

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Caracterización de los Productos de Hidratación de Cemento  
Comercial a Diferentes Edades

Trabajo de graduación presentado por  
Virginia María Nuñez Aguirre  
para optar al grado académico de Licenciada en Química

Guatemala

2018







Caracterización de los Productos de Hidratación de Cemento  
Comercial a Diferentes Edades



UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Caracterización de los Productos de Hidratación de Cemento  
Comercial a Diferentes Edades

Trabajo de graduación presentado por  
Virginia María Nuñez Aguirre  
para optar al grado académico de Licenciada en Química


Guatemala

2018



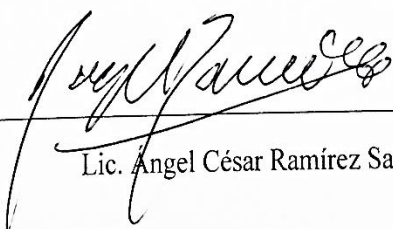


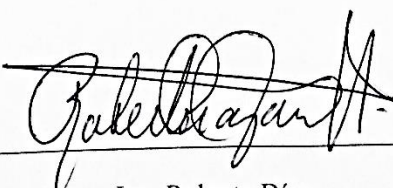
Vo. Bo.

(f)   
MSc. Shirley Torres

Tribunal Examinador:

(f)   
MSc. Shirley Torres

(f)   
Lic. Angel César Ramírez Sandoval

(f)   
Ing. Roberto Díaz

Fecha de aprobación: 25 de octubre del 2018.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios. Él es mi todo y sin Él nada es posible. Gracias por siempre estar conmigo y por tus abrazos al alma.

A mis padres, mi paquete favorito. Quiero darles las gracias por haberme dado educación, un hogar donde crecer, equivocarme, desarrollarme, aprender y donde adquirí los valores que hoy definen mi vida.

A mis hermanos. La vida sería triste sin ustedes. Tener hermanos es raro porque en un momento los quieres estrangular y al otro estás cantando duetos dramáticos juntos. Nunca se alejen de mi vida.

A mis amigos, ustedes saben quiénes son. La verdadera amistad no se trata de ser inseparables, sino de estar separados y que nada cambie. Gracias por compartir conmigo las alegrías y tristezas, los éxitos y los fracasos.

A Ángel Ramírez, por sobrepasar mis expectativas como director de carrera. Disfruté más este aprendizaje gracias a su amabilidad, comprensión y cariño.

A Shirley Torres por darme la oportunidad de realizar esta investigación, brindarme su asesoría en la tesis y su ayuda con en el SEM.

A Cementos Progreso por otorgarme el espacio para realizar mis prácticas profesionales y mi tesis.

Al equipo del laboratorio Químico y de Petrografía. Gracias por enseñarme a utilizar los equipos, guiarme en los problemas que surgían y dedicarle tanto tiempo a esta investigación.

“Every adventure requires a first step.”- Cheshire Cat



## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	xiv
LISTA DE CUADROS .....	xviii
LISTADO DE ABREVIATURAS .....	xx
RESUMEN .....	xxii
I. INTRODUCCIÓN .....	1
II. OBJETIVOS .....	3
III. JUSTIFICACIÓN .....	5
IV. MARCO TEÓRICO .....	7
V. METODOLOGÍA .....	37
VI. RESULTADOS .....	40
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	83
VIII. CONCLUSIONES .....	91
IX. RECOMENDACIONES .....	93
X. BIBLIOGRAFÍA .....	95
XI. ANEXOS .....	101
XII. GLOSARIO.....	107



# LISTA DE FIGURAS

Figura.	Página
1. Proceso de fabricación del cemento.....	8
2. Secuencia de transformaciones polimórficas por calentamiento de la alita.....	11
3. Estructura cristalina de la alita.....	11
4. Formación de los polimorfos de la belita con el cambio de temperatura.....	12
5. Estructura cristalina de los polimorfos de la belita.....	13
6. Estructura cristalina del aluminato.....	14
7. Etapa de iniciación de la hidratación de cemento.....	22
8. Etapa II de iniciación de la hidratación del cemento.....	23
9. Etapa III de aceleración de la hidratación del cemento.....	23
10. Etapa IV desaceleración de la hidratación del cemento.....	24
11. Etapa 5 o estado estable de la hidratación del cemento.....	25
12. Esquema de las reacciones de hidratación del cemento.....	26
13. Velocidad de reacción contra tiempo de C-S-H.....	27
14. Metodología para la identificación de productos de hidratación del cemento a diferentes edades deteniendo la reacción con isopropanol.....	39
15. Metodología para la identificación de productos de hidratación del cemento a diferentes edades sin detener la reacción.....	40
16. Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 1 día.....	45
17. Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 3 días.....	46
18. Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 7 días.....	46
19. Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 14 días.....	47
20. Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 28 días.....	47
21. Pérdida de etringita + C-S-H en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción con isopropanol.....	48
22. Pérdida de carbonatación a diferentes edades deteniendo la reacción.....	48
23. Fisuras en la pasta de cemento causadas por la hidratación.....	51
24. Fisuras en la pasta de cemento a 1 día de hidratación.....	52
25. Superficie de pasta de cemento a 1 día de hidratación.....	52
26. Superficie de pasta de cemento a 3 días de hidratación.....	53
27. Morfología de la pasta de cemento a 1 día obtenido por SEM.....	54
28. Morfología de la pasta de cemento a 3 días obtenido por SEM.....	54
29. Morfología de la pasta de cemento a 7 días obtenido por SEM.....	55
30. Morfología de la pasta de cemento a 14 días obtenido por SEM.....	56

31. Morfología de la pasta de cemento a 28 días obtenido por SEM.....	56
32. Evolución de la pasta de cemento a 5 edades con tamaño de 100 $\mu\text{m}$ .....	57
33. Evolución de la pasta de cemento a 5 edades con tamaño de 10 $\mu\text{m}$ .....	58
34. Difractograma del cemento en pastilla a 1 día obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	60
35. Difractograma del cemento en pastilla a 3 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	61
36. Difractograma del cemento en pastilla a 7 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	62
37. Difractograma del cemento en pastilla a 28 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	63
38. Cantidad de alita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	64
39. Cantidad de belita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	64
40. Cantidad de ferrita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	65
41. Cantidad de aluminato en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	65
42. Cantidad de portlandita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	65
43. Cantidad de etringita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	66
44. Cantidad de amorfo en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.....	66
45. Difractograma del cemento en pastilla a 1 día obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	67
46. Difractograma del cemento en pastilla a 3 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	68
47. Difractograma del cemento en pastilla a 7 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	69
48. Difractograma del cemento en pastilla a 14 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	70
49. Difractograma del cemento en pastilla a 28 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	71
50. Cantidad de alita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	72

51. Cantidad de belita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	73
52. Cantidad de ferrita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	73
53. Cantidad de aluminato en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	73
54. Cantidad de portlandita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	74
55. Cantidad de etringita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	74
56. Cantidad de amorfo en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	74
57. Difractograma del cemento en polvo a 1 día obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	75
58. Difractograma del cemento en polvo a 3 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	76
59. Difractograma del cemento en polvo a 7 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	78
60. Difractograma del cemento en polvo a 14 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	79
61. Difractograma del cemento en polvo a 28 días obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.....	80
62. Cantidad de alita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	81
63. Cantidad de belita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	81
64. Cantidad de ferrita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	81
65. Cantidad de aluminato en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	82
66. Cantidad de portlandita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	82
67. Cantidad de etringita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	82
68. Cantidad de amorfo en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.....	83
69. Comportamiento de portlandita encontrado por las tres	



metodologías de XRD y por TGA.....	83
70. Equipo de Difracción de Rayos X utilizado en la investigación.....	105
71. Microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado en la investigación.....	106
72. Equipo para TGA utilizado en la investigación.....	106
73. Molino de discos utilizado para moler las pastillas de cemento.....	107
74. Almacenaje de muestras.....	107
75. Pastillas de pasta de cemento utilizadas para la investigación.....	108
76. Sección de pastilla recubierta con oro para su análisis en SEM.....	108
77. Pila de curado de cubos utilizado para curar los cilindros a distintas edades de hidratación.....	109
78. Cortadora de diamante usada para hacer las pastillas de cemento.....	109
79. Desecadora donde se almacenaron las muestras.....	110
80. Espectro de una sección de la pasta de cemento hallado por medio de SEM.....	110

# LISTA DE CUADROS

Cuadro.	Página
1. Forma abreviada de los compuestos químicos en el cemento.....	10
2. Composición química del Clinker.....	10
3. Límites de composición de óxidos aproximados de cemento portland.....	15
4. Propiedades físicas de distintos cementos.....	17
5. Comparación de los métodos de detención de hidratación del cemento.....	32
6. Propiedades químicas y físicas de diferentes solventes utilizados para detener la hidratación del cemento.....	35
7. Definición operacional de las variables del estudio.....	38
8. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo a 1 día obtenido por TGA deteniendo la reacción con isopropanol.....	49
9. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo a 3 días obtenido por TGA deteniendo la reacción con isopropanol.....	49
10. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo a 7 días obtenido por TGA deteniendo la reacción con isopropanol.....	50
11. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo a 14 días obtenido por TGA deteniendo la reacción con isopropanol.....	50
12. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo a 28 días obtenido por TGA deteniendo la reacción con isopropanol.....	51
13. Caracterización de las fases mineralógicas anhidras del cemento obtenido por XRD.....	59
14. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 1 día obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	60
15. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 3 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	61
16. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 7 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	62
17. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 28 días obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.....	63
18. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 1 día obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	67
19. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla a 3 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	68
20. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla	

a 7 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	69
21. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla	
a 14 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	71
22. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en pastilla	
a 28 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	72
23. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo	
a 1 día obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	76
24. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo	
a 3 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	77
25. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo	
a 7 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	78
26. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo	
a 14 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	79
27. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento en polvo	
a 28 días obtenido por XRD deteniendo la reacción con isopropanol.....	80
28. Comparación de %CV por cada fase mineralógica	
encontrada por XRD mediante las tres metodologías.....	85
29. Comparación de %CV por edad de hidratación	
encontrada por XRD mediante las tres metodologías.....	85
30. Comparación de %CV en general para cada metodología por XRD.....	85
31. Comparación de %CV en general sin aluminato	
para cada metodología por XRD.....	86

## LISTADO DE ABREVIATURAS

TGA	Análisis Termogravimétrico
XRD	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
%CV	Porcentaje de Coeficiente de Variación
C	Ca(OH) <sub>2</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S	SiO <sub>2</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
<u>S</u>	SO <sub>4</sub>
Aluminato Tricálcico	C <sub>3</sub> A
Aluminoferrito Tetracálcico	C <sub>4</sub> AF
Belita	C <sub>2</sub> S
Alita	C <sub>3</sub> S
Yeso	CSH <sub>2</sub>



## RESUMEN

Para poder implementar recursos locales en la producción de cemento es necesario comprender los procesos que forman el material de construcción y sus propiedades. La microestructura de un material, es decir, los tipos, cantidades y distribución de sus fases constituyentes, es el enlace fundamental entre lo que compone al cemento y sus propiedades. Sin embargo, la complejidad y heterogeneidad del cemento ha significado que los estudios microestructurales aún no hayan alcanzado su potencial para ayudar a comprender la relación entre microestructura y propiedad del proceso para estos materiales. Un obstáculo significativo es la falta de técnicas rápidas, confiables y certeras para cuantificar las distintas fases presentes. En este trabajo se muestran distintas metodologías para la caracterización de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cementos comerciales a diferentes edades de hidratación. El objetivo es establecer una metodología para la caracterización, por XRD, SEM y TGA, de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cementos comerciales a diferentes edades de hidratación. Utilizando la técnica de difracción de rayos X se encontró que detener la reacción de hidratación presenta la mayor repetibilidad en la caracterización. Con el análisis termogravimétrico se determinó la presencia y el comportamiento de la portlandita, el C-S-H más etringita y la carbonatación que sufrió el cemento. Con la microscopía electrónica de barrido se logró identificar las diferencias entre las pastas de cemento a diferentes edades de hidratación, demostrando el avance de la reacción de manera morfológica.



# I. INTRODUCCIÓN

El cemento es un mineral polvoroso fino fabricado con procesos muy precisos. Al mezclarlo con agua este polvo se transforma en una pasta que se une y endurece. Dependiendo a la variación en composición y fineza, el cemento puede tener propiedades distintas. El conocimiento de las reacciones químicas básicas y los fenómenos físicos, así como las microestructuras de la masa endurecida formada por la hidratación del cemento, es una de las condiciones básicas para el uso óptimo del cemento en los materiales de construcción. Predecir las propiedades del cemento basándose en su composición química y mineral es esencial para su uso. No definir completamente el mecanismo de los procesos de hidratación del cemento no permite explicar las anomalías en el proceso de unión y endurecimiento.

Se sabe que la reactividad es dependiente de la razón C3S/C2S, que el C3A influenciará en el tiempo de fraguado y que el C4AF dará un color diferente al cemento. Por lo tanto, un análisis reproducible y veraz debe ser realizado. Una combinación de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA) es la solución excelente para la caracterización de las fases mineralógicas que conforman el cemento.

La técnica de XRD se ha utilizado para estudiar el proceso de hidratación del cemento. Para optimar la técnica se puede utilizar el análisis Rietveld, el cual ha demostrado ser acertado y confiable para el estudio cuantitativo de fases de cemento durante la hidratación. El cemento también ha sido caracterizado por TGA, el cual proporciona información acerca de la pérdida de masa y temperaturas características de los compuestos. Una combinación de SEM y procesamiento de imágenes ha demostrado que se puede caracterizar cualitativamente las características microestructurales en estos materiales.

En esta investigación se deseaba establecer una metodología para la caracterización, por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico, de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cementos comerciales a diferentes edades de hidratación. Para el análisis por XRD se necesitó definir una preparación de muestra que sea repetible. La pasta de cemento fue preparada de tres maneras: en pastilla sin detener la reacción, en pastilla deteniendo la reacción con isopropanol y en polvo deteniendo la reacción con isopropanol. Para el SEM se utilizó un cuarto de pastilla de pasta de cemento recubierta con oro. Para el TGA se usó



el mismo polvo que en XRD.

Al concluir la investigación se logró establecer una metodología para la caracterización de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pasta de cemento comercial a 1, 3, 7, 14 y 28 días. Al utilizar XRD se debe emplear la detención de la reacción de hidratación pues presenta la menor variabilidad (39.13%) y los comportamientos más similares con la literatura. Por medio de TGA se determinó la presencia y el comportamiento de la portlandita, el C-S-H mas etringita y la carbonatación que sufrió el cemento. Con SEM se logró identificar las diferencias entre las pastas de cemento a diferentes edades de hidratación, demostrando el avance de la reacción de manera morfológica.

## II. OBJETIVOS

### A. Objetivo general

Establecer una metodología para la caracterización, por XRD, SEM y TGA, de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cemento comercial a diferentes edades de hidratación.

### B. Objetivos específicos

Caracterizar las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cemento comercial utilizando difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA) aplicando la metodología planteada.

Determinar la repetibilidad de la metodología mediante la repetición del mismo 6 veces utilizando un cemento comercial.

Establecer la preparación de muestra con mayor repetibilidad para XRD.



### III. JUSTIFICACIÓN

La microestructura de un material, es decir, los tipos, cantidades y distribución de sus fases constituyentes, es el enlace fundamental entre los procesos que forman el material de construcción y sus propiedades. Sin embargo, la complejidad y heterogeneidad cementantes ha significado que los estudios microestructurales aún no hayan alcanzado su potencial para ayudar a comprender la relación entre microestructura y propiedad del proceso para estos materiales. Un obstáculo significativo es la falta de técnicas rápidas, confiables y certeras para cuantificar las distintas fases presentes (Stutzman *et al.*, 2016).

En la industria cementera guatemalteca es imperativo conocer la constitución de sus productos, tanto los iniciales como los finales, para cumplir con controles de calidad establecidos. Presentemente, se realizan ensayos físicos y químicos para determinar estos requisitos de calidad. Usualmente se analiza el cemento sin hidratar, en forma de mortero o en concreto, pero no existen ensayos donde se analice la pasta de cemento, es decir, el cemento hidratado.

En otras regiones, se han utilizado diversas técnicas para la caracterización de la composición y estructura de las principales fases del cemento hidratado. La mayoría de estas técnicas como difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétricos (TGA), y microscopía de barrido; solo pueden analizar muestras secas. Para obtener especímenes de cemento a una cierta edad de hidratación, tienen que pasar por un tratamiento que detenga la reacción de hidratación; después la muestra debe ser pulverizada o cortada, secada y analizada (Stutzman *et al.*, 2016).

Actualmente, en Guatemala no se cuenta con una metodología para la caracterización de las distintas fases del cemento hidratado a diferentes edades. Por lo que surge la necesidad de establecer una metodología para la caracterización, por XRD, SEM y TGA, de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cemento comercial a diferentes edades de hidratación.



## IV. MARCO TEÓRICO

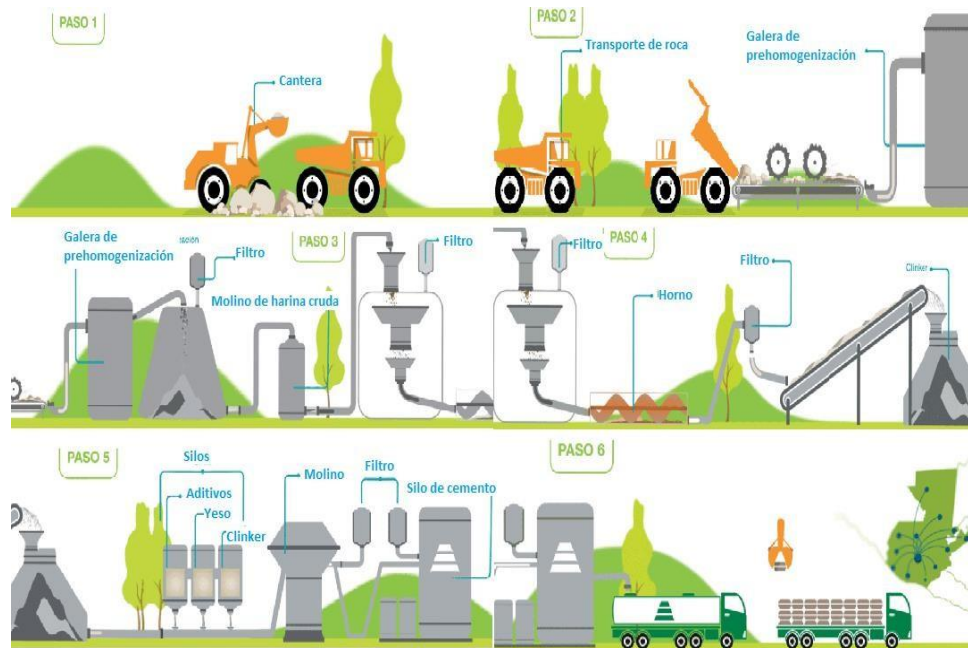
### A. Cemento

El cemento es un mineral polvoroso fino fabricado con procesos muy precisos. Al mezclarlo con agua este polvo se transforma en una pasta que se une y endurece. Dependiendo a la variación en composición y fineza, el cemento puede tener propiedades distintas. El cemento es el componente principal del concreto. Es un material económico y de alta calidad para la construcción de infraestructura en todo el mundo (VICAT, 2010). Al cemento se le puede denominar como cemento hidráulico cuando fragua, endurece y desarrolla resistencia al entrar en contacto con el agua (COGUANOR, 2010).

El cemento Portland es un cemento hidráulico, producido al pulverizar clinker consistente esencialmente de silicatos cálcicos hidráulicos, usualmente conteniendo una o más formas de sulfato de calcio hasta 5 por ciento de caliza como aditivo (COGUANOR, 2010). Este cemento es fabricado a través de un método seco. El primer paso es extraer las principales materias primas, principalmente piedra caliza, arcilla y otros materiales. Después, la roca es aplastada. Esto implica varias etapas. La primera trituración reduce la roca a un tamaño máximo de alrededor de 6 pulgadas. La roca luego pasa a las trituradoras secundarias o molinos para su reducción a 3 pulgadas o menos. La roca triturada se combina con otras materias como mineral de hierro o puzolana, se muele, se mezcla y se alimenta a un horno de cemento (PCA, 2017).

El horno de cemento calienta todos los ingredientes a unos 1,450 °C en enormes hornos rotatorios de acero. A medida que el material se mueve a través del horno, ciertos elementos son expulsados en forma de gases. Los elementos restantes se unen para formar una nueva sustancia llamada clinker. El clinker sale del horno como bolas grises, del tamaño de canicas. El clinker se descarga al rojo vivo desde el horno y generalmente se reduce a la temperatura de manejo en varios tipos de enfriadores. Después de que el clinker se enfría, las plantas de cemento lo muelen y lo mezclan con pequeñas cantidades de yeso y piedra caliza. Finalizado el proceso, el cemento está listo para su comercialización (Figura 1) (PCA, 2017).

Figura 1 Proceso de fabricación del cemento



(Cempro, 2018)

Las reacciones principales que toman lugar son divididas convenientemente en tres grupos: (1) Las reacciones que ocurren debajo de  $1,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de las cuales las más importantes son a) la descomposición de calcita, b) la descomposición de minerales arcillosos, y c) reacciones de calcita o cal formados con cuarzo y productos de la descomposición de minerales arcillosos para dar belita, aluminato y ferrita. Se forma un líquido en pequeñas cantidades en esta etapa, pero puede tener un efecto importante en la promoción de reacciones. Al final de esta etapa, las fases mayoritarias son belita, cal, aluminato y ferrita. Los últimos dos pueden no ser idénticos con las fases correspondientes del producto final. (2) Reacciones a  $1,300 - 1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Un material derretido formado de aluminato y ferrita, y a  $1,450\text{ }^{\circ}\text{C}$  el 20 - 30% de la mezcla es líquido. Mucha de la belita y casi toda la cal reacciona en presencia del material derretido para formar alita. El material se noduliza para formar clinker. (3) Reacciones que ocurren durante el enfriado. El líquido se cristaliza, dando principalmente aluminato y ferrita. Ocurren transiciones polimórficas de la alita y belita (Taylor, 1997).

## B. Antecedentes del cemento

Aun no se ha logrado definir el origen preciso del cemento portland. Los romanos,

griegos, y otros construyeron estructuras grandes y duraderas, pero con materiales que no están relacionados con el cemento portland. La fuente más probable de los materiales de cemento era la caliza calcinada o cal, y un material puzolánico, como cenizas volcánicas, las cuales contienen una forma activa de dióxido de silicio. En la presencia de humedad, ocurren reacciones químicas entre los tres componentes lo que causa procesos cementosos y no eran el resultado del hidrosilicato de calcio observado con el cemento portland (Dodson, 1990).

El desarrollo del cemento portland es generalmente acreditado a Joseph Aspdin, a quien en 1824 se le fue otorgado la patente de su producto. Aspdin llamó a su producto cemento portland porque después de mezclarlo con agua y arena, el producto resultante tiene un color parecido al de la caliza extraída de la isla de Portland en el canal inglés (Dodson, 1990).

Los archivos de Aspdin muestran que él pulverizaba la caliza y la calentaba hasta convertirla en cal. Luego, la mezclaba con arcilla y pulverizaba hasta obtener un compuesto acuoso en agua. Después de secar, los sólidos se calentaban en un horno. Durante el calentamiento, los materiales brutos se combinaban para formar el clinker, el cual contenía silicatos y aluminatos cálcicos hidráulicos. Finalmente, Aspdin molía el producto para crear el producto final. En realidad, Aspdin no creó el cemento portland, creó el clinker de cemento portland. Años más tarde se descubrió que era necesario agregarle sulfato de calcio para controlar el fraguado y la hidráulica (Dodson, 1990).

El primer cemento portland, como se conoce actualmente, fue producido por David Saylor en 1871, en hornos verticales, similares a los usados en la calcinación de caliza. La demanda de cantidad y calidad de cemento portland condujo a la introducción de hornos rotatorios en Estados Unidos en 1889. A lo largo de los años, diferentes cambios se han realizado y se han refinado los procedimientos (Dodson, 1990).

## C. Composición química del cemento

El cemento portland contiene los siguientes materiales: cal u óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) que se obtiene de caliza; sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que se obtiene de arena, arcilla o rocas arcillosas; alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que se obtiene de arcillas o bauxita; hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que se obtiene de arcilla, mírela de hierro o fly ash; y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que se obtiene de la caliza (Mamlouk & Zaniewski, 1999).



Debido a la naturaleza químicamente compleja del cemento, se utilizan abreviaciones para denotar los compuestos químicos. La forma abreviada de los compuestos básicos se encuentra en el Cuadro 1. El clinker formado para cemento tiene la composición química presentada en el Cuadro 2.

Cuadro 1. Forma abreviada de los compuestos químicos básicos presentes en el cemento.

Compuesto	Fórmula	Fórmula Abreviada
Óxido de Calcio	CaO	C
Dióxido de Silicio	SiO <sub>2</sub>	S
Óxido de Aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Óxido de Hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Agua	H <sub>2</sub> O	H
Sulfato	SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$
Óxido de Magnesio	MgO	$\bar{M}$
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	$\bar{C}$

(Kosmatka & Panarese, 1988).

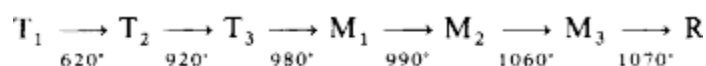
Cuadro 2. Composición química del Clinker

Compuesto	Fórmula	Fórmula Abreviada
Aluminato tricálcico	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A
Aluminoferrito tetracálcico	Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> AF
Belita o Silicato dicálcico	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S
Alita o Silicato tricálcico	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S
Óxido de Sodio	Na <sub>2</sub> O	N
Óxido de Potasio	K <sub>2</sub> O	K
Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>

(Mindess & Young, 1981).

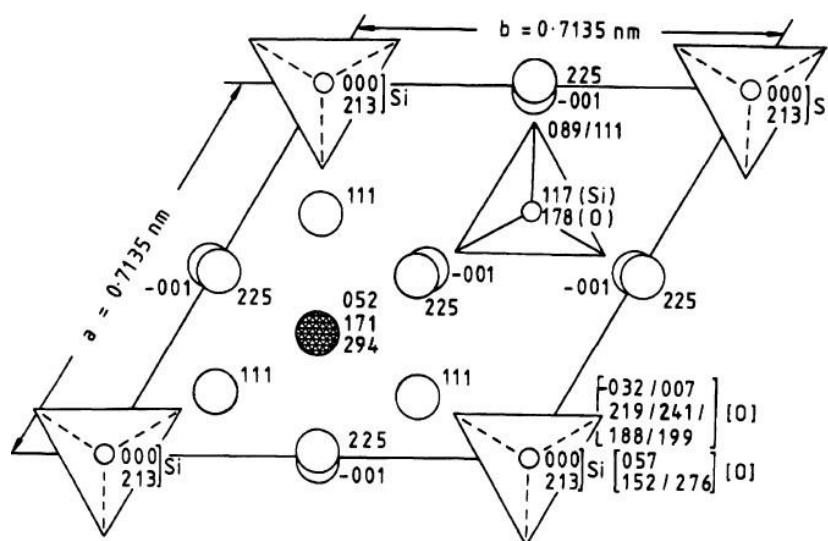
La alita es el constituyente más importante del cemento Portland, se encuentra entre el 50 - 70% en el cemento. Es silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) modificado en composición y estructura cristalina por sustituciones iónicas. Además, forma cristales hexagonales característicos. La celda unitaria de cristal del silicato tricálcico puro contiene 27 iones cálcicos, 9 iones de óxidos y 9 iones de ortosilicatos. La alita solo se vuelve estable a 1250 °C, y no se puede formar a menos que la temperatura del horno sobrepase ese mínimo. A temperaturas entre 980 - 1070 °C la estructura es monoclinica, y por encima de 1070°C es romboédrico (Figura 2). En total, la alita tiene siete estructuras polimórficas. Las estructuras triclinicas y monoclinicas tienen tres polimorfos. Sin embargo, todas estas estructuras son similares y no tienen diferencias significativas en su reactividad. La mayoría de los cementos contienen un polimorfo monoclinico de C3S (Figura 3) (Moore, 2010; Thomas & Jennings, 2014).

Figura 2 Secuencia de transformaciones polimórficas por calentamiento de la alita (C3S)



(Hewlett, 2003).

Figura 3 Estructura cristalina de la alita. Los círculos grandes y abiertos son calcio, los círculos pequeños y abiertos son silicio, los círculos rellenos son iones de óxidos y los triángulos son tetrahedros de oxígeno



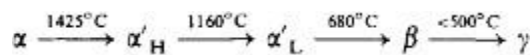
(Taylor, 1997).

Reacciona relativamente rápido con agua, y en cementos Portland normales es el componente más importante en el desarrollo de resistencias. Los iones de óxidos en su estructura le confieren su alta reactividad, lo que causa altas resistencias iniciales. Es muy responsable de las resistencias altas después de siete días (Moore, 2010; PSU, 2015; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

La belita constituye el 15 - 30% del cemento Portland normal. Es silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) modificado por sustituciones iónicas y normalmente se presenta como el polimorfo beta. Este compuesto se forma a bajas temperaturas, y sus formas hidráulicas a temperaturas por encima de  $820^\circ\text{C}$ . La belita forma cristales que carecen de superficies angulares bien formadas y aparece como masas globulares en el microscopio. La celda unitaria cristalina contiene 8 iones de calcio, y 4 iones de ortosilicato (Moore, 2010; Thomas & Jennings, 2014).

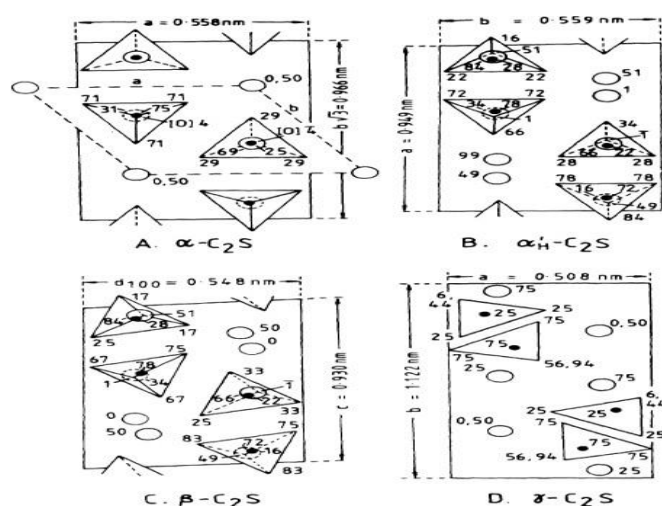
La belita también tiene múltiples polimorfos. La Figura 4 muestra los diferentes polimorfos a diferentes temperaturas. Existe una estructura a alta temperatura  $\alpha$  con tres polimorfos, una estructura  $\beta$  que está en equilibrio a temperaturas intermedias, y una estructura  $\gamma$  a baja temperatura (Figura 5). Silicato  $\gamma$ -dicalcio (forma a baja temperatura) difiere de los otros porque no es no hidráulico, tiene una estructura cristalina estable que no reacciona en lo absoluto con agua. Afortunadamente, la estructura  $\beta$  es fácilmente estabilizada por otro componente óxido del clinker y, por lo tanto, el  $\gamma$  no está presente en el cemento Portland. La estructura cristalina del  $\beta$ -C2S es irregular, pero considerablemente menos que el de C3S, y es por esto que el C2S tiene menor reactividad. El C2S en el cemento contiene niveles un poco mayores de impurezas que el C3S. La belita reacciona lentamente con agua, por lo que contribuye muy poco en las resistencias tempranas, pero incrementa la resistencia en edades tardías. Después de un año, las resistencias obtenidas de alita pura y belita pura son muy similares (PSU, 2015; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

Figura 4 Formación de los polimorfos de la belita con el cambio de temperatura



(Hewlett, 2003).

Figura 5 Estructura cristalina de los polimorfos de la belita. Los círculos grandes y abiertos son átomos de calcio, los círculos pequeños cerrados son átomos de silicio, y los triángulos son átomos de oxígeno tetrahedro.



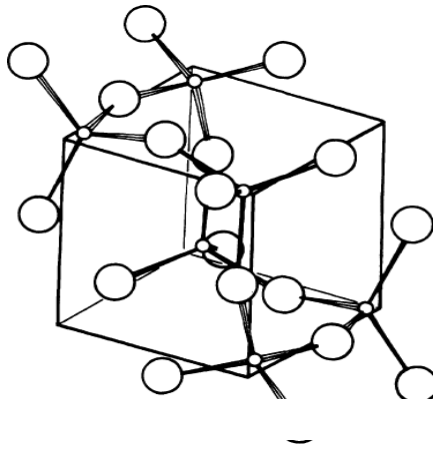
(Taylor, 1997)

El aluminato constituye el 5 - 10% del cemento Portland normal. Es aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), modificado en composición y a veces también en estructura por sustituciones iónicas. De todos los minerales de aluminatos de calcio, este es el que posee la mayor cantidad de calcio, y es el único normalmente presente en el clinker Portland. Como fase intersticial, sus cristales crecen para encajar en los espacios disponibles entre los cristales de silicato. C3A puro solo forma una estructura cristalina cúbica. En esta estructura cúbica la celda unitaria contiene 72 iones de calcio, y 8 iones  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de anillos. La estructura se caracteriza por los átomos de calcio y anillos de seis  $\text{AlO}_4$  tetrahédricos (Moore, 2010; Thomas & Jennings, 2014).

Como con el C3S, los enlaces son distorsionados de sus posiciones de equilibrio, lo que lleva a una energía interna alta y, por lo tanto, tiene alta reactividad. Cantidades significativas de  $\text{CaO}$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la estructura C3A pueden ser reemplazados por otros óxidos, y a niveles altos de sustitución esto puede llevar a otras estructuras cristalinas. Existe un número de polimorfos estables a varias temperaturas: qué polimorfo predomina depende de la cantidad de elementos menores, particularmente álcalis. El C3A en cemento, que típicamente contiene 13% de sustitución, es principalmente cúbico, con pequeñas cantidades de C3A ortorrómbico (Figura 6). Como es esperado por tener alta basicidad por los óxidos de álcalis, los aluminatos con alto contenido de álcali reaccionan

más rápido con el agua, lo que causa fraguado rápido indeseable a menos que se use un agente controlador de fraguado como el yeso. La producción de las formas ortorrómbicas y monoclinicas son evitadas por esta razón. El aluminato tricálcico (C3A) libera mucho calor durante las etapas tempranas de hidratación, pero tiene poca contribución en la resistencia. El cemento bajo en C3A es resistente a sulfatos (PSU, 2015; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

Figura 6 Estructura cristalina del aluminato



(Taylor, 1997).

La ferrita constituye el 5 - 15% del cemento Portland normal. Es aluminoferrita tetracálcica ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ), modificado sustancialmente en composición por variación de la razón Al/Fe y sustituciones iónicas. De todas las fases, esta es la que tiene la composición más variada. Además de su variable razón Aluminio/Hierro, puede tomar grandes cantidades de elementos extraños. Funciona como el bote de basura del sistema. La composición aproximada típica de la ferrita en clinker con altos contenidos de aluminio es  $\text{K}0.01\text{Na}0.01\text{Ca}1.98\text{Mg}0.17\text{Ti}0.05\text{Mn}0.02\text{Fe}0.90\text{Al}1.00\text{Si}0.14\text{O}5.00$ . La composición aproximada típica de la ferrita en clinkers con bajo contenido de aluminio es  $\text{K}0.01\text{Ca}1.98\text{Mg}0.17\text{Ti}0.05\text{Mn}0.02\text{Fe}0.90\text{Al}0.72\text{Si}0.14\text{O}5.00$ . De nuevo, la cantidad de iones extraños depende de la cantidad de elementos en cuestión presentes en toda la composición. Los metales de transición como el titanio sustituyen fácilmente al hierro y la fase ferrita es el destino principal de estos en el clinker. En ausencia de otros elementos, el mineral "puro" es brownmillerita, y consiste de una solución muy amplia. Los cristales son ortorrómbicos. La velocidad a la que reacciona con agua parece ser variable, debido a diferencias en la composición, pero en general la velocidad es alta al inicio y baja a edades tardías. Esta fase es la responsable del color del clinker (Moore, 2010; PSU, 2015; Taylor, 1997).

Todas las fórmulas de los compuestos que conforman el clinker presentadas anteriormente son solo aproximaciones a lo que son en realidad. Esto se debe a que las fases son soluciones sólidas, y los átomos de la forma son sustituidos a una pequeña, pero significativa cantidad por otros elementos. Por ejemplo, algunas de las ubicaciones de calcio en el cristal de belita pueden ser ocupados por magnesio, y algunas de las ubicaciones del silicio pueden ser ocupados por aluminio, fósforo, azufre, hierro, entre otros. Además, los cristales de las fases son altamente defectuosos, con discontinuidades en su estructura y átomos faltantes, esto es una característica deseable porque los defectos aumentan la reactividad del cristal (Moore, 2010).

Las fases presentadas son las cuatro principales del clinker, pero en la práctica existen varias otras fases en pequeñas cantidades: óxido de calcio, óxido de magnesio (periclasa), fases de sales como arcanita, fases de bajas temperaturas como espurita y ye'elimito (Taylor, 1997).

El Cuadro 3 muestra los límites de la composición de óxidos aproximados que debería tener un cemento Portland ordinario.

Cuadro 3. Límites de composición de óxidos aproximados de cemento portland

Óxido	Contenido (%)
CaO	60-67
SiO <sub>2</sub>	17-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0-8.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-6.0
MgO	0.1-4.0
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	0.4-1.3
SO <sub>3</sub>	1.3-3.0

(Adil El-gray, 2016)

## D. Clasificación del cemento

Existen siete clasificaciones de cemento: el tipo I que es el cemento normal, muchas veces llamado Portland, de uso general; tipo II que es el cemento moderadamente resistente a los sulfatos; tipo IIA que es el mismo que el tipo II, añadiéndole agentes de aire entrante; el tipo III que es de resistencias altas tempranas; el tipo IIIA que es el mismo que el tipo III, añadiéndole agentes de aire entrante; tipo IV que es de bajo calor de hidratación; y el tipo V que es altamente resistente a sulfatos. En este estudio solo se tomará en cuenta el tipo I ya que es de uso general y el más utilizado en la construcción de infraestructura (Dodson, 1990; Jamal, 2017).

Además, en Guatemala existe otro tipo de clasificación que depende de sus propiedades específicas como resistencia, resistencia a sulfatos, el calor de hidratación y la resistencia a la reactividad álcali-sílice. Estos cementos son:

- Tipo UGC: este es un cemento hidráulico que se debe usar en cualquier tipo de obras, donde no se necesita de cementos con propiedades especiales. UGC quiere decir “uso general en la construcción”.
- Tipo ARI: este cemento se usa para obras especiales donde se necesite un concreto sencillo, reforzado, de endurecimiento rápido y altas resistencias iniciales. ARI quiere decir “alta resistencia inicial”.
- Tipo DLR: este se utiliza para estabilización de suelos, para pavimentos y presas. DLR quiere decir “desarrollo lento de resistencia”.
- Tipo MRS: para concretos en aguas y áreas que estén en contacto con sulfatos. MRS significa “moderada resistencia a los sulfatos”.
- Tipo BRA: este un cemento con baja reactividad álcali-sílice con los agregados reactivos (COGUANOR, 2010).

En el Cuadro 4 se establecen las propiedades físicas de algunos cementos mencionados anteriormente.

Cuadro 4. Propiedades físicas de distintos cementos

Propiedad	UGC	ARI
Finura	Tamiz 325	Tamiz 325
Compresión mínima en Psi (MPa)	--	--
1 día	--	1740 (12)
3 días	1890 (13)	3480 (24)
7 días	2900 (20)	--
28 días	4060 (28)	--

(COGUANOR, 2010)

## E. Caracterización del cemento

La microestructura de un material es uno de los enlaces principales entre el proceso y sus propiedades finales. Los cementos no se escapan de esta regla. Sin embargo, el estudio de microestructuras de este tipo de materiales es un reto constante debido a su complejidad y su mineralogía heterogénea. El cemento consiste en muchas fases diferentes que tienen propiedades específicas distintas como reactividad, tiempo de fraguado, color, entre otros. Aun así, la calidad de los productos es dependiente de la fase mineralógica de los cementos (Thermo Scientific, 2008).

Se sabe que la reactividad es dependiente de la razón C3S/C2S, que el C3A influenciará en el tiempo de fraguado y que el C4AF dará un color diferente al cemento. Por lo tanto, un análisis reproducible y veraz debe ser realizado. Una combinación de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos x es la solución excelente para la rutina, procesos en línea y control de calidad de las fases del cemento (Thermo Scientific, 2008).

La fluorescencia de rayos x es una de las técnicas instrumentales más simples para el



análisis de cementos porque la preparación de la muestra es simple. Por muchos años, los XRF han sido utilizados exitosamente como herramienta para el control de calidad de cementos en planta, o bien para el control de material entrante (OIA, 2009). Esta técnica puede medir hasta 84 elementos de la tabla periódica en muestras de varias formas y naturalezas: sólidos o líquidos, conductores o no conductores. Algunas ventajas de XRF sobre otras técnicas es que es rápido, fácil preparación de la muestra, muy buena estabilidad, precisión y un rango dinámico grande. XRF es la técnica predilecta para el análisis elemental en la industria cementera por permitir el análisis de óxidos mayores y menores en la materia prima, Clinker y cemento. Los principales óxidos que se analizan son: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Na<sub>2</sub>O (Bonvin, 2012).

Difracción de rayos x (XRD) ha sido utilizado por varias décadas para la identificación y medición de las fracciones másicas de varias fases cristalinas del cemento Portland. Recientemente, una combinación de microscopía electrónica de barrido (SEM) con rayos x y procesamiento de imágenes ha demostrado que se puede caracterizar cuantitativamente las características microestructurales en estos materiales. Cada técnica puede proporcionar información que no es accesible con la otra. Por ejemplo, SEM puede identificar la ubicación microestructural y la morfología de minerales de sulfato de calcio, mientras que el XRD puede determinar la abundancia relativa de diferentes formas del sulfato de calcio, como el yeso, basanita, y anhidrita (Stutzman, Feng, & Bullard, 2016).

La primera aplicación de XRD en el cemento Portland fue realizada por Brownmiller y Bogue en 1930. En ese tiempo, se pensaba que el Clinker de cemento portland consistía en un compuesto complejo que contenía cal, alumina y sílica. A lo largo de los años, el análisis cuantitativo de XRD pasó de medir el área debajo un pico de una fase dada a un ajuste completo usando refinamiento de Rietveld. Mejoras en modelos estructurales para la mayoría de fases minerales ha conducido a una mayor exactitud y confianza en los resultados de los métodos. Actualmente, XRD es utilizado rutinariamente en la industria cementera para análisis de fase en masa (Stutzman *et al.*, 2016).

Asimismo, la técnica de XRD se ha utilizado para estudiar el proceso de hidratación del cemento portland. En este estudio se identificaron los distintos productos de la hidratación del cemento: portlandita, etringita y tobermorita, así como otros minerales que no se habían hidratado (Jumate & Manea, 2011). Para optimizar la técnica se puede

utilizar el análisis Rietveld, el cual ha demostrado ser acertado y confiable para el estudio cuantitativo de fases del cemento durante la hidratación (Scrivener, Füllmann, Gallucci, Walenta, & Bermejo, 2004).

A pesar de los avances tecnológicos y analíticos en XRD y SEM en las últimas décadas, cada método tiene sus ventajas y limitaciones. Aplicar ambos métodos para caracterizar un material proporciona una imagen más completa y exacta de la abundancia de la fase de la que se podría obtener al hacer los ensayos por separado. El SEM puede identificar la presencia, ubicación y tamaño promedio de una fase que contiene calcio como su componente principal, sin ningún álcali, sulfuro, aluminio, hierro o magnesio. Sin embargo, este método no puede distinguir entre cal libre, portlandita, o calcita. XRD, especialmente al combinarlo con análisis termogravimétrico, puede ayudar a resolver este problema y proveer estimados de la cantidad relativa de cada una de las fases ya que, en este aparato, sí se pueden diferenciar (Stutzman *et al.*, 2016).

El cemento Portland también ha sido caracterizado mediante el análisis termogravimétrico (TGA), el cual proporciona información acerca la pérdida de masa y temperaturas características (Gabrovsek *et. Al.*, 2006).

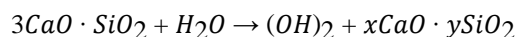
Una de las limitantes de la técnica XRD es que solo puede detectar materia cristalina. Adicionalmente, la superposición de reflexiones XRD hace que la identificación de fases individuales se dificulta en materiales hidratados multifacéticos. Es por esto que muchos análisis térmicos se han utilizado por muchos años como una técnica de análisis complementario al XRD, de este modo se pueden detectar las fracciones amorfas del material hidratado. Un gran número de análisis térmicos se han usado para analizar cemento, siendo el más popular el que se basa en la pérdida de masa durante la descomposición térmica (Collier, 2016). Se han realizado varios estudios donde se utiliza el análisis térmico para caracterizar la composición de las fases. Por ejemplo, se determinó la composición de fases de un cemento portland hidratado que tenía una cantidad conocida de carbonato de calcio, dolomita o magnesita. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios (Gabrovsek *et al.*, 2006).

## F. Hidratación del cemento

En la química del cemento, el término hidratación denota la totalidad de los cambios que ocurren cuando el cemento anhidro, o una de sus fases constituyentes, se mezcla con agua. Las reacciones químicas que se llevan a cabo son generalmente más complejas que simples conversiones de compuestos anhidros en sus hidratos correspondientes. Una mezcla de cemento y agua en estas proporciones en las que fraguado y endurecimiento ocurren son llamados pasta, el significado de este término se extiende a incluir los materiales endurecidos. La razón agua/cemento (w/c) o agua/sólido (w/s) de una pasta es típicamente entre 0.3 a 0.6. El fraguado es endurecimiento sin desarrollo significativo de fuerza de compresión, y usualmente ocurre en pocas horas. El endurecimiento significa el desarrollo de fuerzas de compresión, y normalmente es un proceso más lento. El curado significa el almacenamiento bajo condiciones a las que ocurre la hidratación; las condiciones normalmente empleadas en estudios de laboratorios incluyen almacenamiento con una humedad inicial y en agua después de 24 horas, almacenamiento en aire con 100% de humedad relativa (Taylor, 1997).

Dado que el cemento es una mezcla relativamente compleja, se han hecho muchos estudios de las fases constituyentes con el objetivo de elucidar la química de la hidratación. Usando XRD u otros métodos, se puede mostrar que alrededor del 70% de C3S ha reaccionado en 28 días y virtualmente todo en un año, y que los productos son hidróxido de calcio (CH) y un hidrato silicato de calcio casi amorfo, llamado CSH, que tiene propiedades de un gel rígido (Oda, 2012).

En otras palabras, la hidratación del cemento es la reacción (series de reacciones químicas) del cemento con agua para formar el material de unión. En la presencia de agua, los silicatos (C3S y C2S) y aluminatos (C3A y C4AF) forma productos hidratación que en el tiempo producen una masa firme y dura, la pasta de cemento hidratada. Existen dos formas en las que los compuestos presentes en el cemento pueden reaccionar con agua: En la primera, unas adiciones directas de algunas moléculas de agua toman lugar, esto es una reacción verdadera de hidratación. El segundo tipo de reacción con agua es hidrólisis, en las que su naturaleza puede ser ilustrada usando la reacción de hidratación del C3S (Oda, 2012):



## G. Etapas de hidratación del cemento

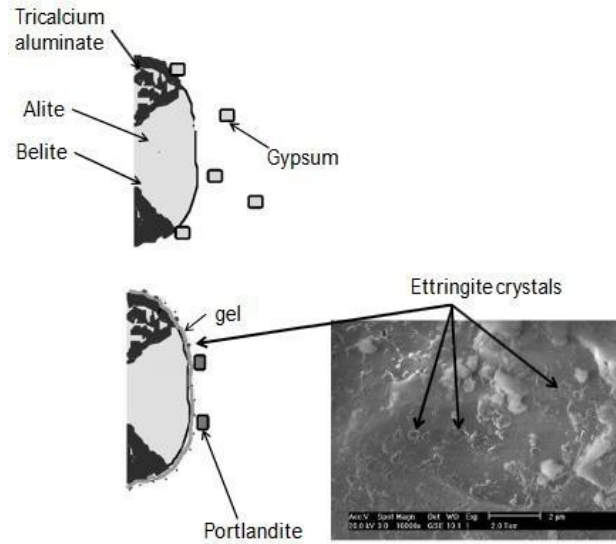
Cuando el cemento anhidro es mezclado con agua, un número de reacciones químicas exotérmicas ocurren simultánea y sucesivamente, comúnmente denotado como hidratación. En el primer periodo después de la adsorción de agua en la superficie del polvo seco, la disolución de una parte de las fases inorgánicas empieza a pasar. Sin embargo, rápidamente nuevos silicatos y aluminatos hidratados empiezan a precipitar de la solución en los granos existentes, por lo tanto, favoreciendo la disolución de fases anhidras a través de un proceso incongruente (Ridi, 2010).

La fase hidratada responsable de las características de vinculación del cemento es un hidrato de silicato de calcio amorfo, llamado C-S-H, teniendo las propiedades de un gel rígido. Un producto secundario de la hidratación es  $\text{Ca(OH)}_2$  cristalino, portlandita. La reacción de las fases de silicato y aluminato con agua es un proceso exotérmico. En la literatura pasan cinco etapas de formación de producto en C3S y pastas de cemento que son identificadas basadas en la evolución del calor: a) la reacción inicial, debido a los procesos de disolución temprana y a la reacción muy rápida de los aluminatos con agua; b) el período de inducción (o período latente), que dura pocas horas, con una evolución de calor muy baja; c) el período de aceleración, en el que la nucleación y el crecimiento de la fase hidrato de silicato cálcico y del hidróxido cálcico comienzan a producirse rápidamente y tiene lugar el fraguado; d) el período de desaceleración; e) un período de reacción lenta y continua, llamado período de difusión, porque la velocidad de hidratación se determina por la difusión de las especies que reaccionan desde la solución a través de las fases hidratadas, para alcanzar los granos anhidros (Ridi, 2010).

La etapa de iniciación o pre-inducción comprende desde los 0 hasta aproximadamente 10 minutos. Se caracteriza por tener un pH mayor a 12, una rápida disolución, una rápida reacción de hidratación del aluminato de tricalcio con yeso para formar etringita, y una acumulación progresiva de capa protectora de gel rico en aluminato amorfo (Figura 7) (Aalto, 2013).

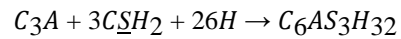
Figura 7 Etapa de iniciación de la hidratación de cemento. Formación de etringita

(Aalto, 2013).

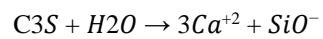


La reacción principal que se lleva a cabo en esta etapa es (Mindess & Young, 1981):

Aluminato de tricalcio + yeso + agua → etringita

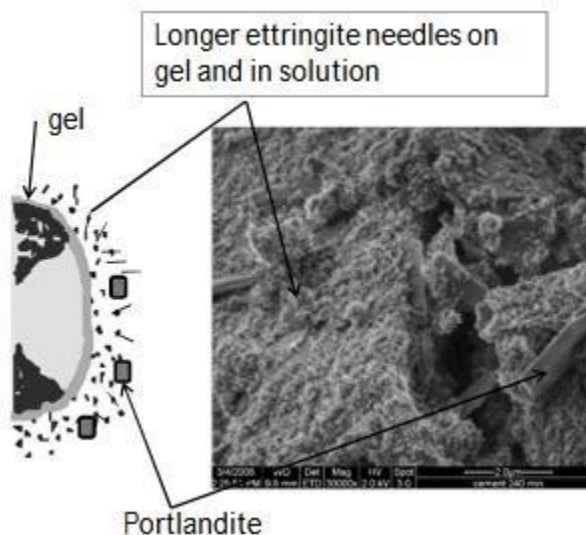


Además, la alita se disuelve en agua (Mindess & Young, 1981):



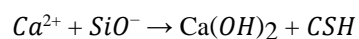
La etapa de inducción ocurre entre 10 minutos hasta aproximadamente 4 horas después del inicio de la reacción. En esta etapa la concentración de silicatos disminuye y aumenta los iones de calcio. La disolución empieza a ser más lenta. La pasta se mantiene fluida. La etringita se alarga en forma de agujas en solución (Figura 8) (Aalto, 2013).

Figura 8 Etapa II de iniciación de la hidratación del cemento



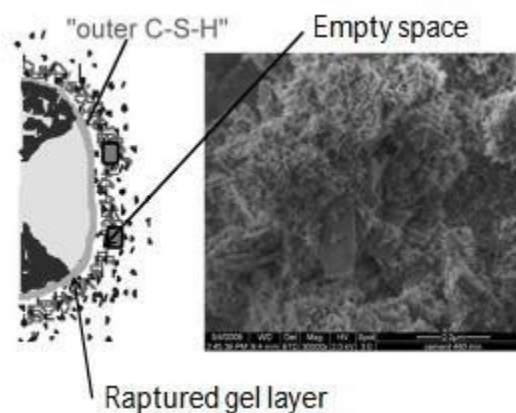
(Aalto, 2013).

La principal reacción que ocurre en esta etapa es (Mamlouk & Zaniewski, 1999):



La etapa III de aceleración comprende entre 3 a 10 horas de reacción. La aceleración se refiere a la aceleración de la reacción de hidratación de la alita, formación de CSH exterior, barras de etringita y portlandita. También ocurre la creación de espacio vacío entre los granos de la superficie y el caparazón hidratada. En esta etapa ocurre la solidificación y fraguado (Figura 9) (Aalto, 2013).

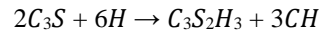
Figura 9 Etapa III de aceleración de la hidratación del cemento



(Aalto, 2013).

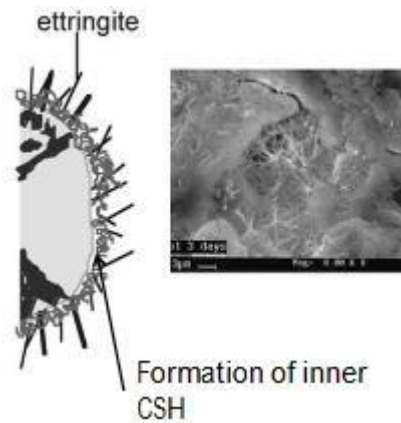
La principal reacción que ocurre en esta etapa es (PSU, 2015):

Silicato de tricalcio + agua → Hidrato de Silicato de Calcio + cal + calor



La etapa IV de desaceleración comprende de 10 a 24 horas. En esta etapa ocurre la segunda hidratación del silicato de tricalcio produciendo etringita larga. Se empieza a formar CSH dentro del caparazón. Esta es la etapa de desaceleración porque se empieza a densificar el CSH (Figura 10) (Aalto, 2013).

Figura 10 Etapa IV desaceleración de la hidratación del cemento



(Aalto, 2013).

La etapa 5 o periodo de difusión comprende desde las 24 horas en adelante. En esta etapa todo el yeso fue consumido y la etringita se descompone en monosulfato al reaccionar la etringita con el aluminato restante (Figura 11). Se forma más CSH proveniente de la hidratación de la belita. Por último, se reduce la separación del caparazón (Aalto, 2013).

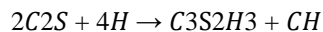
Figura 11 Etapa 5 o estado estable de la hidratación del cemento



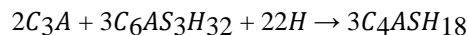
(Aalto, 2013).

En esta etapa, las reacciones principales son (Kosmatka & Panarese, 1988):

Silicato de dicalcio + agua → Hidrato de Silicato de Calcio + cal.

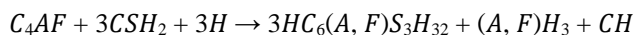


Aluminato + etringita + agua → Monosulfatos de aluminato hidratado

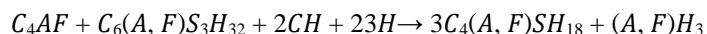


Además, durante el proceso de hidratación del cemento ocurre la hidratación de la ferrita en pequeña cantidad. Las reacciones que se llevan a cabo son (Mamlouk & Zaniewski, 1999):

Ferrita + yeso + agua → etringita + Hidróxido de Aluminio Férrico + cal.



Ferrita + etringita + cal + agua → Granates



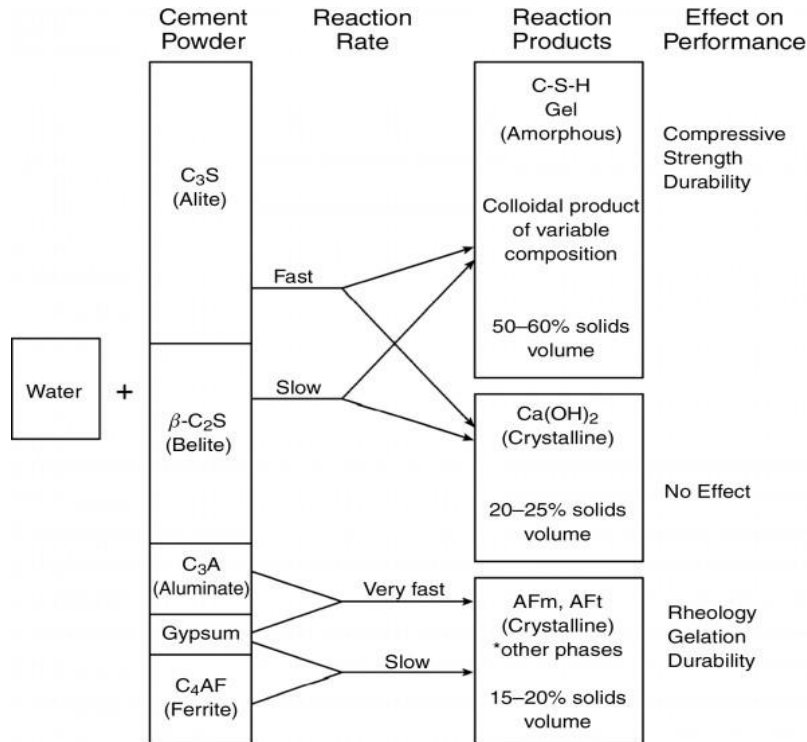
## H. Productos de hidratación del cemento

Los principales hidratos del proceso de hidratación son (Figura 12):

- CH o cal o portlandita
- CSH o hidrato de silicato de calcio
- Etringita o AFt
- Hidratos de aluminato de monosulfatos (AFm) (SPE, 2012)



Figura 12 Esquema de las reacciones de hidratación del cemento.



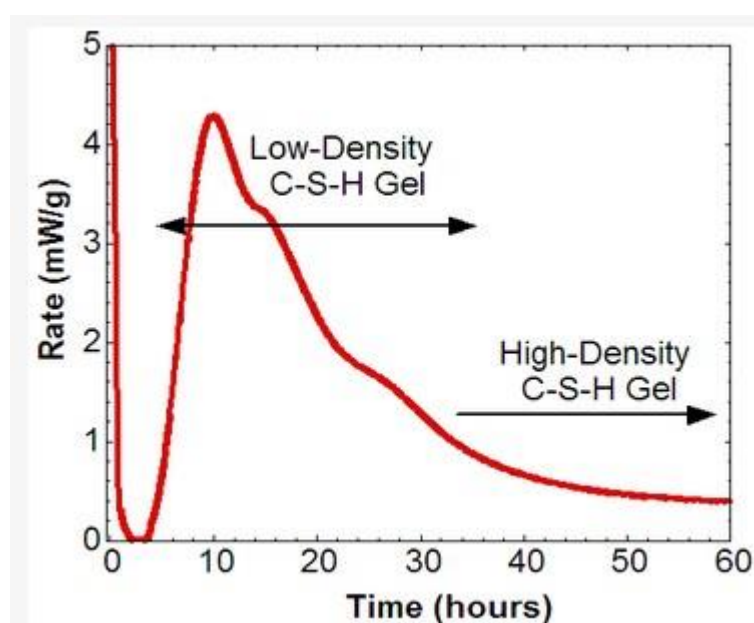
(SPE, 2012)

1. CSH o silicatos de calcio hidratado. El gel C-S-H no solo es el producto de reacción más abundante, ocupando alrededor del 50% del volumen de la pasta, sino que también es responsable de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la pasta de cemento. Esto no se debe a que sea una fase estable o intrínsecamente fuerte, en realidad no lo es, sino que es porque forma una capa continua que une las partículas del cemento originales en un todo cohesivo. Todos los demás productos de hidratación se forman como cristales discretos que son intrínsecamente fuertes, pero no forman conexiones fuertes con las fases sólidas con las que están en contacto, por lo que no contribuyen tanto en la resistencia general. La habilidad que tiene el C-S-H de actuar como una fase vinculante proviene de su estructura nanométrica (Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

Cuando una pasta de cemento hidratado se ve en un microscopio, dos tipos o morfologías diferentes de C-S-H se pueden ver. Una de estas es menos densa (más porosa) y parece ocupar espacio que originalmente estaba ocupado por agua, mientras que el otro

parece más denso (menos poroso) y se encuentra primordialmente en áreas originalmente ocupadas por partículas de cemento. La morfología menos densa se forma rápidamente durante el periodo inicial de hidratación, mientras que la morfología más densa llena más lentamente con el paso de los días y semanas (Figura 13). Dado estas características, los dos tipos han sido llamados de diferentes formas como temprano y tarde o externo e interno (Kurdowski, 2014; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

Figura 13 Velocidad de reacción contra tiempo de C-S-H.



(Thomas & Jennings, 2014)

2. CH, portlandita o cal. Hidróxido de calcio, también conocido como portlandita por su mineral, se forma a partir de la hidratación de C3S y en menor cantidad, por C2S. Ocupa el 15% del volumen de una pasta de cemento. Hidróxido de calcio se forma como cristales con un rango amplio de formas y tamaños, dependiente primariamente de la cantidad de espacio disponible para crecer. Cristales que nuclean en los poros capilares tienden a formar cristales irregulares de forma hexagonal de varios micrones, lo suficientemente grandes para ser vistos en un microscopio óptico. Una gran proporción del hidróxido de calcio se forma como una mezcla íntima con el C-S-H, particularmente con el de baja densidad (Kurdowski, 2014; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

El hidróxido de calcio contribuye levemente a la resistencia e impermeabilidad de la pasta, porque reduce el volumen total al convertir el agua líquida en su forma sólida. En este aspecto es mucho menos importante que el C-S-H. CH es el más soluble de los productos de hidratación, y por lo tanto, es un punto débil en el cemento desde el punto de vista de durabilidad. Si la pasta es expuesta a agua fresca, el CH se disuelve, incrementando la porosidad provocando que la pasta sea más vulnerable a ataques químicos. El CH es el responsable de limitar la cantidad de contracción que ocurre cuando una pasta de cemento se seca (Kurdowski, 2014; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

3. Fases de sulfoaluminato de calcio. Los productos de hidratación que se forman del C3A y C4AF ocupan entre el 15 al 25% del volumen de una pasta de cemento madura. Como con CH, no contribuyen significativamente con las propiedades del cemento, excepto en un sentido negativo cuando el cemento sufre un ataque de sulfatos. Las fases de sulfoaluminato principales tienen diferentes morfologías. Etringita se forma como un grupo distintivo de agujas prismáticas, mientras que el monosulfato se forma como cristales hexagonales similares al CH, pero más pequeños. En la mayoría de los casos, los cristales individuales de ambas fases son muy pequeños como para verlos en un microscopio óptico (Kurdowski, 2014; Taylor, 1997; Thomas & Jennings, 2014).

## I. Estudios realizados de los productos de hidratación

Para la caracterización de una pasta de cemento hidratado se ha utilizado diversas técnicas. Se ha realizado el estudio Morin y colaboradores (2010) estudiaron la hidratación de un cemento compuesto de belita-calcio sulfoaluminato ferrita. Este cemento estaba constituido por 45% belita, 28% ye'elimita, 18% solución sólida de ferrita y 6% anhidrita. El estudio lo realizaron por seis meses a 20°C. Utilizaron el método XRD-Rietveld para identificar y cuantificar los diferentes cristales en el clinker y cemento, así como en sus productos de hidratación, y para estimar la cantidad total de fases amorfas. Además, usaron TGA y DTA para confirmar los datos obtenidos por XRD, y para caracterizar las fases hidratadas amorfas principales formadas (AH3 y C-S-H). Calorimetría isotérmica y picnometría fue usado para medir la velocidad de hidratación

total. Los resultados que obtuvieron fueron satisfactorios, encontrando que la hidratación se podía dividir en tres etapas: hidratación inicial rápida de ye'elimita mas anhidrita para dar etringita en las primeras horas mas alúmina hidratada amorfa (AH3), seguida por una reacción lenta en un periodo de 2 a 3 días, después del cual la belita se hidrata, consumiendo AH3. Finalmente, las fases de belita y ferrita continuan hidratándose lentamente (Morin *et al.*, 2011).

Se han realizado otros estudios con las mismas técnicas obteniendo resultados similares donde hicieron un estudio comparativo de etapas iniciales de hidratación de diferentes cementos por análisis térmico diferencial no convencional y termogravimetría (Neves *et al.*, 2015).

Otra técnica que también se puede utilizar para el estudio de la hidratación de cemento es FTIR. Esta técnica es utilizada principalmente para caracterización, es decir, para análisis cualitativos (Kontoleonos *et al.*, 2013). Asimismo, para el estudio de hidratación in situ se ha utilizado la espectroscopía Raman. El objetivo era explorar el proceso de hidratación y el desarrollo microestructural de pastas frescas con esta técnica (Liu, 2009).

No solo se han estudiado los productos de hidratación del cemento Portland. Se ha estudiado la hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolín. Esto demuestra que el monitoreo de los productos de hidratación también funciona para determinar la eficiencia y eficacia de un nuevo cemento utilizando materiales suplementarios cementosos (Gómez *et al.*, 2015).

Cuantificación del progreso de hidratación de cementos supersulfatados fue abordado en dos maneras: a) al medir el incremento de la disolución de las partículas de escoria directamente, y b) indirectamente a partir de la cuantificación de la formación de fases de hidratación. El análisis de imágenes basado en imágenes electrónicas retrodispersadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) se usó para cuantificar la disolución de las partículas de escoria; La extracción selectiva de hidratos con carbonato de sodio (SE), la difracción de rayos X (DRX) con análisis de Rietveld y los métodos de refinamiento termogravimétrico (TGA) se usaron para cuantificar la cantidad de productos de hidratación formados. Se encontró que el análisis de imágenes basado en SEM era una forma directa y prometedora para la cuantificación de partículas de escoria. Con la ayuda de la extracción selectiva con carbonato de sodio (SE), fue posible cuantificar la fase amorfa de C-S-H en SSC. Los cálculos del balance de masas restringidos por la estabilidad

termodinámica se usaron para calcular la cantidad de escoria reaccionada en el sistema. Los métodos XRD Rietveld y TGA se usaron para evaluar las cantidades de productos de hidratación específicos formados en SSC pero no permitieron una cuantificación absoluta de la cantidad de escoria reaccionada (Gruskovnjak *et al.*, 2011).

El estudio del proceso de hidratación juega un papel importante en la determinación de usos de diferentes materiales suplementarios. Por ejemplo, se ha analizado la posibilidad de utilizar un desecho industrial a nivel nacional como adición al cemento para producción de concretos y morteros (Trochez *et al.*, 2010).

## J. Metodologías para detener la reacción de hidratación

Una gran variedad de técnicas se ha usado para caracterizar la composición y estructura del C-S-H, la nucleación temprana y el crecimiento de productos de hidratación, y la estructura porosa de materiales basados en cemento, y para desarrollar modelos que describen y predicen las propiedades de materiales cementosos. Muchas de estas técnicas como XRD, TGA, y SEM solo pueden analizar muestras secas. Para obtener especímenes de cemento a cierto punto de hidratación, estos deben ser sometidos a un tratamiento para detener la reacción de hidratación; después las muestras pueden ser pulverizadas, cortadas, secadas y puestas en vacío para su examinación. Preservar la microestructura es especialmente difícil para varias pastas de cemento frescas que contienen mucha agua libre, pero son mecánicamente débiles y altamente reactivas (Zhang & Scherer, 2011).

El agua en cementos hidratados está presente en varias formas, muchas veces clasificado como agua estructural, en gel, y capilar. El agua estructural incluye agua de cristalización y enlazada químicamente, agua que no se evapora que solo puede ser extraída a través de descomposición de hidratos. El agua en gel es sostenida a la superficie del gel C-S-H por tensión capilar y enlaces de hidrógeno fuertes. Esta agua puede ser removida por evaporación a temperatura y presión ambiente o presión reducida. El agua capilar es el agua no enlazada dentro de los poros que está disponible para reaccionar durante la hidratación. Cuando se detiene la hidratación y se seca la pasta de cemento, el agua capilar es removida, mientras que la remoción de los dos primeros tipos de agua puede ser indeseable, porque puede alterar la composición y microestructura de cementos hidratados, por lo que la muestra seca puede dar información incorrecta sobre su

microestructura y fases presentes en la pasta de cemento (Zhang & Scherer, 2011).

Existen dos métodos grandes para detener la hidratación y remover el agua: secado directo e intercambio de solvente. En los métodos de secado directo, el agua es removido al transformarlo en vapor. Las principales técnicas de secado directo son: secado en horno, microondas, al vacío, congelamiento, y punto crítico (Zhang & Scherer, 2011).

Durante el secado por horno o microondas, la temperatura se incrementa mientras que se mantiene la presión atmosférica. En secado al vacío, la presión decrece sin que la temperatura aumente, resultando en la transferencia de agua líquida a gaseosa. Durante el secado por congelamiento, la temperatura de la muestra se reduce inmediatamente a  $-196^{\circ}\text{C}$  usando nitrógeno líquido, haciendo que el agua esté en estado sólido. El espécimen se coloca al vacío, resultando en sublimación del hielo conforme la muestra lentamente se calienta a temperatura ambiente. El secado de punto crítico es realizado al incrementar la temperatura y la presión hasta exceder el punto crítico del líquido, para que el fluido entre en el estado supercrítico sin cruzar por la frontera líquido/gas (Zhang & Scherer, 2011).

En el intercambio de solvente, el espécimen se pesa y luego se sumerge en un líquido orgánico. Cuando está sumergido, el solvente se difunde en la pasta y reemplaza la solución porosa. La penetración del solvente es monitoreada por el cambio de masa del espécimen. Cuando el peso se estabiliza, el solvente se remueve por evaporación a temperatura ambiente o elevada, bajo presión atmosférica o vacío. En el Cuadro 5 se muestra la comparación de los métodos de detención de hidratación del cemento (Zhang & Scherer, 2011).

Cuadro 5. Comparación de los métodos de detención de hidratación del cemento.

Técnica	Proceso	Ventajas	Desventajas
Secado al horno	Presión atmosférica, temperatura entre 35 - 105 °C.	Rápido	Microfracturas. Degrada el C-S-H y etringita.
Secado por microondas	Potencia menor, varios minutos	Más rápido	Destruye la microestructura
Secado al vacío	Cámara al vacío 0.1 Pa	-----	Degrada etringita y monosulfato, incrementa y daña el poro.
Secado por congelación	Sumergido en N2 líquido por 15 min, luego ubicado fuera del contenedor por 1 día.	Menor daño a la estructura. No cambian los productos de hidratación.	Degrada etringita y monosulfato
Secado en punto crítico	Incremento de la temperatura y la presión hasta exceder el punto crítico del líquido	Preserva la estructura porosa	Proceso complejo y de alto costo
Intercambio de solvente	Sumergir la muestra en solvente y luego secar en desecadora.	Pequeño daño a la estructura porosa. Isopropanol es el mejor solvente. Somete menor estrés.	Puede deshidratar parcialmente el C-S- H y etringita; puede interactuar con el cemento; puede ser absorbido en las fases del cemento y daña la microestructura.

(Zhang &amp; Scherer, 2011)

1. **Secado por horno.** El secado por horno es probablemente el método de secado más utilizado con un rango de temperatura entre 60 a 105 °C a presión atmosférica. Cuando la muestra llega a masa constante, el secado se considera completo. Para prevenir la carbonatación es necesario remover el CO<sub>2</sub> de la atmósfera, pero esto raramente es realizado (Zhang & Scherer, 2011).

Aunque el secado por horno es efectivo para remover agua evaporable, tiene muchas desventajas. El secado por horno a 105 °C por 24 horas remueve agua no enlazada, pero también daña la microestructura. Remueve el agua estructural de las pastas de cemento y altera la estructura porosa. Se ha determinado que el secado por horno provoca la aceleración de la hidratación de pasta de cemento. Por lo tanto, el agua libre disminuye y el agua combinada aumenta en comparación con otros métodos (Saraya, 2010). Además, se ha encontrado que el secado a 105°C por 24 horas causa que la etringita y el C-S-H pierda una cantidad significativa de agua no evaporable, haciendo que esta técnica no sea adecuada para preservar la microestructura frágil del cemento. En cuanto a análisis de TGA se ha encontrado que las muestras secadas por esta técnica presentan un incremento notorio en la pérdida de peso asociado con la liberación de CO<sub>2</sub> de la calcita (Zhang & Scherer, 2011).

2. **Secado por microondas.** El principal uso de este tipo de secado es para determinar el agua total de la muestra. Esta técnica es considerada buena con el medio ambiente, rápida y barata (Saraya, 2010). Sin embargo, el calentamiento por microondas puede acelerar la hidratación del cemento. Por lo tanto, la expansión térmica rápida del líquido poroso puede causar daño, así como el desarrollo de presión de vapor del agua dentro de la muestra (Zhang & Scherer, 2011).

3. **Secado al vacío.** El secado al vacío es típicamente usado en una cámara a una presión menor que 0.1 Pa. Se ha encontrado que este método degrada la etringita y el monosulfato, causando daño serio a la estructura porosa e incrementa el volumen de poros. También, se ha determinado que remueve significativamente menos agua que el secado por horno a 105°C. Además, esta técnica es lenta, por lo que no es efectivo para detener la hidratación a edades tempranas (Zhang & Scherer, 2011). Sin embargo, esta técnica es una buena alternativa para cuando no se posee solventes ya que es un método fácil de preparación de muestra para los análisis de TGA y XRD (Knapen *et al.*, 2006).



4. **Secado por congelación.** Para muestras pequeñas, la congelación de agua porosa es casi instantánea, por lo que la hidratación se detiene inmediatamente. El congelamiento rápido a temperaturas muy bajas previene la formación de cristales muy grandes. Sin embargo, enfriamiento rápido extremo es requerido para formar un sólido amorfo al prevenir la cristalización del agua. La velocidad de enfriamiento en nitrógeno líquido es menor que la requerida para vitrificar el agua en la pasta de cemento. La cristalización del agua porosa es inevitable durante este tipo de procesos, y el crecimiento de cristales es esperado que cause daños en la microestructura (Zhang & Scherer, 2011).

Después de la congelación, las muestras son transferidas en una secadora de hielo. Bajo vacío, las moléculas de agua se subliman directamente desde cristales sólidos de hielo a gas sin pasar por líquido, por lo que el peligro de estrés capilar es eliminado. En un estudio realizado sobre cemento con sulfoaluminato de calcio se encontró que el vacío degradaba la etringita y monosulfato y que dañaba críticamente la estructura porosa. También se ha encontrado que las pastas de dañan con este proceso de secado. Comparándolo con el secado por horno, se encontró que producían los mismos daños en el cemento, pero que el de congelación remueve menos agua. En un estudio realizado con SEM se encontraron más microfracturas en las muestras secadas por congelación que las muestras secadas por intercambio de solvente (Zhang & Scherer, 2011).

5. **Intercambio de solvente.** Se han utilizado varios tipos de solventes para este método, entre ellos se puede encontrar: isopropanol, acetona, etanol, metanol, tetrahidrofurano, DMSO, benceno, pentano, y tolueno. Un solvente ideal debe tener pequeño tamaño molecular, para que pueda penetrar en los poros más pequeños para reemplazar el agua. Menor punto de ebullición facilita la remoción del solvente sin tener que calentar a temperaturas a las que la estructura y composición del cemento se vea afectada. El solvente debe ser miscible con agua para reemplazarla y detener la hidratación. Una difusión rápida del solvente en agua puede detener la hidratación más rápido. Una baja tensión superficial puede minimizar el daño a la estructura porosa del material. En el Cuadro 6 se pueden observar las propiedades de diferentes solventes (Zhang & Scherer, 2011).

Cuadro 6. Propiedades químicas y físicas de diferentes solventes utilizados para detener la hidratación del cemento.

Solvente	Área molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua a 25°C	Coefficiente de difusión en agua (cm <sup>2</sup> /s)	Tensión superficial a 25°C (mN/m)
Acetona	-	0.7899	56.6	Miscible	1.28	23.46
Etanol	-	0.7893	78.4	Miscible	1.24	21.97
Isopropanol	27.2	0.7855	82	Miscible	2.02	20.93
Metanol	18.1	0.7914	64.5	Miscible	1.28	22.07
DMSO	-	1.1004	189	Miscible	-	43.54
Benceno	-	0.8765	80	0.8 g/L	1.02	28.22
Ideal	Pequeño	-	Bajo	Miscible	Rápido	Bajo

(Zhang & Scherer, 2011)

Al momento de elegir un solvente para esta técnica de secado se debe tomar en cuenta la interacción solvente - producto de hidratación de cemento. Existen algunos solventes que sí interactúan, alterando la microestructura. La presencia de compuestos orgánicos es indeseable, especialmente cuando se van a realizar análisis térmicos, dado que en el calentamiento reaccionan con el C-S-H formando CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, se ha encontrado que el metanol reacciona con la portlandita para formar materiales como carbonatos. Se ha reportado que este solvente se enlaza con pasta de cemento en hidratación y madura, y resiste desorción por vacío. El metóxido de calcio ha sido identificado por XRD, FTIR y DTA como un producto de la reacción entre el metanol y la portlandita. También se ha encontrado que la acetona podría reaccionar con CH en condensación aldólica, que fueron interpretados como señales de una interacción química fuerte entre acetona e hidróxido de calcio. El isopropanol también reacciona con Ca(OH)<sub>2</sub>, pero en menor cantidad (Zhang & Scherer, 2011).

Al observar y comparar las propiedades físicas y químicas de los diferentes solventes en el Cuadro 6 se nota que el metanol es el solvente que mejor cumple los requisitos del solvente ideal, siendo el isopropanol el segundo mejor solvente. Sin embargo, el metanol tiene un gran problema y es que reacciona con la portlandita del cemento. El metanol altera la composición de la muestra al reaccionar para formar un producto como carbonato. Además, una parte del metanol se encontró que se queda con el sólido a temperaturas arriba de 300°C (Day, 1981).

Por otro lado, por medio de un análisis con NMR se encontró que el isopropanol llena vacíos capilares, remueve y reemplaza el agua en los poros interhidratados del C-S-H. El intercambio de isopropanol con el metanol tiene un impacto menor en el agua entre capas de C-S-H. Además, el isopropanol logra llegar a lugares porosos que el agua no ocupa, por lo que es más factible estudiar la porosidad del cemento con NMR usando isopropanol (Kowalczyk *et al.*, 2014). La técnica de secado ideal no existe porque todas las técnicas conocidas afectan de algún modo la microestructura. Sin embargo, estos efectos en la microestructura pueden ser minimizados usando secado al vacío y el método de intercambio de solvente con isopropanol (Snoeck *et al.*, 2014).

## V. METODOLOGÍA

### A. Enfoque de la investigación

La investigación es cuantitativa.

### B. Tipo de investigación

Esta investigación es descriptiva.

### C. Diseño de investigación

El diseño es pre-experimental.

### D. Contexto de la investigación, tiempo y lugar

El estudio se realizó con un cemento comercial obtenido de Cementos Progreso. Se desarrolló en el Centro de Investigación y Desarrollo de Cementos Progreso ubicado en la Finca La Pedrera. La duración fue de 4 meses iniciando en julio del año 2018 y finalizando en octubre del mismo año.

### E. Recursos Humanos

Se tuvo la asesoría de Shirley Torres, M. Sc. Asimismo, se tuvo la colaboración del personal que labora en el laboratorio químico de Cementos Progreso.

### F. Toma de muestra

El cemento comercial utilizado fue tomado, una única vez, por personal del Centro Tecnológico de Cementos Progreso. Por este motivo se realizó un muestreo no probabilístico por conveniencia.

## G. Hipótesis

Detener la reacción de hidratación para el análisis de XRD producirá resultados menos variados que los obtenidos al no detener la reacción en todas las fases y a todas las edades.

## H. Variables

Cuadro 7. Definición operacional de las variables del estudio.

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Naturaleza	Relación	Nivel de medición
Repetibilidad de la metodología	Variación que se observa cuando la metodología es realizada por la misma persona bajo las mismas condiciones.	Porcentaje de coeficiente de variación que se observa en la metodología determinada través de XRD.	Cuantitativa Continua	Dependiente	Razón
Cantidad de los productos de hidratación del cemento a diferentes edades	Cantidad de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pasta de cemento comercial a 0, 1, 3, 7, 14 y 28 días.	Porcentaje en peso las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cemento comercial obtenido por XRD y TGA.	Cuantitativa Continua	Independiente	Razón

## I. Viabilidad

El Centro de Investigación y Desarrollo de Cementos Progreso se hizo cargo de los recursos financieros de materiales varios; también proporcionó instalaciones y equipos incluyendo TGA y XRD. El estudio duró 4 meses iniciando en julio y finalizando en octubre del 2018.

## J. Procedimiento

Se siguió el proceso que se muestra en las Figuras 14 y 15.

Figura 14 Metodología para la identificación de productos de hidratación del cemento a diferentes edades deteniendo la reacción con isopropanol

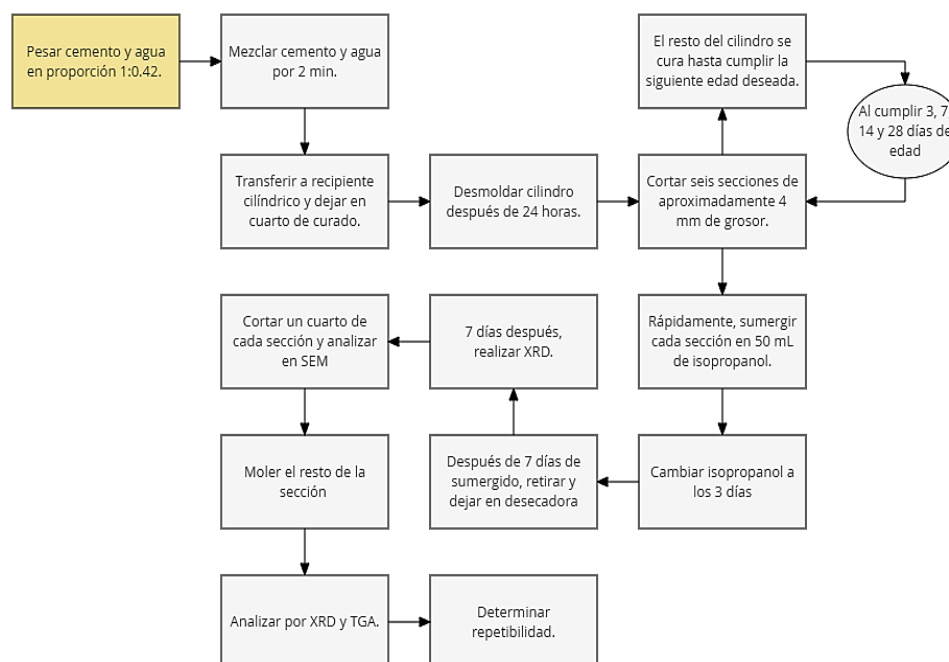
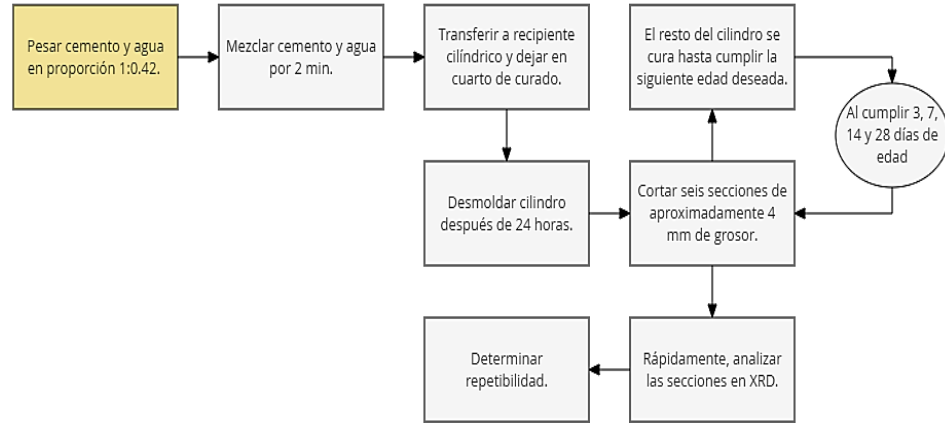


Figura 15 Metodología para la identificación de productos de hidratación del cemento a diferentes edades sin detener la reacción.



1. Método de recolección de datos para el análisis estadístico. Se utilizó el mismo cemento para todos los ensayos. La caracterización de las fases mineralógicas con la nueva metodología se realizó 6 veces en cada equipo de medición (XRD, SEM y TGA). Se hizo un cilindro por edad de hidratación y de este se obtuvo las 6 repeticiones.

2. Identificación de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cementos comerciales deteniendo la reacción con isopropanol. Se pesó 100 g de cemento en recipiente especial para mezclado y 42 mL de agua destilada en una probeta de 50 mL. Se vertió agua en el recipiente con cemento, se empezó a tomar el tiempo y se agitó por 2 minutos a la segunda velocidad del equipo de mezclado Hamilton Beach Commercial. Se trasladó la pasta a un recipiente cilíndrico de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud compactando en cada adición para evitar la formación de burbujas. Se dejó en gabinete de curado a temperatura constante y se desmoldó después de las primeras 24h. Exceptuando al cilindro que se utilizó para el análisis a 1 día de edad, los cilindros se curaron hasta llegar a una edad determinada para evitar carbonatación.

Al llegar a la edad requerida, se cortó seis secciones de aproximadamente 4 mm de grosor. Seguidamente, se sumergió cada sección en 50 mL de isopropanol y se dejó reposar por 7 días. El isopropanol se cambió a los 3 días de sumergido. Al cabo de los 7

días, la muestra se retiró del solvente y se dejó secar en desecadora sobre silica gel por 7 días (Scrivener, *et. al.*, 2004). Después, se analizó en XRD en forma de pastilla. Seguidamente, se cortó en cuatro partes la sección. Un cuarto de la sección se analizó en SEM y el resto se molió en un molino de discos por 15 segundos con trietanolamina para que no se adhiriera a las paredes de los discos. El polvo obtenido se analizó por TGA y XRD.

3. **Identificación de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cementos comerciales sin detener la reacción.** Se pesó 100 g de cemento en recipiente especial para mezclado y 42 mL de agua destilada en una probeta de 50 mL. Se vertió agua en el recipiente con cemento, se empezó a tomar el tiempo y se agitó por 2 minutos a la segunda velocidad del equipo de mezclado Hamilton Beach Commercial. Se trasladó la pasta a un recipiente cilíndrico de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud compactando en cada adición para evitar la formación de burbujas. Se dejó en gabinete de curado a temperatura constante y se desmoldó después de las primeras 24h. Exceptuando al cilindro que se utilizó para el análisis a 1 día de edad, los cilindros se curaron hasta llegar a una edad determinada para evitar carbonatación. Al llegar a la edad requerida, se cortó seis secciones de aproximadamente 4 mm de grosor. Inmediatamente se analizó cada sección por XRD.

4. **Difracción de Rayos X (XRD).** Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Panalytical modelo Empyrean. El Software que se utilizó es Xpert HighScore Plus.

El análisis se realizó con un ángulo inicial de  $4.9998^\circ$ , ángulo final  $80.0000^\circ$ , un tamaño de paso de 0.0262606, el tiempo por paso fue de 30.60 s, y el tiempo total de análisis fue de 6 min con 2856 pasos. Para realizar el análisis se colocó el módulo de placa plana para leer la sección de 4 mm cortada del cilindro de pasta de cemento.

Para la muestra en polvo fue necesario utilizar un anillo portamuestras, una mesa de preparación de muestra, un apisonador, un pincel y una navaja Stanley. Primero se colocó el anillo portamuestra firmemente sujeto a la mesa de preparación. Segundo, se esparció la muestra en polvo en el anillo portamuestra, de manera que el polvo estaba amontonado en una forma cónica dentro del anillo. Seguidamente, se comprimió el polvo firmemente usando el apisonador. Se aseguró que la presión fuera firme y homogénea. Usando la navaja se juntó en el centro cualquier polvo que fluyera durante la compresión del polvo. Si se hacía necesario, se extendió una nueva capa de polvo en la parte superior de la



superficie, y se volvió a presionar utilizando el apisonador. Se continuó repitiendo este paso hasta que se obtuvo una buena muestra de polvo densamente empaquetada. Se retiró todo el polvo sobrante por encima del borde del anillo con la navaja. Se colocó la placa inferior en el anillo portamuestra y se sujetó en posición, asegurándose de no hacer clic demasiado fuerte ya que la muestra de polvo se podía aflojar o incluso dañar. Por último, se retiró el portamuestra completo de la mesa de preparación girando la mesa boca abajo y se presionó la perilla de resorte.

Para el análisis Rietveld se refinó el desplazamiento de espécimen, el fondo, todos los factores de escalas y todos los W de Caglioti. Además, se utilizaron las siguientes condiciones:

- Fondo: factor de flexión de 10 y granularidad de 20.
- Búsqueda de picos: Significancia de 0.5%, abertura máxima de 1,  $2\theta$  mínima de 0.01, un ancho de base de pico de  $2\theta$  y el método de min de segunda derivada.

Además, para hacer el análisis de la fase amorfa se utilizó un estándar interno de Corindon del cual se obtuvo el factor K que se tomó como estándar.

5. **Análisis Termogravimétrico (TGA).** El equipo que se utilizó para el análisis termogravimétrico es STAR System, Mettler Toledo. Se pesó entre 15 a 20 mg de muestra en un recipiente. Se aseguró que el crisol de alúmina estuviera completamente limpio usando un pincel. No se debe tocar el crisol con la mano. Seguidamente, se taró el crisol de alúmina con su tapadera dentro de la balanza del equipo utilizando pinzas. Con la ayuda de un embudo especial, se colocó la muestra en el crisol de alúmina. No se usó el pincel, sino que solo golpecitos para que toda la muestra entrara el crisol. Luego, se apisonó despacio y se asentó con pequeños golpes. Se tapó y se revisó que no quedaran residuos fuera. Se colocó en el equipo y se esperó a que llegara a peso constante. Por último, se anotó el peso en el software del equipo y se inició la medición.

Las mediciones se realizaron de 25 a 1,000 °C con un flujo de 20 mL/min de N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

6. **Microscopio electrónico de barrido (SEM).** El microscopio electrónico de barrido utilizado es marca JEOL modelo JSM-IT100 InTouchScope. Para

preparar la muestra se le hizo vacío, se recubrió con oro por 60 segundos y se analizó la muestra.

## K. Análisis estadístico

1. Determinación de repetibilidad de la metodología. El porcentaje de coeficiente de variación (%CV) permite determinar la dispersión que existe en un conjunto de datos. A mayor porcentaje de coeficiente de variación menor es la repetibilidad del método. El criterio de aceptabilidad para la repetibilidad en este caso es %CV < 5%, ya que se trata de un método analítico.

Para calcular el porcentaje de coeficiente de variación se utilizó la siguiente ecuación:

$$C. V. = \frac{\sigma}{\bar{X}} * 100$$

Ecuación 1.

Donde  $\sigma$  es la desviación estándar de las repeticiones y  $\bar{X}$  es el promedio de las mismas.

2. Inferencias acerca de la diferencia entre dos medias poblacionales. Se utilizó la prueba de hipótesis acerca de dos medias poblacionales cuando no se conocen las desviaciones estándar poblacionales. En este caso, se utilizó el siguiente estadístico de prueba:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

Ecuación 2.

Donde  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  son las medias de las muestras,  $s_1$  y  $s_2$  son las desviaciones estándar de las muestras y  $n_1$  y  $n_2$  son el tamaño de la muestra. Para calcular los grados de libertad se utilizó la siguiente fórmula:

$$gl = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{1}{n_1 - 1} \left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2 + \frac{1}{n_2 - 1} \left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}$$

Ecuación 3.

Se esperaba que las medias fueran iguales por lo que la prueba de hipótesis es:

$$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$H_a: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$$

Ecuación 4.

El nivel de significancia utilizado es  $\alpha=0.05$ . Se utilizó la regla de rechazar  $H_0$  si el valor- $p$  es menor o igual que  $\alpha$ .

## VI. RESULTADOS

### A. Análisis Termogravimétrico (TGA).

En las Figuras 16 – 20 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento a diferentes edades de hidratación analizados por TGA deteniendo la reacción de hidratación. En la parte superior de las Figuras se halla el análisis Termogravimétrico y en la inferior se halla la derivada de este análisis. Los datos de interés en los termogramas son el punto de inflexión que indica la temperatura a la cual ocurrió la pérdida y el step el cual indica el porcentaje en peso que se perdió de la muestra. Dependiendo de la temperatura del punto de inflexión se puede identificar el grupo funcional o el compuesto que se perdió.

Figura 16 Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a un día de hidratación.

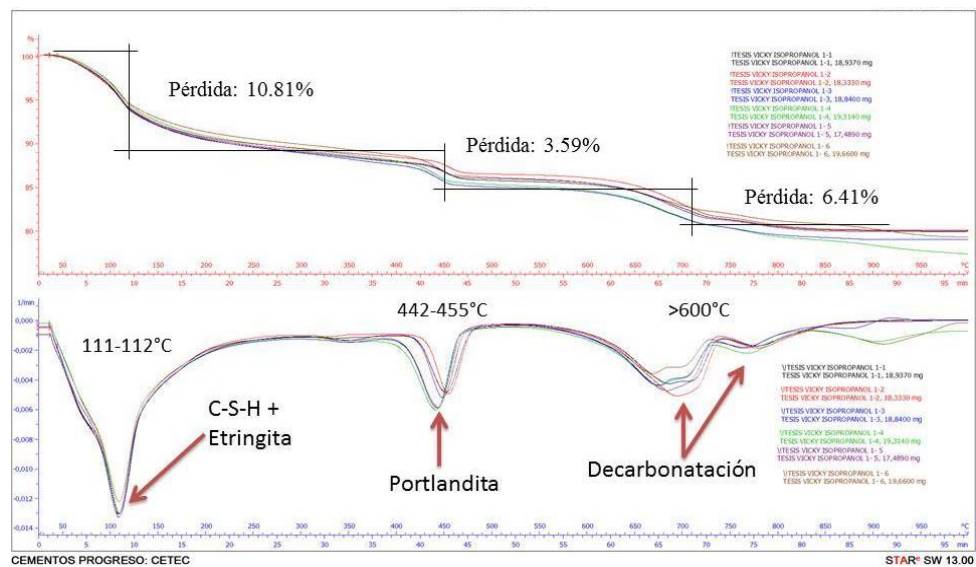


Figura 17 Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 3 días de hidratación.

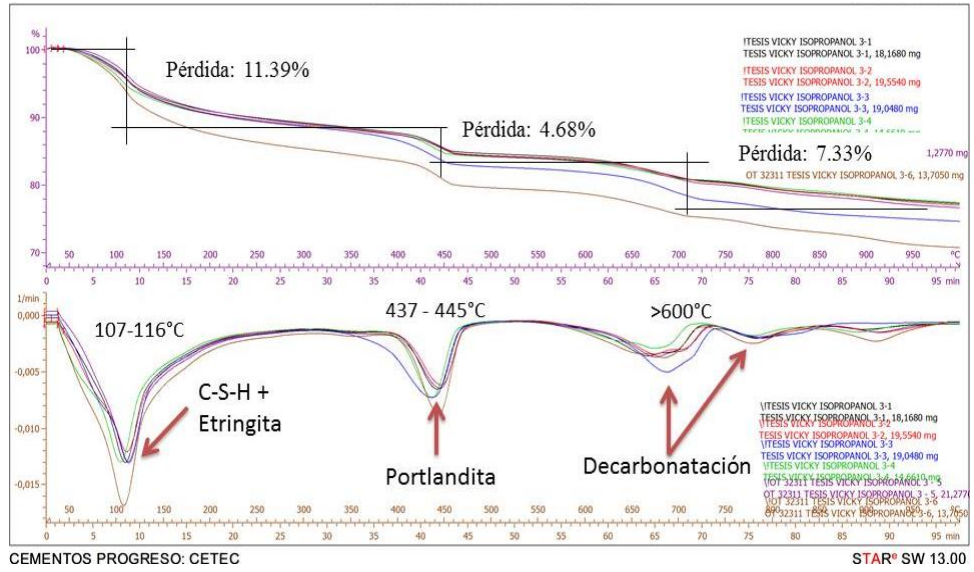


Figura 18 Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 7 días de hidratación.

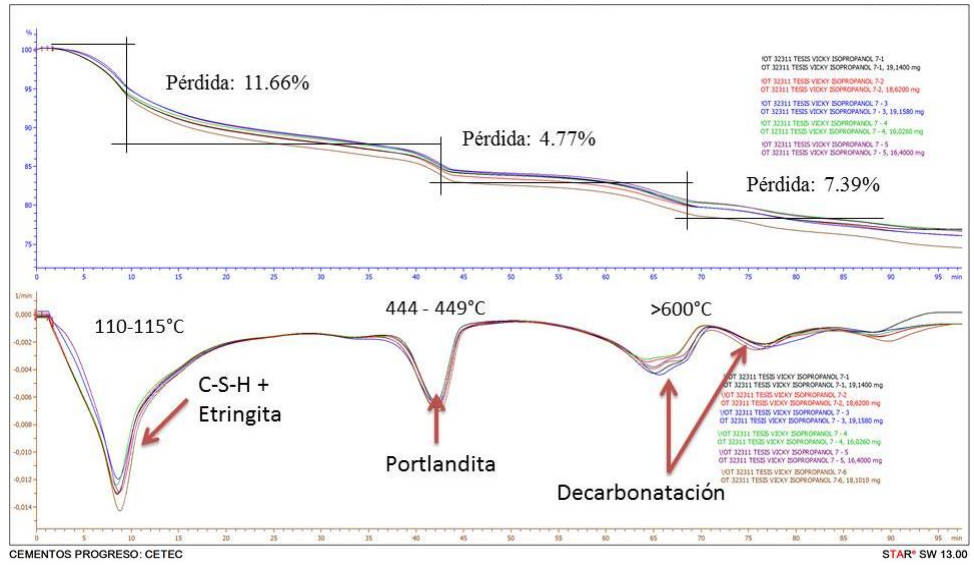


Figura 19 Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 14 días de hidratación.

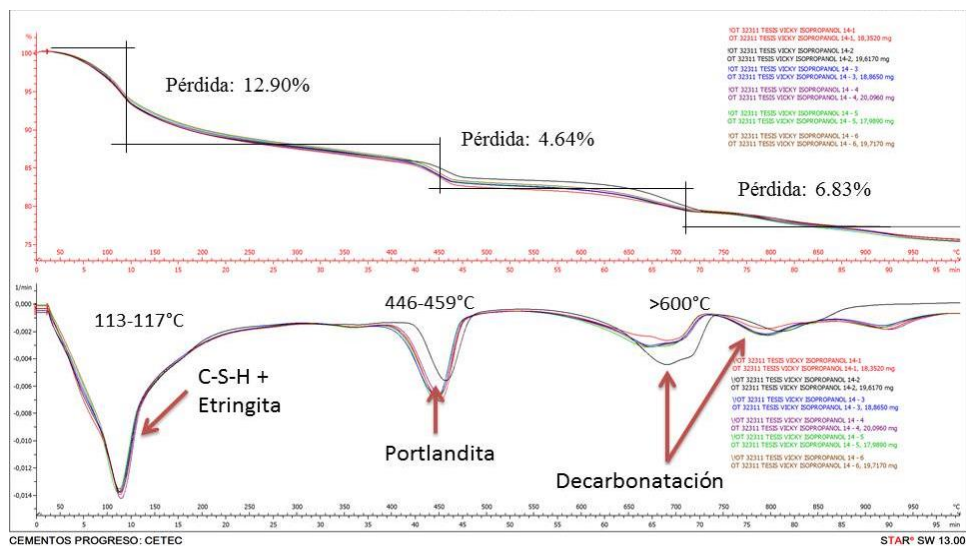
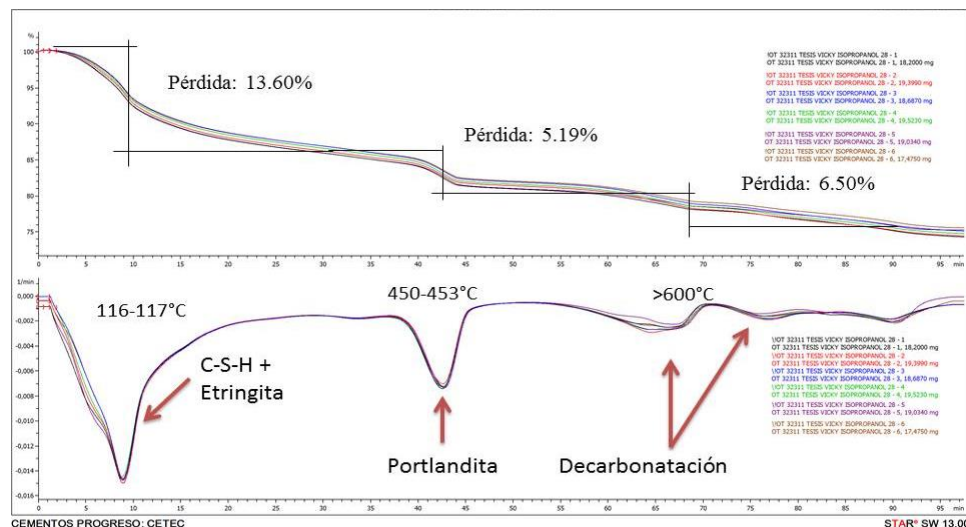


Figura 20 Curvas de TGA y DTG de pasta de cemento hidratado a 28 días de hidratación.



Usualmente, en los análisis termogravimétricos de cemento hidratado se puede identificar una combinación de material amorfo con etringita, portlandita y el CO<sub>2</sub>, también conocido como decarbonatión. El amorfo presenta su pérdida entre 50 a 600 °C, este es un rango muy amplio por lo que se combina con la pérdida de la etringita, cuyo punto de inflexión es aproximadamente 100°C. La portlandita muestra una pérdida en aproximadamente 450°C. Por último, todas las pérdidas mayores a 600°C corresponden a pérdidas por decarbonatión (Gabrovsek *et. al.*, 2006; Scrivener *et al.*, 2004).

Figura 21 Pérdida de etringita + C-S-H en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción con isopropanol.

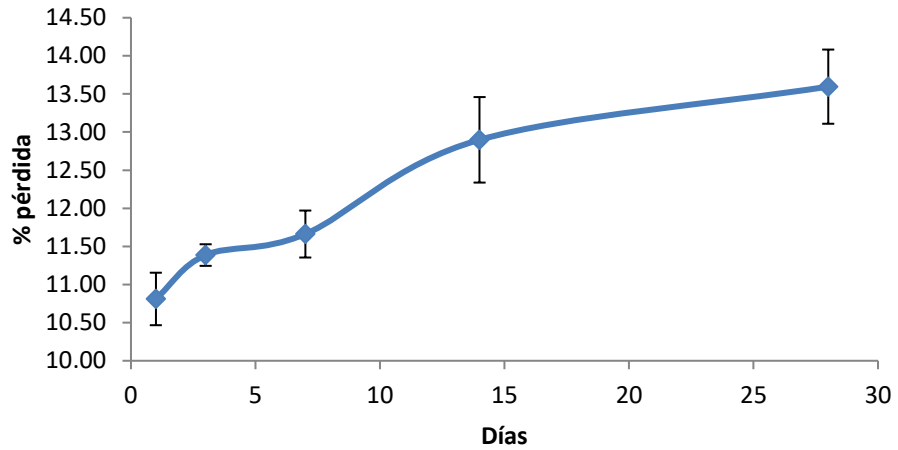
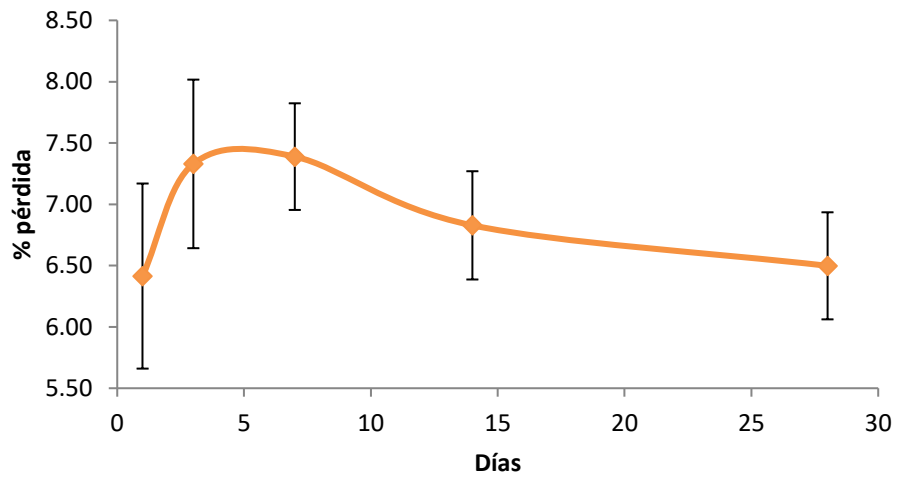


Figura 22 Pérdida de carbonatación en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción con isopropanol.



En los Cuadros 8 al 12 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento a diferentes edades de hidratación analizados por TGA deteniendo la reacción de hidratación.

Cuadro 8. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a un día de hidratación obtenido por TGA deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Portlandita (%)	Etringita + C-S-H (%)	Decarbonatación (%)
1	3.29	11.09	5.69
2	3.03	10.54	6.35
3	3.97	11.21	5.92
4	4.15	10.77	7.78
5	3.24	10.95	6.05
6	3.84	10.30	6.70
Promedio (%)	3.59	10.81	6.41
Desviación estándar	0.46	0.34	0.75

Se puede observar que la portlandita representa una pérdida del  $3.59 \pm 0.46\%$  de la masa; la etringita con el amorfo representa el  $10.81 \pm 0.34\%$  de la masa; y la decarbonatación representa el  $6.41 \pm 0.75\%$ .

Cuadro 9. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 3 días de hidratación obtenido por TGA deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Portlandita (%)	Etringita + C-S-H (%)	Decarbonatación (%)
1	4.63	11.17	7.08
2	4.54	11.35	7.09
3	4.64	11.6	7.41
4	4.74	11.46	6.46
5	4.84	11.35	7.4
6	4.68	11.39	8.54
Promedio (%)	4.68	11.39	7.33
Desviación Estándar	0.10	0.14	0.69

Se puede observar que la portlandita representa una pérdida del  $4.68 \pm 0.10\%$  de la masa; la etringita con el amorfo representa el  $11.39 \pm 0.14\%$  de la masa; y la decarbonatación representa el  $7.33 \pm 0.69\%$ .



Cuadro 10. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 7 días de hidratación obtenido por TGA deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Portlandita (%)	Etringita + C-S-H (%)	Decarbonatación (%)
1	4.40	11.94	6.91
2	4.80	11.97	7.28
3	5.11	11.20	7.83
4	4.82	11.60	6.96
5	4.65	11.43	7.39
6	4.87	11.83	7.96
Promedio (%)	4.77	11.66	7.39
Desviación Estándar	0.24	0.31	0.43

Se puede observar que la portlandita representa una pérdida del  $4.77 \pm 0.24\%$  de la masa; la etringita con el amorfo representa el  $11.66 \pm 0.31\%$  de la masa; y la decarbonatación representa el  $7.39 \pm 0.43\%$ .

Cuadro 11. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 14 días de hidratación obtenido por TGA deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Portlandita (%)	Etringita + C-S-H (%)	Decarbonatación (%)
1	4.22	12.54	6.11
2	3.96	13.99	6.56
3	4.97	12.58	7.00
4	4.72	12.87	7.12
5	4.97	12.51	7.35
6	4.97	12.90	6.83
Promedio (%)	4.64	12.90	6.83
Desviación Estándar	0.44	0.56	0.44

Cuadro 12. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 28 días de hidratación obtenido por TGA deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Portlandita (%)	Etringita + C-S-H (%)	Decarbonatación (%)
1	5.19	14.17	6.54
2	5.09	13.79	6.89
3	5.24	13.12	6.69
4	5.35	13.26	6.78
5	5.14	14.10	5.68
6	5.13	13.13	6.42
Promedio (%)	5.19	13.60	6.50
Desviación Estándar	0.09	0.49	0.44

## B. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la Figura 23 y 24 se puede observar que hubo fisuras en la pasta de cemento. Cabe resaltar que estas fisuras rodean los minerales y no los atraviesa.

Figura 23 Fisuras en la pasta de cemento causadas por la hidratación.

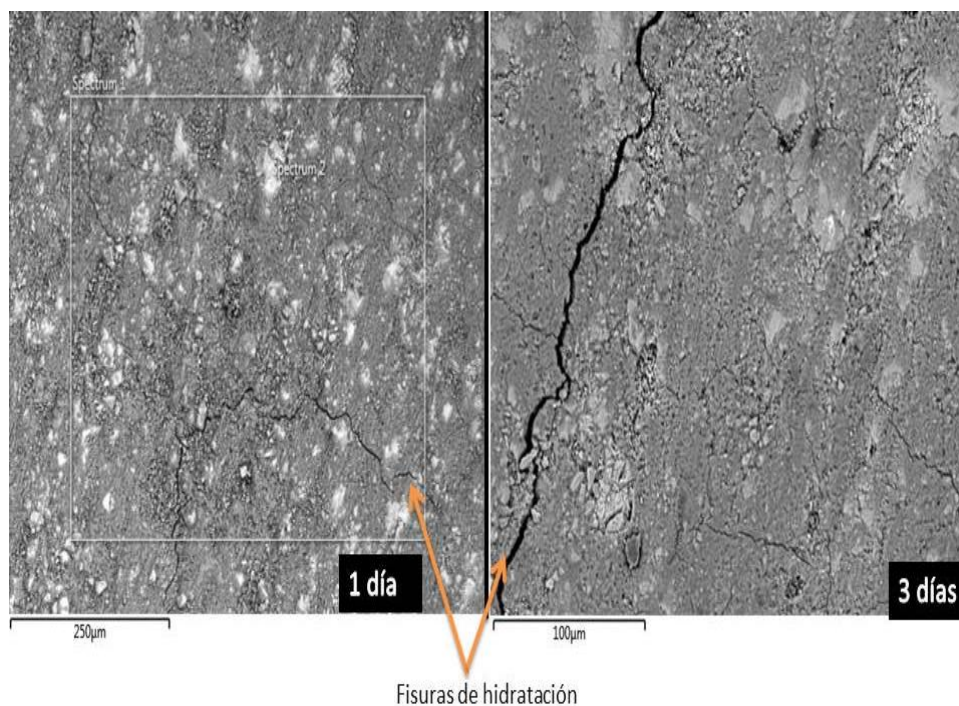
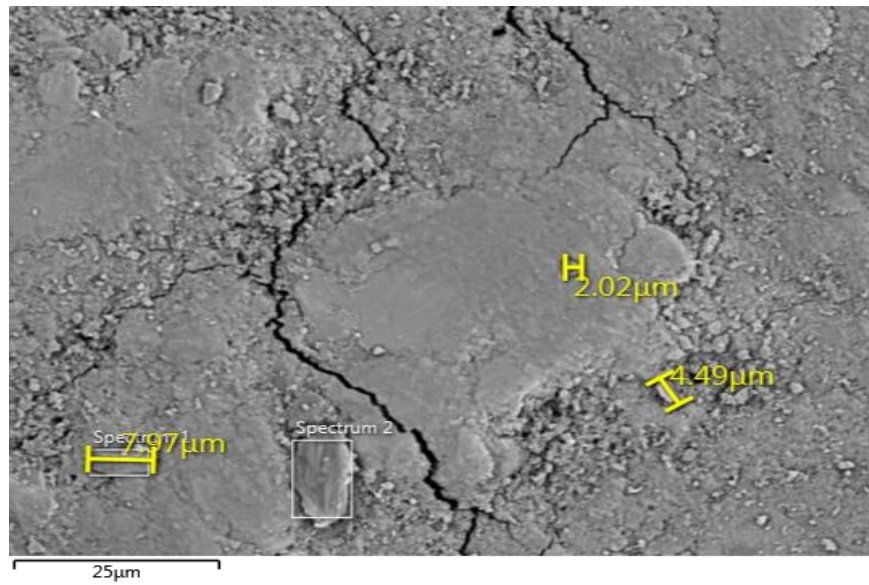
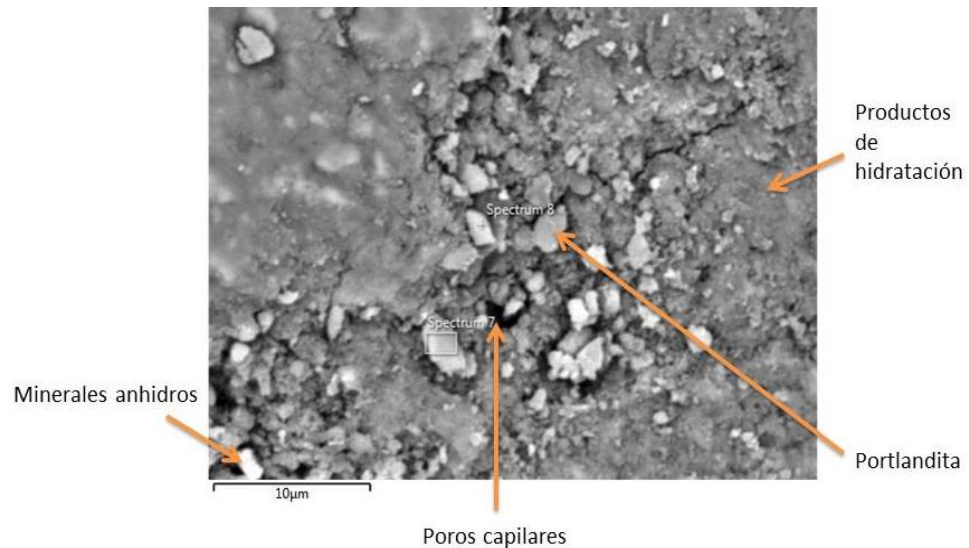


Figura 24 Fisuras en la pasta de cemento a un día de hidratación.



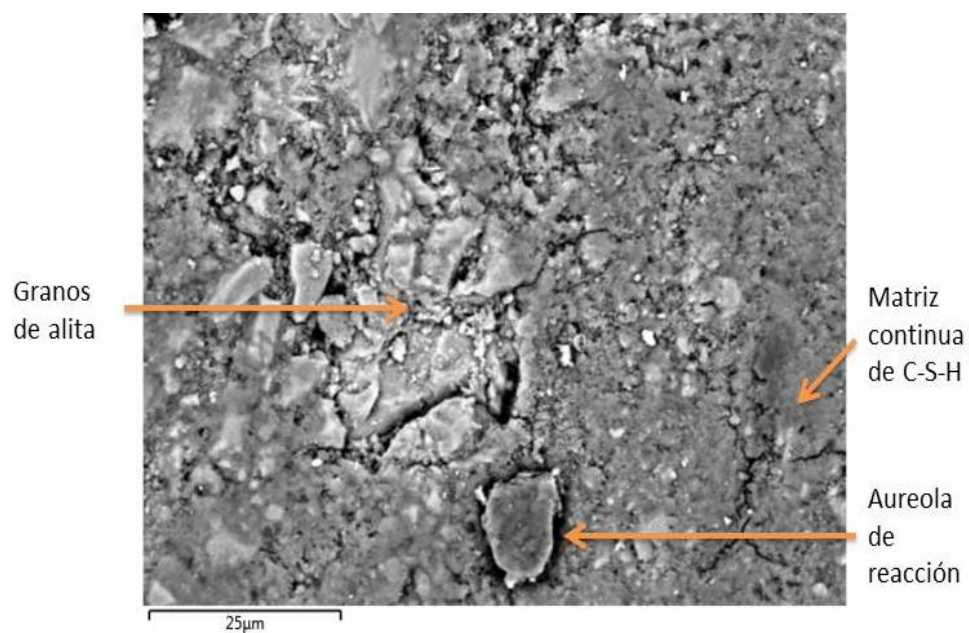
En la Figura 25 se puede observar las distintas fases que conforman el cemento. Las partes que se ven blanco corresponden a las partes anhidras, es decir, las fases que aún no han reaccionado. Las partes gris claro corresponden a la portlandita. Las partes gris oscuro corresponden a otros productos de hidratación como C-S-H. Por último, las partes negras son poros capilares.

Figura 25 Superficie de pasta de cemento a un día de hidratación



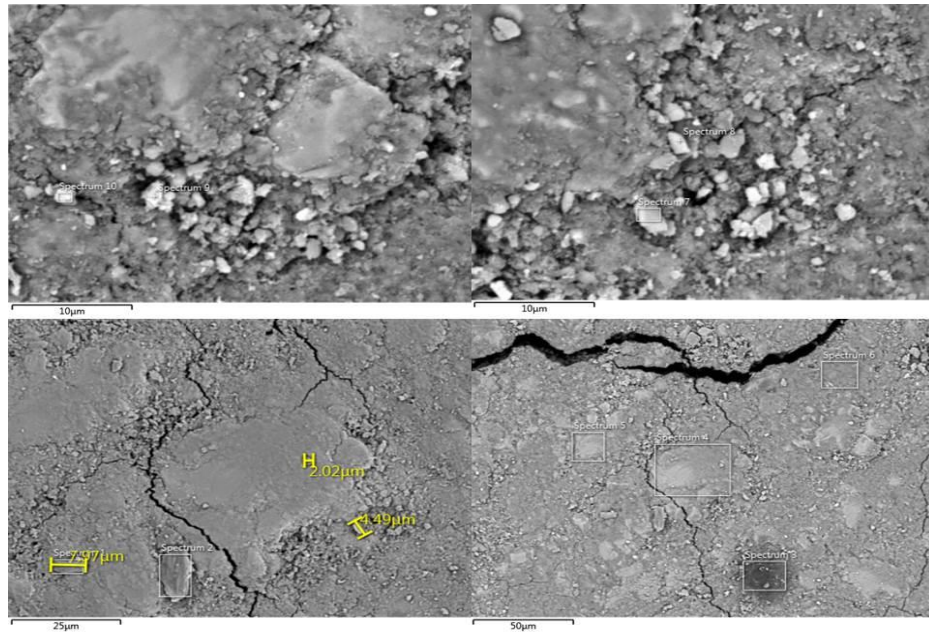
En la Figura 26 se puede notar que existe un mineral con una aureola de reacción, es decir, en los límites se observa un gris más claro que en el centro. Esta aureola se va extendiendo de afuera hacia dentro, conforme avanza la reacción. Además, en esta misma Figura se puede notar que la alita se está transformando en C-S-H, pues los límites del cristal no se observan bien definidos. Los granos se van uniendo para formar una matriz continua.

Figura 26 Superficie de pasta de cemento a 3 días de hidratación.



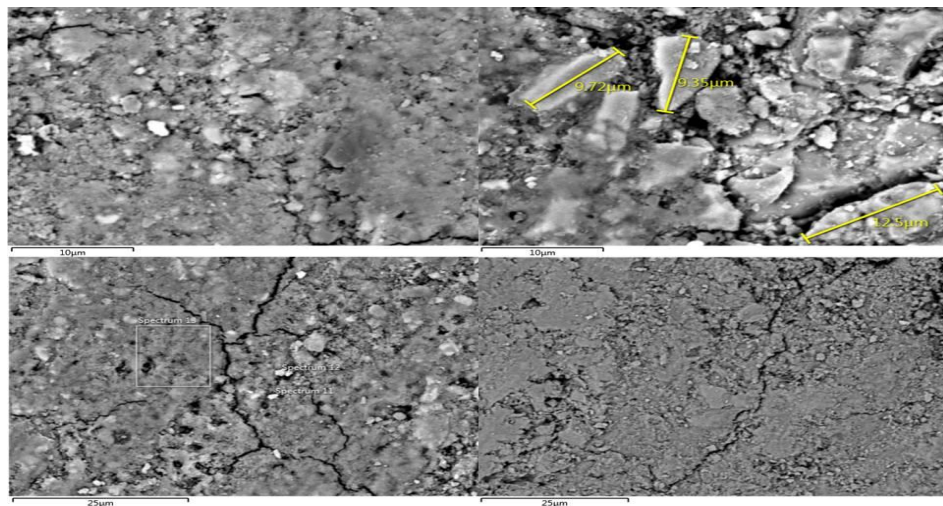
En las Figuras 27 - 32 se puede observar el cambio que sufrió la pasta de cemento con el paso del tiempo. Se nota que a un día había más fases mineralógicas anhidras (blancas) mientras que a 28 días estas fases ya no aparecen. Además, se puede ver el incremento de la predominancia del color gris oscuro, que representa al C-S-H.

Figura 27 Morfología de la pasta de cemento a un día de hidratación obtenido por SEM.



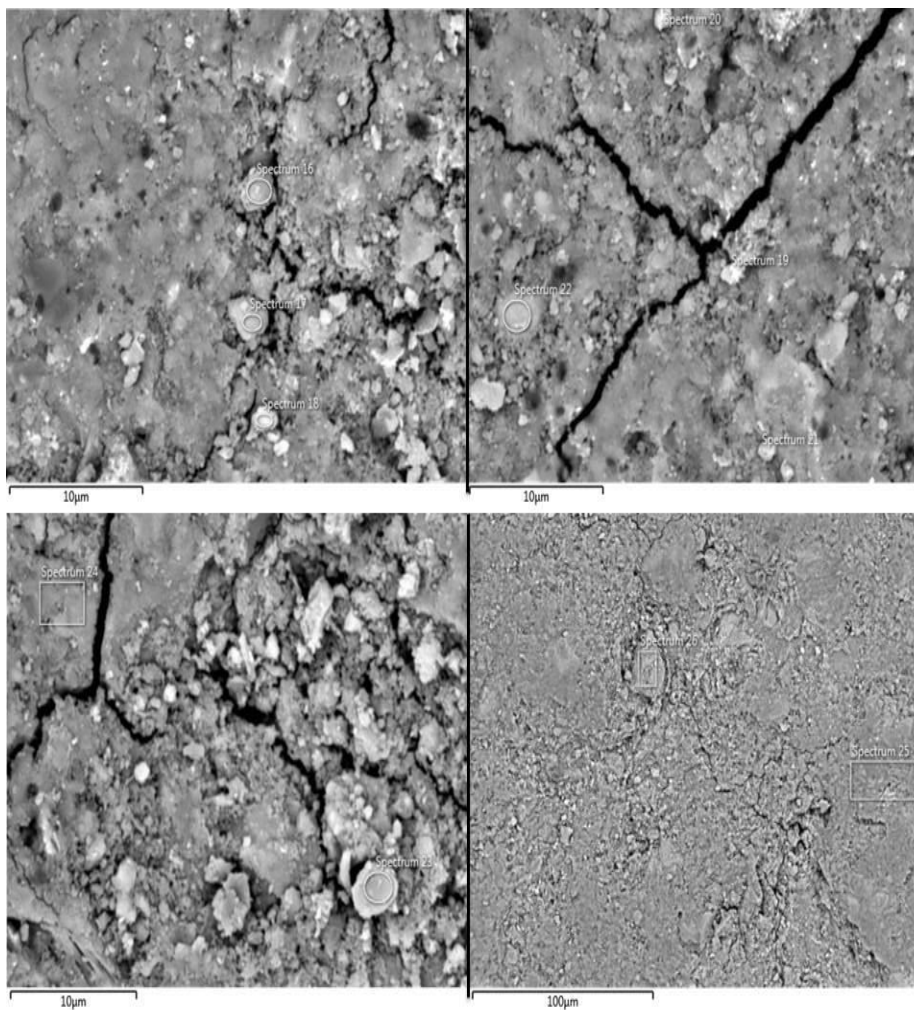
Se puede observar que a un día de hidratación se encuentran fases mineralógicas sin reaccionar (granos blancos). Además, se notan las fisuras que ocurren por el calor de hidratación. También se puede apreciar la presencia de portlandita (partes gris claro) y de C-S-H (gris oscuro).

Figura 28 Morfología de la pasta de cemento a 3 días de hidratación obtenido por SEM.



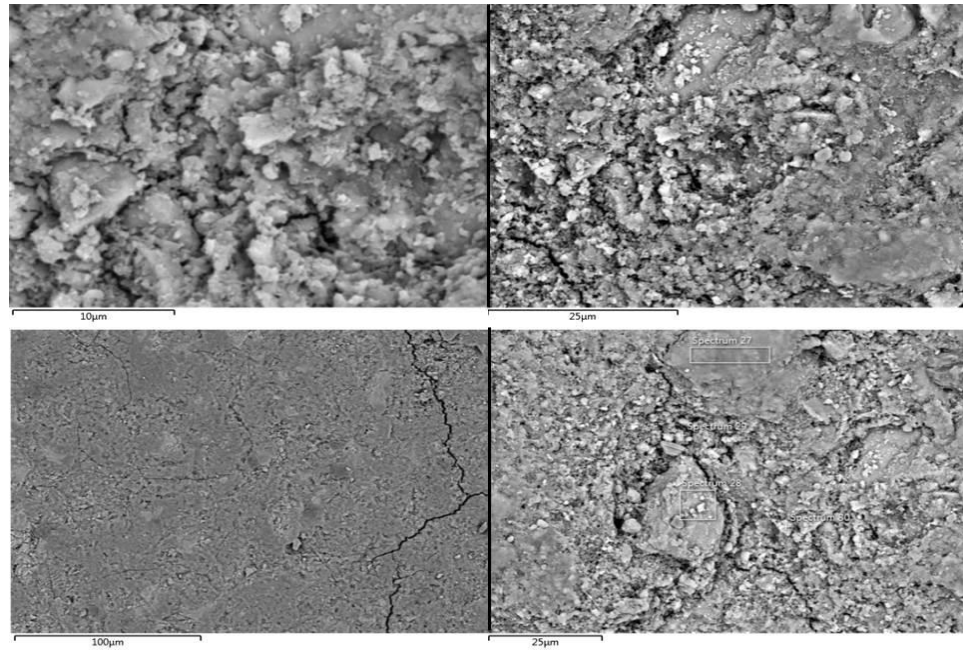
Se puede apreciar que la superficie de la pasta de cemento a 3 días de hidratación tiene características rugosas, en comparación con la pasta a un día de hidratación. Además, la disminución de minerales anhidros es notoria. Se nota un incremento en la cantidad de C-S-H.

Figura 29 Morfología de la pasta de cemento a 7 días de hidratación obtenido por SEM.



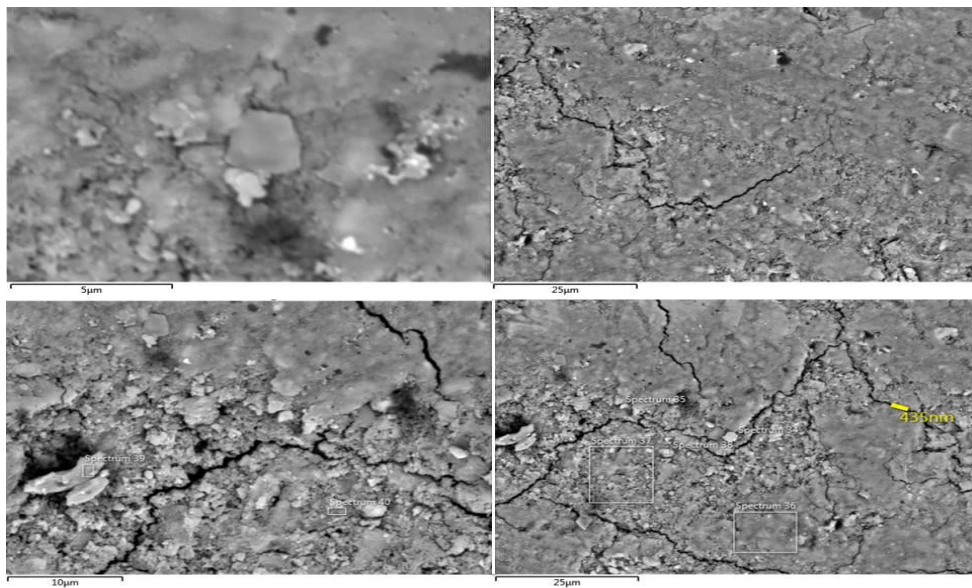
En la pasta de cemento a 7 días de hidratación ya casi no se nota la presencia de minerales sin reaccionar. El material amorfo, es decir, el C-S-H es el mineral más abundante. La portlandita también incrementó en cantidad.

Figura 30 Morfología de la pasta de cemento a 14 días de hidratación obtenido por SEM.



En la pasta de cemento a 14 días de hidratación ya no se observan fases anhidras. A esta edad ya no se logran diferenciar los granos, sino que parecen una matriz. La fase amorfa sigue aumentando y predominando.

Figura 31 Morfología de la pasta de cemento a 28 días de hidratación obtenido por SEM.



En la pasta de cemento a 28 días de hidratación ya no se observan fases anhidras. A esta edad ya no se logran diferenciar los granos, sino que parecen una matriz. La fase amorfa sigue aumentando y predominando. Además, en la imagen superior izquierda se puede notar un grano con forma de pentágono, la forma característica de la portlandita.

En las Figuras 32 y 33 se muestra la evolución mineralógica de la pasta de cemento a 1, 3, 7, 14 y 28 días a 10 y 100 micras de aumento. Es pertinente recordar que las partes que se ven blanco corresponden a las partes anhidras, es decir, las fases que aún no han reaccionado. Las partes gris claro corresponden a la portlandita. Las partes gris oscuro corresponden a otros productos de hidratación como C-S-H. Por último, las partes negras son poros capilares.

Figura 32 Evolución mineralógica de la pasta de cemento a 1, 3, 7, 14 y 28 días de hidratación con tamaño de 100 micrómetros.

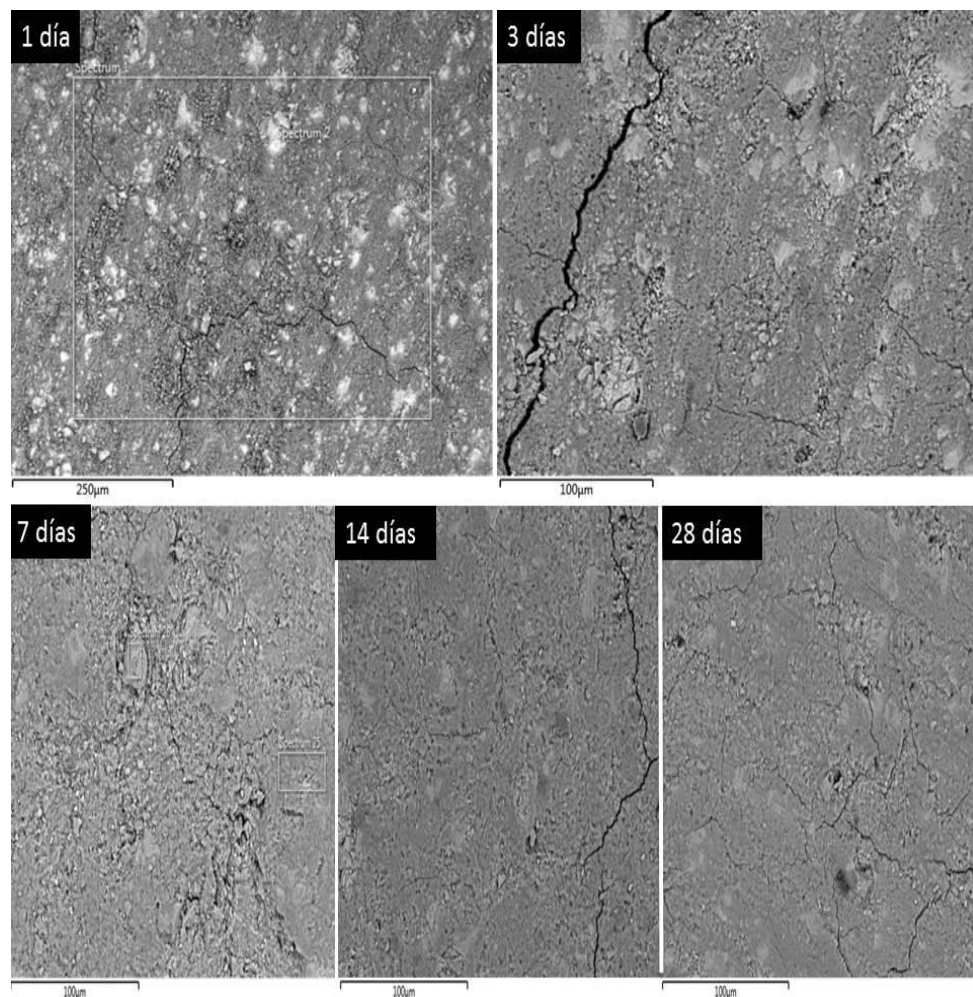
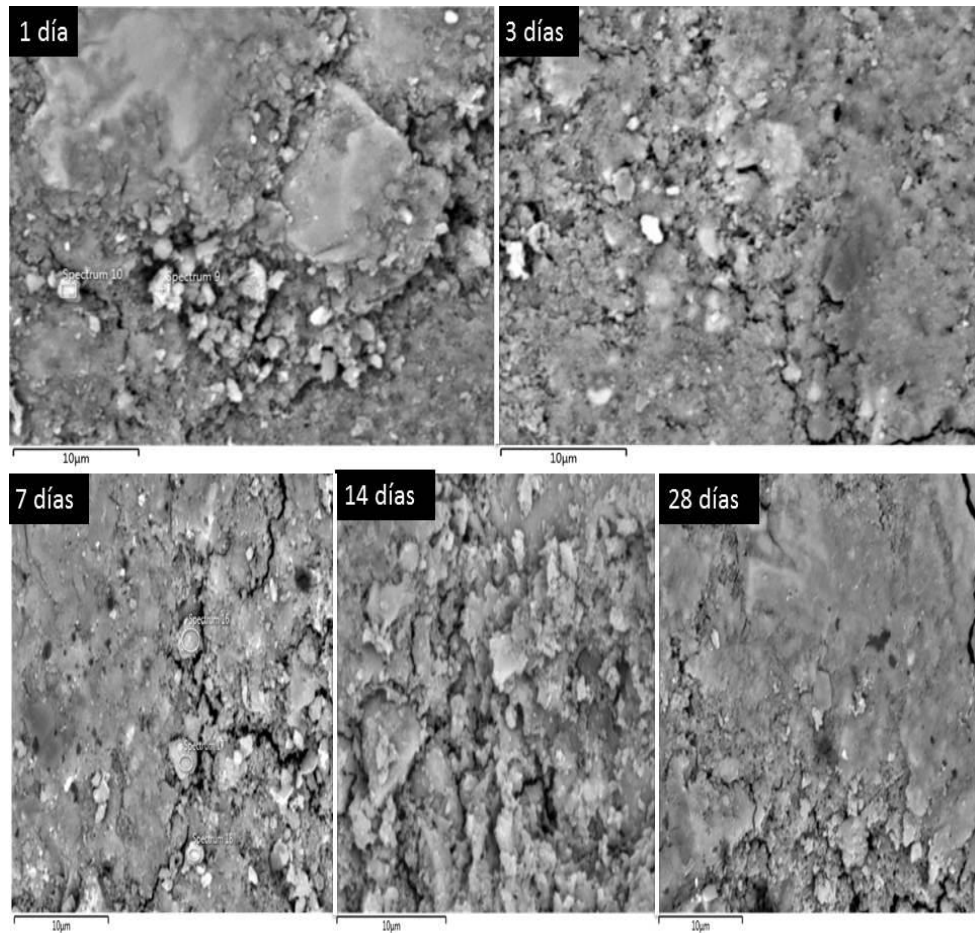




Figura 33 Evolución mineralógica de la pasta de cemento a 1, 3, 7, 14 y 28 días de hidratación con tamaño de 10 micrómetros.



### C. Difracción de Rayos X (XRD).

Para el análisis Rietveld, se consideró las fases anhidras: alita, belita, aluminato y ferrita; y las fases hidratadas: portlandita, etringita y C-S-H. El contenido “amorfo” o C-S-H fue calculado a partir de la cantidad aparente del estándar interno. No se detectaron fases AFm en las muestras. Estas fases son poco cristalinas, por lo que contribuirían a la fase amorfa. Por esto, el contenido amorfo es considerado predominantemente C-S-H.

En el Cuadro 13 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento previo a la hidratación. Los datos obtenidos a partir de difracción de rayos X se reportan como porcentaje en peso.

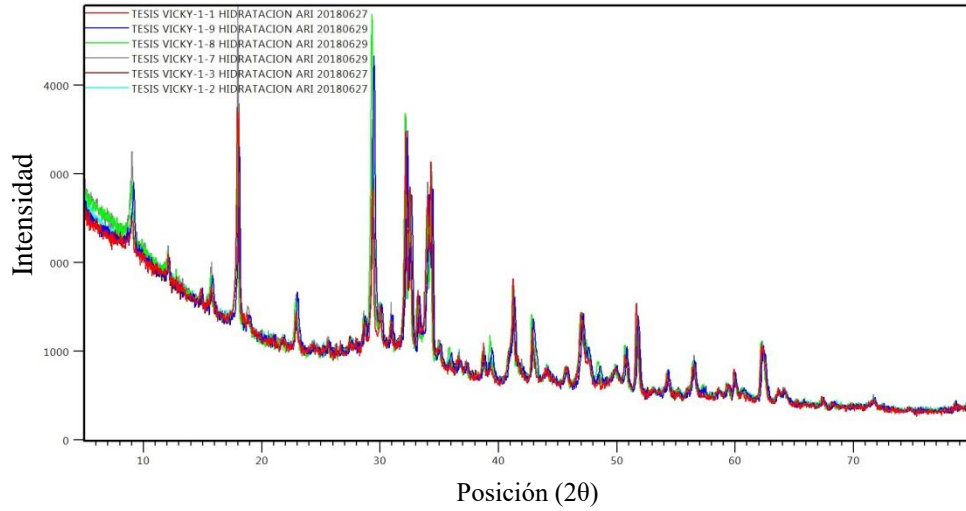
Cuadro 13. Caracterización de las fases mineralógicas anhidras del cemento comercial obtenido por XRD

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)
1	68.36	5.72	5.18	5.15	0.97
2	68.58	6.30	4.77	4.97	1.03
3	65.64	8.64	4.92	4.57	1.08
4	65.63	9.26	5.13	4.42	1.03
5	65.67	9.34	4.87	4.57	0.70
6	64.82	9.09	4.99	4.69	0.81
Promedio (% wt)	66.45	8.06	4.98	4.73	0.94
Desviación Estándar	1.60	1.62	0.16	0.28	0.15
Coficiente de Variación (%)	2.41	20.05	3.14	5.85	15.92

Se denota que el cemento que se analizó posee una mayor cantidad de alita. No se encontró presencia de etringita y amorfo. La belita y portlandita presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que la alita y ferrita mostraron los menores coeficientes de variación.

1. Metodología 1: Análisis de pastilla de pasta de cemento sin detener la reacción de hidratación. En los Cuadros del 14 al 17 y en las Figuras 34 -37 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento a diferentes edades de hidratación analizados por XRD sin detener la reacción. Los datos atípicos se eliminaron utilizando la prueba Q de Dixon y se ven representados por un “-“.

Figura 34 Difractograma del cemento comercial en pastilla a un día de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.



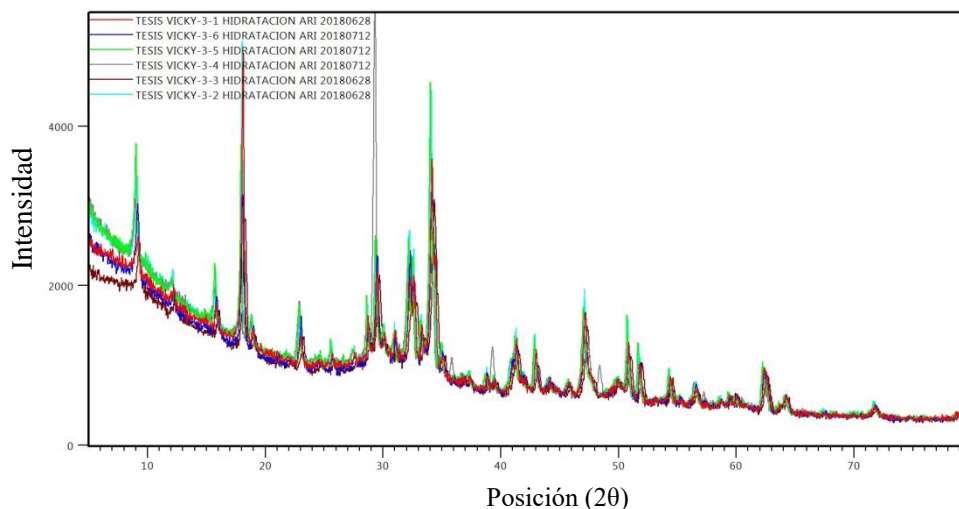
Cuadro 14. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 1 día de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	23.70	0.00	6.50	0.00	23.40	11.30	35.10
2	25.30	10.90	1.90	0.00	20.70	11.50	29.70
3	12.70	6.80	2.70	0.00	25.70	17.40	34.70
4	19.10	7.20	7.90	0.00	24.30	11.70	29.80
5	5.80	2.00	2.20	0.00	15.90	16.30	57.80
6	13.50	13.50	2.70	0.00	10.10	11.90	48.20
Promedio (% wt)	16.68	6.73	3.98	0.00	20.02	13.35	39.22
Desviación Estándar	7.40	5.12	2.55	0.00	5.96	2.74	11.34
Coefficiente de Variación (%)	44.35	76.05	63.99	0.00	29.80	20.53	28.91

Se observa que el cemento que se analizó a un día de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. No se encontró presencia de aluminato. La belita y ferrita presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que la etringita y amorfo mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad

de alita, belita y ferrita disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de portlandita, etringita y amorfo aumentó.

Figura 35 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 3 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.



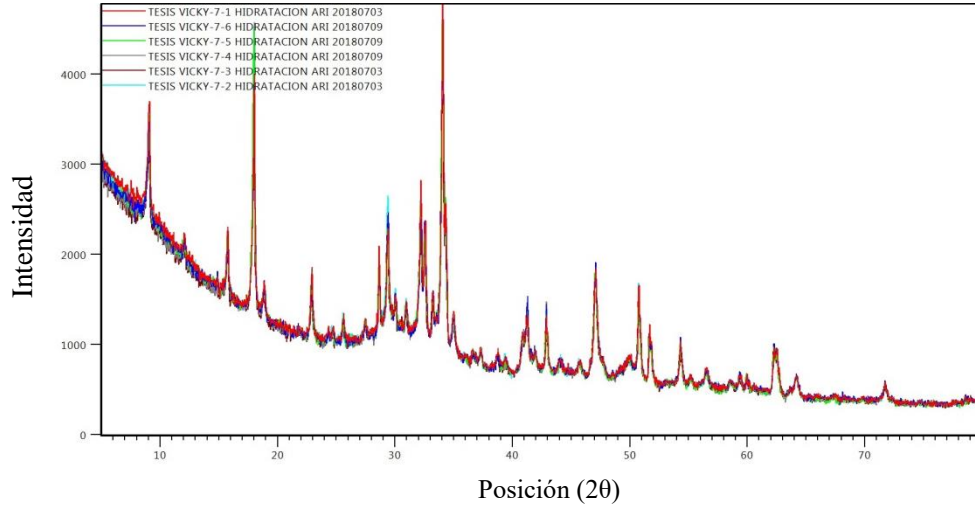
Cuadro 15. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 3 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	8.40	12.00	1.90	4.40	20.00	14.50	38.70
2	10.60	6.20	1.50	0.00	19.80	24.40	37.50
3	13.90	0.00	0.00	2.70	14.80	17.50	51.10
4	14.50	6.70	1.70	3.00	21.30	22.20	30.70
5	19.00	6.50	1.00	1.60	24.60	10.70	36.50
6	14.20	9.00	2.10	0.00	28.50	21.30	24.90
Promedio (% wt)	13.43	6.73	1.37	1.95	21.50	18.43	36.57
Desviación Estándar	3.64	3.96	0.77	1.75	4.66	5.18	8.80
Coefficiente de Variación (%)	27.11	58.87	56.24	89.99	21.68	28.10	24.06

Se aprecia que el cemento que se analizó a tres días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita se mostró en menor proporción. La belita y aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y

portlandita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita y ferrita disminuyó mientras que la cantidad de portlandita y etringita aumentó. El aluminato y amorfo aumentó. La belita mantuvo la misma cantidad.

Figura 36 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 7 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.



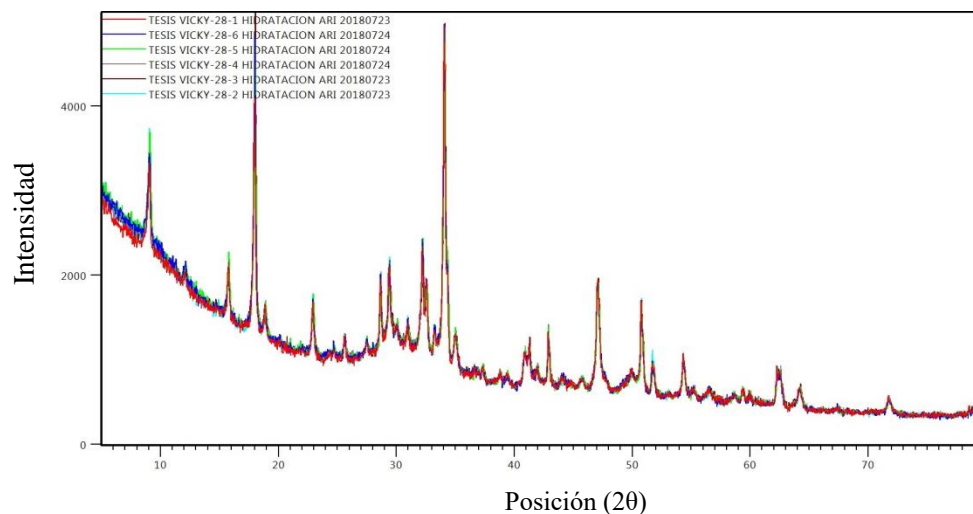
Cuadro 16. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 7 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	19.20	3.60	-	0.10	25.60	15.60	33.70
2	22.60	3.80	0.10	0.80	23.80	24.10	24.80
3	12.70	5.50	0.00	-	39.30	11.70	25.70
4	6.30	3.40	0.00	1.30	29.00	23.00	37.00
5	26.80	2.60	0.50	1.10	20.00	17.00	31.90
6	9.10	2.70	0.00	2.20	32.30	13.90	39.70
Promedio (% wt)	16.12	3.60	0.12	1.10	28.33	17.55	32.13
Desviación Estándar	8.04	1.05	0.22	0.76	6.84	4.99	5.98
Coefficiente de Variación (%)	49.87	29.13	180.66	69.53	24.14	28.41	18.60

Se denota que el cemento que se analizó a siete días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente

de variación, mientras que la portlandita y amorfo mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita, belita, aluminato, ferrita, etringita y amorfo disminuyó mientras que la cantidad de portlandita aumentó.

Figura 37 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 28 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.



Cuadro 17. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 28 días de hidratación obtenido por XRD sin detener la reacción de hidratación.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	14.80	3.00	0.00	0.40	23.10	17.80	41.00
2	9.50	3.90	0.00	0.00	27.00	22.90	36.70
3	8.70	7.70	0.00	0.20	11.40	10.50	61.60
4	13.20	3.10	-	0.40	14.20	14.90	52.20
5	6.40	5.50	0.00	1.00	20.70	16.80	49.50
6	8.40	1.80	0.00	0.60	22.60	22.00	44.60
Promedio (% wt)	10.17	4.17	0.00	0.43	19.83	17.48	47.60
Desviación Estándar	3.18	2.12	0.00	0.34	5.89	4.60	8.86
Coficiente de Variación (%)	31.28	50.84	0.00	79.50	29.68	26.30	18.60

Se observa que el cemento que se analizó a tres días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. No se encontró ferrita. La belita y aluminato presentaron el mayor

porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y etringita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita, aluminato, portlandita, ferrita, y etringita disminuyó mientras que la cantidad de belita y amorfo aumentó.

En las Figuras 38 – 44 se muestra el comportamiento de cada una de las fases mineralógicas encontradas en el cemento a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción. Los datos se obtuvieron a partir de XRD a 5 edades: 0, 1, 3, 7 y 28 días.

Figura 38 Cantidad de alita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

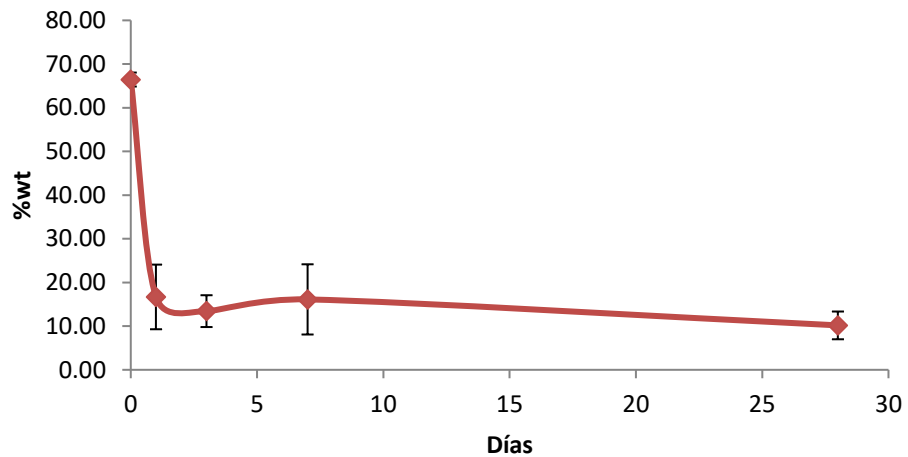


Figura 39 Cantidad de belita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

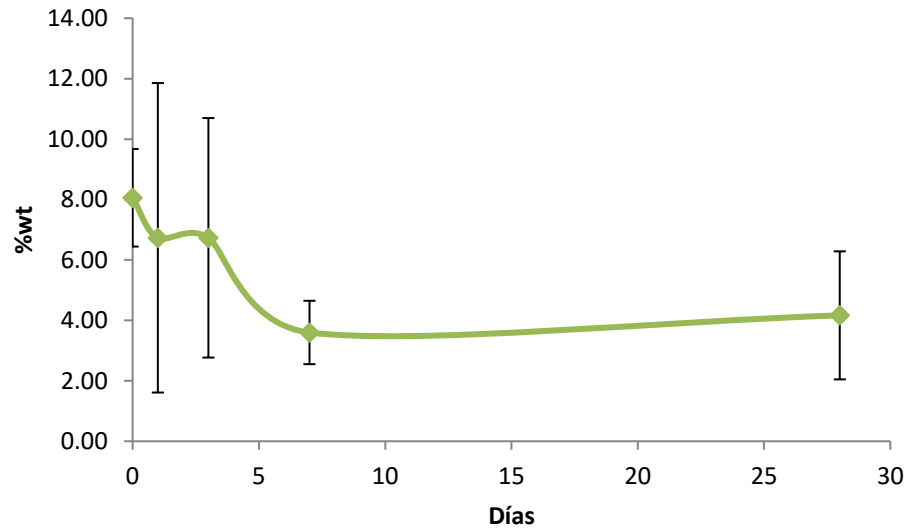


Figura 40 Cantidad de ferrita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

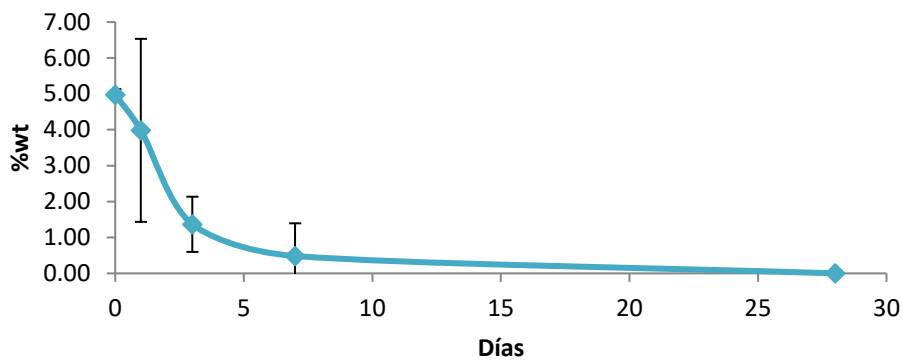


Figura 41 Cantidad de aluminato en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

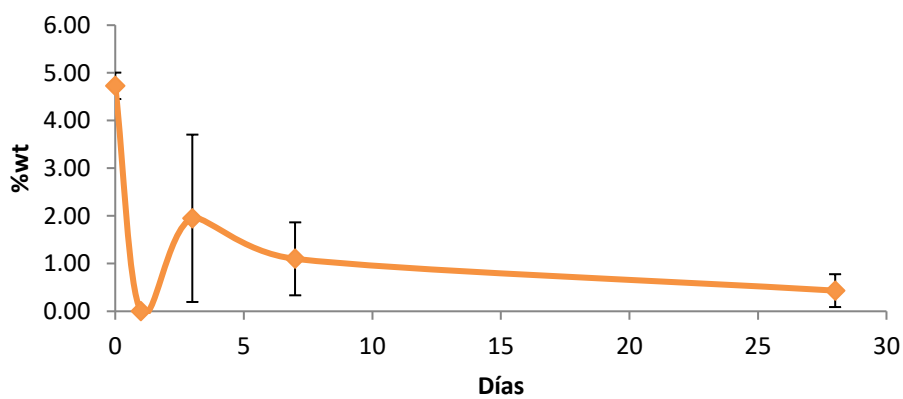


Figura 42 Cantidad de portlandita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

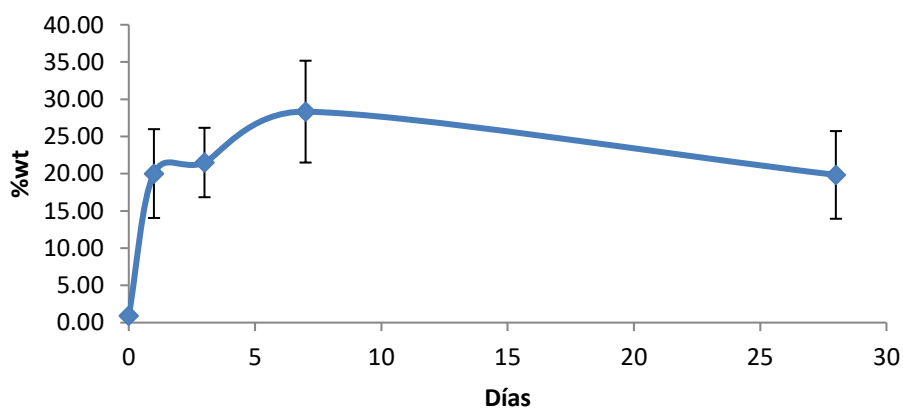




Figura 43 Cantidad de etringita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

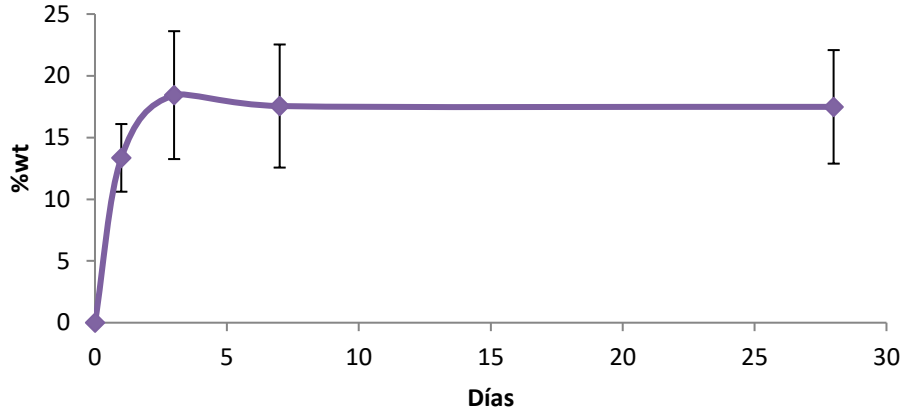
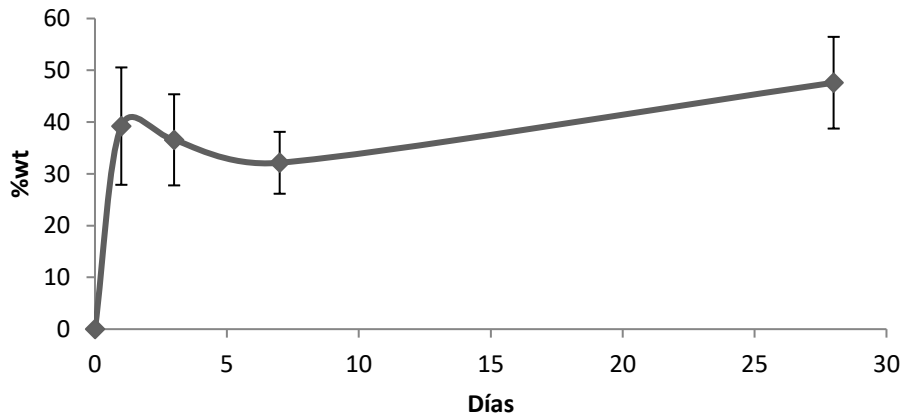


Figura 44 Cantidad de amorfo en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación sin detener la reacción.

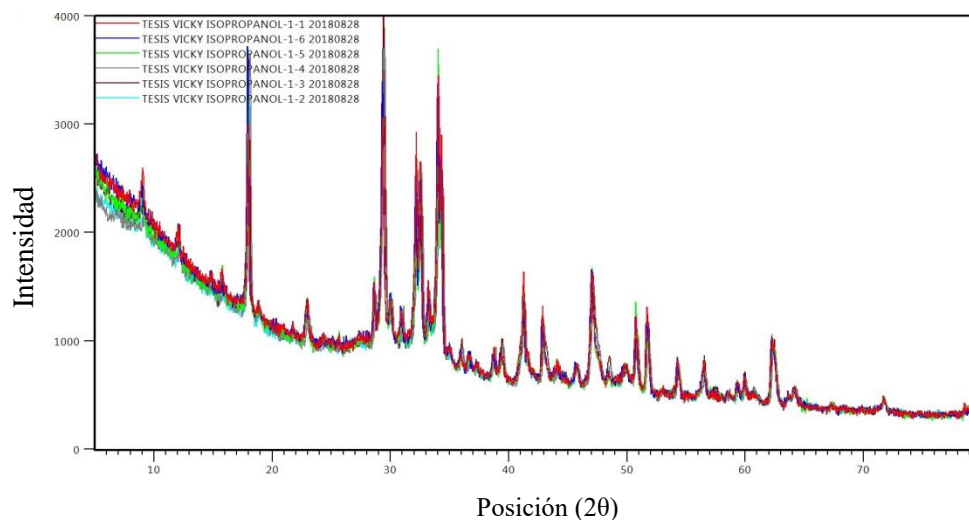


Las siete fases mineralógicas mostraron el comportamiento esperado y reportado en la literatura excepto el aluminato y la belita a un día de hidratación (Scrivener *et al.*, 2004). Las desviaciones estándar representadas por las barras de error son considerables, especialmente en edades tempranas.

2. Metodología 2: análisis de pastilla de pasta de cemento deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol. En los Cuadros del 18 al 22 y en las Figuras 45 – 49 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento a diferentes edades de hidratación analizados por XRD deteniendo la reacción con isopropanol. Los datos atípicos se eliminaron utilizando la prueba Q de Dixon. Estos valores eliminados se

ven representados por un “- “.

Figura 45 Difractograma del cemento comercial en pastilla a un día de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.



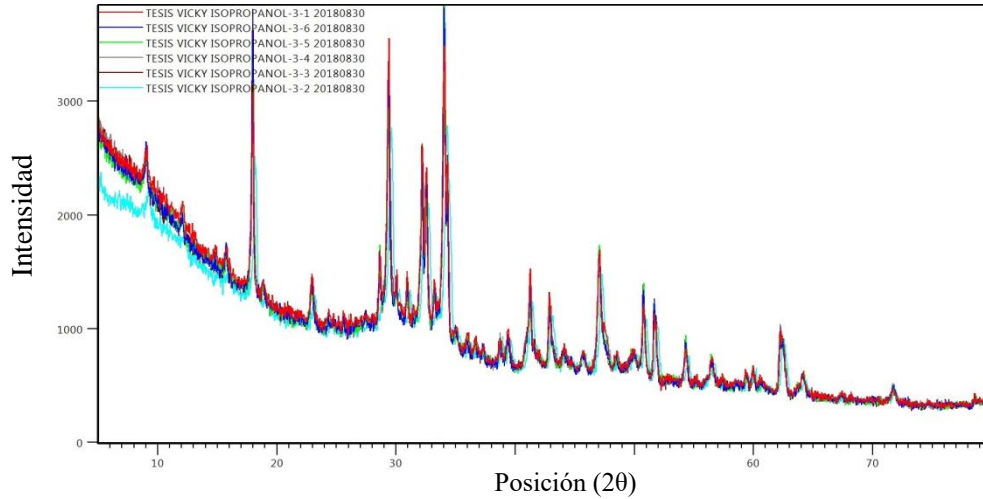
Cuadro 18. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a un día de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	28.60	11.20	2.40	2.60	26.70	11.40	17.20
2	16.50	5.90	2.70	1.50	11.40	3.80	58.20
3	20.10	15.80	2.20	1.30	14.90	7.60	38.20
4	10.50	14.70	0.90	2.90	10.30	3.70	56.90
5	27.30	7.20	2.80	1.80	24.00	4.80	32.10
6	-	16.80	-	2.40	27.00	2.60	44.50
Promedio (% wt)	20.60	11.93	2.20	2.08	19.05	5.65	41.18
Desviación Estándar	7.55	4.60	0.76	0.64	7.73	3.29	15.58
Coefficiente de Variación (%)	36.65	38.52	34.77	30.87	40.56	58.23	37.84

Se aprecia que el cemento que se analizó a un día de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La portlandita y la etringita presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el aluminato y la ferrita mostraron los menores

coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita, ferrita y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de belita, portlandita, etringita y amorfo aumentó.

Figura 46 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 3 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

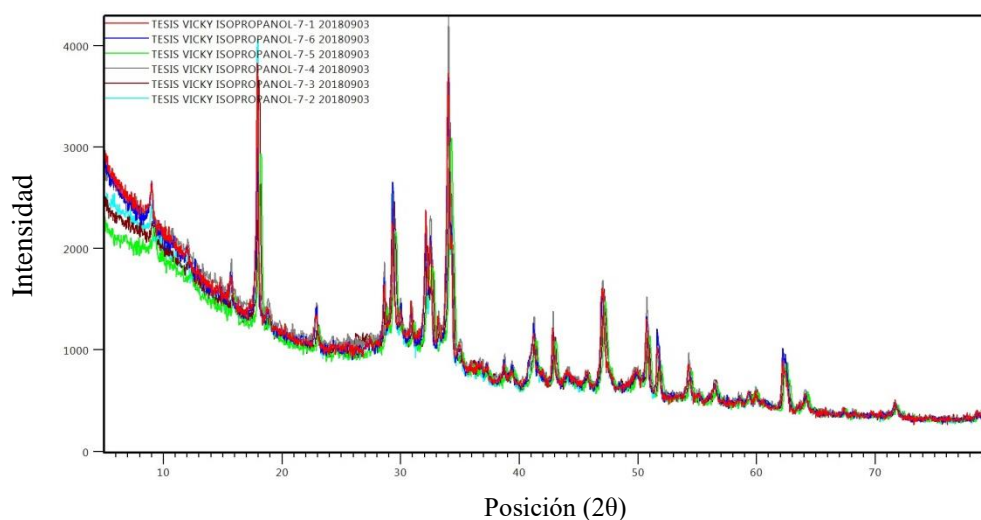


Cuadro 19. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 3 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	23.20	6.50	4.40	0.00	14.70	11.40	39.70
2	-	10.90	1.50	3.50	-	-	-
3	35.50	2.70	0.30	3.00	27.10	7.40	24.10
4	29.70	10.00	2.30	1.30	20.20	8.50	28.00
5	29.90	5.50	0.00	2.00	18.90	9.90	33.80
6	19.10	11.10	1.40	0.90	18.10	11.40	38.10
Promedio (% wt)	27.48	7.78	1.65	1.78	19.80	9.72	32.74
Desviación Estándar	6.40	3.42	1.59	1.32	4.56	1.77	6.62
Coefficiente de Variación (%)	23.28	43.88	96.27	73.83	23.03	18.22	20.23

Se denota que el cemento que se analizó a tres días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. El aluminato y la ferrita presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y la etringita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de belita, ferrita, amorfo y el aluminato disminuyeron respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de alita, portlandita y etringita aumentó.

Figura 47 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 7 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

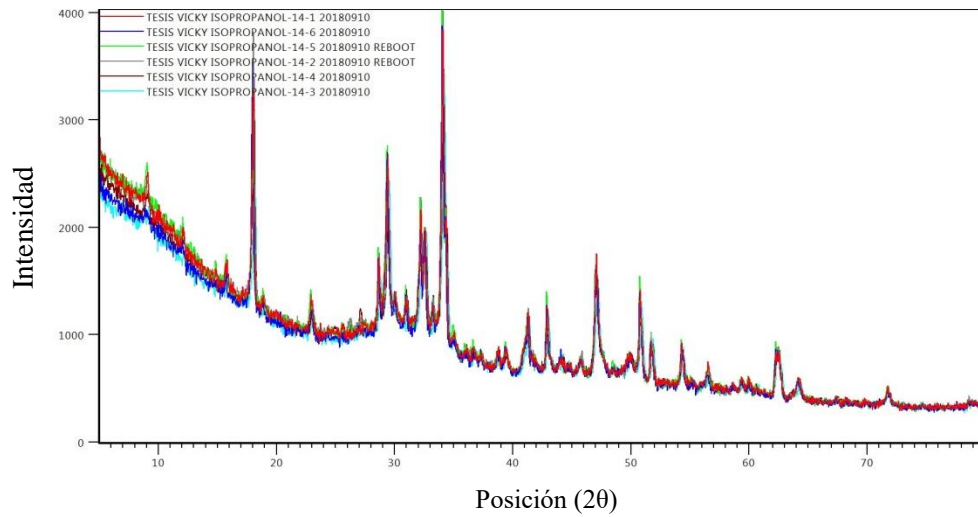


Cuadro 20. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 7 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	1.20	10.80	1.20	0.90	14.60	10.90	57.10
2	10.60	7.30	10.60	2.50	23.10	9.40	46.10
3	14.30	4.60	14.30	2.70	9.30	-	64.10
4	1.10	11.60	1.10	0.80	21.00	14.00	50.50
5	26.30	7.50	26.30	-	9.70	12.60	42.70
6	14.60	12.00	14.60	0.70	21.50	14.20	35.10
Promedio (% wt)	11.35	8.97	11.35	1.52	16.53	12.22	49.27
Desviación Estándar	9.50	2.95	9.50	0.99	6.17	2.06	10.36
Coefficiente de Variación (%)	83.72	32.89	83.72	65.19	37.33	16.83	21.03

Se observa que el cemento que se analizó a siete días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La alita y la ferrita presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y la etringita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita, portlandita, y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de belita, etringita y amorfo aumentó.

Figura 48 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 14 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

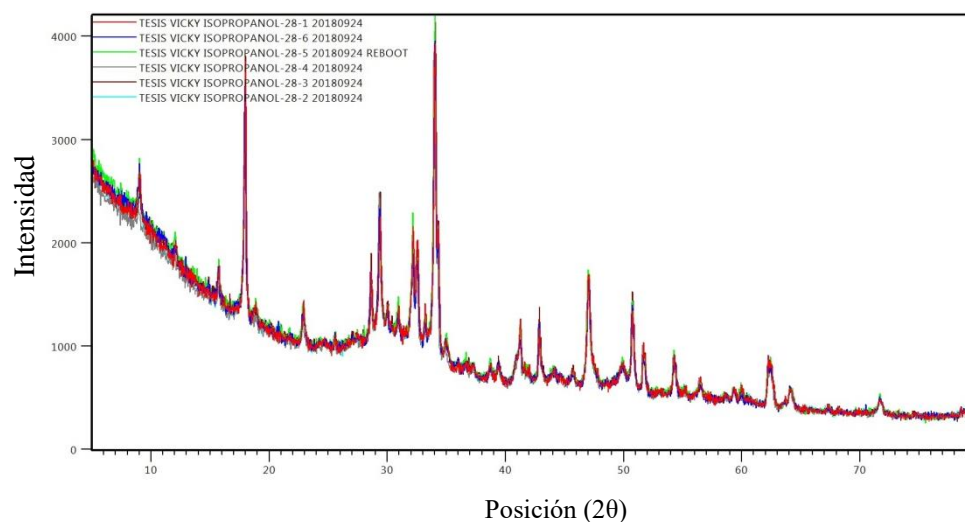


Cuadro 21. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 14 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	-	10.80	-	0.90	14.60	10.90	57.10
2	10.60	7.30	1.00	2.50	23.10	9.40	46.10
3	14.30	4.60	3.10	2.70	9.30	-	64.10
4	-	11.60	1.00	0.80	21.00	14.00	50.50
5	26.30	7.50	1.20	-	9.70	12.60	42.70
6	14.60	12.00	1.80	0.70	21.50	14.20	35.10
Promedio (% wt)	16.45	8.97	1.62	1.52	16.53	12.22	49.27
Desviación Estándar	6.81	2.95	0.89	0.99	6.17	2.06	10.36
Coefficiente de Variación (%)	41.42	32.89	54.93	65.19	37.33	16.83	21.03

Se aprecia que el cemento que se analizó a catorce días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y el aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y la etringita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de portlandita, etringita, belita, amorfo y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de alita, etringita, y ferrita aumentó.

Figura 49 Difractograma del cemento comercial en pastilla a 28 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.



Cuadro 22. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en pastilla a 28 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	5.30	10.30	0.00	1.00	27.60	15.10	40.70
2	-	5.30	0.00	0.70	32.60	11.90	27.40
3	9.90	9.10	0.00	-	17.10	9.70	54.10
4	4.50	11.50	0.00	1.60	24.10	7.00	51.30
5	11.30	7.00	0.00	0.60	29.60	12.20	38.40
6	8.70	4.70	0.00	0.20	18.90	14.00	53.50
Promedio (% wt)	7.94	7.98	0.00	0.82	24.98	11.65	44.23
Desviación Estándar	2.94	2.75	0.00	0.52	6.10	2.94	10.61
Coefficiente de Variación (%)	36.99	34.50	0.00	63.60	24.42	25.24	23.99

En las Figuras 50 – 56 se muestra el comportamiento de cada una de las fases mineralógicas encontradas en el cemento a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción. Los datos se obtuvieron a partir de XRD a 6 edades: 0, 1, 3, 7, 14 y 28 días.

Figura 50 Cantidad de alita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

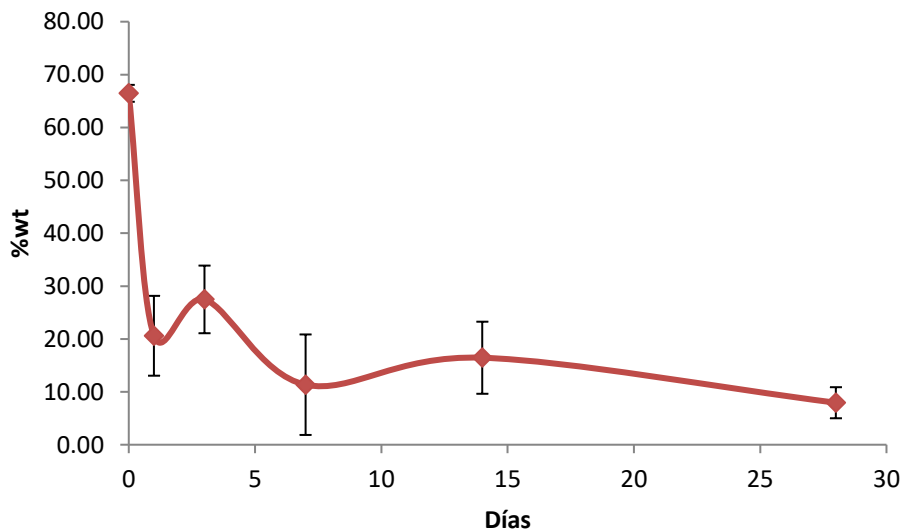




Figura 51 Cantidad de belita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

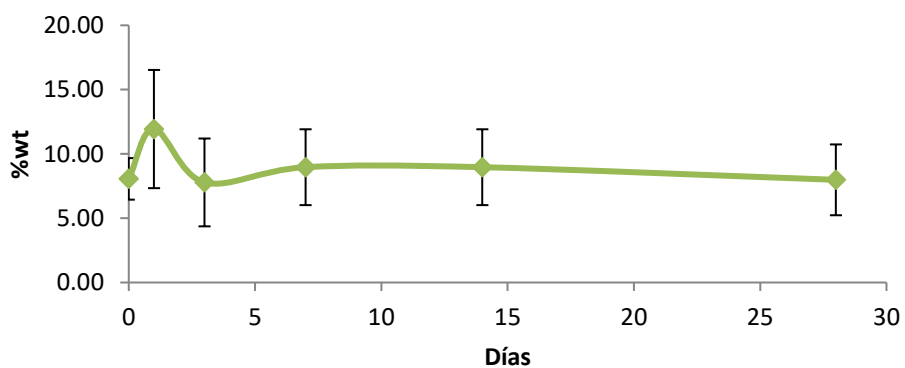


Figura 52 Cantidad de ferrita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

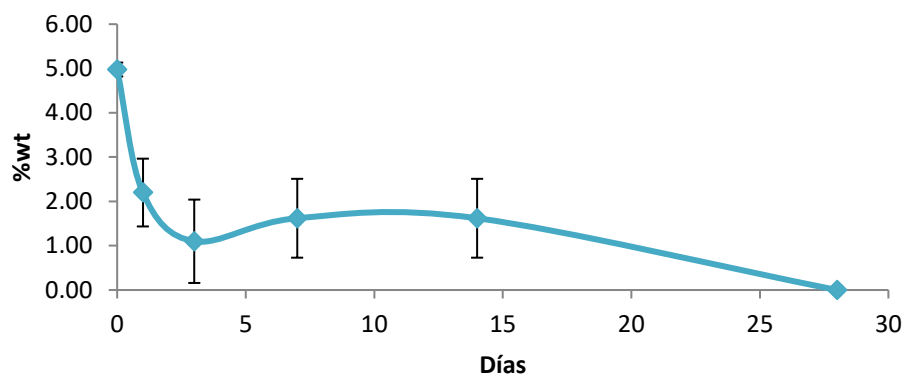


Figura 53 Cantidad de aluminato en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

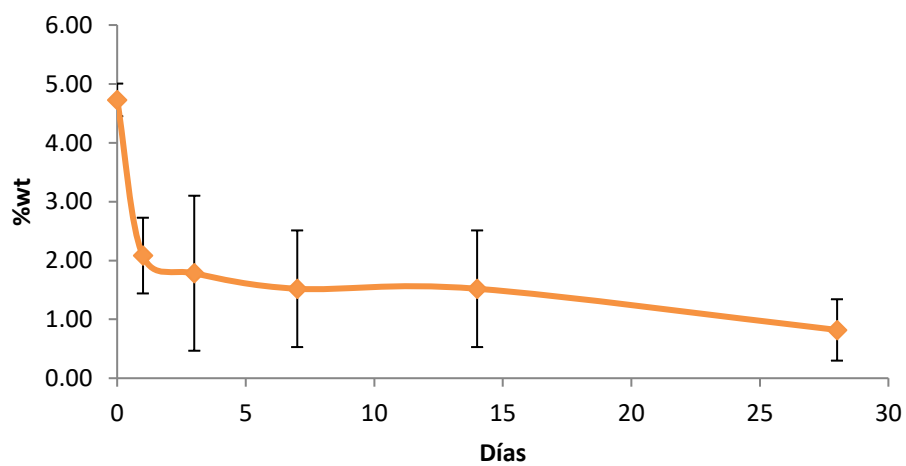


Figura 54 Cantidad de portlandita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

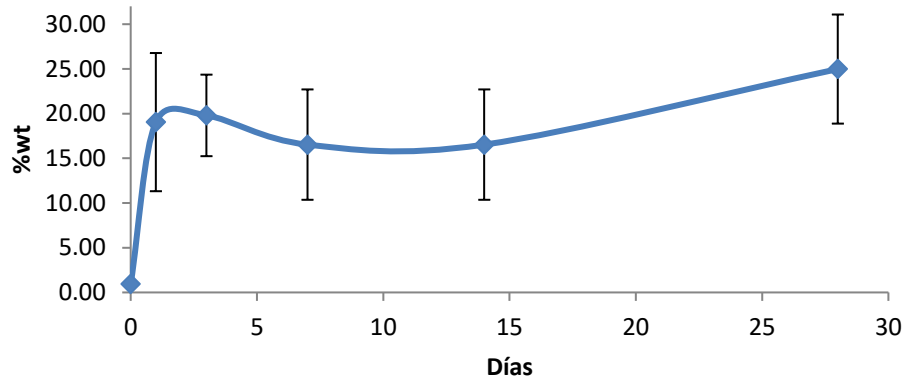


Figura 55 Cantidad de etringita en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

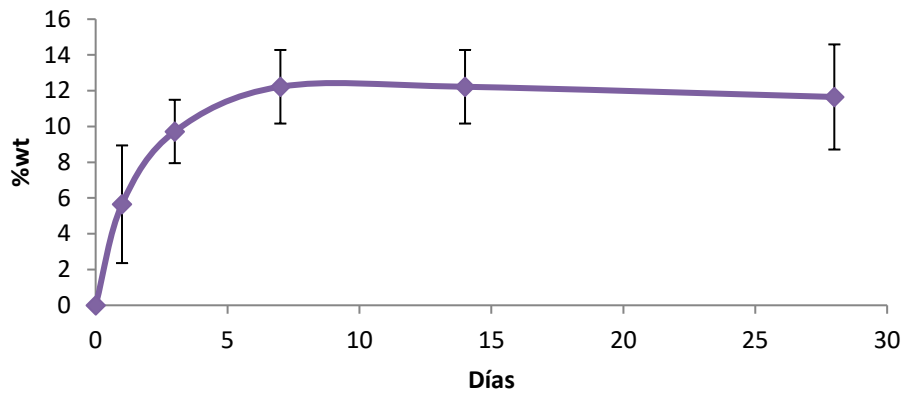
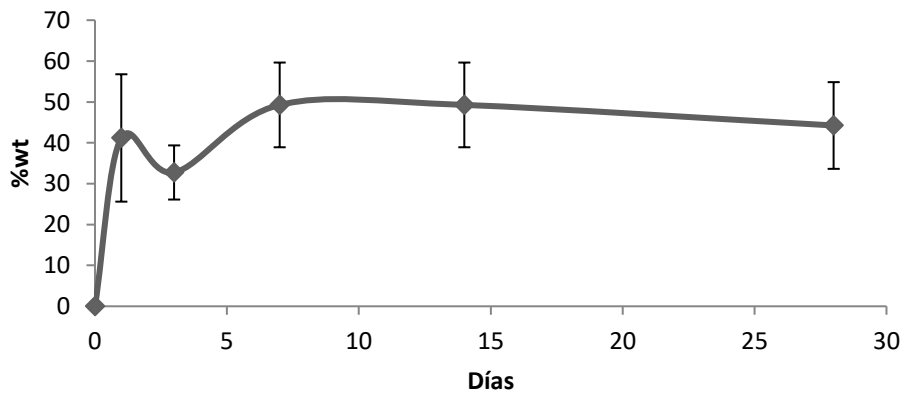
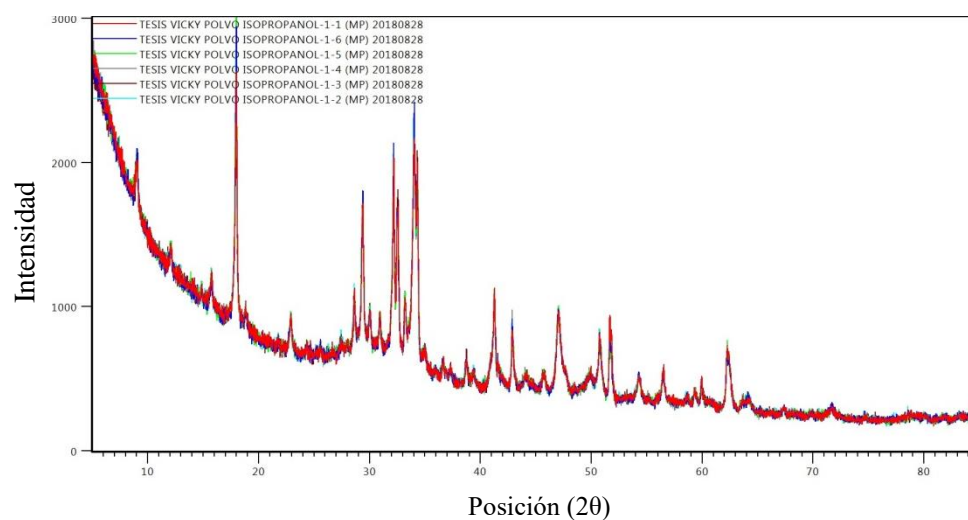


Figura 56 Cantidad de amorfo en el cemento en pastilla a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.



3. Metodología 3: análisis de polvo de pasta de cemento deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol. En los Cuadros del 23 al 27 y Figuras 57 - 61 se encuentran las fases mineralógicas halladas en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación analizados por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol. Los datos atípicos se eliminaron utilizando la prueba Q de Dixon. Estos valores eliminados se ven representados por un “- “.

Figura 57 Difractograma del cemento comercial en polvo a un día de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

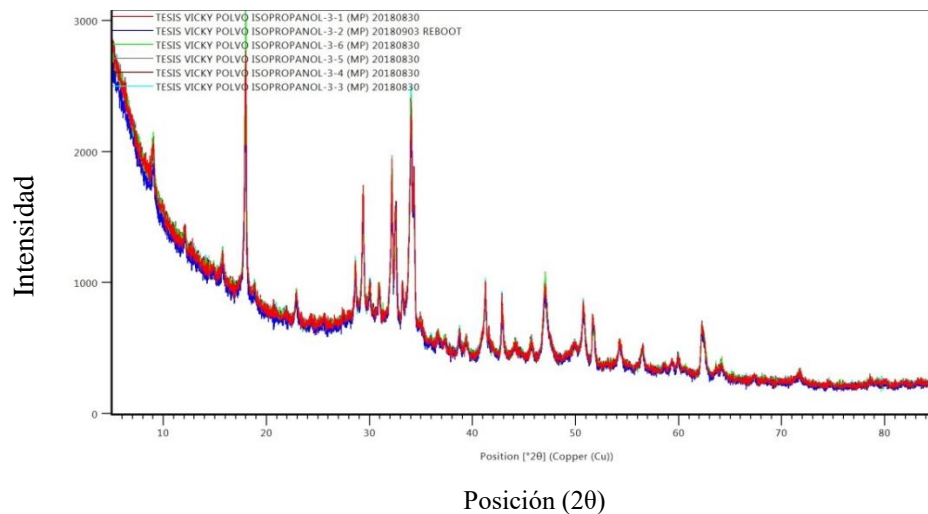


Cuadro 23. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a un día de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	13.20	13.00	3.30	0.10	22.50	10.10	37.80
2	15.00	12.40	0.00	1.10	25.10	9.40	37.10
3	17.70	12.50	2.70	0.30	23.80	13.70	29.40
4	24.00	5.20	1.40	0.30	20.60	7.90	40.50
5	5.90	8.10	2.80	0.00	17.00	6.50	59.60
6	19.20	14.20	0.00	-	24.20	9.10	30.10
Promedio (% wt)	15.83	10.90	1.70	0.36	22.20	9.45	39.08
Desviación Estándar	6.13	3.48	1.46	0.43	2.99	2.44	10.98
Coefficiente de Variación (%)	38.71	31.90	85.81	120.44	13.46	25.80	28.10

Se nota que el cemento que se analizó a un día de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y el aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que la portlandita y la etringita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de alita, ferrita y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de belita, portlandita, etringita y amorfo aumentó.

Figura 58 Difractograma del cemento comercial en polvo a 3 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

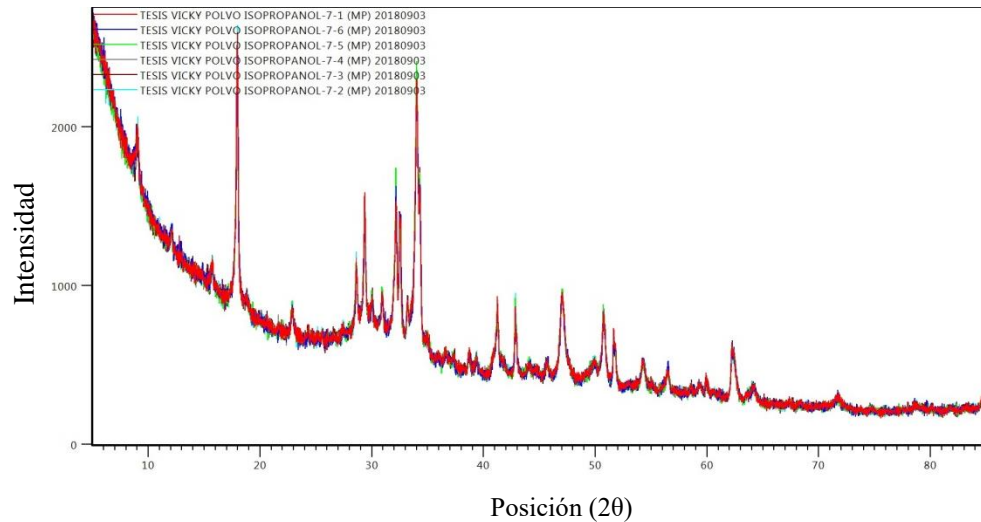


Cuadro 24. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 3 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	11.30	8.60	2.50	2.30	28.00	5.30	42.00
2	17.40	12.00	0.60	0.30	34.80	6.50	28.40
3	17.70	8.40	1.30	1.60	31.10	10.40	29.40
4	19.20	9.00	0.00	1.40	29.40	8.00	33.00
5	19.00	11.10	0.50	0.10	24.70	2.00	42.50
6	13.70	0.00	1.30	1.60	19.10	4.40	59.80
Promedio (% wt)	16.38	8.18	1.03	1.22	27.85	6.10	39.18
Desviación Estándar	3.18	4.26	0.88	0.85	5.44	2.92	11.78
Coefficiente de Variación (%)	19.42	52.11	84.74	69.63	19.52	47.85	30.07

Se observa que el cemento que se analizó a tres días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y el aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que la portlandita y la alita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de etringita, belita y el ferrita disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de portlandita, aluminato, amorfo y alita aumentó.

Figura 59 Difractograma del cemento comercial en polvo a 7 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

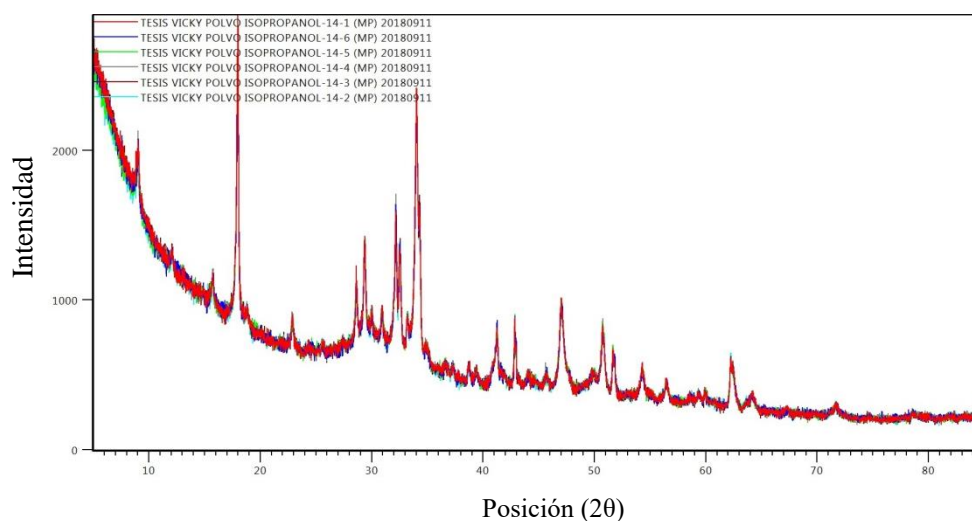


Cuadro 25. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 7 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	10.90	8.20	0.30	0.30	24.40	8.40	47.40
2	11.10	5.30	0.00	0.00	31.90	11.30	40.40
3	5.80	10.40	0.20	0.20	22.80	5.70	55.00
4	7.60	10.80	0.10	0.80	30.30	9.20	41.30
5	15.20	8.50	0.90	0.40	31.20	10.50	33.20
6	11.30	9.80	1.10	0.00	22.70	-	54.10
Promedio (wt%)	10.32	8.83	0.43	0.280	27.22	9.02	45.23
Desviación Estándar	3.27	2.01	0.45	0.30	4.36	2.17	8.51
Coefficiente de Variación (%)	31.72	22.78	104.91	105.69	16.03	24.05	18.82

Se aprecia que el cemento que se analizó a siete días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y el aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que la portlandita y la alita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de portlandita, alita, ferrita y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de etringita, belita y amorfo aumentó.

Figura 60 Difractograma del cemento comercial en polvo a 14 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

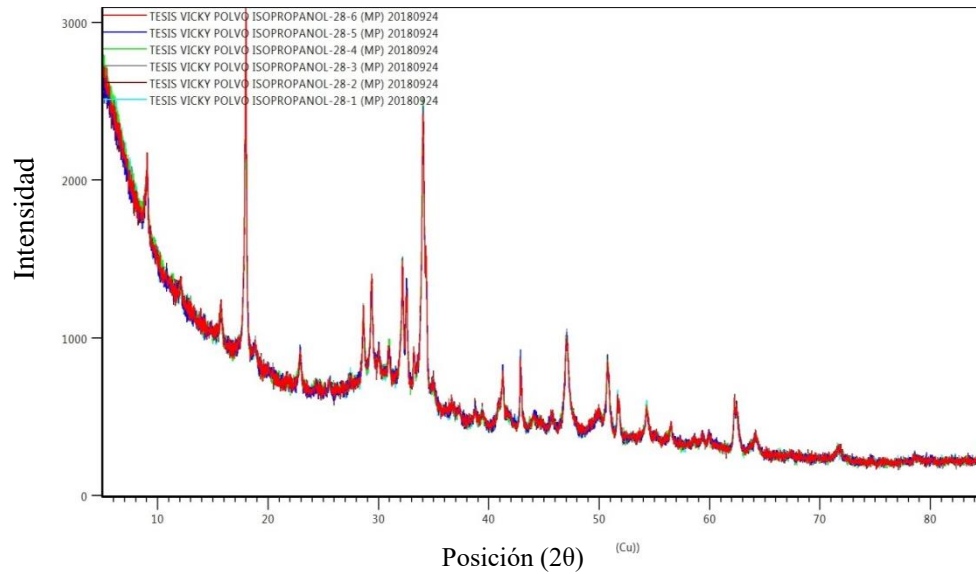


Cuadro 26. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 14 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	21.70	4.30	1.30	0.20	31.30	10.40	30.80
2	11.90	6.30	0.40	0.00	18.30	5.20	57.90
3	17.80	3.40	1.30	0.10	34.60	6.00	36.50
4	14.40	8.50	-	0.30	29.10	10.70	37.00
5	-	7.10	1.10	0.00	-	4.50	-
6	21.20	6.40	1.90	-	17.00	6.30	46.40
Promedio (% wt)	17.40	6.00	1.20	0.12	26.06	7.18	41.72
Desviación Estándar	4.25	1.86	0.54	0.13	7.94	2.68	10.64
Coefficiente de Variación (%)	24.44	31.06	44.88	108.65	30.45	37.37	25.49

Se aprecia que el cemento que se analizó a catorce días de hidratación posee una mayor cantidad de amorfo. La ferrita y el aluminato presentaron el mayor porcentaje de coeficiente de variación, mientras que el amorfo y la alita mostraron los menores coeficientes de variación. Además, se debe resaltar que la cantidad de portlandita, etringita, belita, amorfo y el aluminato disminuyó respecto a la cantidad encontrada en el cemento anhidro mientras que la cantidad de alita y ferrita aumentó.

Figura 61 Difractograma del cemento comercial en polvo a 28 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.



Cuadro 27. Caracterización de las fases mineralógicas del cemento comercial en polvo a 28 días de hidratación obtenido por XRD deteniendo la reacción de hidratación con isopropanol.

Repetición	Alita (% wt)	Belita (% wt)	Ferrita (% wt)	Aluminato (% wt)	Portlandita (% wt)	Etringita (% wt)	Amorfo (% wt)
1	11.90	2.20	0.00	0.30	22.20	7.90	53.30
2	20.40	-	0.00	-	25.40	8.10	41.10
3	13.30	4.50	0.00	-	28.60	8.20	44.50
4	12.20	5.40	0.00	0.00	32.20	10.20	39.90
5	14.70	4.10	0.00	0.00	26.40	6.30	48.50
6	6.70	7.70	0.00	0.20	29.00	11.60	44.90
Promedio (% wt)	13.20	4.78	0.00	0.13	27.30	8.72	45.37
Desviación Estándar	4.45	2.01	0.00	0.15	3.44	1.88	4.94
Coefficiente de Variación (%)	33.72	41.98	0.00	120.00	12.58	21.57	10.88

En las Figuras 62 – 68 se muestra el comportamiento de cada una de las fases mineralógicas encontradas en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción. Los datos se obtuvieron a partir de XRD a 6 edades: 0, 1, 3, 7, 14 y 28 días.



Figura 62 Cantidad de alita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

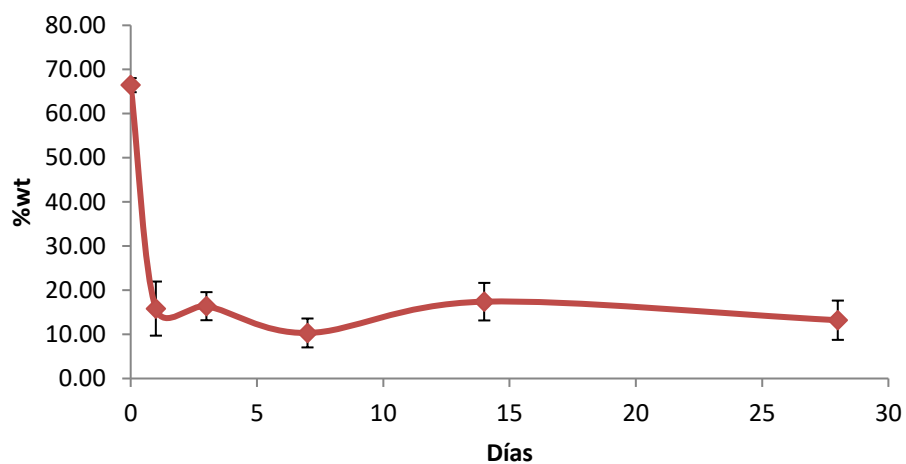


Figura 63 Cantidad de belita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

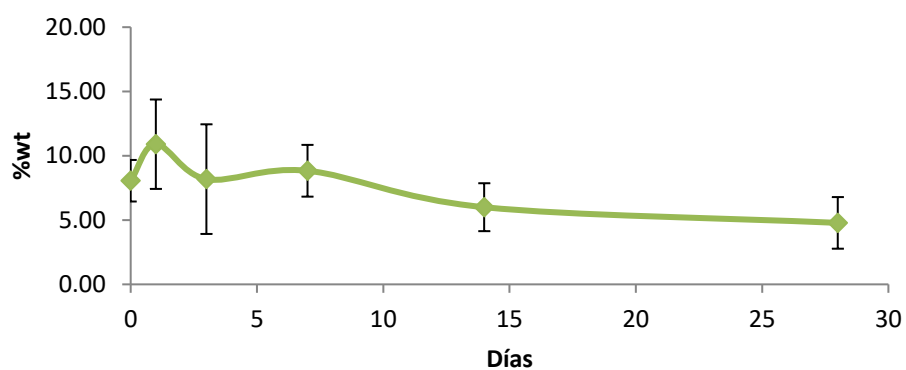


Figura 64 Cantidad de ferrita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

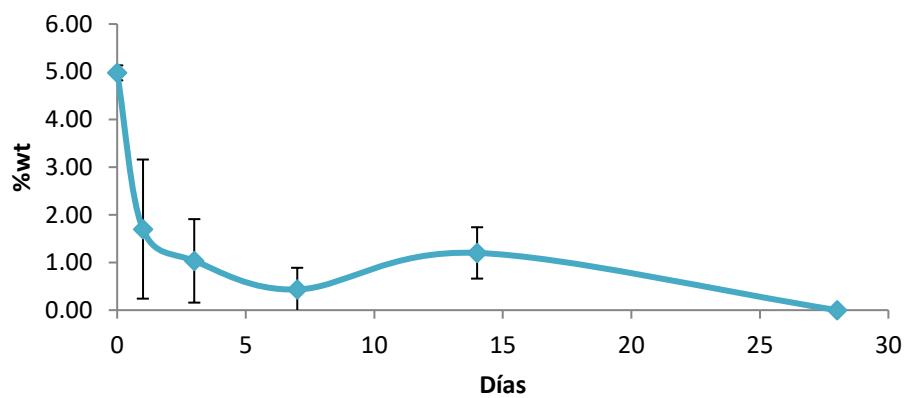


Figura 65 Cantidad de aluminato en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

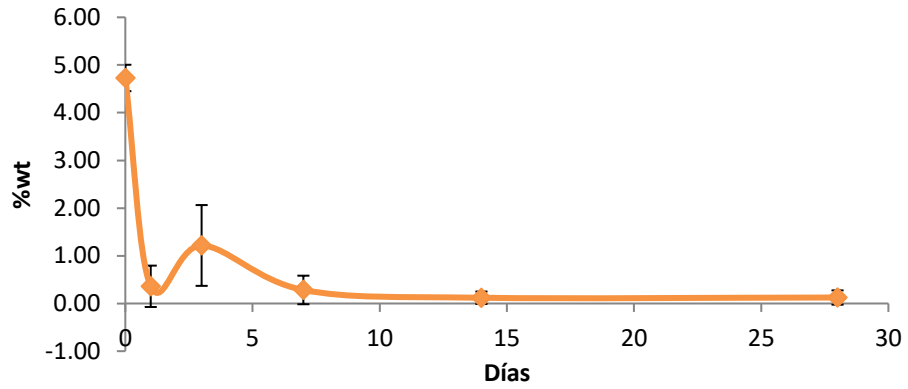


Figura 66 Cantidad de portlandita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

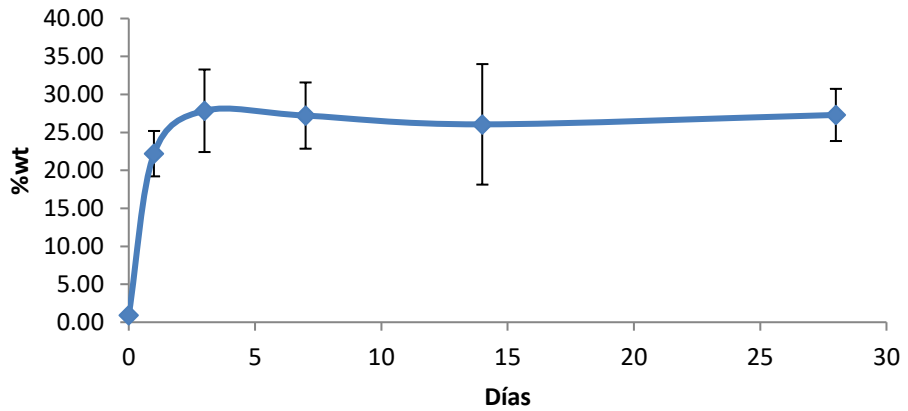


Figura 67 Cantidad de etringita en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.

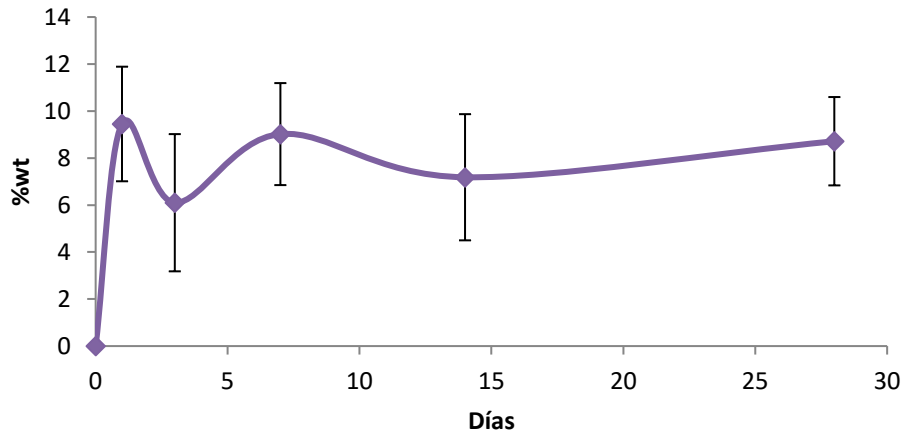
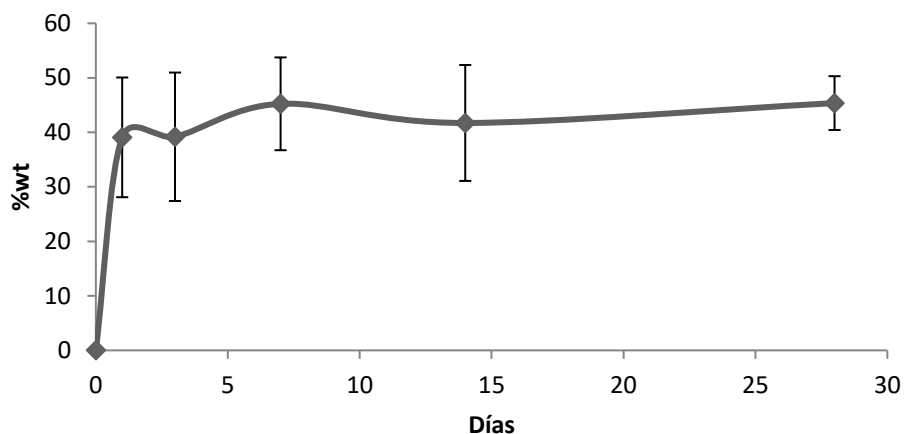
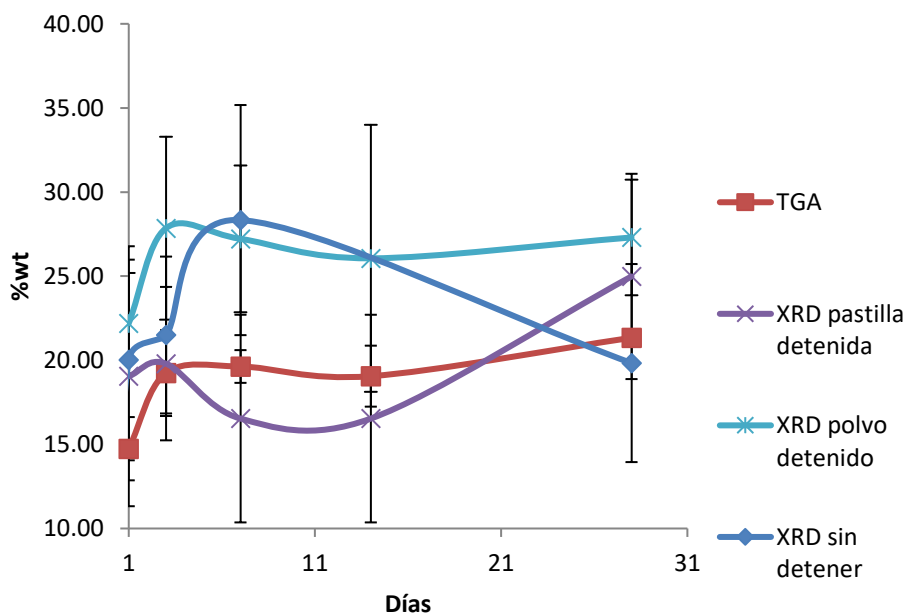


Figura 68 Cantidad de amorfo en el cemento en polvo a diferentes edades de hidratación deteniendo la reacción.



Después de haber cuantificado y analizado por XRD el comportamiento de la portlandita, uno de los principales productos de la hidratación del cemento, se compara con el encontrado por medio de TGA. El análisis Termogravimétrico es la técnica más utilizada para cuantificar la portlandita, por lo que es relevante hacer la comparación entre estas dos técnicas. En la Figura 69 se puede observar este comportamiento encontrado por medio de las tres metodologías de XRD y TGA.

Figura 69 Comportamiento de portlandita encontrado por las tres metodologías de XRD y por TGA



4. Comparación de medias de cada fase mineral obtenidas a distintas edades de hidratación por las tres metodologías. Comparando las medias de cada fase mineral obtenidas a 1 día de hidratación por las tres metodologías (pastilla sin detener, pastilla detenida y polvo detenido) se encontró que las medias de la mayoría de las fases son estadísticamente iguales. Las únicas fases mineralógicas que no tienen medias estadísticamente iguales son la etringita y el aluminato. En el caso de la etringita, se encontró que ninguna de las medias obtenidas por las distintas metodologías es estadísticamente igual. En el caso del aluminato, las metodologías en polvo y pastilla no detenida mostraron tener medias estadísticamente iguales, mientras que la media obtenida con la pastilla detenida mostró una media estadísticamente diferente. Esta comparación se realizó por medio de la prueba de hipótesis acerca de dos medias poblacionales cuando no se conocen las desviaciones estándar poblacionales (Sección 7.2).

Comparando las medias de cada fase mineral obtenidas a 3 días de hidratación por las tres metodologías (pastilla sin detener, pastilla detenida y polvo detenido) se encontró que las medias de la ferrita, belita, aluminato y amorfo son estadísticamente iguales. Para el caso de la portlandita se encontró que la media de la metodología usando pastillas detenidas no es igual a cuando se usa polvo. Para la alita se encontró que solo la metodología donde no se detuvo la reacción y la metodología donde se usó polvo tienen medias iguales. Por último, para la etringita ninguna de las metodologías tiene medias iguales.

Al comparar las medias de cada fase mineral obtenidas a 7 días de hidratación por las tres metodologías se encontró que las medias de la alita son estadísticamente iguales. Para la portlandita y la ferrita las medias que son estadísticamente iguales son las que se encontraron al usar pastilla sin detener la reacción y polvo. En el caso de la etringita, ninguna de las medias es igual. Para la belita y el amorfo, se encontró que detener la reacción, ya sea en pastilla o polvo, resulta en medias iguales.

Al comparar las medias de cada fase mineral obtenidas a 14 días de hidratación por las dos metodologías en las que se detuvo la reacción se encontró que las medias de la mayoría son estadísticamente iguales, excepto las de la etringita y las del aluminato.

Comparando las medias de cada fase mineral obtenidas a 28 días de hidratación por las tres metodologías se encontró que las medias de la portlandita, ferrita y amorfo son estadísticamente iguales. En el caso de la alita se encontró que las metodologías en las que se detiene la reacción no tienen medias iguales. Lo contrario ocurrió para la etringita, donde estas dos metodologías presentaron medias iguales. Para la belita y el aluminato,

las metodologías donde se utilizan pastillas no son iguales.

5. Comparación de %CV entre las tres metodologías. El porcentaje de coeficiente de variación es una forma estadística de ver cuánto variaron los datos obtenidos en un estudio. En esta investigación, se obtuvo los %CV para cada fase (Cuadro 28), cada edad (Cuadro 29) y cada metodología (Cuadro 30). Las metodologías son identificadas como “sin detener” para la metodología en la que no se detuvo la reacción de hidratación y se analizó por medio de pastillas, “detenido” para la que sí se detuvo y se analizó por medio de pastillas y “polvo detenido” para la que se detuvo y se analizó por medio de polvo.

Cuadro 28. Comparación de %CV por cada fase mineralógica encontrada por XRD mediante las tres metodologías.

Metodología	Alita (%)	Belita (%)	Ferrita (%)	Aluminato (%)	Portlandita (%)	Etringita (%)	Amorfo (%)
Sin detener	38.15	25.83	53.72	89.50	26.33	25.83	22.54
Detenido	45.16	37.45	49.93	58.38	31.34	29.63	25.77
Polvo Detenido	30.89	37.19	68.87	103.94	15.00	29.82	21.97

Cuadro 29. Comparación de %CV por edad de hidratación encontrada por XRD mediante las tres metodologías.

Metodología	1 día (%)	3 días (%)	7 días (%)	14 días (%)	28 días (%)
Sin detener	37.66	43.72	58.30	-	33.74
Detenido	39.63	41.14	46.53	38.52	29.82
Polvo	49.17	46.19	46.29	43.19	34.39

Cuadro 30. Comparación de %CV en general para cada metodología por XRD.

Edad	Sin Detener (%)	Detenido (%)	Polvo (%)
1	37.66	39.63	49.17
3	43.72	41.14	46.19
7	58.3	46.53	46.29
14	-	38.52	43.19
28	33.74	29.82	34.39
Promedio (%)	43.35	39.13	43.85

En el Cuadro 31 se muestra el %CV para cada una de las metodologías utilizadas para

analizar en XRD sin incluir el aluminato. Esta fase mineralógica es la que mayor porcentaje presentó por lo que se sugiere eliminarla del estudio para mejorar la variabilidad.

Cuadro 31. Comparación de %CV en general sin aluminato para cada metodología por XRD.

Edad	Sin Detener (%)	Detenido (%)	Polvo (%)
1	43.94	41.09	37.30
3	36.01	35.69	42.29
7	56.43	43.42	36.39
14	-	34.07	32.28
28	26.12	24.19	20.12
Promedio (%)	40.62	35.69	33.67

## VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La microestructura de un material, es decir, los tipos, cantidades y distribución de sus fases constituyentes, es el enlace fundamental entre los procesos que forman el material de construcción y sus propiedades. En la industria cementera guatemalteca es imperativo conocer la constitución de sus productos, tanto los iniciales como los finales, para cumplir con controles de calidad establecidos. Actualmente, en Guatemala no se cuenta con una metodología para la caracterización de las distintas fases del cemento hidratado a diferentes edades. Por esto, a la investigación y a la industria cementera le interesa establecer una metodología para la caracterización de las distintas fases del cemento hidratado a diferentes edades.

Se realizaron tres metodologías distintas para establecer la que produjera los mejores resultados por medio de XRD. En estas tres metodologías se realizaron cilindros de pasta de cemento que se analizaron a cuatro edades diferentes: 1, 3, 7 y 28 días. En la primera se utilizaron pastillas o secciones del cilindro y se analizó por XRD inmediatamente, sin detener la reacción. En la segunda también se utilizó pastillas y se analizó por XRD deteniendo previamente la reacción al sumergirla en isopropanol y secándola después de una semana. En la tercera también se detuvo la reacción con isopropanol, pero se hizo análisis de polvo en XRD. Además, para la segunda y tercera metodología se analizó un cuarto de la sección de la pastilla por SEM y TGA. Se determinó que la metodología que presentaba menores valores de porcentaje de coeficiente de variación fue en la que se detuvo la reacción y se analizó por XRD en polvo. Por tanto, esta es la metodología adecuada para hacer la caracterización de las fases mineralógicas de pasta de cemento hidratado a diferentes edades de hidratación. Además, se logró caracterizar los productos de la hidratación del cemento por medio de SEM y TGA. Posteriormente se detallan los resultados obtenidos.

La presencia de portlandita, etringita, C-S-H (amorfo) y carbonato de calcio se confirmó por medio del análisis Termogravimétrico. Los termogramas (Figuras 16 – 20) muestran la primera pérdida en 111 – 113°C correspondiente a la liberación de agua por la etringita y el amorfo, seguido por una pérdida en 442 – 455 °C correspondiente a la dehidroxilación de la portlandita y, por último, las pérdidas en grados superiores a 600°C corresponden a la decarbonatación (Gabrovsek *et. al.*, 2006; Scrivener *et al.*, 2004). Además, en estos mismos termogramas se puede notar que no hubo mayor variabilidad de datos a las distintas edades de hidratación. En los Cuadros 8 – 12 se puede observar que la portlandita representa una pérdida a 1 día del  $3.59 \pm 0.46\%$  de la masa, seguida por una de

5.07±0.62% a 3 días, a 7 días perdió 4.77±0.24%, a 14 días perdió 4.64±0.44% y a 28 días 5.19±0.09%; la etringita con el amorfo representa una pérdida del 10.81±0.34% de la masa, seguida por una de 11.39±0.14% a 3 días, a 7 días perdió 11.66±0.31%, a 14 días perdió 12.90±0.56% y a 28 días 13.60±0.49%; y la decarbonatación representa el 6.41±0.75% a 1 día, seguida por una de 7.33±0.69% a 3 días, a 7 días perdió 7.39±0.43%; a 14 días 6.83±0.44% y a 28 días 6.50±0.44%. La desviación estándar encontrada para cada una de las pérdidas es considerada baja y aceptable pues se encuentra en el orden de  $10^{-1}$ .

El comportamiento mostrado en la Figura 21 de la etringita + C-S-H era el esperado, pues al avanzar de edad, se van formando más etringita y C-S-H, como se explicó en la sección G del Marco Teórico. La carbonatación (Figura 22) puede ocurrir por el tiempo de curado ya que, aunque esta busca reducir la carbonatación, no se puede eliminar por completo. Además, se tiene que tomar en cuenta la carbonatación proveniente de la reacción de la portlandita con el isopropanol en el momento del análisis Termogravimétrico. Por último, el tiempo y forma de almacenar las muestras que no se han analizado es de suma importancia. Por ejemplo, a 3 y 7 días es donde se presentó la mayor cantidad de carbonatación, posiblemente porque las muestras solo fueron selladas mas no guardadas en desecadora y pasaron más tiempo en espera de ser analizadas que el resto de las muestras a las otras edades ya que el equipo no está automatizado y solo puede hacer un análisis a la vez (Scrivener *et al.*, 2004).

Microscopía electrónica es una de las técnicas más poderosas para estudiar la microestructura de materiales cementante. A través del microscopio SEM se logró identificar las fases anhidras, los productos de hidratación y los poros en la pasta de cemento. En las Figuras 23 y 24 se pueden observar las fisuras en la pasta de cemento. Estas fisuras surgen por el calor de hidratación liberado durante la etapa III (aceleración) del mecanismo de hidratación del cemento. En esta etapa la alita reacciona con el agua para formar portlandita y C-S-H. La etapa III de aceleración comprende entre 3 a 10 horas de reacción, por esto es que ya se logra ver las fisuras a 1 día de hidratación. Asimismo, se puede notar que estas fisuras son el producto del calor liberado durante esta reacción puesto que rodean a los minerales y no los atraviesan.

En la Figura 25 se pueden distinguir las siguientes cuatro fases: a) granos de cemento anhidro sin reaccionar, que son fases más brillantes (blancas), b) portlandita, que es ligeramente más oscura que los granos anhidros, c) C-S-H, los productos de hidratación



que llenan la matriz cementicia (gris oscuro), y e) porosidad (negro). En la Figura 26 se puede observar que existe un mineral con una aureola de reacción, es decir, en los límites se observa un gris más claro que en el centro. Esta aureola se va extendiendo de afuera hacia dentro, conforme avanza la reacción. Se sabrá que la reacción ha alcanzado su máximo cuando ya no se logre distinguir la aureola. Este comportamiento indica que la reacción está limitada por la cantidad de agua disponible para reaccionar, pues primero reacciona la parte externa de la superficie y luego avanza hacia la parte interna de las partículas.

Además, en esta misma Figura se puede notar que la alita se está transformando en C-S-H, pues los límites del cristal no se observan bien definidos. Los granos se van uniendo para formar una matriz continua. La alita presenta el cambio más notorio ya que pasa de tener una forma cristalina característica a ser una matriz amorfa.

En las Figuras 27 - 34 se pueden ver las diferencias que existen entre la morfología de la pasta de cemento conforme avanza la reacción. Mientras más edad tiene la pasta de cemento, más difícil es conseguir imágenes de los cristales que constituyen la matriz. A 1 día de hidratación (Figura 27) la presencia de minerales sin reaccionar es evidente. Además, se logra ver que la superficie es rústica, porosa y desigual. Este comportamiento es el esperado y coincide con lo encontrado por XRD.

A 3 días (Figura 28) la cantidad de fases anhidras disminuye considerablemente y se empieza a notar la aparición de portlandita en mayor cantidad. Este comportamiento es el esperado y es respaldado por lo encontrado por TGA. En cuanto a la superficie, aun se ve rústica, pero se puede ver la diferencia entre esta y la superficie a 1 día. A 7 días de hidratación (Figura 29) se puede observar una mayor formación de C-S-H, esto está representado por la matriz que se muestra más continua. Este comportamiento coincide con lo encontrado por XRD y TGA. En la matriz es posible diferenciar los minerales que se convirtieron en C-S-H ya que todavía se puede vislumbrar los límites del mineral sin reaccionar. Las fases anhidras se han reducido ampliamente. La superficie se empieza a ver más uniforme y menos porosa. La disminución de poros es lo deseado pues es en los poros donde se forman algunos productos de hidratación como la portlandita y la etringita, aunque esta última no fue posible de distinguir con el SEM.

A 14 días (Figura 30), la fase anhidra prácticamente ya no se puede observar. La cantidad de portlandita es significativamente menor a la cantidad de C-S-H. Asimismo, no se logra observar una diferencia significativa entre la portlandita a 7 y 14 días. El amorfo es el constituyente principal de la pasta de cemento. Este comportamiento está de

acuerdo con lo encontrado por XRD y TGA. A esta edad los granos ya se han unido para formar una matriz. Los bordes de los granos son más difíciles de distinguir. Se puede notar que no hay mayor diferencia en la superficie entre 14 y 28 días de hidratación. A 28 días de hidratación (Figura 31) el amorfo es el constituyente principal de la pasta de cemento. Los granos son más difíciles de ver, sin embargo se logró distinguir uno que tenía forma de pentágono, la forma característica de la portlandita, lo que sugiere su presencia. Aún se puede notar que no toda la pasta ha finalizado de reaccionar ya que no es uniforme. Asimismo, es notorio que las dos principales fases minerales presentes son el amorfo y la portlandita. Esto coincide con lo encontrado con XRD. Además, en la sección de anexos se puede encontrar espectros de los elementos hallados en ciertas secciones de la morfología.

En las tres metodologías se logró caracterizar, por medio de XRD, cuatro fases mineralógicas que participan como reactivos en la reacción y tres productos. Las fases fueron alita, belita, ferrita y aluminato; y etringita, portlandita y C-S-H, representado por el amorfo. Las fases mineralógicas fueron identificadas por medio de la base de datos que posee el laboratorio donde se analizaron las muestras.

La hidratación del cemento ocurre en cinco etapas: iniciación, inducción, aceleración, desaceleración y difusión. Las primeras cuatro etapas ocurren en las primeras 24 horas, por lo que en este estudio solo se investigó la etapa cinco, difusión. Para esta etapa del mecanismo de hidratación ya se cuenta con una cantidad considerable de amorfo y portlandita, así como una disminución significativa de alita (Ridi, 2010).

En el caso de la metodología donde no se detuvo la reacción de hidratación se observó que el comportamiento (Figuras 38 – 44) que tuvieron las distintas fases del cemento es similar a los reportados en la literatura (Scrivener *et al.*, 2004). Solamente, la belita y el aluminato mostraron un comportamiento ligeramente distinto. La belita debía aumentar a un día y disminuir hasta los 28 días. En esta investigación la belita no tuvo ese comportamiento (Figura 38). Esto se pudo deber a que los picos de la belita mostrados en XRD coinciden con los de la alita y usualmente el contenido de esta fase es muy pequeño para ser analizada. Para tener una separación clara de los picos se debería tener al menos 12% de belita (Kurdowski, 2014). Esta dificultad en el análisis también contribuye a un coeficiente de variación elevado. En el caso del aluminato, el comportamiento atípico se puede deber a que se seleccionó un polimorfo que no se encontraba en esa pasta de cemento. Debido a su mezcla con otras fases, el análisis de rayos X es difícil de realizar para el aluminato. La literatura ha reportado cuatro polimorfos del aluminato en Clinker ordinario: cúbico, ortorrómbico, pseudotetragonal o no especificado (Taylor, 1997). En

esta investigación se identificó el aluminato como cúbico, sin embargo, pudo haber sido alguno de sus tres polimorfos.

En el caso de la metodología donde se detuvo la reacción de hidratación también se observó que el comportamiento (Figuras 50 – 56) que tuvieron las distintas fases del cemento es similar a los reportados en la literatura (Scrivener *et al.*, 2004). La alita mostró tener un comportamiento ligeramente distinto ya que a 3 días aumenta cuando debería disminuir, según la literatura y la teoría. Sin embargo, se denota que, en su comportamiento total, la alita disminuye lo cual es lo esperado y deseado. La belita tuvo un comportamiento diferente al reportado, las razones fueron explicadas previamente. La ferrita tuvo un comportamiento similar al reportado con la variación de que a 14 días este se mantuvo, en vez de disminuir. Sin embargo, a 28 días disminuyó hasta el punto de consumirse completamente. Esta variación pudo surgir debido a la cantidad de ferrita que se encontraba en la pasta de cemento, entre más pequeña sea la proporción de un componente en la muestra a analizar por XRD, más difícil es su cuantificación. La portlandita empezó a disminuir a los 7 días y luego incrementó a los 28 días. Este resultado se pudo deber a diferentes fuentes de error que se explican más adelante.

En el caso de la metodología donde se detuvo la reacción de hidratación y se molió la pastilla para obtener polvo también se observó que el comportamiento (Figuras 62 – 68) que tuvieron las distintas fases del cemento es similar a los reportados en la literatura (Scrivener *et al.*, 2004). La etringita mostró un comportamiento ligeramente distinto a 3 días de hidratación. Esto se pudo deber a que los picos característicos de la etringita se ven interferidos por los picos de otras fases principales. Además, la etringita se presenta en muy poca cantidad, lo que dificulta su cuantificación. El aluminato también presentó una variación a 3 días de hidratación. Las razones ya fueron explicadas con anterioridad. La belita presentó un comportamiento ligeramente distinto al de la literatura, sin embargo, su comportamiento fue descendente, que es lo esperado ya que se va consumiendo conforme avanza la reacción.

El comportamiento de la portlandia también se estudió por TGA. En la Figura 69 se puede notar que la portlandita mostró un comportamiento ascendente entre 1 y 3 días, con un leve aumento a 7 días, y continuando con una disminución a 14 días para terminar con un incremento a 28 días. Este comportamiento es parecido al mostrado cuando se realizó el análisis por XRD en forma de polvo detenido con isopropanol. Esta similitud es la esperada pues se estaba analizando exactamente la misma muestra en ambas técnicas. Estos resultados indican que el análisis Rietveld/XRD es tan bueno como los de TGA para cuantificar la cantidad de portlandita y tiene la ventaja de que se pueden analizar

varias fases minerales al mismo tiempo.

En la comparación de medias de cada una de las fases a 1 y 14 días de hidratación obtenida por las tres metodologías se encontró que las tres presentan las mismas medias para la mayoría de las fases, exceptuando la etringita, y el aluminato. A 3 días de hidratación, también se comprobó que la mayoría de las medias son estadísticamente iguales, exceptuando la alita, y etringita. A 7 días ocurrió lo contrario, la mayoría no tiene medias estadísticamente iguales, exceptuando la alita. A 28 días la mayoría de las medias no son estadísticamente iguales, excepto la portlandita, la ferrita y el amorfo. La etringita no mostró tener medias estadísticamente iguales en todas las edades. Esto se puede deber a que esta fase mineral no se encuentra en grandes proporciones, así como sus picos característicos se ven opacados o traslapados por los picos de las fases más abundantes (Giraldo & Tobón, 2005). Las medias estadísticamente diferentes encontradas a 7 y 28 días de hidratación se pueden deber a la microestructura de la muestra analizada que se ve afectada por la preparación y que muestra diferencias morfológicas y topológicas más obvias conforme va avanzando en la edad.

En los Cuadros 28 – 31 se pueden observar los porcentajes de coeficiente de variación obtenidos por fase, edad, en general, y en general sin aluminato. Tomando en cuenta las medias que son estadísticamente iguales, se puede afirmar que la portlandita, alita y amorfo manifestaron la menor variabilidad con la metodología en polvo detenido. La etringita, belita, ferrita y aluminato revelaron menor variabilidad con la metodología en pastilla detenida. Además, la menor variabilidad a 1, 3, 14 y 28 días de hidratación la presentó la metodología de pastilla detenida, y a 7 días la metodología de polvo detenido. En general, la metodología en la que se detuvo la reacción en pastilla mostró la menor variabilidad, aunque la diferencia con las otras metodologías no es tan grande. Si se elimina el aluminato, que es la fase mineralógica que en todos los casos manifestó mayor variabilidad, se nota que las metodologías en las que se detiene la reacción son las menos variadas.

Las variaciones mostradas por XRD pueden deberse a una preparación poco apropiada de la muestra. Por ejemplo, algunas muestras presentaron un desfase de ángulos en el momento de hacer el análisis Rietveld, que proviene de pastillas donde el espesor es desigual, no es completamente plana o mostraba una gran cantidad de poros. Puesto que el principio de la técnica de XRD es que un haz de rayos X incida en la superficie del material para que se difracte y así tener un rayo a una longitud de onda característica es imperativo tener pastillas que cumplan con espesor uniforme, superficie plana y con pequeña cantidad de poros. De lo contrario, el haz de rayos X no se difractará de la misma

manera cada vez que incida en la superficie del material, ocasionando un aumento en la variabilidad (Atkins & Jones, 2006).

La repetibilidad de las intensidades en un análisis XRD depende del número de cristales orientados al azar. Por lo que, cuanto mayor sea la cantidad de cristales en la muestra, menor será la dispersión de intensidades y mejor será la repetibilidad (Scrivener *et al.*, 2004). Asimismo, para poder realizar un análisis Rietveld óptimo se necesita que los difractogramas lleguen hasta mínimo 10,000 cuentas dado que esta es la relación mínima entre señal-ruido a la que se obtienen datos estadísticamente significativos y confiables (Buhrke *et al.*, 1998). En este estudio, esta relación señal-ruido no se logró alcanzar. Por lo tanto, se recomienda optimizar la preparación de muestra hasta obtener esta relación y así realizar un análisis Rietveld adecuado.

Otro factor que puede afectar la repetibilidad de los resultados es la reacción entre la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y el  $\text{CO}_2$  que se encuentra en el ambiente produciendo carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y agua. Si ocurre esta reacción previo al análisis por difracción se obtendrá valores incorrectos de la portlandita, pues se habrá convertido en carbonato de calcio. Igualmente, los valores de las demás fases se verán afectados ya que el análisis Rietveld toma en cuenta todos los valores para realizar su procedimiento (Zhang & Scherer, 2011).

La variación de los datos obtenidos también se pudo deber a que las muestras no fueron leídas todas al mismo tiempo debido a que solo se puede realizar un análisis a la vez. Es decir que, en cada pastilla, la reacción de hidratación se podía encontrar en distintos puntos de desarrollo.

Las ventajas de la metodología en la que no se detiene la reacción es que el análisis es rápido, aproximadamente 15 minutos, ya que no hay necesidad de detener la reacción. Del mismo modo, con este método se logra saber el comportamiento de las fases del cemento hidratado. Por esto se puede utilizar como un método cualitativo. Las desventajas son que no se puede asegurar que cada una de las repeticiones se midió bajo las mismas condiciones, pues no se sabe si todas las pastillas estaban en el mismo porcentaje de reacción completada ya que no se detuvo la reacción. Además, se encontró que la desviación estándar es al menos 33.74% del valor de la media.

Las ventajas de la metodología en la que se detiene la reacción en pastilla es que se puede asegurar que todas las repeticiones se midieron bajo las mismas condiciones, puesto que se detuvo la reacción con isopropanol, el cual ya se ha probado que funciona efectivamente. Las desventajas son que el tiempo total de análisis es largo, visto que toma

dos semanas en total: una semana sumergido en isopropanol para detener la reacción y una semana en desecadora para secar la pastilla. Además, se encontró que la desviación estándar es al menos 38.52% del valor de la media.

Las ventajas de la metodología en la que se detiene la reacción en polvo es que la misma que la metodología anterior. Asimismo, el equipo de difracción de rayos X utilizado es especializado en el análisis de polvos, por lo que se elimina una fuente de error por la preparación de la muestra ya que se elimina en gran parte el error humano. Las desventajas es que es aún más tardado que la metodología en la que se detiene la reacción en pastilla, debido a que hay que esperar las dos semanas y además, moler las pastillas. También, se encontró que la desviación estándar es al menos 43.19% del valor de la media.

Al analizar los resultados obtenidos, tomando en cuenta la igualdad estadística de las metodologías, los coeficientes de variación de cada una de las fases a las distintas edades analizadas y el comportamiento cualitativo que mostraban, se puede asegurar que, para obtener los mejores resultados, se debe utilizar la metodología donde se detiene la reacción de hidratación con la muestra en polvo sin analizar la fase de aluminato. Esta afirmación cumple para cualquiera de las cuatro edades analizadas.

## VIII. CONCLUSIONES

1. Se estableció una metodología para la caracterización por XRD, SEM y TGA, de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cementos comerciales a diferentes edades de hidratación.
2. Con el análisis termogravimétrico se determinó la presencia y el comportamiento de la portlandita, el C-S-H mas etringita y la carbonatación que sufrió el cemento.
3. Con la microscopía electrónica de barrido se logró identificar las diferencias entre las pastas de cemento a diferentes edades de hidratación, demostrando el avance de la reacción de manera morfológica.
4. Se caracterizó las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cemento comercial utilizando difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA) aplicando la metodología planteada.
5. La repetibilidad de la metodología en pastilla sin detener es 43.36%, en pastilla detenida es 39.13%, y en polvo detenido es 43.85%.
6. Al eliminar el aluminato del estudio, la repetibilidad de las metodologías mejora resultando en 40.63% para el análisis de pastilla sin detener la reacción, 35.69% para la pastilla detenida y 33.67% para polvo detenido.
7. Detener la reacción con la muestra en pastilla presenta la mayor repetibilidad para el análisis por XRD.
8. Detener la reacción con la muestra en polvo eliminando el aluminato del análisis presenta la mayor repetibilidad para el análisis por XRD.
9. Detener la reacción de hidratación para el análisis de XRD produjo resultados menos variados que los obtenidos al no detener la reacción.





## IX. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda utilizar algún tipo de instrumento que permita que el corte de los cilindros sea plano y liso ya que estos aspectos de la pastilla afectan en la variación de los resultados obtenidos por XRD.
2. Se recomienda preparar pastillas con el mismo grosor para disminuir la variabilidad de los resultados obtenidos por XRD.
3. Se recomienda pulir la muestra que se analizará en SEM para disminuir fuentes de error.
4. Sería pertinente hacer un estudio sobre el efecto de pulir la pastilla previa a analizar en XRD para tener pastillas planas y lisas.
5. Se recomienda encarecidamente evitar la exposición de las muestras al ambiente ya que estas reaccionan con el dióxido de carbono formando carbonato de calcio.
6. Se recomienda realizar un estudio para determinar el tiempo realmente necesario para detener la reacción con isopropanol.
7. Se recomienda utilizar un molino que permita llegar a polvos finos para el análisis por XRD.
8. Se recomienda refinar con polinomios en el análisis Rietveld para obtener datos menos variados y más acertados.



## X. BIBLIOGRAFÍA

- Aalto. (2013). *Hydration of Portland Cement*. Aalto University.
- Adil El-gray, A. (2016). *Determination of Major Oxides Percentages in Portland Cement of Some Sudanese Cement Manufactories*. American Journal of Applied Chemistry, 4(1), 14.
- Atkins, P.; Jones, L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Ed. Médica Panamericana (pp. 990).
- Bonvin, D. (2012). *Analysis of Clinker and Cement with Thermo Scientific ARL OPTIMX WDXRF Sequential Spectrometer*. Thermo Fisher Scientific.
- Buhrke, V.; Jenkins, R.; & Smith, D. (1998). *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis*. Wiley (pp. 360).
- Cempro. (2018). *Cementos Progreso*. Recuperado el 3 de abril de 2018, a partir de <http://www.cempro.com/>
- COGUANOR. (2010). *Cementos Hidráulicos*, Pub. L. No. ASTM-c1157, NTG-41095 13.
- Dodson, V. H. (1990). *Pozzolans and the Pozzolanic Reaction*. En *Concrete Admixtures* (pp. 159–201). Springer, Boston, MA.
- Gabrovsek, R., Vuk, T., & Kaucic, V. (2006). *Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis*, Acta Chim. Slov. (53), 159–165.

- Guiraldo, M.; Tobón, J. (2005). *Evolución Mineralógica del Cemento Portland durante el Proceso de Hidratación*. Dyna, (148), 69-81.
- Gómez, L., García, G., & Acevedo, J. (2015). *Estudio de la Hidratación de Pastas de Cemento Portland Reemplazadas con Escoria Granulada de Alto Horno, Ceniza Volante y Metacaolín: Efecto del Empleo de Dos Aditivos Superplastificantes*, ALCONPAT, 5(3), 203–218.
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Figi, R., & Adler, M. (2011). *Quantification of Hydration Phases in Supersulfated Cements: Review and New Approaches*, Advances in Cement Research, 23(6), 265–275.
- Hewlett, P. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. El Sevier.
- Jamal, H. (2017). *ASTM Types of Cement - Characteristics and Properties of Different Types of Cement*. Recuperado el 24 de marzo de 2018, a partir de <https://www.aboutcivil.org/ASTM-types-of-cements.html>
- Jumate, E., & Manea, D. (2011). *X-Ray Diffraction Study of Hydration Processes In the Portland Cement*, Materials Research, 14(1), 8.
- Knapen, E., Cizer, O., Van Balen, K., & Van Gemert, D. (2006). *Comparison of Solvent Exchange and Vacuum Drying Techniques to Remove Free Water from Early Age Cement-Based Materials*. Presentado en 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Canada.
- Kontoleonos, F., Tsakiridis, P., Marinos, A., & Katsiotis, N. (2013). *Dry-grinded Ultrafine Cements Hydration. Physicochemical and Microstructural Characterization*, Materials Research, 2(16), 404–416.

- Kosmatka, S., & Panarese, W. (1988). *Design and Control Mixes*. Skokie, Ill: Portland Cement Association.
- Kowalczyk, R., Gajewicz, A., & McDonald, P. (2014). *The Mechanism of Water-Isopropanol Exchange in Cement Pastes Evidenced by NMR Relaxometry*, RSC Adv., (4), 20709–20715.
- Kurdowski, W. (2014). *Cement and Concrete Chemistry*. Londres: Springer Science & Business Media.
- Liu, F. (2009). *Early-Age Hydration Studies of Portland Cement*. Hohai University, China.
- Mamlouk, M., & Zaniewski, J. (1999). *Materials for Civil and Construction Engineers*. Addison Wesley Longman, Inc.
- Mindess, S., & Young, F. (1981). *Concrete*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Inc.
- Moore, D. (2010). *Clinker Minerals*. Recuperado a partir de cementkilns.co.uk
- Morin, V., Walenta, G., Termkhajornkit, P., Baco, I., & Casabonne, J. (2011). *Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite Cement: Aether*. Presentado en 13th International Congress on the Chemistry of Cement, España.
- Neves, A., Mendes, M., Dweck, J., & Dias, R. (2015). *A Comparative Study Between the Early Stages Hydration of a High Strength and Sulphate Resistant Portland Cement and the Type II F Portland Cement Through NonConventional Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry*, Materials Research, 18(2), 291–296.

- Oda, A. (2012). *Hydration of Cement*. Misan University.
- OIA. (2009). *Oxford Instruments X-Supreme8000 for Rapid, Cost-effective Quality Control Analysis of Cement and Cement-making Material*. Oxford Instruments Analysis.
- PCA. (2017). *How Cement Is Made*. Recuperado el 24 de marzo de 2018, a partir de <http://www.cement.org/cement-concrete-applications/how-cement-is-made>
- PSU. (2015). *Composition of cement*. Recuperado el 24 de marzo de 2018, a partir de <http://www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/construction/curing/composition%20of%20cement.htm>
- Ridi, F. (2010). *Hydration of Cement: Still a Lot to be Understood*, Universidad de Florencia, 110–118.
- Saraya, M. (2010). *Stopping of Cement Hydration by Various Methods*, HBRC Journal, 6(2), 46–58.
- Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., & Bermejo, E. (2004). *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods*. Cement and Concrete Research, 34(9), 1541–1547.
- Snoeck, D., Velasco, L., Mignon, A., Van Vlierberghe, S., & Dubruel, P. (2014). *The Influence of Different Drying Techniques on the Water Sorption Properties of Cement-Based Materials*, El Sevier (64), 54–62.
- SPE. (2012). *Cement Hydration*. Society of Petroleum Engineers. Recuperado a partir de [petrowiki.org](http://petrowiki.org)
- Stutzman, P. E., Feng, P., & Bullard, J. W. (2016). *Phase Analysis of Portland Cement by*

*Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, (121), 47.

Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry* (2a ed.). Londres: Thomas Telford.

Thermo Scientific. (2008). *Identification and Quantification of Cement Phases by X-ray Diffraction*, Thermo Scientific, 4.

Thomas, J., & Jennings, H. (2014). *Phase Composition of Portland Cement*. Northwestern University. Recuperado el 3 de junio de 2018, a partir de [http://www.iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5\\_6.html](http://www.iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5_6.html)

Trochez, J., Torres, J., & Mejía, R. (2010). *Estudio de la Hidratación de Pastas de Cemento Adicionadas con Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) de una Refinería Colombiana*, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, (55), 26–34.

VICAT. (2010). *What is cement?* Recuperado el 24 de marzo de 2018, a partir de <http://www.vicat.com/Activities/Cement/What-is-cement>

Zhang, J., & Scherer, G. (2011). *Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement*, Cement and Concrete Research, (41), 1024–1036.





## XI. ANEXOS

Figura 70 Equipo de Difracción de Rayos X utilizado en la investigación.



Figura 71 Microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado en la investigación.



Figura 72 Equipo para TGA utilizado en la investigación.



Figura 73 Molino de discos utilizado para moler las pastillas de cemento.



Figura 74 Almacenaje de muestras. a) Pastilla de cemento a 14 días de hidratación sumergida en isopropanol para detener la reacción. b) Polvo de cemento a 7 días de hidratación preparado para ser analizado por XRD y TGA.



Figura 75 Pastillas de pasta de cemento utilizadas para la investigación.



Figura 76 Sección de pastilla recubierta con oro para su análisis en SEM.



Figura 77 Pila de curado de cubos utilizado para curar los cilindros a distintas edades de hidratación.



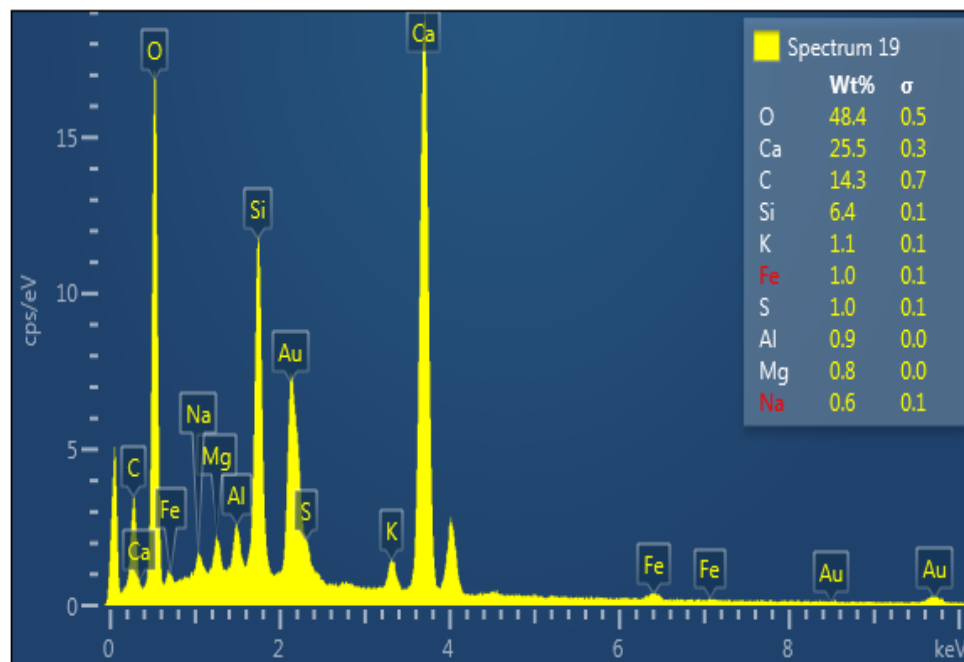
Figura 78 Cortadora de diamante usada para hacer las pastillas de cemento.



Figura 79 Desecadora donde se almacenaron las muestras.



Figura 80 Espectro de una sección de la pasta de cemento hallado por medio de SEM.



## XII. GLOSARIO

**Alita:** es el mineral más importante que constituye del cemento Portland, se encuentra entre el 50 - 70% en el cemento. Es silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) modificado en composición y estructura cristalina por sustituciones iónicas. Contribuye con resistencia a edades tempranas del cemento.

**Aluminato:** constituye el 5 - 10% del cemento Portland normal. Es aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), modificado en composición y a veces también en estructura por sustituciones iónicas. Libera mucho calor durante las etapas tempranas de hidratación, pero tiene poca contribución en la resistencia. El cemento bajo en C3A es resistente a sulfatos

**Amorfo:** El gel C-S-H o amorfo no solo es el producto de reacción más abundante, ocupando alrededor del 50% del volumen de la pasta, sino que también es responsable de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la pasta de cemento.

**Belita:** es el mineral que constituye el 15 - 30% del cemento Portland normal. Es silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) modificado por sustituciones iónicas. Contribuye en menor cantidad con la resistencia del cemento, especialmente a edades tardías.

**Cemento Portland:** cemento hidráulico, producido al pulverizar clinker consistente esencialmente de silicatos cálcicos hidráulicos, usualmente conteniendo una o más formas de sulfato de calcio hasta 5 por ciento de caliza como aditivo.

**Cemento:** mineral polvoroso fino fabricado con procesos muy precisos. Al mezclarlo con agua este polvo se transforma en una pasta que se une y endurece.

**Clinker:** esferas negras grisáceas formado por compuestos de calcio y silicio. Material intermediario formado en el proceso de fabricación del cemento.

**Etringita:** producto de hidratación que se forman del C3A y C4AF. La etringita se forma como un grupo distintivo de agujas prismática. No contribuyen significativamente con las propiedades del cemento.

**Ferrita:** constituye el 5 - 15% del cemento Portland normal. Es aluminoferrita tetracálcico ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ), modificado sustancialmente en composición por variación de la razón Al/Fe y sustituciones iónicas. Esta fase es la responsable del color del Clinker.

**Pasta de cemento:** material que se crea al mezclar agua con cemento. Después de cierto tiempo se endurece para formar un sólido. Se diferencia del concreto ya que la pasta de cemento no posee ningún tipo de agregado.

**Portlandita:** también conocido como CH o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se forma a partir de la hidratación de C3S y en menor cantidad, por C2S. Ocupa el 15% del volumen de una pasta de cemento. CH es el más soluble de los productos de hidratación, y por lo tanto, es un punto débil en el cemento desde el punto de vista de durabilidad.