo experimental. Empleado 0.1% en peso seco del retardador con respecto a la masa de la mezcla.

### Ácido cítrico

Es un ácido orgánico tricarboxílico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja (ver figura IV.11). El ácido cítrico es otro tipo de retardador que aplicó en las mezclas de la Etapa A y B. Se utilizó sólo un 0.1% en peso seco de ácido cítrico.



**Figura IV.10** Estructura de la Sacarosa.

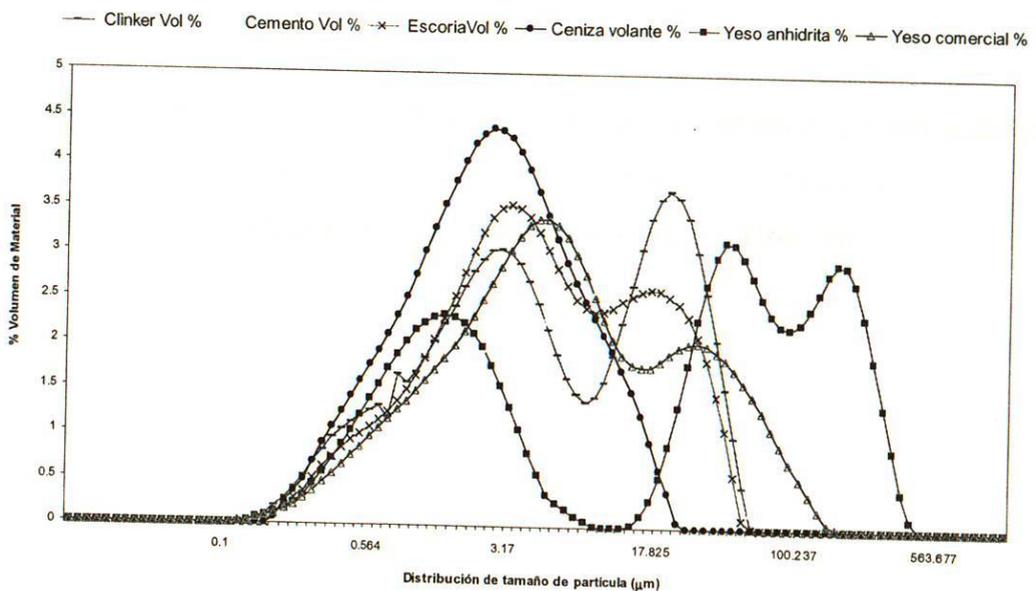


**Figura IV.11** Estructura de Ácido Cítrico

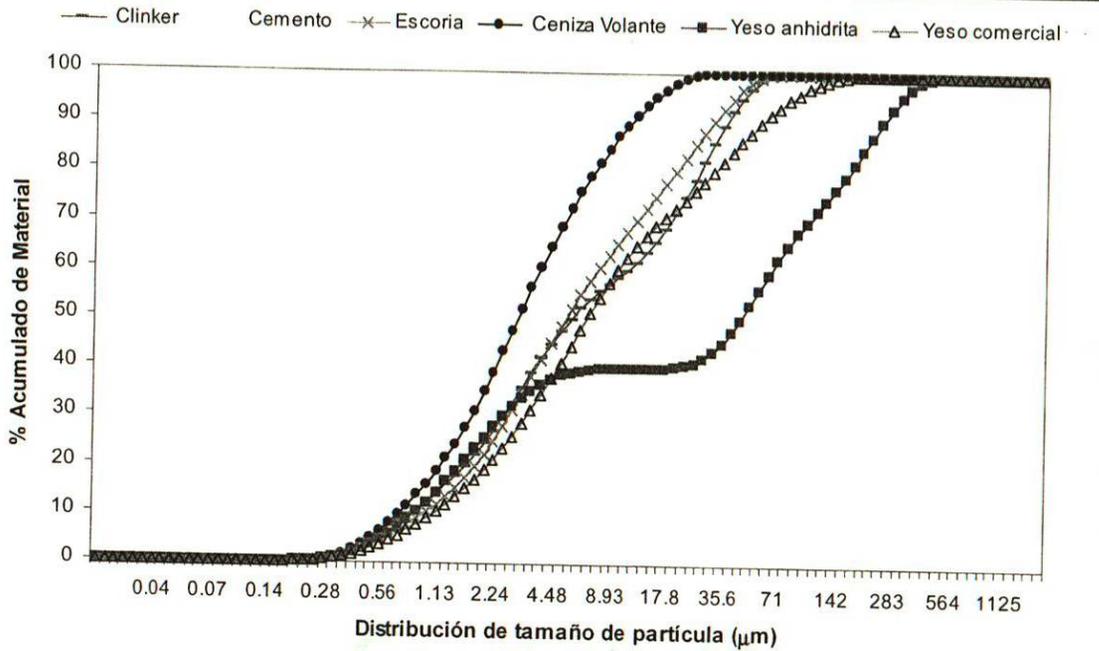
### IV.2.8 Distribución de Tamaño de Partícula

En la figura IV.12 se muestran la distribución del tamaño de partícula de los materiales empleados. Aquí se observa que con excepción de la ceniza volante, los materiales tienen un comportamiento bimodal y trimodal en el tamaño de partícula, lo cual coincide con la micrografía presentada en la sección IV.2.3 de este capítulo, donde su tamaño de partículas se encuentran en un rango menores 5  $\mu\text{m}$  y mayores a 10  $\mu\text{m}$ .

Con respecto al análisis los porcentajes acumulados de las materias primas empleadas en la fabricación de especímenes se presentan en la figura IV.13. De este estudio se determinó el tamaño de partículas presentando el siguiente orden de importancia: ceniza volante entre 0.8. a 3.3  $\mu\text{m}$ , seguido por la escoria en el intervalo de 1 a 5.8  $\mu\text{m}$ . El clínker contiene partículas entre 0.8 a 6  $\mu\text{m}$ . el yeso comercial entre 1.2 a 7.6  $\mu\text{m}$ , el cemento entre 1.7 a 14.6  $\mu\text{m}$  y finalmente el yeso anhidrita entre 0.96 a 49  $\mu\text{m}$ . El tamaño promedio de cada una de las partículas menores a 20  $\mu\text{m}$ .



**Figura III.12** Distribución de tamaño de partícula de los materiales cementantes empleados en el diseño experimental.



**Figura III.13** Porcentaje acumulado de cada uno de los materiales cementantes empleados durante el diseño experimental.

### IV.3 Referencias

- [1] NMX-C-414-ONNCCE-2004: Industria de la construcción-cemento para albañilería (mortero)-especificaciones y métodos de prueba.
- [2] ASTM C 150: Standard Specification for Portland Cement.

## Capítulo V

# Resultados y Discusión

## V.1 Introducción

Este capítulo está dedicado a la caracterización microestructural y mecánica de las diferentes mezclas. En la primera parte llamada etapa A, se establecieron las condiciones de trabajo y las materias primas más adecuadas. Para estudiar el efecto de los materiales más reactivos se prepararon 6 mezclas cuaternarias compuestas de escoria granulada de alto horno, anhídrita, ceniza volante y cemento portland. Cada uno de estos materiales en diferentes proporciones. Con la finalidad de estudiar la evolución temporal de cada mezcla por medio de la resistencia mecánica y la evaluación estructural y superficial de los materiales.

A partir de las características y propiedades más funcionales de los materiales empleados en la sección anterior, en la etapa B, se realizó un estudio comparativo entre el clínker y los diferentes cementantes en función del tiempo (3, 28 y 90 días). Esta sección, también contempla el efecto de la adición del yeso (anhídrita y hemihidratado) en las diferentes mezclas compuestas de clínker-ceniza volante y/o clínker-escoria granulada de alto horno. Todo con la finalidad de correlacionar la interacción de las diferentes propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales, a través de las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Térmico (DTA/TGA), Fisisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En este capítulo se muestran los parámetros de comportamiento (consistencia normal y tiempos de fraguado) de las mezclas resultantes de la etapa B.

## **V.2 Condiciones experimentales en las mezclas de la Etapa A**

En este apartado, se describe cada una de las variables de estudio que permitieron definir el medio de curado (100% de humedad, 60% de humedad y 50% de humedad). A continuación se mencionan los factores que evaluaron las distintas mezclas: tipo de retardador (azúcar o ácido cítrico), el comportamiento de la resistencia a la compresión para las diferentes mezclas ternarias y mezclas cuaternarias para una edad de 28 días (Ver Tabla V.1). Así como, la morfología relevante de algunas mezclas, durante el endurecimiento.

### **V.2.1 Superplastificante**

Durante la elaboración de algunas mezclas ternarias en la etapa A, se observó que las mezclas que contenían yeso hemihidratado (GA1, GA3 y GA5) ocasionaba una rápida reacción de fraguado casi de manera instantánea disminuyendo la trabajabilidad en la mezcla. Para corregir esta problemática se adicionó un superplastificante con la finalidad de mejorar la trabajabilidad .

### **V.2.2 Curado**

La selección de los medios de curado se fundamenta en la revisión bibliográfica. De acuerdo con los parámetros de estudio y los intereses de esta investigación, se seleccionó las condiciones de trabajo como se describe en el capítulo III.

Cuando se trabajó con un medio de curado con 100% de humedad a 23°C (sumergidos en agua), se observó que a 28 días, las muestras presentan una

resistencia a la compresión mayor a 30 MPa, lo cual es favorable de acuerdo con la norma mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004. Este comportamiento es consecuencia que las muestras estuvieron hidratados todo el tiempo, lo cual favoreció las reacciones químicas del cemento (Ver tabla V.1).

Para el caso de las muestras que se dejaron a la misma temperatura pero con 60% de humedad relativa, los resultados de resistencia a la compresión, reflejan un disminución de 15% en comparación con las muestras sumergidas en agua. Cuando las mismas mezclas se analizaron bajo la acción de la temperatura (60°C) y 50% de humedad relativa, se observó que los cubos presentaron una disminución drástica de la resistencia mecánica disminuyó por debajo del 50% respecto aquellas expuestas a inmersión total. Por lo tanto, la presencia del agua, resultó esencial, sobre la resistencia mecánica (compresión).

**Tabla V.1** Resultados de resistencia a la compresión de las diferentes mezclas a la edad de 28 días (MPa), empleando 0.3% en peso de superplastificante.

Mezclas	Composición (% peso)					% Retardador	Resistencia a la compresión a 28 días (Mpa)		
	CP	ES	CV	YH	YA		100% humedad*	60% humedad*	50% Humedad**
GA1-S	25	50		25		0.1	46.5	39.6	21.4
GA2-S	25	50			25	0.0	74.9	62.7	19
GA3-S	25	25	25	25		0.1	48	34.9	19
GA4-S	25	25	25		25	0.0	58.4	47.9	29.1
GA5-S	25		50	25		0.1	60.3	23.3	9.4
GA6-S	25		50		25	0.0	61.1	47.6	29.7
GA1-C	25	50		25		0.1	47.7	41.9	36.1
GA2-C	25	50			25	0.0	78.3	45.1	28.2
GA3-C	25	25	25	25		0.1	33.5	32.6	29.1
GA4-C	25	25	25		25	0.0	56.9	34.4	26.9
GA5-C	25		50	25		0.1	61.5	61.3	18.6
GA6-C	25		50		25	0.0	57	45.4	30

S=mezcla con azúcar, C=mezcla con ácido cítrico, \*23°C, \*\*60°C, CP=Cemento portland, ES=Escoria granulada de alto horno, CV= Ceniza volante, YA= Yeso anhidrita.

### V.2.3 Retardador

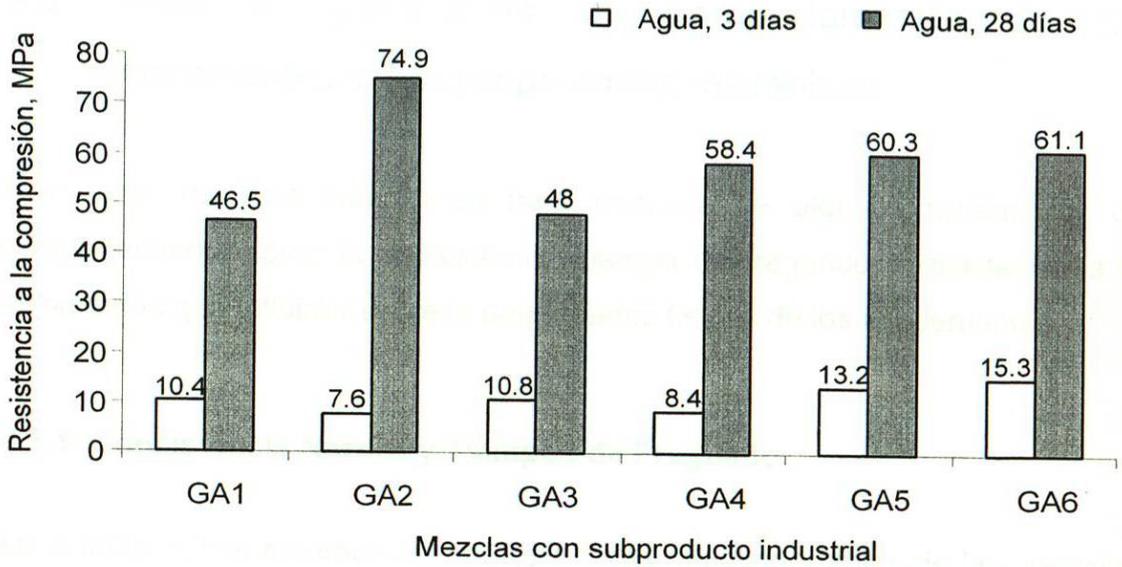
Durante la preparación de algunos ecocementos, se presentó la dificultad de trabajar las muestras, ya que algunas mezclas fraguaban casi instantáneamente cuando entraban en contacto con el agua, debido a la presencia de yeso hemihidratado. Por lo tanto, para tener una mejor manipulación de la mezcla se experimento con dos retardadores: acido cítrico y azúcar. Para estudiar el efecto del retardador, se comparó cada par de ecocemento bajo la misma composición (ej. GA1-S y GA1-C) en presencia de azúcar o ácido cítrico (véase tabla V.1), debido al rápido endurecimiento de algunas mezclas.

De los resultados obtenidos, se observa que el tipo de retardador no contribuye con un efecto positivo o negativo sobre la resistencia a la compresión de las mezclas que contienen azúcar o ácido cítrico, probablemente de deba a la baja concentración de retardador aplicado y en segunda a la capa impermeable formada sobre los granos del clinker, principalmente del aluminato tricálcico. La selección del empleo de azúcar se seleccionó por su bajo costo y fácil acceso.

#### **V.2.4 Adición Mineral sobre la resistencia a la compresión**

En la figura IV.1 se muestran los resultados de la evolución de la resistencia a la compresión de los diferentes especímenes bajo las condiciones de curado definidas en la sección anterior. De acuerdo con la descripción de las muestras presentada en el capítulo 4. Para la primera serie de muestras se tomó como base 25% de cemento portland y el 75% restante se hizo variar entre ceniza volante, escoria, yeso hemidratado y/o anhidrita.

Al analizar los resultados de resistencia a la compresión entre las muestras GA1 y GA2, observamos que el hecho de variar únicamente el precursor de calcio, los especímenes preparados con yeso hemihidratado presentan 35% menos resistencia comparada con el espécimen preparado con yeso anhidrita. Es muy probable que esta diferencia esté relacionada con la cantidad de agua presente en el yeso o requerida.



**Figura V.1** Resistencia a la compresión de mezclas a partir de subproductos industriales (GA1, GA2, GA3, GA4, GA5 y GA6) a 3 y 28 días de fraguado.

Quando al sistema anterior a base de cemento, yeso y escoria se redujo un 25% del contenido de escoria por ceniza volante (muestras GA3 y GA4), se pudo observar que existe una compatibilidad de ceniza volante con anhidrita (GA4), donde inicialmente su activación para ambas puzolanas (escoria y ceniza) a tres días es muy lenta, esta última la supero a los 28 días. En ninguno de los dos experimentos se observa una mejora en la resistencia por la presencia de ceniza volante con respecto a GA1 y GA2. En cambio, cuando se remplazó completamente la escoria por ceniza volante (GA5 y GA6), la resistencia fue ligeramente superior a las muestras cuaternarias, de acuerdo a la literatura [1] brinda una alta posibilidad de mejorar sus resistencias a edades tardías como resultado de la activación puzolánica del sistema con la ceniza volante.

### V.3 Etapa B, parámetros de comportamiento de los ecocementos y sus propiedades mecánicas

A lo largo de esta sección se hará mención de algunos parámetros de comportamiento como la consistencia, tiempo de fraguado y resistencia a la compresión que influirán sobre la propiedades físicas de los ecocementos.

#### V.3.1 Consistencia Normal y Tiempos de Fraguado

En la tabla V.2 se resumen las características más importantes de las mezclas estudiadas en la segunda parte de este trabajo y fueron descritas en el capítulo III de este trabajo.

**Tabla V.2** Resultados de consistencia y fraguado normal para las diferentes muestras compuestas.

Tipo de cemento	Composición (%)					Consistencia normal	% R	% SP	Tiempos de fraguado (min)		Resistencia a la compresión, MPa			
	CL	ES	CV	YH	YA				Inicial	Final	3 días	7 días	28 días	90 días
R1	100					27		0.3	1	42	69.1	70.6	101	107.5
R2	50	50				25		0.3	10	65	52	75.4	104.9	119.2
R3	50		50			29		0.3	25	120	50	68.1	84.2	116.9
R4	75			25		25	0.1	0.3	3	90	37.1	49.1	61	73.8
R5	75				25	25		0.3	3	105	56.6	68	85.9	95.1
GB1	25	50		25		25	0.1	0.3	4	16	23.6	53.3	61.5	88.6
GB2	25	50			25	23		0.3	33	107	28.1	55	70	95.4
GB3	25		50	25		23	0.1	0.3	131	240	15.6	34.5	70.5	99.5
GB4	25		50		25	25		0.3	16	19	18.9	36.4	71.9	92.2

%R=% retardador en peso seco,%SP=% superplastificante en peso seco, CP=Cemento portland, ES=Escoria granulada de alto horno, CV= Ceniza volante, YA= Yeso anhidrita.

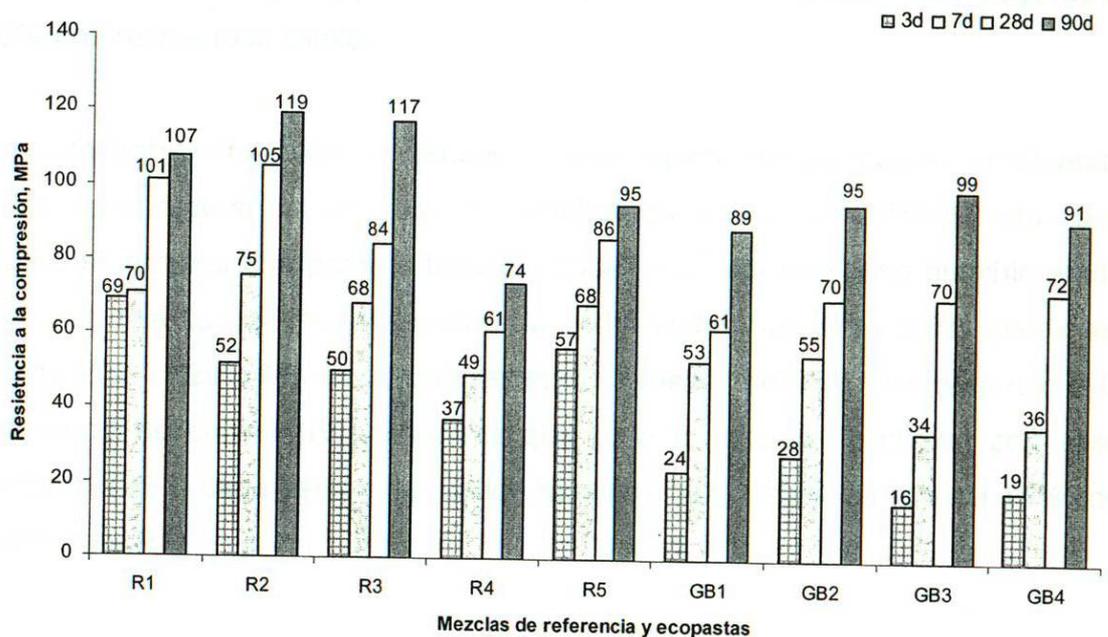
Al analizar los tiempos de fraguado, en las muestras de referencia observamos que el menor tiempo de fraguado fue 42 minutos para el clinker, este fenómeno posiblemente se explica por que la muestra tiene un menor tamaño de partícula el cual conlleva a tener una mayor área superficial en las partículas quienes al entrar en contacto con el agua favorecen rápidamente las reacciones de hidratación. Por otro lado, cuando las muestras presentaron prolongados tiempos de fraguado como en el caso de la muestra R3, es muy posible que la reacción puzolánica de la ceniza volante esta causando un incremento en la concentración de iones ( $\text{OH}^-$ ), misma que favorece la formación de la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) al exponer los silicatos dicálcicos y tricálcicos (alita y belita) a estas condiciones. Según G. Stefanovic, este grupo activos contribuyen al rompimiento de las cadenas de Si-Al contenidas en el interior de las partículas de ceniza volante para dar inicio a las reacciones puzolánicas [2].

De acuerdo con los tiempos de fraguados reportados para los ecocementos en la tabla V.2; no se observa alguna tendencia en función de la composición química en cambio como se ha venido mencionando mas arriba la naturaleza del precursor de yeso, juega un papel importante en el fraguado.

El ASTM C 150, Standard Specification for Portland Cement, requiere que el tiempo de fraguado inicial no sea menor de 45 minutos y que el tiempo de fraguado final no sea mayor de 375 minutos, cuando se determina con la aguja Vicat (ASTM C 191) [3]. Debido a que se está produciendo cementos de tipo ternario, dicha norma no aplica para este tipo de ecocementos.

### V.3.2 Resistencia a la compresión de los ecocementos obtenidos

En la figura V.2, se presenta la resistencia a la compresión de las muestras de referencia (R1, R2, R3, R4, R5) y eco-cementos (GB1, GB2, GB3 y GB4), a 3, 7, 28 y 90 días de curado. De acuerdo con la bibliografía, la resistencia a la compresión depende mucho de la relación agua/cemento empleada, ya que los espacios vacíos de la pasta endurecida, así como también los productos de reacción contribuyen de manera importante a la resistencia mecánica de los cubos [3].



**Figura V.2** Resistencia a la compresión a diferentes edades a inmersión total

Los resultados de la mezcla R1 a una edad de 3 días, indicó 69 MPa, la cual se encuentra dentro de un intervalo aceptable de acuerdo con la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004. En contraste, las mezclas de referencia R2 y R3, quienes reemplazaron 50% de clínker por un sub-producto industriales como escoria granulada de alto horno y/o ceniza volante. A la misma edad ambas mezclas

mostraron resistencias menores de 25% con respecto a la mezcla R1. Para una edad de 7 días, la mezcla R2, presentó una resistencia de 75 MPa, misma que superó en 7% la resistencia de la mezcla R1. Mientras que la muestra R3 mostró una resistencia similar, a la mezcla R1. Cuando estas mismas muestras se compararon a una edad de 28 días, las muestras R1 y R2 evolucionaron de manera muy similar desempeñando resistencias en el rango de 100 - 105 MPa. A la misma edad la muestra R3, continua aumentando su resistencia a 84 MPa ubicándose 15% por debajo de la resistencia de referencia (R1). Finalmente, a una edad de 90 días la mejor resistencia se obtuvo con las muestras que emplearon adiciones (R2 y R3), mismas que mostraron resistencias mayores al 10% con respecto al clinker.

En este trabajo también se estudio el desempeño de las pastas empleando diferentes precursores de yeso (hemihidratado ó anhidrita). Para cada caso donde se empleo una pasta a base de 75% de clinker con yeso hemihidratado (R4), los resultados de resistencia a la compresión mostraron a las diferentes edades (3, 7, 28 y 90 días), una resistencia menor de 35% con respecto a la referencia de clinker (R1). Mientras que para la mezcla de clinker con yeso anhidrita (R5), cada tiempo de curado mostró una resistencia menor a 15% con respecto a R1.

Para el caso de las mezclas GB1 y GB2, las cuales fueron preparadas a base de 25% de clinker, y respectivamente 50% de escoria y 25% de yeso (hemidratado ó anhidrita). A los 3 días, se observó que ambos sistemas desempeñaron resistencias menores al 50% con respecto a la muestra de clinker (R1). En cambio, cuando las mismas muestras ternarias se estudiaron a 7 días, se observó una mejora en la resistencia mayor al 100% con respecto a la edad de 3 y con respecto a R1, ambas muestras tienen una diferencia menor de 25%. También se observa que el comportamiento de las resistencias a una

edad de 28 días fueron similares, ya que la diferencia es 30% por debajo de la mezcla R1. A la edad de 90 días, las muestras estudiadas presentaron un incremento de 6 veces la resistencias iniciales (3 días); y al compararlas con la resistencia de referencia (R1), se observó una resistencia de 15% por debajo de R1. En cambio la pasta que utilizó yesos anhidrita (GB2) siempre mostró un 20% de mejora en la resistencia con respecto al sistema de yeso hemidratado (GB1).

Finalmente, en el último sistema en estudio se reemplazó 75% de clinker por 50% de ceniza volante y el resto por algún precursor de calcio (yeso hemidratado o yeso anhidrita). Ambos sistemas muestran la misma tendencia que en la sección anterior, es decir, al paso del tiempo de curado aumentó la resistencia. Sin embargo, hay que remarcar que las resistencias a edades tempranas (3 y 7 días) estuvieron por debajo de 35 MPa, lo que implica un valor menor al 50% de la resistencia de R1. En cambio cuando las muestras se analizaron a 28 y 90 días, se observó una mejora importante al grado que los desempeños son muy similares a los sistemas con escoria.

Las variaciones importantes de resistencia en los sistemas descritos en los párrafos anteriores, se explican como consecuencia de las reacciones de activación hídrica en el caso de clinker las cuales se favorecen más rápidamente a edad temprana mientras que la actividad puzolánica para la escoria y la ceniza volante es inicialmente un proceso lento que se favorece a edades tardías.

## V.4 Caracterización Microestructural y Proceso de Hidratación de los Ecocementos

### V.4.1 Difracción de Rayos X

#### Sistemas Binarios

En este apartado se presenta los resultados de Difracción de Rayos X de los productos de hidratación en las diferentes mezclas de referencia y ecocementos, que se formaron a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días (R1-3, R1-28 y R1-90). Para casi todos los difractogramas de rayos X, se utilizando un filtro de 0.11 proporcionado por el equipo de difracción de Rayos X.

La figura V.3 muestra los difractogramas de la muestra R1, compuesta de 100% clínker. Se observa que la muestra (R1-3) es amorfa a 3 días con señales características de la portlandita  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $2\theta = 18.1, 28.6$  y  $34.1$  [4].

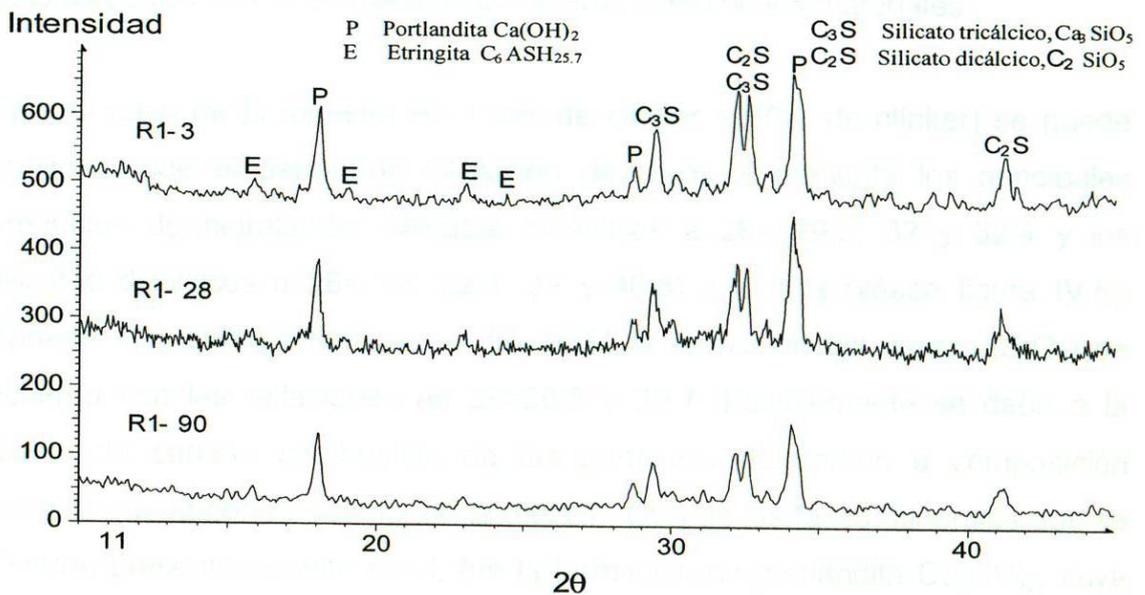


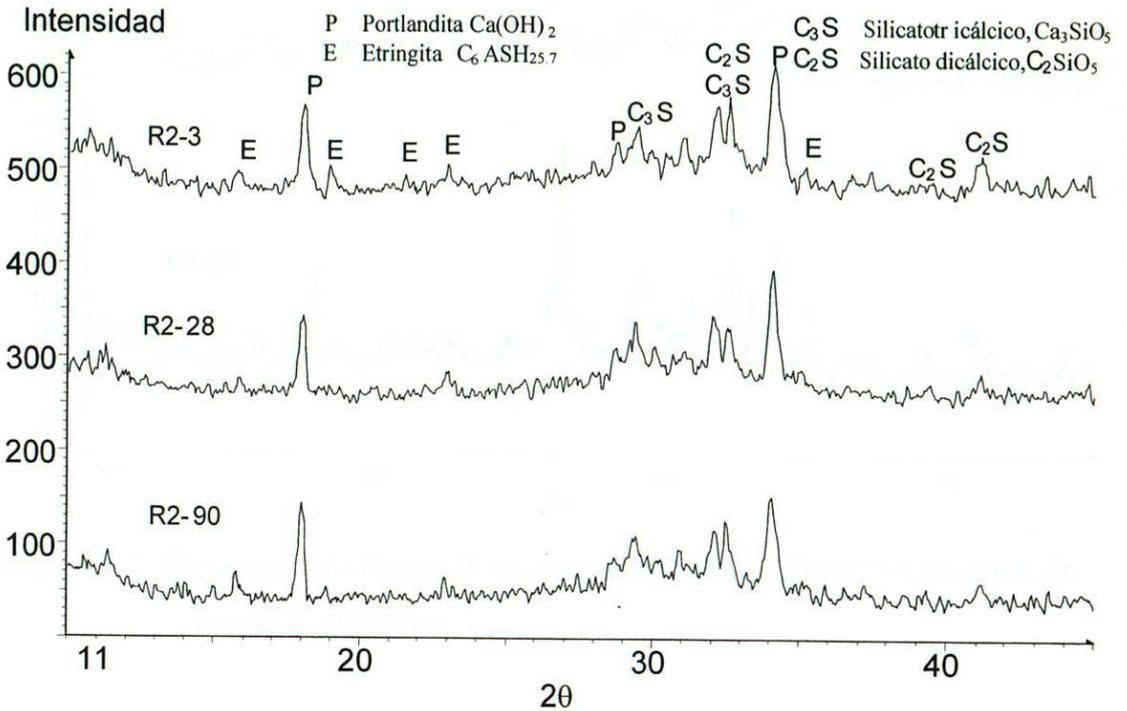
Figura V.3 Difracción de Rayos X de clínker R1 a tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

Otro de los compuestos, que también se formaron durante la hidratación del cemento, fueron silicatos dicálcicos ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) a  $2\theta= 32.1, 33$  y  $41.2$ , así como, la formación de silicatos tricálcicos ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$ ) a  $2\theta= 29.3, 29.5, 32.1$  y  $32.4$ , quienes están reportados por la literatura como los principales productos de hidratación [5, 6, 7]. Es importante destacar que a esta edad se observó la formación de etringita a  $2\theta= 15.8, 17.8, 18.9, 22.9, 25.6$  y  $35.1$  posiblemente como consecuencia de  $\text{CaSO}_4$  presente en los granos de clínker [4]. Para la misma muestra pero a 28 y 90 días, se observó un comportamiento muy similar para los silicatos dicálcicos y tricálcicos. Sin embargo las reflexiones antes descritas, disminuyeron ligeramente, como consecuencia de la evolución de las fases minerales, presentes en dichos materiales.

En la figura V.4 se presenta la mezcla binaria R2 (50% de clínker y 50% de escoria granulada de alto horno) aquí se observa que los patrones de difracción de Rayos X a las diferentes edades son muy semejantes a los de clínker. Sin embargo, es importante destacar que la incorporación de escoria granulada de alto horno produce una disminución en la intensidad de los picos. Esto es posiblemente consecuencia del amorfismo de los materiales.

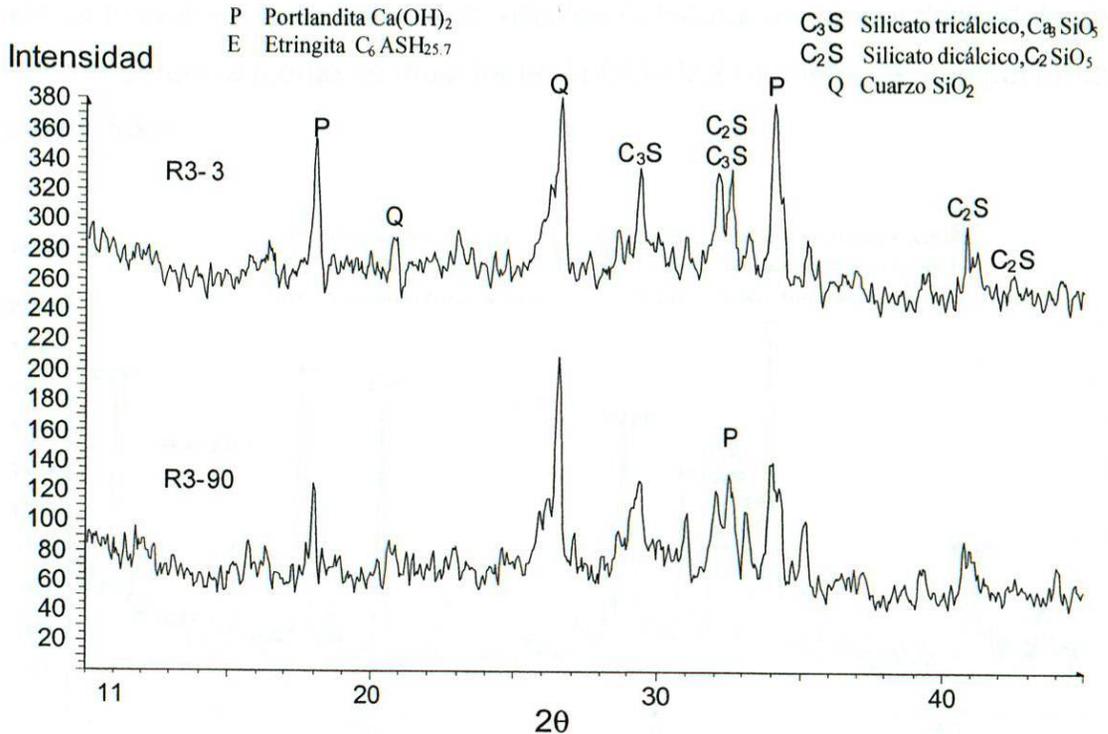
Para el caso de la muestra R3 (50% de clínker + 50% de clínker) se puede observar, que el patrón de difracción de rayos X presenta los principales productos de hidratación (silicatos tricálcicos a  $2\theta= 29.2, 32$  y  $32.4$  y los silicatos dicálcicos a  $2\theta= 32, 32.4, 39$  y  $40.8$ ) a 3 días (véase figura IV.5). Aunado a lo anterior también se favoreció la formación del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) de acuerdo con las reflexiones en  $2\theta=26.5$  y  $20.7$ . Posiblemente se deba a la fuente de carbón, combustión de las partículas de carbón o composición químicas de la ceniza volante en la mezcla. Otra de las fases minerales que se hicieron presentes a esta edad, fue la formación de portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cuya intensidad fue notoria, debido a la activación de la ceniza volante en el sistema

ternario [8, 9, 10]. Observando que las intensidades de las fases de los reactivos disminuyeron mientras que los productos se mantuvieron en el mismo orden de magnitud.



**Figura V.4** Difracción de Rayos X de la muestra R2 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

En la figura V.5 se muestra el difractograma del ecocemento R3 (50% de clínker y 50% de ceniza volante) a diferentes tiempos de curado. Ahí se observa que entre 3 y 90 días hay una disminución de la intensidad de los productos de hidratación como son los silicatos dicálcicos, silicatos tricálcicos de la muestra. Mientras que del lado de productos vemos nuevamente la presencia de ceniza volante favorece la presencia de cuarzo.



**Figura V.5** Difracción de Rayos X de la muestra R3 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.

En la figura V.6 se muestran los difractogramas de los ecocementos R4 (75% de clínker y 25% de yeso hemihidratado) a 28 días de curado. En la muestra (R4-28) a 28 días se observan bien definidas las reflexiones del sulfato de calcio dihidratado en  $2\theta=11.8, 20.8, 29.2$  y  $33.5$ . Al analizar las reflexiones observamos también que la adición de sulfato de calcio hemihidratado, difractó una ligera intensidad correspondiente a la formación de etringita en  $2\theta= 15.9$  y  $23$ .

En la misma muestra binaria es evidente la presencia de silicatos dicálcicos y tricálcicos en  $2\theta= 31.9, 32.7$  y  $41.2$  respectivamente, siendo favorecida las intensidades debido a la naturaleza de la mezcla. En la figura V.7 se muestra el difractograma del ecocemento R5 (75% de clínker y 25% de anhidrita) a diferentes tiempos de curado. Se puede observar que la adición de yeso

anhidrita favorece la formación de silicatos di-tricálcicos, proporcionándole una buena resistencia (como se muestra en la tabla V.2) además de compatibilidad con el clínker.

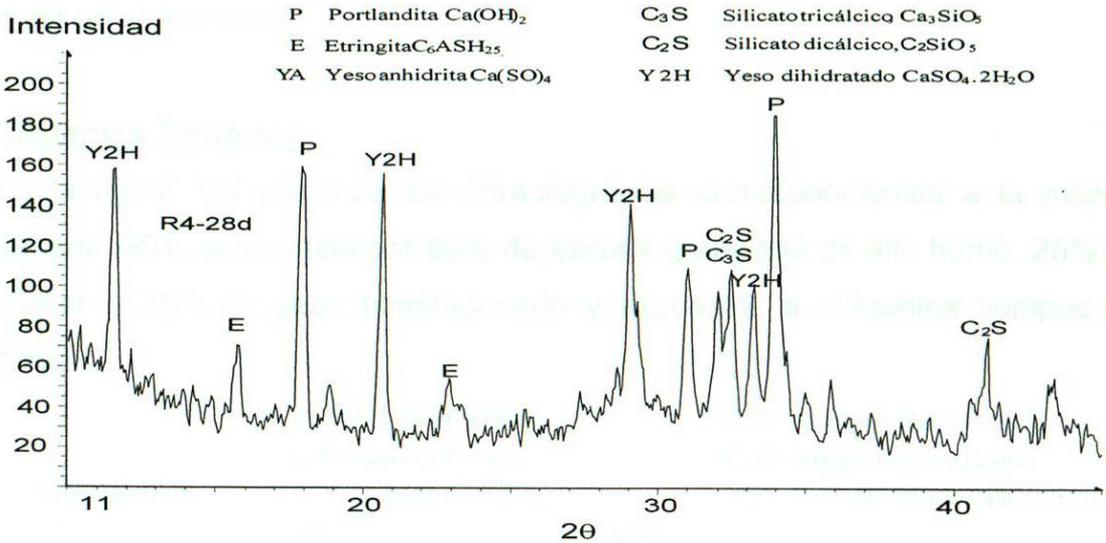


Figura V.6 Difracción de Rayos X de la muestra R4 a 28 días de curado.

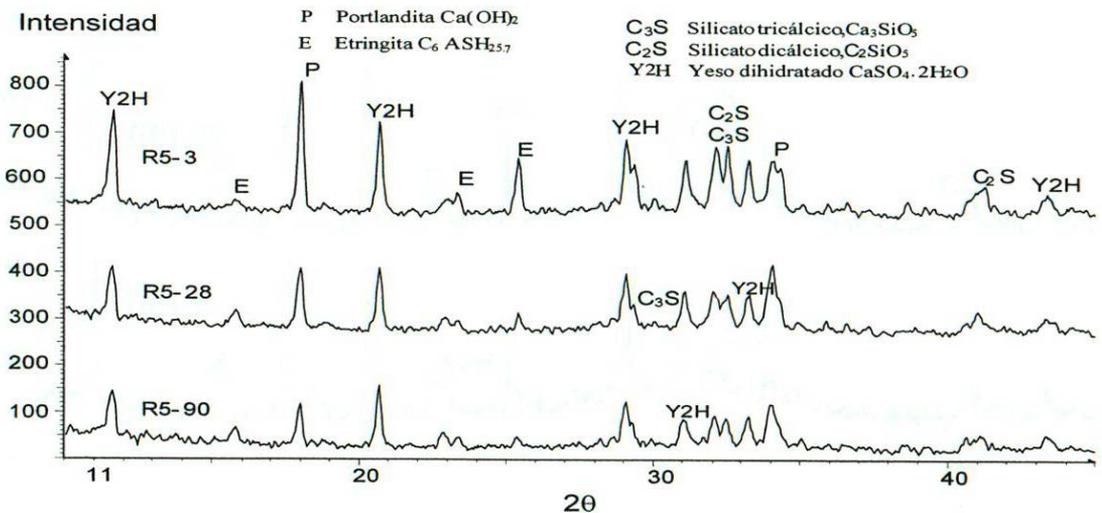


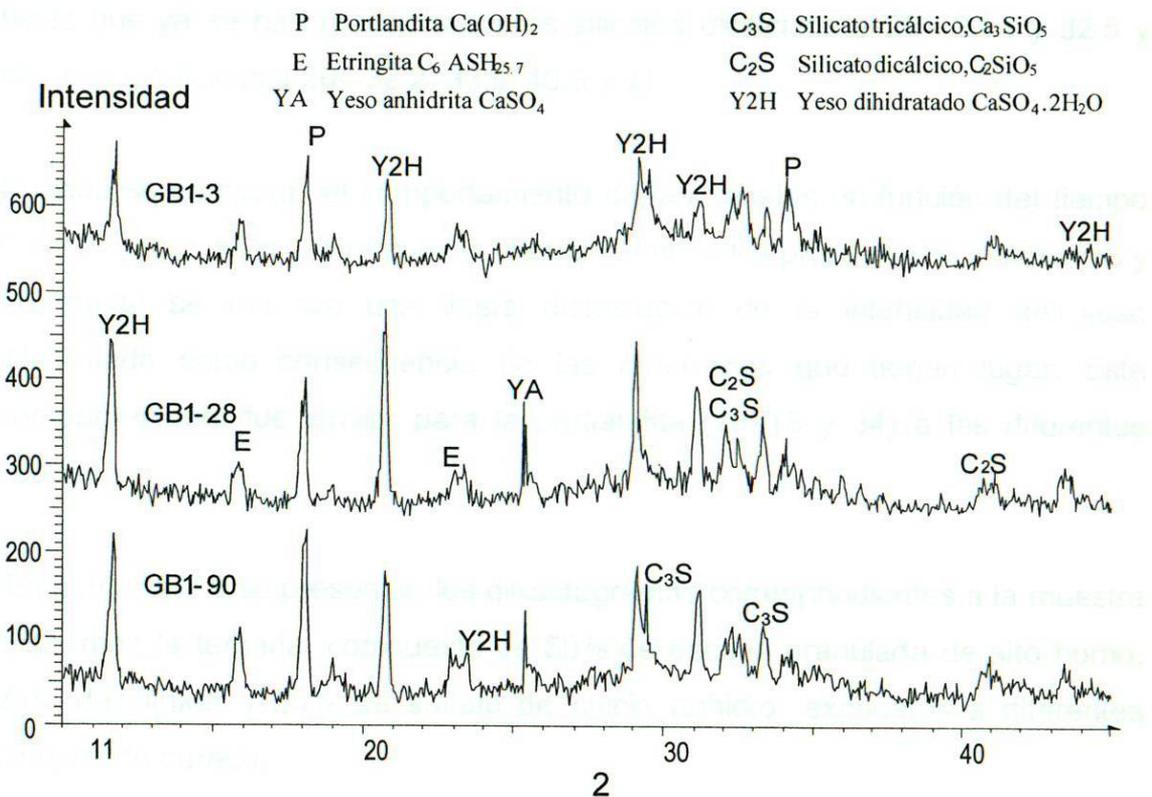
Figura V.7 Difracción de Rayos X de la muestra R5 a diferentes tiempos de curados 3, 28 y 90 días.

En general, las diferentes reflexiones de esta muestra en función del tiempo de curado fueron muy similares con respecto a las muestras que emplearon yeso

hemidratado. Sin embargo, con el uso de yeso anhidrita se favoreció la formación de portlandita a edades tempranas misma que se incremento de manera importante hasta 90 días pero su intensidad fue 50% menor que el yeso hemidratado. Este comportamiento posiblemente se explica por la presencia de agua en el precursor.

**Sistemas Ternarios**

En la figura V.8 presenta los difractogramas correspondientes a la mezcla ternaria GB1, compuesta por 50% de escoria granulada de alto horno, 25% de clínker y 25% de yeso hemihidratado y expuestos a diferentes tiempos de curado.



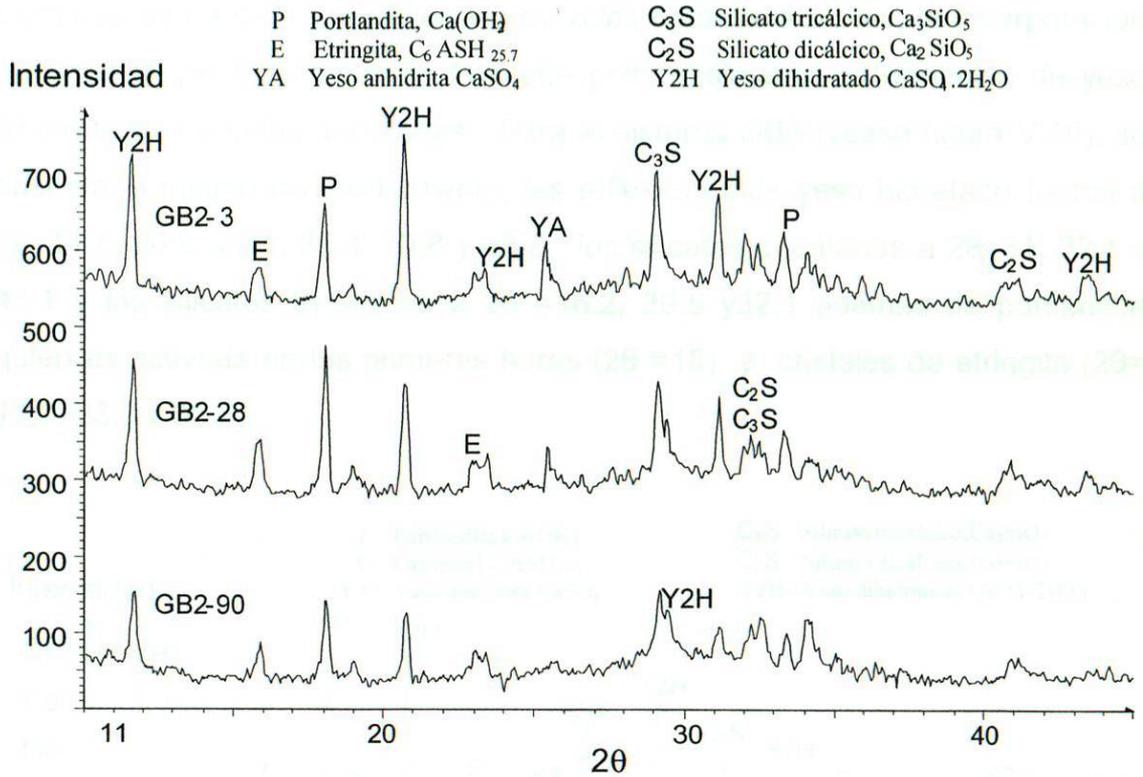
**Figura V.8** Difracción de Rayos X de la muestra GB1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

Para la mezcla a 3 días, se distinguen las intensidades del sulfato de calcio dihidratado a  $2\theta=11.8, 20.8, 23.2, 29.0, 31.0, 33.5$  y  $43.5$ , como consecuencia de la hidratación de yeso adicionado a la mezcla además de la presencia de portlandita ( $2\theta=18$ ). A partir de 28 días, se observó el incremento de la intensidad del pico de la portlandita en paralelo con la formación de yeso completamente anhidro ( $2\theta= 25.2$ ). Por otra parte aun que la formación de etringita es una de las reacciones tempranas, esta señal se mantuvo hasta 90 días. Este comportamiento posiblemente se explica por que los mecanismos cinéticos de mezclas son lentos a edades tempranas.

Para este tipo de mezcla ternaria, también se observó la formación de otras fases que ya se han mencionado, los silicatos dicálcicos a  $2\theta= 29.4$  y  $32.5$  y silicatos tricálcicos a  $2\theta= 32.2, 33.5, 40.5$  y  $41$ .

Cuando se compara el comportamiento de las señales en función del tiempo (28 y 90 días), se muestra que las intensidades de los picos son muy similares y solamente se observa una ligera disminución de la intensidad del yeso dihidratado como consecuencia de las reacciones que tienen lugar. Este comportamiento fue similar para la portlandita ( $2\theta=18$  y  $34$ ) a las diferentes edades.

En la figura V.9 se presentan los difractogramas correspondientes a la muestra GB2, mezcla ternaria, compuesta de 50% de escoria granulada de alto horno, 25% de clínker y 25% de sulfato de calcio anhidro, expuestos a diferentes tiempos de curado.

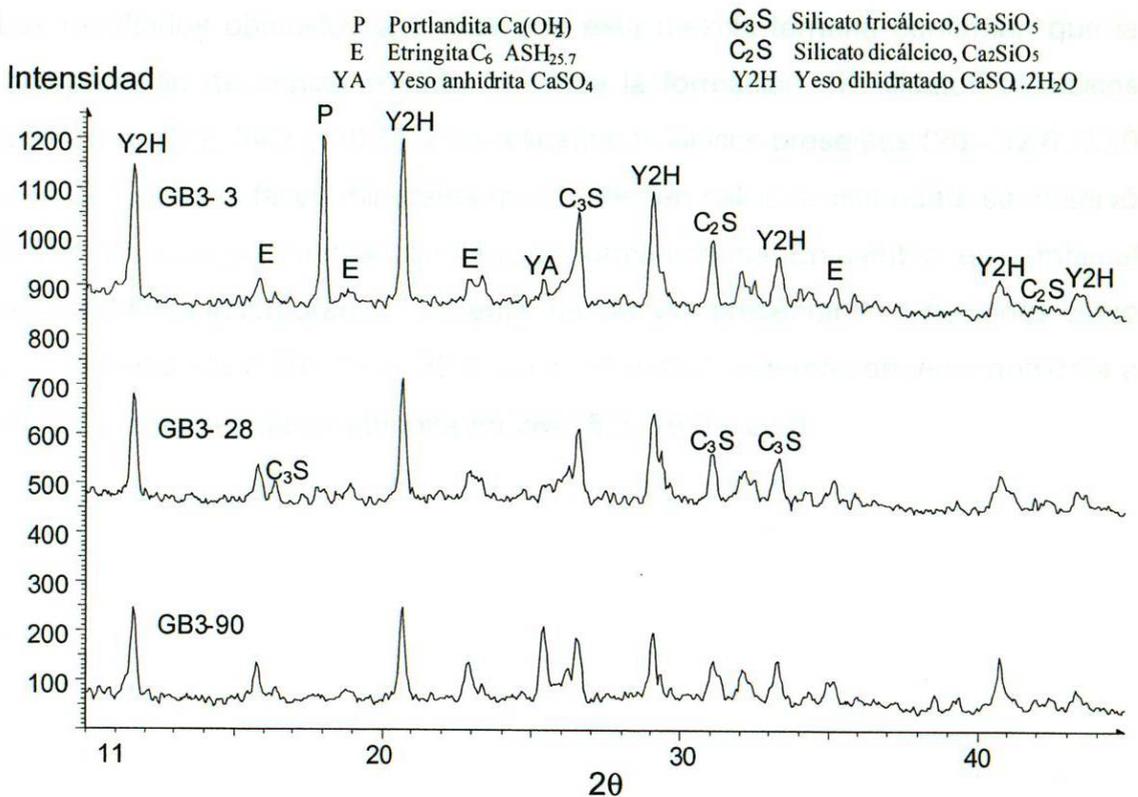


**Figura V.9** Difracción de Rayos X de la muestra GB2 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

De acuerdo con los resultados de Difracción de rayos X, observamos que las reflexiones de la muestra GB2 son muy similares a los descritos en el párrafo anterior para GB1 ya que ambas muestras tiene el mismo contenido de yeso. Sin embargo cuando se utilizó como precursor anhidrita a 28 días se observa un máximo intensidad misma que disminuye a 90 días.

Si comparamos la formación de etringita entre las muestras ternarias GB1 (Figura V.8) y GB2 (Figura V.9) versus R3 (Figura V.5) y R4 (Ver Figura V.6), se observa que la intensidad de la etringita son menores en las muestras binarias con respecto a las muestras ternarias. Esto comportamiento se atribuye a una menor relación de iones alúmina/sulfato [5].

Como ya se ha mencionado en las mezclas binarias a 3 días, la incorporación de agua al yeso hemidratado favorece primordialmente la formación de yeso dihidratado a edades tempranas. Para el sistema GB3 (véase figura V.10), se observó el mismo comportamiento, las reflexiones de yeso hidratado fueron a  $2\theta=11.8, 20.9, 29.1, 33.4, 40.8$  y  $43.8$ , los silicatos di-cálcicos a  $2\theta=31, 32.1$  y  $43.1$  y los silicatos tricálcicos a  $2\theta =16.2, 29.5$  y  $32.1$  además de portlandita quien es activada en las primeras horas ( $2\theta =18$ ) y cristales de etringita ( $2\theta=19.0, 23.0$  y  $35.0$ ).

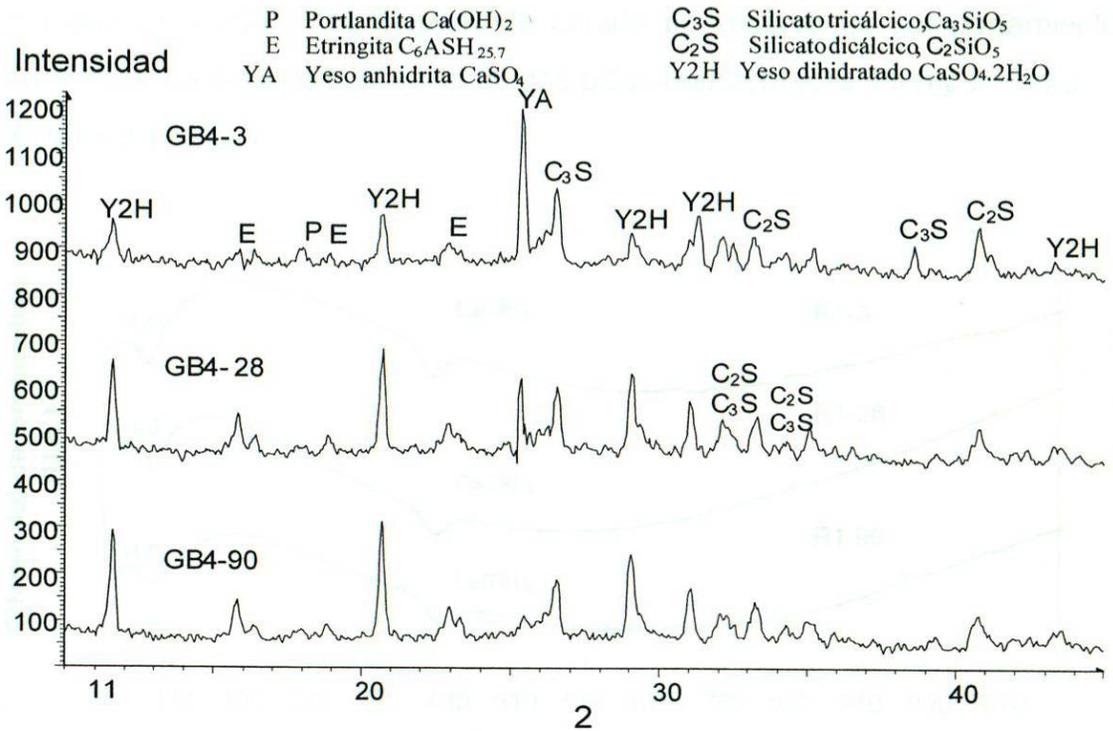


**Figura V.10** Difracción de Rayos X de la muestra compuesta GB3 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

Para edades posteriores (28 y 90 días) se mantuvieron las señales antes descritas con una disminución en la intensidad como consecuencia de la evolución de las fases presentes. Además de la presencia de yeso anhidro a  $2\theta=25$ .

En la figura V.11 se presenta los difractogramas de la mezcla ternaria GB4 (50% de ceniza volante, 25% de clínker y 25% de yeso anhidrita) a diferentes tiempos de curado (3 días, 28 días y 90 días).

Los resultados obtenidos a 3 días con esta mezcla ternaria confirman que la incorporación de ceniza volante favorece la formación de silicatos tricálcicos ( $2\theta= 26.8, 32.2, 34.2$  y  $38.5$ ) y los silicatos dicálcicos presentes ( $2\theta= 32.0, 33.0$  y  $34.2$ ). Entre las fases minerales que contienen calcio a esta edad, se observó la formación de portlandita  $\text{Ca(OH)}_2$ , en forma mínima. En cambio, en cambio el yeso anhidrita incorporado al sistema, se hidrató presentando reflexiones como yeso dihidratado a  $2\theta= 11.8, 20.8, 29.1, 31$  y  $40.8$ . Además de yeso anhidrita a  $2\theta=26$  y la presencia de etringita en  $2\theta=15.8, 19.0$  y  $23.0$ .



**Figura V.11** Difracción de Rayos X de la muestra compuesta GB4 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

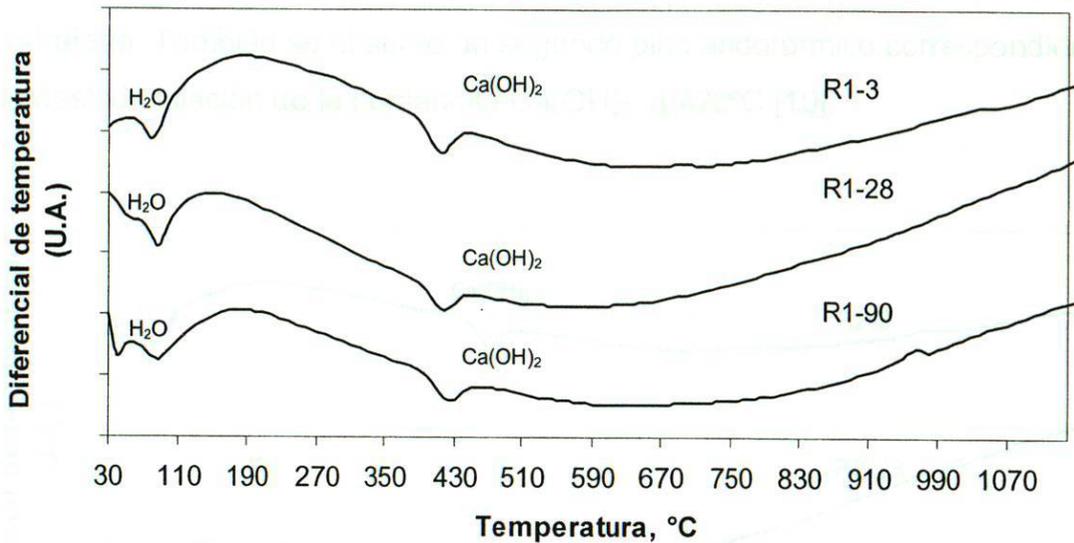
Al analizar este sistema se puede afirmar que el yeso anhidrita incorporado en el sistema reacciona muy lentamente para formar yeso hemihidratado. Posiblemente este fenómeno está relacionado con la cantidad de agua presente, ya que con las actuales condiciones también se inhibe la formación de portlandita.

#### V.4.2 Análisis Térmicos (DTA/TGA)

##### Sistemas Binarios

En la figura V.12 se aprecia el análisis térmico de una muestra compuesta de 100% clínker a diferentes tiempos de curado. Según la evolución de los

termogramas a diferentes tiempos de curado se observó un comportamiento muy similar. Es decir, la presencia de dos picos endotérmicos a temperaturas menores a 110°C.

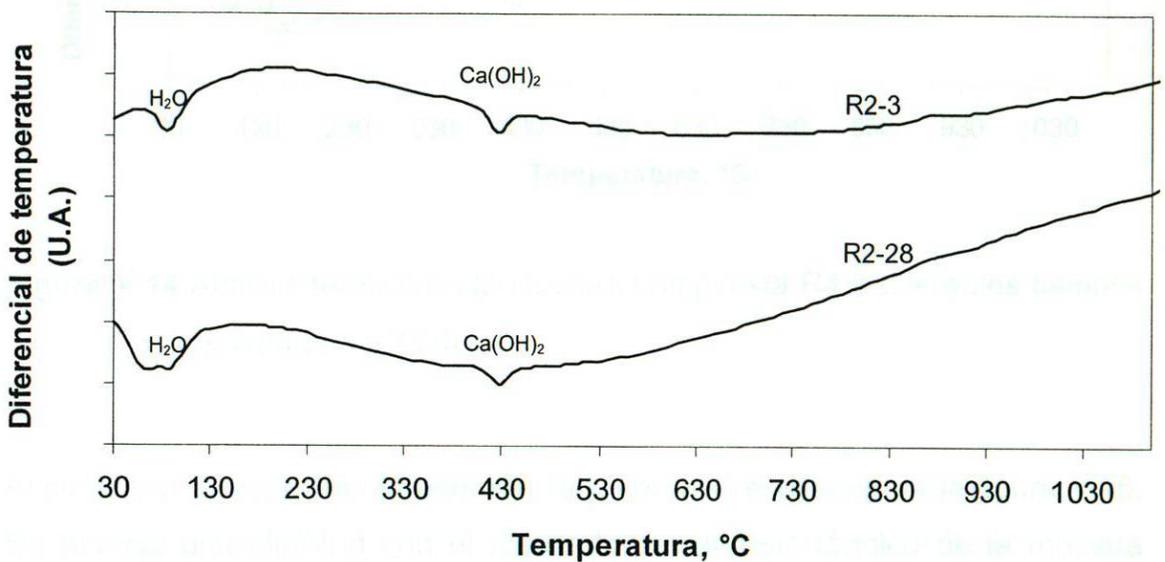


**Figura V.12** Análisis térmico de la muestra compuesta R1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

De acuerdo con la naturaleza química de las muestras el primer pico se relaciona con la vaporización de acetona a 60°C aproximadamente y el segundo pico se debe a la deshidratación del silicato de calcio hidratado (entre 80-125 °C). A 420°C se presentó un tercer pico endotérmico correspondiente a la deshidratación de la portlandita Ca(OH)<sub>2</sub>, finalmente a 90 días se presenta un pico exotérmico probablemente se deba a la formación de silicatos dicálcicos [10].

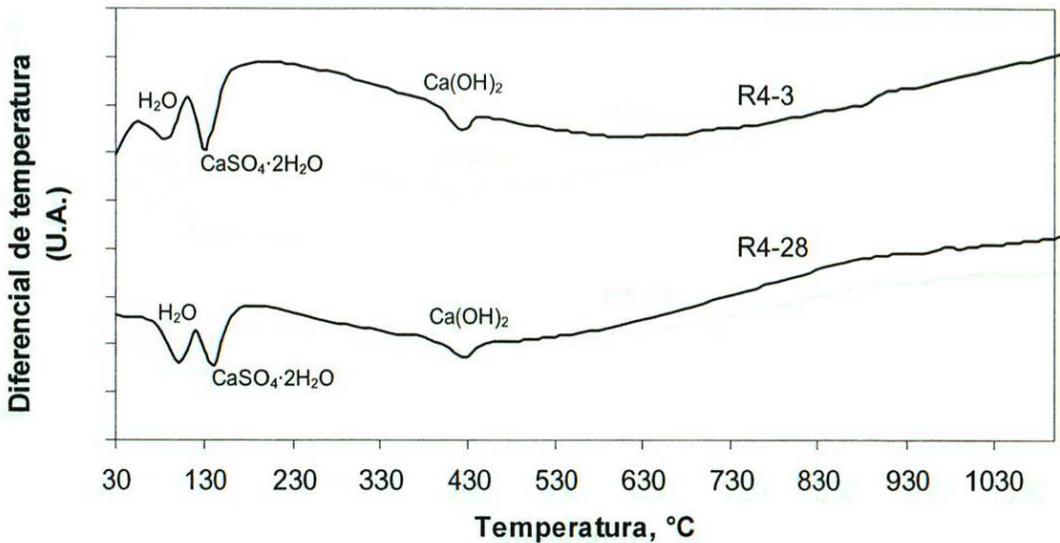
En la figura V.13 se muestra el análisis térmico para la muestra binaria (R2), constituida de 50% escoria granulada de alto horno y 50% de clínker a diferentes tiempos de curado. Como ya se ha observado anteriormente, desde

el punto de vista cualitativo no se observan diferencia significativa a través de los tiempos de curado entre las señales endotérmicos presentes a baja temperatura (entre 80-125 °C). Estas señales de acuerdo con la bibliografía corresponden a la eliminación de agua proveniente del silicato de calcio hidratado. También se observó un segundo pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 420°C [10].



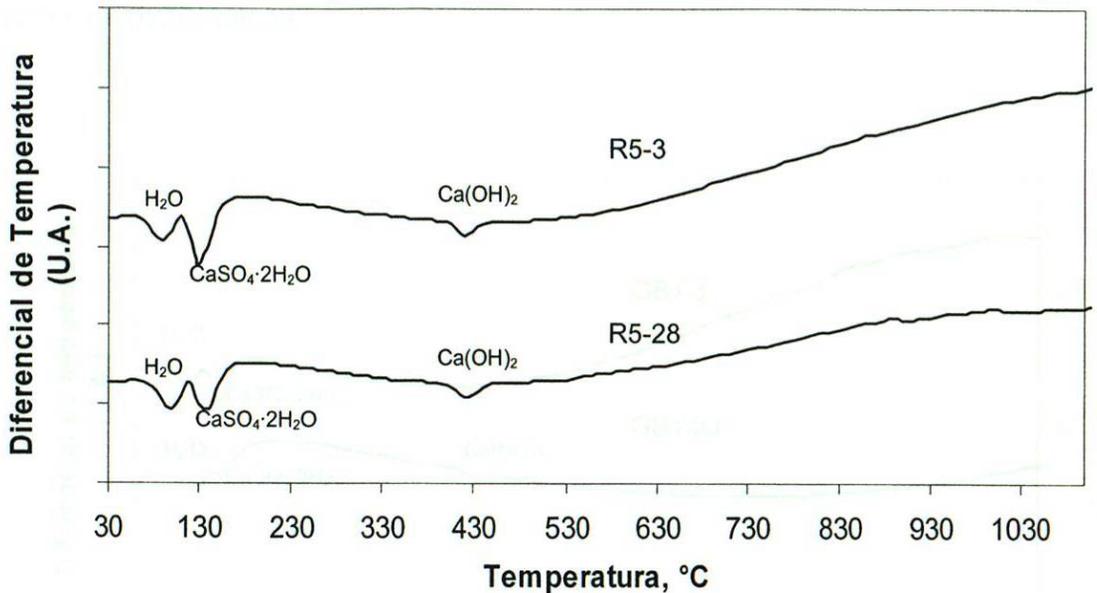
**Figura V.13** Análisis térmico de la muestra compuesta R2 a diferentes tiempos de curado 3 y 28 días.

En la figura V.14 presenta el análisis térmico de una muestra binaria constituida de 75% de clínker y 25% de yeso a diferentes tiempos de curado (R4). Dichos termogramas presentan los picos endotérmicos ya mencionados en el intervalo de 115-125°C proveniente del silicato de calcio hidratado y de la deshidratación de la alrededor de portlandita a 420°C [10]. Adicional a lo anterior, estas muestras presentan una señal a 135°C correspondiente a la deshidratación del yeso (sulfato de calcio dihidratado) misma que disminuye ligeramente a 28 días.



**Figura V.14** Análisis térmico de la muestra compuesta R4 a diferentes tiempos de curado 3 y 28 días.

Al comparar el ecocemento anterior (R4), con los resultados de la figura V.15. Se aprecia una similitud con el resultado del análisis térmico de la muestra binaria constituida por 75% de clínker y 25% de anhidrita (R5) a diferentes tiempos de curado. Es decir, desde el punto de vista cualitativo, el termograma de la muestra R5 no tiene variación en las señales endotérmicas con respecto al de la muestra R4.



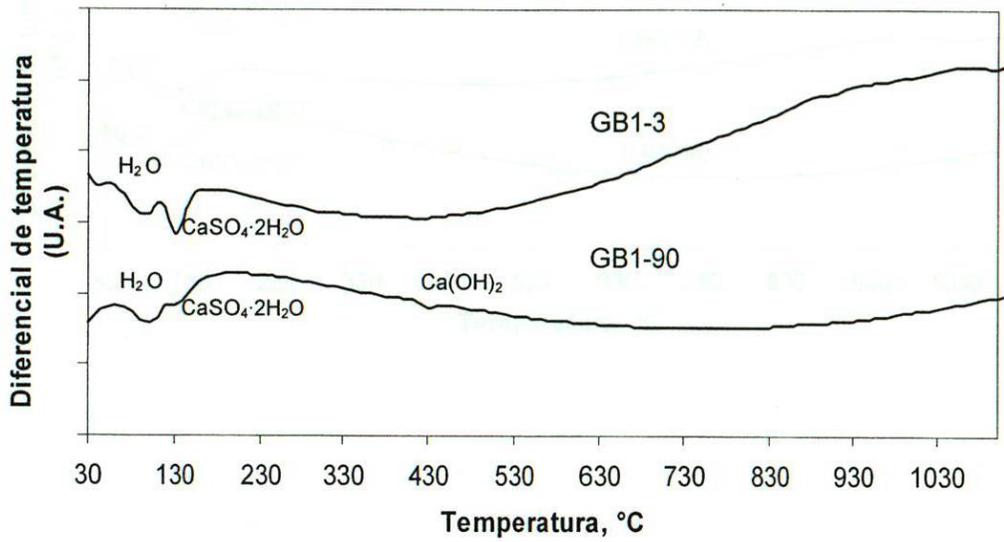
**Figura V.15** Análisis térmico de la muestra compuesta R5 a diferentes tiempos de curado 3 y 28 días.

### **Sistemas Ternarios**

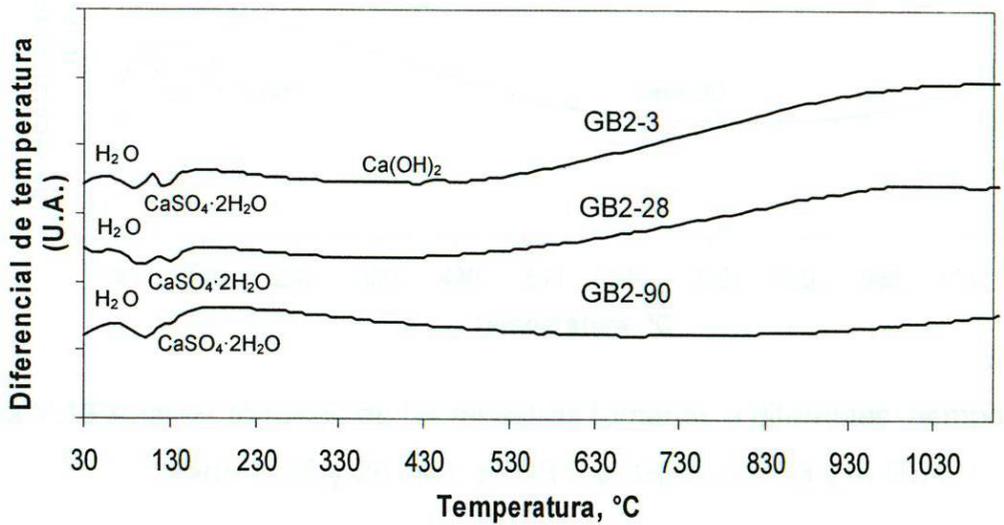
Al comparar el comportamiento de los análisis térmicos diferenciales resultantes de las muestras ternarias (véase figura V.16), se observa que existe mucha similitud con las muestras binarias constituidas por clínker y yeso. Es decir, la presencia de dos picos endotérmicos a baja temperaturas (100 y 135°C) cuyo origen ya fue explicado en la sección anterior y se confirma en las figuras V.16a y IV.16b. Sin embargo, se destaca que las muestras ternarias a 90 días presentan aún evidencia de ligeras vibraciones correspondientes del sulfato de calcio dihidratado. También es posible confirmar que a edades tempranas (3 días) las muestras constituidas con escoria y yeso (anhidrita y/o hemidratado) muestran la deshidroxilación de la portlandita  $\text{Ca(OH)}_2$ . En cambio a edades posteriores esta fase desaparece completamente. En comparación las mezclas ternarias que contienen ceniza volante (véase figura V.16c y V-17d), se aprecia

la ausencia de portlandita ya que esta molécula es consumida por las reacciones puzolánicas.

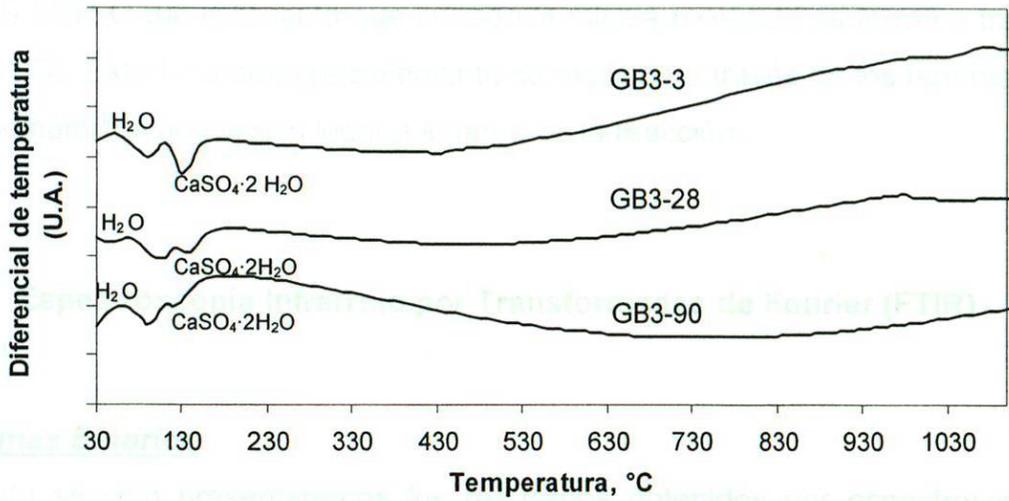
a)



b)



c)



d)

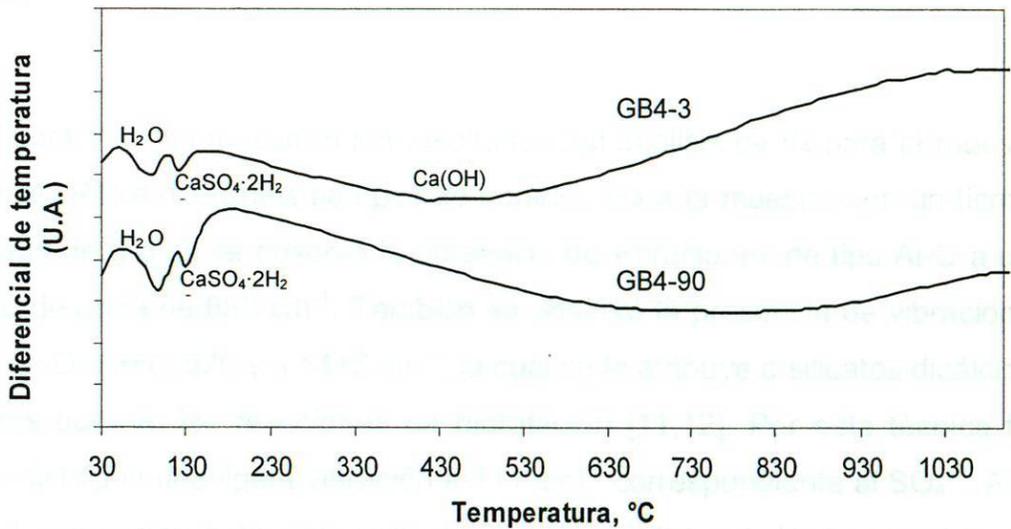


Figura V.16 Análisis térmicos de las muestras ternarias a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días. a) GB1, b) GB2, c) GB3 y d) GB4.

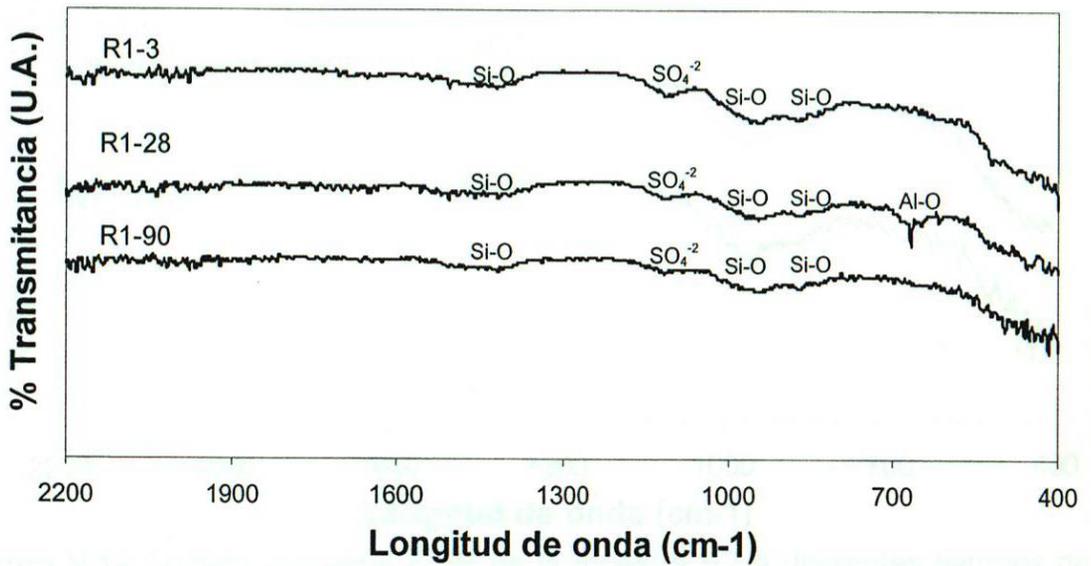
Es importante destacar que la deshidratación del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  proveniente del  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  fue más lenta que cuando la misma molécula se formó a través de  $\text{CaSO}_4$ . Este fenómeno posiblemente se explique a través de los fenómenos termodinámicos que tienen lugar a lo largo de la reacción.

### V.4.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

#### **Sistemas Binarios**

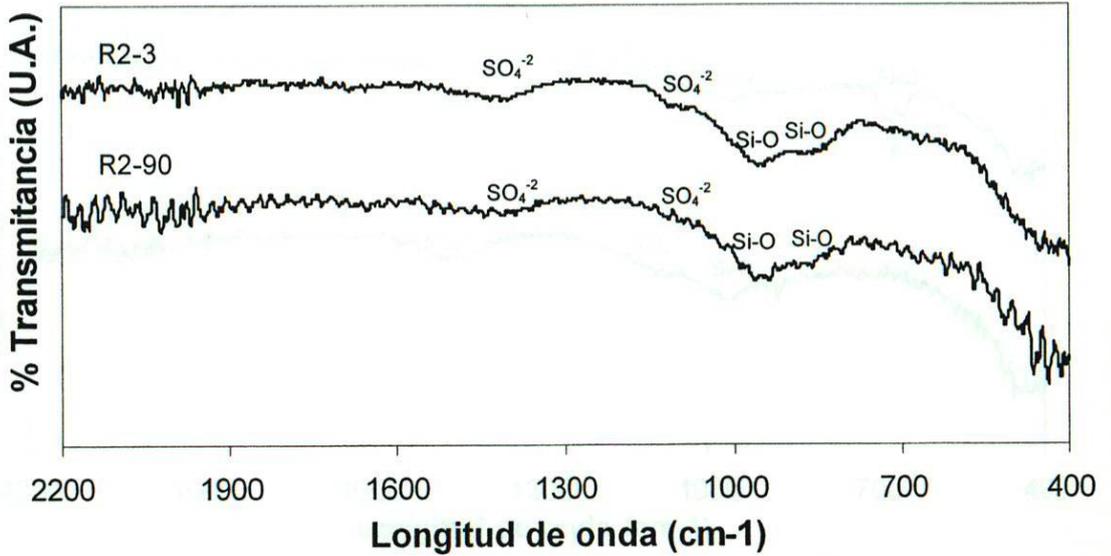
En esta sección presentaremos los resultados obtenidos por espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier de las muestras binarias y ternarias a 3, 28 y 90 días y el desempeño de éstas en función de los elementos que lo constituyen.

En la figura V.17 se muestran los resultados del análisis de IR para la muestra de clínker (R1) a diferentes tiempos de curado. Para la muestra con un tiempo de curado de 3 días se observó la presencia de vibraciones de tipo Al-O a una longitud de onda de  $680 \text{ cm}^{-1}$ . También se observó la presencia de vibraciones de tipo Si-O a  $850$ ,  $970$  y a  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se le atribuye a silicatos dicálcicos formados durante las reacciones de hidratación [11,12]. Por esta técnica fue posible distinguir una ligera vibración a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{SO}_4^{2-}$ . A 28 días, el comportamiento del análisis es muy similar y solo se percibe una disminución en la intensidad como consecuencia de la evolución química de los materiales. Finalmente a 90 días, las señales antes descritas, son muy tenues debido a la estabilización del material.



**Figura V.17** Análisis mediante FTIR de la muestra R1 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

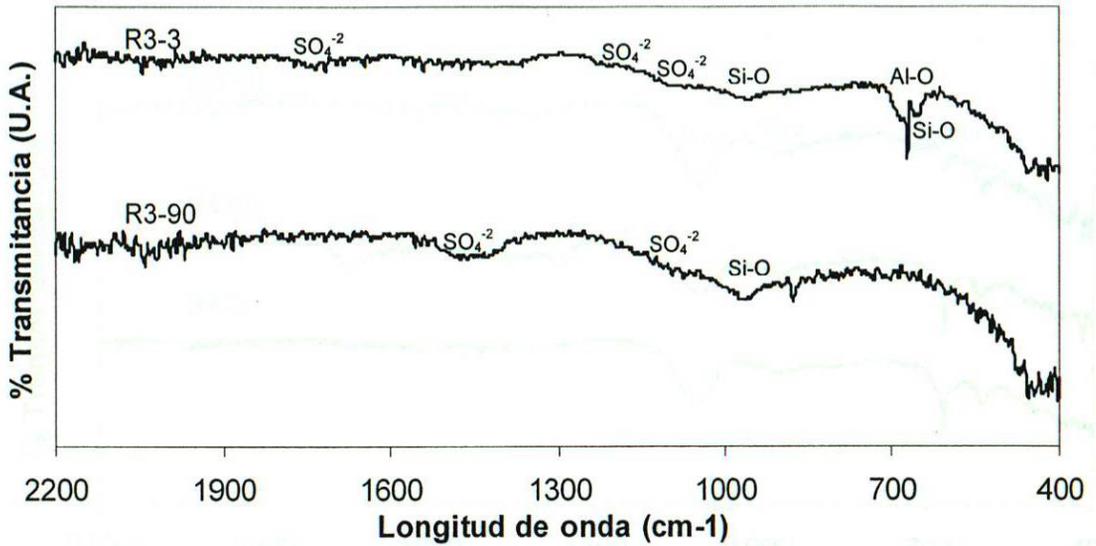
En la figura V.18 presenta el análisis por FTIR correspondiente a la muestra R2 (50% de escoria granulada de alto horno y 50% de clínker) a diferentes tiempos de curado. Para la muestra analizada a 3 días, se observó que presenta vibraciones de tipo Si-O correspondientes a silicatos dicálcicos a  $850\text{ cm}^{-1}$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ , quienes están atribuidas a la bibliografía [11,12]. También se observa una ligera vibración de  $\text{SO}_4^{-2}$  a  $1110\text{ cm}^{-1}$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$ . A 90 días el comportamiento es muy similar además de ser evidente la predominancia de las vibraciones Si-O dada las posiciones desordenadas dentro de la estructura.



**Figura V.18** Análisis mediante FTIR de la muestra R2 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.

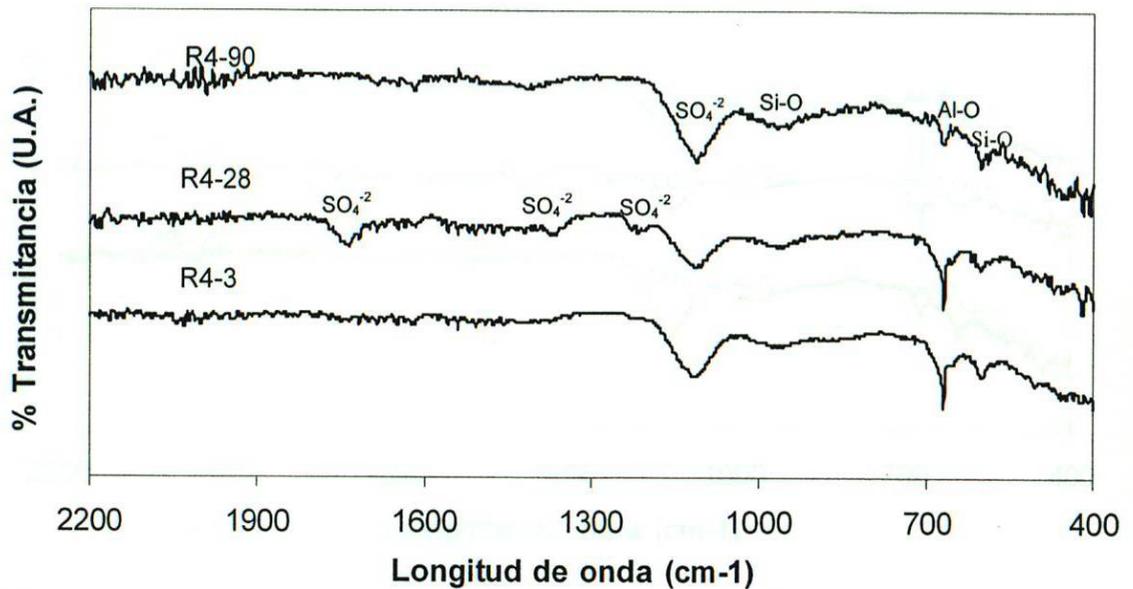
La figura V.19 se presenta el análisis de FTIR de la mezcla R3 (50% de clínker, 50% de ceniza volante) a 3 y 90 días. Para el primer tiempo de curado la muestra indica ligeras vibraciones relacionadas con la presencia de iones  $\text{SO}_4^{-2}$  a 1110, 1390 y 1740  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Es importante indicar en este punto que la adición de ceniza volante presenta la mayor presencia de sílice en las mezclas. A 90 días, el enlace Si-O sigue evolucionando presentando vibraciones a 970  $\text{cm}^{-1}$  y 850  $\text{cm}^{-1}$ .

Al comparar la incorporación de adiciones minerales en el clínker (R2 y R3), se concluye que la evolución de las pastas no presenta variaciones importantes con respecto al clínker, dado que la evolución del sílice es la que destaca.



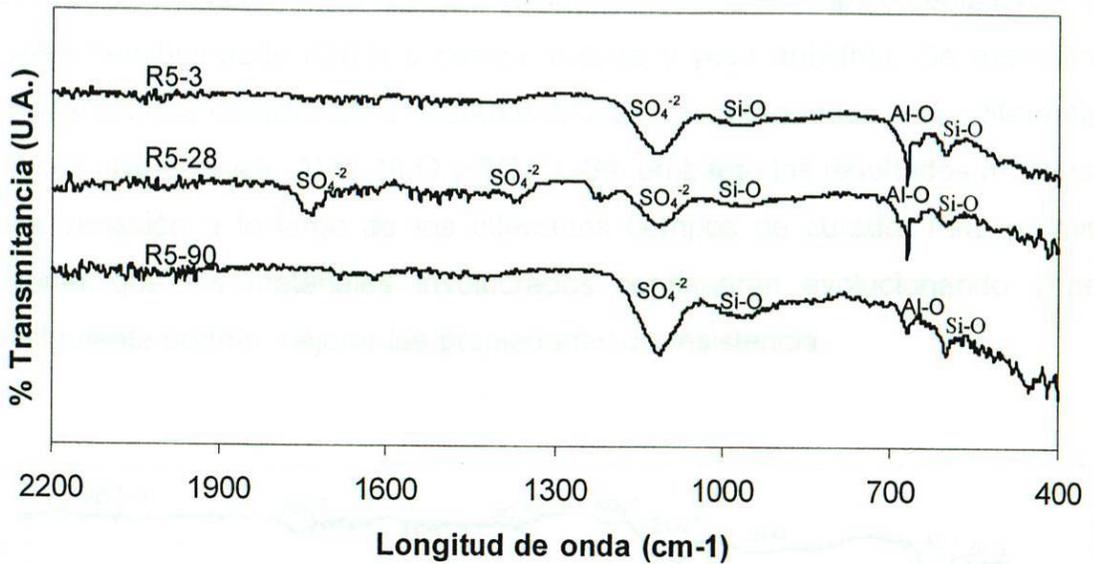
**Figura V.19** Análisis mediante FTIR de la muestra R3 a diferentes tiempos de curado 3 y 90 días.

Con la incorporación del yeso hemihidratado al cemento fue posible detectar a través del análisis FTIR un comportamiento diferente en las pastas. De acuerdo con los resultados mostrados en la figura V.20, se reporta que a 3 días posiblemente las reacciones son inhibidas por el exceso de yeso hemihidratado y sólo se ven reflejadas las vibraciones de tipo Al-O a  $680\text{ cm}^{-1}$  y Si-O a  $610\text{ cm}^{-1}$  así como también vibraciones de Si-O a  $980\text{ cm}^{-1}$ . A 28 días, las mismas vibraciones se vieron involucrados como resultado que las fases minerales hidratadas del clínker y yeso, aun se encuentran reaccionado iones sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) provenientes del yeso a longitudes de onda de 1110, 1210, 1390 y  $1740\text{ cm}^{-1}$  mientras que del clínker hay indicios de los enlaces Si-O y Al-O. A 90 días, las señales correspondientes a los enlaces Al-O y Si-O han disminuido considerablemente en cambio la intensidad en la vibración de  $\text{SO}_4^{-2}$  a  $1110\text{ cm}^{-1}$  es intensa posiblemente al exceso de sulfato de calcio presente [11,12].



**Figura V.20** Análisis mediante FTIR de la muestra R4 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

La figura V.21 se muestra los resultados de FTIR de la mezcla R5 (75% de clínker, 25% de yeso anhidrita). Por esta técnica se observan comportamientos muy similares en los resultados obtenidos con la muestra R4 (75% de clínker, 25% de yeso hemidratado) a los diferentes tiempos de curado. Sin embargo habrá que remarcar que para este sistema a 90 días las vibraciones de los diferentes elementos involucrados son aún intensas, lo que permite intuir que el material aún está en evolución lo que posiblemente conllevará a obtener mejores resistencias.



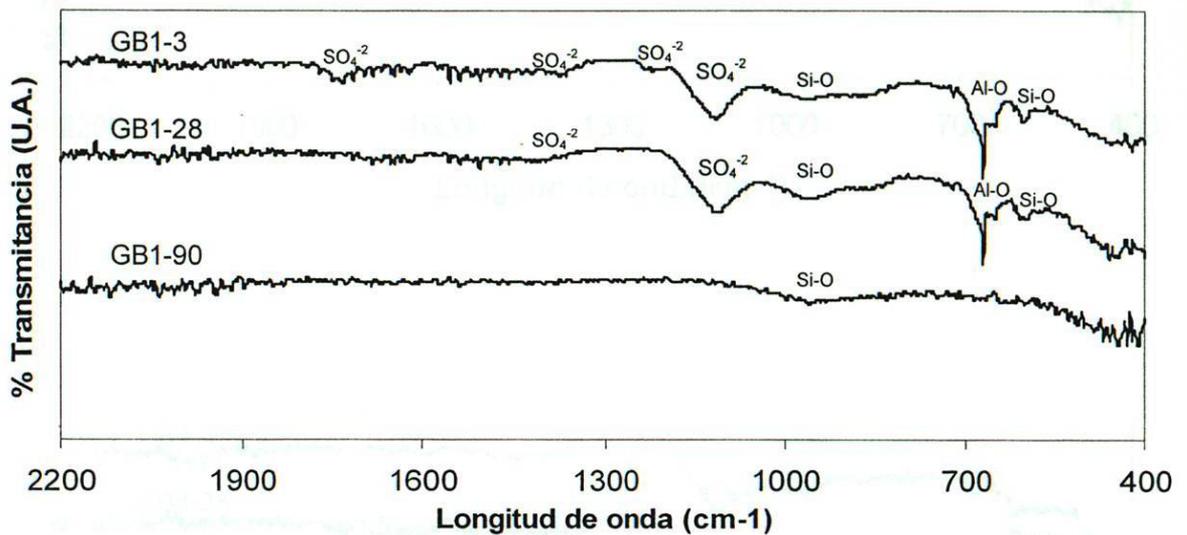
**Figura V.21** Análisis mediante FTIR de la muestra R5 a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días.

### Sistemas Ternarios

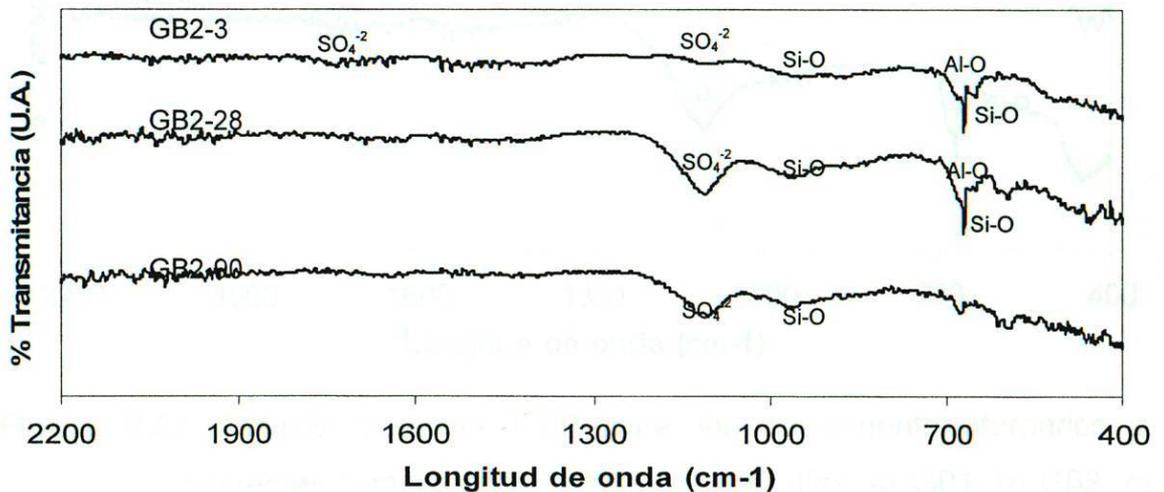
Al analizar las muestras ternarias por FTIR a los diferentes tiempos de curado, observamos que el comportamiento de los análisis es muy similar al de los compuestos binarios con presencia de yeso R4 (ver Figura V.20) y R5 (ver Figura V.21). Sin embargo cuando a la muestra ternaria estuvo constituida por escoria y yeso hemihidratado (GB1), se observó claramente que a 90 días de curado, las banda correspondientes a Al-O y Si-O habían evolucionado en su totalidad. De este resultado, se asume que la incorporación de yeso hemihidratado aceleró las reacciones de hidratación provocando un alto grado de estabilización de la pasta dentro de los primero 90 días. Para el caso donde se empleó como precursor yeso anhidrita (GB2) se observó a partir de los espectros que la pasta evolucionó más lentamente y a 90 días aún hay fuertes indicios de material inestable (Si-O y  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Para los sistemas ternarios donde además de clínker se empleó ceniza volante y yeso hemihidratado (GB3) o ceniza volante y yeso anhidrita. Se determinó que las bandas características están definidas y corresponden a los diferentes enlaces involucrados (Al-O, Si-O y  $\text{SO}_4^{-2}$ ). Sin embargo los resultados muestran poca variación a lo largo de los diferentes tiempos de curado. Esto permite suponer que los materiales involucrados continuarán evolucionando y por consiguiente podrán mejorar las propiedades de resistencia.

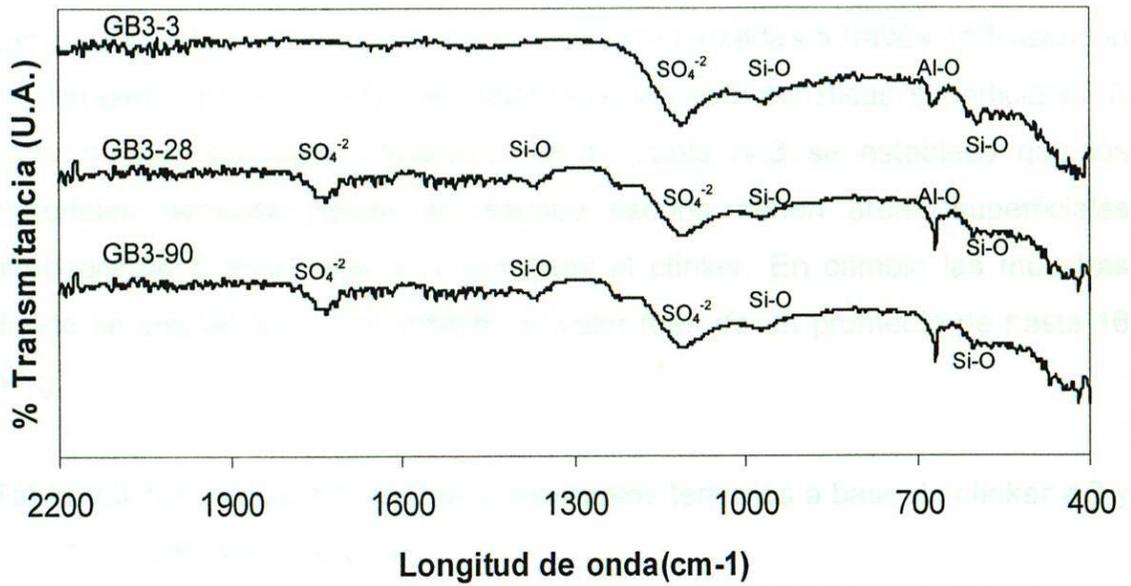
a)



b)



c)



d)

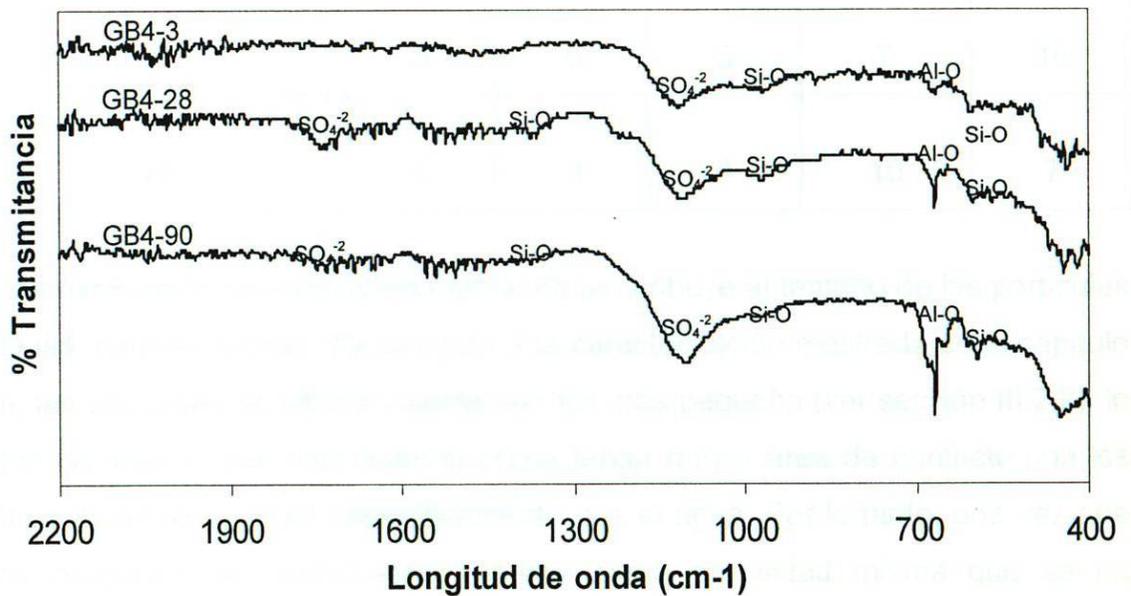


Figura V.22 Análisis mediante FTIR para los ecocementos ternarios a diferentes tiempos de curado 3, 28 y 90 días. a) GB1, b) GB2, c) GB3 y d) GB4.

#### V.4.4 Fisorción de Nitrógeno

Las muestras ternarias con clinker fueron caracterizadas a través de fisorción de nitrógeno con la finalidad de determinar las características superficiales. A partir de los resultados mostrados en la Tabla IV.3 se establece que los materiales ternarios donde se empleo escoria tienen áreas superficiales alrededor de  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  son muy próximas al clinker. En cambio las muestras donde se empleó la ceniza volante, el valor fue de un promedio de hasta  $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

**Tabla V.3** Área específica de los ecocementos ternarios a base de clinker a 3 y 28 días de curado.

Tiempo de Curado	Área Específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )				
	R1	GB1	GB2	GB3	GB4
3	5	6	5	7	16
28	5	3	4	10	7

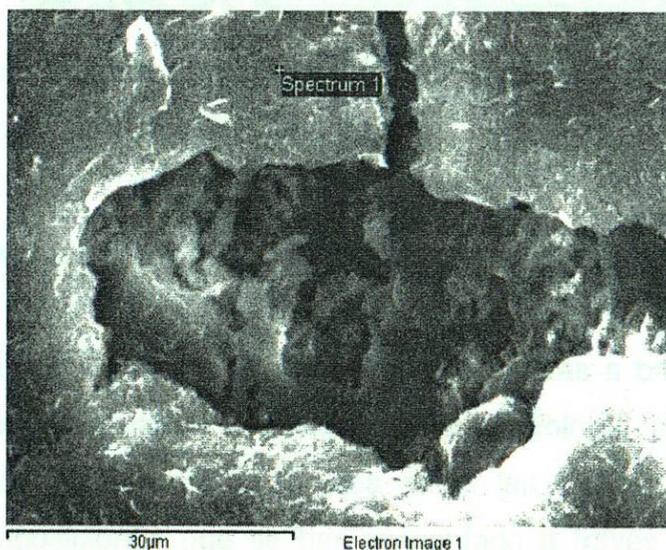
Una explicación de este comportamiento se atribuye al tamaño de las partículas de las materias primas. De acuerdo a la caracterización mostrada en el capítulo III, las partículas de ceniza volante son las más pequeña (ver sección III.2.2), lo que da lugar a que esta materia prima tenga mayor área de contacto con los otros materiales y mas específicamente con el agua. Por lo tanto, una vez que los productos se deshidraten generen cierta porosidad misma que se ira cubriendo por la expansión de los monosulfoaluminatos y en consecuencia provocan una disminución del área superficial. Lo anterior justifica por que la presencia de partículas mayores a  $10 \mu\text{m}$ , no presentan este efecto.

## V.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

### V.4.5.1 Microestructura de Ecocementos Obtenidos durante la Etapa A

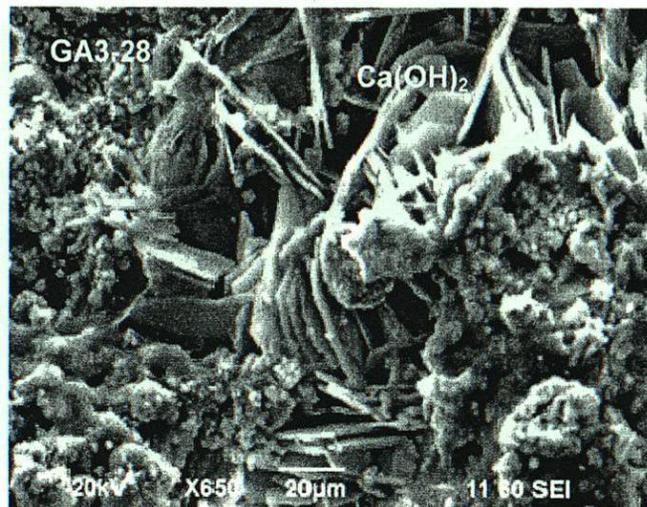
A través de las caracterizaciones fisicoquímicas y mecánicas de los materiales se han definido los ecocementos que presentan características superficiales, estructurales o mecánicas interesantes para el desempeño de estos materiales.

En esta sección se presentan micrografías de las muestras que evidencia la morfología de los diferentes productos de hidratación a lo largo de este trabajo. Para la muestra ternaria, GA1 constituida por un 25% de cemento portland, 50% de escoria granulada de alto horno y 25% de yeso hemihidratado se presentó una morfología superficial compacta de cristales de entre 25 y 30  $\mu\text{m}$  (ver figura V.23).



**Figura V.23** Micrografía de la muestra GA1, sometida a un medio de curado de temperatura con una edad de 28 días.

En la figura V.24 se muestra la micrografía del ecocemento cuaternario GA3, compuesta de 25% de escoria granulada de alto horno, 25% de ceniza volante, 25% de cemento portland y 25% de yeso hemihidratado. Ahí se observa, que la incorporación proporcional de los reactivos permite evidenciar el crecimiento de cristales en forma hexagonal, constituidos de hidróxido de calcio, unidos a la microestructura del ecocemento hidratado [8].



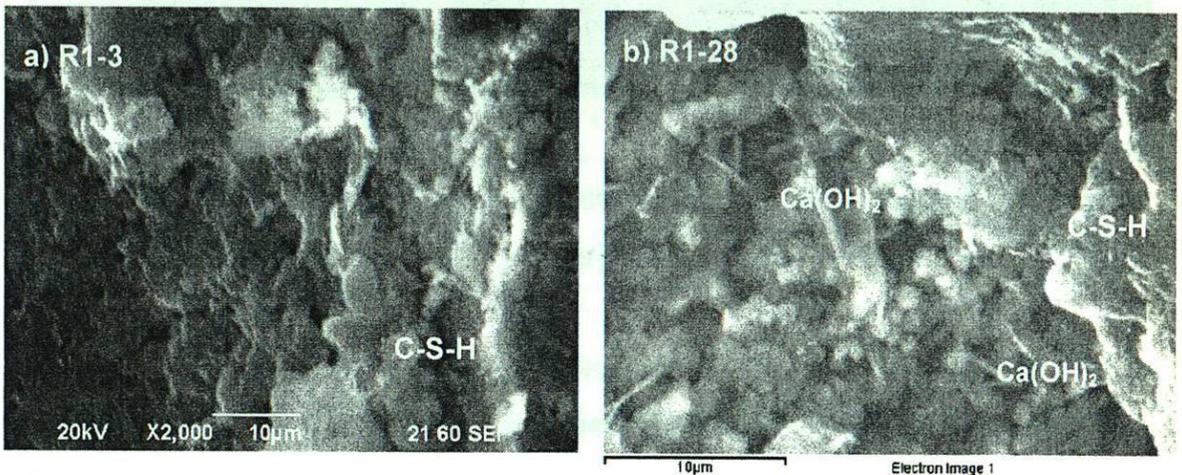
**Figura V.24** Micrografía de la muestra GA3 a 28 días bajo condiciones de curado de 100% de humedad.

#### V.4.5.2 Microestructura de Mezclas de referencia obtenidas en la etapa B

El análisis microestructural de las muestras preparadas a base de clinker fue fundamental para evidenciar a través de la morfología bien conocidas la formación de los diferentes compuestos en el las pastas y de esta forma confirmar las suposiciones que se han comentado a través de Difracción de Rayos X, Análisis Térmicos y FTIR.

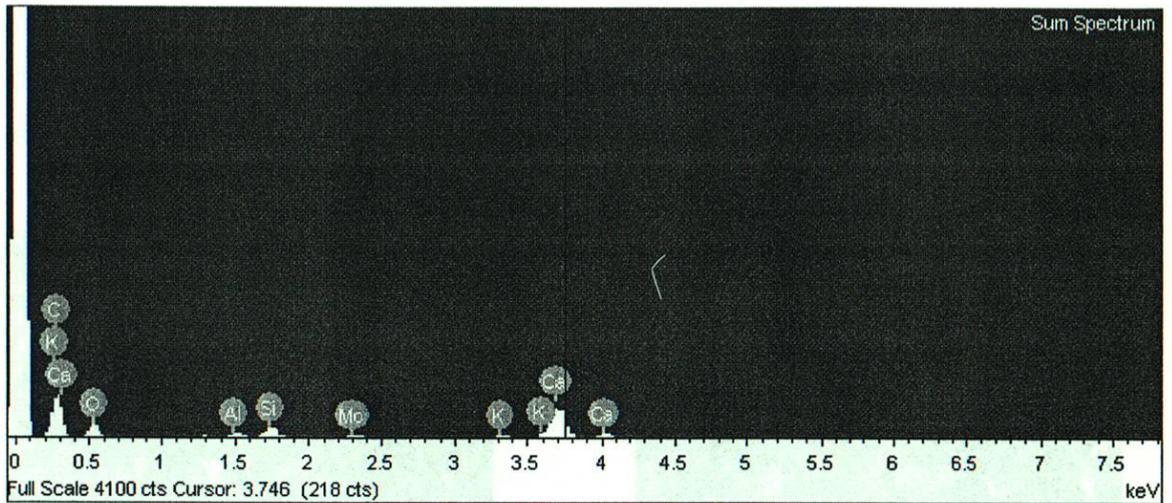
### **Sistemas Binarios**

En la micrografía V.25 a se presentan la morfología de la muestras R1 (100% clínker) a una edad de 3 días de curado. Este comportamiento con relieves compactos es típico que los precursores de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) [13]. A pesar que por DRX se observaron las reflexiones características de portlandita a esta resolución del análisis de MEB no se presentan evidencia.



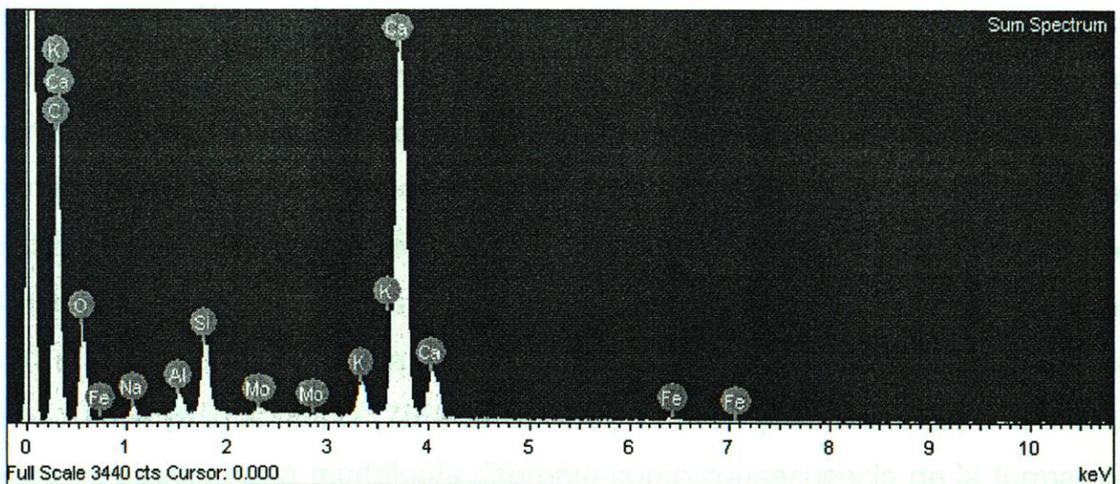
**Figura V.25** Micrografía de la mezcla R1 obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 3 días y b) 28 días.

En contraste en la figura IV.25 b, presenta la evolución de la muestra R1 a 28 días. Aquí se puede ver claramente el crecimiento de cristales de portlandita en forma de plaquetas hexagonales delgadas sumergidas con tamaños característicos de décimos de micrómetros de ancho. De acuerdo con la bibliografía citada, la portlandita se forma a edades tempranas y continúa evolucionando con el tiempo ocasionando depósitos masivos de tamaños variados, de acuerdo al espacio disponible en la pasta [9,10]. Del análisis elemental (ver figura V.26), se confirma la presencia de sílice y de calcio quienes son los precursores del C-S-H. Para el caso de las pequeñas partículas aglomeradas la relación atómica Ca/Si=0.15.



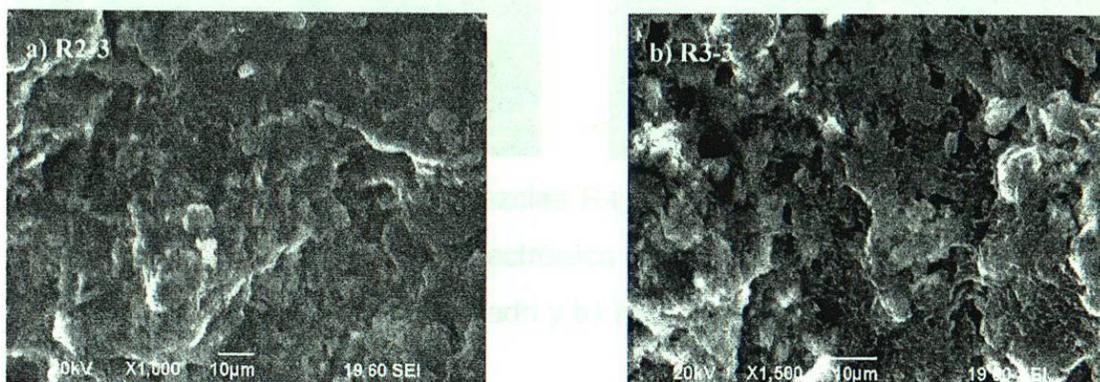
**Figura V.26** Análisis elemental por espectroscopía por dispersión de energía de la muestra R1 (100% clínker) con una edad de 3 días.

La figura V.27, muestra el análisis de Difracción de Rayos X de la muestra R1 a 28 días, el resultado confirma que la muestra es rica en compuestos de calcio, sílice y aluminio.



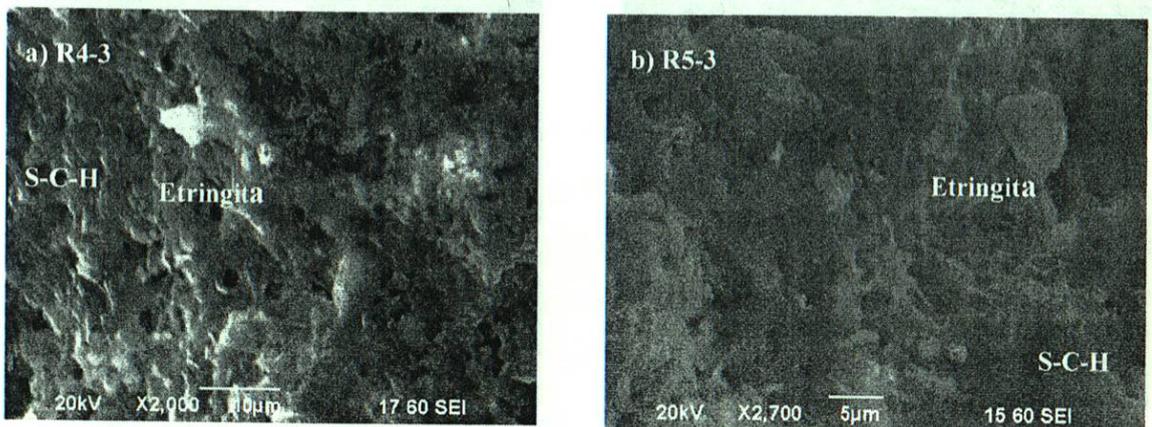
**Figura V.27** Análisis elemental por espectroscopía por dispersión de energía de la muestra R1 (100% clínker), con una edad de 28 días.

Las micrografías de las muestras R2 y R3 a 3 días (véase figura V.28), presentan morfologías compactas muy similares características de la presencia de alto contenido de sílice y calcio (por la presencia de escoria o ceniza volante) en forma hidratada.



**Figura V.28** Micrografía de la mezcla R2 y R3 con 3 días de curado obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 50% de clínker y 50% de escoria granulada de alto horno, b) 50% de clínker y 50% de ceniza volante a 3 días

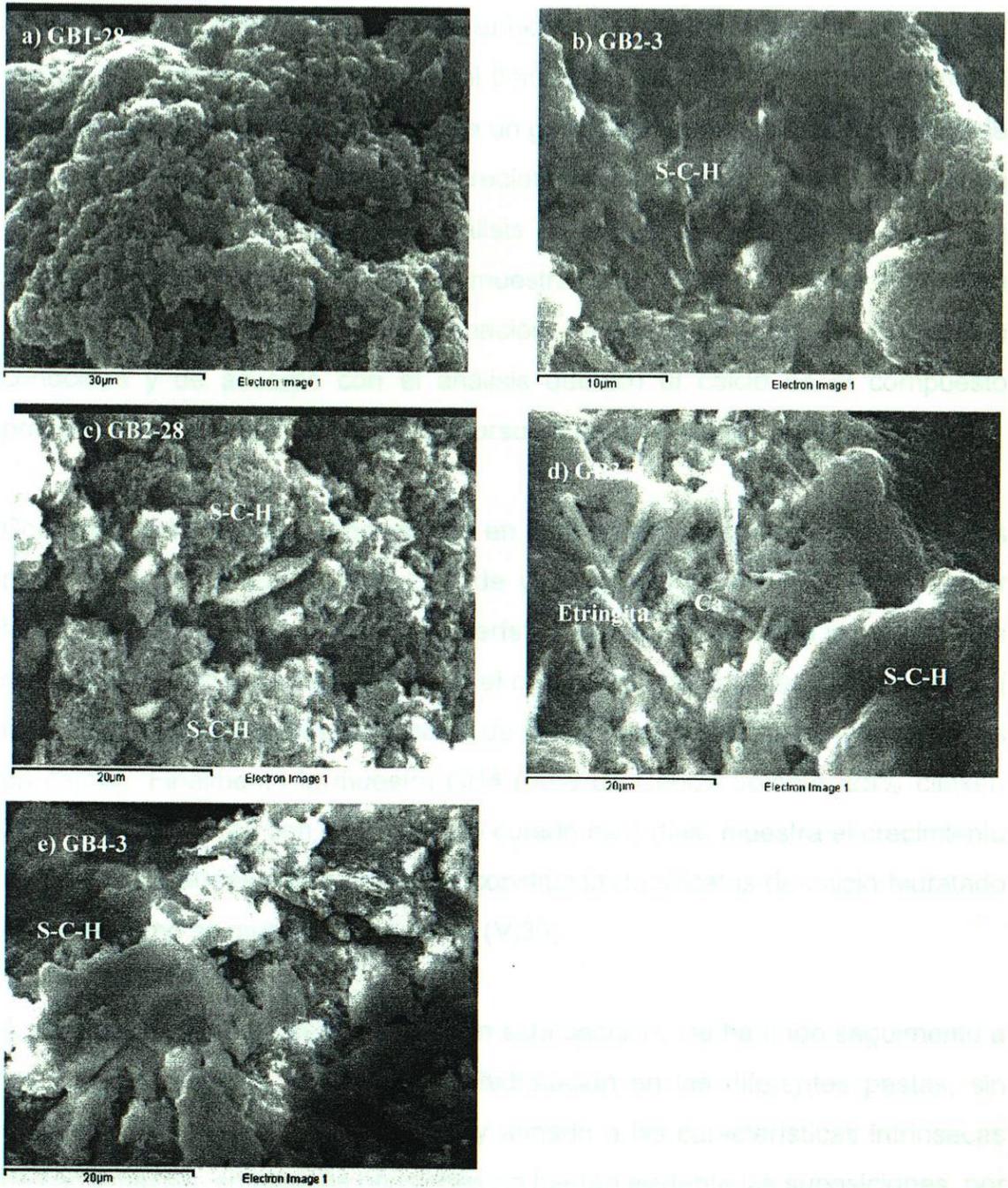
En comparación a las muestras anteriores cuando se incorporó yeso hemihidratado o yeso anhidrita en el clínker, R4 (75% de clínker y 25% de yeso hemihidratado). A una edad de 3 días se observó que la adición de yeso hemihidratado presenta la formación de un gel amorfo que se deposita entre los espacios de las partículas hidratadas con alta posibilidad de reaccionar con los silicatos de calcio hidratados y la etringita para dar lugar a fases más estables con el paso del tiempo (véase figura V.29a). En cambio cuando el clínker se mezcló con yeso anhidrita (75% de clínker y 25% de yeso anhidrita) a la misma edad se observó una morfología diferente como consecuencia de la formación de cristales de etringita en forma de agujas. Además de una zona amorfa característica de la formación de los silicatos de calcio hidratados (véase figura V.29b).



**Figura V.29** Micrografía de la mezclas R4 y R5 con 3 días de curado obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido. a) 75% de clínker y 25% de yeso hemihidratado y b) 75% de clínker y 25% de anhidrita.

### Sistemas Ternarios

Como se ha mencionado en los resultados de la caracterización estructural y superficial de los ecocementos, la incorporación de adiciones minerales o de yeso (principalmente este último) al clínker, ocasiona cambios sustanciales en el comportamiento de las muestras. Por MEB estas observaciones no son la excepción y se confirman a través de las diferentes morfologías que desarrollan los materiales a las diferentes edades de curado (Véase figura V.30). La muestra GB1 compuesta de 50% de Escoria granulada de alto horno, 25% de clínker y 25% yeso hemihidratado. A 28 días muestran una microestructura aglomerada debido al crecimiento acelerado de silicatos de calcio hidratado (C-S-H) por la presencia de calcio. Del análisis de electrones retrodispersados (no mostrado en este trabajo) en un área de muestra GB1, se confirma que el componente mayoritariamente presente en esta muestra es el calcio con una relación atómica  $Ca/Si=3$ , esta relación disminuirá en la medida que el calcio se incorpore a otros compuestos.



**Figura V.30** Micrográficas de la mezclas ternarias obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido. a) GB1-28, b)GB2-3, c)GB2-28, d)GB2-3 y e) GB4-3

A través de la muestra GB2 compuesta por 50% de Escoria granulada de alto horno, 25% de clínker, 25% de yeso anhidrita (ver figura V.30), se evidencia el cambio de la muestra con el paso del tiempo. A 3 días, se observa claramente en la muestra (GB2-3) la formación de un gel amorfo compacto característico de la presencia de C-S-H. Además del crecimiento de pequeños cristales en forma circular ricos en calcio según el análisis de electrones y trazas de pequeños cristales de portlandita. A 28 días, la muestra GB2 muestra una microestructura aglomerada, sin evidencia de formación de los productos de hidratación conocidos y de acuerdo con el análisis químico el calcio es el compuesto predominante proporcionado por precursores como el yeso y portlandita.

Como ya se ha venido mencionando en este trabajo, las mezclas constituidas por 50% de la ceniza volante, 25% de yeso hemidratado (GB3) en el clínker tienen un comportamiento muy característico por la presencia de las reacciones con los aluminatos quienes favorecen el crecimiento de cristales de etringita, así como una microestructura de silicatos de calcio hidratado (C-S-H) y agujas ricas en calcio. Finalmente la muestra GB4 (50% de Ceniza volante, 25% clínker, 25% yeso anhidrita), con un tiempo de curado de 3 días, muestra el crecimiento de cristales amorfos sobre una base constituida de silicatos de calcio hidratado (C-S-H), como se muestra en la figura (V.30).

A partir de los resultados expuestos en esta sección, se ha dado seguimiento a los productos de las reacciones de hidratación en las diferentes pastas, sin embargo por limitaciones del equipo y aunado a las características intrínsecas de cada mezcla, en algunas ocasiones no fue tan evidente las suposiciones, por lo que en cada análisis se ha apoyado en el análisis Difracción de Rayos X para garantizar un mejor interpretación de los resultados.

## V.5 Referencias

- [1] L.E. Santaella, R. Salamanca, Ciencia e Ingeniería Neogranadina, **14** (2004) 1-7
- [2] V.M. Malhotra, A.A. Ramezaniyanpour, *Fly ash in concrete*, CANMET Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Second edition (1994) 75-79.
- [3] G. Stefanovic, L. Cojbasic, Z. Sekulic y S. Mtijasevic J. Serb. Chem. Soc. **72** (2007) 591-604
- [4] I. Teoreanu, The interaction mechanism of blast furnace s with water, The role of the activating agents, *II Cemento* **2** (1991) 91-97
- [5] C. Shi, Early hydration and microstructure development of álcali-activated slag cement pastes, in: H. Justness (Ed), X Intern. Cong. Chem, Cem (Goteborg) Trondheim, Norway **3** (1997)
- [6] Tecnología del concreto, Instituto Mexicano del cemento y del concreto, A.C., (1992) 145
- [7] H.H. Steinour, *The reactions and termochemistry of cement hydration at ordinary temperature*, Proc. 3rd Int.Symp. on the chemistry of cement, Londres, (1952) 261-289
- [8] K. Mehta y Paulo Monteiro *Concreto Estructura, propiedades y materiales* IMCYC, 1ª. Edición, (1998) 17-19
- [9] A.M. Neville *Tecnología del concreto* 3ª. Edición (1992) 29-36
- [10] V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin y Ana H. Delgado, *Handbook of thermal analysis of construction materials* (2003) 43, 78, 87, 89,111
- [11] M.A. Trezza, A.E. Lavat, *Cement and Concrete Research* **31** (2001) 869-872
- [12] V.S. Ramachandran, James Beaudoin *Handbook of analytical Techniques in concrete science and technology*, Publications William Andrew, (2001) 136, 146.

- [13] K. Sobolev, P. Türker, S. Soboleva, G. Iscioglu, Science Direct, **36** (2006) 1048-1055.

## Capítulo VI

### Conclusiones

y

### Perspectivas

## VI.4. Conclusiones

El presente trabajo se ha desarrollado en el marco de un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el uso de nanomateriales en la fabricación de dispositivos electrónicos puede mejorar significativamente el rendimiento de los mismos. En particular, se ha observado que la incorporación de nanopartículas de carbono en los electrodos de las baterías de litio puede aumentar el tiempo de carga y la capacidad de almacenamiento de energía. Estos resultados sugieren que el uso de nanomateriales en la fabricación de dispositivos electrónicos puede ser una estrategia viable para mejorar el rendimiento de los mismos.

## Capítulo VI

### Conclusiones

### y

### Perspectivas

El presente trabajo se ha desarrollado en el marco de un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el uso de nanomateriales en la fabricación de dispositivos electrónicos puede mejorar significativamente el rendimiento de los mismos. En particular, se ha observado que la incorporación de nanopartículas de carbono en los electrodos de las baterías de litio puede aumentar el tiempo de carga y la capacidad de almacenamiento de energía. Estos resultados sugieren que el uso de nanomateriales en la fabricación de dispositivos electrónicos puede ser una estrategia viable para mejorar el rendimiento de los mismos.

## VI.1 Conclusiones

- En este trabajo se propuso el concepto de adiciones puzolánicas-yeso-cemento (PYC) empleando materias primas de subproductos industriales. Los sistemas PYC, están constituidos principalmente de 25% de yeso hemidratado o anhidrita de fluoryeso, 50% de escoria granulada de alto horno o ceniza volante y un remanente de 25% de cemento. Con lo anterior se confirma que es posible generar un ecocemento con propiedades de fraguado y endurecimiento.
- Se comprobó que el uso de superplastificante (0.3% peso) en las diferentes adiciones minerales puzolana-yeso-cemento portland no tiene un efecto negativo en los resultados de consistencia normal con respecto al cemento portland 25%. De hecho para el conjunto de mezclas PYC, donde se empleó yeso anhidrita se obtuvo una mezcla más fluida aún con la presencia del superplastificante. Con lo anterior se concluye que estas últimas muestras se puedan preparar y trabajar con relaciones de  $A/C < 0.20$ .
- El medio de curado tiene un efecto determinante en el desempeño de la resistencia de los especímenes cúbicos. De acuerdo con el trabajo experimental desarrollado, la evolución de los materiales se desarrollan arriba del 5% de resistencia cuando los especímenes se encuentran expuestos a 100% de humedad con respecto a condiciones de 50% de humedad. Además cuando estos mismos especímenes fueron expuestos a temperatura, su desempeño disminuyó hasta un 50%.

- Al analizar el efecto del retardador (azúcar o ácido cítrico) sobre el desempeño de la resistencias de las diferentes ecocementos en los diferentes medios de curado se confirmó que no hay ningún efecto importante de los resultados obtenidos.
- Para el conjunto de mezclas PYC, el análisis de DRX confirma la formación productos de hidratación del cemento. A edades tempranas se observan reflexiones características de los silicatos dicálcico y silicatos tricalcios, además de la presencia de la etringita. En el caso de las muestras binarias y ternarias con 25% de yeso. Es evidente la disminución de las difracciones en función de la evolución del material.
- A través de la caracterización por Difracción de Rayos X y Espectroscopía IR, se comprobó que la incorporación de yeso anhidrita en presencia de ceniza volante provoca una disminución de la actividad puzolánica a edades tempranas. Además, después de 28 días, aún se observa la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$ , misma que continuará reaccionando lo cual se traducirá en un efecto positivo en la resistencia mecánica.
- Para las muestras con 25% de contenido de yeso se confirmó a través de los análisis térmicos la hidratación del  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  hacia  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de 115-125°C además de la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 420°C. Sin embargo, a través de esta técnica no se observa ninguna diferencia en el comportamiento entre fluoryeso y yeso hemihidratado.
- A través de la espectroscopía de IR, se confirma la evolución de las vibraciones características del Al-O, Fe-O, Si-O y  $\text{SiO}_4^{-2}$  a 3, 28 y 90 días.

- Del análisis de fisisorción de nitrógeno se deduce que no hay variación significativa del área superficial de las mezclas ternarias con respecto a una mezclas de 100% de clinker ( $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). Este comportamiento muy posiblemente se explica como consecuencia del tamaño de partícula de materias primas cuyos valores se encuentran en intervalos mayores de  $10\mu\text{m}$ .
- A partir del evolución de la resistencias a la compresión del conjunto de mezclas se confirma que hay una compatibilidad química de las adiciones minerales con el cemento portland.
- Del análisis de MEB, para las mezclas cuaternarias que contienen yeso hemihidratado o anhidrita en presencia de escoria granulada y/o ceniza volante, se pudo observar la formación de cristales de portlandita a edades tempranas sobre la superficie de silicatos de calcio hidratada. En cambio cuando se reemplazo el cemento comercial por clíinker, los aluminatos y sulfato de calcio favorecieron la formación de cristales de etringita en forma de agujas además de la formación de una microestructura aglomerada constituida por silicatos de calcio hidratada. Estos resultados se corroboraron con los resultados obtenidos con las técnicas de DRX, IR y DTA/TG.

## VI.2 Perspectivas

- Incrementar los porcentajes de yeso (hemihidratado y anhidrita) para las diferentes mezclas donde se hizo uso de ellos, para producir mezclas con grandes cantidades de estos subproductos.
- El desempeño de desarrollar cementantes de puzolana-yeso-cemento portland puede mejorar el uso de cementos de alto comportamiento: por activación mecano-química de los componentes de puzolana-yeso-cemento portland en un molino de bolas.
- Pruebas adicionales son requeridas para la aplicación del desarrollo de puzolana-yeso-cemento portland en cementos con aceites, cementos micro-finos, en mezclas con aplicación a pisos para darle una nivelación superficial.

