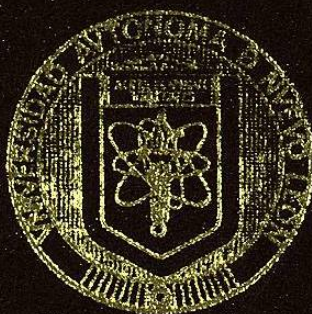


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DE LA REACCION EN EL SISTEMA
PUZOLANA NATURAL- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
EN PRESENCIA DE AGUA

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

P R E S E N T A

LUZ MARIA GUTIERREZ DE GONZALEZ

MONTERREY, N. L.

AGOSTO DE 1989

TM

Z5521

FCQ

1989

G8



1020074661

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DE LA REACCION EN EL SISTEMA
FUZOLANA NATURAL- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
EN PRESENCIA DE AGUA

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MASTRER EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ANALÍTICA

P R E S E N T A

LUZ M A R I A G U T I E R R E Z D E G O N Z A L E Z

MONTE REY, N. L.

AGOSTO DE 1989

TU
Z5521
FCQ
1989
G8



161988

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

**ESTUDIO DE LA REACCION EN EL SISTEMA
PUZOLANA NATURAL-Ca(OH)₂ EN PRESENCIA DE AGUA.**

TESIS

**EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

PRESENTA

LUZ MARIA GUTIERREZ DE GONZALEZ

Monterrey, N.L.

Agosto 1989

LANZATE A LA VIDA CON BRIO,
DALE CUANTO TIENES,
Y LA VIDA TE DARA CUANTO TIENE.

Con amor:

A mi esposo Francisco Javier González Almaguer
por el apoyo que me brindo para realizar esta
meta.

y

A nuestro hijo, Jesús Daniel.

A la memoria de mi padre:

Daniel Gutiérrez Arce.

A mi madre:

Concepción Maldonado de Gutiérrez.

RECONOCIMIENTO

Este trabajo se realizó en los laboratorios de la Gerencia Química y de Materiales del Grupo Cementos Mexicanos, S.A. bajo la asesoría del Ing. Ramón Poó Ulibari, a quien doy todo mi agradecimiento.

Mi gratitud se hace extensiva a cada miembro de dicho laboratorio que de una u otra manera contribuyeron a la culminación de este trabajo. Gracias; Conrado, Delia, Jorge, Sr. Chavez y Don Juanito.

Asímismo doy las gracias a la Dra. Leticia Torres por la valiosa ayuda que me brindó para escribir este trabajo.

Un reconocimiento a la comprensión y empuje que siempre me han brindado mis padres, hermanos, familiares, compañeros y especialmente mi esposo y mi hijo.

Doy las mas sinceras gracias al Dr. Gabriel Gójon Z. y al M.C. Juan Manuel Cuevas por la revisión de esta tesis.

INDICE

	página
INDICE DE TABLAS	1
INDICE DE FIGURAS	11
ABREVIATURAS	111
RESUMEN	1
CAPITULO I INTRODUCCION	3
1.1 Características de las Puzolanas y de los Cementos Puzolánicos.	4
1.2 Clasificación de los Materiales Puzolánicos.	6
1.3 Características de la Puzolana empleada en el estudio.	8
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL.	11
2.1 Materiales y Reactivos.	12
2.2 Procedimientos Experimentales.	13
2.3 Procedimientos Analíticos.	15
2.3.1 Agua Combinada.	15
2.3.2 Residuo Insoluble.	15
2.3.3 Ca(OH)_2 sin reaccionar, método Franke.	16
2.3.4 Difracción de Rayos X en polvos.	16
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION.	18
3.1 Agua combinada.	19
3.2 Residuo Insoluble.	26
3.3 Ca(OH)_2 No Consumido, método Franke.	30
3.4 Análisis cuantitativo de Ca(OH)_2 No consumido método Difracción de Rayos X en polvos.	34
3.4.1 Sistema PC.	34

	pagina
3.4.2 Sistema PCY.	40
3.4.3 Sistema PCSK.	45
3.5 Análisis Cualitativo por Difracción de rayos X en polvos.	53
CAPITULO IV. TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.	62
CAPITULO V. CONCLUSIONES.	71
BIBLIOGRAFIA.	73
APENDICE A	77

INDICE DE TABLAS

Número		página
1.	Resultados de análisis de la determinación de agua combinada.	21
2.	Agua de hidratación calculada para los tres sistemas.	23
3.	Resultados de la determinación de residuo insoluble.	28
4.	Resultados de análisis de la determinación de Ca(OH)_2 sin reaccionar. Método Franke.	31
5.	Ca(OH)_2 consumido durante el tiempo de fraguado. Método Franke.	32
6.	Composición de las muestras patron para el sistema PC.	36
7.	Curva de calibración del Ca(OH)_2 para el sistema PC.	37
8.	Resultados de la determinación de Ca(OH)_2 en el sistema PC, por difracción de Rayos X en polvos.	39
9.	Composición de las muestras patrón para el sistema PCY.	41
10.	Curva de calibración para Ca(OH)_2 para el sistema PCY.	42
11.	Resultados de la determinación de Ca(OH)_2 en el sistema PCY, por difracción de Rayos X en polvos.	44
12.	Composición de las muestras patrón para el sistema PCSK.	46

Número		página
13.	Curva de calibración para Ca(OH)_2 para el sistema PCSK.	47
14.	Resultados de la determinación de Ca(OH)_2 en el sistema PCSK, por difracción de Rayos X en polvos.	49
15.	Ca(OH)_2 consumido durante el tiempo de curado determinado por DRX.	51
16.	Identificación de fases por DRX en polvos sistema PC.	54
17.	Identificación de fases por DRX en polvos sistema PCY.	55
18.	Identificación de fases por DRX en polvos sistema PCSK.	56
19.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el grado de hidratación. 180 días.	66
20.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el Ca(OH)_2 consumido (método Franke) 180 días.	66
21.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el Ca(OH)_2 consumido (método DRX en polvos) 180 días.	67
22.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el residuo insoluble. 180 días.	67
23.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el grado de hidratación. 90 días.	69
24.	Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el Ca(OH)_2 consumido (método Franke)	69

90 días.

25. Funciones ajustadas por mínimos cuadrados para el Ca(OH)_2 consumido (método DRX en polvos), 90 días. 70

INDICE DE FIGURAS

Número		página
1.	Resultados de la determinación de agua combinada para los sistemas PC, PCY y PCSK.	22
2.	Grado de hidratación de los sistemas PC, PCY y PCSK, hasta 28 días.	24
3.	Grado de hidratación de los sistemas PC, PCY y PCSK.	25
4.	Difractogramas de la puzolana natural y del material insoluble de la determinación de Residuo Insoluble.	27
5.	Resultados de la determinación de residuo insoluble para los sistemas PC, PCY y PCSK.	29
6.	Ca(OH) ₂ consumida, método Franke.	33
7.	Curva de calibración para cuantificar Ca(OH) ₂ en el sistema PC.	38
8.	Curva de calibración para cuantificar Ca(OH) ₂ en el sistema PCY.	43
9.	Curva de calibración para cuantificar Ca(OH) ₂ en el sistema PCSK.	48
10.	Ca(OH) ₂ consumido, determinado por DRX en polvos.	52
11.	DRX del sistema PC, diferentes tiempos.	59
12.	DRX del sistema PCY, diferentes tiempos.	60
13.	DRX del sistema PCSK, diferentes tiempos.	61

ABREVIATURAS

DRX	Difracción de rayos X en polvos.
gel C-S-H	gel del silicato de calcio hidratado.
P.I.	Perdida por ignición.
R.I.	Residuo Insoluble.
PC	Sistema Puzolana/Ca(OH) ₂ .
PCY	Sistema Puzolana/Ca(OH) ₂ /Yeso.
PCSK	Sistema Puzolana/Ca(OH) ₂ /K ₂ SO ₄ .
C ₃ S	Silicato Tricalcico.
C ₂ S	Silicato dicálcico.
d	distancia interplanar. (Å).
I	Intensidad relativa (%).
obs.	observada
rep.	reportada.
Z	Zeolita, Clinoptilolita.
P	Portlandita, Ca(OH) ₂ .
H	Productos de hidratación, gel C-S-H.
E	Etringita.
Y	Yeso.
K	K ₂ SO ₄ .

RESUMEN

RESUMEN

Se dice que un material es puzolánico si es capaz de combinarse con hidróxido de calcio y agua para formar silicato de calcio hidratado a temperatura ambiente. Es factible hacer un reemplazo parcial del cemento portland por material puzolánico y a este material se le llama Cemento Puzolánico. Este material tiene ventajas sobre el cemento portland tales como: bajo calor de hidratación, alta resistencia a los sulfatos, mayor impermeabilidad, mayores resistencias a la compresión a edades medias y avanzadas, detiene la reacción álcali-agregado, etc.

El objetivo de esta investigación es evaluar la reactividad de una Puzolana Natural Mexicana mediante la determinación de la cinética de hidratación representada por agua combinada, Ca(OH)_2 consumido y residuo insoluble. Además se identificaron los productos de reacción mediante análisis de difracción de rayos X en polvos. Paralelamente se estudió la reacción en presencia de yeso y sulfato de potasio.

El material puzolánico investigado está constituido principalmente por una zeolita natural: la CLINOPTILOLITA.

Los resultados nos muestran que el sulfato de potasio acelera la reacción a las edades tempranas mientras que el yeso la retrasa. A las edades avanzadas se observa una aceleración mayor para la reacción con yeso.

Los difractogramas de rayos X de las muestras hidratadas para los tres sistemas mostraron el consumo del Ca(OH)_2 y la puzolana; esta última va desapareciendo más lentamente hasta

los 7 días de fraguado y de ahí sufre una aceleración en la reacción hasta desaparecer casi totalmente.

También en dichos difractogramas se encontró que el principal compuesto formado es un silicato de calcio hidratado de baja cristalinidad, gel C-S-H. En los sistemas con los sulfatos podemos observar además la etringita. Esta aparece con mayor rapidez en el sistema con K_2SO_4 debido a la solubilidad propia del sulfato.

Concluimos que la reacción que se lleva a cabo es netamente Puzolánica ya que la zeolita desaparece totalmente y consideramos que esta puzolana natural será un material excelente para preparar Cemento Puzolánico.

CAPITULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

1.1 CARACTERISTICAS DE LAS PUZOLANAS Y DE LOS CEMENTOS PUZOLANICOS.

En el presente trabajo se estudia una puzolana de origen natural del tipo de las Zeolitas, muy abundante en la República Mexicana, y el objetivo principal general es el estudio de la reacción en el sistema puzolana- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de agua.

Como objetivos particulares podemos enumerar los siguientes:

- a). Determinar si la zeolita de la puzolana reacciona con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por intercambio iónico o por desintegración total de la estructura.
- b). Determinar si los compuestos formados en la reacción puzolana- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -agua son semejantes a los de hidratación del cemento portland.
- c). Estudiar el efecto que presenta el sistema en presencia de yeso (aditivo controlador del fraguado para el cemento portland).
- d). Estudiar el efecto que presenta el sistema en presencia de K_2SO_4 (subproducto en la fabricación del cemento portland).

Entre las principales razones que nos llevaron a efectuar este estudio se encuentra la factibilidad de hacer un reemplazo parcial del cemento portland por material puzolánico. Este factor ha venido promoviéndose a nivel mundial debido al ahorro de energéticos que representa, además

de que si el material puzolánico que se usa es de origen natural, solamente se requiere moler, y, si es del tipo de cenizas de termoeléctricas, se esta aprovechando un material que es desperdicio en dicho proceso.

Además, hasta el momento solamente se evalúan los materiales puzolánicos por el desarrollo de resistencia a la compresión que presentan (lo cual es una prueba física) y es de gran importancia conocer a fondo la reacción entre la puzolana-cal y agua.

El cemento puzolánico se usa últimamente con mayor frecuencia debido a que presenta ventajas sobre el cemento portland tales como: Bajo calor de hidratación, factor sumamente importante en construcciones masivas (1); alta resistencia a los ataques de los sulfatos y otros agentes químicos destructivos (2), y el aspecto relacionado con la combinación de la puzolana y el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento portland: el Ca(OH)_2 , que es realmente susceptible de ataques químicos, se elimina por esta reacción y en su lugar se encuentran compuestos semejentes a los de la hidratación del cemento portland, por lo cual, la impermeabilidad de dichos materiales aumenta de 7 a 10 veces y las resistencias a la compresión a edades medias y avanzadas se ven favorecidas.

En publicaciones recientes (3-6) se ha demostrado que la presencia de Ca(OH)_2 libre es un pre-requisito para el desarrollo de la reacción expansiva álcali-agregado. Esta reacción se lleva a cabo entre los álcalis (K y Na) que contiene el cemento, con el sílice reactivo de los agregados

(sílice microcristalino, amorfo, etc.) en un medio que contenga grupos -OH (como los del Ca(OH)_2). Además se demostró que eliminando el Ca(OH)_2 libre del mortero o concreto, la reacción de expansión álcali-agregado se detendría aun en medios conteniendo cantidades altas de álcalis.

El nombre de **PUZOLANA** se usa para definir a los materiales silíceos o silicoaluminicos que no tienen propiedades cementantes por sí mismos, pero son capaces de reaccionar con cal en presencia de agua y a temperatura ambiente, estando finamente divididos, para formar compuestos insolubles con propiedades cementantes(7).

Si tomamos la definición más general del cemento en la que se agrupa a todo aquel material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas debido a una reacción química al mezclarlos con agua, podemos ver que estos materiales cementantes han sido usados desde los tiempos más remotos. Los Romanos mezclaban cal con cenizas volcánicas y la mas usada en aquella época era tomada de los alrededores del pueblo de Puzzoli, cerca del Vesubio, en Italia. El nombre **PUZOLANA** se sigue usando para los materiales que tengan un comportamiento similar. Existen todavía edificios perfectamente conservados que fueron construidos con este tipo de aglomerantes.

1.2 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES PUZOLANICOS.

Es difícil clasificar exactamente a las puzolanas debido a que las diferencias entre estos materiales residen tanto en la composición química como en la naturaleza mineralógica y el origen geológico; solo tienen en común su comportamiento

cuando están mezcladas con cal y agua.

Algunos autores dividen a las puzolanas en dos grandes grupos: naturales y artificiales (1) pero debido a la naturaleza y tratamiento del material puzolánico, creemos conveniente dividir a estos materiales en puzolanas naturales, semiartificiales y artificiales.

Las puzolanas naturales son aquellas que se usan directamente sin sufrir modificaciones químicas ni mineralógicas. En su mayoría son de origen volcánico, ya sea cristalinas, conteniendo zeolitas, o vítreas con inclusiones cristalinas; además, en este grupo se encuentran las tierras de diatomeas constituidas por esqueletos silíceos de protozoarios. Las puzolanas semiartificiales son aquéllas que requieren de un tratamiento térmico con el cual sufren un cambio en su estructura sin llegar a tener cambios en su composición química. Generalmente son de origen sedimentario, como arcillas, caolines, etc. Las puzolanas artificiales son aquéllas que sufrieron cambios tanto en su composición química como estructural. Son consideradas subproductos de otros procesos, como las cenizas volantes de las termoeléctricas, escorias de alto horno y vapores condensados de sílice que se obtienen como subproductos de la reducción de cuarzo de alta pureza con carbón en hornos de arco eléctrico en la fabricación de aleación de hierro y silicio. Los vapores, que contienen entre 85 y 98% de dióxido de silicio, consisten en partículas esféricas vítreas extremadamente pequeñas que son colectadas mediante filtración de los gases de los hornos.

En el siguiente diagrama se muestra la clasificación parcial de las puzolanas:

PUZOLANAS

NATURALES	SEMIARTIFICIALES	ARTIFICIALES
Toba vítrea	Arcillas	Cenizas Volantes
Zeolita	Caolines	Escorias
Cenizas Volcánicas	Reolitas	Humos de Sílice

1.3 CARACTERISTICAS DE LA PUZOLANA EMPLEADA EN EL ESTUDIO.

En el presente trabajo se estudia una puzolana natural del tipo de las zeolitas. Una zeolita tiene un esqueleto silicoaluminico cuya estructura contiene canales llenos con agua y cationes mono y divalentes intercambiables.

Las zeolitas han sido estudiadas por su capacidad de intercambio iónico (8-9) proceso en que se reemplazan los iones que se encuentran en la red cristalina de la zeolita por otros iones diferentes que provienen de una solución electrolítica, cuando ésta pasa a través del material de intercambio. A este proceso se le denomina la reacción zeolítica.

También se han estudiado las zeolitas como materiales puzolánicos (10) y se encontró que el hidróxido de calcio no solamente actúa sobre los materiales zeolíticos por intercambio con los álcalis, sino mediante el rompimiento de la estructura cristalina, después de lo cual la sílice y la alúmina están disponibles para reaccionar con el Ca(OH)_2 para formar los compuestos cementantes; a este proceso se le denomina reacción puzolánica (11).

En nuestra investigación encontramos que la zeolita

reacciona paulatinamente hasta desaparecer casi en su totalidad a los 180 días de reacción.

Los compuestos cementantes a los que nos hemos referido son semejantes a los que se producen en la hidratación del cemento portland. Estudios de las pastas de silicato tricálcico C3S y silicato dicálcico C2S, (principales fases del cemento) (12) realizados por difracción de rayos X en polvos y otras técnicas nos muestran que el producto de hidratación sólido formado, es un silicato de calcio hidratado semicristalino de composición variable denominado gel C-S-H (13). También se le da el nombre de gel de tobermorita. La reacción entre Ca(OH)_2 , puzolana y agua produce un gel de silicato de calcio hidratado similar. Otro de los productos de hidratación formado en el cemento portland es la Etringita con una fórmula de $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ el cual es una fase cristalina y se forma a partir de Al_2O_3 y de los sulfatos disueltos en el medio.

Se reporta lo estudiado en tres diferentes sistemas:

PC, Puzolana/ Ca(OH)_2

PCY, Puzolana/ Ca(OH)_2 /Yeso

PCSK, Puzolana/ Ca(OH)_2 / K_2SO_4

Estas reacciones se investigaron mediante la determinación de agua combinada, residuo insoluble, Ca(OH)_2 no combinado por el método de Franke (14-16) y por difracción de rayos X en polvos (17). Los productos de hidratación fueron detectados usando difracción de rayos X en polvos.

Se estudió la reacción de hidratación en presencia de

yeso, pues éste se usa como retardante en el fraguado del cemento portland (1) y es de gran interés ver si presenta el mismo efecto en el sistema PCY. Por otro lado se estudió el efecto del K_2SO_4 porque es una impureza presente en algunos cementos portland.

La reacción de hidratación del sistema puzolana- $Ca(OH)_2$ ha sido estudiada por varios investigadores (10,18-23) ya que se tienen muchos y muy variados tipos de materiales puzolánicos.

M.A. Shater (24) encontró un efecto retardante en la reacción al aumentar la cantidad de $Ca(OH)_2$, que se mezcla con la puzolana debido a la formación de una capa de $Ca(OH)_2$ que cubre los granos de su puzolana (basalto). Este es un motivo importante para seguir cuantitativamente la reacción y poder determinar la cantidad de $Ca(OH)_2$ que reaccionará con la puzolana, ya que dependerá de su naturaleza química y mineralógica. En este trabajo se verificó la posibilidad de medir dicho parámetro, por los métodos ya mencionados. El método de extracción o Franke, que no distingue entre CaO y $Ca(OH)_2$ y el método de difracción de rayos X en polvos, que solo puede cuantificar el $Ca(OH)_2$ cristalino presente, no se puede determinar el $Ca(OH)_2$ que pudiera estar en solución líquida.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Ca(OH) ₂	Grado reactivo, PQM.
K ₂ SO ₄	Grado reactivo, PQM.
Yeso natural	CaSO ₄ .2H ₂ O, proporcionado por la Cía Cementos Mexicanos, S.A.
Puzolana natural	Proporcionada por la Cía. Cementos Mexicanos, S.A.

La Puzolana Natural tiene una composición química en porcentaje en peso de:

SiO ₂	57.7	K ₂ O	3.5
Al ₂ O ₃	12.1	Na ₂ O	0.6
Fe ₂ O ₃	2.7	MgO	0.8
CaO	1.4	P.I.*	15.6
SO ₃	2.1	R.I.**	55.0

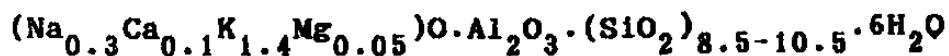
* Pérdida por ignición

** Residuo insoluble

La pureza de Ca(OH)₂, K₂SO₄ y yeso fueron confirmadas por difracción de rayos X en polvos, cuyos difractogramas se utilizaron como patrones de referencia. Los tres materiales fueron molidos individualmente en un molino de porcelana. La finura de Ca(OH)₂ y K₂SO₄ fue tal que el 100% pasa la malla No 325 (45μ) y la del yeso y la puzolana natural tal que el 95% pasa la malla No 325 (45μ).

La puzolana natural fué sometida a una prueba de actividad puzolánica según el método de la Dra. Regourd (25) de desarrollo de resistencias a la compresión aceleradas, mostrando el material una actividad puzolánica de 100%.

Por difracción de rayos X en polvos y microscopía petrográfica se encontró que la puzolana natural tiene como componente principal la zeolita, CLINOPTILOLITA de formula:



que se presenta en forma de agujas cortas capilares, agrupadas en mechones o estructuras fibrosas incoloras; además contiene cuarzo (SiO₂), vidrio, y en menor proporción; calcedonia, feldespatos del tipo de la plagioclasa y trazas de anfíbola y piroxeno.

2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

Se estudió la reactividad de la puzolana en tres diferentes sistemas: PC, PCY, PCSK.

Sistema PC: Puzolana/Ca(OH)₂

Está formado por un 60.24% en peso de la puzolana natural y un 39.76% en peso de Ca(OH)₂ que representa una relación en peso Puzolana/CaO de 2:1.

Sistema PCY: Puzolana/Ca(OH)₂/Yeso.

Está formado por un 90% en peso del material del sistema PC y un 10% de yeso.

Sistema PCSK: Puzolana/Ca(OH)₂/K₂SO₄.

Está formado por un 95% en peso del material del sistema PC y un 5% de K₂SO₄.

Los materiales de cada sistema fueron homogenizados en un mezclador tipo trompo por espacio de 2 horas.

Las pastas para cada uno de los sistemas fueron preparadas con una relación agua/material seco de 0.5. En el tazón de una mezcladora Hobart equipada con un aspa de mezclado, se añadió el material seco a la cantidad calculada de H₂O, dejándose reposar por 30 segundos; en seguida se mezcló a velocidad baja por 60 segundos. Una vez detenido el mezclador, el material adherido a las paredes fué incorporado a la mezcla. Se continuó mezclando a velocidad media por 30 segundos. La pasta fué distribuída en porciones aproximadas de 50 g en bolsas de polietileno que después de cerrarlas fueron colocadas en frascos de vidrio, los cuales se taparon y sellaron con parafina para evitar cambios en la relación de agua/material seco. Todos los frascos se almacenaron durante los diversos períodos de prueba (de 1 a 180 días) en las cubas de fraguado a una temperatura de 23±2°C.

Después de cada período de prueba, la hidratación fué

detenida pulverizando la muestra y suspendiéndola en acetona por espacio de 15 minutos. La mezcla se filtró a vacío y se lavó primero con acetona y por último con éter etílico.

El material sólido se secó a una temperatura de 60°C para eliminar los solventes. Este material seco se guardó en frascos herméticamente cerrados para prevenir la carbonatación durante el período previo al análisis.

2.3 PROCEDIMIENTOS ANALITICOS:

La hidratación de la puzolana fué estudiada apoyándose en varios métodos analíticos: Agua combinada, residuo insoluble y difracción de rayos X en polvos. El Ca(OH)_2 libre se cuantificó por el método de Franke (16) y por difracción de rayos X en polvos (17).

2.3.1 AGUA COMBINADA:

El agua combinada, la cual forma parte de los compuestos de hidratación, se determinó sometiendo 1 gramo del material previamente tratado, a 1000°C por una hora.

2.3.2 RESIDUO INSOLUBLE:

Basándose en la insolubilidad de la puzolana en HCl conc., se utilizó el método ASTM 13-C 114 (26), para la determinación del residuo insoluble, que indica el grado en que ha reaccionado la puzolana con Ca(OH)_2 , ya que los productos de la reacción si son solubles en dicho medio ácido.

2.3.3 Ca(OH)₂ NO COMBINADO, METODO FRANKE:

Este método determina indistintamente CaO y Ca(OH)₂, presentes tanto en el cemento como en los productos de hidratación (16).

El análisis se llevó a cabo mediante la extracción de Ca(OH)₂ no combinado con una solución de acetoacetato de etilo:alcohol isobutílico en relación 3:10, a condiciones de reflujo. Se dejó reaccionar una hora y se filtró. El filtrado fué valorado con una solución de Ac. perclórico (HClO₄) en alcohol isobutílico usando azul de timol al 0.01% en isobutanol como indicador (apendice A).

2.3.4 DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS:

La caracterización e identificación de los materiales utilizados en la investigación, así como la cuantificación del Ca(OH)₂ se hizo por difracción de rayos X en polvos. Los difractogramas fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos X Diano modelo 8400. Se utilizó radiación K_{α1} de Cobre y filtro de níquel. El equipo está provisto de un integrador automático para determinar las áreas de los picos.

Cada muestra fué molida mecánicamente en un pulverizador Shaterbox, pasada por la malla No. 100 (100μ) y colocada en el portamuestras de tal manera que se evitara en lo más posible la orientación preferencial de los cristales.

Para la cuantificación del Ca(OH)₂ por difracción de rayos X en polvos se usó el Método del Estándar Intero (17). Se seleccionó el Mg(OH)₂ como estándar interno, ya que su reflexión mas fuerte, reportada a 2.37Å (37.9° 2θ), no se

traslapa con ninguna línea del material en estudio.

Cada muestra que se cuantificó fué mezclada con una cantidad exactamente conocida de $Mg(OH)_2$ (estándar interno). Se homogenizó, molió y colocó en el portamuestras de la misma forma descrita anteriormente.

Todos los análisis cuantitativos por difracción de rayos X en polvos, se llevaron a cabo por duplicado. Además para cada muestra se hicieron 3 barridos en una posición del portamuestras y 3 barridos más, girando el portamuestras 180° sobre su eje central, para eliminar estadísticamente el factor de orientación preferencial. Cada barrido se efectuó a una velocidad angular de $1^\circ 2\theta/\text{min}$ y con un tiempo de integración de 2 segundos.

Para cada sistema se obtuvo una curva de calibración para el cálculo de las concentraciones de $Ca(OH)_2$.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis efectuados en los tres sistemas: PC, PCY y PCSK, tanto a las muestras originales (sin hidratar) como a las pastas hidratadas una vez que había sido detenido el fraguado después de transcurridos: 1, 3, 7, 28, 90 y 180 días.

3.1 AGUA COMBINADA:

El agua combinada nos indica la cantidad de agua consumida en la reacción; los resultados obtenidos se encuentran en la tabla No. 1.

Como se puede observar en la figura No. 1, en los tres sistemas en estudio el contenido de agua combinada se incrementa con el tiempo hasta llegar a un máximo y de ahí se mantiene constante o disminuye ligeramente. Cabe señalar que este método analítico utilizado para determinar agua combinada no nos permite distinguir el agua correspondiente a los productos originales Ca(OH)_2 ($\text{CaO.H}_2\text{O}$) y puzolana (contenido de agua 15.6% en peso).

El agua correspondiente a los productos de hidratación fué calculada a partir de la diferencia entre el agua determinada experimentalmente y el agua con la que contribuyen el Ca(OH)_2 y la puzolana. Esto se muestra en la tabla No.2 para cada uno de los sistemas PC, PCY y PCSK. En el sistema PCY no se tomó en cuenta el agua correspondiente al yeso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), debido a que el CaSO_4 se puede encontrar en sus diferentes formas de hidratación, y no nos fue posible

cuantificarlas. El error cuasado por el yeso se estima en un 2% aproximadamente.

En la figura No. 2, se muestra el grado de hidratación a las edades tempranas. Podemos ver el efecto accelerate en el sistema PCSK debido a la presencia del sulfato de potasio, mientras que los sistemas PC y PCY muestran una velocidad de hidratación similar entre ellos. El cruce de las gráficas en estos dos sistemas, podría ser debido a que no se consideró el agua correspondiente al yeso para el sistema PCY.

En la figura No. 3, se muestra el grado de hidratación durante los 180 días de estudio, ahí podemos observar una aceleración en el sistema PCY a partir de los 28 días hasta llegar a valores similares a los del sistema PCSK. En cambio se observa que el sistema PC, no sufre aceleración brusca resultando un contenido de agua de hidratación menor que los otros dos sistemas en 4% aproximadamente.

T A B L A No. 1

RESULTADOS DE ANALISIS DE LA DETERMINACION DE AGUA COMBINADA

		AGUA COMBINADA (% PESO)		
SISTEMA:		PC	PCY	PCSK
TIEMPO DE CURADO				
(DIAS)				
	Original	15.7	15.2	15.2
	1	17.1	16.9	19.1
	3	19.2	20.4	21.3
	7	19.2	19.7	22.7
	28	18.2	20.2	22.4
	90	18.1	23.6	20.6
	180	17.2	20.4	19.3

DETERMINACION DE AGUA COMBINADA

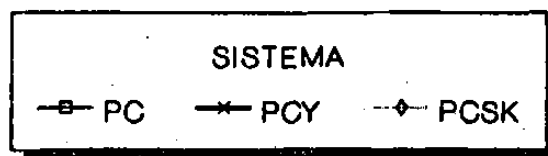
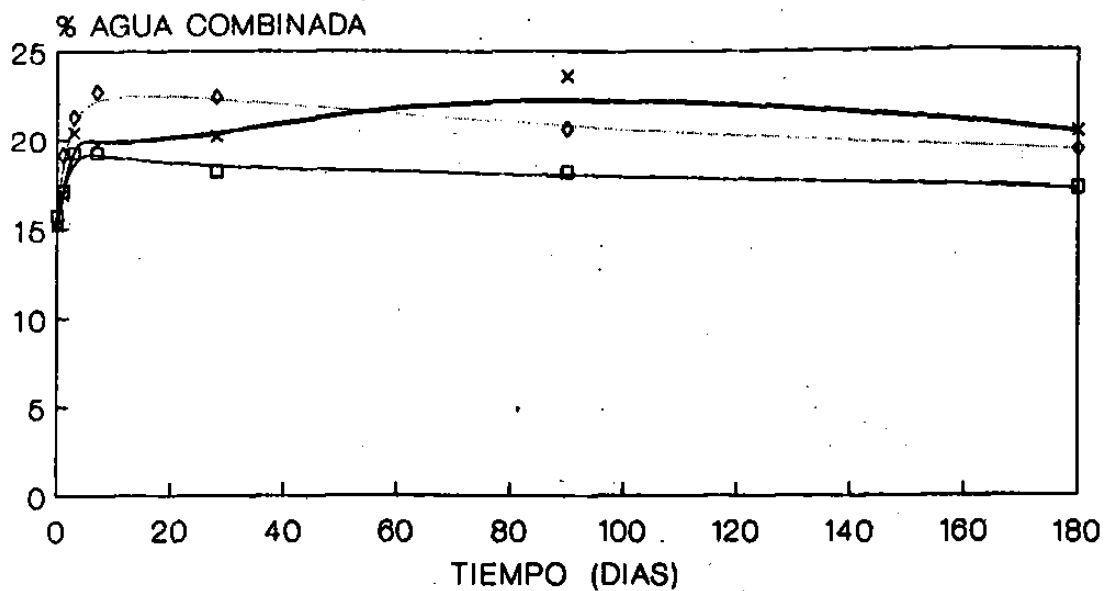


FIGURA No 1

T A B L A No. 2

AGUA DE HIDRATACION CALCULADA PARA LOS TRES SISTEMAS

		AGUA DE HIDRATACION EXPERIMENTAL-CALCULADA (% PESO)			
		SISTEMA:	PC	PCY	PCSK
TIEMPO DE CURADO (DIAS)					
	Original		-	-	-
	1		2.0	1.6	4.6
	3		5.1	5.5	8.1
	7		7.1	6.3	11.2
	28		10.2	10.6	14.1
	90		10.9	16.9	16.4
	180		11.2	16.5	15.7

GRADO DE HIDRATACION

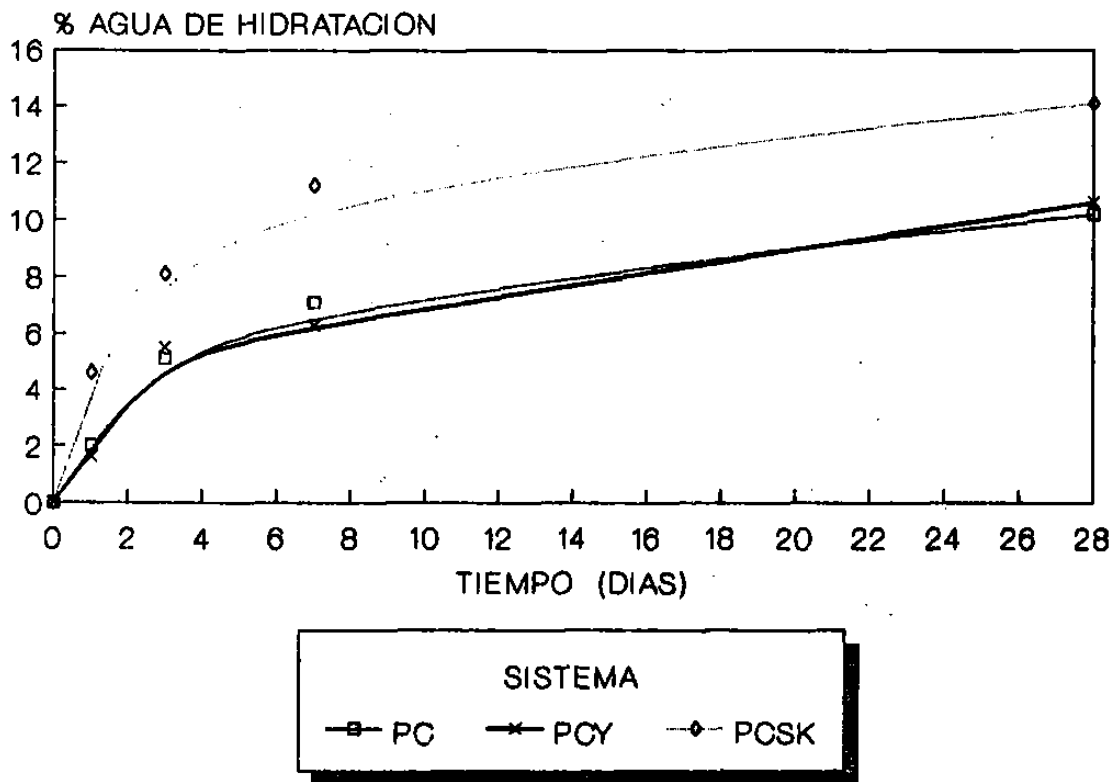


FIGURA No. 2

GRADO DE HIDRATACION

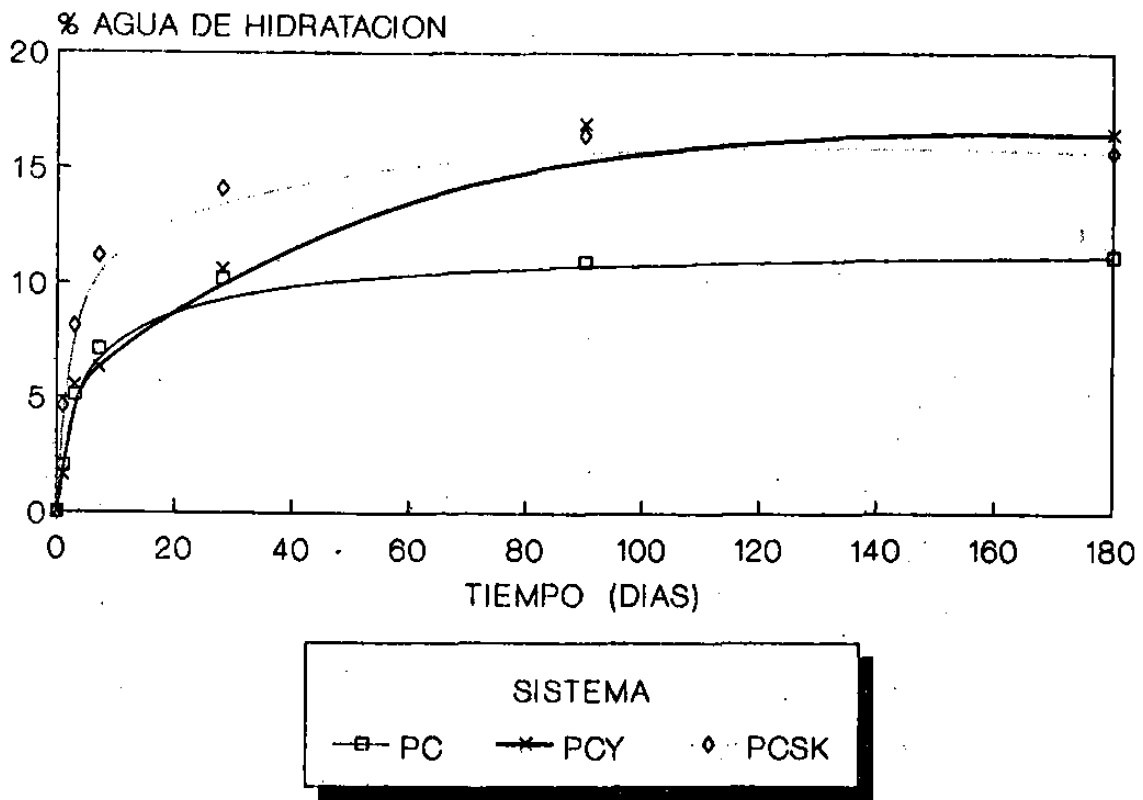


FIGURA No. 3

3.2 RESIDUO INSOLUBLE:

El residuo insoluble de la puzolana natural es la fase cristalina, que está compuesta por Clinoptilolita, cuarzo, feldespatos del tipo de la plagioclasa y trazas de anfíbola y piroxeno.

En la figura No. 4 se muestran los difractogramas de la puzolana natural y el material que se mantiene insoluble en la determinación de este parámetro. En el difractograma correspondiente al residuo insoluble se puede observar una mayor resolución de las líneas de la fase cristalina, así como una mayor intensidad de éstas después de la eliminación del material amorfo.

Debido a la solubilidad de los productos de hidratación y a la insolubilidad de las fases cristalinas de la puzolana en un medio con HCl, se considera al residuo insoluble como una medida del grado de hidratación (de la fase cristalina de la puzolana) en cada uno de los sistemas en estudio.

Los resultados del residuo insoluble obtenidos para cada sistema (PC, PCY y PCSK) se encuentran en la tabla No.3.

En la figura No. 5 se grafica el porcentaje de residuo insoluble contra Tiempo de Curado para los tres sistemas en estudio. Podemos observar como la fase cristalina de la puzolana bajo la acción de los sulfatos (de potasio y de calcio en su forma hidratada) para los sistemas PCY y PCSK llegó a ser a los 180 días de curado aproximadamente 9% menor que en el sistema de referencia PC.

Se puede apreciar como la fase cristalina empieza a hidratarse significativamente a los 7 días de curado en los

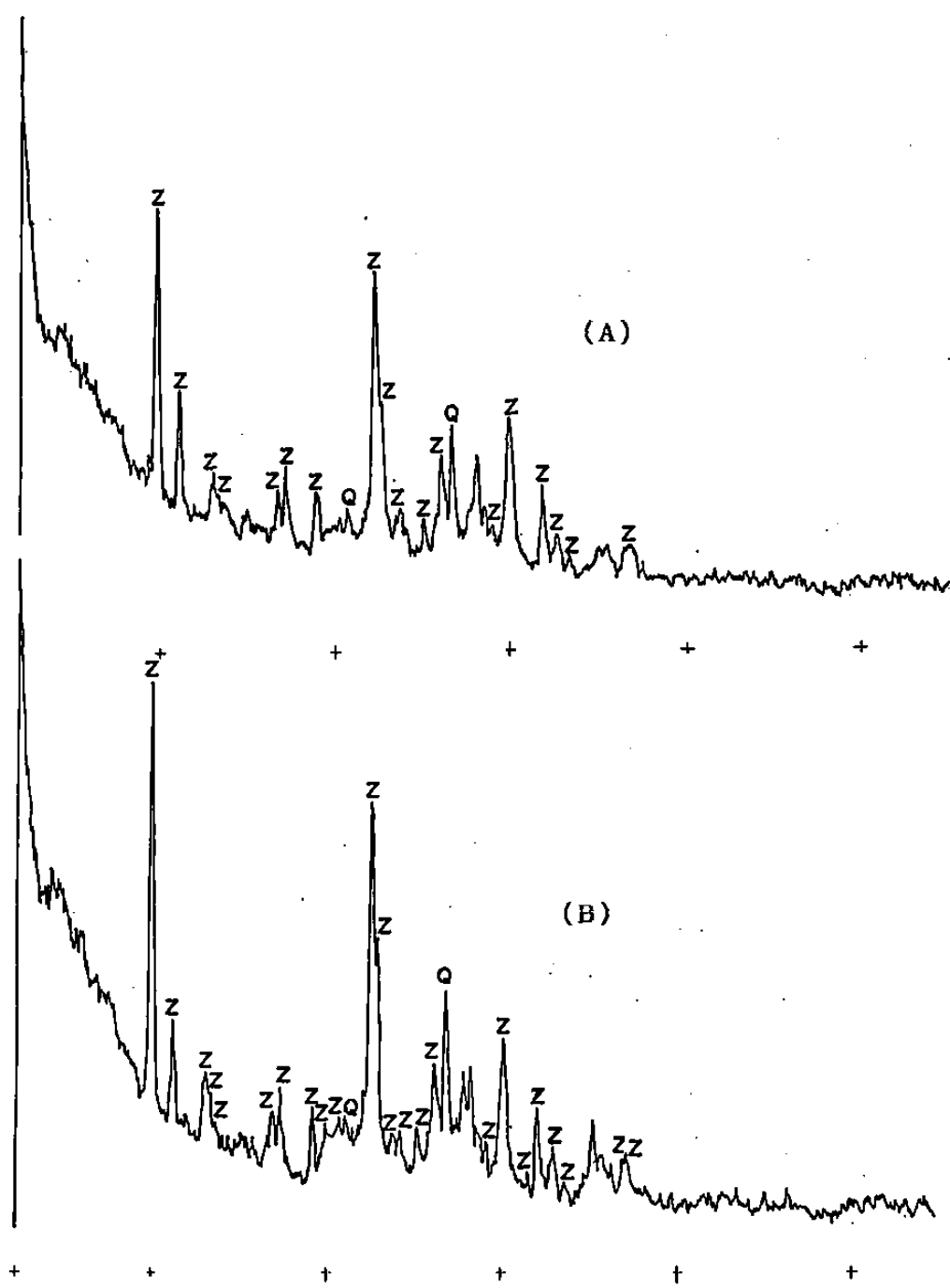
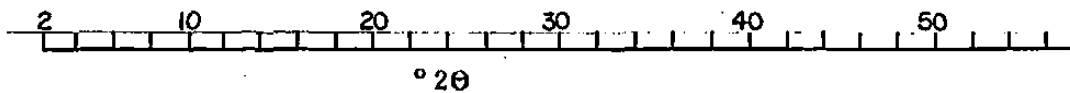


FIGURA No. 4
 DIFRACTOGRAMAS DE: A) PUZOLANA NATURAL, Y B) MATERIAL
 INSOLUBLE DE LA DETERMINACION DE RESIDUO INSOLUBLE.

T A B L A No. 3

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE RESIDUO INSOLUBLE

TIEMPO DE CURADO (DIAS)	RESIDUO INSOLUBLE (% PESO)			
	SISTEMA:	PC	PCY	PCSK
Original		30.1	26.5	29.7
1		29.9	26.9	29.5
3		30.3	25.6	27.9
7		28.5	26.1	26.7
28		26.4	23.6	25.1
90		24.5	22.0	20.8
180		23.4	15.4	16.8

DETERMINACION DE RESIDUO INSOLUBLE

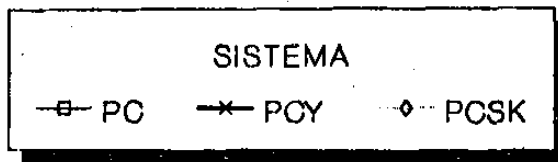
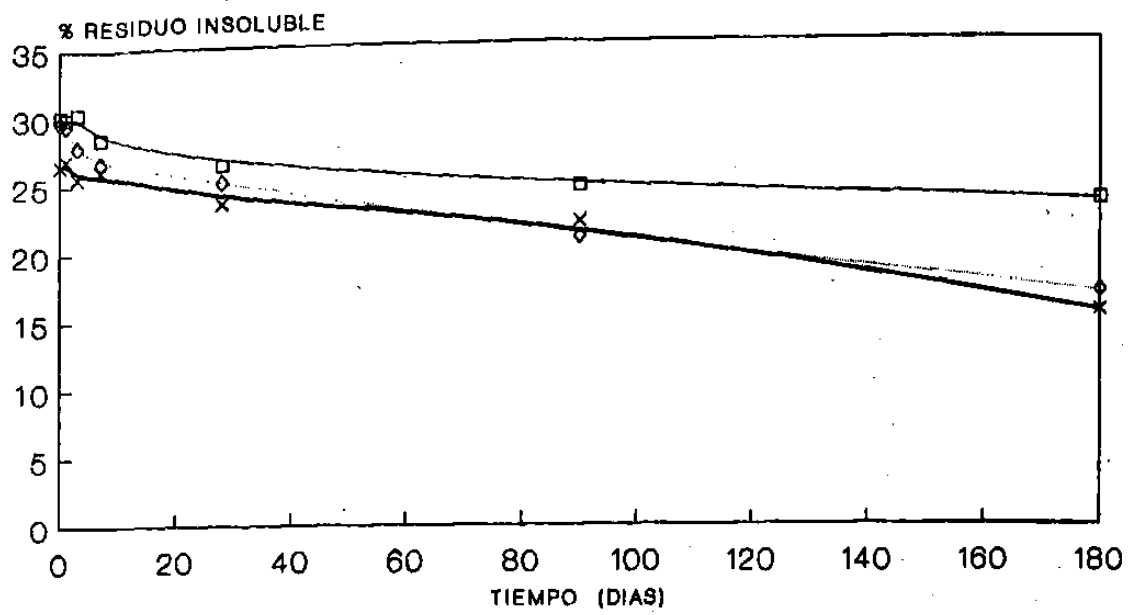


FIGURA No. 5

tres sistemas y su aceleración es mayor después de los 90 días.

3.3 Ca(OH)₂ NO CONSUMIDO. METODO DE FRANKE.

Los resultados obtenidos de Ca(OH)₂ no consumido o libre por el método de Franke (16) para cada uno de los sistemas en estudio, PC, PCY y PCSK, se presentan en la tabla No. 4.

El parámetro de mayor interés para evaluar los resultados es el porcentaje de Ca(OH)₂ que va reaccionando con la puzolana durante el tiempo de curado. Con base en los resultados presentados en la tabla No. 4 se calcularon los porcentajes de Ca(OH)₂ consumido en la reacción y se muestran en la tabla No. 5.

En la figura No. 6 se grafica la evolución del consumo de Ca(OH)₂ con respecto al tiempo de curado. Podemos observar que en las edades tempranas (1, 3, 7 días) el sulfato de potasio en el sistema PCSK, tiene un efecto acelerante en la reacción, mientras que los sistemas PC y PCY no muestran diferencias marcadas.

A los 180 días de curado se puede ver como el sulfato de calcio dihidratado en el sistema PCY y el sulfato de potasio en el sistema PCSK aumentan el grado de reacción de Ca(OH)₂ con puzolana y agua ya que el Ca(OH)₂ consumido es mayor.

T A B L A No. 4

RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE Ca(OH)_2 SIN REACCIONAR

METODO DE FRANKE

		Ca(OH) ₂ SIN REACCIONAR (% PESO)		
SISTEMA:		PC	PCY	PCSK
TIEMPO DE CURADO (DIAS)				
Original		39.1	34.9	37.9
1		35.3	31.6	31.3
3		33.0	29.1	30.8
7		26.9	27.8	24.1
28		19.9	17.6	21.3
90		19.3	15.8	13.6
180		15.8	8.5	11.6

T A B L A No. 5

Ca(OH)₂ CONSUMIDO DURANTE EL TIEMPO DE FRAGUADO

METODO DE FRANKE

Ca(OH)₂ CONSUMIDO
(% PESO)

SISTEMA:	PC	PCY	PCSK
TIEMPO DE CURADO (DIAS)			
Original	0.0	0.0	0.0
1	9.8	9.6	17.3
3	15.6	16.9	18.5
7	31.2	20.4	36.3
28	49.2	49.7	43.9
90	50.6	54.8	64.0
180	59.6	75.6	69.5

Ca(OH)₂ CONSUMIDO, METODO DE FRANKE

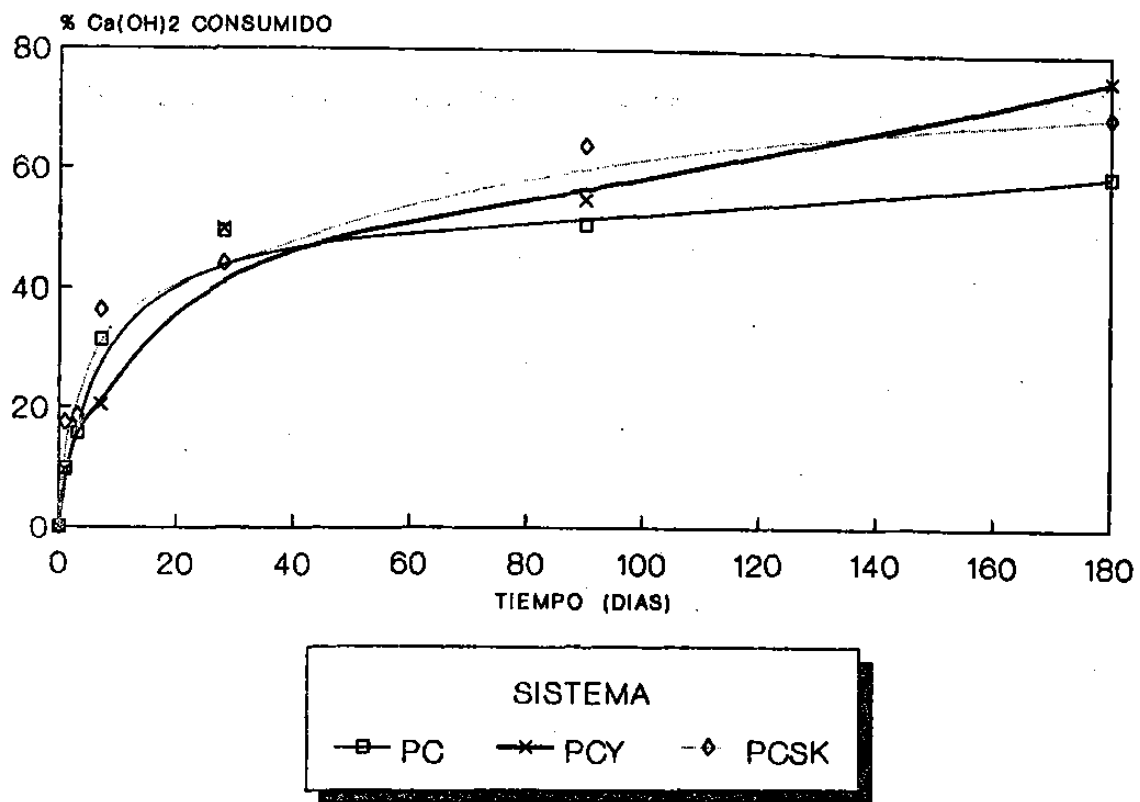


FIGURA No. 6

3.4 ANALISIS CUANTITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS.

En el presente trabajo fué aplicado el método por difracción de rayos X en polvos, para determinar la cantidad de Ca(OH)_2 presente en cada una de las muestras de los sistemas estudiados PC, PCY y PCSK. Asimismo se determinó la cantidad remanente de Ca(OH)_2 en las muestras durante el período de hidratación de los mismos sistemas (la preparación de las muestras para el análisis se describe en la sección 2.2).

En la determinación cuantitativa por difracción de rayos X en polvos se usó el Mg(OH)_2 como estándar interno. Se prepararon muestras patrón de composición conocida, constituidas por el material en estudio y el estándar interno para obtener las curvas de calibración del Ca(OH)_2 en cada sistema.

3.4.1 SISTEMA PC:

Para obtener la curva de calibración para el sistema PC se prepararon las muestras patrón de acuerdo a las composiciones mostradas en la tabla No. 6. Se incluye además el valor de la relación de pesos entre el Ca(OH)_2 y el estándar interno (X_c).

En la tabla No. 7, se muestran los resultados de intensidades obtenidas para las muestras patrón del sistema PC determinados por difracción de rayos X en polvos de acuerdo al método descrito en la sección 2.3. Se incluye el valor R_c que corresponde a la relación de intensidades (conteos) entre el Ca(OH)_2 y el estándar interno.

En la figura No. 7 se grafica la curva de calibración del Ca(OH)_2 para el sistema PC, la cual se usó junto con el método de regresión lineal para calcular la cantidad de Ca(OH)_2 presente en cada muestra del estudio.

En la tabla No. 8 se encuentran los resultados de las determinaciones de Ca(OH)_2 para las muestras a los diferentes tiempos de curado del estudio. Aquí se puede observar como se va consumiendo el Ca(OH)_2 con respecto al tiempo.

T A B L A No. 6

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS PATRON PARA
EL SISTEMA PC.

MUESTRA	PUZOLANA	CA(OH)2	Mg(OH)2	Xc
	g	g	g	
PC1	6.022	3.978	1.989	2
PC2	8.011	1.989	1.989	1
PC3	9.0035	0.9945	1.989	0.5

$$Xc = \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{g Mg(OH)}_2}$$

T A B L A No 7

CURVA DE CALIBRACION DEL Ca(OH)_2
 DETERMINACION DE AREAS POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS
 PARA LOS PATRONES DEL SISTEMA PC.

MUESTRA	Xc	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.63 Å	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.37 Å	Rc
		Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	
PC1	2.0	20220	9935	2.035
PC2	1.0	15184	11535	1.3163
PC3	0.5	11782	12671	0.9298

*Area en conteos; promedio de 6 determinaciones.

$$Xc = \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{g Mg(OH)}_2}$$

$$Rc = \frac{\text{Area Ca(OH)}_2}{\text{Area Mg(OH)}_2}$$

CURVA DE CALIBRACION. SISTEMA PC CUANTIFICACION DE Ca(OH)_2 POR DRX

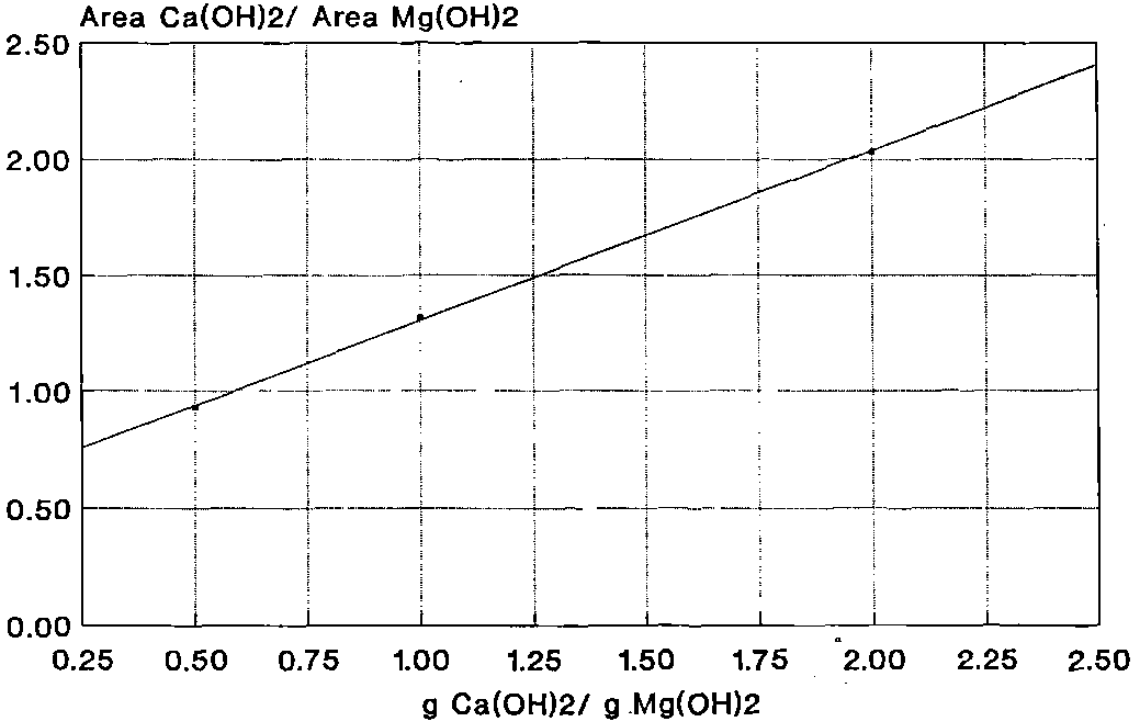


FIGURA No. 7

T A B L A No 8.

**RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE Ca(OH)_2
EN EL SISTEMA PC
POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS.**

TIEMPO DE CURADO	Ca(OH)_2
días	% peso
Original	40.97
1	39.17
3	35.85
7	29.37
28	17.31
90	16.00
180	13.20

3.4.2 SISTEMA PCY:

Para obtener la curva de calibración para el sistema PCY, se prepararon las muestras patrón de acuerdo a las composiciones mostradas en la tabla No. 9. Se incluye además el valor Y_c que corresponde a la relación de pesos entre el Ca(OH)_2 y el Mg(OH)_2 (estándar interno).

En la tabla No. 10 se muestran los resultados de intensidades obtenidos para las muestras patrón del sistema PCY determinados por difracción de rayos X en polvos. Se incluye el valor T_c que corresponde a la relación de intensidades (conteos) entre el Ca(OH)_2 y el estándar interno.

En la figura No. 8 se grafica la curva de calibración del Ca(OH)_2 para el sistema PCY, la cual se usó junto con el método de regresión lineal para calcular la cantidad de cal libre o Ca(OH)_2 presente en cada muestra de estudio.

En la tabla No. 11 se encuentran los resultados de las determinaciones de Ca(OH)_2 para las muestras a los diferentes tiempos de curado del estudio. Se puede observar como el Ca(OH)_2 se va consumiendo con respecto al tiempo.

T A B L A No. 9

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS PATRON PARA
EL SISTEMA PCY.

MUESTRA	PUZOLANA	CA(OH)2	YESO	Mg(OH)2	Yc
	g	g	g	g	
PCY1	6.022	3.978	1.1	1.989	2
PCY2	8.011	1.989	1.1	1.989	1
PCY3	9.0055	0.9945	1.1	1.989	0.5

$$Yc = \text{g Ca(OH)}_2 / \text{g Mg(OH)}_2$$

T A B L A No 10

CURVA DE CALIBRACION DEL Ca(OH)_2
 DETERMINACION DE AREAS POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS
 PARA LOS PATRONES DEL SISTEMA PCY.

MUESTRA	Yc	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.63 Å	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.37 Å	Tc
		Ca(OH)2	Mg(OH)2	
PCY1	2.0	19631	9522	2.06
PCY2	1.0	13679	10849	1.26
PCY3	0.5	11079	12023	0.92

*Area en conteos; promedio de 6 determinaciones.

$$Yc = \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{\text{g Mg(OH)}_2}$$

$$Tc = \frac{\text{Area Ca(OH)}_2}{\text{Area Mg(OH)}_2}$$

CURVA DE CALIBRACION. SISTEMA PCY CUANTIFICACION DE Ca(OH)_2 POR DRX

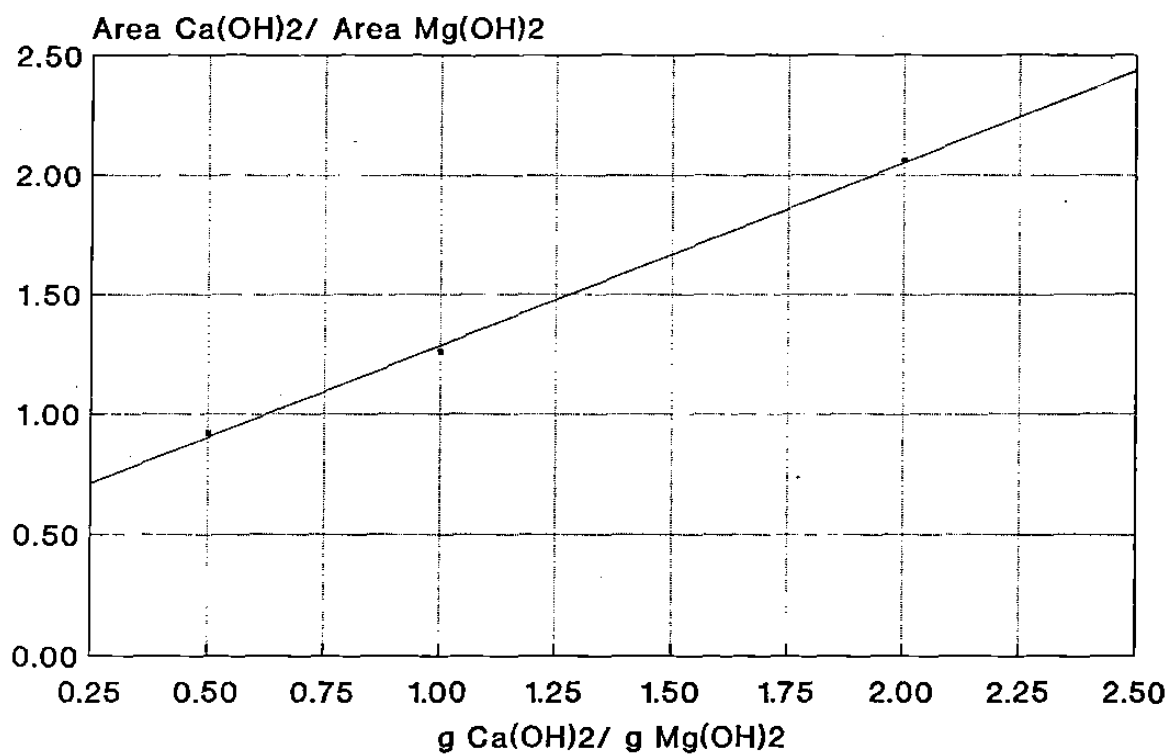


FIGURA No. 8.

T A B L A No 11.

**RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE Ca(OH)_2
EN EL SISTEMA PCY
POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS.**

TIEMPO DE CURADO	Ca(OH)_2
días	% peso
Original	37.65
1	36.82
3	36.49
7	32.50
28	18.30
90	10.89
180	5.57

3.4.3 SISTEMA PCSK:

Para obtener la curva de calibración para el sistema PCSK se prepararon las muestras patrón de acuerdo a las composiciones mostradas en la tabla No. 12. Se incluyó el valor Z_c que corresponde a la relación de pesos entre el Ca(OH)_2 y el estándar interno Mg(OH)_2 .

En la tabla No. 13 se muestran los resultados de intensidades obtenidos para las muestras patrón del sistema PCSK determinados por difracción de rayos X en polvos. Se incluye el valor S_c que corresponde a la relación de intensidades (conteos) entre el Ca(OH)_2 y el estándar interno.

En la figura No. 9 se grafica la curva de calibración del Ca(OH)_2 para el sistema PCSK que junto con el método de regresión lineal se usó para calcular el contenido de Ca(OH)_2 presente en cada muestra del estudio.

En la tabla No. 14 se encuentran los resultados de la determinación de Ca(OH)_2 para las muestras a los diferentes tiempos de curado del estudio. Se puede observar como el Ca(OH)_2 se va consumiendo con respecto al tiempo.

T A B L A No. 12

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS PATRON PARA
EL SISTEMA PCSK.

MUESTRA	PUZOLANA	CA(OH)2	K2SO4	Mg(OH)2	Zc
	g	g	g	g	
PCSK1	6.000	3.964	0.881	1.989	2
PCSK2	7.982	1.982	0.881	1.982	1
PCSK3	8.973	0.991	0.881	1.982	0.5

$$Zc = g \text{ Ca(OH)}_2 / g \text{ Mg(OH)}_2$$

T A B L A No 13

CURVA DE CALIBRACION DEL Ca(OH)₂
 DETERMINACION DE AREAS POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS
 PARA LOS PATRONES DEL SISTEMA PCSK.

MUESTRA	Zc	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.63 Å	*AREA DE LA REFLEXION A d = 2.37 Å	Sc
		Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	
PCSK1	2.0	18970	9153	2.07
PCSK2	1.0	13067	10396	1.26
PCSK3	0.5	10389	10255	1.01

*Area en conteos; promedio de 6 determinaciones.

$$Zc = g \text{ Ca(OH)}_2 / g \text{ Mg(OH)}_2$$

$$Sc = \text{Area Ca(OH)}_2 / \text{Area Mg(OH)}_2$$

CURVA DE CALIBRACION.SISTEMA PCSK CUANTIFICACION DE Ca(OH)₂ POR DRX

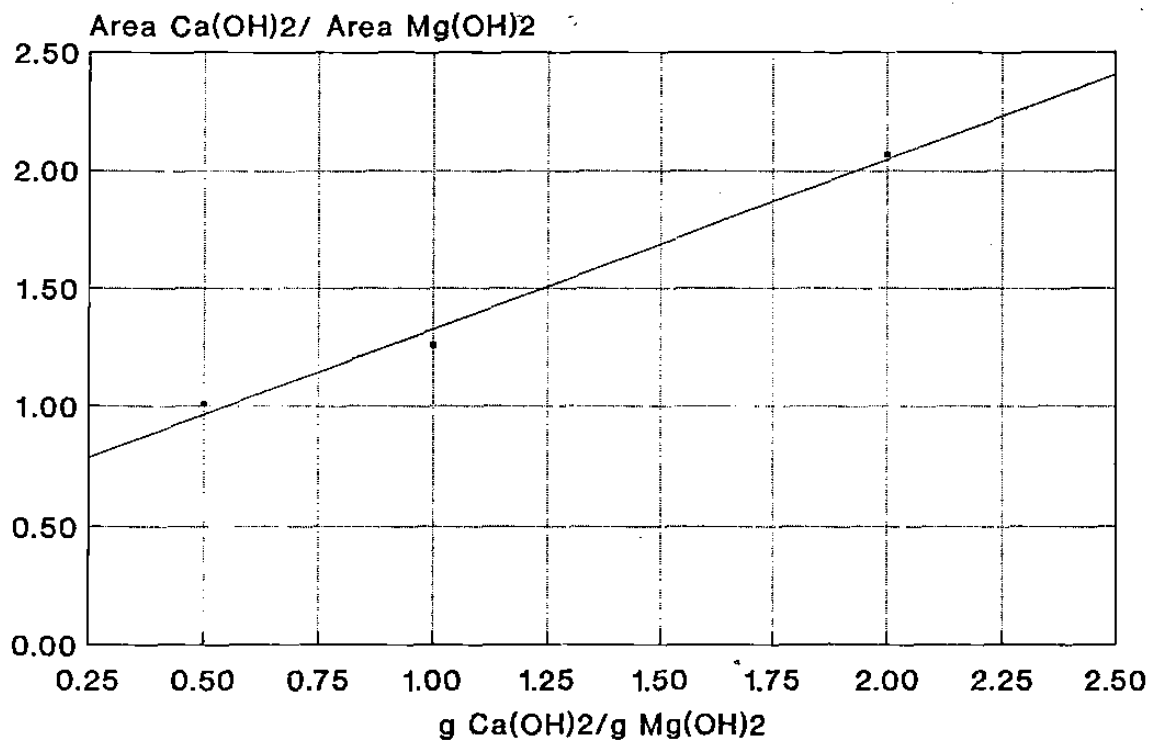


FIGURA No. 9.

T A B L A No 14.

RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE Ca(OH)_2
EN EL SISTEMA PCSK
POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS.

TIEMPO DE CURADO días	Ca(OH)_2 % peso
Original	38.49
1	35.29
3	30.40
7	24.14
28	15.90
90	4.72
180	4.45

El parámetro de mayor interés para analizar los resultados es el porcentaje de Ca(OH)_2 que va reaccionando con la puzolana durante el tiempo de curado. Para expresar los resultados de la determinación de Ca(OH)_2 obtenidos por difracción de rayos X en polvos en porcentaje de Ca(OH)_2 consumido, se calculó éste con respecto a la cantidad original de Ca(OH)_2 en cada sistema por separado. Estos resultados se muestran en la tabla No 15.

En la figura No 10 se grafica el porcentaje de Ca(OH)_2 consumido con respecto al tiempo de curado. Allí se puede ver la evolución del consumo de Ca(OH)_2 para cada sistema. Podemos observar el efecto acelerante en el sistema PCSK durante todo el periodo de hidratación debido a la presencia del sulfato de potasio. Así mismo tomando al sistema PC como referencia se observa en el sistema PCY un efecto retardante en las edades tempranas (1,3,7 y 28 días) debido al yeso y sin embargo después de los 28 días presenta una aceleración en el consumo de Ca(OH)_2 sobrepasando al sistema PC por 17 %.

T A B L A No. 15

Ca(OH)2 CONSUMIDO DURANTE EL TIEMPO DE FRAGUADO

METODO DE DIFRACCION DE RAYOS X

TIEMPO DE CURADO (DIAS)	SISTEMA:	Ca(OH)2 CONSUMIDO (% PESO)		
		PC	PCY	PCSK
Original		0.0	0.0	0.0
1		4.4	2.2	8.3
3		12.5	3.1	21.0
7		28.3	13.7	37.3
28		57.7	51.4	58.7
90		60.9	71.1	87.8
180		67.8	85.2	88.5

Ca(OH)₂ CONSUMIDO METODO DIFRACCION POR RAYOS X

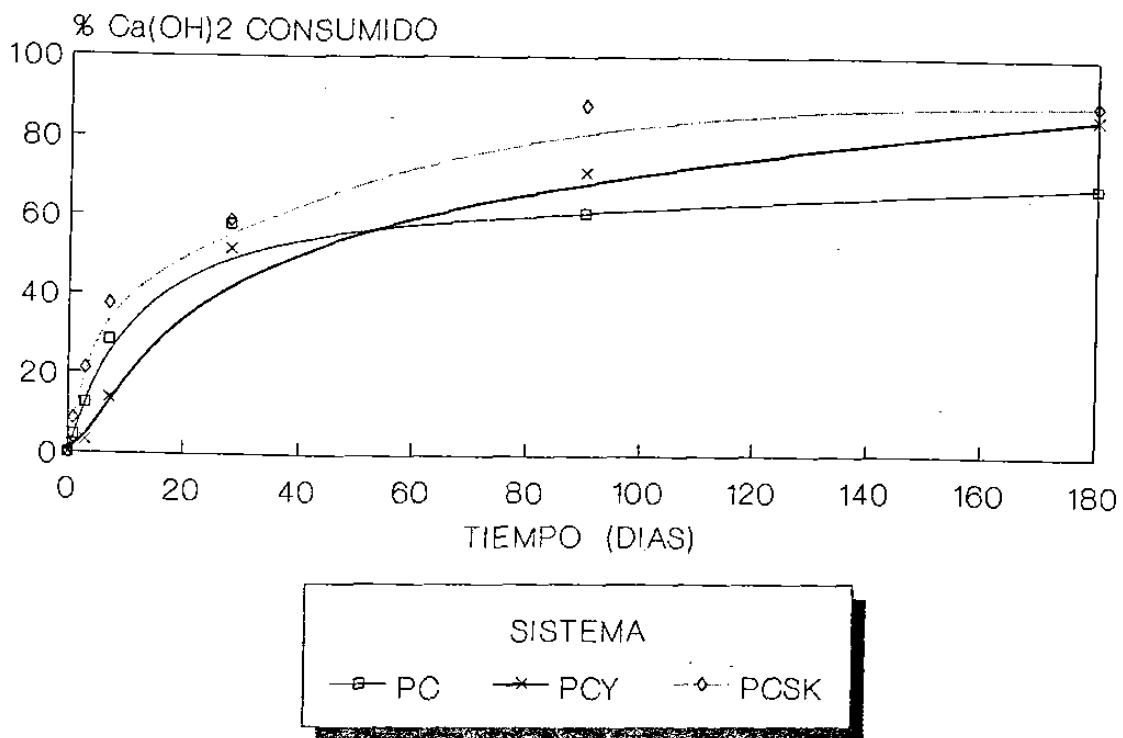


FIGURA No. 10

3.5 ANALISIS CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS.

Las fases cristalinas presentes en las muestras de los tres sistemas en estudio, PC, PCY y PCSK, fueron identificadas por difracción de rayos X en polvos, usando un difractómetro marca Diano modelo 8400 y radiación K_{α_1} de cobre. Así mismo, las muestras de cada período de hidratación una vez preparadas según el método descrito en la sección 2.3.4, fueron sometidas al análisis por difracción de rayos X en polvos.

De los difractogramas de los materiales originales de los tres sistemas en estudio se obtuvieron las distancias interplanares de cada reflexión y se identificaron usando los valores de distancias interplanares reportadas en el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (27). Esta identificación se presenta en :

Tabla No. 16	Sistema PC
Tabla No. 17	Sistema PCY
Tabla No. 18	Sistema PCSK

En estas tablas usamos las siguientes abreviaturas:

d_{obs}	distancia interplanar observada (Å)
d_{rep}	distancia interplanar reportada (Å)
I_{obs}	intensidad relativa (%) observada
I_{rep}	intensidad relativa (%) reportada

T A B L A No. 16

DISTANCIAS INTERPLANARES DE LAS LINEAS DE REFLEXION DEL
SISTEMA PC

d obs	I obs	d rep	I rep	FASES CRISTALINAS PRESENTES
9.01	100	9.00	100	Clinoptilolita
7.96	24	7.94	40	"
6.80	12	6.77	30	"
6.02	21	5.91	10	"
5.27	10	5.24	30	"
5.12	10	5.11	10	"
4.92	100	4.90	74	Ca(OH)2
4.50	10	4.48	20	Clinoptilolita
4.33	10	4.34	20	"
3.98	62	3.96	100	"
3.91	33	3.90	80	"
3.67	12	3.73	10	"
3.48	17	3.46	20	"
3.35	100	3.34	100	cuarzo
3.13	12	3.12	30	Clinoptilolita
3.12	14	3.11	23	Ca(OH)2
3.05	31	3.07	20	Clinoptilolita
2.98	33	2.97	50	"
2.80	12	2.80	10	"
2.63	74	2.63	100	Ca(OH)2
1.93	38	1.93	42	"
1.80	19	1.80	36	"
1.69	10	1.69	21	"
1.49	7	1.48	13	"
1.45	8	1.45	13	"

T A B L A No. 17

DISTANCIAS INTERPLANARES DE LAS LINEAS DE REFLEXION DEL
SISTEMA PCY

d obs	I obs	d rep	I rep	FASES CRISTALINAS PRESENTES
9.01	100	9.00	100	Clinoptilolita
7.96	20	7.94	40	"
7.59	100	7.56	100	yeso
6.80	17	6.77	30	Clinoptilolita
6.00	13	5.91	10	"
5.25	17	5.24	30	"
5.13	23	5.11	10	"
4.91	100	4.90	74	Ca(OH)2
4.50	20	4.48	20	Clinoptilolita
4.29	20	4.27	50	yeso
3.97	67	3.96	100	Clinoptilolita
3.91	43	3.90	80	"
3.81	13	3.79	20	yeso
3.70	33	3.73	10	Clinoptilolita
3.46	23	3.46	20	"
3.34	100	3.34	100	cuarzo
3.13	17	3.12	30	Clinoptilolita
3.11	11	3.11	23	Ca(OH)2
3.05	50	3.07	20	Clinoptilolita
3.03	25	3.06	55	yeso
2.98	60	2.97	50	Clinoptilolita
2.89	15	2.87	25	yeso
2.80	7	2.80	10	Clinoptilolita
2.73	15	2.70	28	yeso
2.63	71	2.63	100	Ca(OH)2
1.93	37	1.93	42	Ca(OH)2
1.80	16	1.80	36	"
1.69	8	1.69	21	"
1.49	6	1.48	13	"
1.45	11	1.45	13	"

T A B L A No. 18

DISTANCIAS INTERPLANARES DE LAS LINEAS DE REFLEXION DEL
SISTEMA PCSK

d obs	I obs	d rep	I rep	FASES CRISTALINAS PRESENTES
9.01	100	9.00	100	Clinoptilolita
7.96	36	7.94	40	"
6.78	19	6.77	30	"
5.93	19	5.91	10	"
5.26	19	5.24	30	"
5.12	14	5.11	10	"
4.91	100	4.90	74	Ca(OH) ₂
4.49	23	4.48	20	Clinoptilolita
4.23	10	4.18	28	K ₂ SO ₄
3.98	61	3.96	100	Clinoptilolita
3.91	39	3.90	80	"
3.67	19	3.73	10	Clinop.+ K ₂ SO ₄
3.54	15	3.55	20	Clinoptilolita
3.46	19	3.46	20	"
3.42	30	3.42	60	"
3.34	100	3.34	100	cuarzo
3.13	27	3.12	30	Clinoptilolita
3.12	13	3.11	23	Ca(OH) ₂
3.06	38	3.07	20	Clinoptilolita
3.00	38	3.00	77	K ₂ SO ₄
2.98	27	2.97	50	Clinoptilolita
2.88	100	2.90	100	K ₂ SO ₄
2.80	28	2.80	10	Clinoptilolita
2.63	67	2.63	100	Ca(OH) ₂
2.42	25	2.42	25	K ₂ SO ₄
2.08	25	2.08	25	"
1.93	30	1.93	42	Ca(OH) ₂
1.80	30	1.80	36	Ca(OH) ₂
1.69	15	1.69	21	"
1.49	5	1.48	13	"
1.46	8	1.45	13	"

En las figuras 11, 12 y 13 se muestran los difractogramas de las muestras hidratadas de los sistemas PC, PCY y PCSK respectivamente a los diferentes tiempos de fraguado.

En las tres figuras se puede apreciar claramente como se va desapareciendo el Ca(OH)_2 debido a la reacción con la puzolana. A los 6 meses (180 días) en el sistema PC (fig. 11) se observan aún las reflexiones del Ca(OH)_2 con intensidad relativa alta, mientras que en los sistemas PCY y PCSK solo se ven en niveles muy bajos.

En el sistema PC no desaparecen los picos característicos de la clinoptilolita totalmente, mientras que en los otros dos sistemas solo se observan en muy bajas concentraciones.

En los tres sistemas empiezan a aparecer los productos de hidratación desde las 24 hr (1 día) de fraguado, con la diferencia muy marcada entre los tres sistemas pues en el PC se detecta la reflexión a 9.70\AA del gel C-S-H (producto de hidratación). En los sistemas PCY y PCSK aparecen además la línea de mayor intensidad de la etringita a 9.73\AA .

Es muy importante hacer notar que el segundo pico en intensidad de la etringita a 5.60\AA aparece en el sistema PCSK a los 3 días mientras que en el sistema PCY aparece hasta los 28 días. Esto es debido a que el K_2SO_4 reaccionó totalmente en 24 hr, como se puede observar en la figura No. 13 la desaparición de las líneas de K_2SO_4 fue total, mientras que el yeso en el sistema PCY va desapareciendo muy lentamente. En la figura No. 12 se puede ver que a los 90 días aún se encuentran las reflexiones características del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y a los 180 días desapareció totalmente. Así mismo se observa etringita en

una mayor concentración que en el sistema PCSK.

En las figuras 11, 12 y 13 usamos las siguientes abreviaturas:

Z	Zeolita, Clinoptilolita.
P	Portlandita, Ca(OH)_2 .
H	Productos de hidratación gel S-C-H.
E	Etringita.
Y	Yeso.
K	K_2SO_4

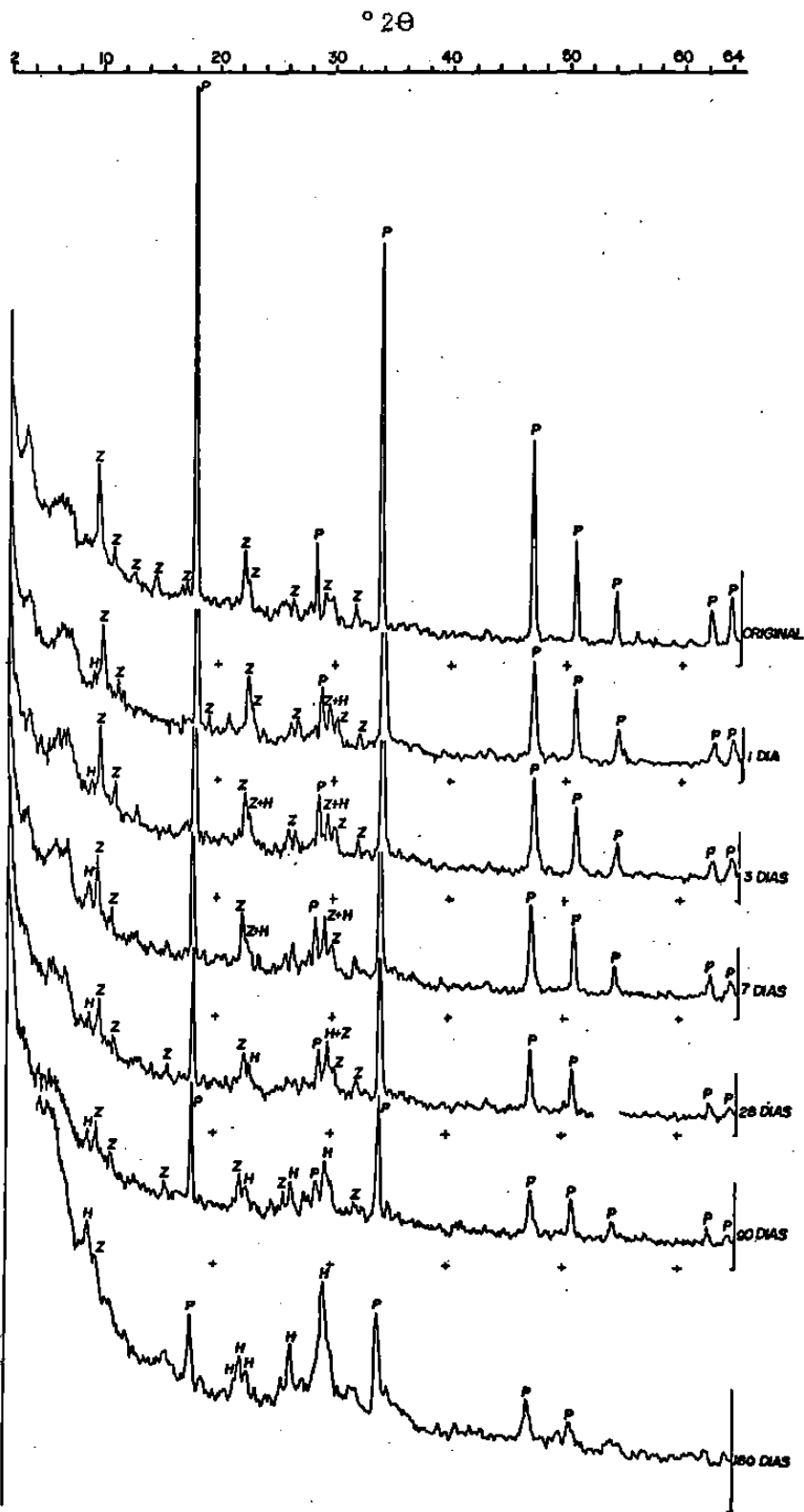


FIGURA No. 11
 DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SISTEMA PC
 A LAS DIFERENTES EDADES DE CURADO.

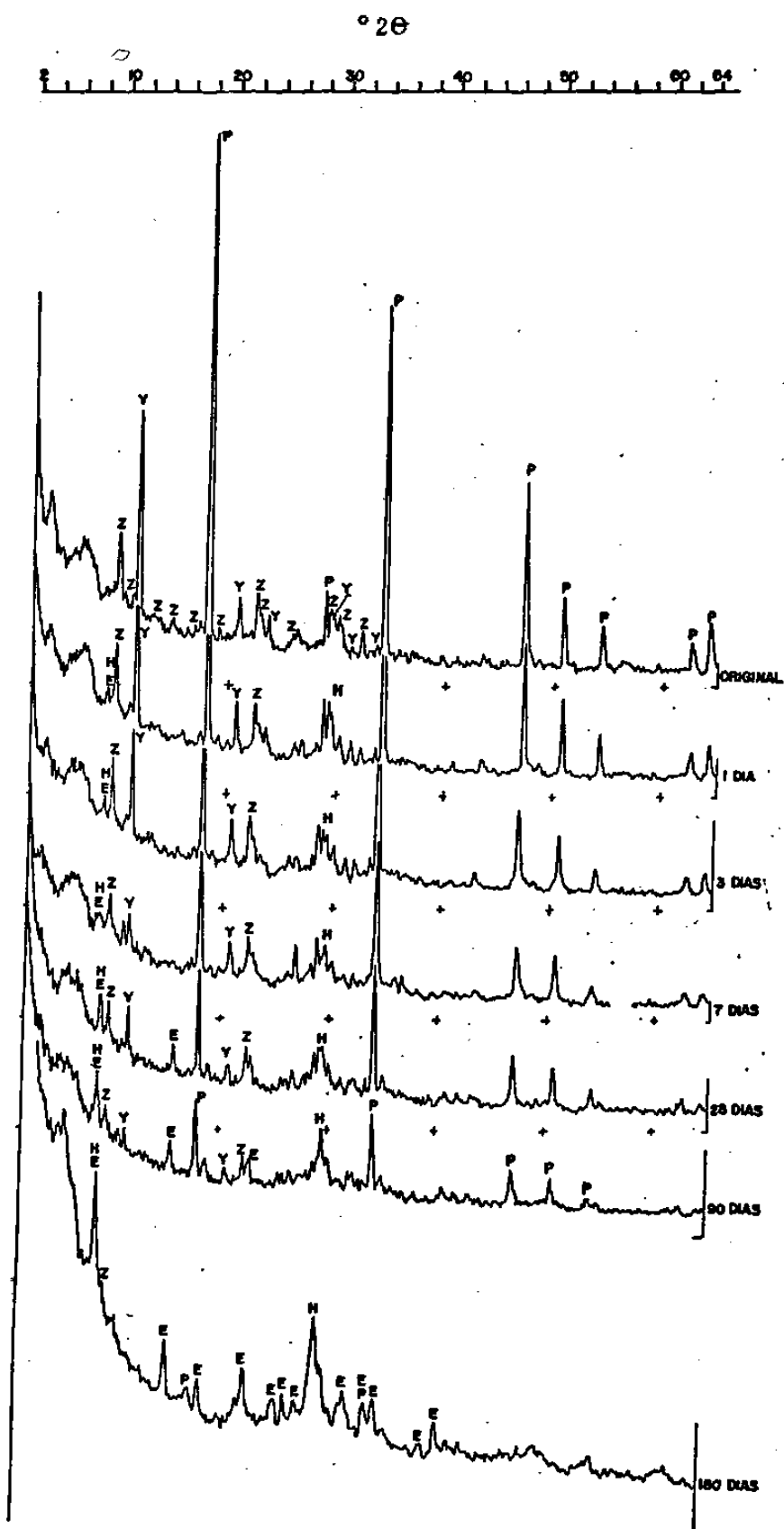


FIGURA No. 12
 DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SISTEMA PCY
 A LAS DIFERENTES EDADES DE CURADO.

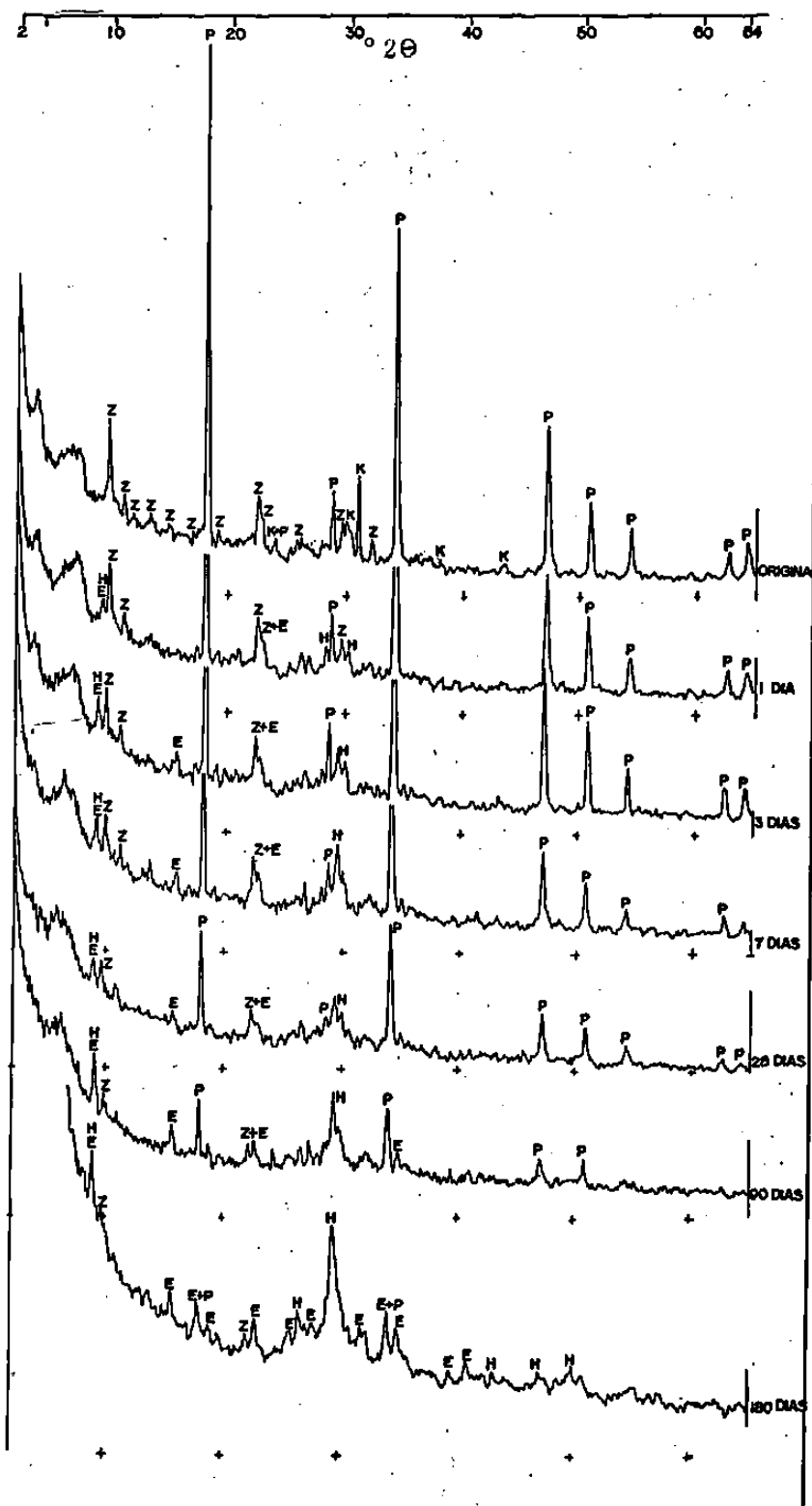


FIGURA No. 13

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SISTEMA PCSK A LAS DIFERENTES EDADES DE CURADO.

CAPITULO IV

TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS
DATOS EXPERIMENTALES

TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Entre la variable independiente tiempo (t) y la variable dependiente concentración (C) pueden existir diversas relaciones funcionales. Para encontrar la que mejor se ajuste a los datos experimentales se utiliza el método de mínimos cuadrados. El método consiste en encontrar las constantes de la función seleccionada tales que la suma de las diferencias entre C experimental y C calculada por la ecuación seleccionada, elevadas al cuadrado, sea mínima (28).

El programa computacional que utilizamos para ajustar los datos experimentales a una función matemática fue el *STATGRAPHICS* (29). El programa Statgraphics nos presenta la diferencia entre los valores experimentales y calculados en función del error estandar del valor estimado (ESE). El error estandar del valor estimado ESE, mide la dispersión de los valores de concentración observados al rededor de la línea de regresión (30). Además de dicho programa se obtienen los valores del coeficiente de correlación el cual es una medida del grado de asociación entre la variable independiente tiempo y la variable dependiente concentración (31). Lipson, menciona que el coeficiente de correlación nos indica la dirección de la relación entre las variables. El valor del coeficiente de correlación, r, está relacionado íntimamente con r^2 , el coeficiente de determinación. En efecto, $r = \pm\sqrt{r^2}$. El coeficiente de correlación entonces varía de -1 a 0 a +1.

Si r está muy cercano a +1 ó a -1 existe una asociación muy fuerte entre las variables. Si r está cerca a 0 habrá una

asociación debil.

La función matemática que mejor se ajuste a los datos experimentales será aquella en que ESE sea mínimo (30) y el coeficiente de correlación, r, más cercano a +1 (31).

Los datos de agua de hidratación, AH (tabla No.2), residuo insoluble, RI (tabla No.3), Ca(OH)₂ consumido determinado por el método de Franke, CF (tabla No. 5), Ca(OH)₂ consumido determinado por el método de difracción de rayos X en polvos, CX (tabla No.15) y tiempo (días) para cada uno de los sistemas en estudio PC, PCY y PCSK se ajustaron con el programa computacional *Statgraphics* mediante el uso de mínimos cuadrados, ensayando para cada conjunto de datos polinomios de primero y segundo orden, y los siguientes modelos matemáticos.

$$Y = aX^b$$

$$Y = \frac{(a+bX)}{e}$$

$$1/Y = a + bX$$

Usando un tratamiento de analisis de regresión utilizando una transformación de liniarización esto es: expresar en forma lineal la función

$$Y = aX^b$$

tenemos

$$\ln Y = \ln a + b \ln X$$

y si hacemos

$$Y' = \ln Y$$

$$a' = \ln a$$

$$X' = \ln X$$

por lo tanto se tendría una nueva ecuación ya lineal

$$Y' = a' + bX'$$

La función matemática que se ajustó a la mayoría de los datos experimentales fue la logarítmica (excepto para los resultados de residuo insoluble) presentando el menor valor para ESE y el coeficiente de correlación más próximo a la unidad. Cabe resaltar que los valores de b son fraccionarios (32).

En las tablas 19, 20, 21 y 22 se resumen las funciones ajustadas por mínimos cuadrados.

Estos datos experimentales se dejan como una base para estudios más completos de la cinética de la reacción.

T A B L A No. 19

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL GRADO DE HIDRATACION.

HASTA 180 DIAS.

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(AH) = 2.99945 t^{0.29988}$	0.90689	0.31369
PCY	$C(AH) = 2.42458 t^{0.41649}$	0.94798	0.31488
PCSK	$C(AH) = 5.84455 t^{0.22639}$	0.93141	0.19917

T A B L A No. 20

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL $Ca(OH)_2$ CONSUMIDO

METODO FRANKE, HASTA 180 DIAS

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(CF) = 11.83652 t^{0.34501}$	0.95179	0.25062
PCY	$C(CF) = 10.27794 t^{0.39422}$	0.98497	0.15564
PCSK	$C(CF) = 16.75841 t^{0.28806}$	0.97133	0.15873

T A B L A No. 21

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL Ca(OH)₂ CONSUMIDO
 METODO DRX, HASTA 180 DIAS.

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(CX) = 6.84357 t^{0.50975}$	0.93918	0.41965
PCY	$C(CX) = 2.20204 t^{0.77467}$	0.96789	0.45291
PCSK	$C(CX) = 11.60342 t^{0.44198}$	0.96289	0.27890

T A B L A No. 22

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL RESIDUO INSOLUBLE
 HASTA 180 DIAS

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(RI) = 31.04786 t^{0.05162}$	-0.97318	0.02747
PCY	$C(RI) = e^{(3.27757 - 0.00285 t)}$	-0.98087	0.04517
PCSK	$1/C(RI) = 0.03546 + 1.35537 \times 10^{-4} t$	0.99511	0.00107

Se hizo el mismo cálculo para los datos experimentales tomando solamente hasta los 90 días de prueba y según se puede ver en las tablas correspondientes, se mejoran ligeramente los valores de coeficientes de correlación y ESE.

En las tablas 23, 24 y 25, se resumen las funciones ajustadas por mínimos cuadrados para: agua de hidratación contra tiempo, Ca(OH)_2 consumido (método de Franke) contra tiempo, Ca(OH)_2 consumido (método DRX) contra tiempo respectivamente.

T A B L A No. 23

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL GRADO DE HIDRATACION.
HASTA 90 DIAS.

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(AH) = 2.77958 t^{0.35693}$	0.92240	0.30733
PCY	$C(AH) = 2.24304 t^{0.47481}$	0.95417	0.30624
PCSK	$C(AH) = 5.50689 t^{0.27098}$	0.95433	0.17444

T A B L A No. 24

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL $Ca(OH)_2$ CONSUMIDO
METODO FRANKE, HASTA 90 DIAS

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(CF) = 11.18910 t^{0.38755}$	0.95335	0.25234
PCY	$C(CF) = 10.13911 t^{0.40751}$	0.97909	0.17408
PCSK	$C(CF) = 16.37196 t^{0.30554}$	0.96388	0.17362

T A B L A No. 25

FUNCIONES AJUSTADAS POR MINIMOS CUADRADOS PARA EL Ca(OH)_2 CONSUMIDO
 METODO DRX. HASTA 90 DIAS.

SISTEMA	FUNCION MATEMATICA AJUSTADA	r	ESE
PC	$C(CX) = 6.43578 t^{0.59391}$	0.95184	0.39339
PCY	$C(CX) = 2.02042 t^{0.86207}$	0.97148	0.43267
PCSK	$C(CX) = 11.03426 t^{0.50467}$	0.97354	0.24357

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Del conjunto de resultados obtenidos durante el estudio de la reacción de la puzolana natural con el Ca(OH)_2 y el agua se puede concluir que hay una transformación lenta de estos materiales en los productos de hidratación. Especialmente en los diagramas de difracción de rayos X (figs 11, 12 y 13) se muestra que la fase cristalina de la zeolita, Clinoptilolita, empezó a reaccionar hasta después de los 7 días de fraguado, llegando a desaparecer totalmente el mineral después de los 180 días de reacción. Esto nos permite decir que la reacción que se llevó a cabo es del tipo puzolánico.

Podemos observar que los compuestos de hidratación formados en los tres sistemas estudiados son los mismos que se forman en la reacción de hidratación del Cemento Portland gel C-S-H y etringita, lo cual nos confirma que el tipo de reacción fue Puzolánica.

La acción de los sulfatos en diferentes formas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y K_2SO_4) tiene particular importancia en el curso de la reacción. Cuando los sulfatos se encuentran en solución (K_2SO_4) y hay Al_2O_3 disponible de la puzolana, se forma etringita que acelera inicialmente la reacción. Cuando el sulfato no es tan soluble (yeso) esta reacción es mas lenta.

Se considera que este material Natural Mexicano presenta una alta actividad puzolánica y será un material excelente para preparar Cemento Puzolánico.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Massazza, F., The Chemistry of Pozzolanic Additions and Mixed Cement. 6th. Intern. Congr. Chem. Cem., Moscu, 1974.
2. Turriziani, R.. The Chemistry of Cement. Ed. by H.F.W. Taylor, Academic Press, London, 1964, p 70.
3. Diamond, S. y Barneyback, R.S. Jr., The effect of alkalis on the properties of concrete. Proceedings of symposium held in London, Sep. 1976.
4. Chatterji, S. y Claussion-Kass, N.F., Cement and Concrete Research, 14, 1984, p 816.
5. Mather, B., Cement and Concrete Research, 14, 1984 p891.
6. Hirche, D., The effect of alkalies on the properties of concrete. Proceedings of Symposium held in London Sep. 1976, p 139.
7. Lea, F.M., The Chemistry of Cement and Concrete, 3^a ed., Arnold, London, 1970, p 414.
8. Sand, L.B. y Munpton, F.A., Natural Zeolites Occurrence, Properties and Uses. Ed. Pergamon Oxford End. 1978.
9. Ramos, J.R., Ugarte, L. y Meade, D., Memorias del Seminario de Metodologia de la Investigación, UANL y Sociedad Química de México, Monterrey, N.L. 1988.
10. Malquori, G. Protland-Pozzolan Cement, Proceeding of the fourth International Symposium on Chemistry of Cement, Washington, USA, 1960. 2, p983.
11. Marsh, B.K. y Day, R.L., Cement and Concrete Research, 18, 1988, p301.
12. Roy, D.M., Instructional Modules in Cement Science., Ed.

por la Universidad Estatal de Pennsylvania, 1985.

13. West, A.R., Solid State Chemistry and its Applications. Ed. John, Wiley and Sons. 1984, p52.
14. Pressier, E.E., Brunauer, S. y Kantro, D.L., Analytical Chemistry, 28, No.5, 1957, p896.
15. Shebl, F.A. y Ludwing, U., Zement-Kalk-Gips, No 10, 1978, p510.
16. ASTM, sección 4 vol. 4.1, C114, 1985, p324.
17. Copeland, L.E. y Bragg, R.H., Analytical Chemistry, 30, No 2, 1958, p196.
18. Bentur, A. y Berger, R.L., Journal of the American Ceramic Society, 62 No 3 4, 1979, p117.
19. Berger, R.L., Bentur, A., Milestone, N.B. y Kung, J.H., Journal of the American Ceramic Society, 62, No 7-8, 1979, p358.
20. Fujii, K. y Kondow, W., Journal of the American Ceramic Society, 62, No 3 4, 1979, p161.
21. Brunauer, S., Kantro, D.L. y Copeland, L.E., Journal of the American Chem. Soc., 80, No 4, 1958, p761.
22. Corstanje, W.A., Stein, H.N. y Stevels, J.M., Cement and Concrete Research, 3, 1973, p791.
23. Ogawa, K., Uchikawa, H. y Takemoto, K., Cement and Concrete Research, 10, 1980, p683.
24. Shaler, M.A., El Didamony, H. y Gaolo, A.F., TIZ, 1981, 105 (3), 152 3.
25. Rogourd, M., Comunicación personal.
26. ASTM, sección 4 vol. 4.1, C114, 1985, p256.

27. Powder Diffraction File Published by, The Joint Committee on Powder Diffraction Standards. (JCPDS), 1601 Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA.
28. Draper, N.R., Applied Regression Analysis. Ed., John Wiley and Sons, 1966.
29. Statistical Graphics System. *Statgraphics*, version 1.2, producido por Inc. and Statistical Graphics Corporation, USA, 1985.
30. Fogiel, M., The Statistics problem solver. Ed. por Resaerch and Education Association, New York, N.Y., 1978, p665 698.
31. Lipson, Ch., Statistical Design and Analysis of Engineering Experiments.,Ed. Mc Graw Hill, 1973.
32. Mandel, John., The Statistical Analysis of Experimental Data. Ed. John Wiley and Sons., 1964.

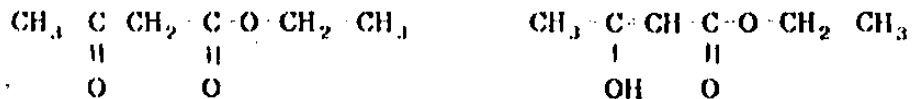
APENDICE A

DETERMINACION DE Ca(OH)2 SIN REACCIONAR POR EL METODO DE FRANKE

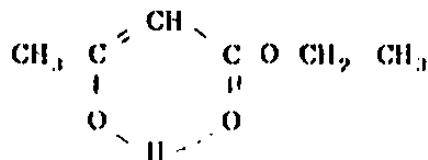
Con el método de Franke se determina indistintamente el CaO y el Ca(OH)2 presentes tanto en el cemento como en los productos de hidratación del mismo.

El método se lleva a cabo mediante la extracción de la cal sin reaccionar con acetoacetato de etilo en alcohol isobutilico en una relación de volumen de 3:10, a condiciones de reflujo y evitando que se introduzcan componentes de la atmósfera. Después de que la reacción termina, se filtra en caliente y el filtrado se titula con una solución valorada de Ac. perclórico en alcohol isobutilico usando como indicador una solución de azul de timol al 0.01% en alcohol isobutilico.

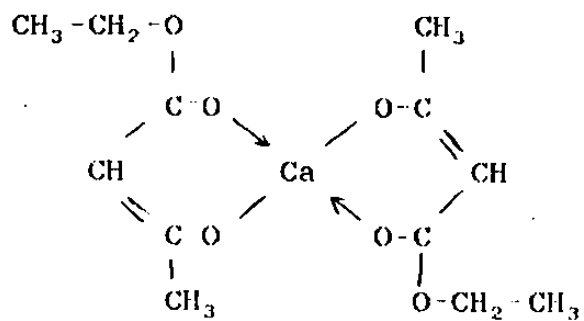
La extracción de la cal se debe a que en la solución de acetoacetato de etilo alcohol isobutilico, tenemos el equilibrio desplazado hacia la forma enólica:



La forma enólica se estabiliza:



La cual con el calcio forma el complejo:



Una vez formado el complejo se separa en la solución y se puede valorar con Ac. Perclórico sin la interferencia de los sólidos presentes.

