



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO
PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE
TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Claudia Carolina Corzo Dardón

Asesorado por el Ph.D. Adolfo Narciso Gramajo Antonio

Co-asesorado por el Ing. Javier Quiñónez De La Cruz

Guatemala, mayo de 2013

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO
PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE
TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

CLAUDIA CAROLINA CORZO DARDÓN

ASESORADO POR EL PH.D. ADOLFO NARCISO GRAMAJO ANTONIO
COASESORADO POR EL ING. JAVIER QUIÑÓNEZ DE LA CRUZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, MAYO DE 2013

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
VOCAL V	Br. Sergio Alejandro Donis Soto
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. José Manuel Tay Oroxom
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
EXAMINADOR	Ing. Víctor Herbert De León Morales
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO
PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE
TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha noviembre de 2012.



Claudia Carolina Corzo Dardón



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 12 de marzo de 2013

Ingeniero
Víctor Manuel Monzón Valdez
Director
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería / USAC
Presente

Estimado Ingeniero Monzón:

Con un cordial saludo me dirijo a usted para informarle que he asesorado y aprobado el informe final de trabajo de graduación titulado: **"EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO"**, elaborado por la estudiante de Ingeniería Química Claudia Carolina Corzo Dardón con carné 200715162. Considero que el informe final del trabajo de graduación desarrollado satisface los requisitos exigidos; por lo que solicito se sirva remitirlo para su respectiva aprobación.

Agradezco a usted la atención a la presente.

Atentamente,

Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
ASESOR

Adolfo Gramajo
Ingeniero Químico
Colegiado 264



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 15 de abril de 2013
Ref. EI.Q.TG-IF.025.2013

Ingeniero
Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el Acta TG-074-2012-IF le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por la estudiante universitaria: **Claudia Carolina Corzo Dardón**

Identificada con número de carné: **2007-15162**

Previo a optar al título de **INGENIERA QUÍMICA**.

Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

**EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO
PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE
TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Adolfo Narciso Gramajo Antonio**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAR A TODOS"

Ing. César Alfonso García Guerra
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
ACREDITADO POR
Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería
Período 2013 - 2015



ACAAI

Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ref.EIQ.TG.140.2013

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación de la estudiante, **CLAUDIA CAROLINA CORZO DARDÓN** titulado: "**EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.


Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, mayo 2013

Cc: Archivo
VMMV/ale



FORMANDO INGENIEROS QUÍMICOS EN GUATEMALA

PROGRAMA DE INGENIERÍA
QUÍMICA ACREDITADO POR
Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería
Período 2013 - 2015



ACAAI

Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería



El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN Y PUZOLÁNICA DEL CEMENTO PORTLAND CON INCORPORACIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CAL MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**, presentado por la estudiante universitaria: **Claudia Carolina Corzo Dardón**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
Decano



Guatemala, mayo de 2013

/cc

ACTO QUE DEDICO A:

Mi papá

Por ser mi mayor admiración, por enseñarme el camino demostrándome que en cada día hay una esperanza y por darme el aliento que ha impulsado mi vida.

Mi mamá

Por brindarme su mano en las derrotas y éxitos, por guiar mi vida con amor y alegría enseñándome a valorar lo que poseo y luchar por lo que quiero.

Mi hermana

Por ser mi compañera de vida y amiga, por juntas compartir triunfos y por creer siempre en mí.

AGRADECIMIENTOS A:

Dios	Por poner ángeles en mi camino y llenar de bendiciones mi vida.
Mis padres	Jorge Corzo y Diana Dardón, por darme una vida de amor y alegría en familia y por vivir a mi lado este sueño que juntos hemos compartido.
Mi hermana	Por acompañarme en las alegrías de mi vida y ser mi amiga incondicional.
Mis abuelas	Margoth Morales y Rosa Tejada, por inspirarme a seguir adelante.
Héctor Méndez	Porque logramos este sueño que iniciamos juntos, por hacer mi vida más feliz y por hacer más fácil mi camino compartiendo el esfuerzo y la lucha durante esta carrera.
Mis grandes amigos	Por recorrer juntos este camino, por su apoyo incondicional y el cariño que nos tenemos: Lucrecia Marroquín, Brenda Barrios, Jaime Catalán, Ernesto Aragón, Fernanda Terraza, Liliana Cobaquil, Vladimir Pérez, Marian Giordano, Carlos Aroche, Roberto Cancinos, Jonathan Zetina, Aileen Paz y Jacky Del Valle.

Ing. César García

Por sus sabias enseñanzas durante esta carrera, por compartir sus conocimientos y, sobre todo, por el apoyo incondicional que me demostró en la realización mis metas.

Licda. Ingrid Benítez

Por su confianza, consejos, cariño y amistad, por ayudarme a ser mejor profesional y abrirme las puertas de nuevas oportunidades.

Ing. Javier Quiñónez

Por la oportunidad de ser parte de su equipo, por sus tantas enseñanzas y por las puertas que me abrió para realizar este proyecto.

Dr. Adolfo Gramajo

Por asesorarme en la realización de este proyecto y por los valiosos conocimientos que me brindó durante esta carrera profesional.

Byron Pérez

Por abrirme las puertas de su hogar y apoyarme incondicionalmente, por su hospitalidad, por sus consejos y cariño, mi agradecimiento es invaluable.

**Rectoría de la
Universidad de San
Carlos de Guatemala**

Por el gran apoyo en la realización de este proyecto, en especial al Dr. Estuardo Gálvez, Dr. Carlos Alvarado, Lic. Julio Hernández e Ing. Marco Vinicio González.

**Junta Directiva de
FIUSAC**

Por su valioso apoyo en la realización de este proyecto: Ing. Murphy Paiz, Ing. Alfredo Beber, Ing. Pedro Aguilar, Ing. Hugo Rivera, Ing. Mario Maldonado e Ing. Juan Carlos Molina.

**Colegio de Ingenieros
Químicos de Guatemala**

Por la confianza que me brindaron al apoyar este proyecto, en especial a la Inga. Liuba Cabrera y al Ing. Federico Salazar.

**Centro de
Investigaciones de
Ingeniería**

Por ser la institución que me ha formado como profesional y que apoyó el desarrollo de este proyecto.

**Grupo de Investigación
de Química de
Materiales, ICITECH,
Universidad Politécnica
de Valencia**

Por recibirme en su hermoso país y abrirme las puertas de su institución, por compartir sus conocimientos conmigo y apoyarme en este proyecto: Jordi Payá, José Monzó, Lourdes Soriano, Noelia Bouzón, Yasna Segura, Viky Borrachero, Vicente Genovés, Pablo Lorca, Marian Mas, Clara Calvo y demás investigadores que compartieron conmigo esta experiencia.

ÍNDICE GENERAL

[illegible]

2.3.3.	Reacción de hidratación.....	14
2.3.3.1.	Hidratación de la alita.....	16
2.3.3.2.	Hidratación del aluminato tricálcico	17
2.3.3.3.	Hidratación del ferrosilicato tetracálcico	18
2.3.3.4.	Hidratación de la belita	18
2.3.4.	Microestructura y naturaleza de los productos de hidratación del cemento	19
2.4.	Puzolanas.....	21
2.4.1.	Clasificación de las puzolanas	23
2.5.	Puzolanas naturales.....	23
2.5.1.	Composición de las puzolanas naturales	24
2.5.2.	Clasificación de las puzolanas naturales.....	25
2.5.2.1.	De origen mineral	25
2.5.2.2.	De origen orgánico	26
2.6.	Reacción puzolánica	27
2.6.1.	Mecanismo de interacción puzolana/cal.....	28
2.6.2.	Mecanismo de Interacción puzolana/cemento	29
2.6.2.1.	Mecanismo alita-puzolana.....	30
2.6.2.2.	Mecanismo aluminato tricálcico- puzolana.....	32
2.6.3.	Microestructura y naturaleza de los productos de la reacción puzolánica.....	34
2.6.4.	Determinación de la actividad puzolánica	36
2.7.	Propiedades de hormigones adicionados con puzolanas	36
2.8.	El aglomerante cal-puzolana.....	39
2.8.1.	Efecto de la sustitución de cemento Portland por el aglomerante cal-puzolana en hormigones.....	41
2.8.1.1.	Hormigón en estado fresco	41

	2.8.1.2.	Hormigón endurecido.....	42
2.8.2.		Preparación técnica del aglomerante cal- puzolana	42
2.8.3.		Ventajas micro y macroestructurales del aglomerante puzolana-cal.....	43
2.8.4.		Efectos en la durabilidad del hormigón de cemento Portland sustituido por aglomerante cal- puzolana	45
	2.8.4.1.	Riesgo de carbonatación	45
	2.8.4.2.	Ataque ácido.....	46
	2.8.4.3.	Ataque de cloruros y sulfatos.....	47
2.9.		Puzolanas naturales en Guatemala.....	47
2.10.		Técnicas instrumentales	49
	2.10.1.	Termogravimetría	49
	2.10.2.	Termogramas	50
	2.10.3.	Instrumentación	51
	2.10.4.	Aplicaciones del TGA a materiales de construcción.....	51
2.11.		Microscopía electrónica de barrido	54
3.		DISEÑO METODOLÓGICO	57
3.1.		Variables.....	57
	3.1.1.	Variables de control	57
	3.1.2.	Variables independientes.....	58
		3.1.2.1. Composición	58
		3.1.2.2. Tiempo.....	59
	3.1.3.	Variables dependientes	60
	3.1.4.	Variables de respuesta	62
3.2.		Delimitación del campo de estudio	63

3.3.	Recurso humano	63
3.4.	Recursos materiales.....	64
3.4.1.	Equipo	64
3.4.2.	Reactivos y materiales	66
3.4.3.	Materia prima: puzolana natural	67
3.4.4.	Cristalería e instrumentación.....	70
3.4.5.	Software	72
3.5.	Técnica cuantitativa y cualitativa	74
3.5.1.	Análisis termogravimétrico	74
3.5.1.1.	Procesos térmicos de descomposición.....	74
3.5.1.2.	Respuesta del análisis termogravimétrico	75
3.5.2.	Microscopía electrónica de barrido.....	78
3.6.	Recolección de la información.....	78
3.6.1.	Etapas 1: elaboración y curado de pastas	79
3.6.1.1.	Procedimiento de elaboración de pastas.....	81
3.6.1.2.	Curado de las pastas.....	83
3.6.2.	Etapas 2: análisis termogravimétrico	84
3.6.2.1.	Preparación de la muestra	86
3.6.2.2.	Termogravimetría	89
3.6.2.3.	Obtención de las variables de respuesta.....	93
3.6.3.	Etapas 3: análisis microscópico	96
3.6.3.1.	Preparación de la muestra	96
3.6.3.2.	Observación microscópica	96
3.7.	Ordenamiento de las variables respuesta	98
3.7.1.	Agua combinada total.....	98

3.7.2.	Agua combinada al hidróxido cálcico.....	99
3.7.3.	Micrografías	99
3.8.	Procesamiento de información	99
3.8.1.	Hidróxido cálcico libre	100
3.8.1.1.	Portlandita formada en la pasta A.....	102
3.8.2.	Hidróxido cálcico fijado	102
3.8.2.1.	Hidróxido cálcico fijado en la pasta de monitoreo B	103
3.8.2.2.	Hidróxido cálcico fijado en la pasta de monitoreo C	103
3.8.2.3.	Hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz	104
3.8.3.	Porcentaje de fijación	105
3.8.4.	Agua combinada a los productos de hidratación ..	105
3.8.5.	Variación del coeficiente de reacción	106
3.8.5.1.	Variaciones del coeficiente de reacción en la pasta A y en la pasta control	106
3.8.5.2.	Variación del coeficiente de reacción en la pasta B	107
3.8.5.3.	Variación del coeficiente de reacción en la pasta C.....	108
3.8.5.4.	Variación del coeficiente de reacción en la pasta matriz	108
3.8.5.5.	Variación del coeficiente global de reacción	109
3.8.6.	Esfuerzo mecánico a compresión.....	110
3.8.7.	Otra información procesada.....	110

3.8.7.1.	Déficit porcentual en la formación de portlandita en la pasta A.....	110
3.8.7.2.	Excedente porcentual de hidróxido cálcico en la pasta matriz	111
3.9.	Análisis estadístico.....	111
4.	RESULTADOS.....	113
4.1.	Respecto al efecto de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland: pasta A	113
4.2.	Respecto al efecto de la incorporación de puzolana al cemento Portland: pasta B	116
4.3.	Respecto al efecto de la cal hidratada y la portlandita en la reacción puzolánica: pasta B y C	119
4.4.	Respecto al comportamiento de la pasta de cemento Portland con 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal (pasta matriz)	122
4.5.	Respecto al esfuerzo mecánico a compresión	128
4.6.	Respecto a la morfología de los productos de hidratación de la pasta matriz	129
4.7.	Respecto a la variabilidad de los resultados termogravimétricos debido al sustituyente inerte de las pastas.....	133
4.8.	Análisis estadístico.....	134
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	137
5.1.	Respecto al efecto de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland	137

5.2.	Respecto a la interacción puzolana-hidróxido cálcico: efecto de la procedencia del hidróxido cálcico en la reacción puzolánica	141
5.2.1.	Respecto al efecto de la incorporación de puzolana al cemento Portland. Interacción puzolana-portlandita	142
5.2.2.	Respecto a la interacción puzolana-cal hidratada.....	144
5.3.	Respecto al comportamiento del cemento Portland con 40% de aglomerante puzolana-cal. Pasta matriz	146
5.4.	Respecto al esfuerzo mecánico a compresión	151
5.5.	Respecto a la morfología de los productos de hidratación	152
5.6.	Respecto a la variabilidad de los resultados termogravimétricos debido al sustituyente inerte de las pastas	155
CONCLUSIONES		161
RECOMENDACIONES.....		165
BIBLIOGRAFÍA		167
APÉNDICES		171
ANEXOS.....		193

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Proceso de hidratación del cemento a escala microscópica.....	15
2.	Micrografía de la pasta de cemento hidratada	21
3.	Diagrama ternario de la composición de materiales silíceos.....	22
4.	Esquema simplificado de la reacción puzolánica.....	27
5.	Mecanismo de hidratación en sistemas C3S-puzolana.....	31
6.	Mecanismo de hidratación en sistemas C3A-puzolana.....	33
7.	Micrografía de portlandita en pasta de cemento y puzolana.....	35
8.	Micrografía de etringita en pasta de cemento y puzolana	35
9.	Disposición del material volcánico en Guatemala	48
10.	Termograma y curva derivada	50
11.	Termograma convencional y de alta resolución	53
12.	Derivadas de termogramas convencional y de alta resolución	54
13.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	55
14.	Fotografía del analizador termogravimétrico utilizado.....	65
15.	Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado.....	65
16.	Fotografía de la ubicación del banco de material 1R	68
17.	Fotografía del banco de material 1R	68
18.	Fotografía de crisol de aluminio y ependorf	71
19.	Fotografía de tamiz de 125 μm	71
20.	Fotografía de mortero y pistilo de ágata.....	72
21.	Termograma y curva derivada de la pasta control	76
22.	Reporte de análisis termogravimétrico de la pasta control.....	77
23.	Etapas experimentales para recolección de información	78

24.	Relación de objetivos con elaboración de pastas	81
25.	Homogenización de la pasta en húmedo.....	83
26.	Curado de las pastas en recipientes plásticos herméticos	84
27.	Esquema de la etapa de análisis termogravimétrico.....	85
28.	Molienda de la muestra.....	86
29.	Lavado con acetona de la muestra molida	87
30.	Filtrado de la muestra	88
31.	Muestra seca	88
32.	Ependorf de las muestras para el análisis termogravimétrico.....	89
33.	Crisol de aluminio con tapa sellable y orificio	90
34.	Sellado del crisol de aluminio	91
35.	Microbalanza del analizador termogravimétrico.....	92
36.	Controlador de gas del analizador termogravimétrico.....	92
37.	Analizador termogravimétrico	93
38.	Esquema obtención de variables de respuesta del análisis termogravimétrico	95
39.	Muestras recubiertas de oro	97
40.	Observación microscópica de las muestras.....	97
41.	Comparación de la cantidad de portlandita formada en la pasta control y en la pasta A.....	113
42.	Déficit porcentual en la formación de portlandita en la pasta A con respecto a la pasta control.....	114
43.	Variación del coeficiente de formación de portlandita en la pasta A y en la pasta control.....	115
44.	Comparación del hidróxido cálcico libre en la pasta B y en la pasta control	116
45.	Comparación de los parámetros de fijación de portlandita en la pasta B.....	117

46.	Variación de los coeficientes de fijación, formación y global de las reacciones en la pasta B	118
47.	Hidróxido cálcico fijado en la pasta C y porcentaje de fijación acumulado.....	119
48.	Comparación del porcentaje de fijación de hidróxido cálcico en la pasta B y en la pasta C	120
49.	Comparación de la variación de los coeficientes de fijación de hidróxido cálcico en la pasta B y en la pasta C	121
50.	Comparación del contenido de hidróxido cálcico libre en las pastas evaluadas	122
51.	Excedente porcentual de hidróxido cálcico libre en el pasta matriz con respecto a la pasta control.....	123
52.	Comparación del hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz y en la pasta B	124
53.	Comparación del porcentaje de fijación de hidróxido cálcico en las pastas evaluadas.....	125
54.	Comparación de la variación de los coeficientes de fijación de hidróxido cálcico en la pasta matriz y en la pasta B.....	126
55.	Comparación de la variación de los coeficientes globales de reacción en las pastas evaluadas	127
56.	Relación gráfica del esfuerzo mecánico a compresión y el agua combinada a los productos de hidratación de la pasta matriz	128
57.	Comparación de micrografías de la pasta matriz y la pasta control a 28 días de hidratación con diferentes aumentos	129
58.	Micrografías de la pasta matriz a 28 días de hidratación	131
59.	Comparación de la variable respuesta del ensayo termogravimétrico obtenida con filler calizo y con andalucita.....	133
60.	Porcentaje de variación de los resultados obtenidos con filler calizo con respecto a los obtenidos con andalucita.....	134

61.	Representación del efecto de Le Chatellier al incorporar cal hidratada al cemento Portland	139
62.	Comparación de curvas derivadas de termogramas de la pasta A y la pasta control a 7 días	140
63.	Comparación de curvas derivadas de termogramas de la pasta A y la pasta control a 14 días	141
64.	Esquema simplificado de la reacción puzolánica y de hidratación	142
65.	Micrografías de cal hidratada en la pasta C y portlandita en la pasta B.....	146
66.	Observación de Ghelenita en micrografías de la pasta B.....	154
67.	Curva derivada de análisis termogravimétrico de la pasta matriz.....	155
68.	Comparación de termogramas de la pasta con filler calizo y con andalucita y ampliación del rango de variación.....	157
69.	Comparación de curvas termogravimétricas derivadas hasta 950 grados Celsius de la pasta con filler calizo y andalucita	158

TABLAS

I.	Reacciones químicas en la fabricación del <i>clinker</i>	11
II.	Nomenclatura de los compuestos del <i>clinker</i>	12
III.	Composición de las puzolanas naturales	25
IV.	Parámetros de uso de puzolanas como adiciones al <i>clinker</i>	38
V.	Análisis de las variables de control.....	58
VI.	Resumen de las variables independientes	59
VII.	Descripción de las variables dependientes.....	60
VIII.	Descripción de las variables de respuesta.....	62
IX.	Descripción del equipo utilizado	64

X.	Materiales y reactivos utilizados en la investigación	66
XI.	Información de los bancos de El Rancho	67
XII.	Caracterización fisicoquímica de la puzolana natural	69
XIII.	Descripción de instrumentación utilizada en la investigación.....	70
XIV.	Descripción del software utilizado en la investigación.....	73
XV.	Procesos térmicos del análisis termogravimétrico	75
XVI.	Descripción de pastas elaboradas	80
XVII.	Proporciones de componentes de las pastas elaboradas	82
XVIII.	Gramos de componentes para cada pasta	82
XIX.	Recopilación del agua combinada total.....	98
XX.	Recopilación del agua combinada al hidróxido cálcico	99
XXI.	Significado del hidróxido cálcico libre en cada pasta	101
XXII.	Relación matemática del esfuerzo mecánico a compresión y el agua combinada a los productos de hidratación	128
XXIII.	Identificación de los productos de hidratación observados en las micrografías.....	132
XXIV.	Análisis de varianza de un factor	135
XXV.	Evaluación de hipótesis estadística	135

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
H	Agua combinada a los hidratos
P_C	Agua combinada al hidróxido cálcico
P_T	Agua combinada total
C_I	Cal hidratada incorporada
$\%D$	Déficit porcentual
d	Día
σ	Esfuerzo mecánico a compresión
$\%E$	Excedente porcentual
C_D	Hidróxido cálcico disponible
C_F	Hidróxido cálcico fijado
C_L	Hidróxido cálcico libre
mg	Miligramos
$\%F$	Porcentaje de fijación
C_p	Portlandita
P_{cal}	Proporción de cal incorporada
P_u	Pureza de la cal hidratada
t	Tiempo
V_H	Variación del coeficiente de hidratación
V_F	Variación del coeficiente de fijación
V_G	Variación del coeficiente global de reacción

GLOSARIO

Aglomerante	Material capaz de unir partículas sólidas en una masa y dar cohesión al conjunto.
Andalucita	Mineral compuesto de aluminosilicatos utilizado como agregado o relleno en hormigones.
Cal hidratada	Aglomerante comercial a base de hidróxido cálcico.
Cemento Portland	Aglomerante hidráulico compuesto de silicatos y aluminatos cálcicos que al amasarse con agua forman una pasta que endurece en virtud de reacciones de hidratación.
Deshidroxilación	Reacción de descomposición térmica de los hidróxidos en agua y su óxido correspondiente.
Esfuerzo mecánico a compresión	Esfuerzo al que está sometido un cuerpo por la aplicación de dos fuerzas en sentido opuesto que tienden a disminuir su longitud y a aumentar su sección.
Etringita	Trisulfoaluminato de calcio producido por la reacción entre el aluminato tricálcico del cemento y el yeso.

Filler calizo	Mineral compuesto de carbonato de calcio utilizado como agregado o relleno en hormigones.
Gehlenita	Silicoaluminato dicálcico hidratado proveniente de la hidratación de componentes silicoaluminosos.
Micrografía	Imagen obtenida de un microscopio que muestra la microestructura del material.
Microscopía Electrónica de Barrido	Técnica instrumental que permite el aumento del tamaño de la muestra y su observación en tres dimensiones.
Pasta control	Pasta de cemento Portland sin incorporaciones ni sustituciones utilizada en la investigación.
Pasta matriz	Pasta de aglomerante utilizada en la investigación, compuesta por 60 por ciento de cemento Portland y 40 por ciento de una mezcla 4:1 de puzolana natural y cal.
Pastas de monitoreo	Pastas de aglomerante utilizadas en la investigación, compuestas por puzolana, cemento, cal y filler calizo en proporciones según el caso evaluado.
Portlandita	Hidróxido cálcico proveniente de la hidratación del cemento Portland.

Puzolana	Material compuesto fundamentalmente por sílice y alúmina que por sí mismo no posee capacidad aglomerante pero que al reaccionar con hidróxido cálcico produce compuestos cementantes.
Reacción de Hidratación	Reacción que sufre el cemento Portland al entrar en contacto con agua, produciendo hidratos de sus componentes y portlandita.
Reacción puzolánica	Reacción química entre la puzolana y el hidróxido cálcico para producir compuestos cementantes.
Termograma	Representación gráfica de la variación de masa de una muestra frente a la temperatura.
Termogravimetría	Técnica de análisis instrumental que se basa en la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada.
Tobermorita gel	Producto amorfo de composición variable procedente de la hidratación de los silicatos tricálcicos y dicálcicos. Provee al cemento hidratado sus propiedades de resistencia.

RESUMEN

Esta investigación tiene como objetivo general evaluar el comportamiento de las reacciones de hidratación y puzolánica transcurridas en la pasta matriz, la cual está constituida de cemento Portland con incorporación de 40 por ciento de aglomerante a base de puzolana natural y cal en proporción 4:1.

La puzolana natural utilizada es una toba volcánica procedente de El Rancho, Guatemala. En el marco del Proyecto Fodecyt 23-2010 el material fue previamente caracterizado, además su reactividad puzolánica fue verificada con resultados favorables.

El comportamiento de las reacciones químicas en la pasta matriz fue evaluado a través del monitoreo de pastas constituidas de cemento-cal, cemento-puzolana y puzolana-cal, curadas bajo las mismas condiciones. Los resultados fueron utilizados para brindar una explicación al comportamiento complejo del sistema matriz.

En las pastas de monitoreo y en la pasta matriz se determinó la formación y fijación de hidróxido cálcico mediante análisis termogravimétricos a 3, 7, 14 y 28 días. Se calculó la variación del coeficiente promedio de hidratación y fijación puzolánica con lo que se obtuvo gráficos de comportamiento de los parámetros referidos en función del tiempo, así como la comparación entre sistemas reactivos.

Con ello, se determinó que la incorporación de cal al cemento Portland inhibe la formación de portlandita. Se demostró también, que la puzolana fija menores porcentajes de hidróxido cálcico cuando éste proviene de la portlandita producida en la hidratación del cemento, que cuando proviene de cal hidratada comercial. Finalmente, se evaluó el comportamiento del hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz y la variación del coeficiente de fijación, a través de la unificación de las interacciones referidas.

La relación entre la cantidad de productos de hidratación de la pasta matriz y el esfuerzo mecánico a compresión de morteros fue establecida mediante un modelo matemático lineal.

La morfología de la microestructura de los productos de hidratación se evaluó mediante micrografías de la pasta matriz y de la pasta control, lo que permitió su comparación y el establecimiento de similitudes y diferencias. Para este fin se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

La mayor fuente de variación de los resultados termogravimétricos puede atribuirse al material inerte (filler calizo) utilizado en la elaboración de las pastas de monitoreo. Mediante un análisis de varianza entre los datos obtenidos en pastas con filler calizo y pastas con andalucita, material inerte de distinta composición, se verificó que no existe diferencia significativa entre ellos, por lo que se puede afirmar que los resultados presentados en esta investigación son confiables y que el filler calizo no tiene influencia en la variabilidad de los mismos.

OBJETIVOS

General

Evaluar el comportamiento de las reacciones de hidratación y puzolánica en pastas de cemento Portland con incorporación de 40 por ciento de aglomerante a base de puzolana natural y cal mediante termogravimetría y microscopía electrónica de barrido.

Específicos

1. Determinar el efecto de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland en la formación de portlandita en función del tiempo durante la reacción de hidratación.
2. Determinar el efecto de la incorporación de puzolana al cemento Portland en la fijación de portlandita en función del tiempo durante las reacciones de hidratación y puzolánica.
3. Comparar el efecto de la cal hidratada y la portlandita en la fijación de hidróxido cálcico durante la reacción puzolánica en función del tiempo.
4. Determinar el comportamiento del hidróxido cálcico fijado y de la variación del coeficiente de fijación en pastas de cemento Portland con 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal en función del tiempo.

5. Establecer la relación entre el porcentaje de hidratación y el esfuerzo mecánico a compresión de morteros de cemento Portland con 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal en función del tiempo.
6. Comparar la morfología de la microestructura del cemento Portland hidratado y de la pasta con incorporación de 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal mediante micrografías de las pastas.
7. Establecer si existe diferencia significativa en los resultados del análisis termogravimétrico realizado en pastas con sustituyente de filler calizo y con andalucita mediante un análisis de varianza (ANOVA).

HIPÓTESIS

- **Hipótesis científica**

Es posible evaluar el comportamiento de las reacciones de hidratación y puzolánica en pastas de cemento Portland con incorporación del 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal mediante el monitoreo de las interacciones químicas de cada componente.

- **Hipótesis estadística**

Hipótesis alternativa (H_i):

Los resultados termogravimétricos obtenidos en pastas con filler calizo no varían significativamente de los obtenidos en pastas con andalucita como sustituyente inerte.

Hipótesis nula (H₀):

Los resultados termogravimétricos obtenidos en pastas con filler calizo varían significativamente de los obtenidos en pastas con andalucita como sustituyente inerte.

INTRODUCCIÓN

El cemento Portland ha sido uno de los materiales de mayor contribución al desarrollo humano, sin embargo, su fabricación está acompañada de varios impactos negativos al ambiente. Hoy en día, el alcance de la sostenibilidad en su producción es un reto para las industrias cementeras; se ha diagnosticado que en los próximos años, la innovación tecnológica en materiales de construcción tenderá a la búsqueda exhaustiva de aglomerantes suplementarios a base de materiales no procesados.

Los recursos naturales de Guatemala ofrecen una solución potencial al uso de aglomerantes convencionales. La investigación realizada en el Proyecto *Fodecyt 23-2010* demostró que los bancos de tobas volcánicas procedentes de El Rancho poseen propiedades altamente reactivas al contacto con hidróxido cálcico.

Las puzolanas naturales del país han sido utilizadas como adiciones minerales al *clinker* durante varios años, sin embargo, el aprovechamiento de la mezcla de éstas con cal para producir un aglomerante suplementario aún no ha sido evaluado a nivel nacional. Investigaciones realizadas en Cuba indican que la sustitución de grandes volúmenes de cemento Portland por una mezcla de cal y puzolana mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los hormigones. Además, se ha determinado que dichas propiedades dependen básicamente de la microestructura y composición química de los productos de hidratación.

Por ello, la evaluación de la interacción cal-puzolana-cemento en una matriz reactiva se considera relevante en cuanto a las posibles implicaciones en el desarrollo de propiedades mecánicas. Sin embargo, la complejidad del sistema matriz dificulta su evaluación integral, requiriendo la individualización del estudio de los efectos de cada componente en las reacciones de hidratación y puzolánica.

Los efectos de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland, así como la adición de puzolana al mismo, y la variabilidad de la reactividad de la puzolana con cal o portlandita, se presentan en esta investigación mediante el monitoreo termogravimétrico del hidróxido cálcico libre y fijado.

La unificación de los fenómenos individuales y los conceptos teóricos permitieron la evaluación del comportamiento del complejo sistema reactivo puzolana-cal-cemento que se presenta en este documento, así como su relación gráfico-matemática con la resistencia mecánica a compresión de morteros a edades tempranas. Finalmente, se presenta una comparación entre la morfología microestructural de los productos de hidratación de pastas de cemento Portland sin incorporaciones y con incorporación de aglomerante puzolana-cal.

De este modo, se promueve la profundización del estudio de las puzolanas naturales de Guatemala para su potencial aprovechamiento como materiales cementicios suplementarios, lo que ofrece una solución práctica a la búsqueda de aglomerantes con perfiles sostenibles para la construcción.

1. ANTECEDENTES

1.1. Panorama nacional

La utilización de puzolanas naturales como materiales de sustitución porcentual del cemento Portland ha sido estudiada y aplicada al aprovechamiento de los recursos naturales de Guatemala y otros países con áreas volcánicas. Sin embargo, el uso de puzolana mezclada con cal como aglomerante suplementario al cemento Portland carece de información experimental y técnica en Guatemala, especialmente en evaluaciones químicas de pastas. A continuación se describe brevemente el panorama nacional de esta investigación.

1.1.1. Norma Internacional ASTM C 595-10

La Norma ASTM C 595-10 “Especificación Estándar para Cementos Hidráulicos Adicionados” es utilizada ampliamente en Guatemala y refiere varios criterios de dosificaciones máximas de puzolana en el cemento Portland para su aplicación en hormigones.

1.1.2. Proyecto de investigación FODECYT 23-2010

El proyecto titulada “Evaluación experimental del índice de reactividad puzolánica de diez bancos de materiales de la franja volcánica de Guatemala” es la referencia experimental de mayor interés para el desarrollo de esta investigación.

Se realizó entre el 2010 y 2012 financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Guatemala y aún están pendientes algunas publicaciones. El proyecto fue realizado en varias fases, iniciando con el estudio geológico de las áreas de extracción de los bancos evaluados. Luego, se caracterizó física, química, mecánica y mineralógicamente los materiales, obteniendo como resultado que los diez bancos muestran la estructura y composición propia de una puzolana.

Se realizó la verificación de la actividad puzolánica mediante el ensayo químico de Fratini en pastas de cemento Portland y puzolana, así como de puzolana y cal, demostrando que los materiales estudiados son altamente reactivos. Por otro lado, se verificó la actividad puzolánica de los diez bancos a partir de ensayos mecánicos de esfuerzo a la compresión en morteros de cemento Portland sustituido por 25 por ciento de puzolana, a partir de los cuales se obtuvo índices de actividad puzolánica mayores a lo requerido.

Para el desarrollo de esta investigación, de los diez bancos evaluados, se seleccionó la toba volcánica procedente de El Rancho, siendo esta una muestra representativa de los bancos evaluados y además la que mostró los mejores resultados en cuanto a actividad puzolánica con cal.

El banco seleccionado fue evaluado mediante termogravimetría en pastas de puzolana-cal, verificándose el consumo casi total de hidróxido cálcico a edades tempranas y la formación de hidratos en porcentajes altos. También se realizaron termogramas de pastas de puzolana-cemento, para las cuales se determinó que a edades tempranas aún existía una cantidad remanente de hidróxido cálcico proveniente de la hidratación del cemento; a edades intermedias, el consumo de éste no se verificó de manera óptima.

Este efecto fue atribuido a la falta de disponibilidad de hidróxido cálcico al inicio de la hidratación del cemento, o bien, a que la matriz de cemento inhibe el consumo de hidróxido cálcico para iniciar la reacción de hidratación de la puzolana. Esta interrogante permite establecer la evaluación de las pastas cemento-puzolana-cal, en las cuales, el hidróxido cálcico está disponible para la puzolana desde el inicio de la reacción.

1.2. Panorama internacional

Los estudios del aglomerante puzolana-cal se han realizado principalmente en Cuba, las evaluaciones referidas enfatizan en los efectos mecánicos procedentes de la sustitución del cemento por dicho aglomerante. Las causas químicas y microestructurales se describen brevemente en algunas investigaciones, pero no profundizan en este ámbito.

En España, se han ejecutado investigaciones con estudios termogravimétricos, microscópicos y de difracción especialmente a puzolanas artificiales, tales como las cenizas volantes y residuos de craqueo catalítico de la industria de refinación del petróleo, sin embargo, la metodología aplicada es adaptable a puzolanas naturales.

Una reseña de las investigaciones más relevantes en el uso de puzolanas y mezclas de puzolanas con cal como aglomerantes de sustitución se muestra a continuación.

- En el 2012, Jorge Tobón et al., publicó el artículo científico titulado *Determination of optimum parameters in high resolution thermogravimetric analysis of cementitious materials*, en la revista Journal of Thermal Analysis and Calorimetric.

Este artículo describe la implementación de la metodología de termogravimetría de alta resolución para pastas de materiales de construcción. El estudio se realizó con la finalidad de proveer los parámetros óptimos para identificar separadamente los productos de hidratación de las pastas hidratadas. La metodología logró identificar compuestos como los silicatos cálcicos hidratados, aluminatos cálcicos hidratados y aluminosilicatos cálcicos hidratados separadamente en un termograma. Se optimizó la velocidad de calentamiento, la masa de muestra y el gas de purga, parámetros que se aplican en la metodología planteada en esta investigación.

El estudio fue realizado en colaboración con el Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) en España y el Grupo del Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional de Colombia.

- En 2009, Jorge Payá et al., realizó un estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico en cemento Portland. El trabajo muestra los resultados del análisis comparativo entre cinco residuos de craqueo catalítico de diferentes orígenes. Se caracterizó fisicoquímicamente los materiales a través de fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja y granulometría por difracción láser; mineralógicamente mediante difracción de rayos X; y microestructuralmente a través de microscopía electrónica de barrido.

En la siguiente fase se evaluó la actividad puzolánica por termogravimetría de pastas de cemento sustituido por 15 por ciento del material y por último se determinó la evolución de resistencias mecánicas de morteros de cemento con 15 por ciento de sustitución. Los resultados mostraron que la procedencia de los residuos de craqueo catalítico no influye en su actividad puzolánica, por lo que pueden utilizarse indiscriminadamente.

Los estudios experimentales se llevaron a cabo por el Grupo de Investigación en Química de los Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia, actualmente conformado como el ICITECH.

- En 2008, Juan Dopico et al., realizó el estudio doctoral basado en el desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario. El documento presentado refiere el estudio mecánico y microestructural de hormigones con porcentajes altos de sustitución de cemento Portland por la adición mineral en proporción 1:4 a base de cal y puzolanas (ceniza volante, microsílice, metacaolín y polvos finos de cuarzo).

Se evaluó la cantidad de hidróxido de calcio remanente y la cantidad de fases hidratadas en las pastas mediante termogravimetría y difracción de rayos X. Los resultados fueron favorables, mostrando un aumento de la velocidad de hidratación de los morteros a edades tempranas y manteniendo las propiedades mecánicas de hormigones con una sustitución de hasta 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal con lo cual se logró reemplazar una considerable cantidad de cemento Portland. Cabe mencionar que este documento científico es la base conceptual de la investigación que se presenta.

- En 2003, Payá et al., presentó el artículo científico titulado *Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes*, en la revista Cement and Concrete Research. La actividad puzolánica del residuo de craqueo catalítico procedente de la refinación de petróleo fue determinado por termogravimetría (TGA) de pastas curadas del residuo y cal.

Los productos de la hidratación de fueron cuantificados por TGA, caracterizados microestructuralmente por microscopía electrónica de barrido y comparados con las fases hidratadas del metacaolín (puzolana artificial). Los resultados fueron positivos para reactividad puzolánica, y mostraron que el principal producto de la reacción es el aluminosilicato cálcico hidratado. Este estudio también realizado por el ICITECH de la UPV.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Tecnología de materiales de construcción

Los materiales utilizados para la construcción tales como el cemento, las puzolanas, el yeso, la cal, las arcillas, entre otros, han evolucionado a lo largo del tiempo en cuanto a las tecnologías de extracción y procesamiento industrial para su adecuación final y mejorada. Las puzolanas naturales, por su lado, han sido aprovechadas durante décadas por las grandes ventajas económicas y técnicas que su uso confiere, especialmente en sustituciones del cemento para la elaboración de hormigones. Varios son los beneficios conseguidos con el uso de puzolanas, entre los que se puede mencionar la mejora de resistencias mecánicas, aumento de durabilidad y beneficios ambientales.

2.1.1. Morteros y hormigones en la construcción

Un mortero es una mezcla plástica de materiales aglomerantes con agregado fino y agua. El uso común del cemento Portland como el ingrediente cementante por excelencia en los morteros comenzó a mediados del siglo veinte y se ha mantenido hasta nuestros días. Sin embargo, en la actualidad es común que el aglomerante utilizado para elaborar los morteros sea una mezcla de cemento Portland con cal, o en ocasiones con cemento de mampostería, incluso se elaboran morteros de yeso y cal.

La posibilidad de sustituir el cemento Portland parcial o totalmente por puzolanas también ha sido evaluada y estudiada en función de propiedades mecánicas de morteros.

El hormigón es el material de construcción más ampliamente utilizado en el mundo, se estima que se utiliza cinco veces más en peso que el acero. Es un material constituido principalmente por áridos (fino y grueso) y pasta de aglomerante (cemento y agua), contiene también una pequeña proporción de aire y aditivos para modificar alguna de sus propiedades. Todos estos materiales se mezclan homogéneamente en cantidades adecuadas para constituir una masa plástica y trabajable. La reacción química entre el cemento y el agua que produce el endurecimiento de la pasta y la compactación de los materiales que se introducen en ella.

El consumo de hormigón hoy en día es aproximadamente de dos toneladas por ser humano por año, sin embargo, para producir una tonelada de cemento se produce también una tonelada de dióxido de carbono.

Actualmente, los hormigones contienen algún tipo de aditivo o complemento cementante debido a que el deterioro ambiental del planeta por la contaminación atmosférica y la falta de planificación de procesos sustentables ha impulsado a que la industria cementera busque la disminución de los consumos energéticos en sus procesos y la utilización de complementos cementantes que no requieran de procesamiento industrial.

Los aglomerantes suplementarios al cemento reducen los consumos de *clinker*, ahorrando energía, produciendo menos gases de efecto invernadero y generando, por lo tanto, procesos sustentables.

2.2. Fisicoquímica de los procesos conglomerantes

Un conglomerante o aglomerante es un compuesto de una o varias sustancias capaz de unir fragmentos de materiales y dar cohesión al conjunto mediante transformaciones químicas. En el caso de los materiales de construcción, un aglomerante es aquel capaz de fraguar y endurecer en el tiempo al reaccionar químicamente con otro compuesto. El cemento reacciona con agua para producir compuestos con propiedades cementantes que endurecen y desarrollan resistencias mecánicas a lo largo del tiempo.

Los aglomerantes pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los aglomerantes inorgánicos de más uso en la construcción son los cálcicos, tales como yesos, cales aéreas, cales hidráulicas, cementos naturales, cemento Portland y sus diversas clases. Las puzolanas, por sí mismas, no son aglomerantes, ya que no reaccionan notablemente con el agua, sin embargo, tienen la propiedad de reaccionar con cal en medio acuoso para producir compuestos similares a los productos de hidratación del cemento Portland.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la hidratación de un aglomerante dan como resultados productos que endurecen y son resistentes. Las transformaciones químicas que tienen lugar durante las reacciones de hidratación de los aglomerantes dependen de varios factores tales como la relación entre sílice y alúmina, concentración de aglomerante, pH, temperatura, humedad disponible, entre otros.

El aglomerante más utilizado a nivel mundial es el cemento, dada su importancia en la construcción se desglosa un apartado específico sobre su composición y su reacción de hidratación.

2.3. El cemento Portland

El cemento es un aglomerante hidráulico obtenido a partir de la calcinación a altas temperaturas de arcilla y piedra caliza, puede elaborarse con o sin adiciones minerales. Estas mezclas molidas finamente y pastadas con agua, forman compuestos que fraguan y endurecen, y que dan lugar a productos hidratados mecánicamente resistentes y estables.

2.3.1. Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de cemento utiliza principalmente dos materias primas: caliza y arcilla. La caliza está compuesta por carbonato de calcio que a la temperatura del proceso de clinkerización se oxida a óxido de calcio; la arcilla es rica en sílice. Las principales sustancias que dan a los materiales cementantes propiedades hidráulicas son: la alúmina (Al_2O_3), la sílice (SiO_2) y el óxido de hierro (Fe_2O_3).

Las materias primas básicas se extraen de canteras a cielo abierto, luego se dosifican de manera controlada con básculas y se introducen a los molinos en donde son triturados, mezclados y homogenizados en forma especializada, con el fin de obtener una composición definida.

La mezcla obtenida es cocida en hornos rotatorios hasta la temperatura de 1 450 grados Celsius para producir el *clinker*. En la clinkerización existen muchos procesos físico-químicos que ocurren con la acción de la temperatura; las reacciones involucradas se muestran en la tabla I.

Tabla I. **Reacciones químicas en la fabricación del *clinker***

Rango de temperatura	Transformación química
400°C-750°C	Deshidratación de arcillas
750°C - 900°C	Descarbonatación del carbonato de calcio proveniente de las calizas para producir óxido de calcio $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2$
900°C - 1250°C	Reacciones en fase sólida - Formación de silicatos y aluminatos cálcicos: $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Formación del silicato dicálcico (Belita): $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - Formación de aluminato tricálcico: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Formación de ferroaluminato tetracálcico (Ferrita): $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\Delta} 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1250°C-1450°C	Reacciones en fase líquida Formación de silicato tricálcico (Alita): $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Fuente: ZABALETA, Hernan. Compendio de tecnología del hormigón. Publicaciones del Instituto chileno del cemento y hormigón. p 17.

Para estabilizar los componentes formados a 1 450 grados Celsius, el *clinker* se enfría con aire por debajo de los 120 grados Celsius. Finalmente, el *clinker* se muele con adición de diferentes aditivos, que le confieren al cemento varias características para su aplicación, tales como el yeso y las puzolanas.

2.3.2. Descripción de las fases del cemento

El cemento Portland, tal como se describió en el proceso de fabricación, está compuesto por varias fases sólidas cristalinas e intersticiales, tales como la alita, belita, ferrita y aluminato tricálcico. Estos compuestos son denominados complejos potenciales, ya que en el sentido químico no se encuentran aislados, sino en fases. Esto se debe a que durante el proceso de clinkerización, los niveles energéticos a los que se eleva la mezcla de minerales, produce más que la simple oxidación de compuestos, permitiendo así la formación de complejos de dichos compuestos enlazados. Las proporciones calculadas de estos compuestos revelan valiosa información en cuanto a las propiedades del cemento. Por fines de estandarización de la nomenclatura de dichos complejos, estos se presentan en la tabla II.

Tabla II. Nomenclatura de los compuestos del *clinker*

Nomenclatura Química	Fórmula Extendida	Abreviatura	Nombre Técnico
Silicato Bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belita
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alita
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	----
Ferroaluminato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2$	C_4AF	Ferrito

Fuente: ZABALETA, Hernan. Compendio de tecnología del hormigón. Publicaciones del Instituto Chileno del Cemento y Hormigón. p 11.

2.3.2.1. Alita: silicato tricálcico (C3S)

Estructuralmente es una solución sólida cristalina de silicato tricálcico dopado con impurezas iónicas como el óxido de magnesio, el óxido de calcio y sulfatos alcalinos. Dentro de su estructura cristalina contiene aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico como fases intersticiales. Es el componente potencial más abundante del cemento, está formado aproximadamente de 74 por ciento de óxido de calcio y 26,3 por ciento de ácido silícico. Los cristales del silicato tricálcico presentan una forma poligonal bien definida y de tamaño variable en promedio de 50 micras. La alita controla el fraguado y el endurecimiento; su hidratación es rápida pero varía en función de la cantidad de iones en solución que tenga.

2.3.2.2. Belita: silicato dicálcico (C2S)

También es una solución sólida con las mismas impurezas iónicas y fases intersticiales que la alita. Es el segundo compuesto potencial más abundante en la mezcla del cemento, está formado por aproximadamente un 65 por ciento de óxido de calcio y un 35 por ciento de ácido silícico, presenta cristales relativamente anchos, de contornos redondeados y tamaño variable. Posee una lenta velocidad de hidratación y endurecimiento, y el calor que disipa es relativamente bajo. Es muy utilizado en cementos resistentes a ataques químicos por sulfatos, debido a su alta estabilidad.

2.3.2.3. Aluminato tricálcico (C3A)

Se compone de 62 por ciento de óxido de calcio y 38 por ciento de alúmina. Al observar el *clinker* en el microscopio, este compuesto se hace notar ya que presenta un color oscuro característico.

Después de los álcalis, los aluminatos son los compuestos del cemento que primero reaccionan con el agua. Su fraguado ocurre a una velocidad de hidratación muy alta, hasta el punto de ser casi instantáneo, es por esta razón que la adición de yeso se hace necesaria para controlar esta velocidad de hidratación.

El aluminato tricálcico es muy sensible a la acción de sulfatos y cloruros, debido a la formación de sales del tipo sulfoaluminatos y cloroaluminatos, la formación de estas sales es de carácter expansivo, pudiendo originar agrietamiento y desintegración del concreto. La forma de ataque es por reacción del sulfato de calcio con el hidroaluminato tricálcico resultante de la hidratación del aluminato tricálcico, favoreciendo la formación del sulfoaluminato de calcio hidratado, este compuesto es la causa de las formas más peligrosas de corrosión del concreto.

2.3.2.4. Ferrito: ferroaluminato tetracálcico (C4AF)

Se compone de 46 por ciento de óxido de calcio, 21 por ciento de alúmina y 33 por ciento de óxido de hierro. También es denominado celita clara. Este compuesto presenta una alta estabilidad química; los cementos ricos en este compuesto tienen condiciones de empleo específicas en todos aquellos casos en que importe más la durabilidad frente a los agresivos químicos que las resistencias mecánicas.

2.3.3. Reacción de hidratación

El cemento al ser mezclado con agua forma una pasta que tiene la propiedad de rigidizarse progresivamente hasta constituir un sólido de creciente dureza y resistencia.

Cuando el cemento portland se mezcla con agua aparecen dos fenómenos distintos: aumento de la viscosidad y temperatura (comienzo del fraguado) y rigidización progresiva de la pasta (comienzo del endurecimiento y fin del fraguado).

El fraguado y endurecimiento del cemento ocurre como resultado de un proceso fisicoquímico derivado de la reacción de hidratación entre los compuestos del *clinker* (alita, belita, ferrito y aluminatos cálcicos) y el agua. Las reacciones de hidratación de cada uno de los compuestos del cemento se producen a diferentes tasas de velocidad, iniciando con la disolución acuosa de los componentes anhidros y finalizando con la generación de productos hidratados, los cuales son los agentes de enlace que le dan sus propiedades de resistencia y endurecimiento a la pasta de cemento.

En la reacción de hidratación de algunos compuestos del cemento se genera como sub producto hidróxido de calcio en grandes cantidades molares. La figura 1 muestra el proceso microscópico de hidratación del cemento.

Figura 1. **Proceso de hidratación del cemento a escala microscópica**



Fuente: BAUTISTA, Pablo. Determinación del índice de reactividad mecánica de 18 muestras de materiales volcánicos de Guatemala. p 13.

2.3.3.1. Hidratación de la alita

El primer compuesto potencial que se hidrata en proporción considerables es el silicato tricálcico, debido a que su estructura atrae con mayor facilidad a las moléculas de agua. Su hidratación se realiza según la ecuación siguiente.



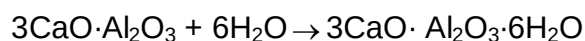
El producto de hidratación se llama silicato cálcico hidratado y es conocido como Tobermorita gel (CSH). Debido a su alta velocidad de hidratación, es el principal responsable de la resistencia inicial del cemento antes de iniciar el proceso de curado. Cuando el agua entra en contacto con la superficie de las partículas no hidratadas, una porción de estas se disuelven, obteniéndose una disolución sobresaturada sobre la superficie y una red de hidratos por donde dicha disolución migra hacia los poros más grandes por capilaridad.

Los hidratos que forman la red, precipitan gradualmente al ser arrastrados a una superficie o área con diferentes condiciones, dentro de los capilares, y con esto forman una superficie afín para la aglomeración de las partículas hidratadas subsecuentes.

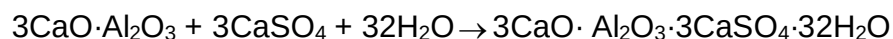
Al precipitar, el C3S forma cristales poligonales bien formados, cuyo tamaño es mayor mientras más tienden a encontrarse al exterior de la estructura y la definición de su celda es mejor mientras mayor es la cantidad de partículas de agua que entran en contacto con él. La tobermorita gel es el principal componente de la pasta de cemento, pues le confiere sus propiedades de adherencia y al secarse, es el principal responsable de la resistencia mecánica.

2.3.3.2. Hidratación del aluminato tricálcico

El aluminato tricálcico (C3A) también presenta una velocidad de hidratación muy alta, siendo casi un proceso instantáneo, controlado generalmente con la adición de sulfato de calcio. Por tanto el C3A compite directamente con el C3S por las partículas de agua durante los primeros momentos del proceso, siendo estos los principales contribuyentes de la resistencia inicial. La reacción de hidratación de este complejo se representa generalmente con la siguiente ecuación:



Este proceso de hidratación de alta velocidad se controla con el sulfato de calcio (yeso) agregado al *clinker* durante la producción de cemento, con ello el tiempo de fraguado se alarga. El aluminato tricálcico al reaccionar con el sulfato de calcio en medio acuoso produce trisulfoaluminato de calcio, conocido como etringita. La ecuación de la reacción se muestra a continuación:

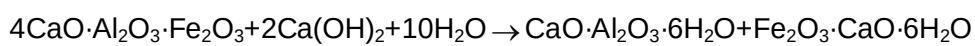


La etringita en una segunda etapa se transforma en monosulfoaluminato ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). La primera capa de etringita precipita en la superficie del aluminato tricálcico y será un obstáculo impermeable para evitar la hidratación adicional del mismo, sin embargo, en el avance de la hidratación, la etringita puede ser transportada y colocada fuera de la partícula de C₃A, haciendo que se pierda consistencia de la pasta de cemento.

La etringita es la principal responsable de la expansión del cemento durante el curado. Por otro lado, la cantidad máxima de yeso permitida en el concreto depende de muchos factores tales como la temperatura de curado, el tamaño de las partículas del yeso y a presencia de cloruros en la mezcla; si se excede la cantidad de yeso, la generación de etringita puede causar expansión y agrietamientos en el concreto.

2.3.3.3. Hidratación del ferrosilicato tetracálcico

El C4AF forma productos similares a aquellos del C3A, donde el hierro sustituye parcialmente la alúmina en la estructura del cristal de etringita y monosulfoaluminato hidratado.



2.3.3.4. Hidratación de la belita

Finalmente, el C2S tiene la velocidad de hidratación más baja, proceso que ocurre según la ecuación:



Tanto el C3S como el C2S producen hidróxido de calcio como subproducto (en diferente proporción), el cual dentro de la mezcla sirve como una reserva alcalina que protege a los otros hidratos de un ataque electroquímico o solvatación por un disolvente.

El hidróxido de calcio presenta cristales en forma de placas hexagonales de varios milímetros de diámetro, a diferencia de los productos principales de la hidratación que son amorfos. Como bien se sabe, el proceso de fraguado y curado del cemento es exotérmico, ya que todos los hidratos presentan una mayor estabilidad que los compuestos potenciales a partir de los que se forman, siendo el valor de entalpía de cada proceso proporcional a su respectiva velocidad de hidratación.

2.3.4. Microestructura y naturaleza de los productos de hidratación del cemento

Cualquiera que sea la forma de precipitación de los productos de la hidratación, la velocidad disminuye continuamente, de modo que, aun después de transcurrido mucho tiempo, permanece una cantidad de cemento deshidratado.

El principal producto de la hidratación del cemento es la tobermorita (silicatos cálcicos hidratados CSH) generada por la alita y belita, es el compuesto responsable de las propiedades mecánicas del cemento hidráulico. El hidróxido de calcio es también un subproducto generado en la hidratación de los silicatos cálcicos; en un cemento Portland hidratado, el hidróxido de calcio constituye de un 20 a 25 por ciento del contenido sólido.

Las propiedades físicas de los hidratos de silicato de calcio revisten interés en relación con las propiedades de fraguado y endurecimiento del cemento. Los hidratos suelen describirse como amorfos, mientras que el hidróxido cálcico forma placas hexagonales delgadas, frecuentemente de decenas de micrómetros de ancho, que se fusionan en un depósito masivo.

Los estudios con microscopio electrónico han permitido distinguir tres fases en las pastas de cemento:

- La fase CSH constituida por los silicatos di y tricálcicos es la más importante (entre el 60 y el 80% de la pasta de cemento) conformando al hidratarse la totalidad del gel de tobermorita.
- La fase del gel CAH constituida principalmente por plaquetas hexagonales de aluminatos cálcicos hidratados (C_4AH_{12}), gruesas agujas de etringita y cristales cúbicos provenientes de la hidratación de C_4AF .
- La fase cal constituida por partículas multiformes. La cal liberada por la hidrólisis de los silicatos cálcicos pasa por una fase amorfa que subsiste hasta el fin de la sobresaturación de la solución, fenómeno que ocurre por una velocidad de hidrólisis del C3S muy superior a la velocidad de precipitación de la cal, llegando a un máximo a la pocas horas y cesando alrededor de las 24 horas. Durante el endurecimiento las partículas toman gran cantidad de formas diferentes que luego en la pasta ya endurecida, se constituyen exclusivamente como plaquetas hexagonales apiladas.

La figura 2 muestra una micrografía de la pasta de cemento hidratada, en la cual se observan las diferentes morfologías de los productos de hidratación.

Figura 2. **Micrografía de la pasta de cemento hidratada**



Fuente: PORTUGAL, Pablo. Tecnología del concreto de alto desempeño. p 33.

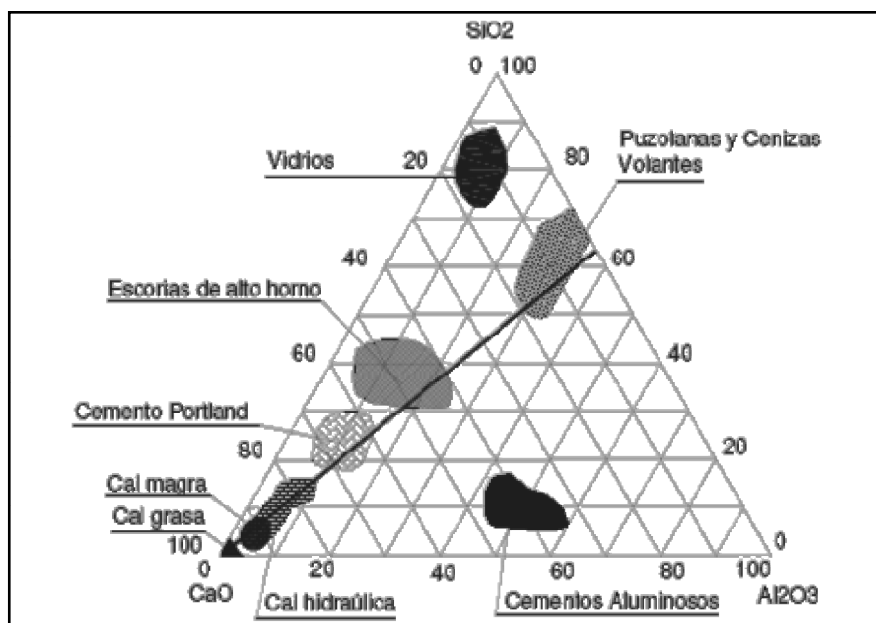
2.4. Puzolanas

Las puzolanas son materiales de naturaleza esencialmente silicosa, que finamente divididas no poseen ninguna propiedad hidráulica, pero poseen constituyentes (sílice - alúmina) capaces de fijar el hidróxido de calcio para producir compuestos estables con propiedades hidráulicas similares a los originados en la hidratación del cemento Portland. En términos generales, las puzolanas son materiales de adición de suma importancia en la industria del cemento, por su capacidad de fijar la cal libre reduciendo el calor de hidratación y los costos de producción.

Dicho de otra manera, se consideran generalmente como puzolanas los materiales que, carentes de propiedades cementicias y de actividad hidráulica por sí solos, contienen constituyentes que se combinan con cal a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, dando lugar a compuestos permanentemente insolubles y estables que se comportan como aglomerantes hidráulicos.

Básicamente, las puzolanas están constituidas por sílice, alúmina y óxido de calcio en diferentes proporciones. Dichos componentes le confieren ciertas propiedades reactivas. El diagrama ternario del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - CaO de algunas puzolanas, del cemento Portland y otros materiales se muestra en la figura 3.

Figura 3. **Diagrama ternario de la composición de materiales silíceos**



Fuente: MONTOYA, Laura. Evaluación del desempeño del cemento Portland tipo II adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula. p 12.

2.4.1. Clasificación de las puzolanas

Existen diferentes sistemas de clasificación de puzolanas. Según su origen, se clasifican en dos grandes grupos: las puzolanas naturales y las artificiales.

Los materiales puzolánicos naturales son rocas que se encuentran en la naturaleza y que para ser utilizadas es necesaria únicamente la molienda previa. Están constituidos principalmente por rocas eruptivas, de naturaleza orgánica y de formación sedimentaria.

Por otro lado, las puzolanas artificiales se definen como materiales que deben su condición de tales a un tratamiento térmico adecuado. En algunos casos se requiere un tratamiento para obtener mayor reactividad de estas. Dentro de esta clasificación cabe distinguir dos grupos: el primero, el constituido por materiales naturales silicatados de naturaleza arcillosa y esquistosa, que adquieren el carácter puzolánico por sometimiento a procesos térmicos; y el segundo, el constituido por subproductos de determinadas operaciones industriales que en virtud de su naturaleza y de las transformaciones sufridas en las mismas, adquieren las propiedades puzolánicas.

2.5. Puzolanas naturales

Tal como se describió en la clasificación de puzolanas, estas son materiales que poseen actividad puzolánica, es decir capacidad de reaccionar con hidróxido de calcio, sin requerimiento de un previo tratamiento térmico de activación. El origen de las puzolanas naturales puede ser volcánico u orgánico.

Existen algunos criterios para seleccionar puzolanas naturales para su uso:

- Predominio de componentes ácidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70$ por ciento)
- Elevado contenido en ópalo o en vidrio amorfo
- Alta porosidad

2.5.1. Composición de las puzolanas naturales

En general las propiedades de las puzolanas dependen de la composición química y la estructura interna, radicando su gran diferencia en algo específicamente granulométrico. Se prefiere puzolanas con composición química tal que la presencia de los tres principales óxidos, óxido de Sílice reactivo (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de calcio (CaO), sea mayor al 70 por ciento, esto orientado a la ocupación en la fabricación de cemento; siendo estos valores favorables para dicho fin.

Las puzolanas tienen una estructura mineralógica amorfa (no cristalina). Las propiedades físicas más importantes de estos materiales volcánicos son: peso específico menor que 1, alta aislación térmica y acústica, buena reactividad química y colores claros, blanco amarillento y gris claro. La composición química de las puzolanas naturales de origen volcánico, depende de la lava original que las forma, pues unas son más ácidas, menos alteradas y menos reactivas, y otras más básicas y alteradas. Los valores máximos y mínimos de la composición química de una puzolana natural se muestran en la tabla III.

Tabla III. **Composición de las puzolanas naturales**

Componente	Rango Porcentual (%)
Sílice (SiO_2)	45-77
Alúmina (Al_2O_3)	8-22
Óxido de Calcio (CaO)	2-23
Óxido Férrico (Fe_2O_3)	1-15
Óxido de Magnesio (MgO)	0,3-4
Óxido de Sodio (Na_2O)	0,3-6
Óxido de Potasio (K_2O)	1,8-3,6
Trióxido de Azufre (SO_3)	0,08-0,7
Pérdida por Ignición	2,2-12,4

Fuente: OCHOA, Luis. Caracterización geológica y física de ocho muestras de puzolanas de origen volcánico de la región de occidente de Guatemala. p 20.

2.5.2. **Clasificación de las puzolanas naturales**

Las puzolanas naturales se han clasificado en función de diversas características, tales como su origen, composición mineralógica, características químicas, cristalinidad, entre otras. Sin embargo, la más simple de ellas, las divide en dos categorías, las puzolanas naturales de origen mineral y las de origen orgánico.

2.5.2.1. **De origen mineral**

Fueron originadas a partir de la fusión de rocas durante erupciones volcánicas y posterior enfriamiento de grandes masas de lava. Debido a la meteorización, el polvo y las cenizas volcánicas se convirtieron en tobas, es decir, rocas volcánicas consolidadas.

El origen volcánico de las puzolanas naturales es determinante de su estructura, así, la sílice amorfa en su estructura es producto de la fusión y enfriamiento continuo. Su composición puede ser básica, intermedia o ácida, hidratada o anhidrida.

Las rocas volcánicas incluyen cenizas volcánicas (pumicitas), pómez, piedra de pómez, obsidiana, escoria, tobas (puzolanas italianas y trass alemán) y andesitas.

2.5.2.2. De origen orgánico

Las puzolanas naturales de origen orgánico son rocas sedimentarias abundantes en sílice hidratada y formadas en yacimientos o depósitos que en su origen fueron submarinos, por acumulación de esqueletos y caparazones silíceos de animales o plantas, o bien por precipitación de sílice que anteriormente estuvo disuelto. Esta clase incluye las diatomitas, silex (roca silícea densa), pizarra arcillosa y arcillas que contienen ópalo.

Todas las propiedades de las puzolanas naturales y en particular aquellas que las hacen especialmente aptas para su aprovechamiento en la industria del cemento, dependen fundamentalmente de su composición y de su textura, las cuales a su vez están íntimamente relacionadas con su origen y formación. La reactividad de estos materiales depende primariamente de la inestabilidad química de ciertas fases como vidrio volcánico, ópalo, minerales de arcilla, zeolitas y óxidos hidratados de aluminio cuando estén presentes. En general los principales depósitos de puzolanas son de origen volcánico y se explotan de preferencia las rocas ácidas.

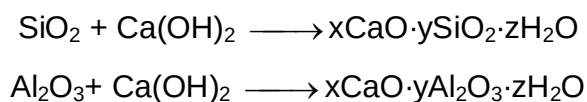
2.6. Reacción puzolánica

La reacción puzolánica consiste en la solubilización de los compuestos de sílice y alúmina amorfos o débilmente cristalizados en un medio altamente alcalino. El término “actividad puzolánica” cubre todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de las puzolanas, el hidróxido de calcio y el agua.

El progreso de la reacción puzolánica es comúnmente evaluada en términos de la disminución de la cal libre en el sistema. Desde el punto de vista químico, un material que se compone básicamente de sílice y alúmina reacciona con hidróxido de calcio en medio acuoso para generar productos similares a los de la hidratación del cemento, los cuales tienen propiedades cementicias.

La actividad puzolánica responde a un principio general, dicho principio se basa en que la sílice y la alúmina, como componentes ácidos de materiales puzolánicos, reaccionan con la cal a condición de que sus uniones en dichos materiales sean lábiles, es decir, el principio de una reacción ácido-base. El conjunto de reacciones se puede resumir en el esquema de la figura 4:

Figura 4. **Esquema simplificado de la reacción puzolánica**



Fuente: elaboración propia.

La actividad puzolánica incluye dos parámetros, el contenido máximo de hidróxido de calcio que una puzolana puede fijar y la tasa a la cual esta fijación ocurre. Ambos factores dependen de la naturaleza de las puzolanas y más precisamente de la calidad y la cantidad de las fases activas.

La actividad puzolánica depende de varios factores, entre ellos: naturaleza de las fases activas (sílice, alúmina, óxido férrico), contenido de sílice, contenido de puzolana, hidróxido de calcio disponible para reaccionar, la proporción hidróxido de calcio/puzolana de la mezcla, tiempo y tipo de curado, área superficial de la puzolana, proporción agua/sólido de la mezcla y temperatura.

Los productos de reacción puzolánica son generalmente del mismo tipo que los productos de hidratación del cemento Pórtland: silicatos cálcicos hidratados (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y silico – aluminatos cálcicos hidratados (CSAH).

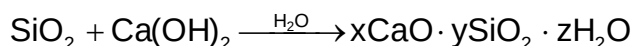
2.6.1. Mecanismo de interacción puzolana/cal

La reacción entre la puzolana y el hidróxido de calcio ocurre según las siguientes etapas:

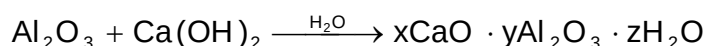
- Difusión de los iones Ca^{2+} desde la solución a la superficie de las partículas puzolánicas.
- Adsorción de los iones Ca^{2+} en la superficie de las partículas puzolánicas.
- Difusión de los iones Ca^{2+} a través de la capa del producto de la reacción.
- Reacción química entre los iones Ca^{2+} y las partículas puzolánicas.

Las reacciones químicas entre los componentes activos de las puzolanas y la cal en medio acuoso se detallan a continuación:

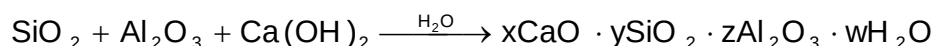
- Reacción de la sílice de la puzolana con cal:



- Reacción de la alúmina de la puzolana con cal:



- Reacción de la sílice y alúmina de la puzolana con cal:



2.6.2. Mecanismo de Interacción puzolana/cemento

Ya que uno de los productos de la reacción de hidratación del cemento es el hidróxido de calcio, este puede ser aprovechado por una puzolana para producir más materia cementante en una pasta de cemento y puzolana. Por consiguiente, la presencia de una puzolana en el sistema de hidratación modifica los mecanismos de hidratación de los compuestos principales del cemento, afectando el calor de hidratación, el contenido de hidróxido de calcio, la cantidad de agua combinada y el grado de reacción de los componentes.

Como se refirió, el principal producto de la reacción puzolánica es la fase de Tobermorita Gel, lo que contribuye adicionalmente a la resistencia mecánica de las pastas, especialmente a edades avanzadas de hidratación.

En la reacción de hidratación de cementos mezclados con puzolanas se puede encontrar productos de reacción muy similares a los encontrados en las pastas de cemento sin puzolanas, la diferencia entre las fases encontradas involucra la variación en la relación cuantitativa de sus componentes y su morfología, la cual se evalúa con técnicas instrumentales como la microscopía, termogravimetría, difracción de rayos X, entre otras.

2.6.2.1. Mecanismo alita-puzolana

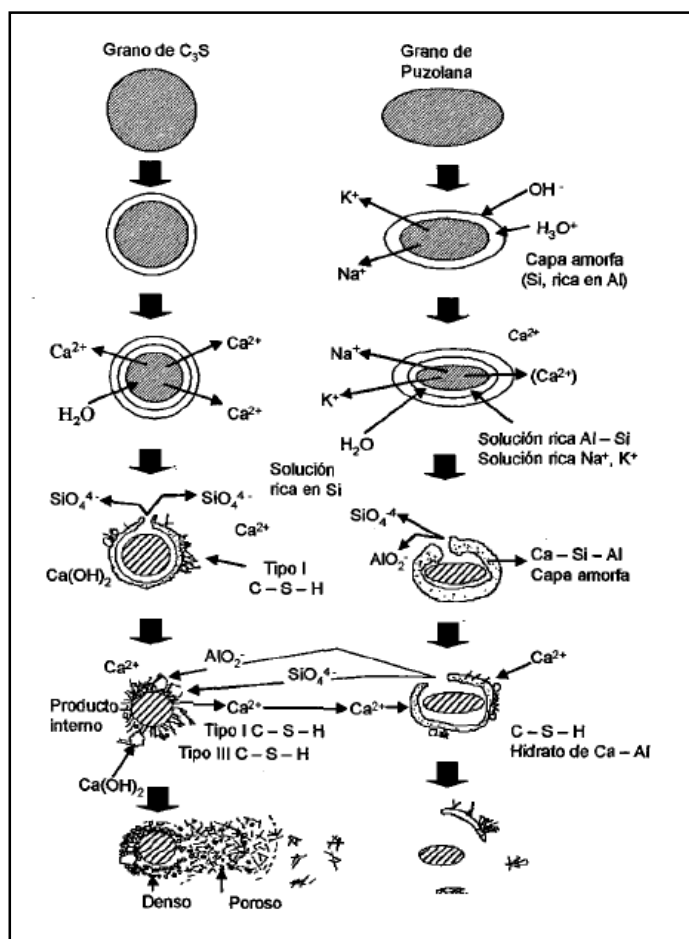
En el sistema C3S-puzolana, los iones de calcio disueltos se mueven libremente en el líquido y son adsorbidos en la superficie de las partículas de la puzolana. El CSH formado por la hidratación del C3S precipita como hidratos de alta relación Ca/Si sobre la superficie del grano C3S y como hidrato poroso con baja relación Ca/Si sobre la partícula puzolánica ya que ésta ha sufrido disolución.

El ataque de la superficie de la puzolana en agua atrae consigo una disolución gradual de iones sódico y potásico, resultando una capa amorfa sobre la superficie de la puzolana rica en Si y Al. Los iones sódico y potásico disueltos incrementan la concentración de hidroxilos y aceleran la disolución de los iones SiO_4^{-4} y AlO_2^- , que se combinan con los Ca^{+2} disueltos para incrementar el espesor de la capa amorfa.

Debido a la presión osmótica, la capa se hincha gradualmente dejando además un hueco entre la capa y la partícula de la puzolana. Cuando la presión osmótica rompe la capa, los iones SiO_4^{-4} y AlO_2^- se difunden en la solución rica en iones Ca^{+2} , trayendo como consecuencia la generación de adicionales hidratos de CSH y Ca-Al que se precipitan sobre la superficie de los hidratos del C3S.

Los huecos permanecen en el interior de capa ya que los hidratos no precipitan ahí debido a la alta concentración de álcalis. Las puzolanas con bajo contenido de álcalis permiten la disolución de la capa amorfa que es rica en Si y Al, originando que los iones Ca^{+2} se muevan en el hueco anteriormente formado y se precipite como hidratos de silicatos y aluminatos de calcio sobre la superficie de la puzolana, proceso mostrado en la figura 5.

Figura 5. **Mecanismo de hidratación en sistemas C3S-puzolana**



Fuente: MONTROYA, Laura. Evaluación del desempeño del cemento Portland tipo II adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula. p 14.

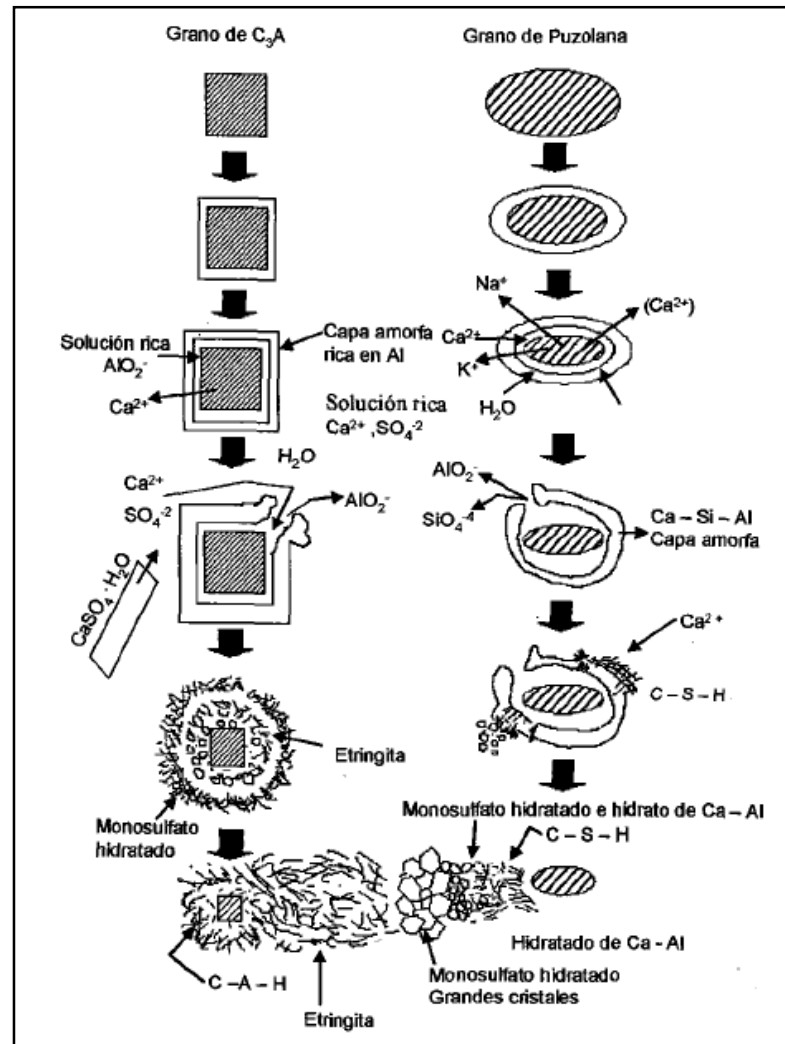
2.6.2.2. Mecanismo aluminato tricálcico-puzolana

Para el caso del sistema C3A-puzolana, en la presencia de hidróxido de calcio y yeso, la puzolana acelera la hidratación del C3A por la adsorción de los iones Ca^{+2} de la fase líquida y por proceder sitios de precipitación para la etringita y otros hidratos.

La reacción de este sistema es similar al sistema C3S-puzolana. La etringita, el monosulfoaluminato hidratado, los hidratos de aluminato de calcio y de silicato de calcio son formados sobre la superficie exterior de la capa fuera de la partícula de la puzolana o sobre la capa hidratada de la partícula de C3A, dependiendo de la concentración de iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} en la solución.

La figura 6 muestra un esquema representativo del mecanismo de hidratación de este sistema.

Figura 6. Mecanismo de hidratación en sistemas C3A-puzolana



Fuente: MONTOYA, Laura. Evaluación del desempeño del cemento Portland tipo II adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula. p 15.

2.6.3. Microestructura y naturaleza de los productos de la reacción puzolánica

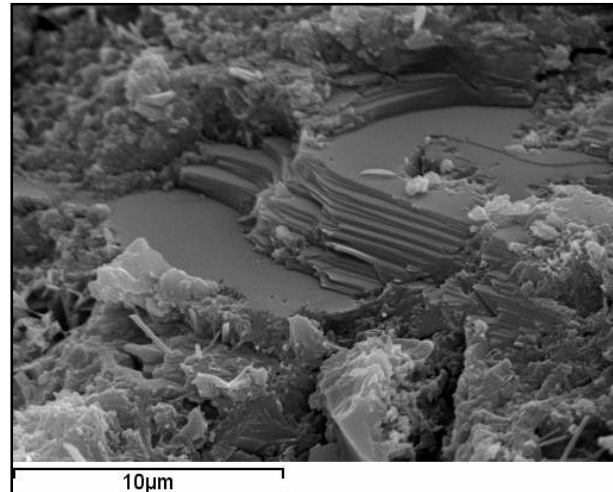
En función de numerosos estudios concernientes a la naturaleza de las fases producidas por la reacción puzolánica se ha concluido que los compuestos formados en todas las circunstancias, son: silicato de calcio hidratado SCH, presentado como un gel de baja cristalinidad y aluminato tetracálcico hidratado, hexagonal.

Ocasionalmente y bajo determinadas condiciones puede también encontrarse silico-aluminato cálcico hidratado, ghelenita hidratada, etringita y monosulfoaluminato.

Se conoce poco sobre lo que pasa en soluciones sobresaturadas de hidróxido de calcio, tanto en el aglomerante cal-puzolana como en cementos mezclados. Aparentemente, el hidróxido de calcio en exceso, aun sin disolver, podría propiciar sitios adicionales para la precipitación de productos de reacción, debido a su alta superficie específica. La mayor presencia de hidróxido de calcio a edades tempranas parece ayudar a aumentar la velocidad de la reacción puzolánica, posiblemente por el aumento de la presencia de iones Ca^{2+} disponibles en solución, producidos por el incremento de superficie específica del hidróxido de calcio en relación a la puzolana.

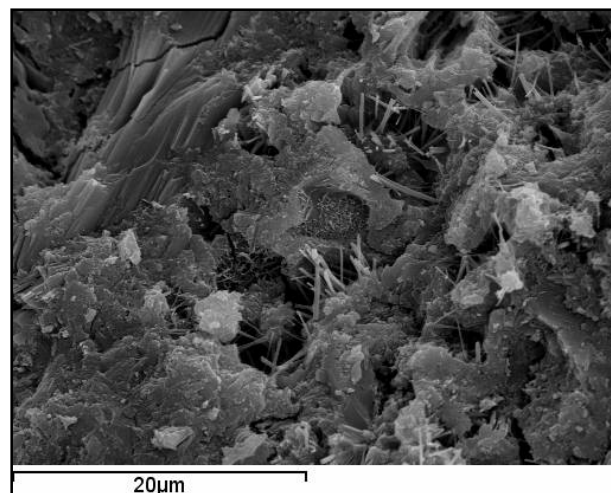
Las figuras 7 y 8 muestran micrografías de pastas de cemento con incorporación de puzolana, se observa la formación de cristales de portlandita y etringita, respectivamente.

Figura 7. **Micrografía de portlandita en pasta de cemento y puzolana**



Fuente: BOUZÓN, Noelia. Evaluación del proceso de hidratación de morteros de cemento con ceniza volante mediante métodos destructivos y no destructivos. p 34.

Figura 8. **Micrografía de etringita en pasta de cemento y puzolana**



Fuente: BOUZÓN, Noelia. Evaluación del proceso de hidratación de morteros de cemento con ceniza volante mediante métodos destructivos y no destructivos. p 35.

2.6.4. Determinación de la actividad puzolánica

El hecho de que la puzolanidad pueda deberse a diferentes causas, además de que esta propiedad se manifiesta de diferentes maneras, hace difícil imaginar un único método que con carácter general permita llevar a cabo una estimación del valor puzolánico en condiciones equiparables en materiales distintos. Además, es importante resaltar que los ensayos que se practiquen en la determinación de la actividad puzolánica solo serán válidos en la medida que reflejen las condiciones reales de su posible uso.

2.7. Propiedades de hormigones adicionados con puzolanas

La utilización de adiciones minerales de alta finura puede beneficiar al hormigón. Los efectos pueden ser puramente físicos, como el complemento de la granulometría para las fracciones muy finas del hormigón, o efectos físico-químicos, como el producido por la reacción puzolánica. En ambos casos, el resultado final es similar: disminución de la porosidad y del tamaño de partícula. Estos fenómenos pueden modificar las propiedades reológicas del hormigón en estado fresco, así como la resistencia y durabilidad del hormigón endurecido.

El efecto de reducción de la demanda de agua puede ser provocado por los mecanismos de adsorción-dispersión, de acción muy parecida a la de aditivos químicos dispersantes. Las partículas muy finas añadidas en las adiciones son adsorbidas en la superficie de los granos de cemento, que tienen carga opuesta, y de esta forma evitan la floculación de las partículas de cemento, que son entonces dispersadas, y pierden en parte la capacidad de retener grandes cantidades de agua. Así, el sistema reduce, de forma general, su demanda de agua para una determinada consistencia.

El efecto de empaquetamiento que se produce al incorporar partículas muy finas que ocupan los espacios vacíos entre los granos de cemento, también ayuda a disminuir la demanda de agua para lograr una determinada consistencia en las mezclas. Esto ocurre para tamaños de granos inferiores a las 50 micrones, los que son capaces de llenar los espacios vacíos entre granos de cemento. Se descarta la contribución de los granos finos de cemento, ya que ellos son disueltos al comienzo de la reacción. En este caso, las adiciones minerales, sean activas o inertes, pueden actuar como microagregados.

La presencia de partículas muy finas de las adiciones ayuda además a contrarrestar el debilitamiento que se produce en la zona de transición entre el árido grueso y la pasta de gel, aparentemente la principal causa de la microfisuración de la matriz de hormigón. La causa es la alta porosidad de los productos formados en esta zona, básicamente grandes cristales de hidróxido de calcio y etringita, producidos a una alta relación agua / cemento, que tiene su origen en el exceso de agua retenida, debido al efecto de pared del árido grueso. Los finos granos de las adiciones ocupan los espacios vacíos y ayudan a disminuir la cantidad de agua retenida, y de esta forma reducen la relación agua / cemento en la zona de transición.

Uno de los efectos más conocidos de las adiciones minerales puzolánicas es el refinamiento de los poros capilares. En un primer momento de la hidratación, predomina el efecto de empaquetamiento, ya que las finas partículas que aún no reaccionan se acomodan en los espacios libres entre los granos de cemento. A medida que avanza la reacción de hidratación, aparecen las condiciones para que ocurra la reacción puzolánica. Los productos de la reacción puzolánica ocupan los espacios creados por los poros capilares, cuyo diámetro se reduce considerablemente.

La proporción de poros de gel aumenta, mientras que los capilares disminuyen. Se considera que esta es la causa de la baja permeabilidad de hormigones fabricados con adiciones minerales puzolánicas, que se reporta en algunos casos de hasta en tres órdenes de magnitud en relación a pastas idénticas fabricadas con cemento Pórtland con la misma relación agua / sólidos.

Algunas características químicas y de puzolanidad, que deben cumplir las puzolanas naturales cuando tengan que emplearse como un producto de adición activo, ya sea en adición o en fabricación de cementos se presentan en la tabla IV.

Tabla IV. **Parámetros de uso de puzolanas como adiciones al *clinker***

Parámetro	Condición
Sílice + Alúmina	Mínimo: 70%
Óxido de Magnesio	Máximo: 5%
Óxido de Sodio + Potásico	Máximo: 1,5%
Trióxido de Azufre	Máximo: 3%
Pérdida por Ignición	Máximo: 10%
Actividad Puzolánica	Mínimo: 75%
Finura: Superficie específica	Mínimo: 6,5cm ² /g
Material retenido sobre el tamiz 325	Máximo: 20%
Humedad	Máximo: 3%

Fuente: BAUTISTA, Pablo. Determinación del índice de reactividad mecánica de 18 muestras de materiales volcánicos de Guatemala. p 26.

2.8. El aglomerante cal-puzolana

Las puzolanas tienen la característica de reducir sustancialmente el costo de la edificación. Estos materiales pueden ser mezclados con cal o cemento Portland que pueden reemplazar al cemento, comúnmente utilizado en materiales de construcción tales como concreto, bloques y morteros de mampostería, ladrillos y otras unidades de construcción. La energía requerida para manufacturar un aglomerante cal-puzolana es sustancialmente menor que la del cemento Portland; en algunos casos, la puzolana no requiere preparación. El costo asociado con la producción de aglomerante cal-puzolana es principalmente debido a los combustibles utilizados para producir la cal.

Cuando se emplean grandes volúmenes de adiciones puzolánicas en hormigones de cemento, se corre el riesgo de que se produzca el fenómeno conocido como “auto-neutralización”. Este tiene lugar por un consumo excesivo de la cal producida en la hidratación del cemento. La desaparición de la portlandita crea un desequilibrio entre los restantes productos de reacción, que conlleva a la destrucción parcial de estos, lo que puede conducir a la destrucción de la matriz de hormigón.

En la mayoría de las puzolanas mezcladas con cemento, la reacción puzolánica parece comenzar a partir del séptimo día, cuando ya existen suficientes productos de reacción y la concentración de álcalis es lo suficientemente alta como para destruir los enlaces de las puzolanas, a la vez que la alta concentración de calcio permite que se formen los productos de dicha reacción.

En la mayoría de los casos, y en dependencia de la reactividad de la puzolana, la mayor parte de esta reacción ocurre antes de los 60 días. Muchos autores recomiendan no utilizar más de un 30 por ciento en masa de puzolanas naturales o cenizas agrícolas como adiciones minerales, básicamente porque la resistencia a 28 días puede ser afectada.

Según Dopico¹, ambos efectos pueden ser contrarrestados con la adición de cal mezclada íntimamente con la puzolana. La cal en exceso evita la autoneutralización, incluso para grandes volúmenes de sustitución, y ayuda a una mejor hidratación de las puzolanas presentes en la mezcla; permite, además, incrementar la concentración del ión Ca^{+2} , lo que contribuye a una más rápida formación de los productos de reacción del cemento. La presencia de cal incrementa asimismo la concentración de iones OH^- , responsables de la destrucción de los enlaces de la sílice en la puzolana, lo que en teoría permitiría acelerar el comienzo de la reacción puzolánica, que de esta forma ocurriría simultáneamente con la hidratación del cemento Portland.

La adición de cal a edades tempranas podría tener, además, un efecto físico sobre las propiedades del hormigón. Los pequeños granos de cal, con dimensiones entre 1-30 micrones, podrían rellenar los espacios vacíos entre los granos de cemento, contribuyendo así a mejorar la compacidad de la mezcla.

Referencias en la literatura confirman las ventajas del empleo de cal como adición mineral activa en hormigones. Se reporta la adición de lodos ricos en hidróxido cálcico a mezclas preparadas con grandes volúmenes de puzolanas, en proporción de 0-25 por ciento de la masa de cemento.

¹ Dopico, J. et al. Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario. Revista Ingeniería de Construcción. Volumen 23 (3).

Las mezclas evaluadas exhiben en especial una alta durabilidad ante el ataque de agentes agresivos y la carbonatación, al parecer porque los productos de la reacción puzolánica crean una estructura de poros mucho más densa, que es más impermeable e impide la entrada de agentes agresivos.

La adición de cal, de conjunto con la puzolana, podría entonces permitir correr las fronteras actuales en la sustitución de cemento Portland por adiciones minerales, lo que contribuiría de forma significativa al descenso del consumo de *clinker* de cemento Portland en aplicaciones, a la vez que a mejorar sus propiedades físico-mecánicas y su durabilidad.

2.8.1. Efecto de la sustitución de cemento Portland por el aglomerante cal-puzolana en hormigones

La sustitución de grandes volúmenes de cemento Portland por la mezcla de puzolana y cal, trae consigo una serie de efectos que pueden ser notorios durante la elaboración del hormigón y cuando este ha endurecido. Algunos de los efectos de la incorporación de este aglomerante pueden evaluarse al estudiar la segregación de la mezcla, el llenado de poros, la trabajabilidad, la impermeabilidad y la densidad del hormigón fresco y endurecido.

2.8.1.1. Hormigón en estado fresco

Se produce un aumento del volumen de finos en la mezcla. El efecto inmediato es un incremento del volumen de pasta en el hormigón fresco, y una disminución de la proporción de árido grueso. Los granos gruesos se separan y dejan de estar en contacto, lo que permite aumentar la plasticidad de la mezcla y reducir el peligro de segregación.

2.8.1.2. Hormigón endurecido

Se aumenta la compacidad de la matriz, a partir de que los finos ingresados rellenan discontinuidades existentes entre los granos más finos de la mezcla. Por su alta finura, los granos de cal podrían rellena los espacios vacíos entre los granos de cemento, mientras que los de puzolana molida podrían rellena los vacíos entre la fracción más fina del árido fino. El volumen de productos hidratados aumenta, y la reacción puzolánica comienza antes, al disponer de cal suministrada externamente y una puzolana altamente reactiva. La matriz resultante es más densa, y por ende más resistente e impermeable.

2.8.2. Preparación técnica del aglomerante cal-puzolana

Muchos autores argumentan que la utilización de las puzolanas naturales y cenizas de desechos agrícolas como adición mineral en hormigones implica un aumento de la demanda de agua, debido a la forma irregular de estas partículas y su alta porosidad interna. Según Dopico, se ha podido comprobar que cuando estas partículas se muelen, la estructura interna se destruye, los granos adquieren una forma más regular, y la porosidad interna disminuye.

El mezclado e íntima molienda de la cal y la puzolana debe hacerse hasta que se logre una finura de partículas igual o superior a la del cemento Pórtland ordinario. Dopico ha logrado esta finura en molidas de aproximadamente 1 hora de duración, utilizando un molino de bolas discontinuo. A través de la molienda mejora la distribución granulométrica de la puzolana, al fragmentarse esta en partículas muy finas, lo que compensa el efecto de la forma irregular de sus granos.

2.8.3. Ventajas micro y macroestructurales del aglomerante puzolana-cal

El estudio experimental realizado por Dopico, estableció que el empleo del aglomerante cal-puzolana como adición mineral en el hormigón, brinda las siguientes ventajas:

- Mejora de la compacidad de la mezcla

Los granos más finos del hidróxido de calcio podrían desempeñar el papel de micro-agregados en hormigones, al rellenar espacios vacíos entre los granos de cemento en la dimensión de 0,1-10 micrones. Esta es una alternativa atractiva en comparación con la micro-sílice, material internacionalmente utilizado para este fin. La puzolana finamente molida podría rellenar los espacios vacíos en la dimensión entre 10-100 micrones, que se corresponden con las discontinuidades existentes en la fracción más fina del árido fino, y de esta forma sustituir a los materiales comúnmente usados en estos casos: las cenizas volantes y el fino de arena sílice.

- Aumento de la concentración de los iones Ca^{2+} y OH^- en el agua de poros a edades tempranas

La alta concentración de iones Ca^{2+} favorece la precipitación de productos de la reacción, y minimiza el efecto negativo que podría producir un eventual aumento de la relación agua/ cemento. Por otra parte, la alta concentración de OH^- aumenta la alcalinidad del agua de poros, lo que ayuda a una más rápida disolución de la sílice reactiva en la puzolana.

- Aumento del nivel de hidratación de los productos de reacción

Se favorece una mejor hidratación del cemento Portland, debido a la alta relación agua/ cemento específica que se logra, y al aumento de la concentración de iones Ca^{2+} a edades tempranas. El exceso de cal añadido acelera la reacción puzolánica, y permite una mayor hidratación de las puzolanas presentes en la mezcla. Esto permite trabajar mezclas con mínimas cantidades de cemento Portland sin afectar la durabilidad de la matriz.

- Disminución del peligro de la auto-neutralización

La cal adicionada compensa el déficit de hidróxido de calcio que se produce cuando el gran volumen de puzolanas añadido consume todo el hidróxido de calcio disponible; de esta forma se evita la auto-neutralización.

- La adición de hidróxido de calcio ayuda a mantener el pH alcalino del agua de poros

Esto contribuye a mantener activa la protección química pasiva del acero y permite superar una de las grandes desventajas de los hormigones con altos volúmenes de puzolanas, que generalmente no pueden ser utilizados en hormigón reforzado. Aun cuando la mayor parte de la reacción puzolánica haya concluido, existe siempre una concentración mínima de hidróxido de calcio que asegura mantener un pH superior a 11.

2.8.4. Efectos en la durabilidad del hormigón de cemento Portland sustituido por aglomerante cal-puzolana

Es común la afirmación de que la presencia de cal en la matriz de hormigón es perjudicial en términos de durabilidad. Este criterio tiene su base en una interpretación parcializada de los mecanismos de ataque físico y químico al hormigón. Dopico, demostró experimentalmente que la cal, utilizada en ciertas proporciones y en combinación con otras adiciones minerales, puede ayudar significativamente a mejorar la durabilidad del hormigón.

Siendo este un material poroso, su durabilidad está asociada a la entrada y salida de líquidos desde y hacia la matriz. En climas fríos, el agua retenida en conductos capilares puede expandirse a temperaturas de congelación y destruir la matriz. Ante el ataque de sustancias químicas agresivas, el agua que entra al sistema de poros puede convertirse en el electrolito en el que reaccionan los iones sulfato, cloruro o dióxido de carbono. Por ello, la forma óptima de mejorar la resistencia de un hormigón ante el ataque de agentes externos es aumentar su impermeabilidad, para evitar que se produzca el transporte de líquidos a través del sistema de poros.

2.8.4.1. Riesgo de carbonatación

La presencia de hidróxido de calcio en exceso en la mezcla puede inducir el riesgo de carbonatación, si la matriz no es suficientemente impermeable. Sin embargo, en una matriz de hormigón con un alto porcentaje de finos y una alta densidad, se logra una alta impermeabilidad, que la protege de la carbonatación.

Dopico, ha demostrado anteriormente que en breve espacio de tiempo gran parte del hidróxido de calcio añadido habrá reaccionado con las puzolanas, y quedará sólo un mínimo para mantener el equilibrio entre los productos de reacción. De esta forma, el porcentaje de productos hidratados es superior a cuando se emplean otras adiciones minerales finas, y por ende la estabilidad de los productos de reacción y la impermeabilidad de la matriz son mayores.

2.8.4.2. Ataque ácido

Según Dopico, la presencia de cal en la matriz, por contraproducente que parezca, puede ayudar a mejorar el comportamiento del hormigón ante la eventualidad del lavado del hidróxido de calcio, o del ataque ácido. La justificación está, por un lado, en la mejora de la impermeabilidad producida por el refinamiento de la red capilar que ocurre en estos hormigones a causa de la mayor madurez de la reacción puzolánica, y por otro, la desaparición de gran parte del hidróxido de calcio en la reacción puzolánica, ya que este debe reaccionar con la puzolana.

Dopico considera que una de las principales ventajas que tiene la utilización del aglomerante cal-puzolana como adición mineral en hormigones está en la elevación del pH del agua de poros en la matriz, debido a la presencia de hidróxido de calcio, lo que impide que se destruya la capa de protección pasiva en el acero, algo que pasaría en los hormigones con altos volúmenes de cenizas volantes, donde prácticamente toda la cal producida en la reacción de hidratación del cemento Portland es consumida en la reacción puzolánica.

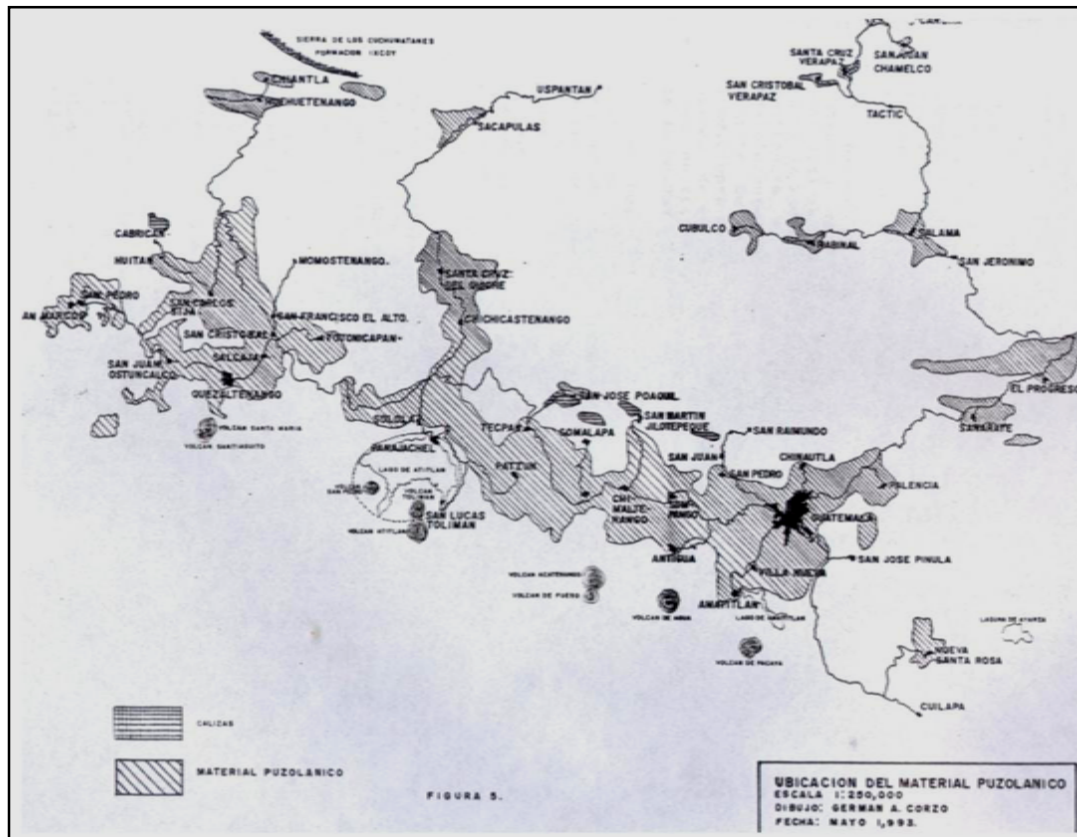
2.8.4.3. Ataque de cloruros y sulfatos

El incremento de la impermeabilidad de la matriz anteriormente explicado, obstaculiza la entrada del ión cloruro en la matriz. Los hormigones en los que se emplea el aglomerante cal-puzolana como adición mineral fina, tienen una resistencia superior al ataque de sulfatos, dada principalmente por el aumento de la impermeabilidad de la matriz ya referido anteriormente. No obstante, en ciertos casos específicos de ataques de sulfatos, y para ciertas puzolanas con altos contenidos de aluminatos, por ejemplo las arcillas, este tema debe ser estudiado con más profundidad.

2.9. Puzolanas naturales en Guatemala

Todos los estudios realizados son presentados de manera sintetizada en la tesis de maestría realizada por Reynolds en 1975 titulada "*Tertiary Volcanic Stratigraphy of North and Central America*". La figura 9 muestra la localización del material volcánico en el cinturón volcánico de Guatemala, como producto de los trabajos antes mencionados. En el Instituto Geográfico Nacional (IGN) se encuentran varios mapas geológicos que son resultados de todos los estudios antes mencionados. En Guatemala, las puzolanas se comenzaron a utilizar como adición activa mezclada con cemento Portland hasta en los 80's. En los años noventas se comenzó a fabricar cementos mezclados con este material con un contenido de puzolana del 15 por ciento, que indican las normas internacionales.

Figura 9. Disposición del material volcánico en Guatemala



Fuente: OCHOA, Luis. Caracterización geológica y física de ocho muestras de puzolanas de origen volcánico de la región de occidente de Guatemala. p 12.

2.10. Técnicas instrumentales

El uso de la instrumentación es una parte de suma importancia del análisis químico que interacciona con todas las áreas de la química y con muchos otros campos de la ciencia pura y aplicada. La instrumentación analítica juega un papel importante en la producción y en la evaluación de nuevos productos; por lo que la selección de las técnicas instrumentales más adecuadas para cada fin cobra cada vez mayor relevancia.

2.10.1. Termogravimetría

La definición de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

Así, bajo la denominación de análisis térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura.

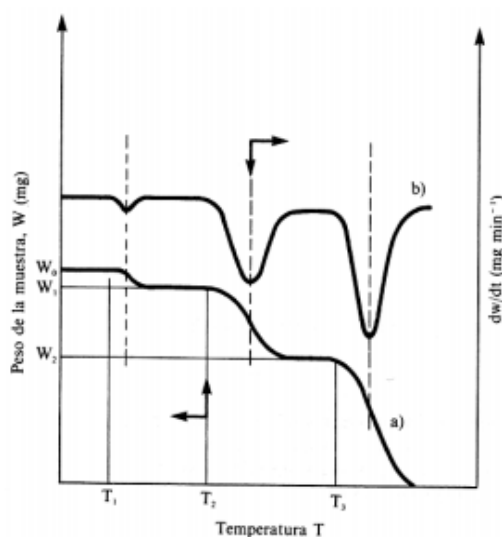
La termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

La masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada se registra o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada normalmente de forma lineal con el tiempo, y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

2.10.2. Termogramas

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma. Además, el registro de la derivada matemática de la pérdida de masa en función de la temperatura se denomina curva derivada del termograma. En la figura 10 se representan estos dos tipos de termograma, el convencional y su derivada.

Figura 10. Termograma y curva derivada



Fuente: SKOOG, Douglas. Principios de análisis instrumental. p 868.

2.10.3. Instrumentación

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

2.10.4. Aplicaciones del TGA a materiales de construcción

El análisis termogravimétrico y su primera derivada, así como el análisis térmico diferencial son dos técnicas muy utilizadas para la identificación de fases minerales o análisis de composición química de materiales como yeso, cal, cemento, entre otros. Además, esta técnica permite la cuantificación de los minerales presentes mediante el cálculo de la pérdida de masa debida a reacciones de descomposición que ocurren en el material, tales como deshidratación, combustión, deshidroxilación, etc.

Una de las mayores desventajas de la termogravimetría, es que es muy común encontrar que diferentes minerales tienen temperaturas de descomposición muy cercanas, por lo que sus picos en los termogramas se traslapan.

La actividad puzolánica de ciertos materiales es medida mediante el consumo de hidróxido de calcio que las puzolanas presentan para formar productos de hidratación similares a los productos de la hidratación de los componentes del cemento.

Cuando una muestra de pasta de cemento Portland hidratado es analizado, los minerales como la tobermorita, etringita y yeso normalmente presentan picos sobrepuestos en los termogramas en el intervalo de 100-180 grados Celsius, porque sus reacciones ocurren prácticamente consecutivamente y la velocidad de calentamiento del TG impide su diferenciación. En este caso, en las curvas de primera derivada DTG, es común encontrar picos sobrepuestos porque la señal del equipo (pérdida de masa) entre dos procesos no retorna a la línea base de la curva, lo que impide la identificación y cuantificación de ambos compuestos.

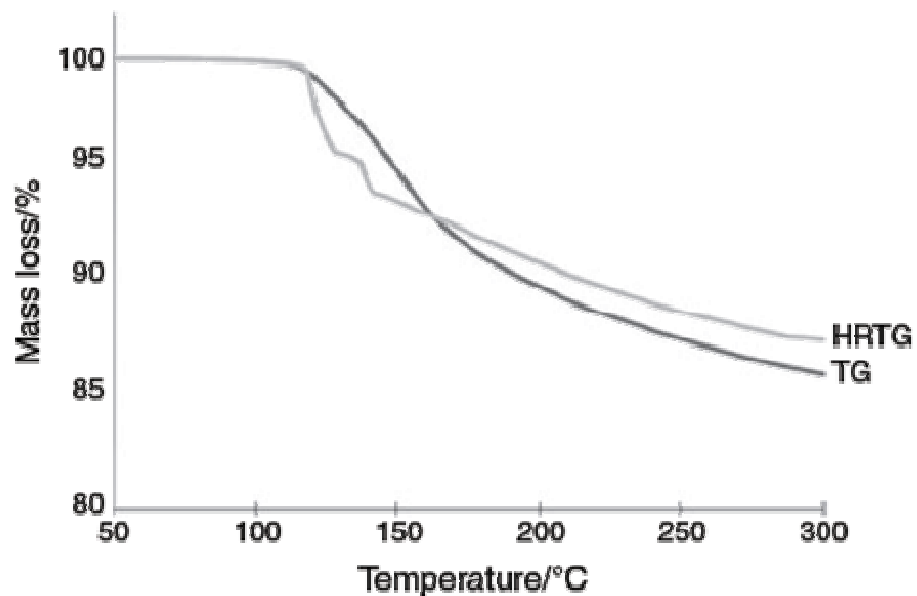
Estos picos sobrepuestos pueden resolverse utilizando la termogravimetría de alta resolución, que está disponible en algunos equipos acoplados a un software para análisis térmico. Este software específico permite que el análisis sea más rápido sin pérdidas en la resolución.

La termogravimetría de alta resolución permite que el análisis TG sea dinámico debido a que la velocidad de calentamiento de la muestra está en función de su pérdida de peso. Lo que significa que se establecen menores o mayores velocidades de calentamiento dependiendo de la velocidad de pérdida de masa de la muestra. Los parámetros que se definen en el software son velocidades máximas y mínimas de calentamiento, máximo y mínimo límite de pérdida de masa, tiempo de análisis, rango de temperatura, factor de aumento o disminución de la velocidad de calentamiento.

Esencialmente el software permite iniciar el análisis con la máxima velocidad de calentamiento y cuando el límite mínimo de pérdida de masa se excede, entonces la velocidad de calentamiento decrece en un factor determinado, ajusta el tiempo y sigue evaluando el proceso de pérdida de masa.

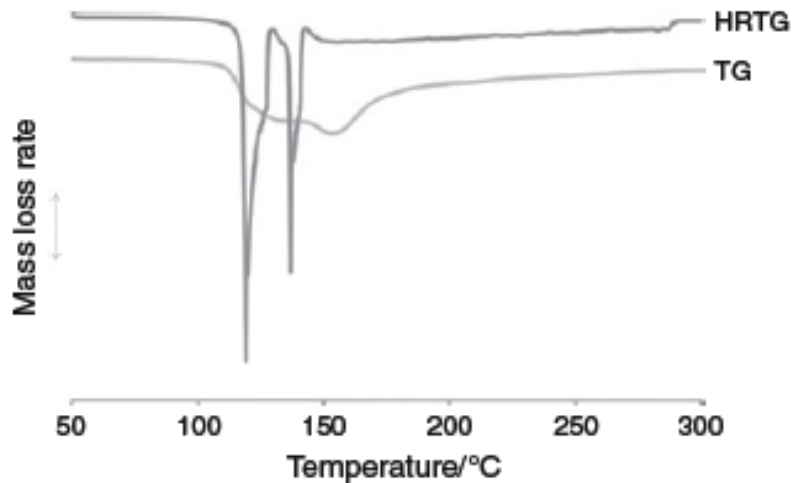
Si la condición persiste, la velocidad de calentamiento vuelve a disminuir en el factor dado, hasta alcanzar la mínima velocidad establecida. El resultado del análisis es un conjunto de segmentos dinámicos de temperatura, entonces, las etapas de la deshidratación se observan en el termograma con mejor resolución y sin traslapes de picos, lo que facilita su evaluación. La figura 11 y 12 muestran la comparación de los resultados de ambas técnicas.

Figura 11. **Termograma convencional y de alta resolución**



Fuente: TOBÓN, Jorge. *Determination of optimum parameters in high resolution thermogravimetric analysis of cementitious materials*. p 3.

Figura 12. Derivadas de termogramas convencional y de alta resolución



Fuente: TOBÓN, Jorge. *Determination of optimum parameters in high resolution thermogravimetric analysis of cementitious materials*. p 3.

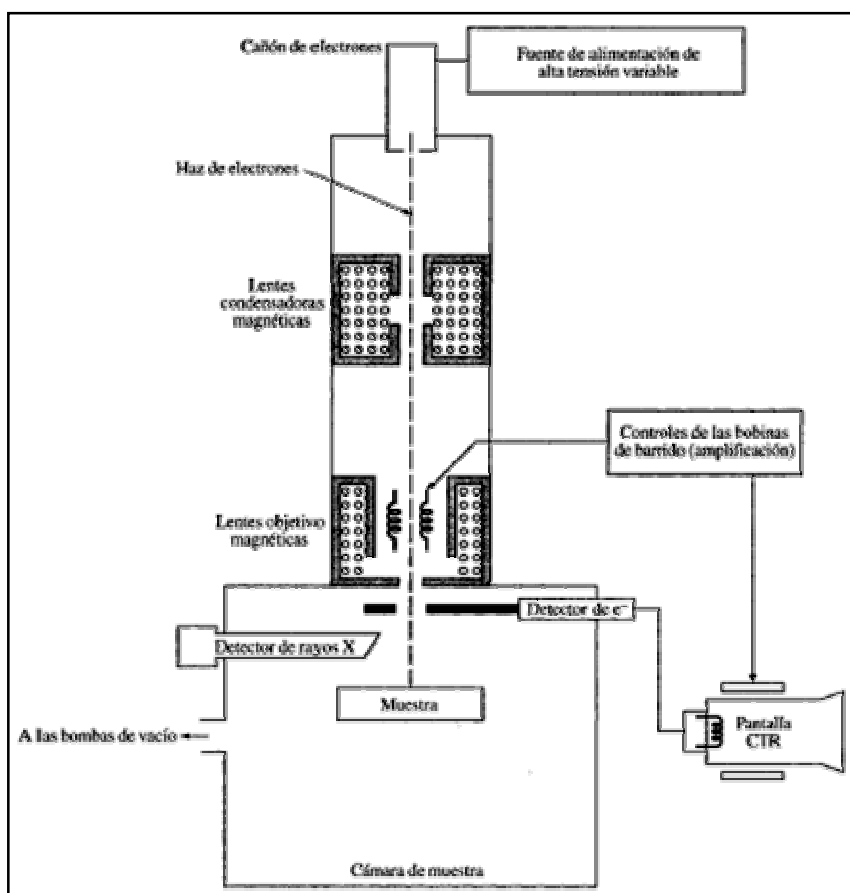
2.11. Microscopía electrónica de barrido

El conocimiento detallado de la naturaleza física y de la naturaleza química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica se obtiene básicamente con dos técnicas, la microscopia de barrido de electrones (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EMPA). Los microscopios electrónicos comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones.

Para obtener una imagen por microscopia electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino.

Un raster es un modelo de barrido en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida. La figura 13 muestra una disposición típica de estos componentes.

Figura 13. **Esquema de un microscopio electrónico de barrido**



Fuente: SKOOG, Douglas. Principios de análisis instrumental. p. 594.

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopia de barrido de electrones y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

Las muestras deben ser metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realiza con oro, porque se obtienen imágenes más nítidas que con carbono.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

Las variables involucradas en esta investigación se clasifican como variables de control, variables dependientes e independientes, y variables de respuesta, según su intervención en el diseño metodológico.

3.1.1. Variables de control

Las variables de control son aquellas que no fueron manipuladas en la experimentación, pero que se mantuvieron constantes en lo posible, para minimizar sus efectos sobre las variables dependientes. La tabla V muestra las variables de control de esta investigación.

Tabla V. **Análisis de las variables de control**

No.	Variable	Dimensional	Factor Potencial de diseño	
			Constantes	Variables
Preparación de pastas				
1	Pureza de cal hidratada	%	X	
2	Relación Puzolana/Cal	%	X	
3	Proporción de aglomerantes	%	X	
4	Temperatura de curado	°C	X	
5	Humedad de curado	%	X	
Análisis Termogravimétrico				
6	Masa inicial de muestra	mg	X	
7	Tiempo de secado	h	X	
8	Temperatura de secado	°C	X	
9	Granulometría de la muestra	µm	X	
10	Sustituyente	NA		X

Fuente: elaboración propia.

3.1.2. Variables independientes

Las variables independientes son aquellas que se manipularon con el fin de evidenciar los efectos sobre las variables dependientes. La tabla VI muestra un resumen de las variables independientes utilizadas en esta investigación.

3.1.2.1. Composición

Esta variable se manipuló con el fin de evaluar los efectos que cada componente de la pasta matriz ocasionó en las variables dependientes, parámetros de comportamiento de las reacciones de hidratación y puzolánica.

Para ello, se elaboraron tres pastas de monitoreo en las que se sustituyó cada componente por filler calizo, un material inerte, en las mismas proporciones másicas que su contenido en la pasta matriz. Además se elaboró una pasta control, constituida de cemento Portland.

3.1.2.2. Tiempo

Edad de curado a la cual las pastas se sometieron al análisis termogravimétrico y a observaciones microscópicas.

Tabla VI. **Resumen de las variables independientes**

Variable	Dimensional	Valores evaluados		
		Pasta	Efecto en las reacciones	Composición
Composición	NA	Matriz	Efecto global integrado	Cemento-puzolana-cal
		Monitoreo A	Efecto de la cal en el cemento	Cemento- cal-filler calizo
		Monitoreo B	Efecto de la puzolana en el cemento	Cemento-puzolana-filler calizo
		Monitoreo C	Efecto de la cal en la puzolana	Puzolana-cal-filler calizo
		Control	Línea base	Cemento
Tiempo	día	3, 7, 14, 28		

Fuente: elaboración propia.

3.1.3. Variables dependientes

Son los parámetros que indican el comportamiento de las reacciones de hidratación y puzolánica en función de las variables independientes. Las variables dependientes se obtuvieron a través de la manipulación matemática de las variables de respuesta obtenidas, a su vez, de los equipos utilizados. Las variables dependientes de esta investigación se describen brevemente en la tabla VII.

Tabla VII. Descripción de las variables dependientes

Variable y dimensional		Descripción
Hidróxido cálcico libre	% (mg/mg)	Hidróxido cálcico remanente como portlandita o como cal hidratada (incorporada) en las pastas. Se cuantifica como la variación de masa a la temperatura de deshidroxilación del hidróxido cálcico en el análisis termogravimétrico y se reporta como un porcentaje absoluto que indica la masa de hidróxido cálcico por unidad de masa de muestra analizada.
Hidróxido cálcico fijado	% (mg/mg)	Cantidad de hidróxido cálcico que reaccionó con la puzolana durante la reacción puzolánica. Se obtiene de la diferencia entre la cantidad de hidróxido cálcico disponible y el libre en el tiempo determinado de evaluación. Se reporta como un porcentaje absoluto que indica la masa de hidróxido cálcico por unidad de masa de muestra analizada.
Porcentaje de fijación	%	Relación porcentual entre la cantidad de hidróxido cálcico fijado y la cantidad disponible para la reacción.
Agua combinada a los productos de hidratación	% (mg/mg)	Agua de hidratación combinada a los productos de las reacciones de hidratación y puzolánica. Se cuantifica a partir de la variación másica de la muestra a la temperatura de deshidratación en el análisis termogravimétrico y se reporta como un porcentaje absoluto que indica la masa de agua combinada por unidad de masa de muestra analizada.

Continuación de la tabla VII.

Variación del coeficiente promedio de reacción	mg / día:mg	Relación entre la variación del hidróxido cálcico libre o fijado (según sea el caso) en un intervalo de tiempo determinado. Se reportan como masa de hidróxido cálcico por día por unidad de masa de muestra analizada, y simplificadas como día⁻¹. Las variaciones del coeficiente promedio de reacción evaluadas en esta investigación son: Variación del coeficiente de hidratación: se denomina también variación del coeficiente de formación de portlandita. Se refiere a la variación de la cantidad de hidróxido cálcico libre en un intervalo de tiempo. Variación del coeficiente de fijación: variación de la cantidad de hidróxido cálcico fijado en un intervalo de tiempo. Se refiere al seguimiento de la reacción puzolánica. Variación del coeficiente global: variación de la cantidad de hidróxido cálcico libre en un intervalo de tiempo, toma en cuenta los efectos de la reacción de hidratación y de la reacción puzolánica.
Esfuerzo mecánico a compresión	MPa	Esfuerzo al que está sometido un cuerpo por la aplicación de dos fuerzas en sentido opuesto que tienden a disminuir su longitud y a aumentar su sección. Esta variable fue evaluada previamente en el marco del proyecto Fodecyt 23-2010 mediante la elaboración y ensayo de morteros con la misma composición que la pasta matriz, por lo cual en esta investigación no se presenta como parte de la recolección experimental de información.
Morfología de de productos de hidratación	NA	Referida a la forma cristalina o amorfa de los productos de hidratación observados mediante microscopía electrónica de barrido.

Fuente: elaboración propia.

3.1.4. Variables de respuesta

Las variables respuesta son aquellos valores obtenidos directamente de mediciones realizadas en un equipo o bien del software controlador de datos. Estas variables fueron manipuladas a través de ecuaciones matemáticas para obtener los resultados reportados en las variables dependientes. La tabla VIII muestra una breve descripción de dichas variables.

Tabla VIII. Descripción de las variables de respuesta

Variable y dimensional		Descripción
Agua combinada total	% (mg/mg)	Obtenida en el analizador termogravimétrico. Se refiere a la cantidad total de agua combinada a los hidratos y al hidróxido cálcico en la muestra. La respuesta del equipo es obtenida como una cantidad normalizada: porcentaje que representa los miligramos de agua combinada por miligramo de muestra analizada. La normalización del resultado reportado por el software permite la utilización directa de esta variable sin importar la masa de muestra analizada.
Agua combinada al hidróxido cálcico	% (mg/mg)	Obtenida en el analizador termogravimétrico. Cantidad de agua combinada al hidróxido cálcico. La respuesta del software representa los miligramos de agua por miligramo de muestra analizada como un porcentaje que normaliza la información.
Micrografías	NA	Obtenida en el microscopio electrónico de barrido. Imágenes microscópicas con aumentos entre 2 000 y 12 000 obtenidas de las pastas a 28 días de hidratación.

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

El campo de estudio de esta investigación corresponde al área de ciencia de materiales de construcción de la industria cementera. La puzolana natural procede de El Rancho, Guatemala. La elaboración de las pastas, el análisis termogravimétrico y la observación con microscopía se ejecutó en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la Universidad Politécnica de Valencia, España.

3.3. Recurso humano

Profesores e investigadores del Centro de Investigaciones de Ingeniería, así como de la Escuela de Ingeniería Química y del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, participaron activamente en la ejecución de esta investigación. Se listan a continuación.

- Investigadora: Claudia Carolina Corzo Dardón
- Asesor: Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
- Co-asesor: Ing. Francisco Javier Quiñónez De La Cruz
- Investigadores del Grupo de Química de Materiales del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universidad Politécnica de Valencia
 - o Ph.D. Jorge Juan Payá Bernabeu
 - o Ph.D. José María Monzó Balbuena
 - o Ph.D. Lourdes Soriano Martínez
 - o Ph.D. María Victoria Borrachero Rosado
 - o M.Sc. Inga. Noelia Bouzón Orgeira
 - o M.Sc. Ing. Pablo Lorca Aranda
 - o M.Sc. Inga. Yasna Segura

3.4. Recursos materiales

Los suministros con los que se contó para la ejecución de esta investigación se clasifican en equipo, reactivos y materiales, materia prima, cristalería e instrumentación y se describen brevemente a continuación.

3.4.1. Equipo

El equipo utilizado en la investigación fue empleado para la medición directa e indirecta de variables, así como para el control de las condiciones experimentales. En la tabla IX se describe brevemente el equipo y las figuras 14 y 15 muestran fotografías de los principales equipos de medición.

Tabla IX. Descripción del equipo utilizado

Equipo	Uso en la investigación
Balanza analítica	Medición de masa de cemento, puzolana, cal, filler calizo y agua según diseño de la pasta.
Bomba de vacío	Filtrado de las pastas previo al análisis termogravimétrico.
Horno	Secado de las muestras molidas .
Micro balanza analítica	Medición de masa para análisis termogravimétrico.
Sellador de crisoles	Sellado de los crisoles de aluminio contenedores de la muestra para el análisis termogravimétrico.
Analizador termogravimétrico (Modulo TGA 850 Mettler- Toledo)	El equipo consta de una electrobalanza, un horno y sensores de temperatura en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos.
Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM6300)	Observación de muestras a 28 días de hidratación, con amplificación desde 2 000 hasta 12 000.
Recubridor de muestras con oro (BALTEC SCD 005)	Preparación de muestras para microscopía.

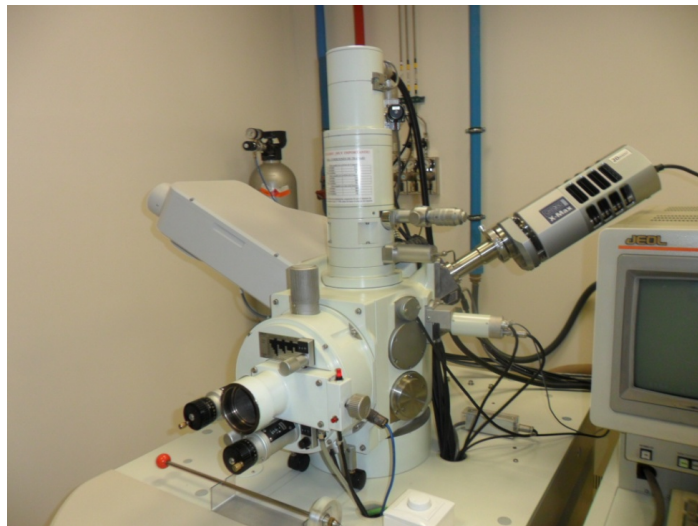
Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Fotografía del analizador termogravimétrico utilizado**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 15. **Fotografía del microscopio electrónico de barrido utilizado**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.4.2. Reactivos y materiales

Los materiales y reactivos utilizados en la investigación fueron empleados durante la etapa de elaboración de pastas y preparación de muestras para el análisis. La tabla X presenta una breve descripción del cemento Portland, la cal hidratada, el filler calizo, la andalucita y la acetona.

Tabla X. **Materiales y reactivos utilizados en la investigación**

Reactivo/material	Uso en la investigación
Acetona	Se aplicó a las muestras durante la molienda previa al análisis termogravimétrico para detener las reacciones de hidratación y puzolánica.
Cemento Portland	Cemento gris libre de puzolanas y otras adiciones minerales. Procedente de Valencia, España. Se utilizó como aglomerante en pastas.
Cal hidratada	Grado reactivo, marca Panreac, con pureza del 93%. Se utilizó como aglomerante en pastas.
Filler calizo	Material inerte utilizado en la investigación como sustituyente de los componentes de las pastas de monitoreo. Su composición es principalmente de carbonato cálcico.
Andalucita	Material inerte utilizado en la investigación para verificar que el filler calizo no incida significativamente en los resultados termogravimétricos de las pastas con sustitución. Su composición es principalmente aluminosilicosa.

Fuente: elaboración propia

3.4.3. Materia prima: puzolana natural

Banco de tobas volcánicas de El Rancho, Guatemala. Extraída por el personal de la Sección de Ecomateriales del Centro de Investigaciones de Ingeniería (CII) de la Universidad de San Carlos de Guatemala. En la tabla XI se muestran los datos recabados en la extracción y las figuras 16 y 17 muestran fotografías del área de excavación.

Tabla XI. Información de los bancos de El Rancho

Área Total	798,3 km ²
Estrato Aproximado	0,05 km
Volumen Aproximado	39,92 km ³
Coordenadas	Longitud: W90° 01' 12.6" Latitud: N14° 54' 46.4"
Altitud	350 msnm
Referencia	Km. 84 Carretera CA-9
Tipo de Material	Pómez lapilli desde cenizas hasta bombas.
Observaciones	Se encontró una capa de color rosado, expuesta en una altura aproximadamente de 4 m sobre la superficie fácilmente extraíble. Este material parece ser lapilli correspondiente a un depósito de pómez. En la parte superior sedimentos en capas que oscilan entre 50 cm y 2 m de espesor.
Nomenclatura	1R

Fuente: ROSALES, Víctor. Geología y caracterización física de puzolanas de la zona oriental de Guatemala. p 86.

Figura 16. **Fotografía de la ubicación del banco de material 1R**



Fuente: kilómetro 84. Carretera CA-9.

Figura 17. **Fotografía del banco de material 1R**



Fuente: kilómetro 84. Carretera CA-9.

La puzolana fue molida en la Sección de Ecomateriales hasta un diámetro promedio de 100 micrones determinado por granulometría con rayos láser en ICITECH. Fue caracterizada fisicoquímicamente en la Sección de Química Industrial del CII y en el Centro Tecnológico de Cementos Progreso, por espectrofotometría visible y fluorescencia de rayos X, respectivamente.

Fue caracterizada mineralógicamente con microscopía óptica en el Centro de Estudios de Energía y Minas (CESEM) y cristalográficamente por difracción de rayos X en ICITECH. Su reactividad puzolánica ha sido evaluada mecánicamente y químicamente mediante volumetría, conductividad eléctrica y termogravimetría de pastas. Los resultados de caracterización fisicoquímica se recopilan en la tabla XII.

Tabla XII. **Caracterización fisicoquímica de la puzolana natural**

Parámetro	Resultado
Pérdida por Ignición	3,49%
Densidad	2,38 g/ml
Superficie Específica	3 619 cm ² /g
Sílice (SiO ₂)	74,58%
Alúmina (Al ₂ O ₃)	13,27%
Óxido Férrico (Fe ₂ O ₃)	1,30%
Óxido de Calcio (CaO)	0,82%
Óxido de Magnesio (MgO)	0,00%
Óxido de Potasio (K ₂ O)	3,54%
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	3,00%
Trióxido de Azufre (SO ₃)	0,00%

Fuente: BENÍTEZ, Ingrid. Informe preliminar de la caracterización fisicoquímica. Determinación y evaluación experimental del índice de reactividad puzolánica de diez bancos de materiales de la franja volcánica de Guatemala para la industria del cemento. p 5.

3.4.4. Cristalería e instrumentación

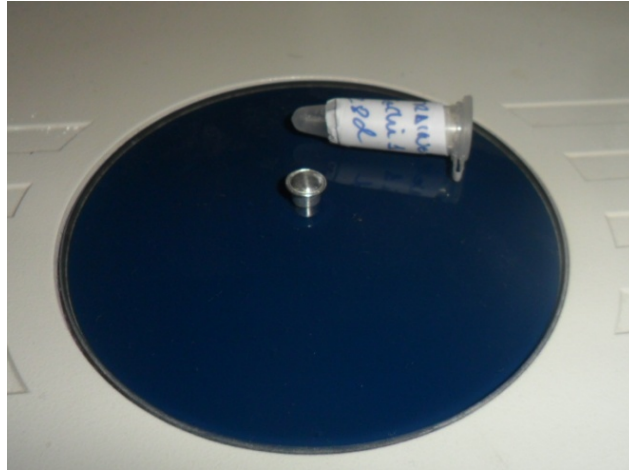
La tabla XIII describe la cristalería e instrumentación auxiliar que fue utilizada en la investigación. Las figuras 18, 19 y 20 muestran fotografías de la instrumentación referida.

Tabla XIII. Descripción de instrumentación utilizada en la investigación

Cristalería/Instrumentación	Uso en la Investigación
Recipiente cilíndrico de plástico con cierre hermético	Preparación de las pastas en medio acuoso para su curado hasta la edad de ensayo.
Mortero de ágata con pistilo	Molienda de las muestras con acetona, previo al análisis termogravimétrico.
Microtamiz de 125µm	Tamizado de muestras previas al análisis termogravimétrico.
Eppendorf	Contenedores plásticos herméticos para la muestra preparada, seca y tamizada para el análisis termogravimétrico.
Crisoles de aluminio con tapa sellable	Contenedores de 100µL para las muestras durante el análisis termogravimétrico. La tapa cuenta con un orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada.

Fuente: elaboración propia.

Figura 18. **Fotografía de crisol de aluminio y ependorf**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 19. **Fotografía de tamiz de 125 μ m**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 20. **Fotografía de mortero y pistilo de ágata**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.4.5. Software

Durante las etapas de obtención de las variables respuesta y procesamiento de información se utilizó software adecuado a cada fin. La tabla XIV describe brevemente los programas utilizados en esta investigación.

Tabla XIV. **Descripción del software utilizado en la investigación**

Software	Descripción
Star e 10.00	Acoplado al equipo de análisis termogravimétrico. Del software se recopiló la siguiente información: • Curvas termogravimétricas de masa residual en función de la temperatura. • Representación gráfica de la derivada de las curvas termogravimétricas. • Integración de los picos detectados de deshidratación y deshidroxilación. • Cantidad de agua combinada total en forma normalizada (porcentaje) y en unidades másicas. • Cantidad normalizada y másica de agua combinada al hidróxido cálcico.
Autobeam	Acoplado al equipo de microscopía electrónica de barrido. Del software se recopilaron las micrografías a 28 días de las pastas evaluadas.
Microsoft Office Excel	Este software se utilizó para procesar las variables respuesta con relaciones matemáticas y obtener valores para las variables dependientes. Con ello, se obtuvieron las relaciones gráficas entre variables dependientes e independientes.

Fuente: elaboración propia.

3.5. Técnica cuantitativa y cualitativa

Las técnicas instrumentales utilizadas en esta investigación se clasifican en cuantitativas y cualitativas. Para la cuantificación de las variables respuesta, se utilizó el análisis termogravimétrico. Asimismo, la técnica cualitativa que permitió la caracterización visual de las muestras de esta investigación es la microscopía electrónica de barrido.

3.5.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete calentamiento en una atmósfera controlada. En un TGA se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal. Una gráfica de la masa residual en función de la temperatura es llamada termograma y brinda información tanto cualitativa como cuantitativa de la composición mineral de la muestra.

3.5.1.1. Procesos térmicos de descomposición

En esta investigación la utilización de esta técnica es muy útil, porque permite observar la disminución de masa debida a reacciones de deshidratación y deshidroxilación. Los procesos térmicos que se observan en el análisis de la muestra implican la pérdida de n moléculas de agua de los productos de hidratación: etringita, tobermorita (silicatos cálcicos hidratados), aluminatos cálcicos hidratados, ghelenita (aluminosilicatos cálcicos hidratados) e hidróxido cálcico. Dichos procesos térmicos suceden en diferentes rangos de temperatura, por lo que los compuestos hidratados pueden identificarse en el termograma resultante.

La tabla XV muestra los procesos térmicos de deshidratación y deshidroxilación que fundamentan la técnica utilizada, así como los respectivos rangos de temperatura en que suceden.

Tabla XV. **Procesos térmicos del análisis termogravimétrico**

Rango de temperatura	Proceso térmico e identificación en termogramas	
100-180°C	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 + 32\text{H}_2\text{O}$	1
	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	2
180-240°C	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	3
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	
520-600°C	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	4

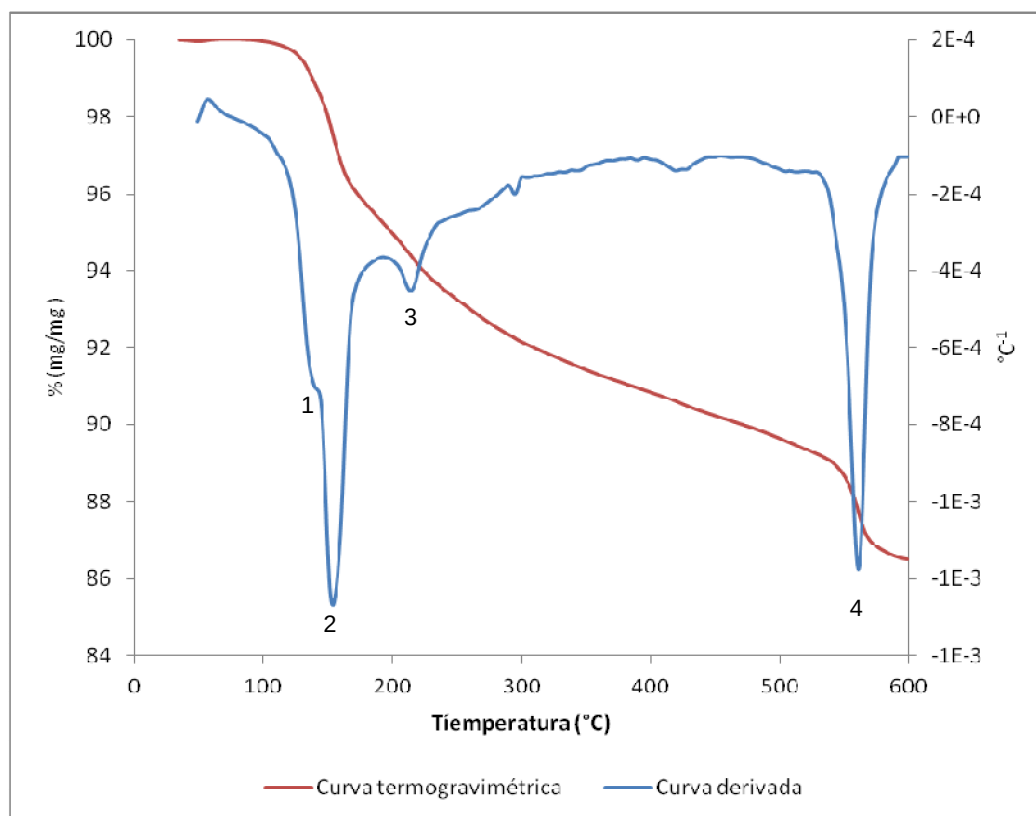
Fuente: SORIANO, Lourdes. Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado. p 80.

3.5.1.2. Respuesta del análisis termogravimétrico

Además de la curva termogravimétrica, el software despliega simultáneamente la curva DTG, la cual es la representación gráfica de la derivada de la curva. Ésta proporciona información sobre la velocidad de variación de masa con la temperatura y permite identificar las alteraciones de masa, especialmente cuando las pérdidas son muy pequeñas o bien cuando existen varios procesos con temperaturas de activación muy cercanas.

La medida de los saltos observados en el termograma, o bien de los picos de la curva DTG permite determinar las variaciones en la masa de la muestra, características de las reacciones químicas referidas que se producen en la experiencia. A modo de ejemplo, la figura 21 muestra un termograma obtenido de la pasta control y su curva derivada, así como la identificación de los procesos de descomposición térmica correspondientes a la tabla XV.

Figura 21. **Termograma y curva derivada de la pasta control**

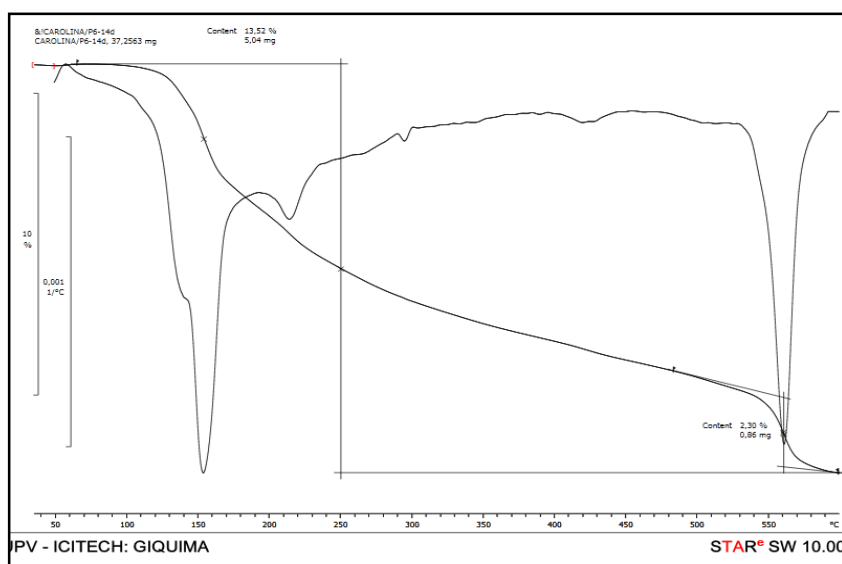


Fuente: elaboración propia.

La cuantificación de los parámetros requeridos en esta investigación, se realizó mediante la integración matemática de la curva DTG. El software despliega también los resultados de la integración en el rango de temperatura evaluado, por lo que finalmente se obtiene la cantidad másica de agua combinada a los hidratos y al hidróxido cálcico.

Cabe mencionar, que para facilitar los cálculos posteriores de las variables dependientes, el software permite la normalización de resultados. Esto significa que las variaciones másicas detectadas son reportadas como un porcentaje absoluto: masa de agua por unidad de masa de muestra. La normalización de los resultados evita el requerimiento de cálculos para cada masa inicial de muestra ya que permite utilizar una cantidad variable en cada ensayo. A modo de ejemplo, la figura 22 muestra el reporte desplegado por el software al finalizar el análisis de la pasta control.

Figura 22. **Reporte de análisis termogravimétrico de la pasta control**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.5.2. Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica se utilizó con fines cualitativos y comparativos. Con los resultados obtenidos del microscopio electrónico de barrido se observó la morfología de los productos de hidratación de la pasta matriz y la pasta control a 28 días.

El equipo de microscopia utilizado es un JEOL JSM6300 de la Unidad de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia, España. Según la metodología utilizada convencionalmente en investigaciones del Grupo de Química de Materiales de ICITECH, las muestras se metalizaron con oro para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas y se aplicó un voltaje de 20 kilovoltios para la obtención de imágenes.

3.6. Recolección de la información

Las variables de respuesta fueron obtenidas en las tres etapas experimentales mostradas en la figura 23. Cabe resaltar, que en la etapa 2 se obtuvieron los datos de mayor importancia en esta investigación.

Figura 23. **Etapas experimentales para recolección de información**

Etapa 1	•Elaboración y curado de pastas
Etapa 2	•Análisis termogravimétrico
Etapa 3	•Análisis microscópico

Fuente: elaboración propia.

3.6.1. Etapa 1: elaboración y curado de pastas

El cumplimiento del objetivo general de esta investigación implica la evaluación del sistema reactivo cemento-puzolana-cal, en el cual transcurren varias reacciones químicas simultáneamente. La evaluación individual de las interacciones químicas entre los componentes del sistema, llevó al planteamiento de la elaboración de tres pastas de monitoreo, en las cuales se determinó el efecto de cada componente en los parámetros que caracterizan las reacciones de hidratación y puzolánica, las variables dependientes de la investigación.

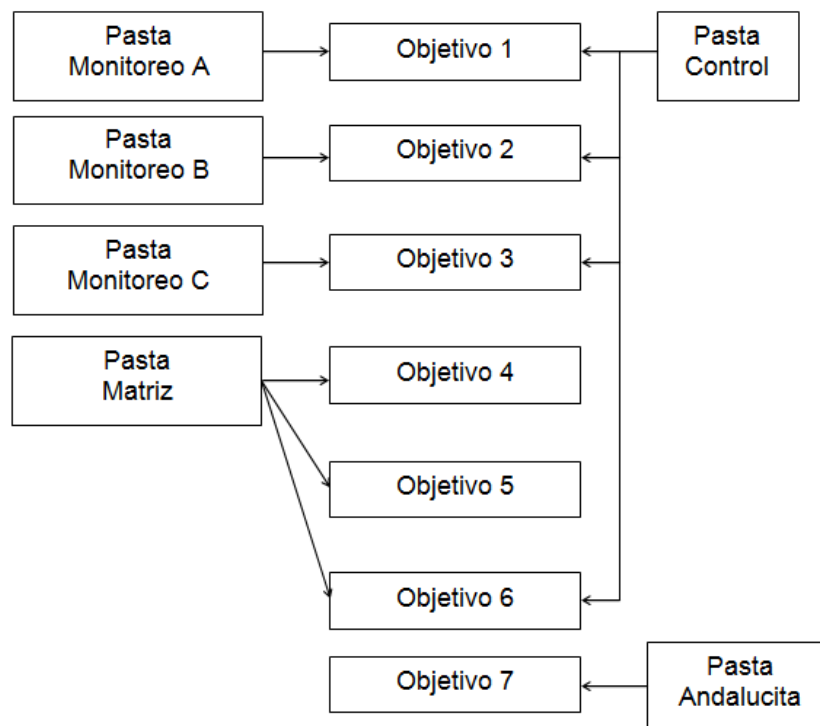
Además, se elaboró una pasta control, compuesta de cemento Portland, utilizada como referencia a los cambios mostrados en las pastas de monitoreo; y una pasta duplicado, en la que se evaluó la variabilidad de los resultados termogravimétricos. Finalmente, la pasta matriz fue elaborada y evaluada como un conjunto de efectos reactivos. La tabla XVI muestra una breve descripción de las pastas elaboradas y su uso en la investigación. La figura 24 representa un esquema de la relación entre la elaboración de las pastas y los objetivos específicos planteados para la investigación.

Tabla XVI. **Descripción de pastas elaboradas**

Pasta	Descripción	
Matriz	Sistema matriz estudiado primordialmente en esta investigación. Está compuesta de 60% de cemento Portland y 40% del aglomerante a base de una mezcla de puzolana natural y cal en proporción 4:1.	
Monitoreo	Las pastas de monitoreo se elaboraron con el fin de evaluar interacciones individuales entre los componentes de la pasta matriz. Fueron elaboradas con las mismas proporciones de los componentes de la matriz, pero sustituyendo uno de ellos por filler calizo, un material inerte. Según el componente sustituido (cemento, cal o puzolana) se denominan Monitoreo A, Monitoreo B y Monitoreo C.	
	A	Evaluación del efecto de la cal en el cemento. Componente sustituido por filler calizo: puzolana
	B	Evaluación del efecto de la puzolana en el cemento. Componente sustituido por filler calizo: cal
	C	Evaluación del efecto de la cal en la puzolana Componente sustituido por filler calizo: cemento
Control	Pasta compuesta de cemento Portland. Se elaboró con el fin de funcionar como línea base a los efectos estudiados.	
Duplicado de Andalucita	La variabilidad de los resultados termogravimétricos adjudicada al filler calizo se evaluó mediante la elaboración de una pasta duplicado de una de las pastas de monitoreo, en la que el filler calizo fue sustituido por Andalucita, también un material inerte pero de composición ácida. Esta pasta se elaboró para la evaluación de la hipótesis estadística de esta investigación.	

Fuente: elaboración propia.

Figura 24. **Relación de objetivos con elaboración de pastas**



Fuente: elaboración propia.

3.6.1.1. Procedimiento de elaboración de pastas

La elaboración de todas las pastas responde al mismo procedimiento generalizado. Se elaboraron con una relación agua/aglomerantes de 0,5. La pasta matriz se compone de 60 por ciento cemento Portland y 40 por ciento de la mezcla 4:1 de puzolana y cal. Las pastas de monitoreo se elaboraron utilizando las mismas proporciones másicas que la pasta matriz, pero con el sustituyente inerte. La tabla XVII muestra las proporciones de materiales usados para la elaboración de las pastas.

Tabla XVII. **Proporciones de componentes de las pastas elaboradas**

ID	Cemento Portland	Cal hidratada	Puzolana	Filler calizo	Andalucita	agua/aglomerantes
Pasta matriz	60%	8%	32%	0%	0%	0,5
Pasta A	60%	8%	0%	32%	0%	0,5
Pasta B	60%	0%	32%	8%	0%	0,5
Pasta C	0%	8%	32%	60%	0%	0,5
Pasta control	60%	0%	0%	40%	0%	0,5
Pasta andalucita	60%	8%	0%	0%	32%	0,5

Fuente: elaboración propia.

Los pasos para la elaboración de las pastas fueron los siguientes.

- En un recipiente plástico con tapa hermética, se pesaron los componentes correspondientes a cada pasta para un total de 30,00 gramos en base húmeda, según tabla XVIII.

Tabla XVIII. **Gramos de componentes para cada pasta**

Identificación del recipiente	Pasta	Cemento Portland	Cal hidratada	Puzolana	Filler calizo	Andalucita	Agua
1	Matriz	12,0	1,6	6,4	0,0	0,0	10,0
2	Pasta A	12,0	1,6	0,0	0,0	0,0	10,0
3	Pasta B	12,0	0,0	6,4	1,6	0,0	10,0
4	Pasta C	0,0	1,6	6,4	12,0	0,0	10,0
5	Control	12,0	0,0	0,0	8,0	0,0	10,0
6	Andalucita	12,0	1,6	0,0	0,0	6,4	10,0

Fuente: elaboración propia.

- Se mezclaron completamente los materiales en el recipiente plástico utilizando una varilla de vidrio. Es importante observar la mayor homogeneidad de la mezcla, evitando que la cal permanezca aglutinada en la pasta húmeda, tal como lo muestra la figura 25.

Figura 25. **Homogenización de la pasta en húmedo**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- Los recipientes plásticos se cerraron herméticamente y se colocaron en el área asignada para la etapa de curado.

3.6.1.2. Curado de las pastas

Todas las pastas se curaron bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura ambiente. La figura 26 muestra una fotografía de los recipientes contenedores de las pastas y el área asignada para el curado de las mismas.

Figura 26. **Curado de las pastas en recipientes plásticos herméticos**



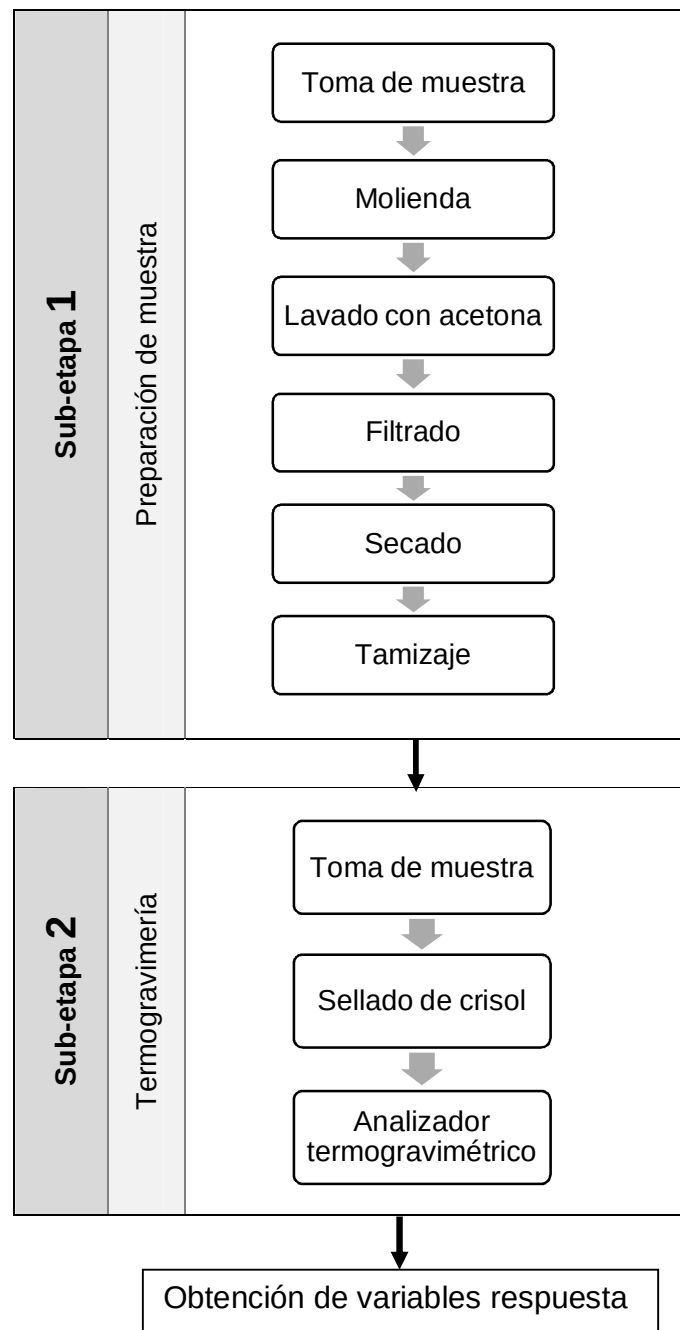
Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.6.2. Etapa 2: análisis termogravimétrico

En esta etapa se recopiló la información cuantitativa de esta investigación, a través de la toma de datos de las variables respuesta del equipo de análisis termogravimétrico. Esta etapa se divide, a su vez, en dos sub etapas, la primera conlleva la preparación de la muestra para el análisis y la segunda corresponde a la termogravimetría de las muestras preparadas. Finalizadas ambas, se obtienen las variables respuesta del software acoplado al equipo.

El esquema de las sub etapas referidas y los procedimientos que estas conllevan se muestran en la figura 27, seguida del detalle de las mismas.

Figura 27. Esquema de la etapa de análisis termogravimétrico



Fuente: elaboración propia.

3.6.2.1. Preparación de la muestra

Antes de llevar a cabo el análisis termogravimétrico es necesario preparar una muestra que cumpla con los requisitos del equipo. El procedimiento utilizado para ello se detalla a continuación.

- Toma de muestra

Al alcanzar cada una de las edades de ensayo (3, 7, 14 y 28 días) se tomó una muestra representativa de las pastas endurecidas, aproximadamente de 1/5 de su tamaño. Luego de tomada la muestra, el resto de la pasta se colocó nuevamente en el recipiente hermético, se volvió a cerrar y a colocar en el área de curado hasta que se alcance la próxima edad de ensayo.

- Molienda

La muestra se molió utilizando un mortero de cerámica con pistilo, hasta obtener la apariencia de un polvo, tal como lo muestra la figura 28.

Figura 28. **Molienda de la muestra**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- **Lavado con acetona**

Para detener las reacciones de hidratación y puzolánica, las muestras molidas se sumergieron y lavaron con abundante acetona, con el fin de evitar la disponibilidad de agua, imprescindible para las reacciones. El lavado se realizó en un mortero de ágata y se molió finamente con el pistilo, tal como lo muestra la figura 29.

Figura 29. **Lavado con acetona de la muestra molida**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- **Filtrado**

La muestra se filtró al vacío para separar el exceso de acetona. Se obtuvo una torta húmeda con acetona, tal como lo muestra la figura 30.

Figura 30. **Filtrado de la muestra**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- **Secado**
La torta de filtrado obtenida se extendió sobre una caja petri o un vidrio de reloj y se colocó en un horno a 60 grados Celsius durante 1 hora. La muestra seca obtenida se muestra en la figura 31.

Figura 31. **Muestra seca**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- Tamizaje

Por último, la muestra seca se tamizó en un tamiz de laboratorio de 125 micrones. La fracción del fondo se almacenó en un ependorf para el análisis termogravimétrico. Los ependorf deben estar herméticamente cerrados para evitar que la muestra se humedezca y las reacciones de hidratación y puzolánica se activen nuevamente, y también para evitar la carbonatación del hidróxido cálcico. En la figura 32, se muestran los ependorf con las muestras preparadas para la termogravimetría.

Figura 32. **Ependorf de las muestras para el análisis termogravimétrico**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.6.2.2. Termogravimetría

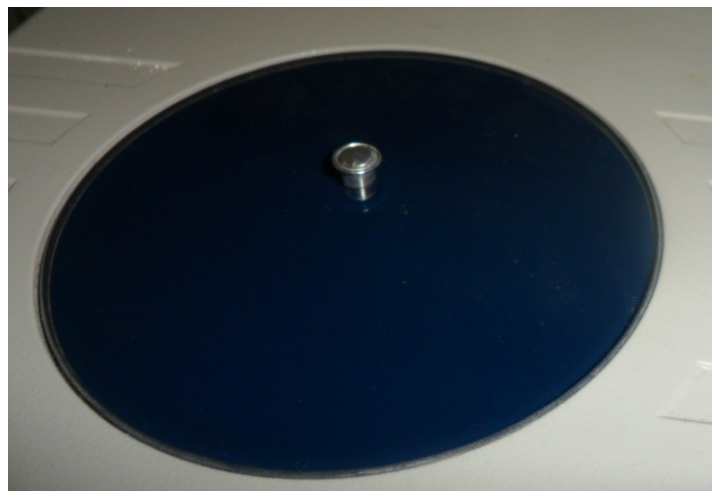
En esta sub etapa, la muestra preparada se sometió a un programa de calentamiento a velocidad constante y se observó la variación de masa en función de la temperatura. El procedimiento de ensayo fue el siguiente.

- Toma de muestra preparada

Se tomaron entre 30 y 35 miligramos de la muestra contenida en el ependorf. Esta masa puede variar en este intervalo ya que el software del equipo normaliza los datos para reportarlos por unidad de masa de muestra.

Se taró en un crisol de aluminio con tapa sellable y orificio. Los crisoles que se utilizaron son desechables y tienen una capacidad de 100 microlitros. Se muestra uno de ellos en la figura 33.

Figura 33. **Crisol de aluminio con tapa sellable y orificio**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- Sellado de crisol

El crisol con la muestra se selló utilizando un sellador de crisoles, tal como lo muestra la figura 34.

Figura 34. **Sellado del crisol de aluminio**

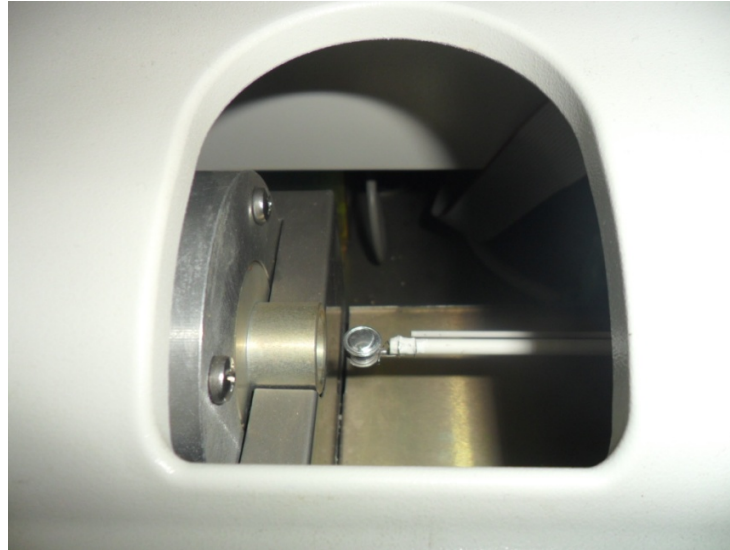


Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

- **Termogravimetría**
El crisol sellado se colocó en la microbalanza del analizador termogravimétrico mostrada en la figura 35. Su peso fue tarado y se programó en el software el programa de calentamiento con los siguientes parámetros:
 - o Velocidad de calentamiento: 10 grados Celsius por minuto
 - o Atmósfera inerte de nitrógeno seco
 - o Flujo de nitrógeno: 75 mililitros por minuto
 - o Rango de temperatura: 35 - 600 grados Celsius

La figura 36 muestra el controlador del flujo de gas acoplado al analizador termogravimétrico, y la figura 37 muestra el equipo analizador.

Figura 35. **Microbalanza del analizador termogravimétrico**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 36. **Controlador de gas del analizador termogravimétrico**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 37. **Analizador termogravimétrico**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.6.2.3. Obtención de las variables de respuesta

El software del equipo despliega una serie de resultados que luego son procesados para cumplir con los objetivos establecidos en esta investigación. Como se refirió con anterioridad en esta sección, las respuestas obtenidas del software simultáneamente son:

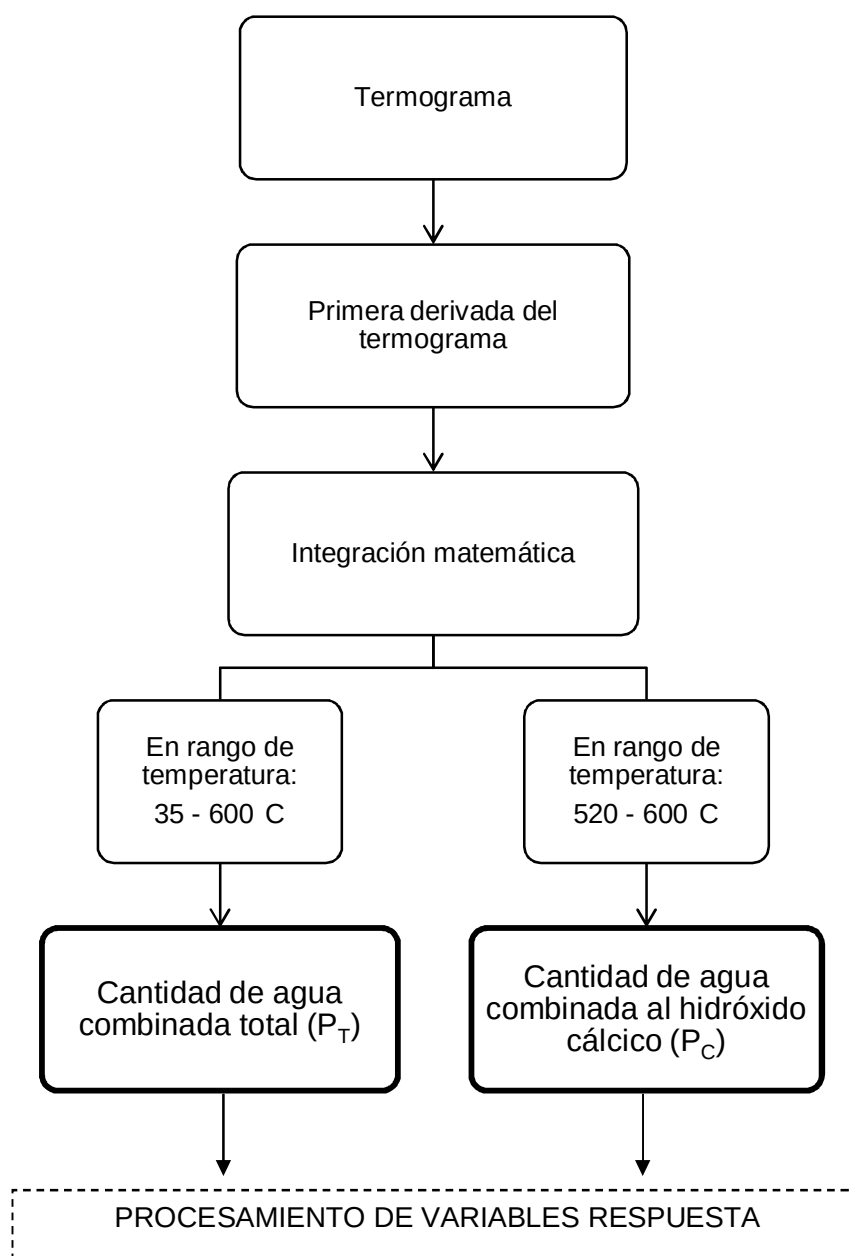
- **Termograma**
Curva de masa normalizada en función de la temperatura que permite observar los saltos de las variaciones másicas en la muestra.

- **Curva derivada**
Gráfica de la primera derivada del termograma que permite observar los picos correspondientes a las mayores variaciones másicas en función de la temperatura.
- **Agua combinada total**
Mediante integración matemática de la curva derivada en todo el rango de temperatura, se obtiene la cantidad de agua combinada como un porcentaje absoluto normalizado: masa de agua por unidad de masa de muestra analizada.
- **Agua combinada al hidróxido cálcico**
Mediante integración matemática de la derivada en el intervalo de temperatura de deshidroxilación del hidróxido cálcico (520-600°C), se obtiene la cantidad de agua combinada como un porcentaje absoluto normalizado: masa de agua por unidad de masa de muestra analizada.

La cantidad total de agua combinada y la cantidad de agua combinada al hidróxido cálcico fueron procesadas con relaciones y ecuaciones matemáticas posteriormente hasta obtener las variables dependientes en función de las independientes de esta investigación.

La figura 38 muestra un esquema simplificado de las variables de respuesta del análisis termogravimétrico.

Figura 38. **Esquema obtención de variables de respuesta del análisis termogravimétrico**



Fuente: elaboración propia.

3.6.3. Etapa 3: análisis microscópico

El análisis microscópico de las pastas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las observaciones se realizaron a la pasta matriz y a la pasta control a los 28 días de curado, para lo cual se requirió de la preparación de la muestra.

3.6.3.1. Preparación de la muestra

Al alcanzar los 28 días de curado, se tomó una muestra de la pasta matriz y de la pasta control de los recipientes plásticos herméticos. Cabe mencionar que la muestra tomada debe ser de superficie lo más plana posible. Cada muestra se colocó en un ependorf sumergida en acetona durante 30 minutos. Luego se sacó y se colocó sobre un vidrio de reloj para secarse en un horno a 60 grados Celsius durante 1 hora. Finalmente, se reservó en un ependorf seco y sellado para evitar la entrada de humedad y posibles carbonataciones.

3.6.3.2. Observación microscópica

La muestra preparada se recubrió con oro para facilitar la conductividad eléctrica. Según investigaciones realizadas en ICITECH², la metodología de recubrimiento requiere un tiempo de exposición de 90 segundos, a una intensidad de 40mA, presión de $2,4 \cdot 10^{-2}$ mbar y distancia de trabajo de 5 milímetros. Las muestras se colocaron para su observación, realizando aumentos entre 2 000 y 12 000 veces su tamaño real. Las variables respuesta del análisis son micrografías que luego se compararon para determinar sus variaciones.

² BOUZON, Noelia. Evaluación del proceso de hidratación de morteros de cemento con ceniza volante mediante métodos destructivos y no destructivos. Valencia, España; 2011.

En la figura 39 pueden observarse las muestras recubiertas de oro antes del análisis microscópico. La figura 40 muestra el software para barrer la observación microscópica.

Figura 39. **Muestras recubiertas de oro**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 40. **Observación microscópica de las muestras**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

3.7. Ordenamiento de las variables respuesta

Las variables respuesta recopiladas se ordenaron en tablas. A continuación se presenta una muestra de la tabulación utilizada para el ordenamiento de información.

3.7.1. Agua combinada total

Como se ha hecho referencia en varios apartados de este documento, esta variable se presenta en unidades de porcentaje, con significado de masa de agua por unidad de masa de muestra analizada. La tabla XIX presenta el ordenamiento de la recopilación de esta variable para cada pasta en función del tiempo.

Tabla XIX. Recopilación del agua combinada total

Tiempo (día)	Pasta					
	Matriz	A	B	C	Control	Andalucita
3	$P_{Tm,3}$	$P_{TA,3}$	$P_{TB,3}$	$P_{TC,3}$	$P_{TCt,3}$	$P_{TAn,3}$
7	$P_{Tm,7}$	$P_{TA,7}$	$P_{TB,7}$	$P_{TC,7}$	$P_{TCt,7}$	$P_{TAn,7}$
14	$P_{Tm,14}$	$P_{TA,14}$	$P_{TB,14}$	$P_{TC,14}$	$P_{TCt,14}$	$P_{TAn,14}$
28	$P_{Tm,28}$	$P_{TA,28}$	$P_{TB,28}$	$P_{TC,28}$	$P_{TCt,28}$	$P_{TAn,28}$

Fuente: elaboración propia.

3.7.2. Agua combinada al hidróxido cálcico

Al igual que la variable anterior, la información se recopila en masa de agua combinada por unidad de masa de muestra analizada. El formato de recopilación se muestra en la tabla XX.

Tabla XX. Recopilación del agua combinada al hidróxido cálcico

Tiempo (día)	Pasta					
	Matriz	A	B	C	Control	Andalucita
3	$P_{Cm,3}$	$P_{CA,3}$	$P_{CB,3}$	$P_{CC,3}$	$P_{Cct,3}$	$P_{CAn,3}$
7	$P_{Cm,7}$	$P_{CA,7}$	$P_{CB,7}$	$P_{CC,7}$	$P_{Cct,7}$	$P_{CAn,7}$
14	$P_{Cm,14}$	$P_{CA,14}$	$P_{CB,14}$	$P_{CC,14}$	$P_{Cct,14}$	$P_{CAn,14}$
28	$P_{Cm,28}$	$P_{CA,28}$	$P_{CB,28}$	$P_{CC,28}$	$P_{Cct,28}$	$P_{CAn,28}$

Fuente: elaboración propia.

3.7.3. Micrografías

No se utilizó un formato de tabla para recopilar esta información, ya que se trata únicamente de imágenes. Las micrografías se recopilaron y almacenaron en formato digital para su posterior clasificación, observación y evaluación.

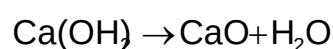
3.8. Procesamiento de información

Las variables respuesta tabuladas se procesaron a través de ecuaciones y relaciones matemáticas obtenidas de fundamentos teóricos y antecedentes de investigaciones realizadas con anterioridad.

La información presentada en esta sección, se encuentra organizada en función de las variables dependientes requeridas para el logro de los objetivos específicos. Se presenta la relación matemática para su cálculo y finalmente el formato de tabla utilizada para su ordenamiento.

3.8.1. Hidróxido cálcico libre

La cantidad de hidróxido cálcico libre se obtiene mediante la relación estequiométrica del agua combinada al hidróxido cálcico, determinada por termogravimetría como la variación másica entre 520 y 600 grados Celsius. La ecuación matemática surge del análisis del proceso térmico de deshidroxilación del hidróxido cálcico contenido en la muestra.



Con lo cual, se obtiene la ecuación 1.

$$C_L = P_C * \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde:

C_L	hidróxido cálcico libre (%)
P_C	variación másica en el TGA en el rango de 520 a 600°C (%)
$M_{\text{Ca(OH)}_2}$	peso molecular del hidróxido cálcico (g/mol)
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	peso molecular del agua (g/mol)

La interpretación de esta variable depende de la composición de la pasta que se analiza. La tabla XXI muestra el significado de esta variable para cada pasta.

Tabla XXI. **Significado del hidróxido cálcico libre en cada pasta**

Pasta	Significado	Reacciones involucradas
Matriz	Representa el hidróxido cálcico remanente después de la hidratación del cemento y de la reacción puzolánica. Esta cantidad incluye tanto la cal hidratada que se incorporó como la portlandita, después del efecto de las reacciones referidas a determinada edad.	Reacción de hidratación del cemento con formación de portlandita. Reacción puzolánica con fijación de portlandita y cal.
Monitoreo A	Representa la suma de la portlandita producida en la hidratación del cemento y la cal incorporada a la pasta.	Reacción de hidratación del cemento con formación de portlandita.
Monitoreo B	Representa la cantidad de portlandita remanente después de la reacción puzolánica a determinada edad.	Reacción de hidratación del cemento con formación de portlandita. Reacción puzolánica con fijación de portlandita.
Monitoreo C	Representa la cantidad de cal hidratada remanente después de la reacción puzolánica.	Reacción puzolánica con fijación de cal.
Control	Representa la cantidad de portlandita que se formó durante la hidratación del cemento a determinada edad.	Reacción de hidratación del cemento con formación de portlandita.
Andalucita	Representa la suma de la portlandita producida en la hidratación del cemento y la cal incorporada a la pasta.	Reacción de hidratación del cemento con formación de portlandita.

Fuente: elaboración propia.

3.8.1.1. Portlandita formada en la pasta A

El cálculo de este parámetro se realizó con el fin de comparar la cantidad de hidróxido cálcico producido (portlandita) en la pasta control y el producido en la pasta A.

Como lo refiere la Tabla XXI, la cantidad de hidróxido cálcico libre en la pasta A representa, tanto la portlandita producida por el cemento, como la cal incorporada. Por lo cual, el parámetro de portlandita formada en la pasta A es la diferencia entre el hidróxido cálcico libre a la edad de evaluación y la cantidad de cal incorporada en la elaboración de dicha pasta. Tal como se muestra en la ecuación 2 y 3.

$$C_{P,A,t} = C_{L,A,t} - C_{I,A} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

$$C_{I,A} = \%P_{cal,A} * \%P_u \quad \text{[Ecuación 3]}$$

Donde:

$C_{P,A,t}$	portlandita formada en la pasta A a t días de edad (%)
$C_{L,A,t}$	hidróxido cálcico libre en la pasta A a t días de edad (%)
$C_{I,A}$	hidróxido cálcico incorporado a la pasta A en su elaboración (%)
$\%P_{cal,A}$	proporción de cal incorporada en la pasta A en la elaboración (%)
$\%P_u$	pureza de la cal incorporada (%)

3.8.2. Hidróxido cálcico fijado

La cantidad de hidróxido cálcico fijado por la puzolana depende de la disponibilidad inicial del compuesto a determinada edad. Esto depende, a su vez, de la composición de la pasta que se evalúa. El análisis de cálculo de esta variable se presenta para cada pasta a continuación.

3.8.2.1. Hidróxido cálcico fijado en la pasta de monitoreo B

Esta pasta está compuesta de cemento y puzolana, por lo cual el hidróxido cálcico fijado está en función de la disponibilidad de portlandita formada por la hidratación del cemento a determinada edad y la cantidad remanente de esta en la pasta B. Lo anterior se resume en la ecuación 4.

$$C_{F,B,t} = C_{L,Ct,t} - C_{L,B,t} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde:

$C_{F,B,t}$ hidróxido cálcico fijado en la pasta B a t días de edad (%)

$C_{L,Ct,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta control a t días de edad (%)

$C_{L,B,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta B a t días de edad (%)

3.8.2.2. Hidróxido cálcico fijado en la pasta de monitoreo C

A diferencia de la pasta B, para la pasta C, compuesta de puzolana y cal, no se cuenta con una línea base de disponibilidad de hidróxido cálcico.

La fijación fue calculada en base a la disponibilidad inicial del compuesto (cal incorporada en la elaboración de la pasta) y representada como una cantidad acumulada de fijación. Además se calculó la cantidad fijada promedio entre dos edades, según las ecuaciones 5, 6 y 7.

$$C_{I,C} = \%P_{cal,C} * \%P_u \quad [\text{Ecuación 5}]$$

$$C_{F,C,t}^* = C_{I,C} - C_{L,C,t} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

Donde:

$C_{i,C}$	hidróxido cálcico disponible por incorporación en la pasta C (%)
$\%P_{cal,C}$	proporción de cal incorporada en la pasta C en la elaboración (%)
$\%Pu$	pureza de la cal incorporada (%)
$C_{F,C,t}^*$	hidróxido cálcico fijado en la pasta C a t días de edad (%)

$$\bar{C}_{F,C,t} = C_{L,C,t_f} - C_{L,C,t_0} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

Donde:

$\bar{C}_{F,C,t}$	hidróxido cálcico fijado en promedio entre dos edades (%)
C_{L,C,t_f}	hidróxido cálcico libre en la pasta C a t_f días de edad (%)
C_{F,C,t_0}	hidróxido cálcico libre en la pasta C a t_0 días de edad (%)

3.8.2.3. Hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz

Esta variable se calculó utilizando como hidróxido cálcico disponible, la cantidad de hidróxido cálcico libre en la pasta A a la edad correspondiente a la evaluación, según la ecuación 8.

$$C_{F,m,t} = C_{L,A,t} - C_{L,m,t} \quad [\text{Ecuación 8}]$$

Donde:

$C_{F,m,t}$	hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz a t días de edad (%)
$C_{L,A,t}$	hidróxido cálcico libre en la pasta A a t días de edad (%)
$C_{L,m,t}$	hidróxido cálcico libre en la pasta matriz a t días de edad (%)

3.8.3. Porcentaje de fijación

Se obtuvo como la relación porcentual entre el hidróxido cálcico fijado y su correspondiente cantidad disponible a esa edad. Estas variables dependen de la composición de las pastas, en términos generales se utilizó la ecuación 9.

$$\%F = \frac{C_F}{C_D} * 100 \quad \text{[Ecuación 9]}$$

Donde:

%F porcentaje de fijación de hidróxido cálcico (%)

C_F hidróxido cálcico fijado (%)

C_D hidróxido cálcico disponible (%)

3.8.4. Agua combinada a los productos de hidratación

Esta variable se calculó como la diferencia entre la cantidad de agua combinada total y la cantidad de agua combinada al hidróxido cálcico, ambas variables de respuesta obtenidas del análisis termogravimétrico. Se utilizó la ecuación 10.

$$H = P_T - P_C \quad \text{[Ecuación 10]}$$

Donde:

H agua combinada a los productos de hidratación

P_T variación másica en el TGA en el rango de 35 a 600°C

P_C variación másica en el TGA en el rango de 520 a 600°C

3.8.5. Variación del coeficiente de reacción

El cálculo de la variación del coeficiente de reacción está en función de la pasta evaluada y de las reacciones involucradas. Las unidades de las variaciones del coeficiente de reacción se presentan como masa de hidróxido cálcico por unidad de masa de muestra analizada por unidad de tiempo, resultando en unidades día elevado a 1 negativo.

Las figuras correspondientes a las variaciones del coeficiente de reacción que se presentan en la sección de resultados de este documento, se graficaron en función del tiempo promedio. A continuación se presenta el procedimiento de cálculo correspondiente a cada caso.

3.8.5.1. Variaciones del coeficiente de reacción en la pasta A y en la pasta control

La única reacción involucrada en la pasta A y en la pasta control, respectivamente, es la reacción de hidratación del cemento Portland con formación de portlandita. Esta variación del coeficiente de hidratación se calculó en base a la cantidad del compuesto formado entre dos edades de evaluación según la ecuación 11, que se aplica tanto para la pasta A como para la pasta control. Este parámetro puede denominarse como variación del coeficiente de formación de portlandita, haciendo referencia a la reacción de hidratación del cemento.

$$\overline{V}_H = \frac{C_{L,A,t_f} - C_{L,A,t_0}}{t_f - t_0} \quad [\text{Ecuación 11}]$$

Donde:

$\overline{V}_H$ variación del coeficiente de formación de portlandita (d^{-1})

C_{L,A,t_f} hidróxido cálcico libre en la pasta A (o control) a t_f días de edad (mg/mg)

C_{L,A,t_0} hidróxido cálcico libre en la pasta A (o control) a t_0 días de edad (mg/mg)

t_f tiempo final de la evaluación (día)

t_0 tiempo inicial de la evaluación (día)

3.8.5.2. Variación del coeficiente de reacción en la pasta B

En esta pasta están involucradas tanto la reacción de hidratación como la puzolánica, sin embargo, el único parámetro cuantificable es el coeficiente de la reacción puzolánica. Como lo muestra la ecuación 12, la variación de este coeficiente fue calculado como un coeficiente de fijación de portlandita entre dos edades de evaluación. Cabe mencionar, que en el cálculo de esta variable se utilizó como referencia el hidróxido cálcico fijado, lo que a su vez involucra al hidróxido cálcico disponible (libre) en la pasta control.

$$\overline{V}_F = \frac{C_{F,B,t_f} - C_{F,B,t_0}}{t_f - t_0} \quad [\text{Ecuación 12}]$$

Donde:

$\overline{V}_F$ variación del coeficiente de fijación (d^{-1})

C_{F,B,t_f} hidróxido cálcico fijado en la pasta B a t_f días de edad (mg/mg)

C_{F,B,t_0} hidróxido cálcico fijado en la pasta B a t_0 días de edad (mg/mg)

t_f tiempo final de la evaluación (día)

t_0 tiempo inicial de la evaluación (día)

3.8.5.3. Variación del coeficiente de reacción en la pasta C

En la pasta C, se lleva a cabo únicamente la reacción puzolánica, por lo que el cálculo de su coeficiente de fijación se realizó utilizando la ecuación 13. Esta relación matemática utiliza la variable de hidróxido cálcico fijado en promedio entre dos edades, no la variable de hidróxido cálcico acumulado, ya que esta brindaría resultados equivocadamente mayores.

$$\bar{V}_F = \frac{\bar{C}_{F,C,t_f} - \bar{C}_{F,C,t_0}}{t_f - t_0} \quad [\text{Ecuación 13}]$$

Donde:

$\bar{V}_F$ variación del coeficiente de fijación (d^{-1})

$\bar{C}_{F,C,t_f}$ hidróxido cálcico fijado en promedio entre dos edades en la pasta C a t_f días (mg/mg)

$\bar{C}_{F,C,t_0}$ hidróxido cálcico fijado en promedio entre dos edades en la pasta C a t_0 días (mg/mg)

t_f tiempo final de la evaluación (día)

t_0 tiempo inicial de la evaluación (día)

3.8.5.4. Variación del coeficiente de reacción en la pasta matriz

Para el cálculo de esta variable se utilizó como referencia el hidróxido cálcico fijado, ya que no fue posible la separación de los fenómenos reactivos de la puzolana con la portlandita y con la cal incorporada. La ecuación 14 muestra el cálculo realizado.

$$\bar{V}_F = \frac{C_{F,m,t_f} - C_{F,m,t_0}}{t_f - t_0} \quad [\text{Ecuación 14}]$$

Donde:

$\bar{V}_F$ variación del coeficiente de fijación (d^{-1})

C_{F,m,t_f} hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz a t_f días de edad (mg/mg)

C_{F,B,t_0} hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz a t_0 días de edad (mg/mg)

t_f tiempo final de la evaluación (día)

t_0 tiempo inicial de la evaluación (día)

3.8.5.5. Variación del coeficiente global de reacción

Representa la variación de hidróxido cálcico libre en un intervalo de tiempo. A diferencia de los otros coeficientes, éste no hace referencia a ninguna cantidad disponible o comparativa de otra pasta, como se realizó con los coeficientes de fijación, por lo cual se reportan resultados con magnitudes negativas o positivas según el intervalo evaluado. La variación del coeficiente global se calculó para la pasta B y para la pasta matriz con la ecuación 15.

$$\bar{V}_G = \frac{C_{L,t_f} - C_{L,t_0}}{t_f - t_0} \quad [\text{Ecuación 15}]$$

Donde:

$\bar{V}_G$ variación del coeficiente global de reacción (d^{-1})

C_{L,t_f} hidróxido cálcico libre en la pasta a t_f días de edad (mg/mg)

C_{L,t_0} hidróxido cálcico libre en la pasta a t_0 días de edad (mg/mg)

t_f tiempo final de la evaluación (día)

t_0 tiempo inicial de la evaluación (día)

3.8.6. Esfuerzo mecánico a compresión

Esta variable, de índole mecánico, fue obtenida en el marco de pruebas preliminares a los aglomerantes en la sección de Eco-Materiales del Centro de Investigaciones de Ingeniería, por lo que la metodología experimental para la obtención de este parámetro no se incluye en este documento. Los datos fueron facilitados por el jefe de la sección.

3.8.7. Otra información procesada

Las variables en esta clasificación se calcularon con el fin de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos, sin embargo, no están necesariamente vinculadas a los objetivos planteados.

3.8.7.1. Déficit porcentual en la formación de portlandita en la pasta A

Ya que el objetivo de la elaboración de la pasta A fue verificar el efecto de la incorporación de cal en la hidratación del cemento, este déficit muestra la diferencia porcentual entre la cantidad de portlandita formada en la pasta control y la formada en la pasta A. La ecuación 16 fue utilizada para este fin.

$$\%D = \frac{C_{L,Ct,t} - C_{L,A,t}}{C_{L,Ct,t}} * 100 \quad \text{[Ecuación 16]}$$

Donde:

%D déficit porcentual

$C_{L,Ct,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta control a t días de edad (%)

$C_{L,A,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta A a t días de edad (%)

3.8.7.2. Excedente porcentual de hidróxido cálcico en la pasta matriz

Esta variable se calculó con el fin de comparar el contenido de hidróxido cálcico libre en la pasta matriz con respecto a la pasta control. Este porcentaje muestra la relación porcentual de exceso de este componente en la pasta matriz. Se calculó con la ecuación 17.

$$\%E = \frac{C_{L,Ct,t} - C_{L,m,t}}{C_{L,Ct,t}} * 100 \quad \text{[Ecuación 17]}$$

Donde:

%E excedente porcentual

$C_{L,Ct,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta control a t días de edad (%)

$C_{L,m,t}$ hidróxido cálcico libre en la pasta matriz a t días de edad (%)

3.9. Análisis estadístico

La evaluación de los parámetros de las reacciones de hidratación y puzolánica conllevó a la elaboración de pastas de monitoreo, en las cuales uno de los componentes de la pasta matriz fue sustituido por un material inerte. Los resultados termogravimétricos obtenidos de las pastas de monitoreo son la estructura fundamental de la evaluación de la pasta matriz, por lo cual la fiabilidad de los resultados tiene una relevancia elevada.

Se considera que la principal interferencia en los resultados es atribuible al sustituyente inerte, es decir, al filler calizo. Para verificar la incidencia del material en los análisis termogravimétricos, se analizó una pasta en duplicado conformada por andalucita en vez de filler calizo.

La variabilidad de los resultados obtenidos con filler calizo y con andalucita, así como el nivel de significancia de la variación, se evaluó con un análisis de varianza de un factor con interacción en un diseño de bloques al azar.

Se utilizó como variable respuesta la variación másica detectada en el análisis termogravimétrico de la pasta. La variable de clasificación corresponde a la pasta con filler calizo y a la pasta con andalucita, respectivamente. Se utilizó un valor de confianza del 95 por ciento.

Los resultados obtenidos del ANOVA se utilizaron para descartar o comprobar la hipótesis alternativa planteada en esta investigación, que, a su vez, está relacionada al objetivo específico 7.

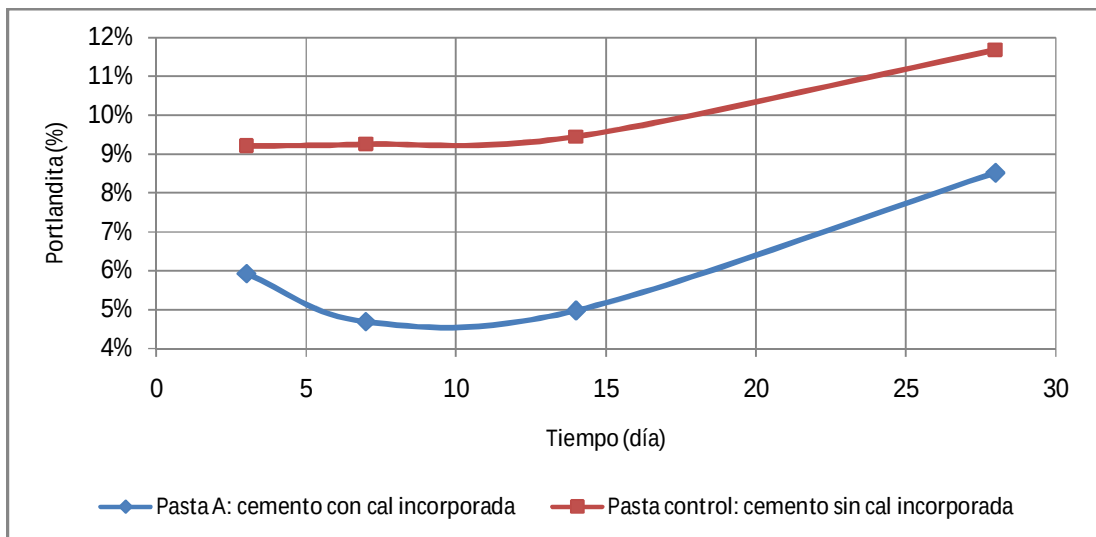
4. RESULTADOS

En esta sección, los resultados se presentan organizados en apartados correspondientes a los objetivos específicos de esta investigación.

4.1. Respecto al efecto de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland: pasta A

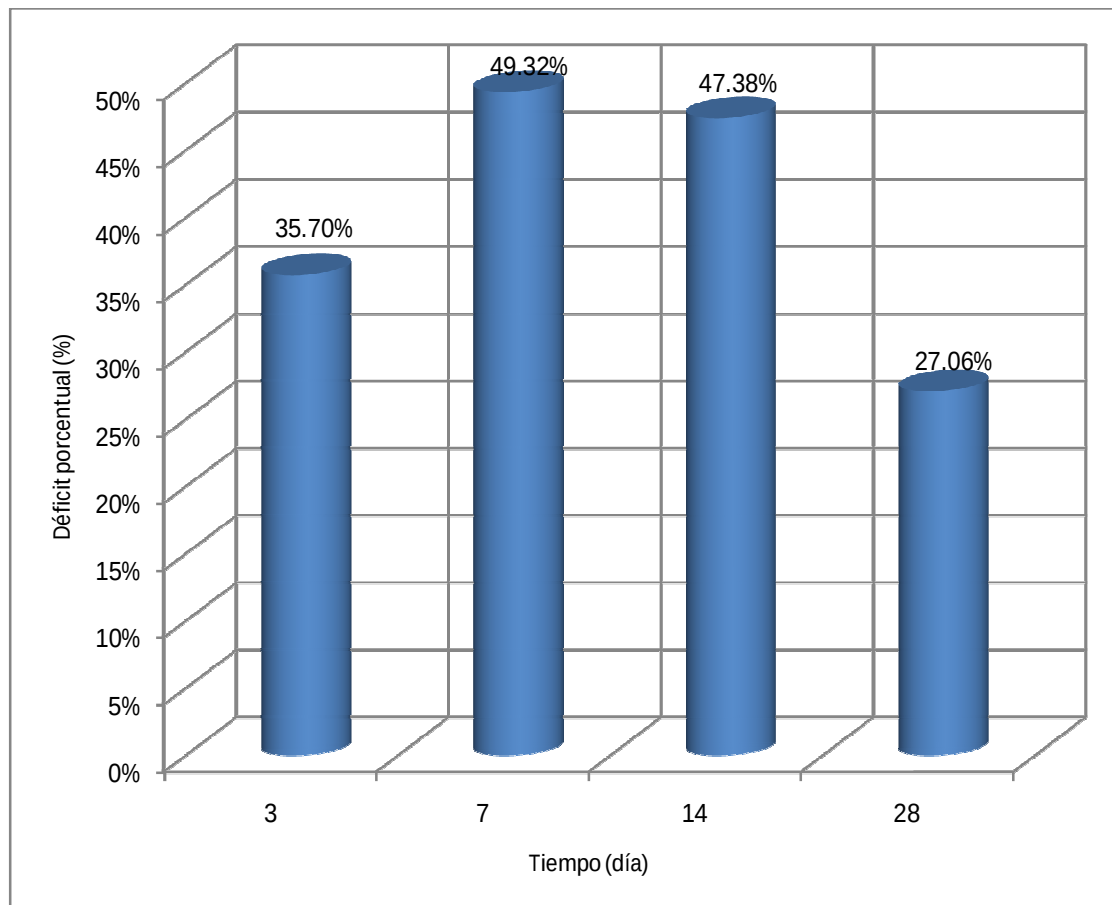
Está referido a la evaluación realizada a la pasta A, en la cual se cuantificó el efecto de la incorporación de cal en la cantidad de portlandita formada y en su velocidad de formación.

Figura 41. **Comparación de la cantidad de portlandita formada en la pasta control y en la pasta A**



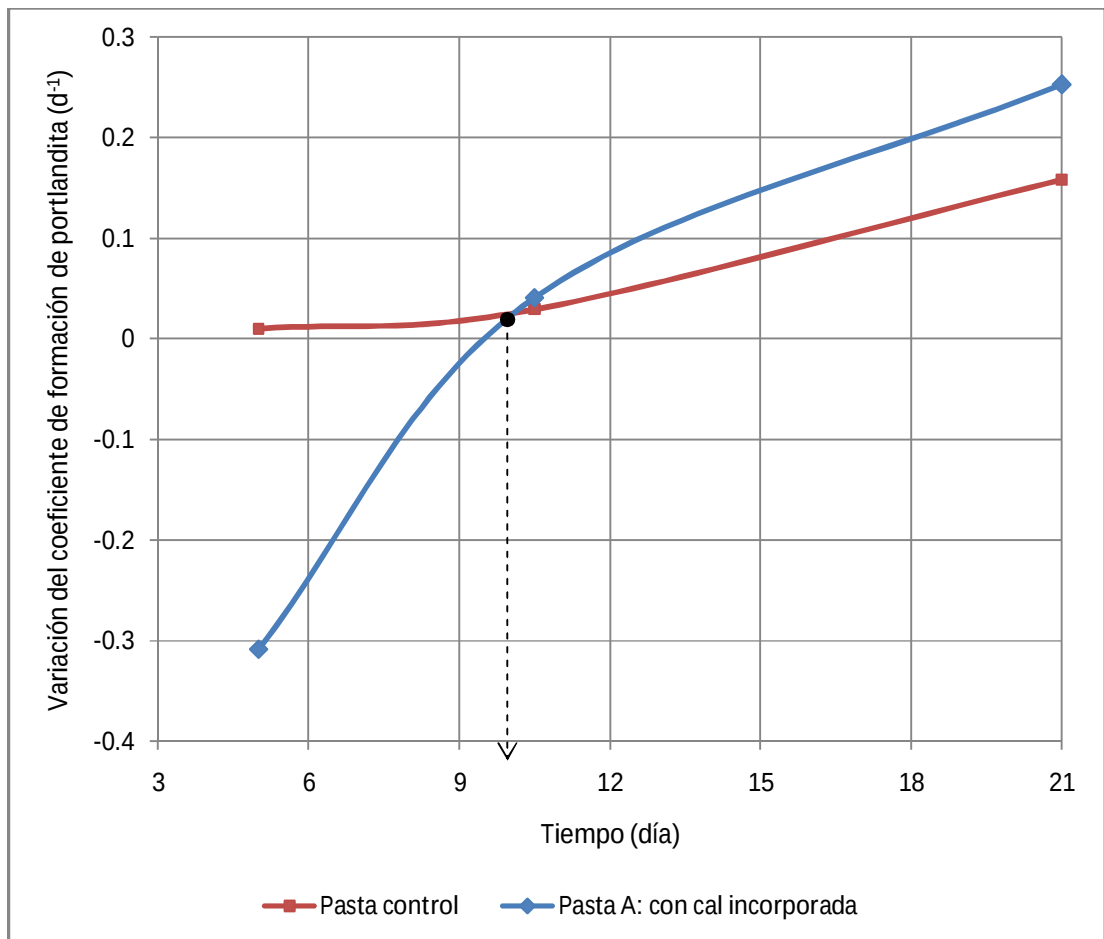
Fuente: elaboración propia.

Figura 42. **Déficit porcentual en la formación de portlandita en la pasta A con respecto a la pasta control**



Fuente: elaboración propia.

Figura 43. **Variación del coeficiente de formación de portlandita en la pasta A y en la pasta control**

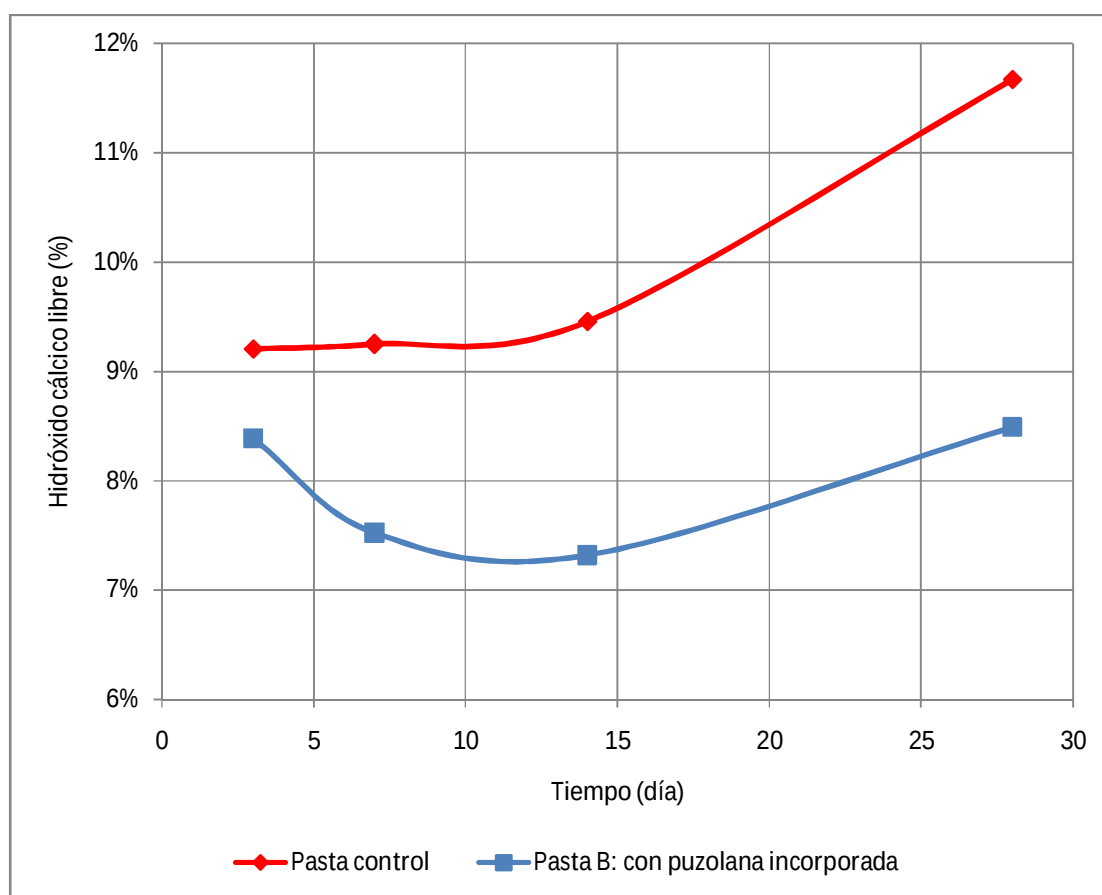


Fuente: elaboración propia.

4.2. Respecto al efecto de la incorporación de puzolana al cemento Portland: pasta B

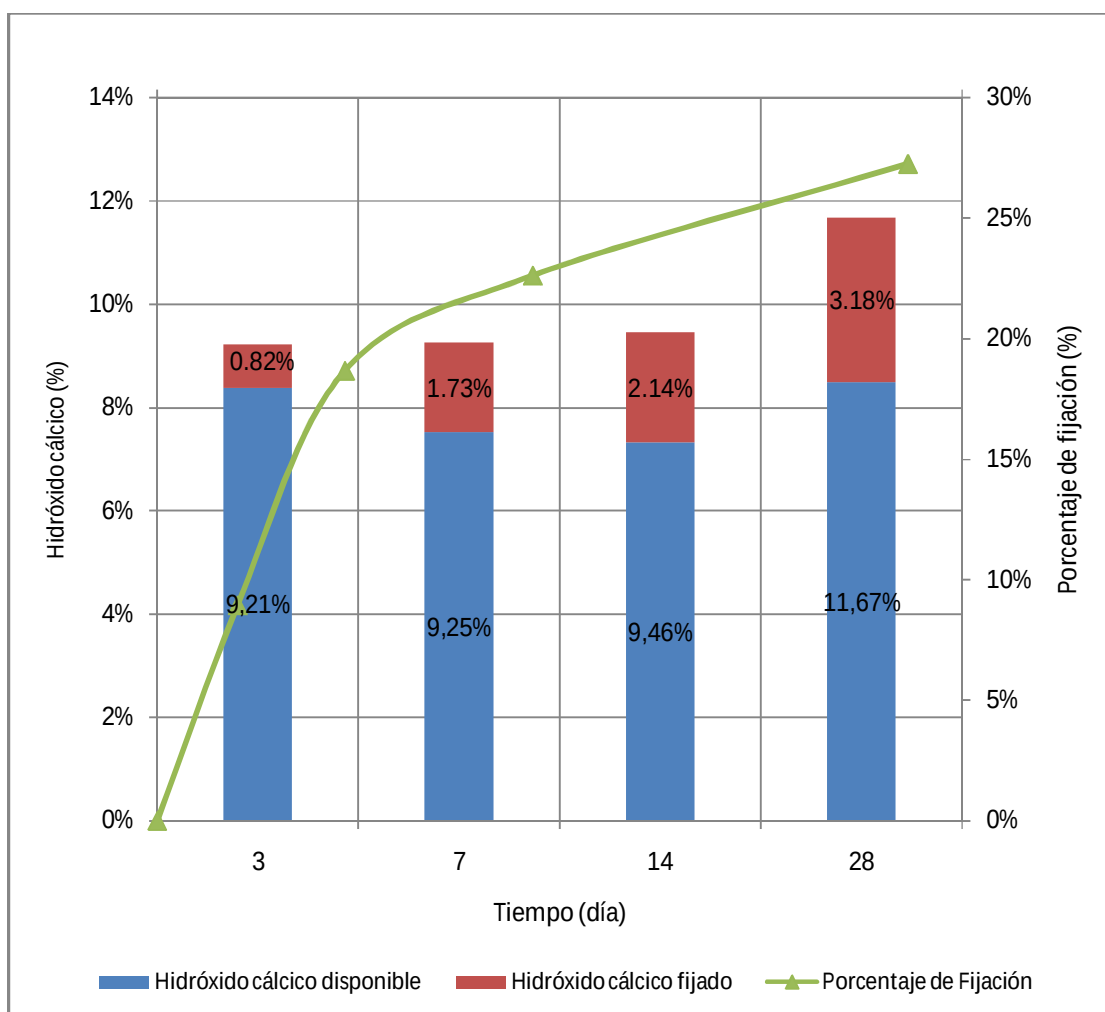
Este apartado está referido a la evaluación realizada a la pasta B, en la cual se cuantificó el efecto de la puzolana en las reacciones de hidratación y puzolánica en el sistema reactivo.

Figura 44. Comparación del hidróxido cálcico libre en la pasta B y en la pasta control



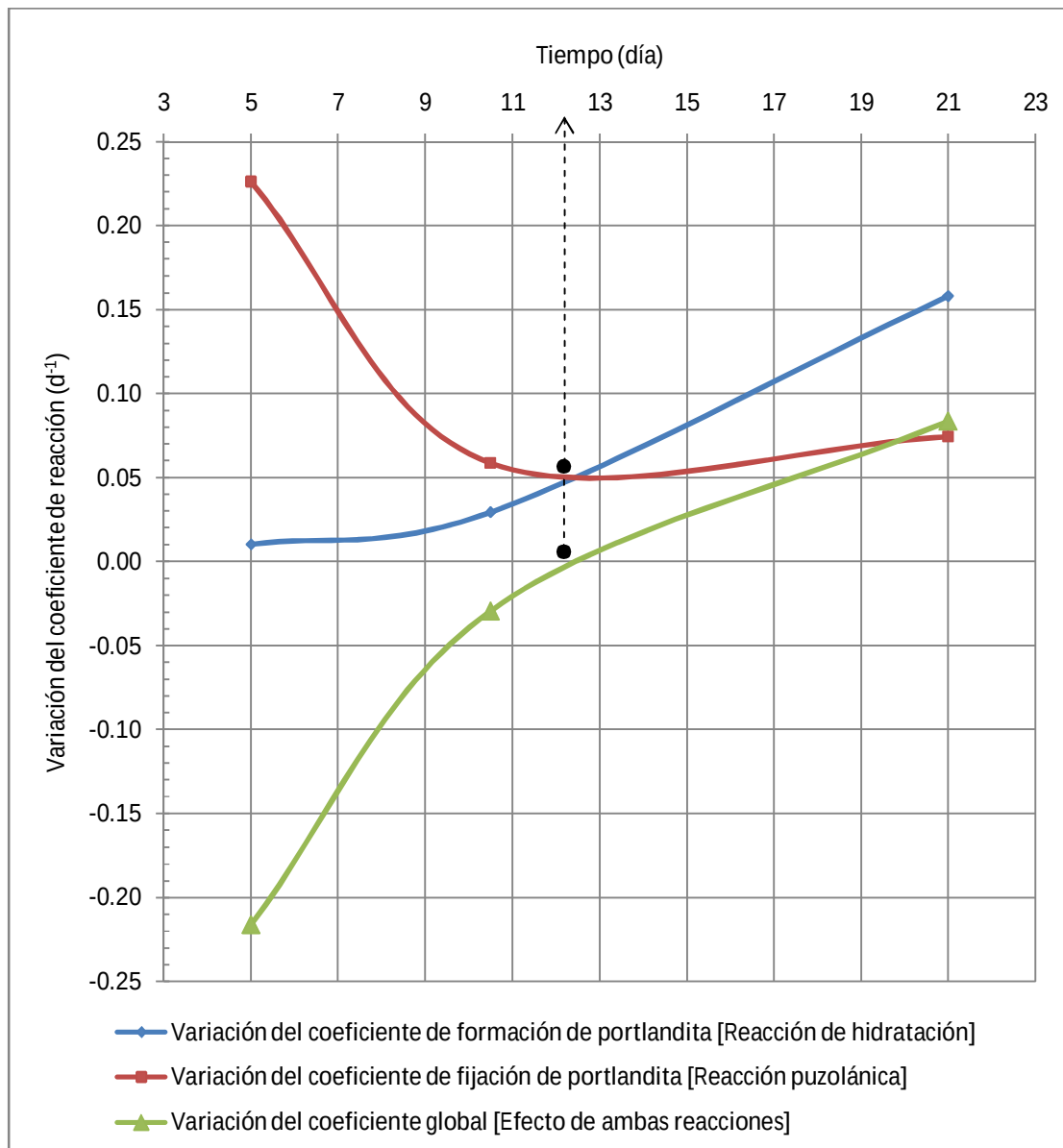
Fuente: elaboración propia.

Figura 45. Comparación de los parámetros de fijación de portlandita en la pasta B



Fuente: elaboración propia.

Figura 46. **Variación de los coeficientes de fijación, formación y global de las reacciones en la pasta B**

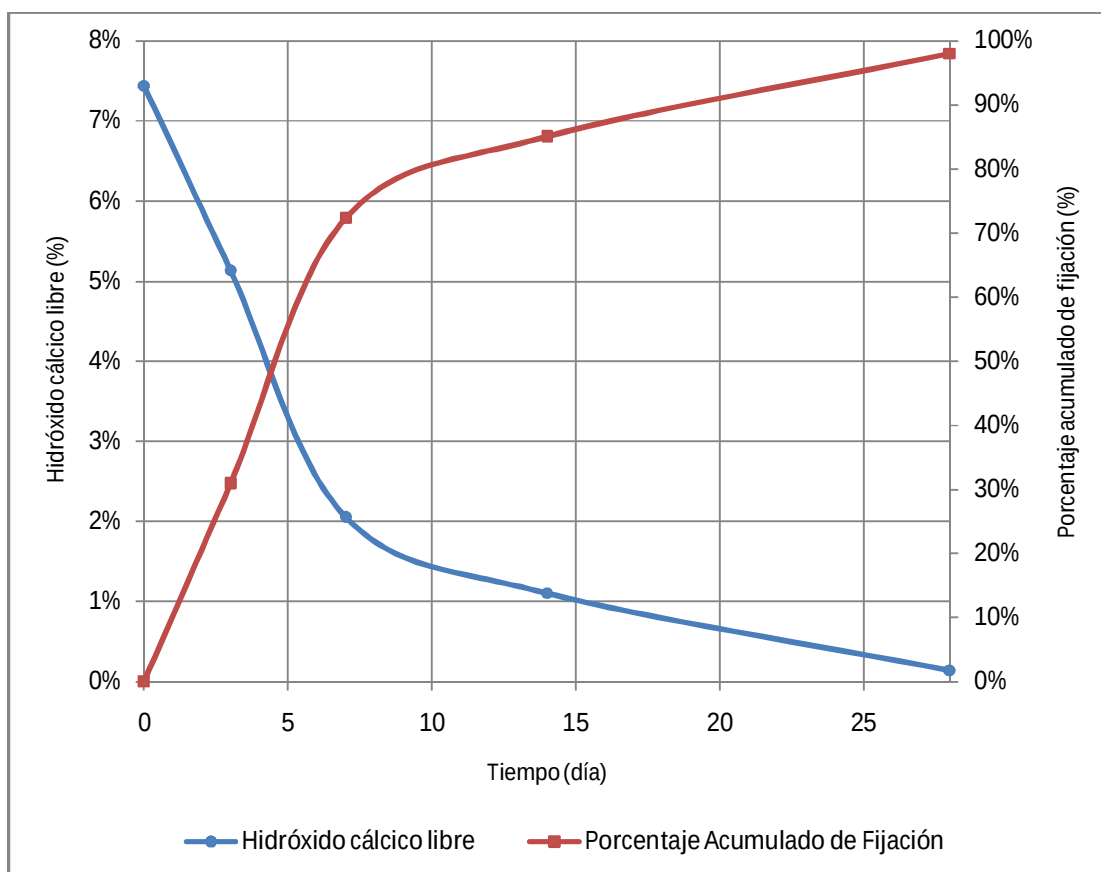


Fuente: elaboración propia.

4.3. Respecto al efecto de la cal hidratada y la portlandita en la reacción puzolánica: pasta B y C

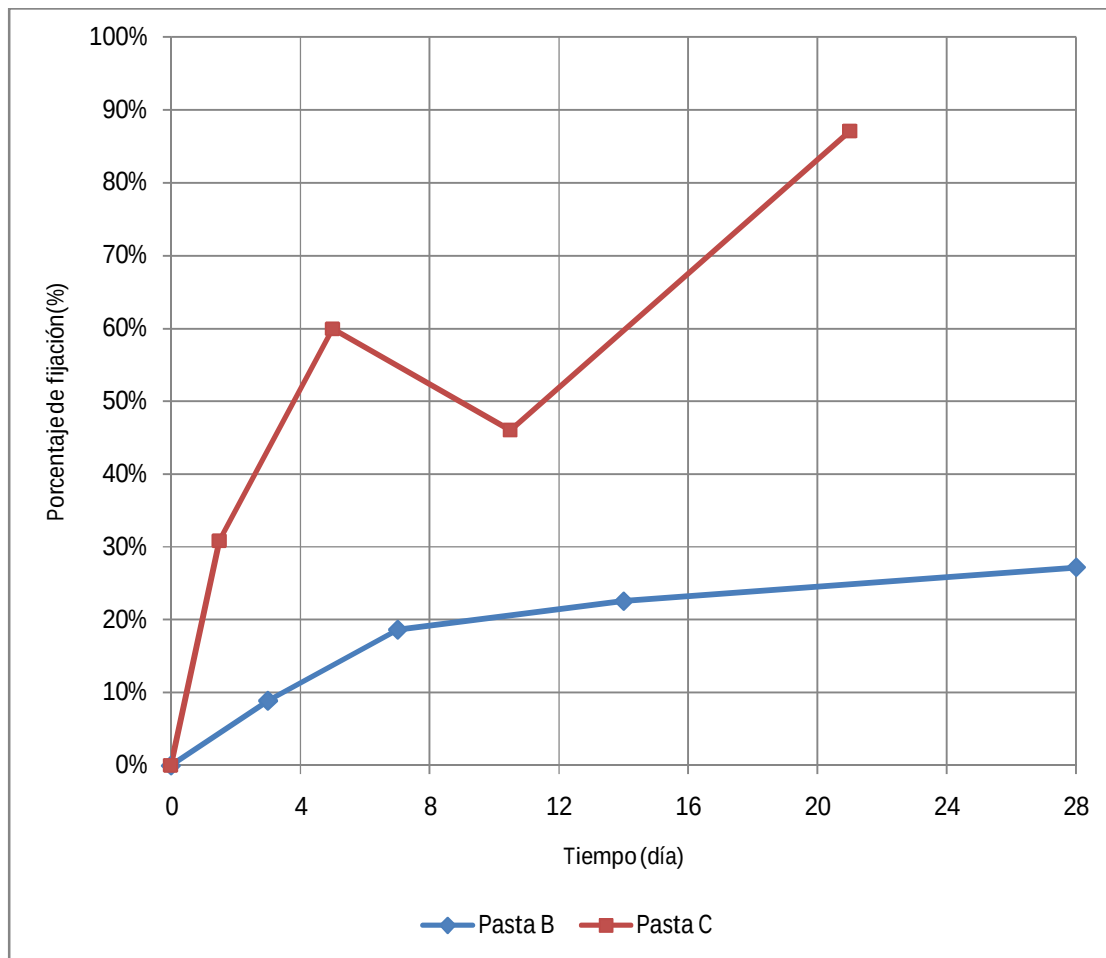
Este apartado hace referencia a la comparación reactiva de las pastas B y C, en las que la puzolana reacciona con la portlandita y con la cal incorporada, respectivamente. Los parámetros evaluados son utilizados con fines comparativos.

Figura 47. Hidróxido cálcico fijado en la pasta C y porcentaje de fijación acumulado



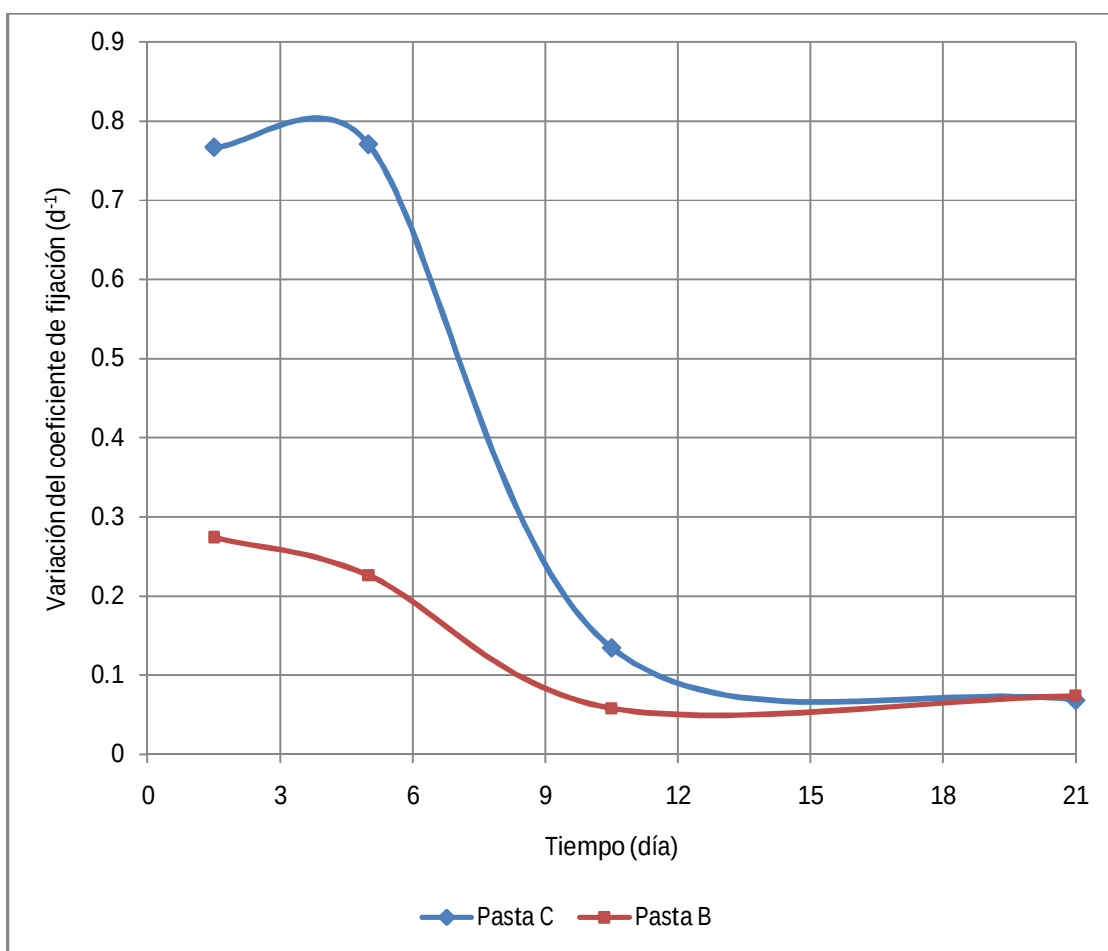
Fuente: elaboración propia.

Figura 48. **Comparación del porcentaje de fijación de hidróxido cálcico en la pasta B y en la pasta C**



Fuente: elaboración propia.

Figura 49. **Comparación de la variación de los coeficientes de fijación de hidróxido cálcico en la pasta B y en la pasta C**

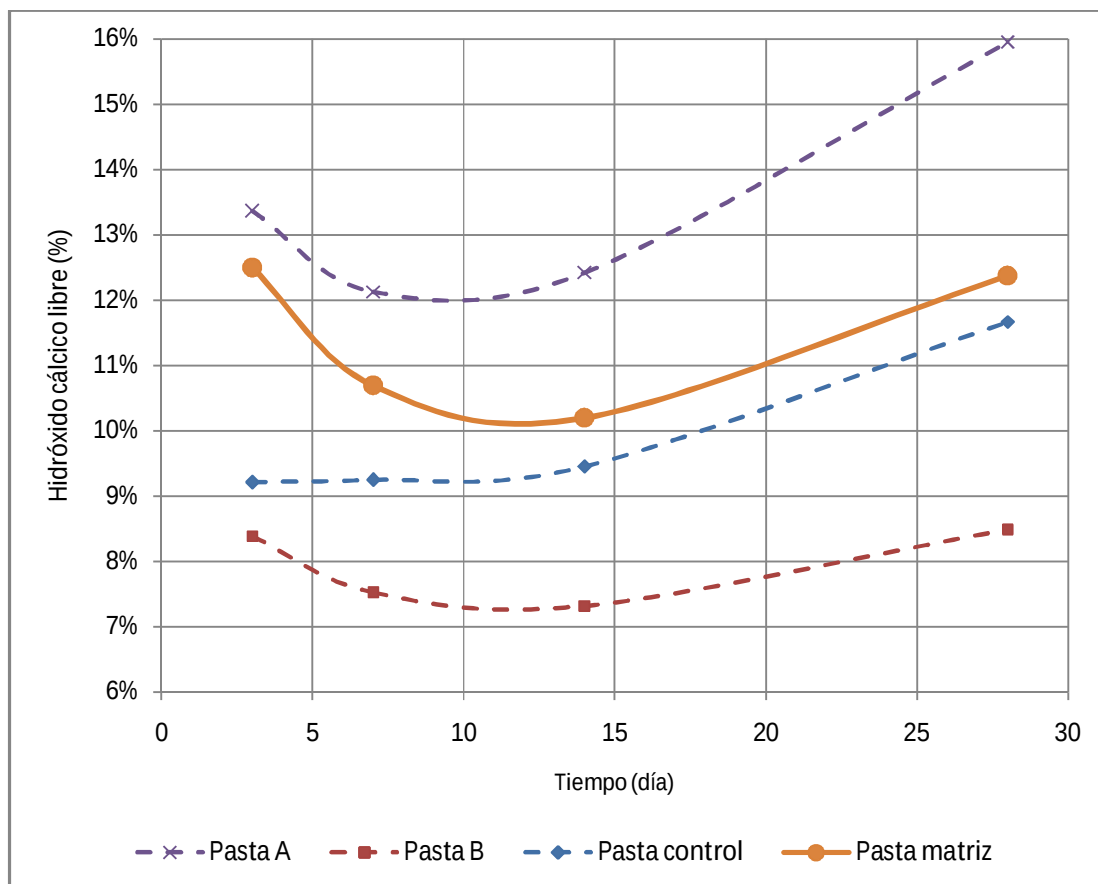


Fuente: elaboración propia.

4.4. Respecto al comportamiento de la pasta de cemento Portland con 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal (pasta matriz)

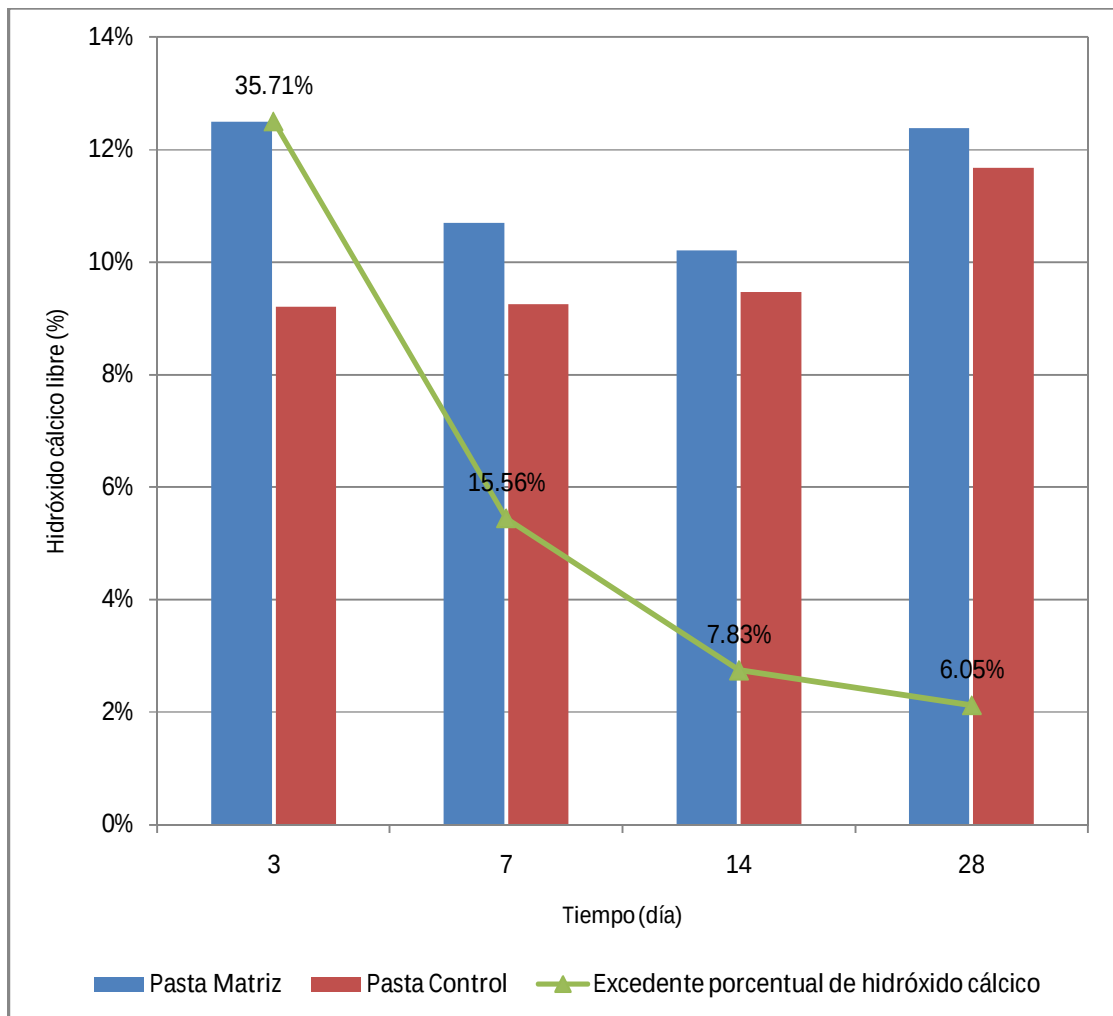
Este apartado enfatiza la evaluación de la pasta matriz, la cual es el objeto principal de investigación de este documento. Los resultados muestran la cuantificación y comparación de parámetros de fijación y formación de hidróxido cálcico.

Figura 50. Comparación del contenido de hidróxido cálcico libre en las pastas evaluadas



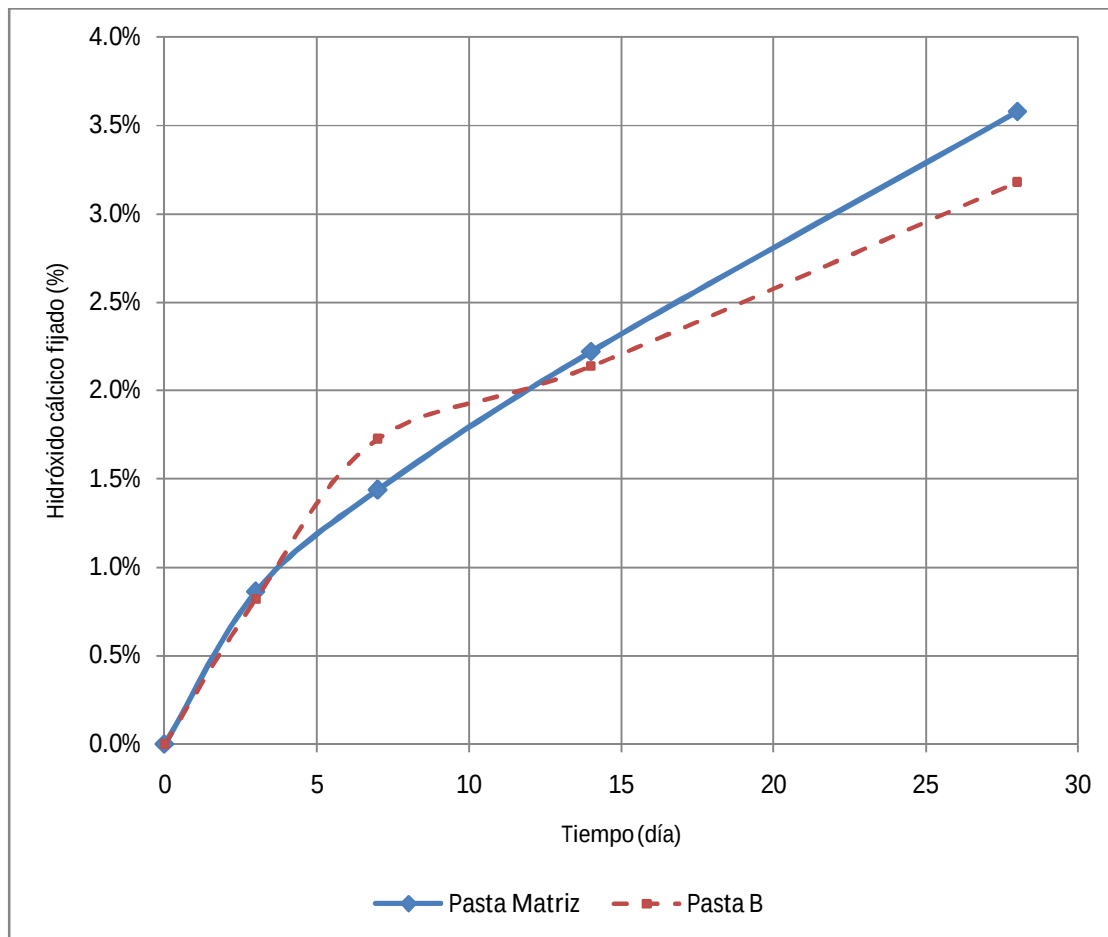
Fuente: elaboración propia.

Figura 51. **Excedente porcentual de hidróxido cálcico libre en el pasta matriz con respecto a la pasta control**



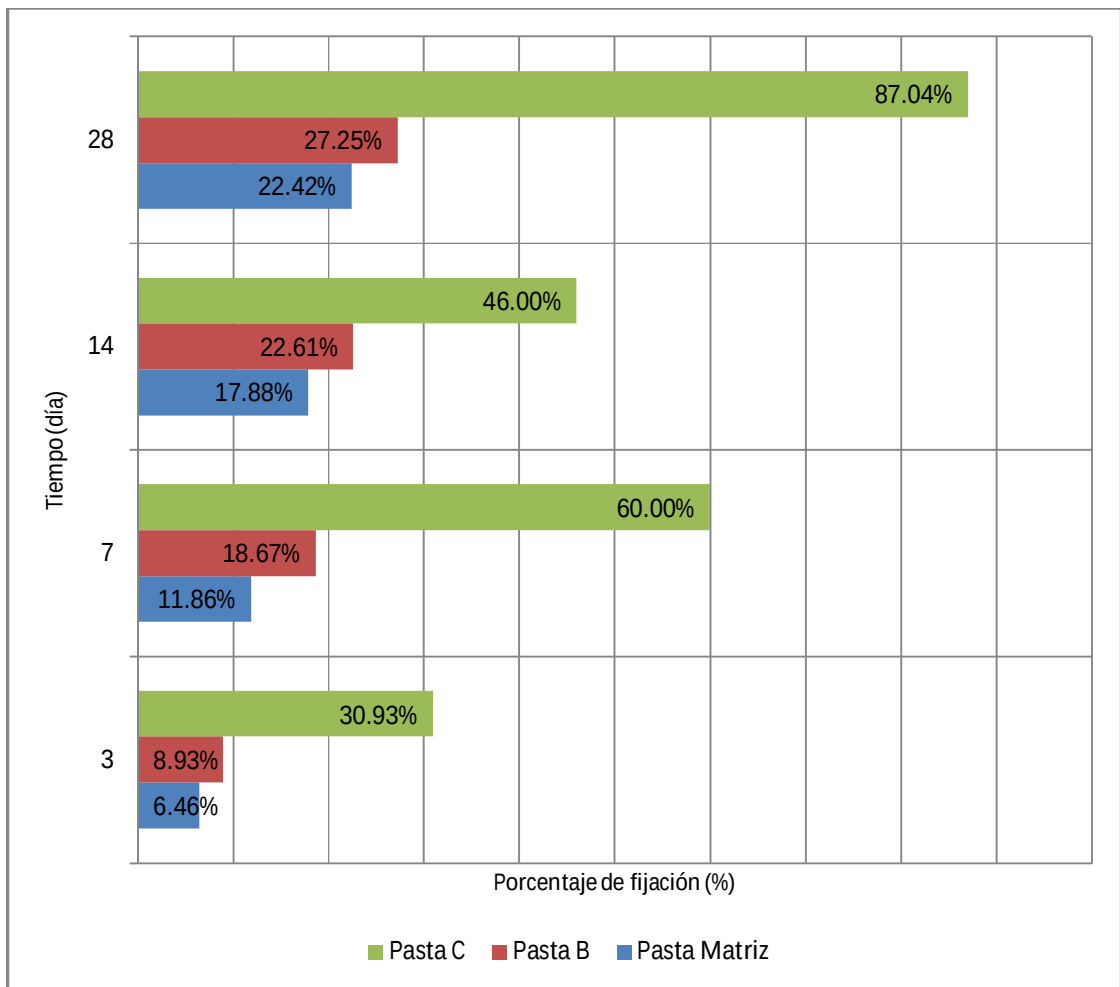
Fuente: elaboración propia.

Figura 52. **Comparación del hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz y en la pasta B**



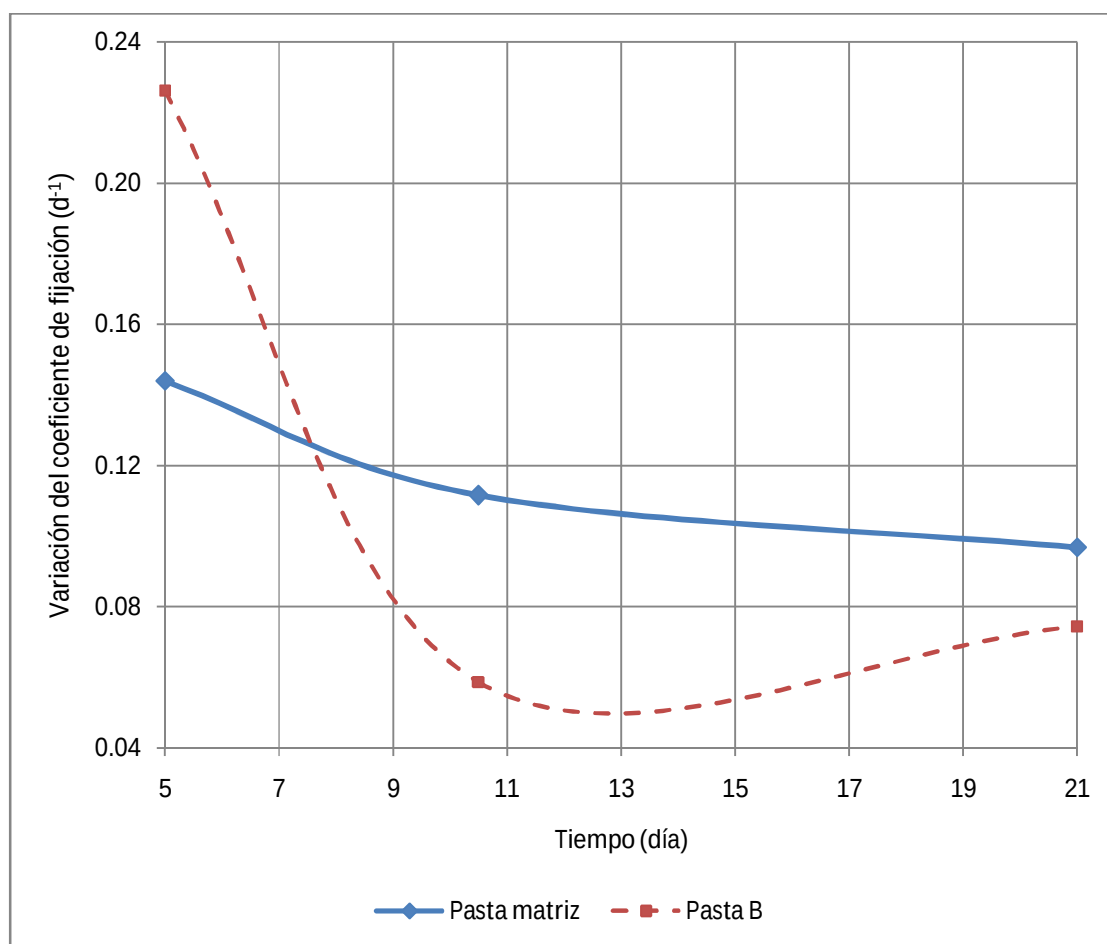
Fuente: elaboración propia.

Figura 53. **Comparación del porcentaje de fijación de hidróxido cálcico en las pastas evaluadas**



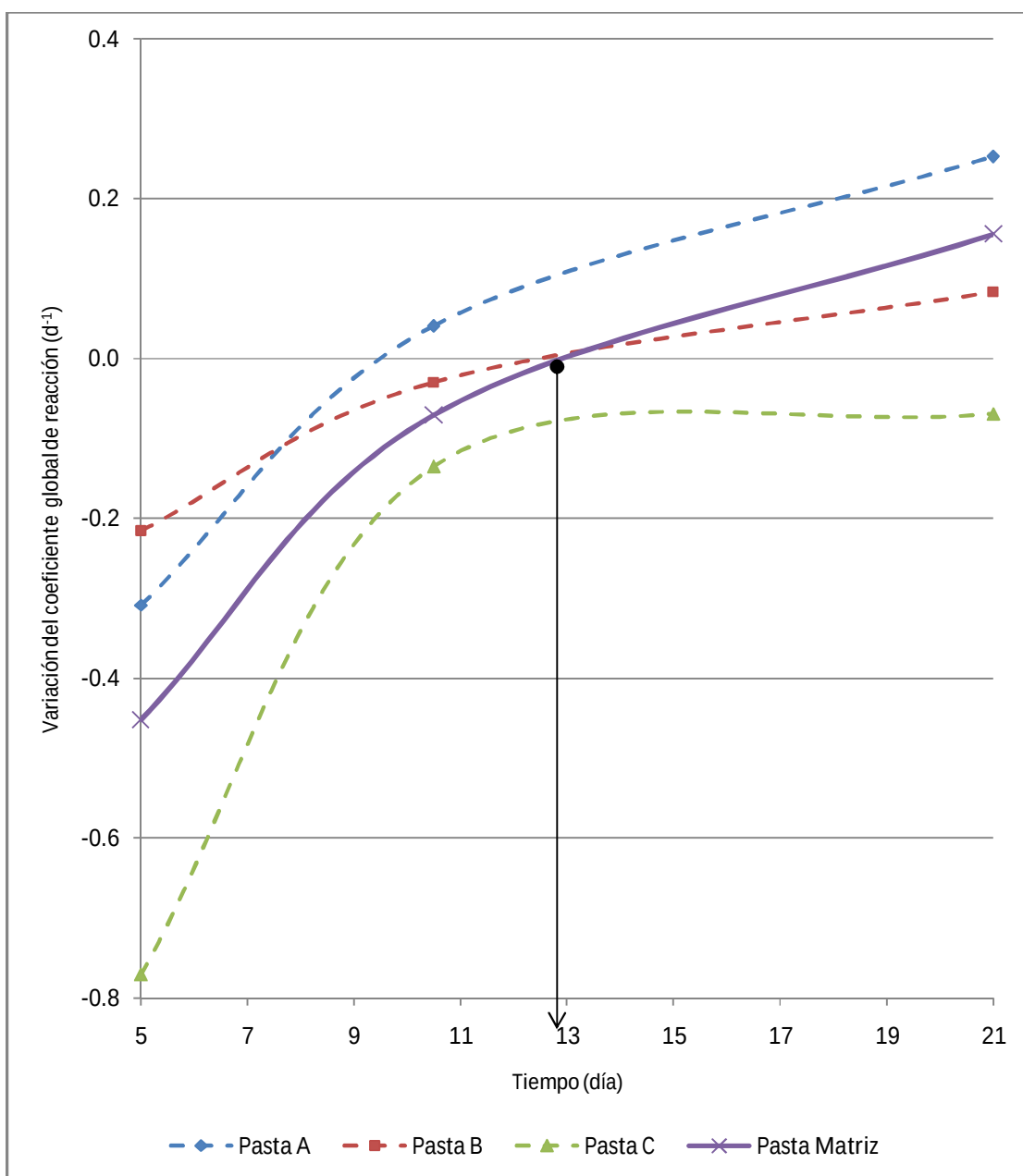
Fuente: elaboración propia.

Figura 54. **Comparación de la variación de los coeficientes de fijación de hidróxido cálcico en la pasta matriz y en la pasta B**



Fuente: elaboración propia.

Figura 55. Comparación de la variación de los coeficientes globales de reacción en las pastas evaluadas

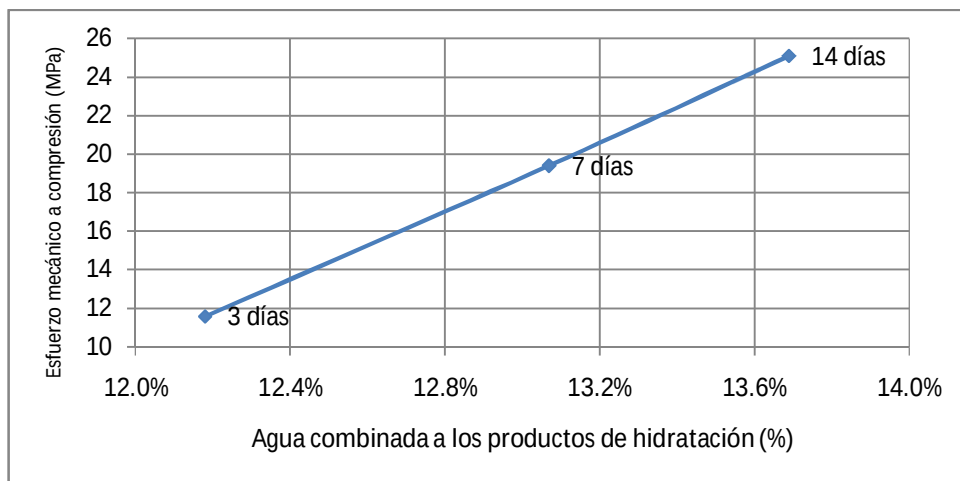


Fuente: elaboración propia.

4.5. Respecto al esfuerzo mecánico a compresión

Este apartado muestra la relación gráfica y matemática entre los parámetros que definen las reacciones químicas evaluadas y los parámetros mecánicos de los morteros elaborados.

Figura 56. **Relación gráfica del esfuerzo mecánico a compresión y el agua combinada a los productos de hidratación de la pasta matriz**



Fuente: elaboración propia.

Tabla XXII. **Relación matemática del esfuerzo mecánico a compresión y el agua combinada a los productos de hidratación**

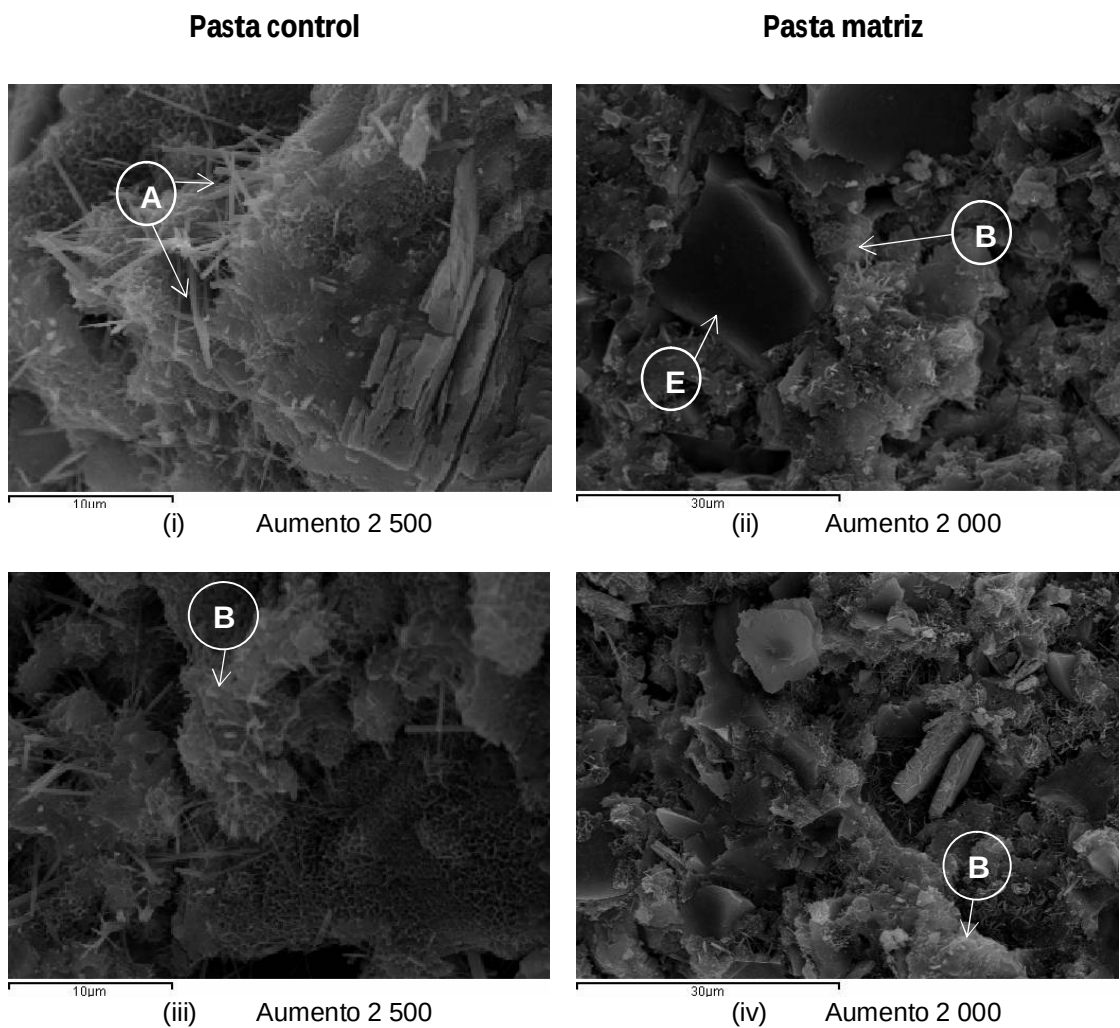
Ecuación	Correlación	Rango de la variable independiente	Rango de la variable dependiente
$\sigma = 892,81H - 97,187$	$R^2=0,9998$	$\sigma = [11,6-25,1]$ MPa	$H = [12,18-13,69]$ %

Fuente: elaboración propia.

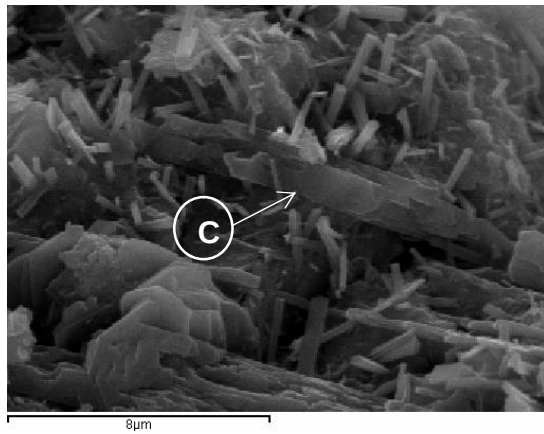
4.6. Respecto a la morfología de los productos de hidratación de la pasta matriz

En este apartado, se muestran micrografías de la pasta control y de la pasta matriz, en las cuales puede observarse la morfología de los productos de la reacción de hidratación y de la reacción puzolánica.

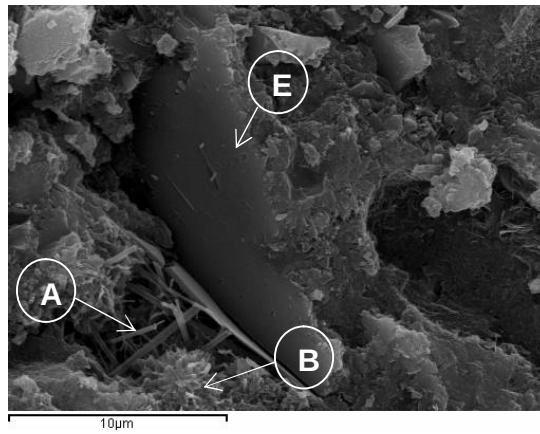
Figura 57. Comparación de micrografías de la pasta matriz y la pasta control a 28 días de hidratación con diferentes aumentos



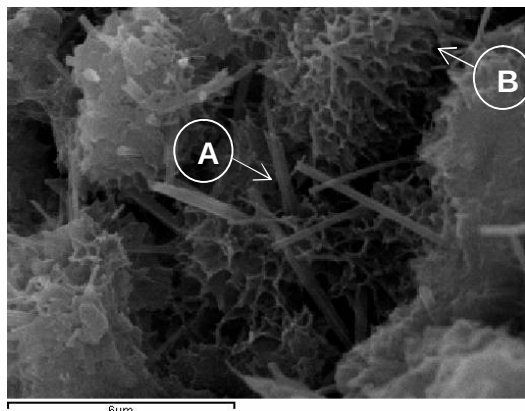
Continuación de la figura 57.



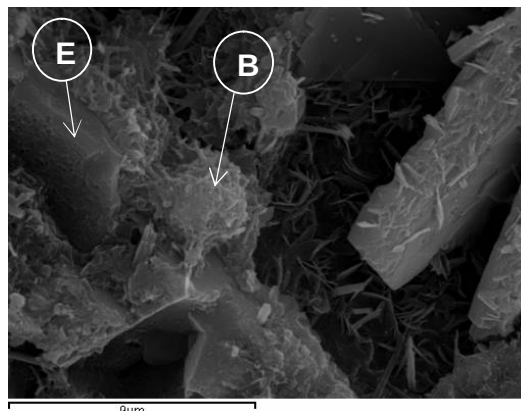
(v) Aumento 5 000



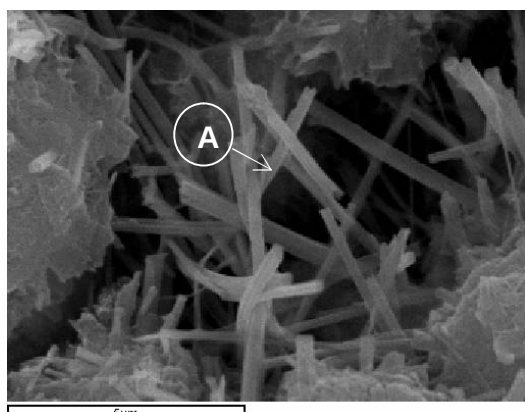
(vi) Aumento 5 000



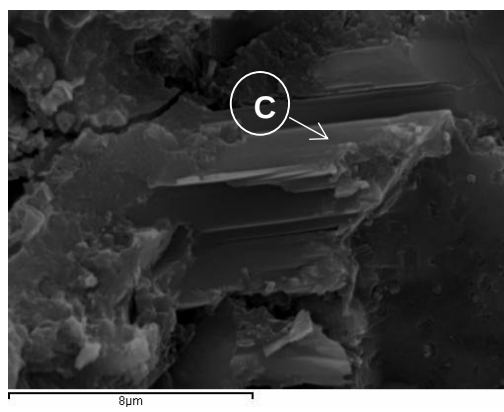
(vii) Aumento 6 000



(viii) Aumento 6 500



(ix) Aumento 7 500

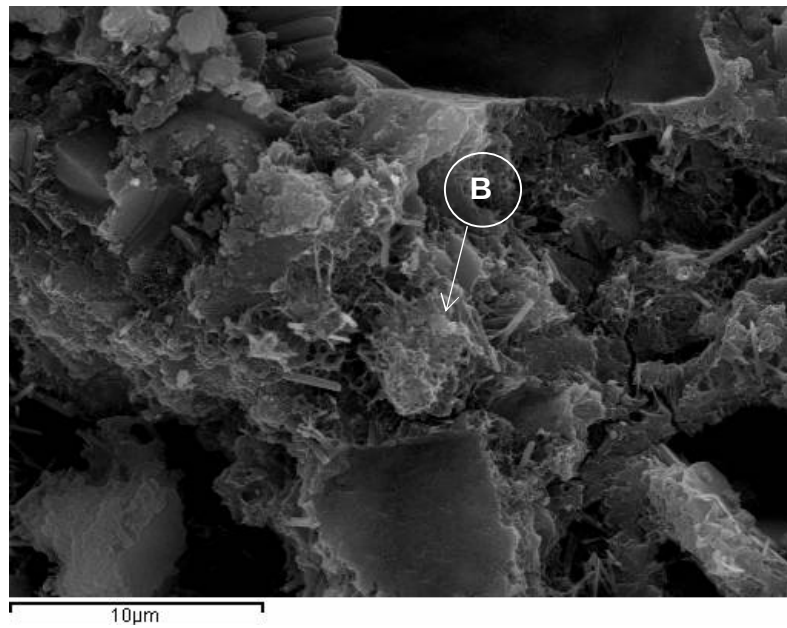


(x) Aumento 7 500

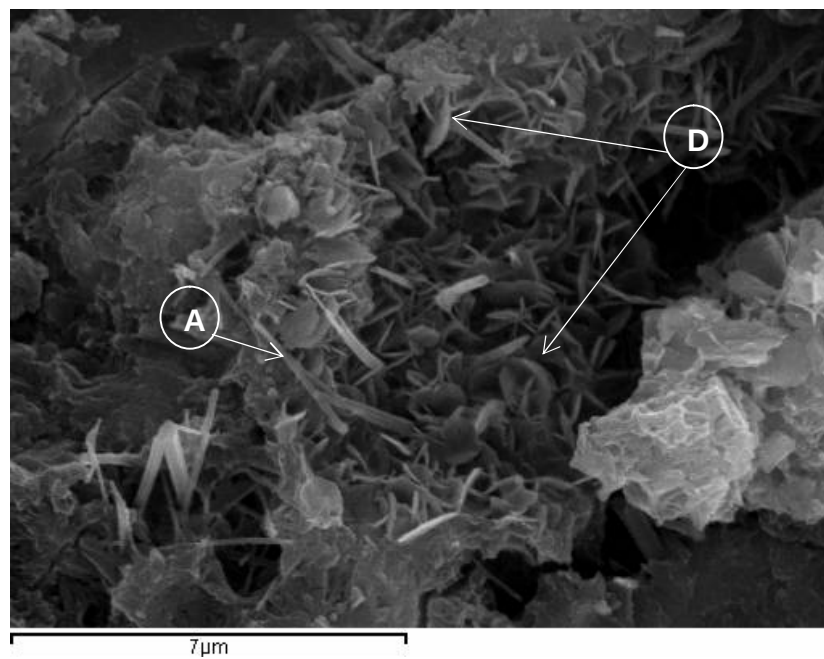
Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Figura 58. **Micrografías de la pasta matriz a 28 días de hidratación**

(i) Aumento 4 000

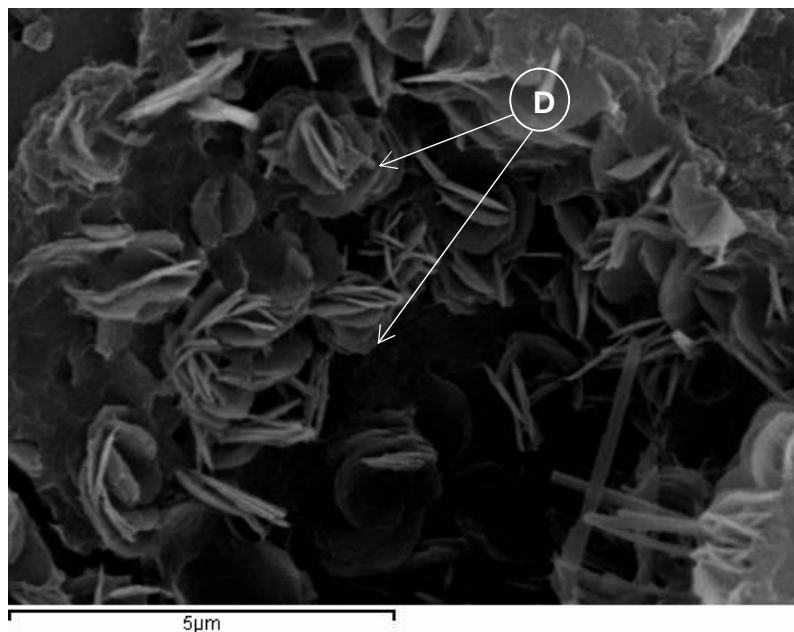


(ii) Aumento 8 500



Continuación de la figura 58.

(iii) Aumento 12 000



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Tabla XXIII. **Identificación de los productos de hidratación observados en las micrografías**

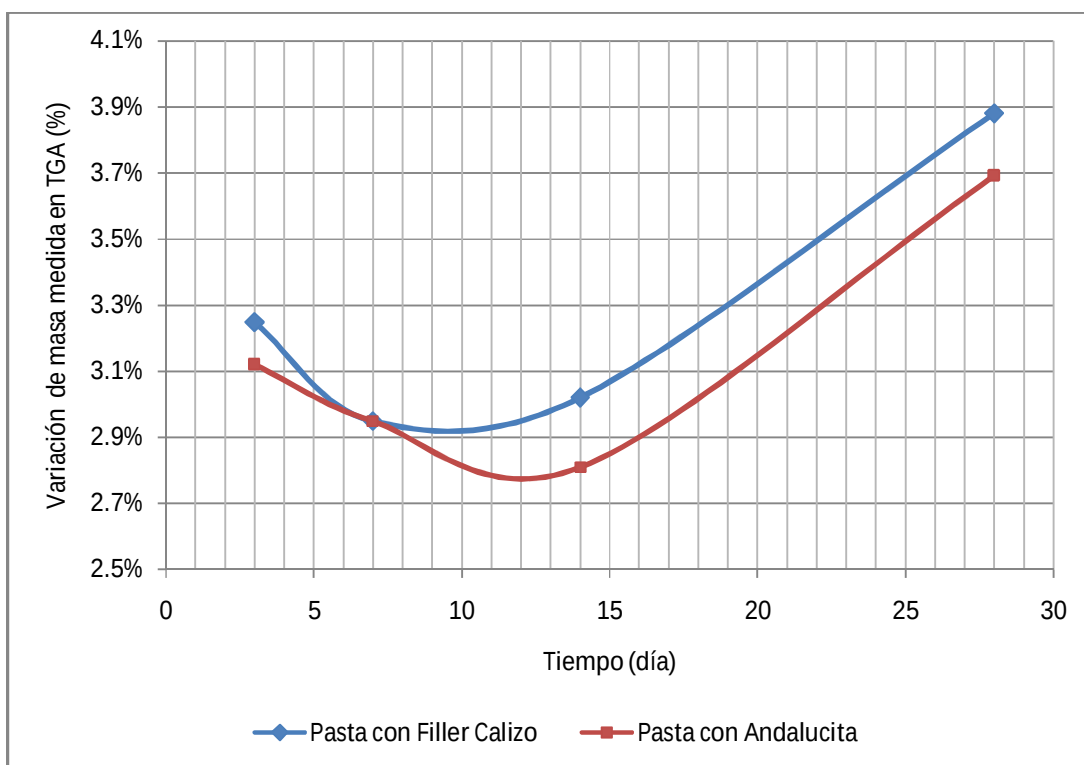
Identificación en la micrografía	Producto de hidratación
A	Etringita
B	Tobermorita gel
C	Portlandita
D	Ghelenita hidratada
E	Puzolana sin reaccionar

Fuente: elaboración propia.

4.7. Respecto a la variabilidad de los resultados termogravimétricos debido al sustituyente inerte de las pastas

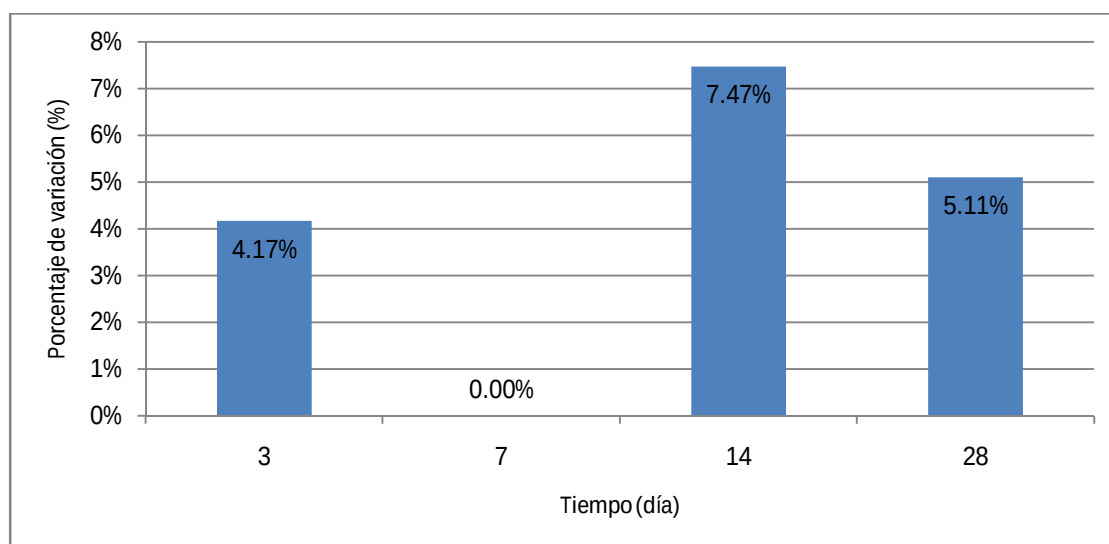
La variabilidad de los análisis fue evaluada mediante la elaboración y ensayo de la pasta duplicado de andalucita. Los resultados obtenidos y en análisis estadístico se muestran en las siguientes figuras y tablas.

Figura 59. **Comparación de la variable respuesta del ensayo termogravimétrico obtenida con filler calizo y con andalucita**



Fuente: elaboración propia.

Figura 60. **Porcentaje de variación de los resultados obtenidos con filler calizo con respecto a los obtenidos con andalucita**



Fuente: elaboración propia.

4.8. Análisis estadístico

El nivel estadístico de la variación de los resultados obtenidos con filler calizo y con andalucita, se evaluó con un análisis de varianza de un factor con interacción en un diseño de bloques al azar. Se utilizó como variable respuesta la variación másica detectada en el análisis termogravimétrico. La variable de clasificación corresponde a la pasta con filler calizo y a la pasta con andalucita, respectivamente. Se utilizó un valor de confianza del 95 por ciento.

Los resultados obtenidos del ANOVA se utilizaron para descartar o comprobar la hipótesis alternativa planteada en esta investigación.

Tabla XXIV. **Análisis de varianza de un factor**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	GL	Promedio de los cuadrados	Valor F calculado	Probabilidad (P)	Valor crítico para F
Entre grupos	9,73236E-5	3	3,24412E-5	26,8642902	0,004125638	6,59138211
Dentro de los grupos	4,83038E-6	4	1,2076E-6			
Total	0,00010215	7				

Fuente: elaboración propia.

Tabla XXV. **Evaluación de hipótesis estadística**

Criterio 1	Criterio 2	Hipótesis	Conclusión
$F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$	$P < \sigma$	Alternativa (Hi)	Aceptada
		Nula (Ho)	Rechazada

Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Las reacciones de hidratación y puzolánica del sistema cemento-puzolana-cal fueron evaluadas en una pasta matriz curada a temperatura y humedad ambiente durante 3, 7, 14 y 28 días. Los resultados obtenidos presentan una serie de efectos a las reacciones involucradas.

Tales efectos se cuantificaron a través del monitoreo individual de las interacciones: cemento-cal, cemento-puzolana y puzolana-cal, en pastas curadas en las mismas condiciones. Luego, los resultados fueron unificados a la explicación del comportamiento de la fijación de hidróxido cálcico en el sistema matriz, cemento-puzolana-cal y su incidencia en la morfología microestructural de la pasta hidratada.

Los resultados obtenidos para las pastas de monitoreo (A, B y C), pasta matriz y control, se analizan en una serie de apartados específicos presentados a continuación.

5.1. Respecto al efecto de la incorporación de cal hidratada al cemento Portland

El efecto producido por la cal hidratada se evaluó a partir de la elaboración de una pasta compuesta por cemento/cal/filler calizo con las mismas proporciones que la pasta matriz, en este caso sustituyendo la puzolana por un material inerte de naturaleza cálcica (filler calizo).

La incorporación de cal hidratada al cemento produce una clara inhibición de la formación de portlandita, tal como se presenta en la figura 41; la curva superior representa la cantidad de portlandita producida por el cemento sin incorporación de cal (pasta control), mientras que la inferior representa la portlandita producida en la pasta de cemento con cal (pasta A). El déficit de producción de portlandita alcanza su máximo a los 7 días de hidratación, mostrando una reducción del 49,32 por ciento de portlandita respecto al control, tal como se muestra en la figura 42.

Es importante notar que en las curvas de variación del coeficiente de formación de portlandita (figura 43) se distinguen claramente dos etapas divididas en el día 10, a partir del cual se modifica su comportamiento. La variación del coeficiente de formación de portlandita en la pasta control durante la primera etapa es baja y, durante la segunda, aumenta notablemente.

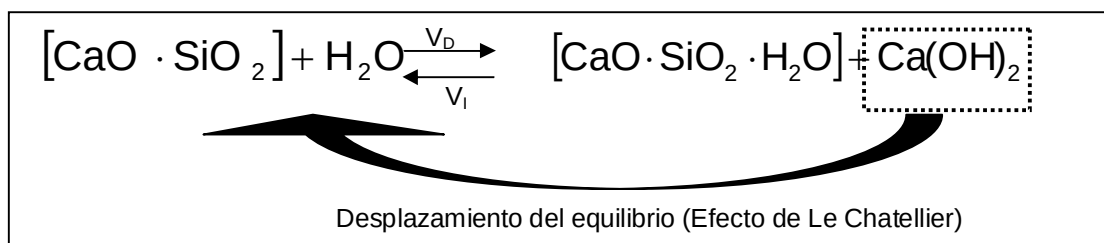
Ahora bien, la curva correspondiente a la pasta con cal incorporada muestra que durante los primeros 10 días, la cal inhibe, de tal manera, la reacción de formación de portlandita que la variación del coeficiente es negativa, lo que indica que dicha reacción es reversible. En esta primera etapa la velocidad de la reacción inversa es mayor que la velocidad de formación (reacción directa).

Durante la segunda, la velocidad de formación es mayor a la velocidad de la reacción inversa, incluso superando en magnitud a la de la pasta control; esto indica que, aún con incorporación de cal, la velocidad de formación de portlandita se acelera notablemente al avanzar el tiempo, pero sin alcanzar la cantidad absoluta de portlandita del control en ningún período de hidratación evaluado. Hecho que se comprueba observando la figura 41.

La inhibición de formación de portlandita puede explicarse con el efecto de Le Chatellier. Los componentes mayoritarios del cemento, silicatos cálcicos, reaccionan con agua produciendo hidratos de estos compuestos y portlandita.

La incorporación de cal hidratada, desplaza el equilibrio hacia la inversa inhibiendo la formación de portlandita en todo el período de hidratación evaluado. Tal como se evidencia en la figura 43, esta reacción es reversible cuando se incorpora cal a la pasta, afectando la velocidad directa (V_D) e inversa (V_I) en dos etapas de comportamiento cinético distinto y con ello la variación de los coeficientes de reacción. La reacción simplificada y generalizada (sin coeficientes estequiométricos), así como el efecto de Le Chatellier, se muestra en la figura 61.

Figura 61. **Representación del efecto de Le Chatellier al incorporar cal hidratada al cemento Portland**



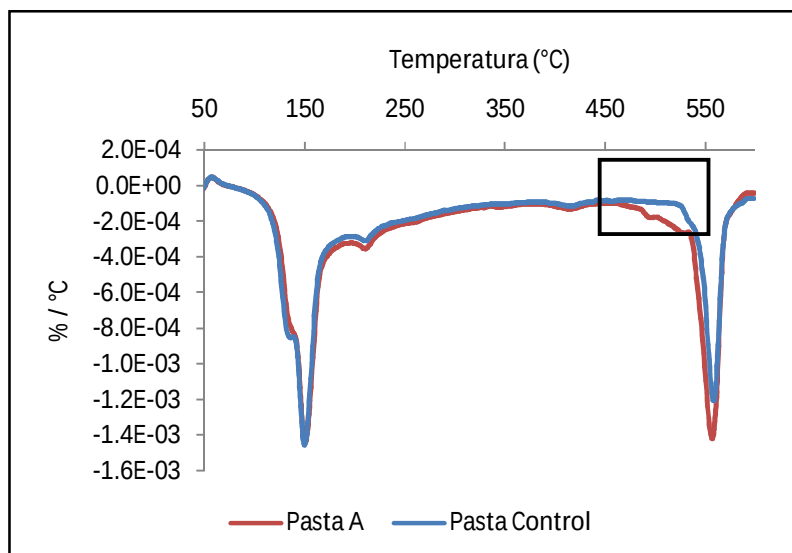
Fuente: elaboración propia.

La cal incorporada a la pasta ocupa espacios en los poros del sistema cementante, lo que impide que la portlandita tenga espacio suficiente para formarse y cristalizar adecuadamente. El sistema cristalino hexagonal de la portlandita requiere de varios milímetros de espacio para su formación; la incorporación de cal evita, en cierto grado, su cristalización.

La portlandita y la cal incorporada, ambas hidróxido cálcico (Ca(OH)_2), se diferencian únicamente en su estructura cristalina, siendo la incorporada de estructura vítrea (amorfa) y la producida por el cemento, una fase cristalina. Esta diferenciación puede notarse en todos los ensayos de termogravimetría realizados a la pasta A, en los cuales se observa una pequeña variación de masa a temperaturas entre 50 y 100 grados Celsius antes del apareamiento del pico principal de descomposición del hidróxido cálcico, tal como se muestra en la figura 62 y 63.

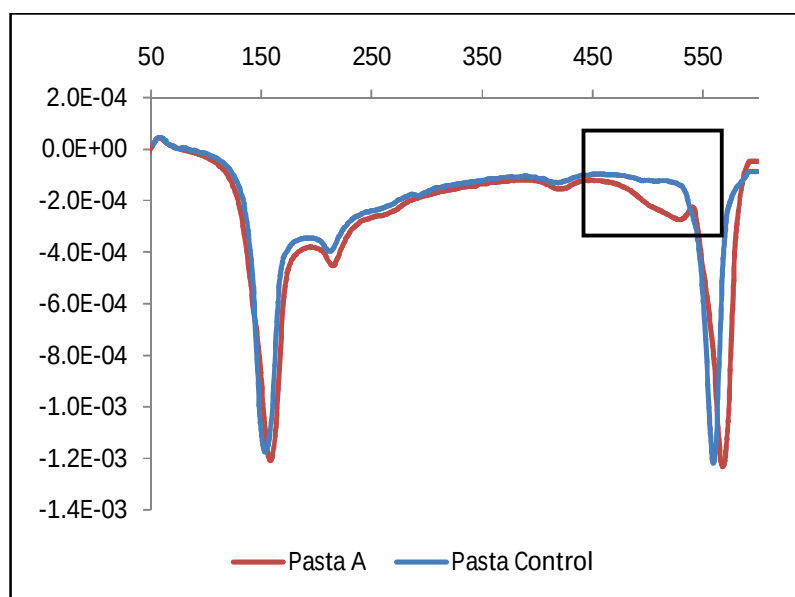
La comparación de termogramas de la pasta control, que contiene únicamente portlandita, y la pasta A, que contiene ambas fases, evidencia claramente este fenómeno térmico que puede atribuirse, precisamente, a la mayor estabilidad de estructuras cristalinas frente a vítreas.

Figura 62. **Comparación de curvas derivadas de termogramas de la pasta A y la pasta control a 7 días**



Fuente: elaboración propia.

Figura 63. **Comparación de curvas derivadas de termogramas de la pasta A y la pasta control a 14 días**



Fuente: elaboración propia.

5.2. **Respecto a la interacción puzolana-hidróxido cálcico: efecto de la procedencia del hidróxido cálcico en la reacción puzolánica**

Esta evaluación se realizó con el fin de comparar el porcentaje total de fijación de hidróxido cálcico cuando éste procede de la hidratación del cemento (portlandita) o bien cuando procede de la incorporación de cal hidratada a la pasta. Asimismo, se evaluó la variación del coeficiente de reacción puzolánica con ambas interacciones.

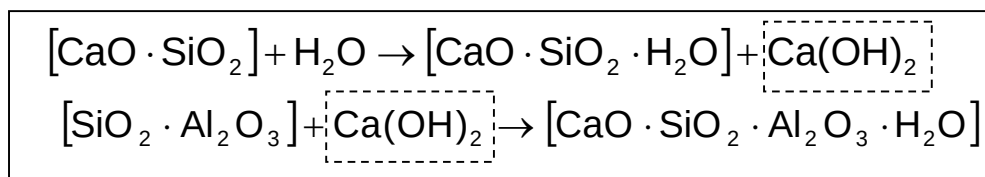
5.2.1. Respecto al efecto de la incorporación de puzolana al cemento Portland. Interacción puzolana-portlandita

La interacción puzolánica con el cemento se evaluó a partir del monitoreo de una pasta compuesta por cemento/puzolana/filler calizo (Pasta B) con las mismas proporciones que la pasta matriz, en este caso sustituyendo la cal por el filler.

En la pasta B, se ven aunadas dos reacciones generales, la reacción de hidratación del cemento Portland y la reacción de fijación de portlandita por la puzolana (reacción puzolánica). Los silicatos y aluminatos tricálcicos y dicálcicos, que componen el cemento, reaccionan con agua produciendo sus respectivos hidratos; debido a esto, la estequiometría y la cinética de la reacción de hidratación se constituyen de varias reacciones individuales, que, por fines de simplificación en esta investigación, se analizaron como una reacción global. Por su lado, la reacción puzolánica también se trató como una reacción simplificada por razones similares.

Los esquemas simplificados de la reacción de hidratación de los silicatos cálcicos del cemento y de la reacción puzolánica se muestran en la figura 64, en la cual se evidencia el compuesto común en ambas.

Figura 64. **Esquema simplificado de la reacción puzolánica y de hidratación**



Fuente: elaboración propia.

La figura 44 muestra que la curva de contenido de portlandita de la pasta B es, en todo el período de evaluación, inferior a la curva del control, lo que indica que la puzolana fija efectivamente la portlandita procedente de la hidratación del cemento. Como evidencia la figura 64, la portlandita participa en ambas reacciones, siendo producto en la reacción de hidratación y reactivo en la puzolánica; este hecho indica que las reacciones se llevan a cabo en cadena, dando inicio con la reacción de hidratación del cemento que, a su vez, produce una cantidad de portlandita suficiente para que la reacción puzolánica se active.

Desde el inicio del periodo de evaluación, se evidenció la existencia de 8,39 por ciento de portlandita en la pasta B y 9,21 por ciento en la pasta control (figura 44), por lo que se puede afirmar que la activación de la puzolana se llevó a cabo en los primeros 3 días de hidratación.

La cantidad absoluta de portlandita fijada se muestra en la figura 45, de la cual se obtuvo el porcentaje de fijación sobre la base de portlandita total disponible producida por el cemento en la pasta control el mismo día. Esta curva muestra un incremento de dicho porcentaje en función del tiempo, alcanzando un 27,25 por ciento de fijación a los 28 días de hidratación. Es importante mencionar que este porcentaje es aparente, ya que no es posible conocer con certeza la cantidad de portlandita que efectivamente estuvo disponible para la reacción, sin embargo, se considera que la pasta control ofrece una muy buena aproximación suficientemente confiable para la evaluación del comportamiento puzolánico.

En cuanto a la cinética de las dos reacciones involucradas, la variación de los coeficientes de reacción mostrados en la figura 46 revelan un claro comportamiento en dos etapas separadas aproximadamente en el día 12.

La curva de variación del coeficiente global en la pasta B indica que, durante la primera etapa cinética, las magnitudes son negativas, debido a que la cantidad de portlandita disminuye en función del tiempo, comportamiento verificable también en la figura 44. La variación del coeficiente de fijación de portlandita es mucho mayor a la variación del coeficiente de formación, 0,23 y 0,01 día inverso respectivamente, la primera disminuyendo gradualmente y la segunda aumentando del mismo modo hasta el día 12 en el cual las variaciones del coeficiente se igualan a 0,05 día inverso. En este punto la variación del coeficiente global se iguala a cero debido a que ambas reacciones proceden a la misma velocidad.

En la segunda etapa cinética, la variación del coeficiente de formación de portlandita es mayor a la de fijación, por lo que la variación del coeficiente global es positiva en este intervalo. Al finalizar el periodo de evaluación de las pastas aun no se había alcanzado el equilibrio en el cual la variación del coeficiente global se iguala a cero.

5.2.2. Respecto a la interacción puzolana-cal hidratada

Para esta evaluación se elaboró una pasta puzolana/cal/filler calizo (pasta C) con las mismas proporciones que la pasta matriz, sustituyendo el cemento por el filler.

En la figura 47, la pasta C mostró una disminución gradual del contenido de hidróxido cálcico incorporado, iniciando con 7,44 por ciento al día 0 y finalizando la evaluación de 28 días con 0,14 por ciento, lo que demuestra la fijación efectiva del 98,07 por ciento del hidróxido cálcico disponible en base al total másico de cal incorporada, denominado en la figura 47 como porcentaje acumulado de fijación.

Con respecto a la figura 48, el porcentaje de fijación de hidróxido cálcico en la pasta C es mayor al de la pasta B en todo el intervalo de tiempo evaluado. Con un 27,25 por ciento de hidróxido cálcico fijado a los 28 días en la pasta B, frente a un 87,04 por ciento en la C, se puede esperar que la incorporación de cal en la elaboración de la pasta mejore la reacción puzolánica. Cabe mencionar que el porcentaje de fijación en la pasta C no se obtuvo como un dato puntual, ya que no es posible conocer la disponibilidad definitiva de hidróxido cálcico para cada día; la información presentada en la figura 48 (pasta C) es un rango aparente de fijación entre dos días evaluados y se muestra con fines comparativos.

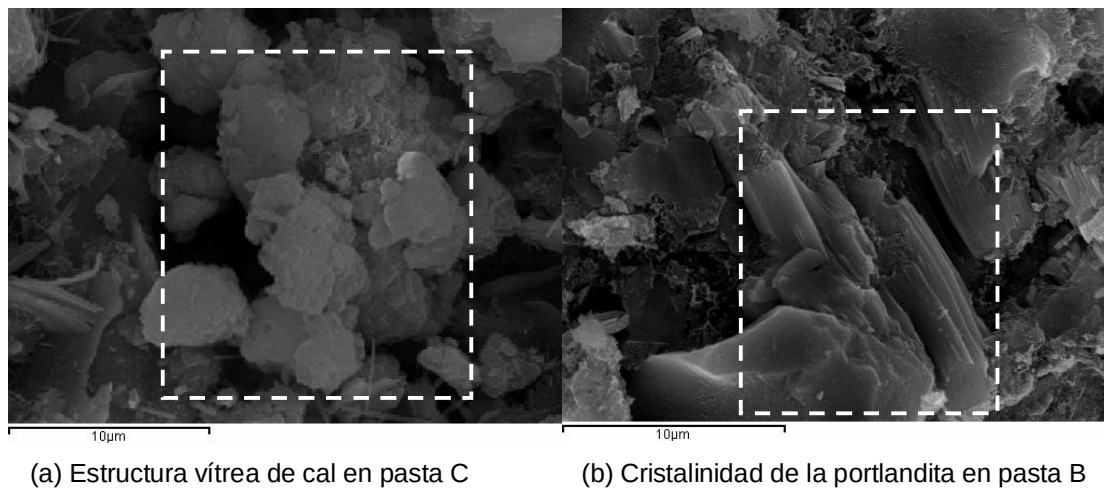
La comparación de la variación del coeficiente de reacción puzolánica (figura 49) confirma la aceleración de la fijación en las primeras edades cuando se incorpora cal, sin embargo, en ambas pastas la variación del coeficiente de fijación decrece en función del tiempo hasta igualar magnitudes aproximadamente a los 16 días de evaluación.

El hecho de que la cal incorporada optimice la reacción puzolánica puede atribuirse a dos factores principales: el primero, a la disponibilidad de hidróxido cálcico desde la preparación de la pasta, lo que permite la activación instantánea de la reacción puzolánica. A diferencia de la pasta B, el inicio de la reacción puzolánica depende de la reacción de hidratación del cemento con la respectiva formación de portlandita suficiente para su activación.

El segundo factor es la amorficidad de la cal incorporada. Tal como se refirió en el primer apartado de esta discusión, la cal comercial posee una estructura menos cristalina que la portlandita, lo que aumenta su reactividad.

Esta puede ser la razón por la cual el porcentaje y la variación del coeficiente de fijación de la pasta C sean mayores al de la B en todo el intervalo de tiempo evaluado. En la figura 65, se muestran las micrografías obtenidas de la pasta B y C que evidencian la estructura cristalina de la portlandita y la amorficidad de la cal incorporada.

Figura 65. **Micrografías de cal hidratada en la pasta C y portlandita en la pasta B**



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

5.3. **Respecto al comportamiento del cemento Portland con 40 por ciento de aglomerante puzolana-cal. Pasta matriz**

En la pasta matriz, compuesta de cemento-puzolana-cal, ocurren simultáneamente varias reacciones e interacciones químicas:

- Reacción de hidratación del cemento Portland con el efecto de la inhibición de formación de portlandita debido a la incorporación de cal hidratada.
- Reacción puzolánica de la puzolana con la portlandita producida por el cemento.
- Reacción puzolánica de la puzolana con la cal incorporada.
- Otras interacciones químicas entre los componentes.

Los fenómenos referidos fueron evaluados individualmente en las pastas de monitoreo (A, B, C) con el fin de analizar las interacciones en la pasta matriz y brindar una aproximación a su comportamiento. Sin embargo, es complejo definir en su totalidad los procesos químicos involucrados debido a las múltiples interacciones entre los componentes iniciales de la pasta, los intermediarios y las relaciones entre reacciones reversibles y reacciones en cadena, por lo cual el establecimiento definitivo de dicho comportamiento queda fuera del alcance de esta investigación. En los párrafos siguientes se analizará la pasta matriz en función de los resultados obtenidos en la misma y en las pastas A, B y C en base a conceptos teóricos fundamentales.

La figura 50 muestra la comparación del contenido de hidróxido cálcico libre en las pastas evaluadas en función del tiempo. La pasta matriz se sitúa encima de la pasta control (cemento) y de la pasta B (cemento-puzolana), lo que es un buen indicador de que la incorporación del aglomerante puzolana-cal al cemento permite mantener la alcalinidad de la pasta hasta valores similares a pastas de cemento Portland sin adiciones. Al incorporar únicamente puzolana al cemento, el hidróxido cálcico en la pasta, y por lo tanto su alcalinidad, disminuye proporcionalmente con el tiempo, alejándose notablemente de la pasta control; esto puede incidir en la durabilidad del material a edades avanzadas.

Asimismo, una cantidad mayor de hidróxido cálcico libre en las pastas, como lo exhibe la pasta A (cemento-cal), puede tener efectos negativos en la porosidad del material, lo que se traduce en disminución de la resistencia mecánica y de la durabilidad a ataques químicos. Se denota entonces el comportamiento intermedio de la pasta matriz en cuanto al hidróxido cálcico libre, produciendo un medio alcalino similar al control de cemento Portland y aproximándose más a éste a medida que avanza el tiempo, alcanzando un excedente del 6,05 por ciento a los 28 días (figura 51).

En cuanto a la reacción puzolánica, ésta se da entre la puzolana y la cal incorporada, así como entre la puzolana y la portlandita liberada en la hidratación del cemento. Como se refiere en el primer apartado de esta sección, los termogramas de pastas con incorporación de cal muestran una pequeña curva característica a temperaturas menores que el rango de deshidroxilación de la portlandita; la separación de los dos procesos térmicos permitiría conocer la cantidad de cal incorporada y la cantidad de portlandita que reaccionaron con la puzolana respectivamente. Para este fin, se trabajó con termogravimetría de alta resolución, sin embargo ambos procesos térmicos se solaparon en el mismo rango de temperatura, no pudiéndose lograr la separación de la fijación de cal y de portlandita.

El hidróxido cálcico fijado por la puzolana se calculó con respecto a la cantidad libre de éste en la pasta A y su diferencia con la pasta matriz para cada día de evaluación. La pasta A incluye tanto la cal que se incorporó como la portlandita que liberó el cemento en su hidratación, tomando en cuenta el efecto de inhibición, lo que permite el cálculo del total disponible para la reacción puzolánica.

La figura 52, muestra la cantidad de hidróxido cálcico fijado por la puzolana en la pasta matriz, observándose un comportamiento de aumento de la fijación absoluta en función del tiempo. También se muestra que esta pasta se comporta de manera similar a la pasta B en todo el período de evaluación, fijando aproximadamente la misma cantidad de hidróxido cálcico.

Sin embargo, en la figura 53 se demuestra mayores diferencias entre ambas pastas, ya que el porcentaje de fijación se calcula en base al total de hidróxido cálcico disponible para reaccionar. Se muestra que la pasta C difiere notablemente del comportamiento de la pasta matriz y pasta B, fijando porcentajes mucho mayores de hidróxido cálcico en todo el período.

Ya que la pasta matriz contiene tanto cal incorporada como portlandita, se esperaría que el porcentaje de fijación mostrase un comportamiento intermedio entre la pasta B y C, sin embargo, éste se mantuvo inferior durante toda la evaluación hasta los 28 días. Incluso, podría esperarse que la puzolana fijara a mayores velocidades desde las primeras edades, por la alta disponibilidad de hidróxido cálcico para su activación; esto es refutado en la figura 54, la cual muestra que la variación del coeficiente de fijación en los primeros días es mayor en la pasta B que en la pasta matriz.

Estos hechos podrían atribuirse al exceso de hidróxido cálcico disponible y a la ocupación de espacios en los poros de la matriz, pudiendo evitar esto el depósito de productos de hidratación y así generar un efecto de inhibición en las reacciones. Sin embargo, con la información disponible en esta investigación, no puede concluirse una explicación definitiva a este comportamiento.

Por otro lado, el porcentaje de fijación de la pasta matriz se aproxima al de la pasta B a medida que avanza el tiempo, por lo que puede esperarse que, a edades avanzadas, la fijación en la pasta matriz supere en magnitud a la pasta B. Esto puede corroborarse en la figura 54, la pasta matriz muestra un comportamiento relativamente estable, mientras que la B disminuye drásticamente en función del tiempo al inicio de la evaluación y aumenta gradualmente al final. La variación del coeficiente de fijación de la pasta matriz supera al de la B desde los 8 días de evaluación, por lo que puede esperarse que a mayores edades supere también el porcentaje de fijación.

Cabe mencionar que todas las variaciones del coeficiente de fijación de las pastas evaluadas decrecen en función del tiempo, alcanzando el equilibrio a edades mayores a 28 días.

Para explicar con claridad el comportamiento de la pasta matriz, la separación de la fijación de portlandita y de la cal incorporada sería de gran utilidad. Evaluaciones detalladas con ensayos termogravimétricos de alta resolución se recomiendan como continuidad de esta investigación.

La figura 55 muestra la comparación de la variación de coeficientes globales de reacción en las pastas evaluadas. Las magnitudes negativas de la pasta B, C y matriz, demuestran el período de tiempo en que la variación del coeficiente de fijación es mayor a la variación del coeficiente de formación de portlandita. Ya que para la pasta A no existe reacción puzolánica, el segmento negativo indica únicamente la inhibición de formación de portlandita (por la incorporación de cal), mientras que para la pasta C no existe reacción de hidratación por lo que la magnitud de la variación del coeficiente es negativa en todo el período de tiempo.

Como se refirió en anteriores párrafos, el comportamiento de la pasta B y matriz es similar, mostrando que la variación del coeficiente de fijación es mayor a la de hidratación desde el inicio del período, igualándose ambas a los 13 días, con cambio de comportamiento hasta el final de la evaluación.

5.4. Respecto al esfuerzo mecánico a compresión

Las pruebas de índole mecánico se realizaron en morteros elaborados con las mismas proporciones que la pasta matriz, utilizando como agregado fino arena estándar. Los ensayos de esfuerzo mecánico a compresión no se incluyen dentro de la metodología de esta investigación, ya que fueron realizados en el marco de pruebas preliminares en la sección de Ecomateriales del Centro de Investigaciones de Ingeniería. La información recopilada consta en documentos pendientes de publicación.

Como lo muestra la figura 56 y la tabla XXII, el esfuerzo mecánico a compresión aumenta linealmente con el contenido de agua combinada a los productos de hidratación de la pasta matriz evaluados a 3, 7 y 14 días, obteniendo una correlación lineal del 0,9998.

Productos de hidratación tales como la Tobermorita gel, son los responsables del aumento de resistencia de pastas y morteros, por lo que la relación obtenida entre ambos parámetros es un indicador que evidencia este hecho. En este caso, el parámetro calculado es el agua combinada a los hidratos, ya que por la complejidad de las relaciones estequiométricas de las reacciones no puede obtenerse un porcentaje de los productos de hidratación formados. Sin embargo, el agua combinada es un buen indicador del comportamiento de la formación de hidratos en la pasta matriz y en los morteros.

La microestructura de los hidratos es determinante en el desarrollo de resistencias, por lo que los resultados referidos no deben considerarse como un aspecto aislado en la interpretación de la información. La relación entre los hidratos producidos en la pasta matriz y el esfuerzo a compresión de morteros a edades avanzadas debe corroborarse mediante pruebas termogravimétricas, microestructurales y mecánicas a largos plazos.

5.5. Respecto a la morfología de los productos de hidratación

La comparación visual de la pasta matriz con respecto a la pasta control, mediante las micrografías mostradas en la figura 57, revela la formación de productos de hidratación con morfología similar entre ambas pastas a los 28 días. La tabla XXIII muestra la identificación de los productos observados.

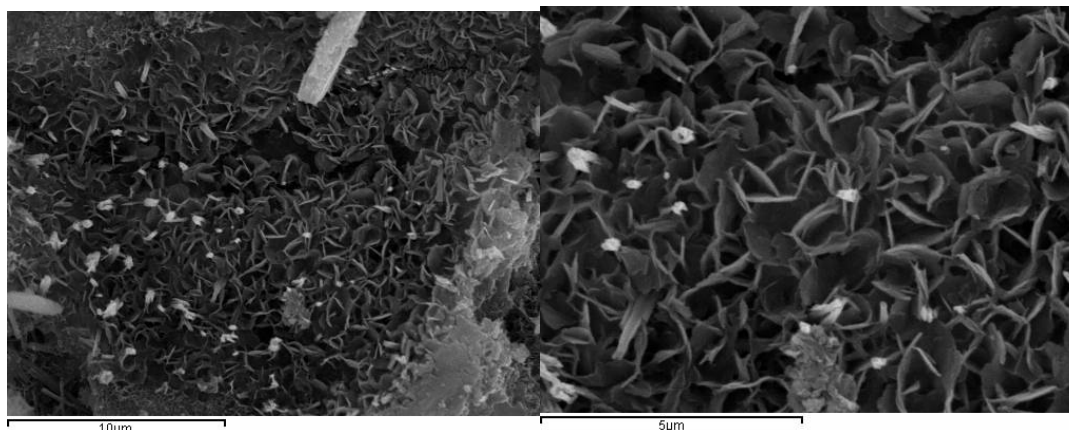
Las micrografías realizadas a la pasta control muestran los productos característicos de la hidratación de cemento Portland, tales como la etringita (A), tobermorita (B) e hidróxido cálcico (C). La etringita puede distinguirse con claridad en la imagen (v), en la que se aprecia el crecimiento de este compuesto en las cercanías de un cristal de portlandita. La imagen (ix) permite visualizar la morfología de pequeñas y finas agujas que caracterizan a la etringita, producto de la reacción entre los aluminatos cálcicos del cemento y el yeso. El producto principal de la hidratación del cemento, la tobermorita (silicatos di y tri cálcicos hidratados) puede apreciarse con estructura poco cristalina en las imágenes (iii) y (vii).

Por otro lado, en las micrografías de la pasta matriz se observan productos de hidratación similares al control. En la figura 58, la imagen (ii) muestra la formación de tobermorita de estructura amorfa, sobre la superficie de un grano de puzolana sin reaccionar (E); similar a la imagen (vi) en la que además se observa la formación de etringita.

La puzolana sin reaccionar muestra una superficie lisa con depósitos de productos de hidratación que evidencian el desarrollo de la reacción puzolánica en la matriz cementante, tal como lo muestra la imagen (viii). No se distinguen imágenes de hidróxido cálcico amorfo, el cual fue incorporado en la elaboración de la pasta matriz, pero sí se observa portlandita con microestructura cristalina en la imagen (x), lo que evidencia el transcurso de la reacción de hidratación del cemento.

La principal diferencia encontrada entre ambas pastas, es la formación de pequeños cristales hexagonales de ghelenita (D) en la pasta matriz, tal como se muestra en la figura 58 (ii) y (iii). La ghelenita es un producto de hidratación del silicoaluminato cálcico, por lo que su formación se atribuye a la composición química de la puzolana. Cabe mencionar, que este producto hidratado también se observó en la pasta B como se muestra en la figura 66.

Figura 66. **Observación de Ghelenita en micrografías de la pasta B**



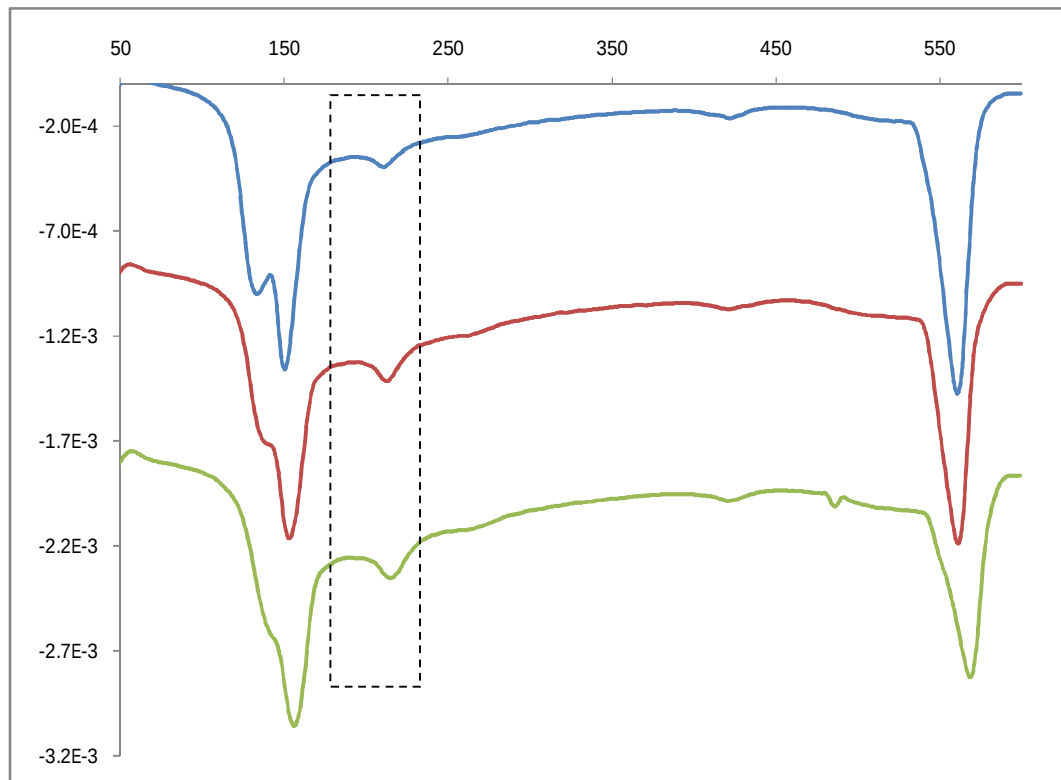
Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología de Hormigón.

Según Soriano³ y Payá⁴, los aluminatos y silicoaluminatos hidratados se descomponen entre 200 y 250 grados Celsius en un análisis termogravimétrico, por lo que su presencia en la pasta matriz puede también determinarse al observar el pequeño pico en el termograma en el rango de temperatura referido. La figura 67, muestra los termogramas a 3, 7 y 14 días de la pasta matriz y la evolución del contenido de dichos productos de hidratación.

³ Soriano, L. Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC). Valencia, España; 2007. p 167

⁴ Payá, J. Propiedades de lechadas de cemento fabricadas con cementos de tipo I y mezclas con cenizas volantes y humo de sílice. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002.

Figura 67. **Curva derivada de análisis termogravimétrico de la pasta matriz**



Fuente: elaboración propia.

5.6. **Respecto a la variabilidad de los resultados termogravimétricos debido al sustituyente inerte de las pastas**

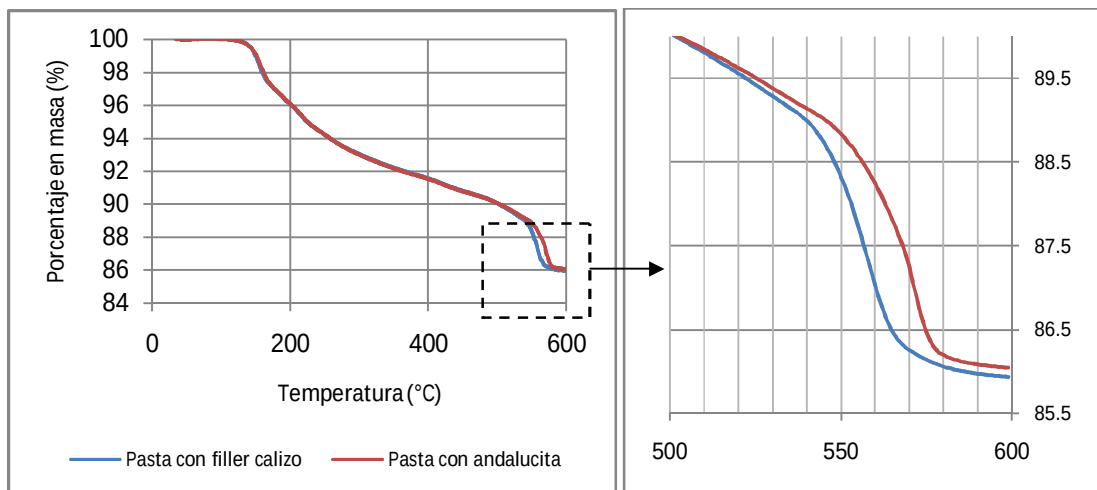
Ya que las pastas de monitoreo fueron evaluadas mediante la sustitución de puzolana en la pasta A, cal en la pasta B y cemento en la pasta C por un material inerte, filler calizo, se hizo necesaria la evaluación de la interferencia de dicho material en los resultados analíticos. Para este fin, se elaboró una pasta con sustitución de filler calizo por andalucita, un material inerte, que a diferencia del filler calizo, posee una composición silicoaluminosa.

Como se muestra en la figura 59, las mediciones de masa en el análisis termogravimétrico obtenidas en la pasta con filler calizo y la pasta con andalucita no parecen variar significativamente, alcanzando su máxima variación absoluta a los 14 días con 7,47 por ciento (figura 60).

La fuente de variaciones mínimas puede atribuirse a la composición de la andalucita, de naturaleza ácida, la cual pudo neutralizar parcialmente el hidróxido cálcico, produciendo resultados menores a los reales; mientras que el filler calizo produce un medio altamente alcalino, lo que puede favorecer las reacciones involucradas. Lo anterior se verifica nuevamente en la figura 59, en la cual la curva de variación másica (por deshidroxilación del hidróxido cálcico) de la pasta de filler calizo es mayor a la de andalucita en todo el intervalo de evaluación termogravimétrica realizado hasta 600 grados Celsius.

Las variaciones se consideran bajas, lo que puede ejemplificarse con claridad en la figura 68 que muestra el termograma con el mayor porcentaje de variación (7,47 por ciento). En la figura 68 se remarca la variación y se amplía en el rango de medición del hidróxido cálcico.

Figura 68. **Comparación de termogramas de la pasta con filler calizo y con andalucita y ampliación del rango de variación**

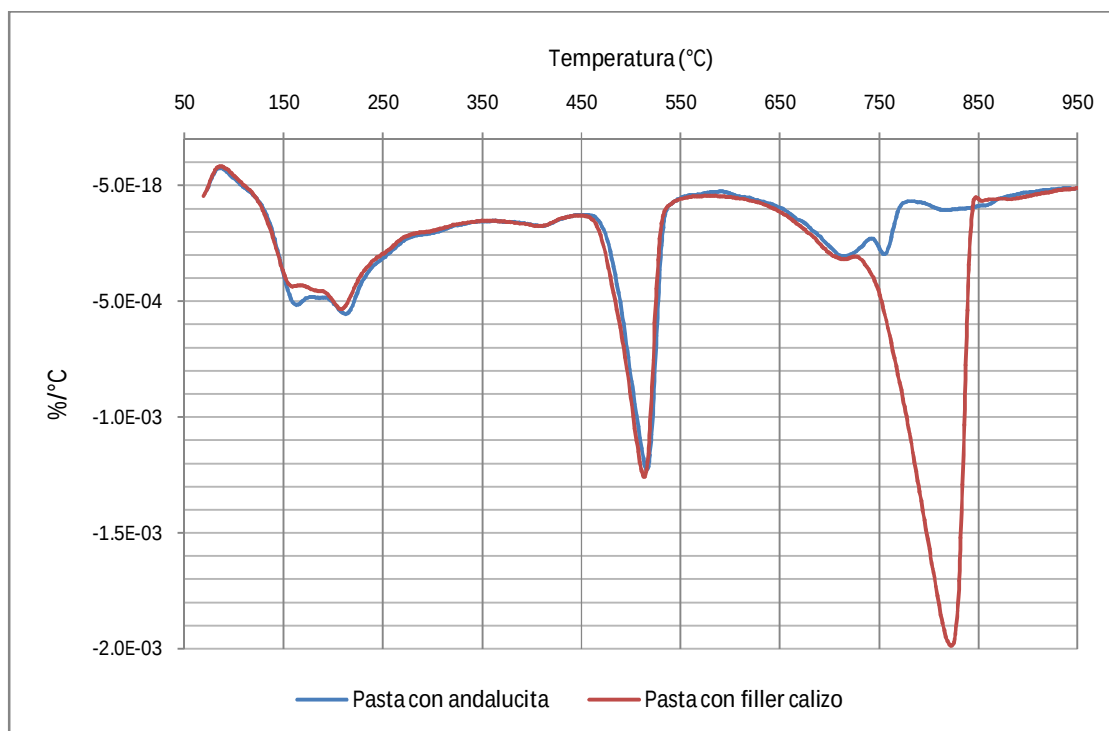


Fuente: elaboración propia.

Por su parte, el filler calizo, mayoritariamente carbonato cálcico, sufre una decarbonatación a temperaturas entre 650 y 900 grados Celsius, según la figura 69, la cual muestra la comparación de termogramas hasta 950 grados Celsius a 28 días de ambas pastas. La igualdad de los resultados en el intervalo de 50 a 600 grados Celsius demuestra que la pequeña variación de los resultados no se debe a este proceso térmico.

Además la curva de la pasta con andalucita en la figura 69 demuestra que una mínima parte del contenido de hidróxido cálcico sufrió carbonatación, siendo ésta también una posible fuente de variación en los resultados analíticos.

Figura 69. **Comparación de curvas termogravimétricas derivadas hasta 950 grados Celsius de la pasta con filler calizo y andalucita**



Fuente: elaboración propia.

Para comprobar estadísticamente lo discutido en este apartado, la variabilidad de los resultados y el nivel de significancia fue evaluado mediante un análisis de varianza de un factor. Los resultados de éste se muestran en la tabla XXIV y la conclusión obtenida a partir de dos criterios se muestra en la tabla XXV.

Ya que el valor F calculado para la variación entre los resultados de filler calizo y de andalucita es mayor al valor F crítico, la hipótesis alternativa planteada en esta investigación es aceptada.

Además la probabilidad calculada para este caso es menor al nivel de significancia establecido, lo que conlleva al descarte de la hipótesis nula y la aceptación de la hipótesis alternativa.

En base a la hipótesis alternativa propuesta, se comprueba que los resultados termogravimétricos obtenidos en pastas con filler calizo no varían significativamente de los obtenidos en pastas con andalucita como sustituyente inerte. Además, ya que la variación de los resultados entre ambas pastas se atribuye a la acidez de la andalucita y su efecto neutralizante, puede afirmarse que los resultados obtenidos con filler calizo son válidos para todas las pastas de monitoreo.

CONCLUSIONES

1. La incorporación de cal hidratada al cemento Portland produce un efecto de inhibición en la formación de portlandita en todo el período de evaluación, alcanzando un déficit máximo de 49,32 por ciento a los 7 días de hidratación con respecto al control.
2. La incorporación de cal hidratada al cemento Portland origina dos etapas distintas de comportamiento cinético de la reacción de hidratación; en los primeros 10 días la variación del coeficiente de reacción inversa es mayor a la directa, y en la segunda etapa, la variación de la reacción directa supera a la inversa hasta el final de la evaluación.
3. El porcentaje de fijación de portlandita por la puzolana incorporada al cemento Portland aumenta en función del tiempo, alcanzando un máximo de 27,25 por ciento a los 28 días de evaluación.
4. La incorporación de puzolana al cemento Portland origina dos etapas de comportamiento cinético separadas aproximadamente en el día 12; la variación del coeficiente de la reacción puzolánica es mayor a la variación del coeficiente de la reacción de hidratación en la primera etapa, mientras que en la segunda etapa la hidratación supera a la fijación.

5. El porcentaje acumulado de fijación de cal hidratada por la puzolana aumenta en función del tiempo, alcanzando un 98,07 por ciento a los 28 días de evaluación.
6. El porcentaje de fijación de hidróxido cálcico es mayor para la interacción de la puzolana con cal hidratada que para la interacción puzolana con portlandita en todo el intervalo de tiempo evaluado.
7. A edades tempranas, la variación del coeficiente de fijación de hidróxido cálcico es mayor para la interacción de la puzolana con cal hidratada que con portlandita, disminuyendo ambas en función del tiempo hasta igualarse aproximadamente a los 16 días de evaluación.
8. El contenido de hidróxido cálcico libre en la pasta matriz es mayor al contenido en la pasta control y menor al de la pasta A en todo el intervalo de evaluación, mostrando un comportamiento de disminución en función del tiempo hasta el día 12 y aumentando en el siguiente intervalo hasta los 28 días.
9. El excedente en el contenido de hidróxido cálcico libre en la pasta matriz con respecto a la pasta control disminuye en función del tiempo hasta alcanzar un mínimo de 6,05 por ciento a los 28 días.
10. El comportamiento de la cantidad de hidróxido cálcico fijado en la pasta matriz en función del tiempo es similar al de la pasta B; el porcentaje de fijación de ambas pastas difiere notablemente al obtenido en la pasta C mostrando, esta última, valores mayores en todo el intervalo de evaluación.

11. La variación del coeficiente de fijación de la pasta matriz supera a la variación del coeficiente de la pasta B desde los 8 días de evaluación y ambas decrecen en función del tiempo alcanzando el equilibrio a edades mayores a 28 días.
12. La incorporación de cal hidratada al sistema de cemento y puzolana no optimiza los parámetros de fijación de hidróxido cálcico como se esperaba.
13. El esfuerzo mecánico a compresión y el agua combinada a los productos de hidratación muestran una relación lineal modelada con la ecuación $\sigma = 892,81H - 97,187$ con una correlación de 0,9998.
14. La observación de la morfología microestructural de la pasta matriz a los 28 días evidencia la formación de productos de hidratación similares al de la pasta control, tales como tobermorita, portlandita y etringita, encontrándose que la principal diferencia radica en la formación de ghelenita en la pasta matriz.
15. Los resultados termogravimétricos obtenidos en pastas con filler calizo no varían significativamente de los obtenidos en pastas con andalucita, por lo que los resultados presentados son válidos y sin interferencia del sustituyente inerte utilizado.

RECOMENDACIONES

1. Realizar evaluaciones de esfuerzo a la compresión de morteros a las mismas edades y con las mismas proporciones que las utilizadas en las pastas de monitoreo de esta investigación, con el fin de correlacionar los efectos mecánicos y los químicos.
2. Monitorear las primeras horas de las reacciones de hidratación y puzolánica de las pastas evaluadas en esta investigación con el objeto de obtener información temprana del tiempo de activación puzolánica y la cinética inicial de las reacciones.
3. Realizar ensayos termogravimétricos y observaciones de la morfología microestructural de las pastas a edades avanzadas para verificar el comportamiento de los parámetros evaluados en esta investigación.
4. Diseñar experimentos que busquen la separación de los procesos térmicos de deshidroxilación de la cal hidratada comercial y de la portlandita mediante Termogravimetría de Alta Resolución, con el fin de analizar la compatibilidad de la puzolana con hidróxido cálcico de diferente grado de cristalinidad.
5. Diseñar experimentaciones que busquen modelar la cinética de las reacciones de hidratación y puzolánica en matrices de cemento-puzolana-cal.

6. Investigar empíricamente los beneficios y las implicaciones en la durabilidad y resistencia mecánicas, a corto y largo plazo, de morteros y hormigones elaborados con la pasta de cemento con incorporación de 40 por ciento puzolana-cal.
7. Realizar investigaciones que determinen los usos adecuados en la construcción del aglomerante puzolana-cal como incorporación a morteros y hormigones de cemento Portland.
8. Cuantificar el ahorro energético y económico, así como el impacto ambiental, del uso del aglomerante puzolana-cal como sustituyente de grandes volúmenes de cemento Portland.

BIBLIOGRAFÍA

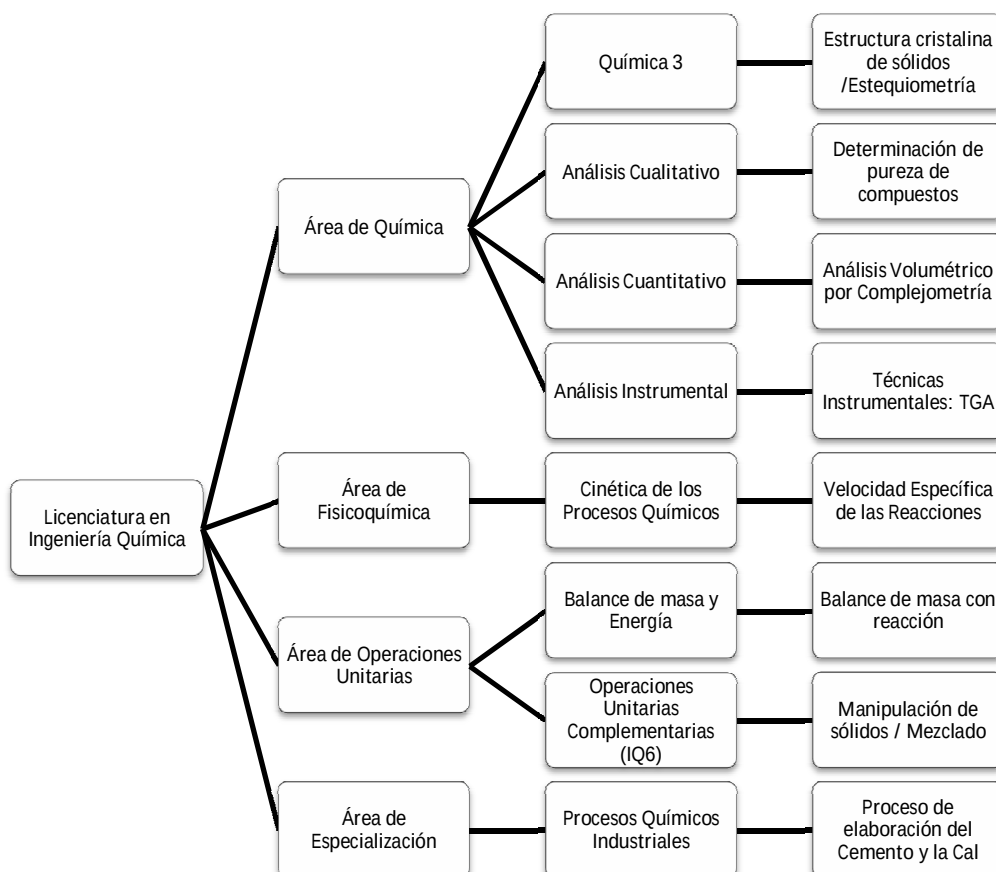
1. AMAHJOUR, Fernando. "Propiedades de lechadas de cemento fabricadas con cementos de tipo I y mezclas con cenizas volantes y humo de sílice" En: *Publicaciones del VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*. Gandia, España: 2002. p 729-747.
2. BAUTISTA GALLARDO, Pablo José. *Determinación del Índice de Reactividad Mecánica de 18 muestras de Materiales Volcánicos de Guatemala*. Trabajo de graduación de Ing. Civil. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 2012. 153 p.
3. BENITEZ PACHECO, Ingrid Lorena. *Determinación y evaluación experimental del índice de reactividad puzolánica de diez bancos de materiales de la franja volcánica de Guatemala para la industria del cemento*. Informe inédito. Guatemala: USAC, Facultad de Ingeniería, 2012. 34 p.
4. BOUZÓN ORGEIRA, Noelia. *Evaluación del proceso de hidratación de morteros de cemento con ceniza volante mediante métodos destructivos y no destructivos*. Tesina de Máster. Directora: Ph.D. María Victoria Borrachero Rosado. España: Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil, 2011. 74 p.

5. DOPICO, Juan José. "Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario". *Revista Ingeniería de Construcción*. 2008, vol 23, núm. 3, p. 171-178.
6. FAGIANI CRUZ, William Eduardo. *Diseño de una metodología experimental para el análisis del curado de Mezclas de cemento Portland UGC4000 y arena sílica según la Norma ASTM C109 para tres variaciones en el medio acuoso de curado*. Trabajo de graduación de Ing. Químico. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 2011. 188 p.
7. MONTOYA TOBÓN, Laura María. *Evaluación del desempeño del Cemento Portland Tipo III adicionado con sílice de diferentes tamaños de partícula*. Tesis Doctoral. Director: Ph.D. Jorge Iván Tobón. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Geociencias y Medioambiente, 2009. 313 p.
8. OCHOA MARROQUIN, Luis Alfredo. *Caracterización geológica y física de ocho muestras de puzolanas de origen volcánico de la región de Occidente de Guatemala*. Trabajo de graduación de Ing. Civil. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 2012. 163 p.
9. PAYÁ BERNABEU, Jorge Juan. "Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes" *Cement and Concrete Research*. 2003, vol 33, p. 1085-1091.

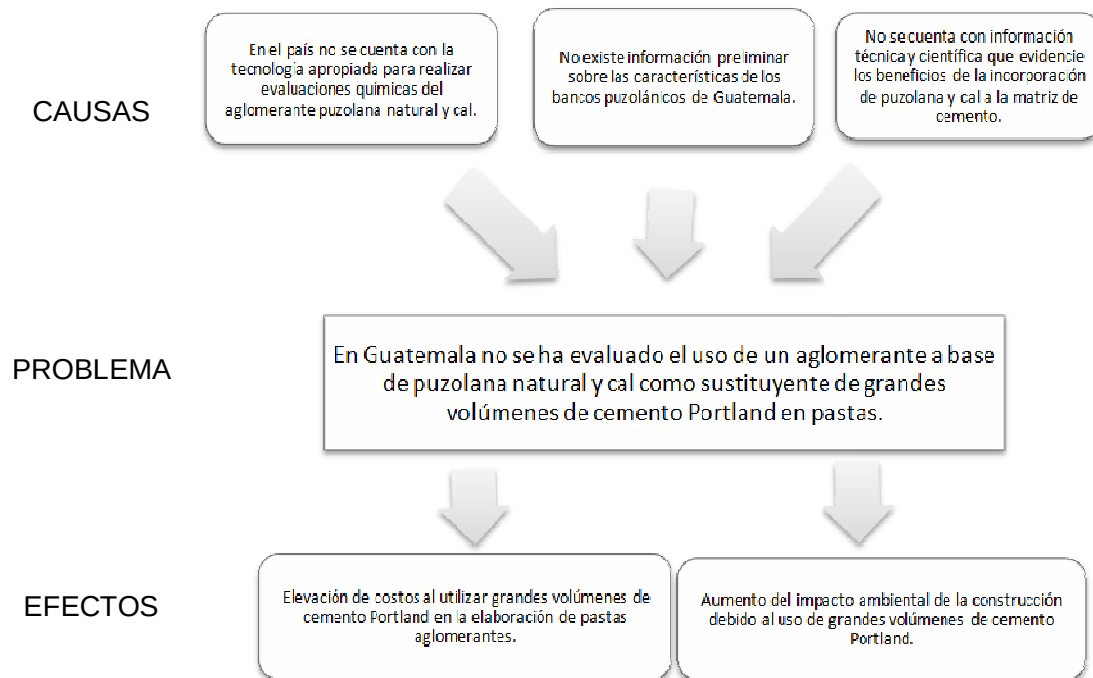
10. _____. "Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico en cemento Portland" *Revista Materiales de Construcción del Instituto Eduardo Torroja*. 2009, vol 59, núm. 296, p. 37-52.
11. SKOOG, Douglas. *Principios de análisis instrumental*. 5a ed. España: McGraw-Hill, 1992. 1024 p
12. SORIANO MARTÍNEZ, Lourdes. *Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico*. Tesis Doctoral. Dirigida por: Ph.D. Jorge Juan Payá Bernabeu. España: Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil, 2007. 384 p.
13. TOBÓN, Jorge Iván. "Determination of optimum parameters in high resolution thermogravimetric analysis of cementitious materials" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetric*. 2012, vol 207, núm. 1, p. 233-239.
14. ZABALETA, Hernan. *Compendio de tecnología del hormigón*. Chile: Instituto Chileno del Cemento y Hormigón, 1992. 135 p.

APÉNDICES

Apéndice 1. Tabla de requisitos académicos



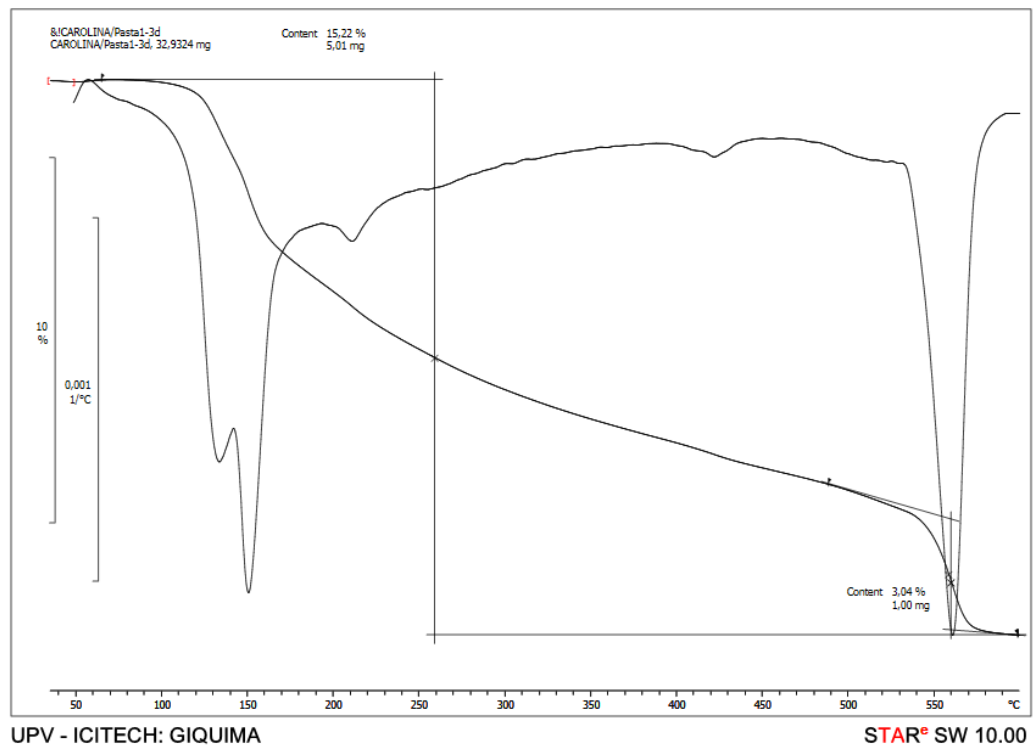
Apéndice 2. Árbol de problemas



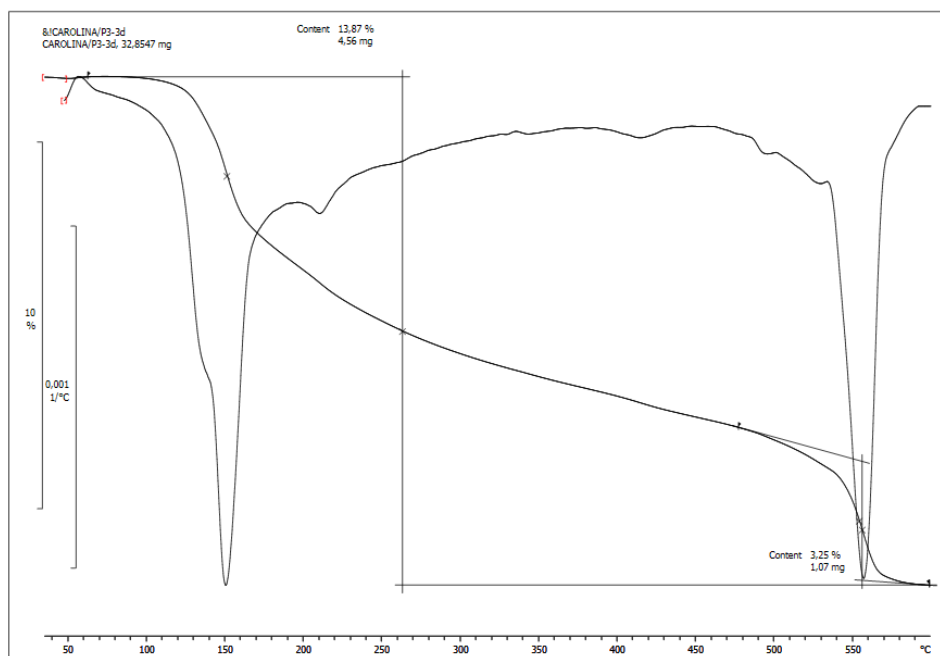
Apéndice 3. Curvas termogravimétricas

- Edad: 3 días

o Pasta matriz



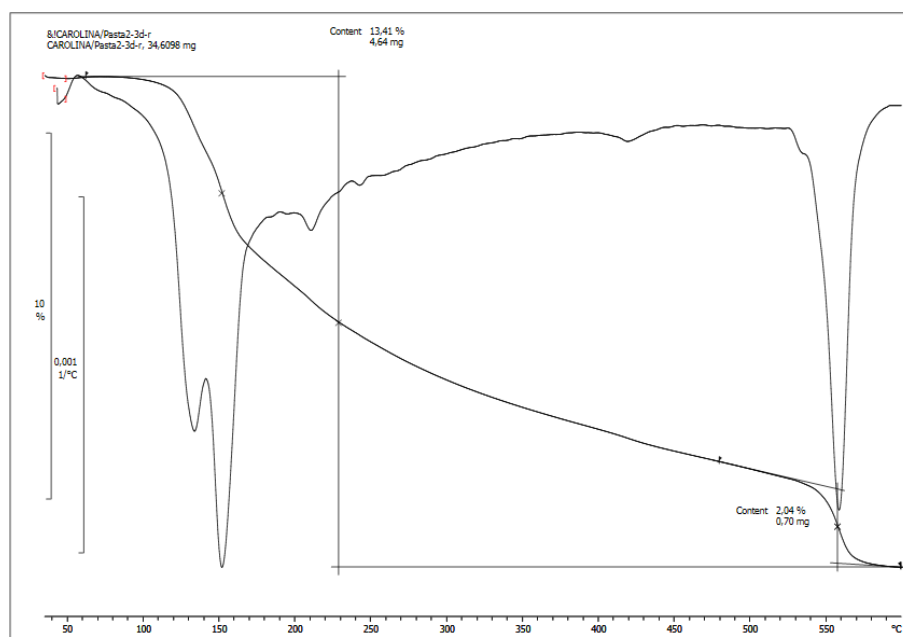
o Pasta A



UPV - ICITECH: GIQUIMA

STAR® SW 10.00

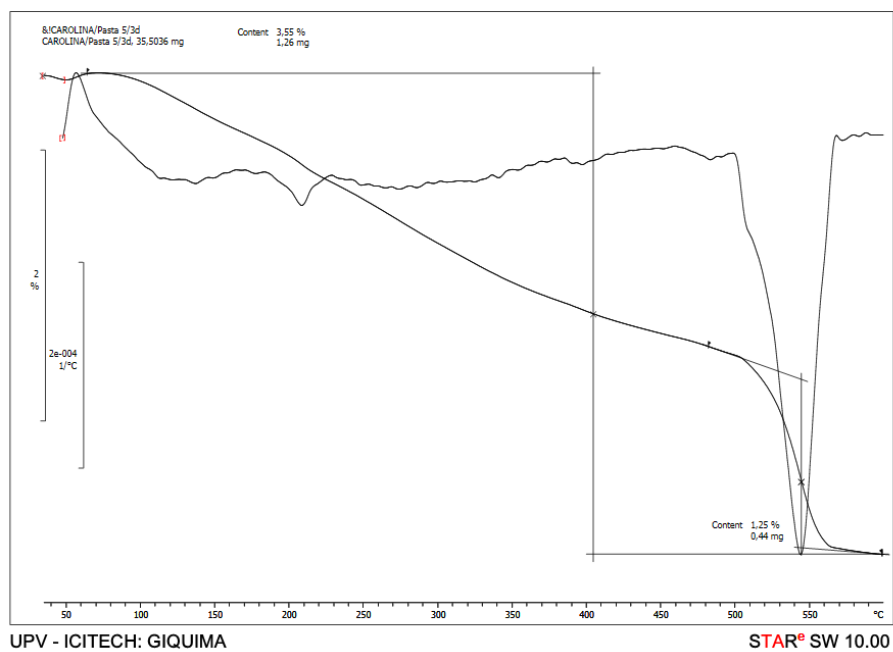
o Pasta B



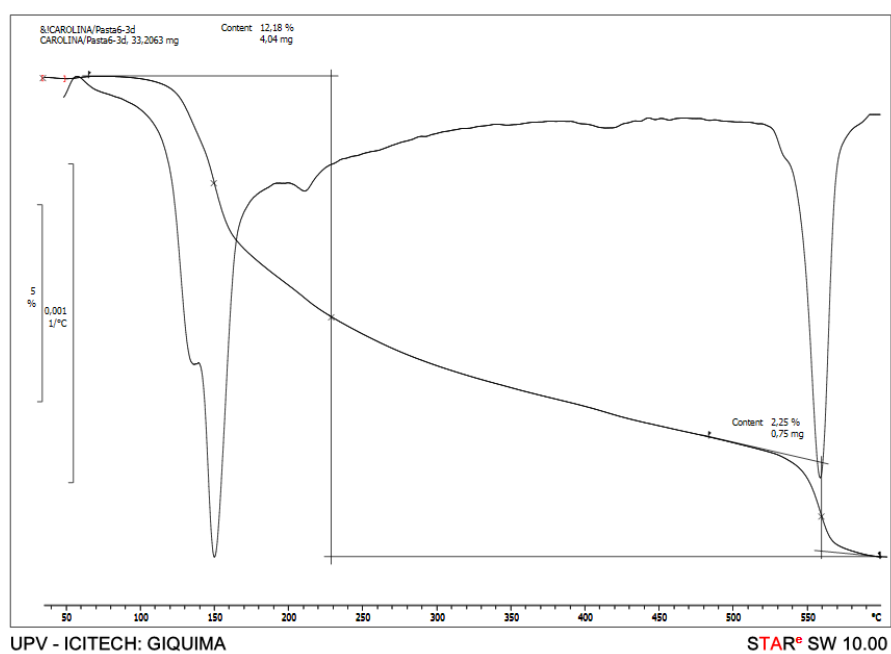
UPV - ICITECH: GIQUIMA

STAR® SW 10.00

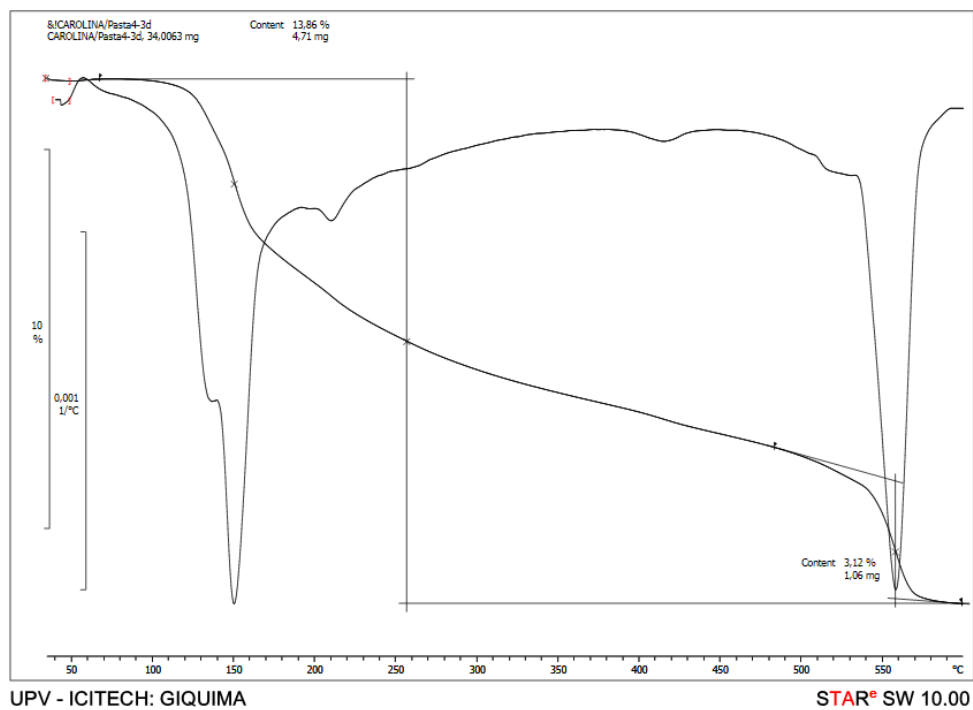
o Pasta C



o Pasta control

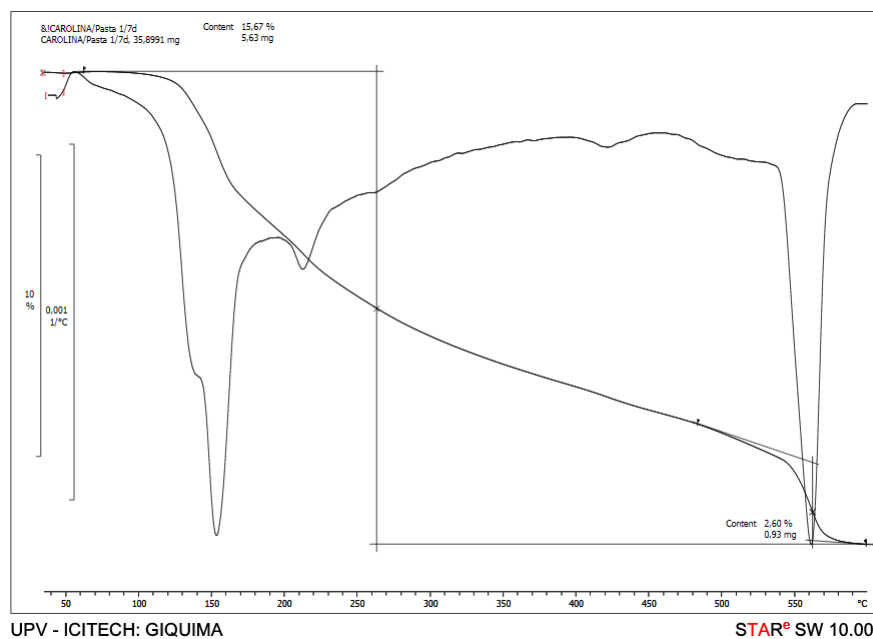


o Pasta duplicado de andalucita

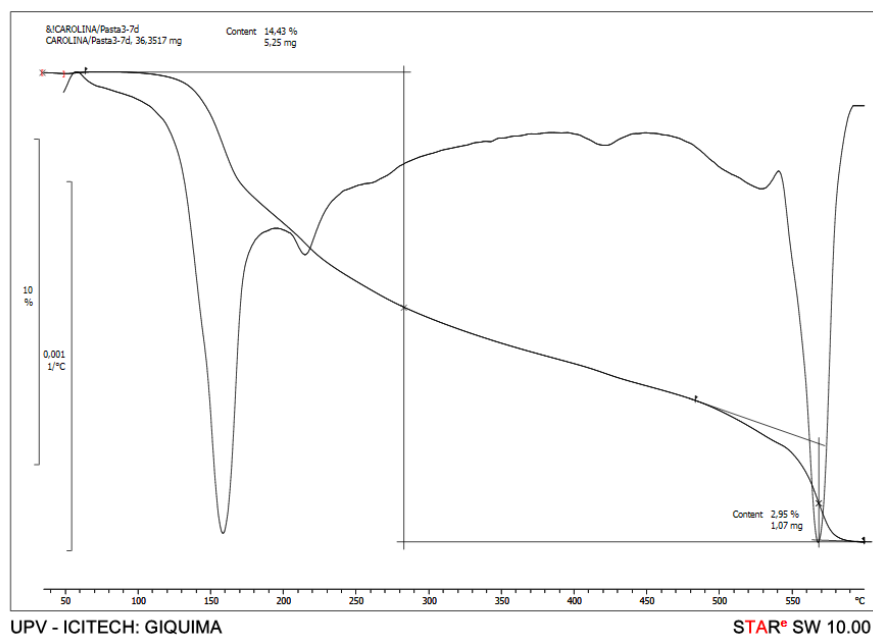


- Edad: 7 días

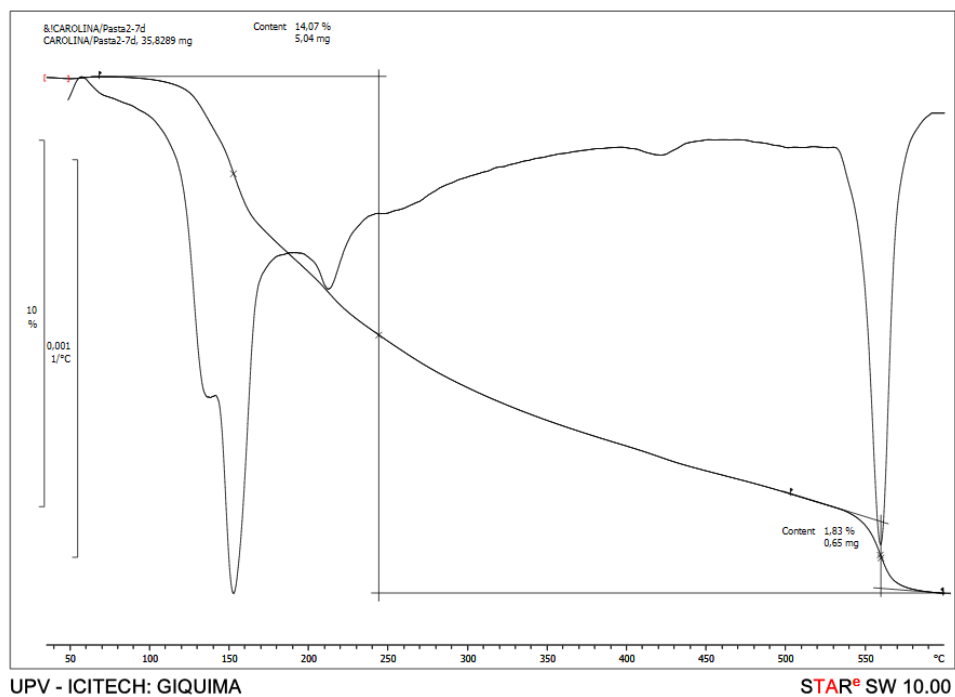
o Pasta matriz



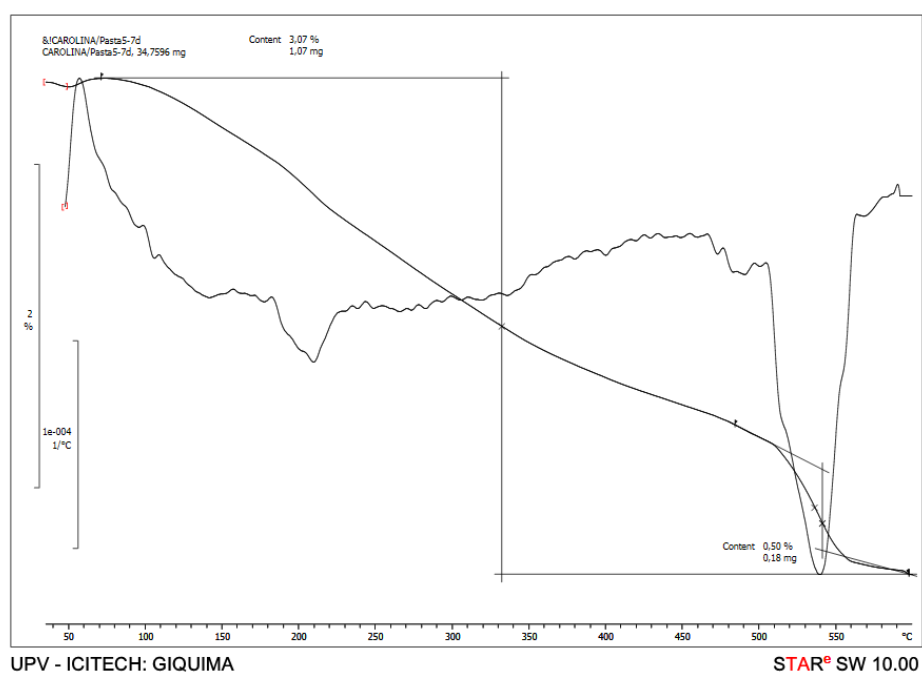
o Pasta A



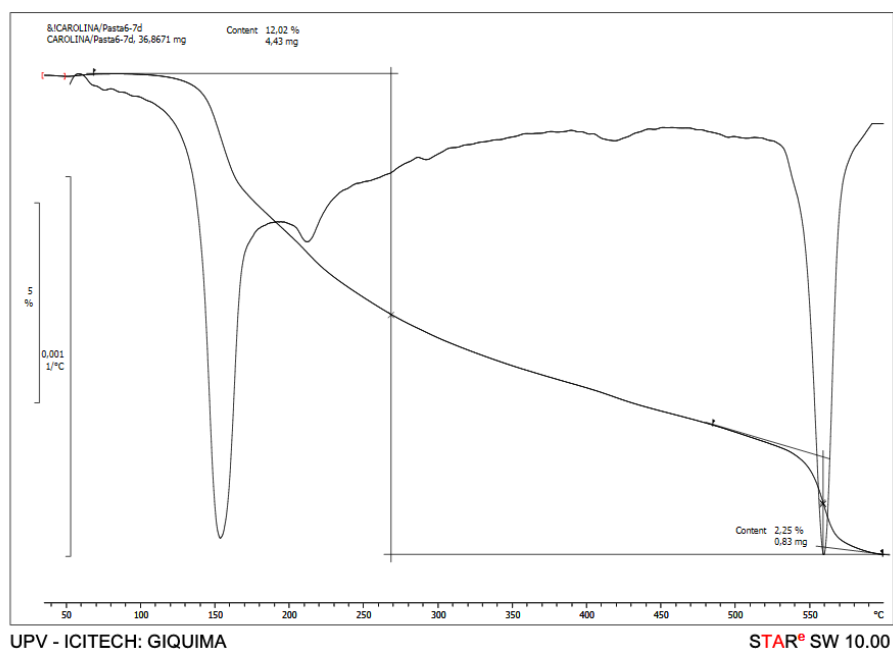
o Pasta B



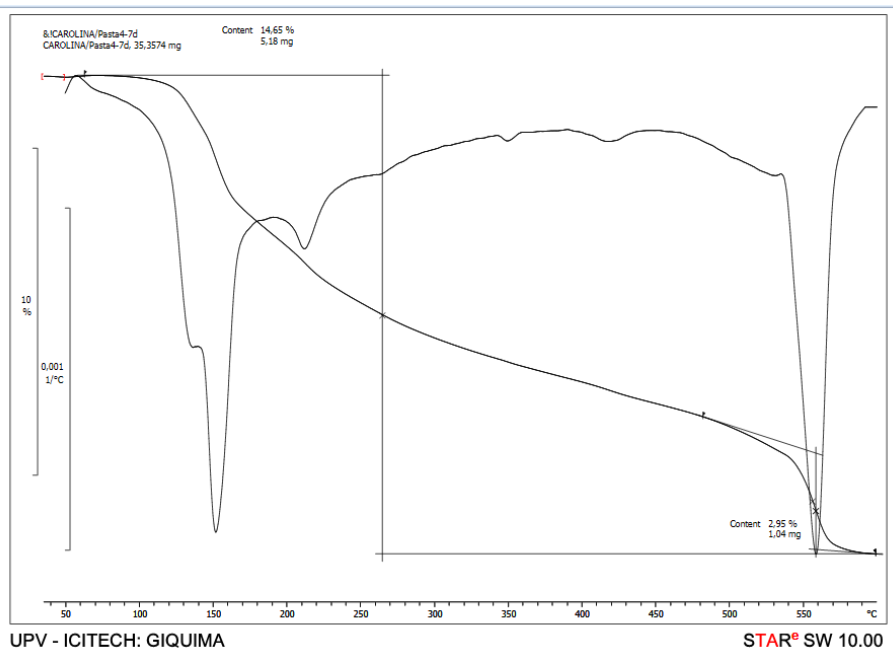
o Pasta C



o Pasta control

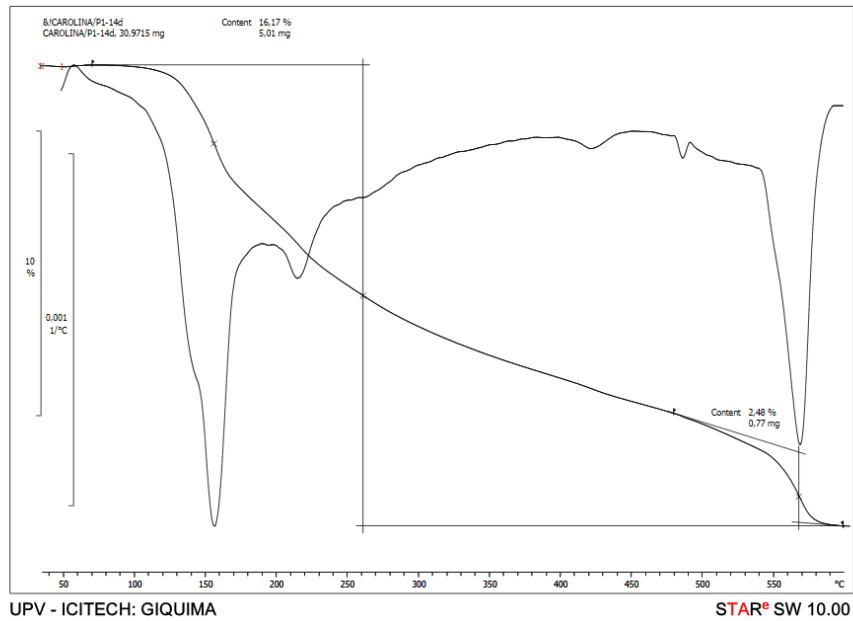


o Pasta duplicado de andalucita

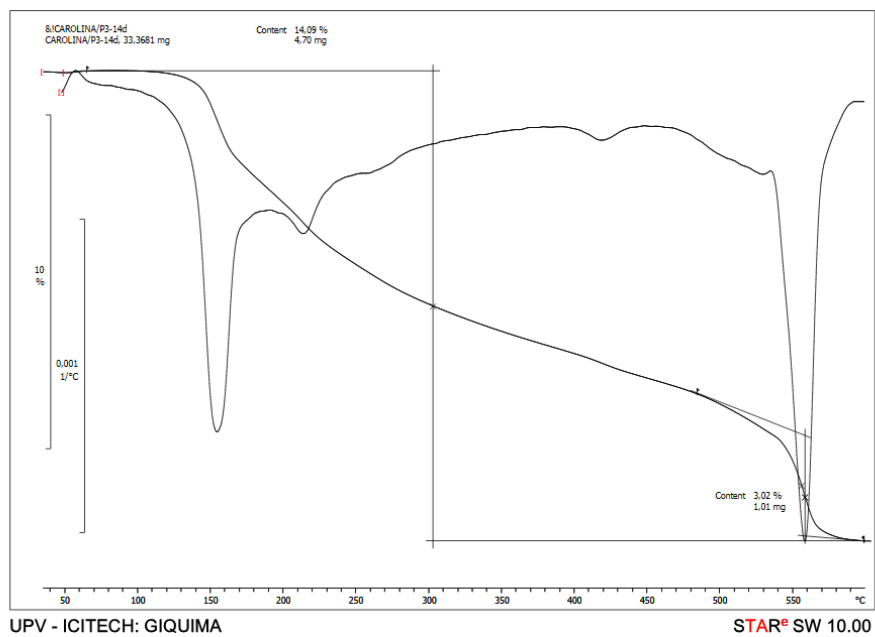


- Edad: 14 días

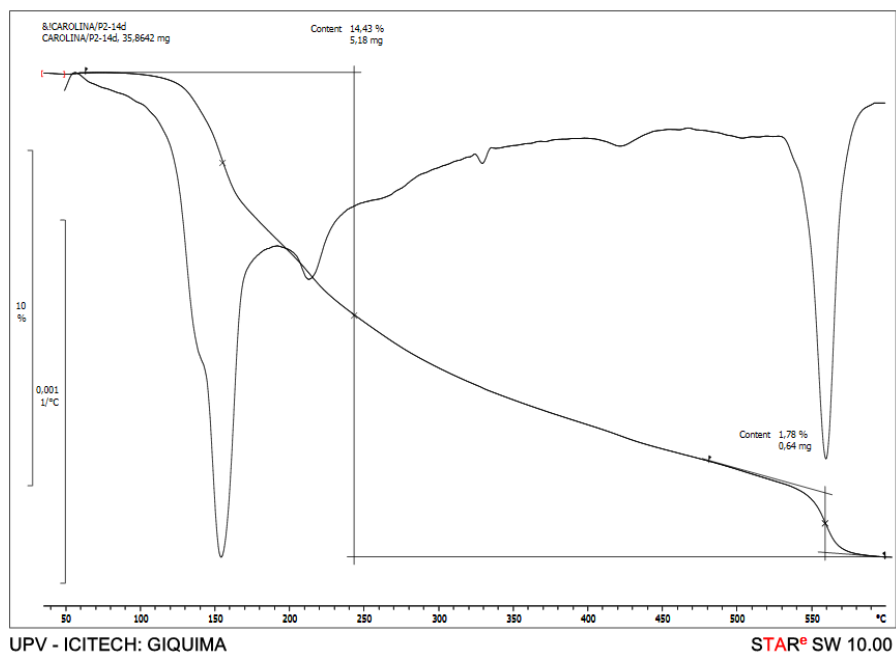
o Pasta matriz



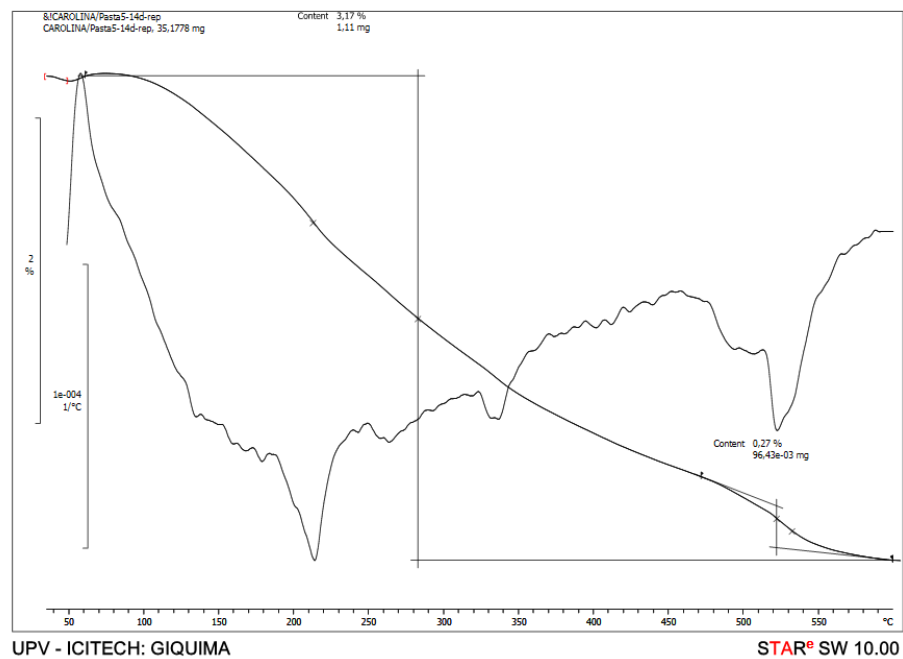
o Pasta A



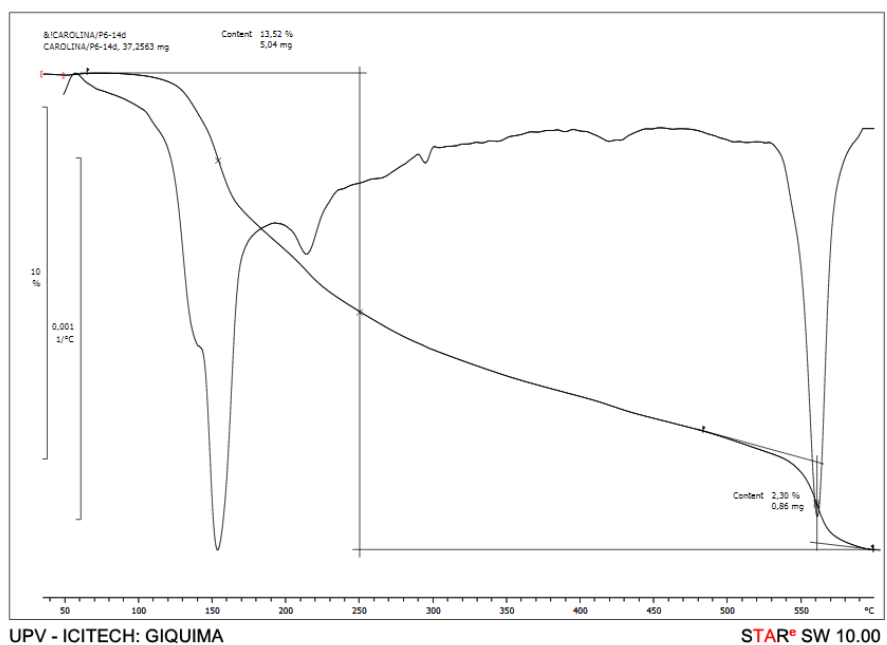
o Pasta B



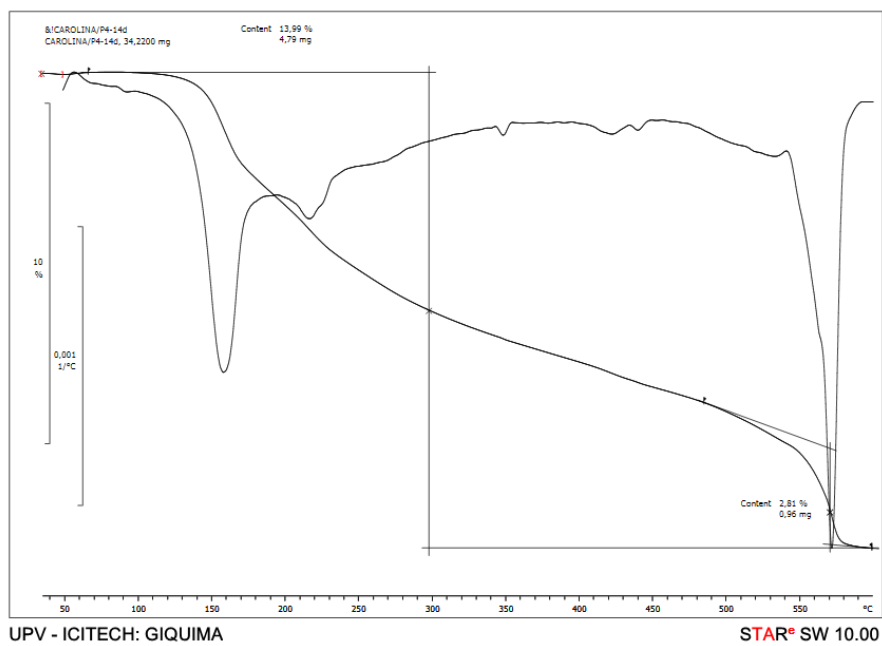
o Pasta C



o Pasta control

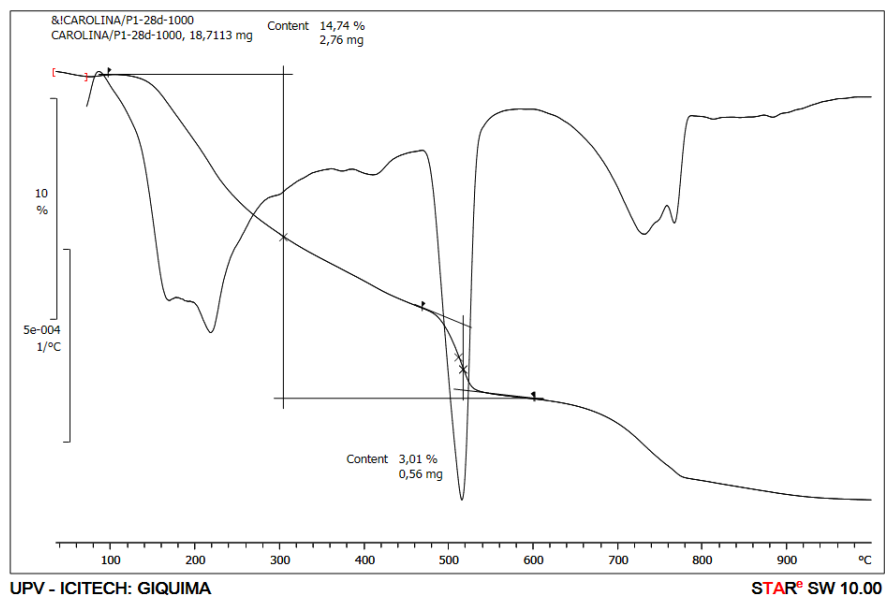


o Pasta duplicado de andalucita

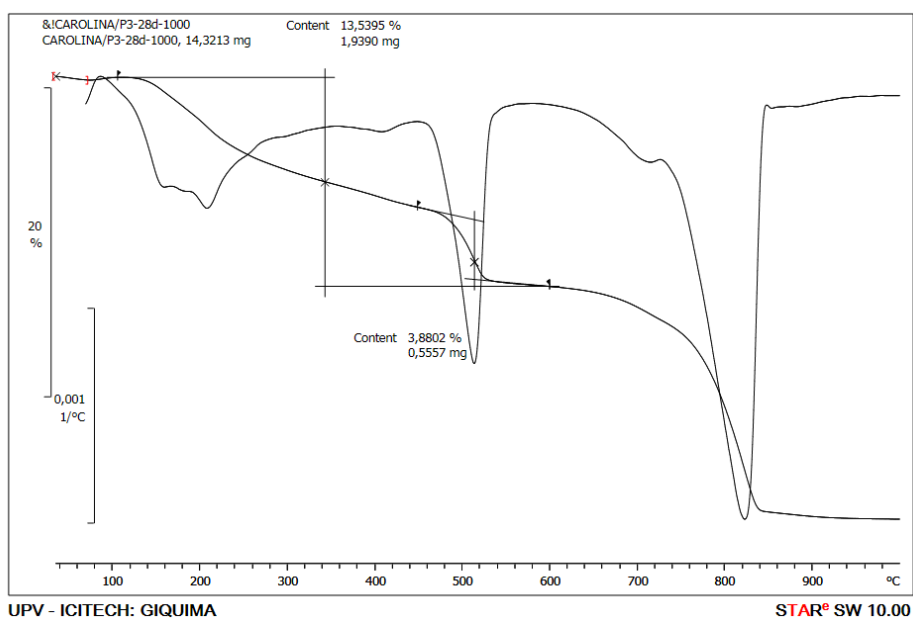


- Edad: 28 días (realizados hasta 1000°C)

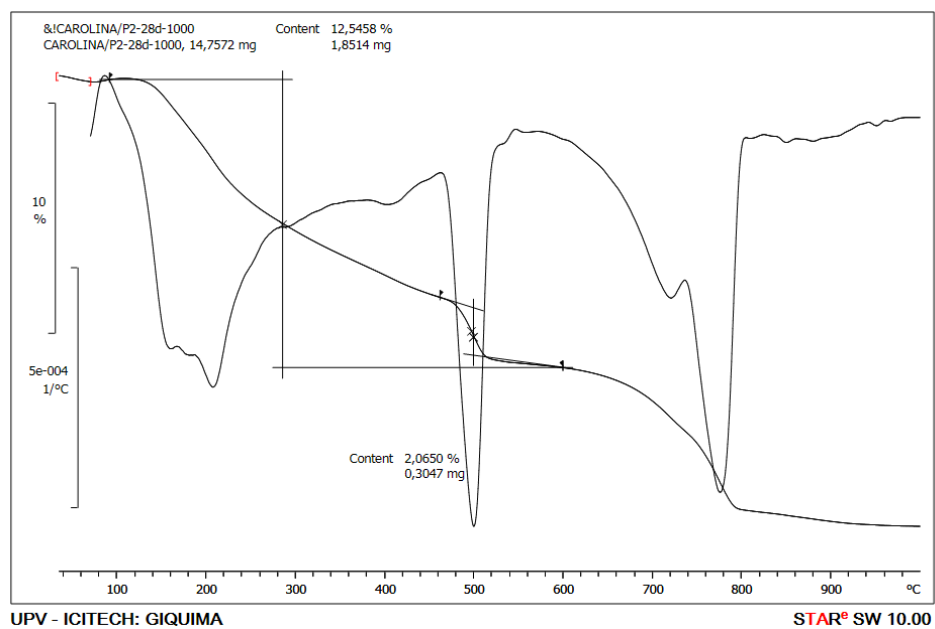
o Pasta matriz



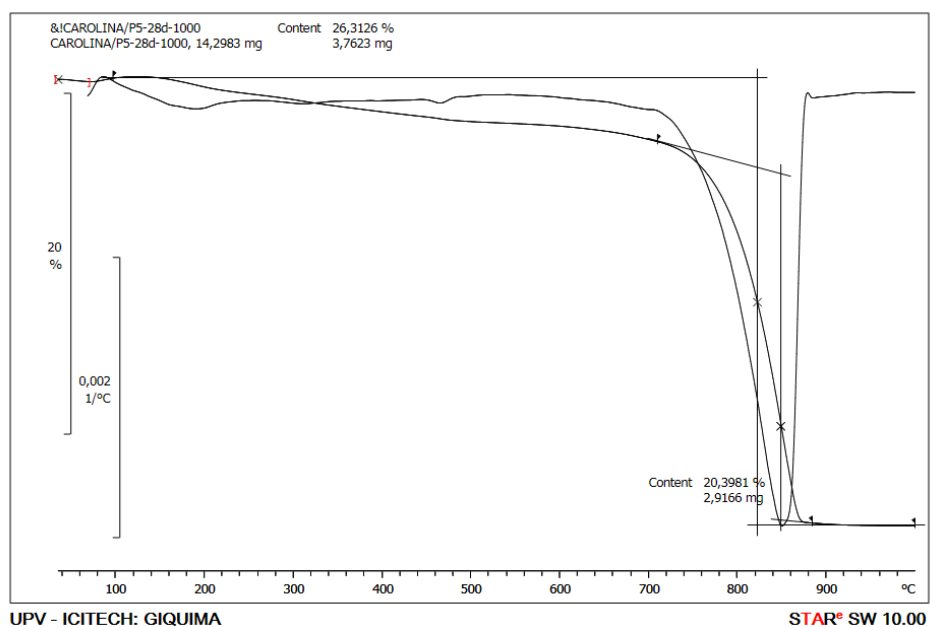
o Pasta A



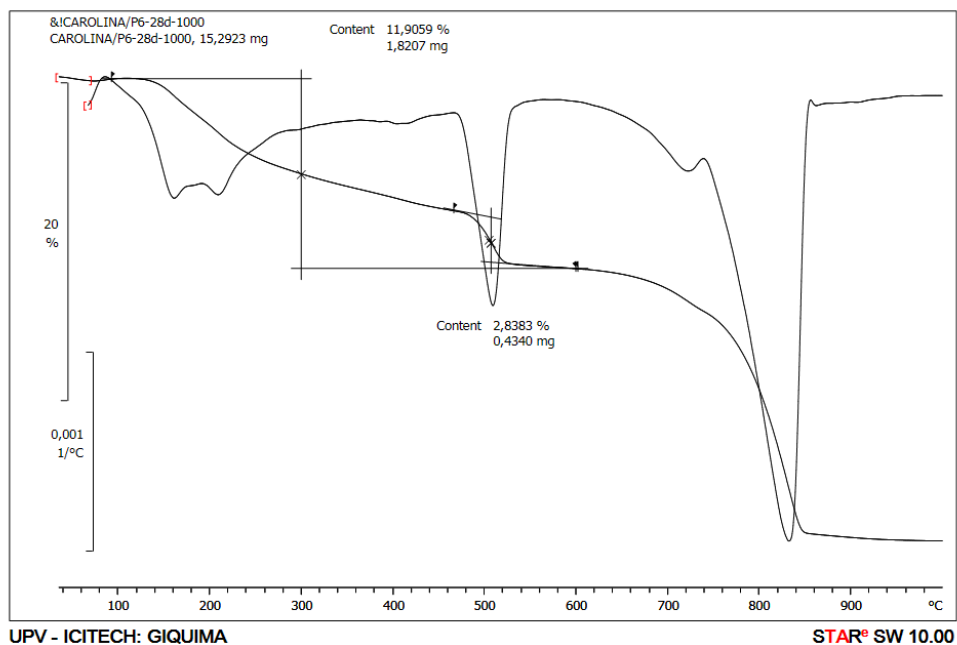
o Pasta B



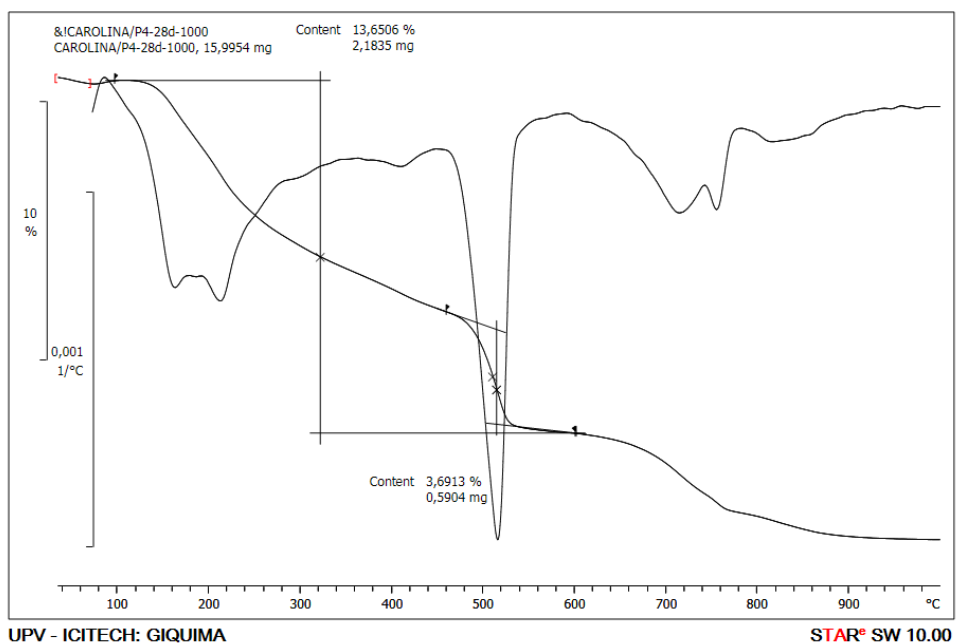
o Pasta C



o Pasta control



o Pasta duplicado de andalucita



Apéndice 4. **Tablas de recopilación de respuestas**

Tabla de recopilación de agua combinada total

Edad	Pasta					
	Matriz	A	B	C	Control	Andalucita
3	15,22%	13,87%	13,41%	3,55%	12,18%	13,86%
7	15,67%	14,43%	14,07%	3,07%	12,02%	14,65%
14	16,17%	14,09%	14,43%	3,17%	13,52%	13,99%
28	14,74%	13,54%	12,55%	3,32%	11,91%	13,65%

Tabla de recopilación de agua combinada al hidróxido cálcico

Edad	Pasta					
	Matriz	A	B	C	Control	Andalucita
3	3,04%	3,25%	2,04%	1,250%	2,24%	3,12%
7	2,60%	2,95%	1,83%	0,500%	2,25%	2,95%
14	2,48%	3,02%	1,78%	0,270%	2,30%	2,81%
28	3,01%	3,88%	2,07%	0,035%	2,84%	3,69%

Apéndice 5. Tablas de procesamiento de la información

Procesamiento de la información de la pasta matriz

Edad	C _{L,m} (mg/mg)	H (mg/mg)	C _I (mg/mg)	C _{L,A} (mg/mg)	C _{D,m} (mg/mg)	C _{F,m} (mg/mg)	%F	% E
3	12,50%	12,18%	7,44%	13,36%	13,36%	0,86%	6,46%	35,71%
7	10,69%	13,07%	7,44%	12,13%	12,13%	1,44%	11,86%	15,56%
14	10,20%	13,69%	7,44%	12,42%	12,42%	2,22%	17,88%	7,83%
28	12,37%	11,73%	7,44%	15,95%	15,95%	3,58%	22,42%	6,05%

Procesamiento de las variaciones del coeficiente de reacción de la pasta matriz

Edad media	V _F (mg/mg día)	V _G (mg/mg día)	V _H (mg/mg día)
5,00	0,1439	-0,4522	0,2225
10,50	0,1116	-0,0705	0,0886
21,00	0,0969	0,1556	-0,1400

Procesamiento de la información de la pasta A

Edad	C _{L,A} (mg/mg)	H (mg/mg)	C _I (mg/mg)	C _{L,A} (mg/mg)	P _F (mg/mg)	%D	Edad media	V _F (mg/mg día)
3	13,36%	10,62%	7,44%	9,21%	5,9%	35,70%	5	0,3083
7	12,13%	11,48%	7,44%	9,25%	4,6%	49,32%	10,5	0,0411
14	12,42%	11,07%	7,44%	9,46%	4,9%	47,38%	21	0,2525
28	15,95%	9,66%	7,44%	11,67%	8,5%	27,06%	-	-

Procesamiento de la información de la pasta B

Edad	$C_{L,B}$ (mg/mg)	H (mg/mg)	$C_{L,ct}$ (mg/mg)	$C_{F,B}$ (mg/mg)	%F
3	8,39%	11,37%	9,21%	0,82%	8,93%
7	7,52%	12,24%	9,25%	1,73%	18,67%
14	7,32%	12,65%	9,46%	2,14%	22,61%
28	8,49%	10,48%	11,67%	3,18%	27,25%

Procesamiento de la variación del coeficiente de reacción de la pasta B

Edad media	V_F (mg/mg día)	V_G (mg/mg día)	V_H (mg/mg día)
5,00	0,2261	-0,2158	0,0103
10,50	0,0587	-0,0294	0,0294
21,00	0,0744	0,0837	0,1581

Procesamiento de la información de la pasta C

Edad	$C_{L,c}$ (mg/mg)	H (mg/mg)	C_i (mg/mg)	$C^*_{F,C}$ (mg/mg)	%F*	$C_{F,C}$ (mg/mg)	%F
3	5,14%	2,30%	7,44%	2,30%	30,93%	0,77%	30,93%
7	2,06%	2,57%	7,44%	5,38%	72,37%	0,77%	60,00%
14	1,11%	2,90%	7,44%	6,33%	85,08%	0,14%	46,00%
28	0,14%	3,29%	7,44%	7,30%	98,07%	0,07%	87,04%

Procesamiento de la variación del coeficiente de reacción de la pasta C

Edad media	V _G (mg/mg día)	V _F (mg/mg día)
5	-0,7708	0,7708
10,5	-0,1351	0,1351
21	-0,0690	0,0690

Procesamiento de la información de la pasta control

Edad	C _{L,c} (mg/mg)	H (mg/mg)	Edad media	V _H (mg/mg día)
3	9,21%	11,22%	5	3,0696
7	9,25%	9,77%	10,5	0,0103
14	9,46%	11,22%	21	0,0294
28	11,67%	9,07%	-	-

Procesamiento de la información de la pasta duplicado de andalucita

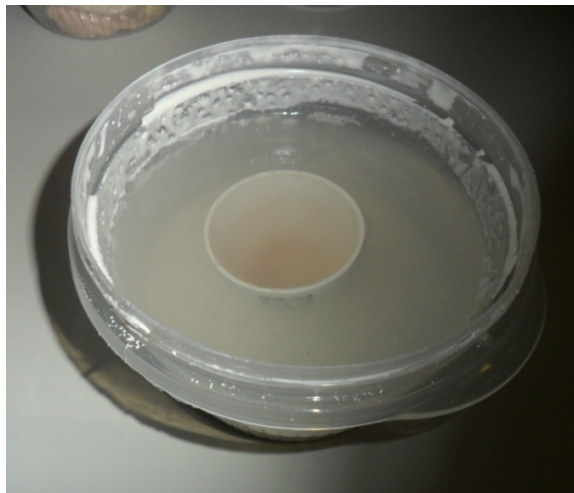
Edad	C _L (mg/mg)	H (mg/mg)	C _{L,A} (mg/mg)	%p.v
3	12,83%	10,74%	9,21%	4,17%
7	12,13%	11,70%	9,25%	0,00%
14	11,55%	11,18%	9,46%	7,47%
28	15,18%	9,96%	11,67%	5,11%

ANEXOS

- **Prueba preliminar de puzolanicidad del material 1R mediante observación de las micrografías a 28 días de sumersión en hidróxido cálcico**

La puzolana se sometió a un proceso de evaluación de su puzolanicidad a través de la sumersión de un crisol contenedor de una masa determinada del material 1R, en un medio saturado de hidróxido cálcico. El medio se preparó en un recipiente plástico, acomodando una cama de cal hidratada cubierta con papel filtro y con agua destilada, tal como lo muestra la figura siguiente.

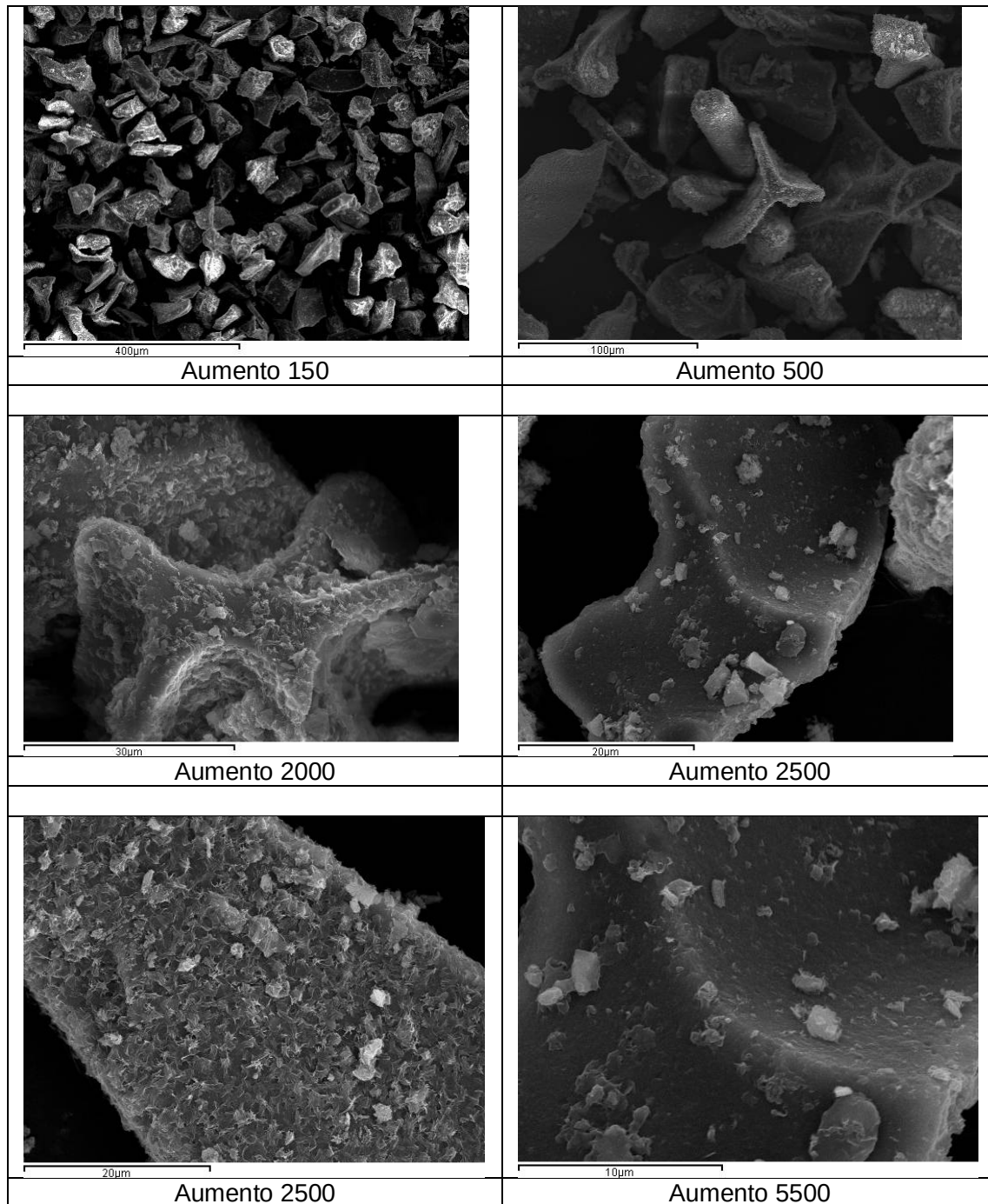
Fotografía de la prueba de puzolanicidad realizada al material 1R



Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Luego, el recipiente plástico se cerró herméticamente y se curó a 40 grados Celsius en humedad. Las micrografías se obtuvieron a los 28 días de curado y se muestran en la figura siguiente, en las que se observan los productos de la reacción puzolánica.

Micrograffías del ensayo preliminar de puzolanicidad

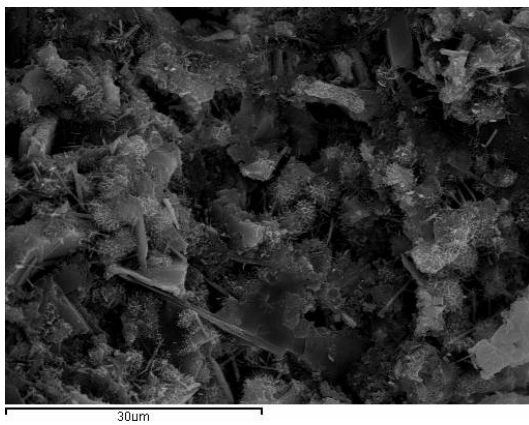


Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

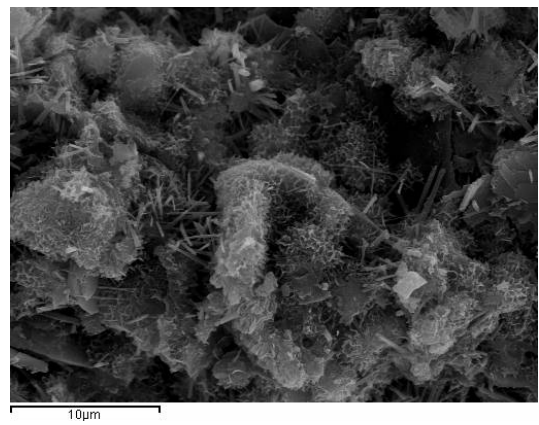
- **Micrografías de las pastas de monitoreo a 28 días de curado**

Además de las micrografías de la pasta matriz y control, también se observó la microestructura de las pastas de monitoreo, tal como lo muestra en las siguientes figuras.

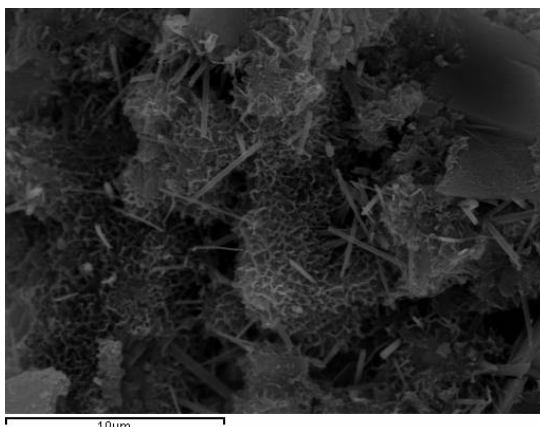
Micrografías de la pasta A a 28 días



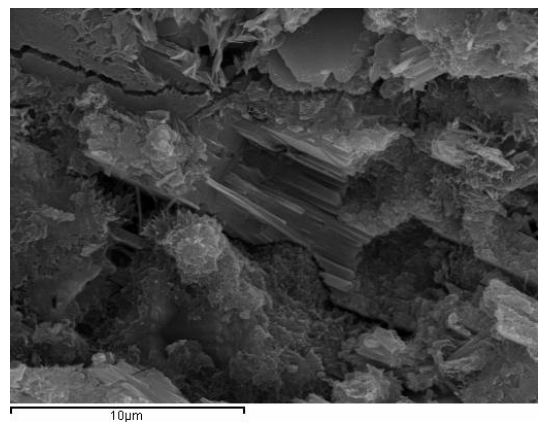
Aumento 2000



Aumento 3500



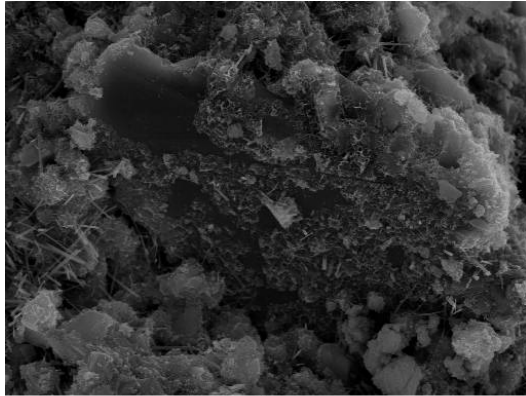
Aumento 5000



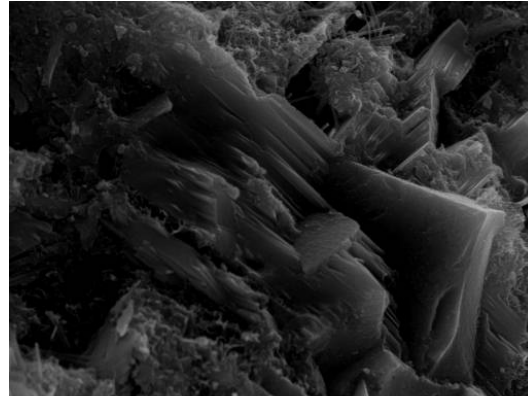
Aumento 5500

Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

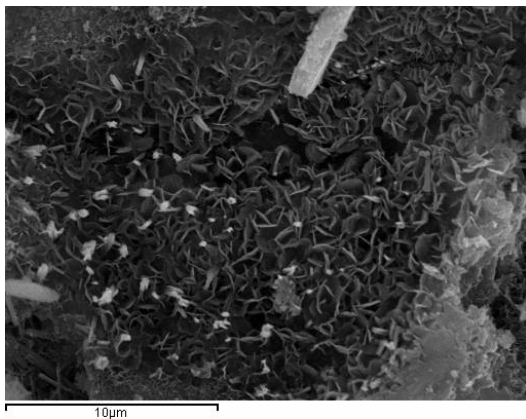
Micrografías de la pasta B a 28 días



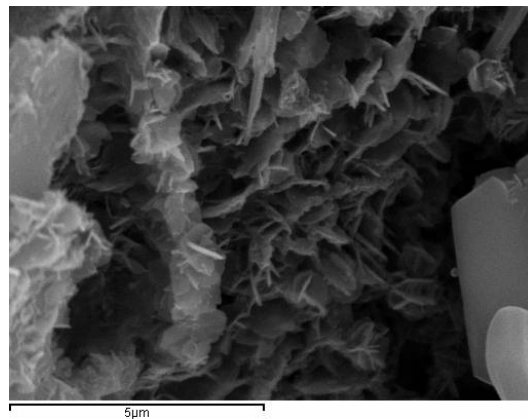
Aumento 2000



Aumento 5000



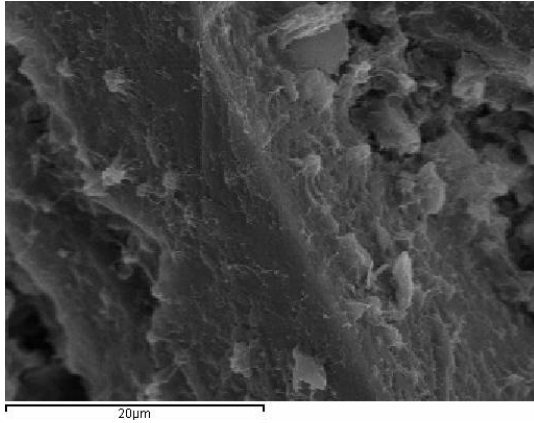
Aumento 5000



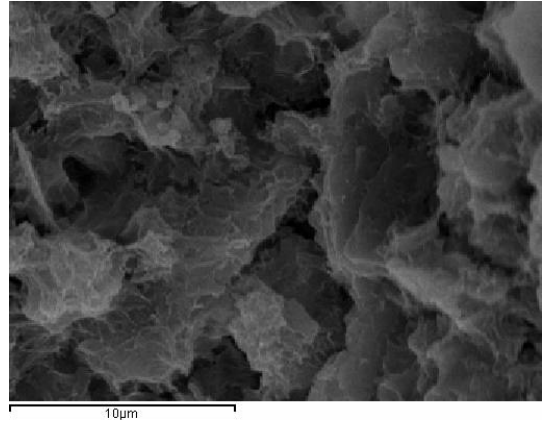
Aumento 12000

Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).

Micrografías de la pasta C a 28 días



Aumento 2000



Aumento 3500

Fuente: Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (España).