



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral
Regional, Unidad Oaxaca

Ingeniería

“Monitoreo mediante resonancia magnética del curado interno de pasta de cemento conteniendo vidrio volcánico o polímero superabsorbente”

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias en
Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Presenta:

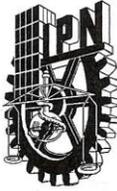
Ing. Manuel Alejandro López Arellanes

Directores de Tesis:

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

M. en C. Frank Manuel León Martínez

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, diciembre del 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 14:05 horas del día 14 del mes de noviembre del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA

para examinar la tesis titulada:

“Monitoreo mediante resonancia magnética del curado interno de pasta de cemento conteniendo vidrio volcánico o polímero superabsorbente”

Presentada por el alumno:

López
Apellido paterno
Nombre(s): Manuel Alejandro

Arellanes
Apellido materno

Con registro:

B	1	7	0	2	2	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

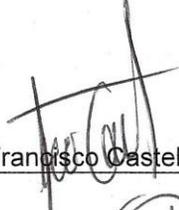
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, e virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita


M. en C. Frank Manuel León Martínez


Dr. Francisco Castellanos León


Dr. Miguel Chávez Gutiérrez


Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
PROFESORES


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 14 del mes noviembre del año 2019, el (la) que suscribe Manuel Alejandro López Arellanes alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro B170222, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y M. en C. Frank Manuel León Martínez y cede los derechos del trabajo titulado **“Monitoreo mediante resonancia magnética del curado interno de pasta de cemento conteniendo vidrio volcánico o polímero superabsorbente”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección mane_morrix9@outlook.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Manuel Alejandro López Arellanes

Nombre y firma



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

RESUMEN

La presente investigación evalúa la transferencia de humedad que ocurre desde un vidrio volcánico o un copolímero de acrilamida-acrilato de potasio superabsorbente utilizados como materiales de curado interno en pastas de cemento Portland. Se midieron las propiedades físicas y químicas de ambos materiales de curado, además se determinaron las absorciones de agua y las isothermas de desorción a 25 °C. Mediante relaxometría de ^1H de resonancia magnética se monitoreó por separado la transferencia de humedad desde el material de curado interno hacia pastas con relaciones agua/cemento de 0.30 y 0.42. Se realizaron mediciones globales de resonancia magnética a edades desde 0 hasta 56 días mediante la técnica Carr-Purcell-Meiboom-Gill en dos sistemas cementicios (100 % cemento Portland y otro de 90 % cemento y 10 % humo de sílice). Se determinó la transferencia espacial de humedad a distintos tiempos de hidratación en especímenes cilíndricos, mediante la técnica de imagenología Single Point Imaging. También se determinó el grado de hidratación de la pasta de cemento por medio de la técnica de pérdida por ignición y se compararon cualitativamente con los productos de hidratación observados en señales de espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X. Los resultados mostraron que ambos materiales cumplen con las características necesarias para realizar curado interno. Mediante relaxometría de RMN se observó una disminución de la porosidad capilar y un incremento de porosidad gel y entre capas producto de la hidratación. En pastas de cemento control con relación $a/c = 0.30$ un incremento evidente en los tiempos T_2 (rango de 1.5 a 5 ms) después de 14 días podría estar relacionado con microagrietamiento por retracción autógena. El vidrio volcánico a los 14 días transfirió el 99 % de su humedad, no así para el polímero que solo transfirió el 36 %, esto último debido al encogimiento de la partícula que se observó con el desplazamiento a tiempos cortos de T_2 y se comprobó mediante microscopía óptica. A través del análisis de intensidades de RMN, se observa que la transferencia de humedad por flujo capilar fue dominante en el vidrio volcánico. Con relación a los perfiles de humedad se obtuvo un mayor grado de hidratación (≈ 14 %) en pasta de cemento en contacto

con el material de curado. Finalmente, la distancia de transferencia de humedad en promedio a 28 días fue de 1.8 mm y de 0.6 mm para el vidrio y copolímero, respectivamente.

ABSTRACT

The present investigation evaluates the moisture transfer occurring from a volcanic glass or a super absorbent potassium acrylamide-acrylate copolymer used as internal curing materials in Portland cement pastes. The physical and chemical properties of both curing materials were measured, in addition to water absorption and desorption isotherms at 25 °C. Using ^1H magnetic resonance relaxometry, moisture transfer from the internal curing material to the cement paste was monitored separately in pastes with water/cement ratios of 0.30 and 0.42. Magnetic resonance bulk measurements were made at ages 0 to 56 days using the Carr-Purcell-Meiboom-Gill technique in two cement systems (100 % Portland cement and another 90% cement and 10 % silica fume). The spatial transfer of moisture at different hydration times in cylindrical specimens was determined using the Single Point Imaging imaging technique. The degree of hydration of the cement paste was also determined by the loss on ignition technique and was qualitatively compared with the hydration products observed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that both materials comply with the characteristics necessary to perform internal curing. NMR relaxometry showed a decrease in capillary porosity and an increase in gel and interlayers porosity resulting from hydration. In control cement pastes with a $w/c = 0.30$ an evident increase in T_2 times (range of 1.5 to 5 ms) after 14 days could be related to autogenous shrinkage micro-cracking. The volcanic glass transferred 99 % of its moisture in the first 14 days, but not for the polymer that only transferred 36 %; the latter due to the shrinkage of the particle that was observed through the displacement of T_2 to short times, which was verified by optical microscopy. Through the analysis of NMR intensities, it is observed that the transfer of moisture by capillary flow was dominant in the volcanic glass. In relation to moisture profiles, a higher degree of hydration ($\approx 14\%$) was obtained in cement paste in contact with the curing material. Finally, the average moisture transfer

distance at 28 days was 1.8 mm and 0.6 mm for the glass and copolymer, respectively.

DEDICATORIA

A DIOS

Por el don de la vida la cual me permite disfrutar con alegría. Por ser la luz en mi camino con el propósito de mejorar a cada día y levantarme cuando más he necesitado de él. Por las fuerzas que me da para poder lograr lo que hasta el día de hoy he podido llegar a ser y por bendecirme con la familia y amistades que me brindó.

A MI FAMILIA

A mis padres José Manuel y Martha que con sacrificio y amor han estado conmigo para apoyarme toda mi vida. Por ser mis ejemplos de vida y de superación personal. A mis hermanos Irving y Kevin que pese a la distancia me han podido llenar de ánimos para sobresalir y sentirlos cerca de mí. A la memoria de mi tío Eduardo Gerardo de Jesús (Q.E.P.D) y a mi tía Teresa Arellanes que siempre han visto por mi como un hijo, además de siempre inculcarme el hecho de superarme, por su cariño y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita, por el apoyo incondicional en mi formación como estudiante de licenciatura y posgrado. Por toda su paciencia, perseverancia, apoyo, motivación, consejos y amistad para lograr el objetivo planteado. Además de compartir conmigo sus conocimientos y experiencias profesionales.

Al M. C. Frank Manuel León Martínez, por su amistad incondicional acompañada de su paciencia, apoyo y motivación en todo momento. Además de los conocimientos compartidos a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Francisco Castellanos León, por las valiosas contribuciones y observaciones realizadas a mi trabajo, y su sincera amistad.

Al Dr. Miguel Chávez Gutiérrez, por su amistad, también por sus valiosas observaciones, comentarios y contribuciones realizadas para la mejora de mi trabajo.

Al Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo económico durante todo el tiempo de investigación, además de las instalaciones prestadas y por la beca BEIFI otorgada. Así también se agradece a la SIP del IPN por los apoyos a los proyectos clave 20180029 y 20196038 dentro de los cuales participé como estudiante de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México, por la beca otorgada para mis estudios de Maestría, así como también por el apoyo económico otorgado al proyecto CB-2014 con clave 239727 dentro del cual participé como estudiante de posgrado.

A mis compañeros del CIIDIR, de manera especial al M. en C. Samuel Ramírez Arellanes, por su tiempo para apoyarme en mi experimentación y por su amistad. A los M. en C. Floriberto Díaz, al Dr. Mario Cosmes, Dr. Arturo Ramírez, M. C. Wilian Ku Peralta, a la M. C. Yatzil Denih y al Ing. Jorge Omar Antonio, por su amistad y compañerismo.

A los miembros de mi comisión revisora: Dr. Miguel Chávez Gutiérrez, Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero, Dr. Francisco Castellanos León, M. C. Frank León Martínez y Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita, por el tiempo invertido en la revisión de mi trabajo de tesis y comentarios hechos al respecto con el fin de mejorarlo.

Índice

RESUMEN.....	3
ABSTRACT	4
DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTOS.....	7
Índice de Figuras	12
Índice de Tablas	15
Notaciones.....	16
Capítulo 1. Introducción	17
1.1 Planteamiento del problema.....	19
1.2 Antecedentes	20
1.2.1 Curado Interno.....	20
1.2.2 Materiales de curado interno.....	21
1.2.2.1 Agregados ligeros	21
1.2.2.2 Polímeros superabsorbentes	21
1.2.3 Técnicas para observar la transferencia de agua/efectos en las propiedades mecánicas/microestructura durante el curado interno.....	22
1.3 Justificación.....	25
1.4 Objetivos	26
1.4.1 Objetivo general.....	26
1.4.2 Objetivos específicos	26
1.5 Hipótesis	27
Capítulo 2. Marco teórico y conceptual	28
2.1 Hidratación del cemento.....	28
2.2 Mecanismos de hidratación	28
2.2.1 Desarrollo de microestructura durante la hidratación	29
2.3 Compuestos químicos producidos en la hidratación del cemento.....	32
2.3.1 Grado de hidratación	33
2.4 Retracción	34
2.4.1 Retracción química	34
2.4.2 Retracción autógena.....	35
2.5 Curado del concreto	36
2.5.1 Curado externo	36
2.5.2 Curado interno	37
2.6 Isoterma de sorción en materiales base cemento.....	39
2.6.1 Sorción	39

2.6.2 Tipos de isothermas de adsorción	41
2.7 Transporte de humedad	42
2.7.1 Primera Ley de Fick	42
2.7.1.1 Segunda Ley de Fick	42
2.7.2 Permeabilidad	43
2.7.2.1 Ley de Darcy	43
Capítulo 3. Materiales y método	45
3.1 Materiales.....	45
3.2 Método	47
3.2.1 Fase 1: Caracterización de materiales	48
3.2.1.1 Absorción del vidrio volcánico	48
3.2.1.2 Absorción del copolímero de acrilamida acrilato de Potasio superabsorbente	49
3.2.1.3 Isothermas de desorción del vidrio volcánico y copolímero de acrilamida de Potasio superabsorbente	50
3.2.1.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (EITF)	50
3.2.1.5 Difracción de rayos X de vidrio volcánico (DRX)	51
3.2.1.6 Análisis calorimétrico de vidrio volcánico (ATG, CBD)	51
3.2.1.7 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EXED)	51
3.2.1.8 Caracterización de la porosidad por microscopia electrónica de barrido	51
3.2.1.9 Caracterización de la porosidad de los materiales de curado interno por medio de relaxometría de protón de ¹ H de RMN	53
3.2.2 Fase 2: Monitoreo de la transferencia de humedad en pastas de cemento conteniendo materiales de curado interno	55
3.2.2.1 Mediciones globales de la transferencia de humedad desde los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento.....	55
3.2.2.1.1 Distribución del tiempo de relajación T ₂ obtenida por transformada inversa de Laplace	58
3.2.2.2 Perfiles de transferencia de humedad de materiales de curado interno saturado hacia pasta de cemento.....	59
3.2.3 Fase 3: Determinación de la distancia de transferencia de humedad y el efecto en la microestructura de la pasta	61
Capítulo 4. Resultados y discusión	64
4.1 Capacidad de absorción de agua e isothermas de desorción de los materiales de curado interno	64
4.2 Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de materiales de curado interno	67
4.3 Difracción de rayos X del vidrio volcánico.....	68
4.4 Análisis calorimétrico de vidrio volcánico.....	69

4.5 Caracterización de la porosidad de los materiales de curado interno por medio de MEB y relaxometría de RMN.....	70
4.6 Mediciones globales de la transferencia de humedad de los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento.....	74
4.6.1 Distribución de tiempo de relajación T_2 durante la transferencia de humedad..	84
4.7 Perfiles de transferencia de humedad de materiales de curado interno saturado hacia la pasta de cemento.....	93
4.7.1 Grado de hidratación de las pastas de cemento en contacto y aislado del material de curado interno.....	95
4.8 Radio de acción de humedad adicional desde los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento.....	100
Conclusiones	104
Referencias	106
Apéndice.....	112
A.1 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EXED)	112
A.5 Humedad relativa usada para isoterms de desorción a 25 °C.....	112

Índice de Figuras

Figura 1 Simulación de hidratación y formación de estructura en materiales base cemento Portland, a) reacción topoquímico y b) a través de solución (Van Breugel, 1991).....	29
Figura 2 Etapas que conforman el proceso de hidratación del cemento Portland (Gartner et al., 2008).	30
Figura 3 Productos asociados con las etapas de hidratación del cemento Portland, (Locher, 2006).	30
Figura 4 Representación esquemática de los diferentes tipos de poros en pastas de cemento Portland ordinario, (Neville y Brooks, 2010a).	31
Figura 5 Desarrollo de la hidratación del cemento a distintas relaciones a/c de una pasta de cemento hidratada como un sistema cerrado (Powers, 1948).	33
Figura 6 Cambios de volumen por retracción química y retracción autógena de pasta de cemento (Kosmatka et al., 2003).	36
Figura 7 Esquema ilustrativo de la diferencia entre adsorbente, adsorbato y el adsorbtivo (Gudmundsson, 2003).	40
Figura 8 Tipos de isotermas de adsorción (física) según la clasificación de la IUPAC.	41
Figura 9 Representación de la Ley de Darcy en un elemento infinitesimal.	43
Figura 10 Curva granulométrica de vidrio volcánico en bruto.	46
Figura 11 Representación esquemática del desarrollo experimental, mostrando las tres fases de la investigación.....	47
Figura 12 a) Imagen del vidrio volcánico original obtenida con el MEB. b) Imagen recortada, duplicada, filtrada y transformada a 8-bit.	52
Figura 13 a) Imagen de la muestra coloreando en rojo las zonas correspondientes a la porosidad con el umbral elegido y b) imagen obtenida en formato binario.	53
Figura 14 a) Especímenes cilíndricos utilizados para las mediciones de RMN, b) espectrómetro Maran DRX HF 12/50 NMR 12.9 MHz.	57
Figura 15 a) Decaimientos típicos de la magnetización transversal obtenidas con la técnica CPMG en pastas de cemento con relación a/c = 0.30 y 0.42, y b) transformada inversa de Laplace de los decaimientos mostrados en la figura a).	58
Figura 16 Espécimen utilizado para obtener perfiles de humedad en las muestras de pasta de cemento con MCI. Una muestra de pasta de cemento estuvo aislada (control) y la otra estuvo en contacto con el MCI (la flecha indica la dirección de transferencia de humedad.	60
Figura 17 Especímenes de pasta de cemento blanco con VV (izquierda) PSAk (derecha). La violeta de genciana marca el avance del frente húmedo desde la superficie de los MCI hacia la pasta de cemento.	61
Figura 18 a) Imagen de regla milimétrica y b) imagen de una partícula de VV dentro de la pasta de cemento tomada a una magnificación de 20x.	62
Figura 19 Área de la partícula del MCI (a_1) y el área alcanzada por el frente húmedo adicional proporcionada por el MCI (a_2).	63
Figura 20 Absorción de agua en vidrio volcánico base seca para dos distintos tamaños de partícula.	64
Figura 21 Absorción del PSAk en ambiente con agua desionizada y una solución alcalina de $\text{KOH}+\text{Na}_2\text{SO}_4$	65

Figura 22 Tamaño de partícula de PSAk en estado a) seco, b) saturado con solución de KOH+Na ₂ SO ₄ y c) agua pura.....	65
Figura 23 Pérdida de humedad (u) del vidrio volcánico a distintas humedades relativas a 25 °C. ..	66
Figura 24 Pérdida de humedad (u) del polímero superabsorbente a distintas humedades relativas a 25 °C.	67
Figura 25 Espectros de EITF en modo transmitancia de a) VV y b) PSAk.....	68
Figura 26 Espectros de DRX del vidrio volcánico, a) natural y b) calentado a 600 °C.	69
Figura 27 Resultados de ATG y DCB del VV.....	70
Figura 28 Distinta porosidad en la misma zona de VV observada por MEB a) 50x, b) 500x y c) 1000x.	70
Figura 29 a) Histograma de porosidad de fracción de área entre poros y b) histograma de porosidad de fracción de área total incluyendo sólido del vidrio volcánico. Los intervalos de diámetro son cada 10 micras con valores extremos del intervalo inferior abierto y superior cerrado (lim_{inf}, lim_{sup}].	71
Figura 30 PSAk saturado con agua desionizada.....	72
Figura 31 Tiempos de relajación T ₂ e intensidades de la señal, tanto del VV y del PSAk saturados, así como de agua libre y agua dopada con CuSO ₄ . Las figuras indican: ● = porosidad pequeña, ▼ = porosidad mediana y ■ = porosidad grande.	73
Figura 32 a) Tiempos de relajación T ₂ para pastas de cemento control con relación a/c = 0.30 (●) y 0.42 (línea continua) con 100 % CPO y b) pastas de cemento control con relación a/c = 0.30 (■) y 0.42 (línea continua) con 10 % HS a distintas edades. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para a/c=0.30 y el subíndice 2 para a/c=0.42.....	75
Figura 33 Distribución de tiempo de relajación T ₂ de pastas de cemento control con relación a/c = 0.30 (figuras a y b) y 0.42 (figuras c y d) a distintas edades. Las figuras a y c corresponden a pastas de cemento con 100 % CPO y las figuras b y d corresponden a pastas de cemento con sustitución del 10 % de HS. Las zonas de color indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande.....	76
Figura 34 Tiempos de relajación T ₂ para pastas de cemento conteniendo VV (■), PSAk (▲) y pasta control (línea continua) con relación a/c = 0.30 a distintas edades. Las figuras a y b corresponden a pastas de cemento con 100 % de CPO y las figuras c y d corresponden a pastas con sustitución del 10 % de HS. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para pasta de cemento con MCI y el subíndice 2 para pasta de cemento control.....	78
Figura 35 Evolución de la fracción de intensidad de la señal de RMN. Figuras a y b son pastas con 100 % de cemento CPO y figuras c y d son pastas de cemento con 10 % sustitución de HS, con relación a/c = 0.30 a distintas edades. Figuras de izquierda indican la porosidad capilar y las de la derecha indican la porosidad gel del CSH.	80
Figura 36 Tiempos de relajación T ₂ para pastas de cemento conteniendo VV (■), PSAk (▲) y pasta control (línea continua) con relación a/c = 0.42 a distintas edades. Las figuras a y b corresponden a pastas de cemento con 100 % de CPO y las figuras c y d corresponden a pastas con sustitución del 10 % de HS. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para pasta de cemento con MCI y el subíndice 2 para pasta de cemento control.....	81

Figura 37 a) Cantidad de agua relativa a la intensidad (g) para cada material de curado interno dentro de pasta de cemento a/c = 0.30 con 100 % de CPO y b) su flujo másico (g de agua/h).	83
Figura 38 a) Cantidad de agua relativa a la intensidad (g) para cada material de curado interno dentro de pasta de cemento a/c = 0.30 con 10% de sustitución de HS y b) su flujo másico (g de agua/h). 84	
Figura 39 Distribución de tiempo de relajación T ₂ para pastas de cemento con VV (superior), PSAk (en medio) y pasta de cemento control (inferior) con relación a/c = 0.30 a distintas edades. Las figuras a, c y e corresponden a pasta de cemento con 100 % de CPO y las figuras b, d y f corresponden a pasta de cemento con sustitución del 10 % HS. Las zonas de color indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = poros del gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad grande.....	85
Figura 40 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.30 con 100 % de CPO a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).	87
Figura 41 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.30 con sustitución del 10 % de HS a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).	89
Figura 42 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.42 con 100 % de CPO a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).	91
Figura 43 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.42 con sustitución del 10 % de HS a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).	92
Figura 44 Perfiles de humedad en pasta de cemento relación a/c = 0.30 (izquierda) y 0.42 (derecha), con VV (figuras a y b), PSAk (figuras c y d), con pasta de cemento en contacto (zona azul) y aislada (zona roja) a distintas edades.	93
Figura 45 Perfiles de humedad en pasta de cemento relación a/c = 0.30 (izquierda) y 0.42 (derecha), con vidrio volcánico (figuras a y b), polímero superabsorbente (figuras c y d), con pasta de cemento en contacto (zona azul) y aislada (zona roja) a distintas edades.	93
Figura 46 Grado de hidratación de pastas de cemento con relación a/c=0.30 en contacto con VV, PSAk y pasta control a 28 días de hidratación.	96
Figura 47 Espectros de infrarrojo medio de transformada de Fourier de pastas de cemento con relación a/c=0.30 en contacto y aisladas con VV y PSAk a los 28 días de edad.....	97
Figura 48 Áreas bajo la curva de las bandas de absorción de EITF de pastas cemento relación a/c=0.30 de 28 días de edad en contacto y aisladas del MCI.	98
Figura 49 Espectros de DRX de pastas de cemento con relación a/c = 0.30 en contacto con VV PSAk y pasta de cemento control (aislada de MCI) a 28 días de edad. 1) C3S, 2) C2S, 3) portlandita, 4) etringita, 5) CaCO ₃ , 6) yeso y 7) cobre metálico.....	99

Figura 50 Distancia de transferencia de humedad desde VV (superior) y PSAk (inferior) hacia la pasta de cemento blanco a 1, 3, 5, 7, 14 y 28 días de hidratación (de izquierda a derecha). Imagen tomada con un microscopio óptico a una magnificación de 20x.	100
Figura 51 Área de pintado por acción de la transferencia de humedad con colorante de los MCI hacia la pasta de cemento blanco a distintas edades.	101
Figura 52 Distancia del radio de acción alcanzado por la transferencia de agua desde los MCI hacia pasta de cemento blanco a distintas edades.	101
Figura 53 Heterogeneidad en la transferencia de humedad del VV observado con microscopía óptica (izquierda) y micrografía electrónica de barrido de la estructura porosa del VV a 500x de magnificación (derecha).	102
Figura 54 Partículas de PSAk encogidas (flechas azules) rodeadas de CSH poco denso (flechas naranjas) observado con microscopía óptica dentro de pasta de cemento con una magnificación de 20x. Las flechas verdes muestran el encogimiento del PSAk.	103
Figura 55 Productos de CSH formados en la superficie del PSAk y en el espacio entre partícula y pasta de CPO.	104

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de tamaño de poro por la IUPAC.	41
Tabla 2. Composición química del cemento Portland, humo de sílice y del vidrio volcánico.	45
Tabla 3. Parámetros utilizados en la técnica CPMG para caracterizar los materiales de curado interno saturados.	54
Tabla 4. Nomenclatura de pastas de cemento control y con materiales de curado interno para ambos sistemas cementicios.	56
Tabla 5. Parámetros utilizados en la técnica CPMG para caracterizar las muestras de pasta de cemento curadas con MCI.	58
Tabla 6. Tamaño de poros de vidrio volcánico calculados con la ecuación 21.	74
Tabla 7. Bandas de absorción de infrarrojo de algunas fases y productos de hidratación de un cemento Portland.	96

Notaciones

Notación química de óxidos composicionales del cemento

C=CaO A=Al₂O₃ K=K₂O M=MgO
S=SiO₂ F=Fe₂O₃ \hat{S} =SO₃
H=H₂O N=Na₂O C=CO₃

Notaciones de las fases anhidras e hidratadas del cemento

C₃S Silicato tricálcico (Alita)
C₂S Silicato dicálcico (Belita)
C₃A Aluminato tricálcico (Celita)
C₄AF Ferroaluminato tetracálcico (Felita)
C \hat{S} H₂ Sulfato de calcio dihidratado (Yeso)
CH Hidróxido de calcio (Portlandita)
CSH Silicato de calcio hidratado
AFt Aluminio-ferrita-trisustituida (grupo de trisulfoaluminato de calcio hidratado)
AFm Aluminio-ferrita- monosustituida (grupo de monosulfoaluminato de calcio hidratado)

Abreviaturas utilizadas a lo largo de esta tesis

CI Curado interno
RMN Resonancia magnética nuclear
a/c Relación agua/cemento
MCI Material de curado interno
ALS Agregado ligero saturado
AC_{tb} Capacidad de absorción
HS Humo de sílice
HR Humedad relativa
CPO Cemento Portland ordinario
PSAk Copolímero de acrilamida-acrilato de potasio superabsorbente
PSA Polímero superabsorbente
VV Vidrio volcánico
MEB Microscopia electrónica de barrido
CS Retracción química
EITF Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
DRX Difracción de rayos X
ATG Análisis termo-gravimétrico
CDB Calorimetría diferencial de barrido
EXED Espectroscopia de rayos X de energía dispersa
CPMG Secuencia de pulsos de Carr-Purcell-Meiboon-Gill
TIL Transformada inversa de Laplace
SPI Imagen de un solo punto (Single-point imaging)

Capítulo 1. Introducción

El concreto hidráulico es una mezcla de cemento, agua, agregados finos, agregados gruesos y aditivos; el cemento anhidro reacciona con el agua para producir un material cementante que junto a los agregados forman un material poroso resistente mecánicamente y con un rango amplio de permeabilidad a líquidos, gases e iones. Además es el material más utilizado en el mundo de la construcción y especialistas en el tema aseguran que seguirá ocupando este lugar durante mucho tiempo, debido a que no existe un material que pueda mejorar las propiedades de resistencia y durabilidad que el concreto ofrece (Scrivener et al., 2017).

Para obtener las propiedades requeridas de resistencia mecánica y durabilidad, el concreto se debe curar en condiciones de temperatura y humedad adecuadas que contribuyan al proceso de hidratación. Se utilizan distintas formas de curar el concreto, enfocándose en dos tipos principales: el curado externo y el interno.

El curado externo retiene la humedad por medio del uso de membranas de curado, hojas de plástico o lonas, o bien aporta humedad por medio de rocío de agua, anegamiento en superficies horizontales, o con materiales saturados como fibras, tierra, aserrín o arena húmeda. Estos materiales se colocan inmediatamente que el concreto tenga una dureza superficial para evitar daños en su acabado; o mediante el riego de agua controlado, continuo y fino, para evitar erosionar la superficie del material.

Por otra parte, el curado interno (CI) originalmente definido por el Instituto Americano del Concreto como el "proceso por el cual la hidratación del cemento continúa debido a la disponibilidad de agua interna que no es parte del agua de mezcla" (ACI (308-213) R-13, 2013), a través de agregados ligeros previamente humedecidos, que liberan agua según sea necesario para la hidratación o para reemplazar la humedad perdida por evaporación o autodesecación (Neville y Brooks, 2010). Por tal razón es un método para la prevención o reducción de "contracción autógena", mejorando la microestructura de la pasta de cemento hidratada, asociada a una mejor distribución interna del agua de curado, evitando

microagrietamiento que permita el ingreso de agentes agresivos que puedan afectar la durabilidad del concreto.

El (los) mecanismo (s) de transporte de humedad por efecto del curado interno se lleva a cabo debido a que la humedad relativa dentro del sistema cementicio disminuye a partir de la autodesecación de la pasta de cemento, lo cual genera gradientes de humedad y presiones capilares (ACI (308-213) R-13, 2013). Esta diferencia de gradientes de humedad se controla mediante la incorporación de agregados saturados que actúan como depósitos de agua, de los cuales la pasta de cemento puede absorber agua por succión capilar y evitar o disminuir la contracción autógena (Kovler y Jensen, 2007). Sin embargo, los parámetros de transporte y/o mecanismo de transporte pueden variar dependiendo del tipo de agregado que se utilice y de las propiedades de la pasta de cemento.

La resonancia magnética nuclear (RMN) se ha utilizado para estudiar el comportamiento del agua u otros fluidos en distintos materiales porosos, entre ellos aquellos basados en cemento. Esto es gracias a que es una técnica no destructiva y no invasiva. La RMN permite monitorear cambios en el agua evaporable dentro del material en estudio y el refinamiento de los poros dentro de sistemas cementicios (Snoeck et al., 2017). En este trabajo se utilizó esta técnica para monitorear el transporte de humedad desde un vidrio volcánico (VV) y un polímero superabsorbente (PSA) saturados hacia la pasta de cemento circundante.

1.1 Planteamiento del problema

Durante el proceso de hidratación, cuando el cemento entra en contacto con el agua, se inicia una serie de cambios volumétricos como la retracción química y autógena, dando origen a la presencia de esfuerzos de tensión capilar capaces de generar retracción y en caso de estar restringida, genera agrietamiento. La retracción autógena puede presentarse algunas horas después de la preparación del concreto, siendo muy importante este incremento en concreto con relaciones a/c inferiores a 0.42 debido a que su baja permeabilidad no permite el ingreso del agua de curado externo al interior del material y que mitigue la autodesecación (Choi, 2017; Liu et al., 2017; Trtik et al., 2011; Zou et al., 2015). Por lo tanto, los métodos de curado tradicionales no solucionan el problema de retracción autógena en concretos con baja relación a/c, por lo que es necesario curar el concreto desde el interior (curado interno) con el empleo de materiales saturados dispersos en la pasta de cemento para mantener condiciones de humedad altas y asegurar las propiedades mecánicas y de durabilidad adecuadas.

La transferencia de humedad desde cualquier material utilizado como reservorio interno de agua hacia la pasta de cemento puede variar en función de las propiedades de transporte tanto de la pasta durante la hidratación, como del material de curado interno (MCI), lo cual no permite generalizar recomendaciones acerca del material de curado interno a utilizar. Se conoce que la porosidad de la pasta de cemento absorbe por succión capilar el agua de un agregado ligero saturado actuando como fuente de agua (Kovler y Jensen, 2007). Sin embargo, se requiere un mayor entendimiento, empleando técnicas de monitoreo no destructivas y no invasivas, del modo en el que actúan distintos materiales que pueden utilizarse como fuentes de agua interna extra para realizar curado interno de la pasta de cemento y del (los) mecanismo (s) de transporte de humedad que se puedan llevar a cabo durante dicho proceso.

Por ello es necesario estudiar las propiedades físicas y químicas de los materiales de curado interno, así como analizar el comportamiento de esos materiales de

curado con relación a los mecanismos de intercambio de humedad con la pasta de cemento, para explicar su influencia en la velocidad y continuidad de transferencia.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Curado Interno

El uso de materiales de curado interno (MCI) por medio de agregados ligeros prehumedecido tuvo sus inicios con la propuesta de reemplazar parcialmente un 25 % de volumen de agregados de peso normal por agregado ligero prehumedecido para crear una fuente de agua dentro del concreto (Weber y Reinhardt, 1997). Esto permitió un curado interno continuo y se pudo minimizar la retracción autógena. Por su parte, Bentz et. al. (2005), propusieron ecuaciones para estimar el nivel de reemplazo de agregado ligero saturado necesario para garantizar la cantidad de agua necesaria para el curado interno del concreto. Ellos aplicaron un modelo microestructural en tres dimensiones para determinar la fracción de la pasta de cemento dentro de una distancia dada desde las superficies de agregados ligeros.

Los trabajos previamente mencionados, no involucraron pruebas para conocer propiedades mecánicas del concreto con curado interno. Sin embargo, Şahmaran et. al. (2009) investigaron los efectos del curado interno en las propiedades mecánicas y de estabilidad dimensional (ensayos de tracción uniaxial, flexión y resistencia a la compresión, desarrollo de grietas, contracción autógena y por secado) al sustituir agregado ligero saturado (ALS) con cierto porcentaje de arena de sílice como MCI en mezclas de compuestos cementantes para distintos niveles de reemplazo de ALS. Los resultados mostraron que un 20 % de reemplazo de arena de sílice por ALS reduce eficazmente la contracción autógena y por secado. Subrayando que existe un tamaño nominal máximo de agregado ligero de 4.76 mm que puede generar un efecto negativo en resistencia mecánica y ductilidad. También identificaron que las tensiones de contracción autógena de los cementantes control con relación $a/c=0.27$ con alto contenido de ceniza volante se desarrollaron rápidamente en edades tempranas.

1.2.2 Materiales de curado interno

1.2.2.1 Agregados ligeros

Debido a que las propiedades mecánicas y de durabilidad de los sistemas cementantes están influenciados por las condiciones de curado, Castro et al., (2011) sometieron a saturación 15 tipos de agregado ligero distintos como arcillas, esquistos y pizarras expandidas, para estudiar sus propiedades de absorción y desorción de agua, obteniendo un rango de entre 6 y 31 % de agua absorbida durante inmersión por 24 h. Los valores de absorción a 6 y 24 h son aproximadamente 60 y 85 % de los materiales saturados al vacío, respectivamente. Concluyeron que entre el 85 y el 95 % del agua absorbida se liberó dentro de las primeras 24 h a humedades relativas mayores a 93 %.

Por otra parte, Golias et. al. (2012), exploraron el potencial que tiene el fabricar concretos curados internamente con agregado ligero a diferentes contenidos de humedad inicial antes de ser mezclados: secados al horno, humedecidos durante 24 h y saturados al vacío. Encontrando que cuando el agregado ligero se usa en condiciones de secado al horno, puede absorber hasta 55 % del valor de absorción de 24 h de agua de la pasta antes del proceso de fraguado y devolverla al sistema como agua de curado interno. Cuando se satura el agregado a vacío, retiene más agua extra en poros más pequeños, de los cuales es más difícil que el agua sea cedida a la pasta de cemento. Esta mezcla puede generar beneficios de mayor hidratación que conduce a una mayor resistencia a la compresión, menor absorción de agua y una menor conductividad eléctrica (permeabilidad). Incluyendo reducción en el índice de contracción autógena y por ende una menor fisuración a edades tempranas.

1.2.2.2 Polímeros superabsorbentes

El uso de materiales artificiales como reservorios de agua extra se han convertido en otra alternativa para reducir las deformaciones volumétricas internas en materiales cementantes, siendo Jensen y Hansen (2002), los primeros en proponer

el uso de PSA (copolímeros de acrilamida/ácido acrílico reticulados covalentemente) para proporcionar agua de curado extra y contrarrestar la retracción autógena. Los investigadores concluyeron que los PSA fueron capaces de minimizar la deformación autógena y mantener una humedad relativa alta dentro de la pasta de cemento. Mechtcherine (2016), menciona que el uso de PSA como aditivo dentro del concreto contribuyó con el control de agua libre para la mezcla y un buen control de sus propiedades reológicas del concreto fresco, además de la mitigación de la contracción autógena y plástica a través de curado interno.

Shen et. al., (2015) utilizaron como PSA un copolímero de acrilamida/acido acrílico reticulado covalentemente en suspensión para investigar la influencia de este MCI en el comportamiento y potencial de agrietamiento en concretos con relación $a/c=0.33$ bajo condiciones adiabáticas. Los resultados indicaron que la temperatura adiabática del concreto aumentó, la contracción autógena disminuyó con el aumento de la cantidad de PSA.

Nestle et al., (2009) estudiaron por medio de relaxometría de RMN el equilibrio hídrico entre partículas secas de PSA de dos tamaños distintos y una matriz de cemento, cemento Portland ordinario y cemento blanco. Observaron una rápida absorción de agua en menos de 5 minutos después de la elaboración de la mezcla, por parte de los PSA. También observaron que el agua es devuelta a la pasta de cemento al inicio de la reacción de hidratación y finaliza después de 1 día para PSA con un tamaño de partícula seca inferior a $125\ \mu\text{m}$ y alrededor de 2 días para partículas con mayor tamaño.

1.2.3 Técnicas para observar la transferencia de agua/efectos en las propiedades mecánicas/microestructura durante el curado interno

Maruyama et al., (2009) utilizaron radiografía de neutrones para obtener imágenes bidimensionales del transporte de agua de una partícula de ALS que estaba rodeada de pasta de cemento endurecido. Observaron que parte del agua en el ALS se transfirió a la pasta de cemento durante las primeras 3 h después de ser colada. Pudieron identificar que la pasta de cemento ubicada a 3 mm de distancia de la superficie del ALS mostró una disminución en el contenido de agua. También

lograron observar evidencia de transporte de agua continuo a las 21 h después de ser colada, abarcando una distancia en un rango de 3 y 8 mm desde la superficie del agregado.

Fourmentin et al., (2017) utilizaron la técnica de RMN de ^1H para monitorear la transferencia de líquido entre una pasta de cemento en contacto con un medio poroso analizando la evolución de la distribución de los tiempos de relajación. Observaron que cualquiera que sea la fracción de agua inicial en la pasta de cemento, un medio poroso tiene la capacidad de extraer rápidamente una cantidad significativa de agua de la pasta y devolverla después durante el proceso de hidratación.

Sun et. al., (2015) investigaron los efectos del curado interno en la microestructura de la pasta de cemento, por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), así como por ensayos de permeabilidad en muestras de mortero de cemento con ALS (con curado interno) y arenas de peso normal (sin curado interno). Su técnica se basó en reconstrucción de una imagen 3D para el análisis de las propiedades de transporte, pudiendo calcular porosidad total, porosidad conectada y permeabilidad de las muestras. Concluyeron que la permeabilidad de la sección de la zona de transición interfacial en especímenes con curado interno fue menor en comparación con las muestras sin curado interno debido a una menor porosidad interconectada y tamaños de poros más pequeños. Con análisis de imágenes obtenidas con la misma técnica de microscopía electrónica de barrido, Justs et. al., (2015) determinaron la capacidad de absorción de un PSA en pastas de cemento endurecidas. Observaron que las cavidades de los PSA llegan a ser parcialmente llenados con portlandita durante la hidratación del cemento. Con ayuda de calorimetría isotérmica mostraron que el agua extra contenida en el PSA acelera el pico de hidratación principal, produciendo mayor grado de hidratación, demostrando que es eficaz para reducir la disminución de humedad relativa interna y la contracción autógena.

En términos de durabilidad, Bogas et al., (2013), analizaron las propiedades mecánicas de un concreto estructural ligero producido con agregado ligero de

escorias naturales. Su estudio experimental constó de diferentes composiciones de concreto que involucraban un concreto estructural común y uno de alto desempeño. Se determinaron las propiedades de resistencia a la compresión, tracción, módulo de elasticidad, contracción autógena, absorción capilar, carbonatación y resistencia a cloruros. Observaron que las propiedades mecánicas no fueron las óptimas con la incorporación de escorias. El concreto ligero más eficiente con escorias solo pudo alcanzar una resistencia a la compresión de hasta 35 MPa aproximadamente, pudiendo alcanzar una resistencia de 50 MPa en concreto ligero estructural normal. Por otra parte, la contracción a largo plazo aumentó con el reemplazo del agregado de peso normal por ALS. Sin embargo, la contracción a edad temprana puede compensarse por el efecto de curado interno provisto por las escorias. La absorción capilar, la penetración de cloruros y la resistencia a la carbonatación fueron afectadas negativamente por la alta porosidad de las escorias.

Lura et. al., (2004) obtuvieron morteros con mayor resistencia a la compresión (5 y 6 %), mayor grado de hidratación (40 y 20 %) determinado mediante la técnica de pérdida por ignición y menor contracción autógena determinada utilizando un dilatómetro para medir la tensión lineal autógena desde el momento del fraguado (28 y 78 %) sustituyendo 4 y 8 % de piedra pómez respectivamente en volumen de la mezcla de mortero.

1.3 Justificación

La demanda de materiales estructurales de alto desempeño base cemento Portland hace necesario considerar los cambios volumétricos a los cuales están propensos a sufrir debido a la retracción autógena. Por ello es necesario el uso de materiales de curado interno para reducir dicha retracción en materiales con baja relación a/c , de lo contrario, la generación de microagrietamiento incrementaría la permeabilidad y reduciría su durabilidad.

Existen varias alternativas de materiales para curado interno, los cuales tendrán una cierta eficiencia para almacenar agua y cederla cuando la pasta de cemento lo requiera. Por ejemplo, el uso del VV como reservorio de agua extra para efectuar un curado interno dentro de un material base cemento es una alternativa local, y su incorporación es factible debido a su naturaleza porosa e hidrofílica, así como por su disponibilidad en la región. Su comparación con un material de uso común como un PSAk permitiría determinar su eficiencia y conocer las características de transporte de humedad que permitan seleccionar el más adecuado según su aplicación.

El uso de RMN de ^1H permite monitorear el transporte de humedad de manera no invasiva y no destructiva, para conocer el comportamiento de estos materiales con relación a los mecanismos de transferencia de humedad hacia la pasta de cemento y seleccionar el más adecuado para una aplicación específica.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Determinar el (los) mecanismo (s) de transporte de humedad desde un vidrio volcánico y un polímero superabsorbente saturados hacia la pasta de cemento, y el efecto de estos en distintos sistemas cementantes, para conocer el radio de acción, grado de hidratación de la pasta circundante, porosidad y la velocidad de transferencia de humedad hacia la pasta de cemento, con el objeto de seleccionar el tipo de agregado más compatible con las propiedades de la pasta de cemento.

1.4.2 Objetivos específicos

- Evaluar las propiedades de absorción de agua del vidrio volcánico y del polímero superabsorbente, así como determinar las isotermas de desorción de ambos materiales a una temperatura de 25 °C con base en el método gravimétrico.
- Caracterizar y determinar el tamaño nominal de la porosidad de los materiales para curado interno utilizando RMN y MEB.
- Elaborar especímenes de pasta de cemento conteniendo ambos materiales de curado por separado en estado saturado y analizar la transferencia de humedad por medio de RMN y los efectos en la porosidad de la pasta de cemento circundante por medio de MEB.
- Determinar el (los) mecanismo (s) dominante (s) en la transferencia de humedad, así como su velocidad de flujo, y el radio de influencia de ambos materiales de curado en la pasta de cemento.

1.5 Hipótesis

- La transferencia de humedad del VV o PSA hacia la pasta de cemento o viceversa dependen del mecanismo de transporte de humedad que se establezca, las propiedades de desorción del MCI, la permeabilidad de la pasta de cemento, la estabilidad volumétrica del MCI, la reacción química que pueda generarse entre el MCI y los productos de hidratación de la pasta de cemento.
- La transferencia de humedad desde el VV es dominada por flujo capilar, que debido a su estructura vesicular y rigidez permiten conservar el tamaño de sus poros constante y permanece en contacto con la pasta circundante.
- La transferencia de humedad desde el PSA se realiza por medio de una combinación entre flujo capilar durante los primeros instantes y sobre la superficie que permanece en contacto con la matriz cementante y un flujo mediante difusión de vapor de agua provocado por la reducción de volumen conforme se desorbe la humedad que contiene.

Capítulo 2. Marco teórico y conceptual

2.1 Hidratación del cemento

La hidratación del cemento se debe a la reacción química entre el cemento anhidro y el agua. Las variables que condicionan la microestructura que se desarrollará en el material son la relación agua/cemento en peso, la temperatura y el tipo de curado (Feldman y Sereda, 1970), así como el grado de hidratación del cemento.

Las expresiones "hidratación del cemento" y "reacción de hidratación" se utilizan para describir los procesos fisicoquímicos y termodinámicos que se desarrollan, de forma simultánea o secuencial, cuando el cemento Portland entra en contacto con el agua.

2.2 Mecanismos de hidratación

Existen dos mecanismos de hidratación del cemento Portland (Figura 1). En el primer mecanismo llamado topoquímico o hidratación en estado sólido del cemento, las reacciones se llevan a cabo en la superficie de los compuestos anhidros sin que estos se hayan disuelto (Mehta y Monteiro, 2006).

El segundo es la hidratación a través de solución, que comprende la disolución de los compuestos anhidros a sus constituyentes iónicos, la formación de hidratos en la solución y, debido a su baja solubilidad, la precipitación final de los hidratos de la solución sobresaturada. El mecanismo a través de solución contempla la reorganización completa de los constituyentes de los compuestos originales durante la hidratación del cemento (Mehta y Monteiro, 2006).

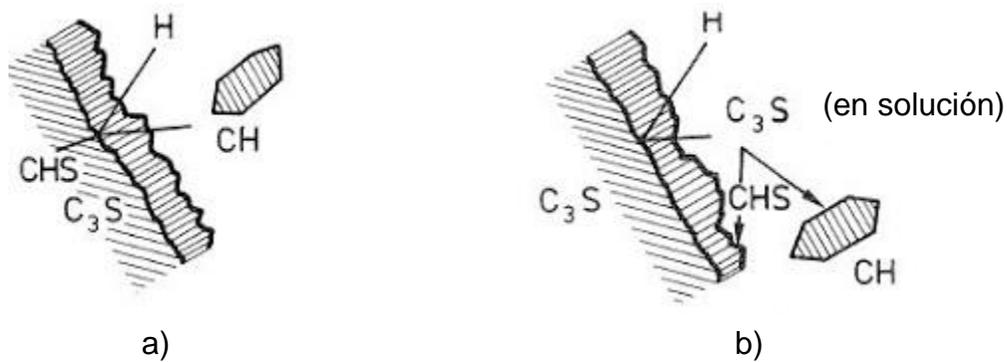


Figura 1 Simulación de hidratación y formación de estructura en materiales base cemento Portland, a) reacción topoquímica y b) a través de solución (Van Breugel, 1991).

2.2.1 Desarrollo de microestructura durante la hidratación

El proceso de hidratación abarca distintas etapas (Figura 2), en cuanto entra en contacto el C_3S con el agua, comienzan a producirse reacciones que liberan iones de calcio e hidroxilo en la solución, aumentando la temperatura (Etapa I). Un segundo periodo denominado *periodo de inducción* o *latente* (Etapa II), donde continua la disolución y el pH alcanza un valor alto (alrededor de 12.5).

Después de alcanzar un valor crítico de calcio e iones hidroxilo, se genera una cristalización de hidróxido de calcio (CH) y silicato hidratado de calcio (CSH), provocando la aceleración de la rigidez, acompañado de una reacción rápida (Etapa III). En etapas siguientes IV y V existe la formación continua de productos de hidratación, pero con una velocidad de reacción más lenta y controlada por difusión (Esping, 2007).

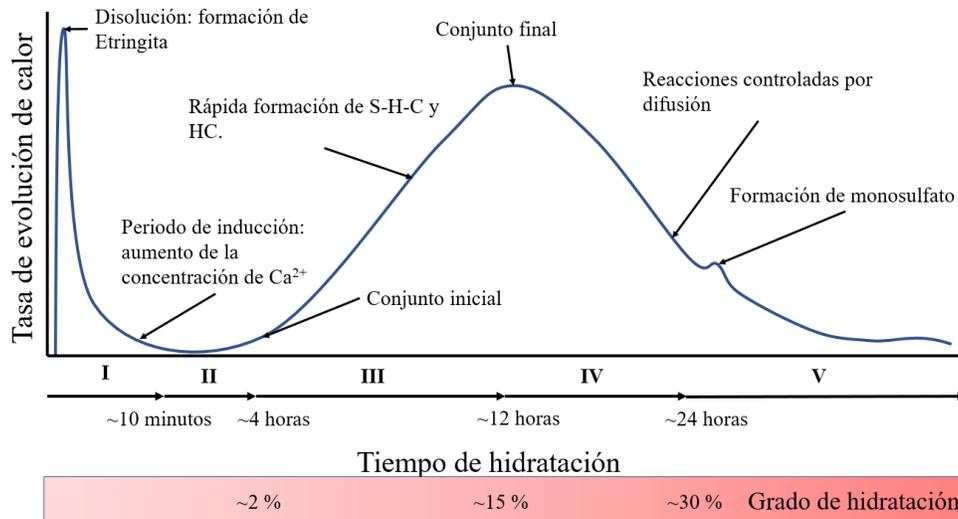


Figura 2 Etapas que conforman el proceso de hidratación del cemento Portland (Gartner et al., 2008).

En la Figura 3 se presentan los productos de hidratación y el cambio de porosidad que sufre la pasta de cemento durante su etapa de hidratación. Conforme avanza la hidratación, la porosidad capilar disminuye gradualmente y los productos de hidratación ocupan progresivamente los espacios vacíos en la pasta de cemento.

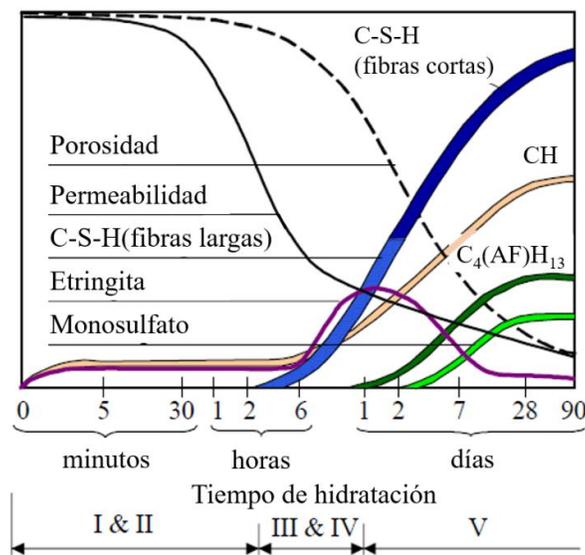


Figura 3 Productos asociados con las etapas de hidratación del cemento Portland, (Locher, 2006).

La porosidad dentro de la pasta de cemento se clasifica en tres principales categorías, dependiendo de su tamaño:

En primer término, se encuentran los huecos de aire. Son los espacios más amplios de la porosidad en la pasta de cemento. Su tamaño puede variar desde unos cuantos μm hasta unos mm , generándose durante el proceso de mezclado, o también pueden producirse mediante el uso de productos químicos específicos llamados agentes inclusores de aire.

Una segunda categoría es la porosidad capilar. Son espacios restantes, originalmente saturados con agua, que no alcanzan a llenarse con productos de hidratación. Su tamaño nominal generalmente es $>10\text{ nm}$ a unos cuantos μm . El contenido total de porosidad capilar disminuye conforme avanza la hidratación, sin embargo, algunos de ellos se pueden originar a partir de la contracción química.

Por último, se encuentran los poros gel. En esta categoría se incluye la porosidad intrínseca del silicato hidratado de calcio (o gel CSH). Estos poros se caracterizan por su tamaño nanométrico y están completamente saturados con agua (Figura 4), representando un 28 % del volumen del CSH.

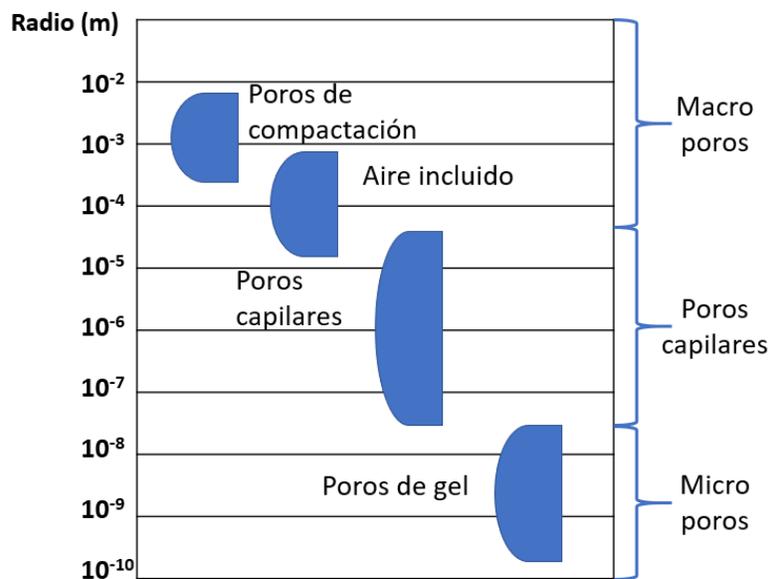
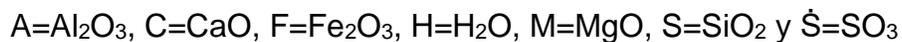


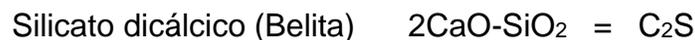
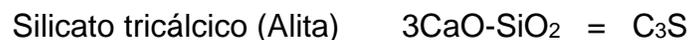
Figura 4 Representación esquemática de los diferentes tipos de poros en pastas de cemento Portland ordinario, (Neville y Brooks, 2010a).

2.3 Compuestos químicos producidos en la hidratación del cemento

Durante la fabricación del clinker de cemento Portland, en el proceso de calcinación, el calcio se combina con otros componentes de la mezcla cruda para formar cuatro compuestos principales que corresponden al 90 % de la masa de cemento (Hewlett, 2004). En la molienda, se añade yeso (del 4 al 6 %) u otra fuente de sulfato de calcio y otros auxiliares de molienda. En química del cemento se usan las siguientes abreviaturas para describir los óxidos principales presentes en las fases del cemento:



Las fases presentes en el cemento anhidro son las siguientes

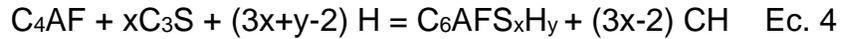
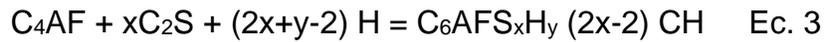


Los dos silicatos de calcio, que constituyen cerca del 75 % del peso del cemento Portland, reaccionan con el agua para formar dos nuevos compuestos: el silicato hidratado de calcio (CSH) y el hidróxido de calcio (CH) (Ecuaciones 1 y 2). El CSH es el componente cementante más importante en la pasta de cemento hidratada, con un 48 % del total de productos aproximadamente y es el que determina las características de resistencia y permeabilidad (Mahsa, 2015) del concreto. Las reacciones no son equilibradas estequiométricamente, ya que el silicato hidratado de calcio no cuenta con una composición bien definida.



Existen otras fases que pueden reaccionar de distintas maneras y generar diferentes productos de hidratación. Por ejemplo, el C_3A puro al reaccionar con agua

se convierte en una fase de hidrogarnet C_3AH_6 , mientras que, en la pasta de cemento en presencia de sulfato de calcio e hidróxido de calcio, genera aluminato hidratado (C_4AH_{13-19}), monosulfato (AFm) ($C_4A\hat{S}H_{12-14}$) y etringita (AFt) ($C_6A\hat{S}_3H_{32-36}$). La hidratación para este tipo de fase se simplifica en las siguientes ecuaciones:



Jensen y Hansen, (2001), representaron los resultados de sus trabajos sobre el desarrollo de la hidratación como se muestra en la Figura 5. Estos diagramas muestran que la hidratación completa no puede alcanzarse en un sistema cerrado, el cual es un sistema donde no existe intercambio de humedad con el exterior, a menos que la relación a/c sea igual o mayor a 0.42, la cual será un sistema que contiene la cantidad de agua necesaria para hidratar por completo el cemento.

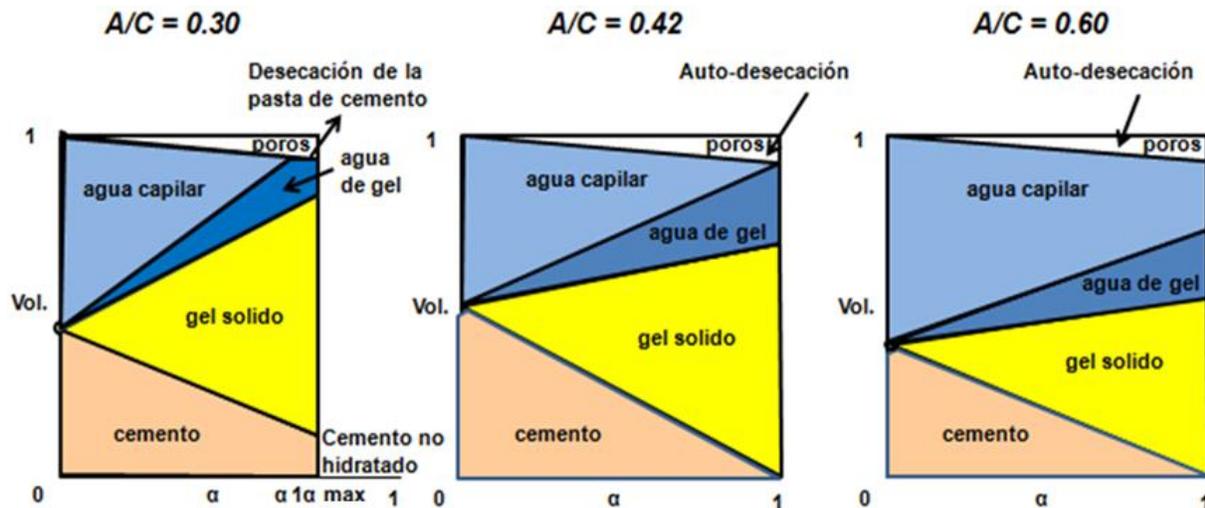


Figura 5 Desarrollo de la hidratación del cemento a distintas relaciones a/c de una pasta de cemento hidratada como un sistema cerrado (Powers, 1948).

2.3.1 Grado de hidratación

El grado de hidratación se define como la fracción de cemento Portland (incluyendo la adición de yeso) que ha reaccionado completamente con el agua, en relación con

la cantidad de cemento total en la muestra y se considera directamente proporcional a la cantidad de agua ligada químicamente. El grado de hidratación se estima a menudo mediante la determinación del contenido de agua no evaporable de la pasta, es decir, la pérdida de peso que ocurre en especímenes secos entre 105 y 1000 °C. El agua no evaporable (W_n) es el agua ligada químicamente en los productos de hidratación (Fagerlund, 2009). El grado de hidratación (α) de la pasta de cemento se obtiene mediante la Ecuación 5.

$$\alpha = \frac{W_n}{0.2681} \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

2.4 Retracción

En el concreto ocurren cambios volumétricos debido a la pérdida de humedad por secado y/o auto-deseccación del material. Sin embargo, también se genera retracción química, autógena, plástica, térmica o por carbonatación, además que la pasta de cemento se puede expandir debido a exceso de humedad, misma que al evaporarse inducirá retracciones (Neville, 2010). A continuación, se describirán solo la retracción química y autógena, que son de interés en el presente trabajo.

2.4.1 Retracción química

El término de retracción química se utiliza para describir el fenómeno en el que el volumen de los productos de la reacción química entre el cemento y el agua es menor que el volumen total de cemento y agua sin hidratar y puede calcularse mediante la Ecuación 6 (Tazawa, 1999). El problema al realizar este cálculo es que a menudo no se conocen algunos de los volúmenes requeridos.

$$CS = \frac{(V_c + V_w) - V_{hy}}{V_{ci} + V_{wi}} * 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Donde: CS = Retracción química (%), V_{ci} = Volumen del cemento antes del mezclado, V_c = Volumen del cemento hidratado, V_{wi} = Volumen de agua antes del

mezclado, V_w = Volumen de agua que ha reaccionado, V_{hy} = Volumen de productos hidratados.

Sin embargo, se conoce que cuando la hidratación alcanza el 100%, las cantidades típicas de retracción química son de 6 a 7 mL por cada 100 g de cemento que ha reaccionado (Powers, 1948). Además, este tipo de retracción puede aumentar si el sistema cementicio contiene humo de sílice (HS), alcanzando una retracción química de 20 mL por cada 100 g de HS que reacciona dentro del sistema, debido a la reacción con hidróxido de calcio (Jensen y Hansen, 2001).

2.4.2 Retracción autógena

Cualquier concreto que se cure como un sistema cerrado, sin intercambio de humedad con el exterior, independientemente de su relación a/c, desarrollará retracción autógena. Este tipo de retracción se genera a consecuencia de la retracción química que se presenta durante la hidratación del cemento; la cual es referida como la reducción macroscópica del volumen (cambio dimensional visible) de la pasta de cemento, mortero o concreto, causada por la hidratación propia del cemento. En concreto de resistencia normal, la contracción autógena es muy pequeña, típicamente de 50 a 100 $\times 10^{-6}$ (millonésimas), pero puede incrementar en concretos de alta resistencia (Neville, 2010). Esta retracción se etiqueta como deformación autógena, contracción por auto desecación, o cambio de volumen autógeno y no ocurre en presencia de agua externa de curado; pero cuando el agua externa no se encuentra disponible, el cemento consume agua de los poros, causando autodesecación de la pasta y una reducción del volumen (Aitcin, 2007).

La Figura 6 muestra el volumen inicial correspondiente a la suma de los volúmenes del cemento y agua sin hidratar. En el momento que comienza el proceso de fraguado, la pasta de cemento presenta un cierto porcentaje de retracción química debido a las reacciones químicas, siendo este mismo porcentaje definido como contracción autógena experimentada antes que el elemento fragüe.

Sin embargo, una vez alcanzada la etapa de fraguado, la pasta de cemento sigue sufriendo retracción autógena generando una reducción aparente del volumen. La contracción química final alcanzada es entonces, la suma de la contracción autógena y los vacíos producidos por la hidratación dando como resultado una reducción de volumen absoluto.

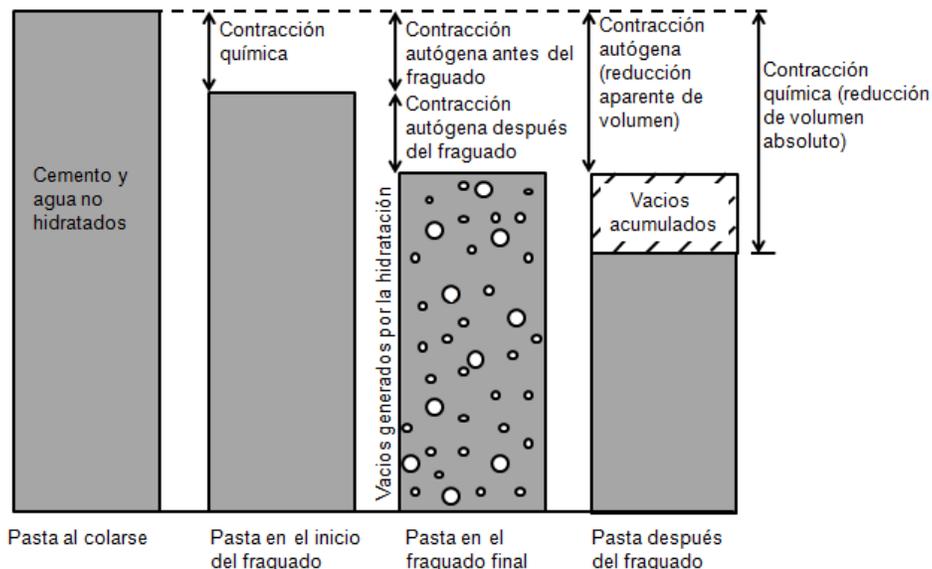


Figura 6 Cambios de volumen por retracción química y retracción autógena de pasta de cemento (Kosmatka et al., 2003).

2.5 Curado del concreto

El curado de un concreto es conocido como el proceso de mantener un contenido de humedad y temperatura adecuados durante un periodo de tiempo inmediatamente posterior a la colocación y el acabado al concreto para desarrollar sus propiedades de resistencia y durabilidad deseadas (Kosmatka et al., 2003).

2.5.1 Curado externo

El método de curado más efectivo dependerá de los materiales utilizados, el método de construcción y el tipo de miembro estructural. Generalmente el curado del concreto implica rociar agua o anegar las superficies horizontales, o cubrir con materiales saturados la superficie expuesta al medio ambiente. Estos métodos

proporcionan agua externa a la superficie del concreto, la cual dependiendo de la permeabilidad del recubrimiento puede penetrar hacia el interior. Otros métodos consisten en aplicar membranas de curado o cubrir el material recién colado y terminado con hojas impermeables de plástico. En otros casos, como en climas fríos y cálidos, es necesario tomar otras precauciones especiales (306R-16 ACI, 2016; 306R-10 ACI, 2010).

2.5.2 Curado interno

Los agregados ligeros pueden utilizarse como reserva de agua durante la hidratación de la pasta del cemento, de tal modo que el sistema tiene agua extra que se puede utilizar para completar su proceso de hidratación, reduciendo a la par los vacíos que pudiera generar para no provocar meniscos y, por lo tanto, mitigar los efectos de la autodesecación en mezclas de concreto con relaciones a/c bajas. El motivo se debe a que cuando el agua es cedida por el ALS, la pasta se mantiene en hidratación continua, resultando en una microestructura más densa. Además, en términos de durabilidad del concreto, ha sido probado que el agua de CI, llamado también “curado autógeno” es el método más seguro y eficiente para reducir la retracción autógena en comparación con el uso de aditivos expansivos en el concreto (J. Castro et al., 2010; Choi, 2017; Kovler y Jensen, 2007; Zou et al., 2015). La idea es que la autodesecación pueda ser contrarrestada mediante el remplazo parcial de agregado de peso normal por agregado ligero saturado (Kosmatka et al, 2003).

Algunos investigadores propusieron remplazar ciertos porcentajes de agregado fino de peso normal por agregados ligeros saturados para proveer curado interno dentro de un concreto. Bentz y Snyder, (1999) desarrollaron ecuaciones para estimar el nivel de remplazo necesario para proveer el agua necesaria para minimizar la retracción autógena en el concreto. Este curado completo se logra cuando el cemento alcanza el grado máximo de hidratación posible, dados los límites del espacio para formar productos de hidratación en sistemas con baja relación a/c.

El contenido de agua (kg agua/m³ concreto) necesario para poder introducir en el ALS y eliminar la autodesecación se calcula a partir de la contracción química del cemento utilizando la Ecuación 7.

$$W_{CI} = C \cdot CS \cdot \alpha_{max} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde: C es el contenido de cemento, CS es la contracción química (en kg de agua por kg de cemento hidratado), y α_{max} es el grado de hidratación máximo previsto.

Denominando la porosidad de ALS por ϕ y su saturación por S ($0 \leq S \leq 1$, donde 1 representa el 100% de saturación), se calcula el contenido de ALS para el curado interno, V_{ALS} por la Ecuación 8.

$$V_{ALS} = \frac{W_{CI}}{S \cdot \phi} \quad \text{Ec. 8}$$

La relación entre esta cantidad y la fracción de volumen de agregado fino en la proporción original es, por lo tanto, el reemplazo fraccional requerido por ALS.

El comité del RILEM TC 260-RSC realizó una recomendación para el uso de PSA con el objetivo de mitigar la contracción autógena del concreto. El procedimiento que recomienda para diseñar la composición de mezclas de concreto se basa en incluir la cantidad necesaria de PSA en estado seco al concreto junto con el agua de mezclado adicional que al PSA absorberá al mezclarse.

Esta proporción se basa en la compensación del volumen de contracción química con agua de curado interno (agua adicional) para ser absorbida por el PSA con base a su capacidad de absorción. Este enfoque se basa en determinar la cantidad de agua de curado interno ($\frac{w}{b_{PSA}}$) necesaria para compensar el volumen generado por la contracción química de acuerdo con la ecuación 9.

$$\frac{w}{b_{PSA}} = CS \cdot \alpha_{máx} \cdot \rho_w \quad \text{Ec. 9}$$

Donde: CS (cm^3/g de cemento) es la contracción química del cemento, $\alpha_{m\acute{a}x}$ (s/u) es el grado de hidratación máximo del cemento estimado y ρ_w (g/cm^3) es la densidad del agua.

Una vez determinado la cantidad de agua de curado interno deseado, se obtiene la cantidad de PSA en estado seco (m_{PSA}) requerido en función a su capacidad de absorción (AC ; calculado con una solución con pH similar a la de solución de poro) que debe incorporarse en la mezcla con una cantidad de cemento ($m_{cemento}$) requerida siguiendo la ecuación 10.

$$m_{PSA} = \frac{\frac{w}{b_{PSA}} \cdot m_{cemento}}{AC} \quad \text{Ec. 10}$$

A medida que progresa la hidratación de la pasta de cemento, la humedad relativa dentro del sistema poroso disminuye por la propia desecación del material. Este cambio de humedad provoca un gradiente de humedad y presiones capilares en el sistema. El refinamiento de la porosidad capilar de la pasta de cemento absorbe el agua de poros más grandes por succión capilar (Kovler y Jensen, 2007). Las fuerzas capilares dentro de la pasta de cemento son lo suficientemente fuertes para transportar agua desde el MCI hasta la pasta de cemento, produciendo una hidratación mayor del cemento (Weber y Reinhardt, 2003).

Conforme se generen nuevos productos de hidratación, los poros capilares se reducirán aún más, lo cual producirá mayor succión capilar. El transporte de humedad termina cuando el cemento esté hidratado o cuando la humedad relativa dentro de los poros del MCI se encuentre en equilibrio con el de la pasta de cemento hidratada, eliminando el gradiente de humedad y la presión capilar (Weber y Reinhardt, 2003).

2.6 Isotherma de sorción en materiales base cemento

2.6.1 Sorción

El término sorción fue propuesto por McBain, (1909), para comprender los tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la

condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. El término adsorción es utilizada para definir la condensación de algún gas sobre superficies libres de algún material. Esto es diferente de la absorción de gases, en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido (Kaiser, 1881). La IUPAC define a la adsorción física como el enriquecimiento (adsorción positiva) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase.

Para un sólido poroso expuesto a un gas con una presión dada, el sólido comienza a adsorber al gas. El aumento en la masa del sólido es acompañado de una disminución de la presión durante el proceso. Esto continúa hasta que existe un equilibrio de presión del gas y el valor de peso del sólido máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley de los gases ideales, se puede determinar la cantidad de gas adsorbido (Trunschke, 2013).

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido (adsorbente) y las moléculas del gas (adsorbtivo) como se describen en la Figura 7. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las cuales dan lugar a las llamadas fisisorción y quimisorción respectivamente.

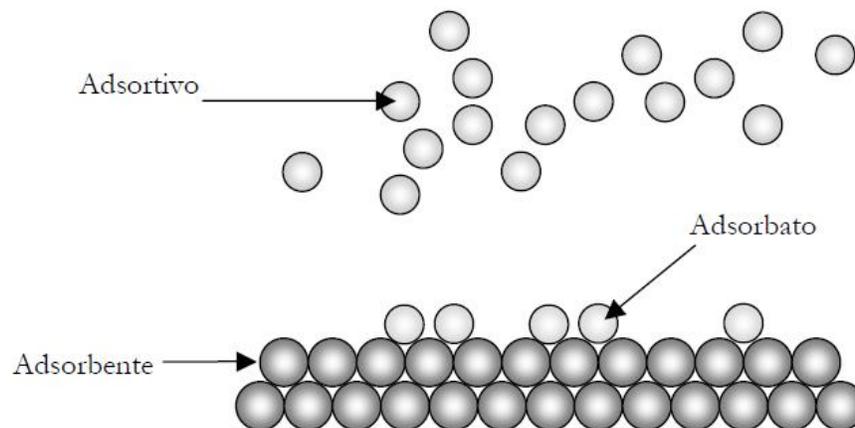


Figura 7 Esquema ilustrativo de la diferencia entre adsorbente, adsorbato y el adsorbtivo (Gudmundsson, 2003).

En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones son del orden de enlaces químicos. Esto genera entalpías de adsorción distintas: <50 kJ/mol para la fisisorción y >500 kJ/mol para la quimi-sorción (Trunschke, 2013).

2.6.2 Tipos de isothermas de adsorción

La forma del tipo de isoterma está definida por la porosidad y el área superficial del material y pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 8). Al igual que la clasificación de tamaño de poros mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de tamaño de poro por la IUPAC.

Denominación	Diámetro (nm)
Microporos	<2
Mesoporos	2-50
Macroporos	>50

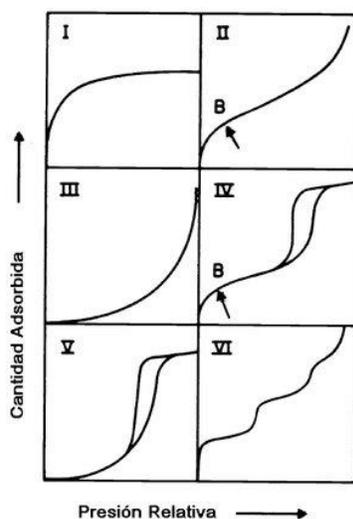


Figura 8 Tipos de isothermas de adsorción (física) según la clasificación de la IUPAC.

2.7 Transporte de humedad

Dependiendo de la fuerza motriz para el proceso de transporte de agua y la naturaleza de los fenómenos de transporte, se pueden distinguir dos diferentes grupos de mecanismos de transporte principales en la pasta de cemento: difusión y capilaridad.

2.7.1 Primera Ley de Fick

La difusividad o coeficiente de difusión, es una característica de un componente y de su entorno (temperatura, presión, concentración y la naturaleza propia de otros componentes) ya sea en solución sólida, líquida o gaseosa. Así, la difusividad (D_{AB}) de un componente A en solución en B , se define como la relación de su flux (J_A) y su gradiente de concentración dada por la primera ley de Fick (Ecuación 11) en una dirección x (Treybal, 2007).

$$J_A = -cD_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{Ec. 11}$$

2.7.1.1 Segunda Ley de Fick

La segunda Ley de Fick describe el cambio en la concentración a lo largo del tiempo de especies que se difunden, la cual combina la ecuación anterior (Ecuación 11) y la conservación másica:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial J_A}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{Ec. 12}$$

En la mayoría de los casos, se supone que D_{AB} es constante, lo cual permite escribir la Ecuación 12 como:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 13}$$

2.7.2 Permeabilidad

La permeabilidad de un material es definida como la capacidad que tiene ese material a permitir ser atravesado por un fluido sin modificar su estructura interna. Los factores principales de los cuales depende la velocidad con la que un fluido se transfiere son: la porosidad y estructura del material, la viscosidad del fluido considerado, afectada por la temperatura y la presión a la que está sometido el fluido.

2.7.2.1 Ley de Darcy

Esta ley describe las características de flujo de un líquido a través de un medio poroso (Mahsa, 2015). La Figura 9 ilustra esquemáticamente la ley de Darcy y la formulación relacionada con este fenómeno se muestra en la Ecuación 14.

$$J = \frac{kA}{\mu} \frac{dp}{dx} \quad \text{Ec. 14}$$

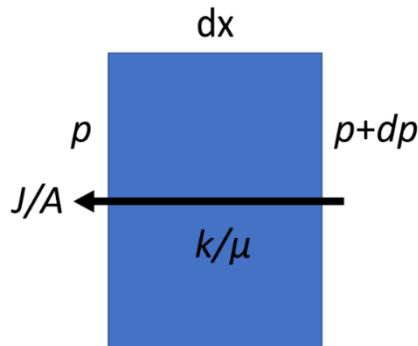


Figura 9 Representación de la Ley de Darcy en un elemento infinitesimal.

Donde J es el flujo total ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), k es la permeabilidad intrínseca del material (m^2), A el área de la sección transversal para fluir (m^2), μ es la viscosidad dinámica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), y p es la presión (Pa). Es necesario tomar en cuenta que la estructura de la ley de Darcy es similar a la estructura de la ley de Fick, sin embargo, la ley de Darcy se encuentra en términos de flujo volumétrico.

La ley de Darcy para un flujo de líquido a través de un material poroso está relacionada con la ecuación de Hagen-Poiseuille a través de un tubo cilíndrico (Ecuación 15).

$$J = \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{d\rho}{dx} \quad \text{Ec. 15}$$

Aquí, ρ es la densidad del agua (g m^{-3}), μ es la viscosidad dinámica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), y p es la presión del fluido en el poro. En la ecuación de Hagen-Poiseuille y Darcy, la presión del fluido en el poro se puede escribir en términos del contenido de vapor usando la ecuación de Kelvin.

$$q = \frac{kA}{\mu V_s} \frac{\partial s}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial s} \quad \text{Ec. 16}$$

En este caso, s es el grado de saturación del material, $\partial s / \partial x$ se puede calcular a partir del perfil de humedad de equilibrio y $\partial \varphi / \partial s$ es el reverso de la pendiente de las isothermas de sorción.

Capítulo 3. Materiales y método

3.1 Materiales

Se utilizó cemento Portland ordinario (CPO 30RS) resistente a sulfatos, con una densidad de 3.15 g/cm³. La composición de óxidos mayores se muestra en la Tabla 2. También se utilizó HS con una sustitución del 10 % en peso del cemento Portland, con el propósito de generar una matriz cementante más densa y compacta en comparación con la pasta de cemento con 100 % CPO. Se utilizó agua desionizada ACS, marca Hiper Quim S. A. de C. V., como agua para saturar el PSAk y también como agua de mezclado.

Tabla 2. Composición química del cemento Portland, humo de sílice y del vidrio volcánico.

Óxido	CPO	HS	VV	
			FRX*	EDSX
SiO ₂	21.5	94.9	67.5	67.3
Al ₂ O ₃	4.5	0.03	14.5	11.9
Fe ₂ O ₃	1.8	0.03	2.4	1.4
CaO	62.5	0.56	1.7	10.5
MgO	2.5	0.38	0.44	0.4
K ₂ O	1.5	0.86	5.6	4.4
Na ₂ O	0.7	0.08	3.8	3.8
SO ₃	1.0	-	-	0.7
P ₂ O ₅	-	0.13	0.07	-
PPI	4.3	3.6	3.1	-

*Valores por fluorescencia de rayos X (FRX) tomados de (Méndez, 2008)

Los MCI saturados utilizados fueron un VV del Perote, Veracruz (conocido localmente con el nombre común de Tepexil), con una composición de óxidos mayores mostrada en la Tabla 2 (Méndez, 2008), con una granulometría mostrada

en la Figura 10, obtenida de acuerdo con la norma ASTM C 136-06 (ASTM C136 / C136M-14, 2014). Se tamizó el producto en bruto y se seleccionaron dos rangos de tamaño de partícula en mm de $4.75 \geq D_1 > 2.36$ y $2.36 \geq D_2 > 1.18$, con una absorción total de 30.8 y 29.7 % respectivamente. La densidad relativa del VV fue de 1.19.

El rango de tamaño de VV utilizado para curado interno fue $4.75 \geq D_1 > 2.36$ mm, por ser la fracción en masa de mayor porcentaje y por qué son lo suficientemente finas para funcionar como MCI (Şahmaran et al., 2009). El agua utilizada para saturar este material fue dopada con CuSO_4 al 18.03 mM, con el objetivo de reducir los tiempos de relajación T_1 y T_2 de RMN y hacer más rápidas las mediciones con el espectrómetro de RMN.

El PSA utilizado fue un copolímero de acrilamida acrilato de potasio (PSAk) denominado “hidrogel 3005K2” (Tornado, México), con un pH de 2.5-4.5 a una disolución de 5 g/L. El tamaño de partícula reportado por el fabricante varía en un rango de 100-300 μm en seco, con una densidad relativa de 2.21 alcanzando un tamaño promedio de 2 mm en estado saturado con agua desionizada. También se realizó la prueba de absorción a temperatura de 23 ± 2 °C con una solución con composición 0.15 M de KOH y 0.05 M de Na_2SO_4 con un pH = 11.9 que simula la alcalinidad de la solución de poro y es la que se utilizó para calcular la cantidad de PSAk requerido para minimizar o eliminar la retracción autógena.

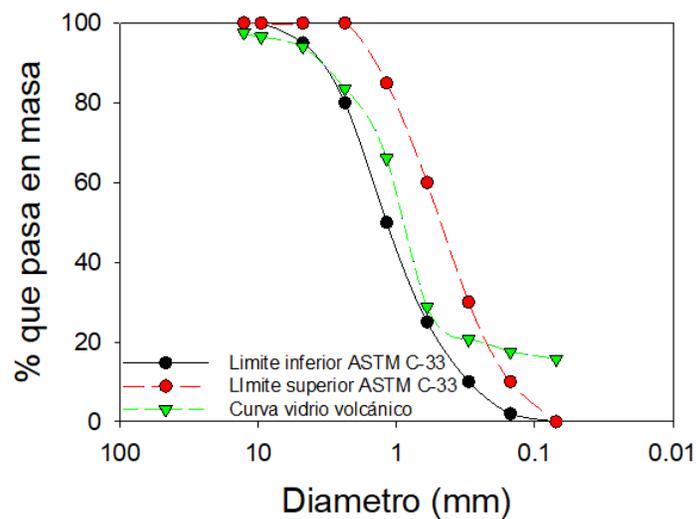


Figura 10 Curva granulométrica de vidrio volcánico en bruto.

3.2 Método

De forma esquemática el desarrollo experimental en esta investigación se muestra en la Figura 11.

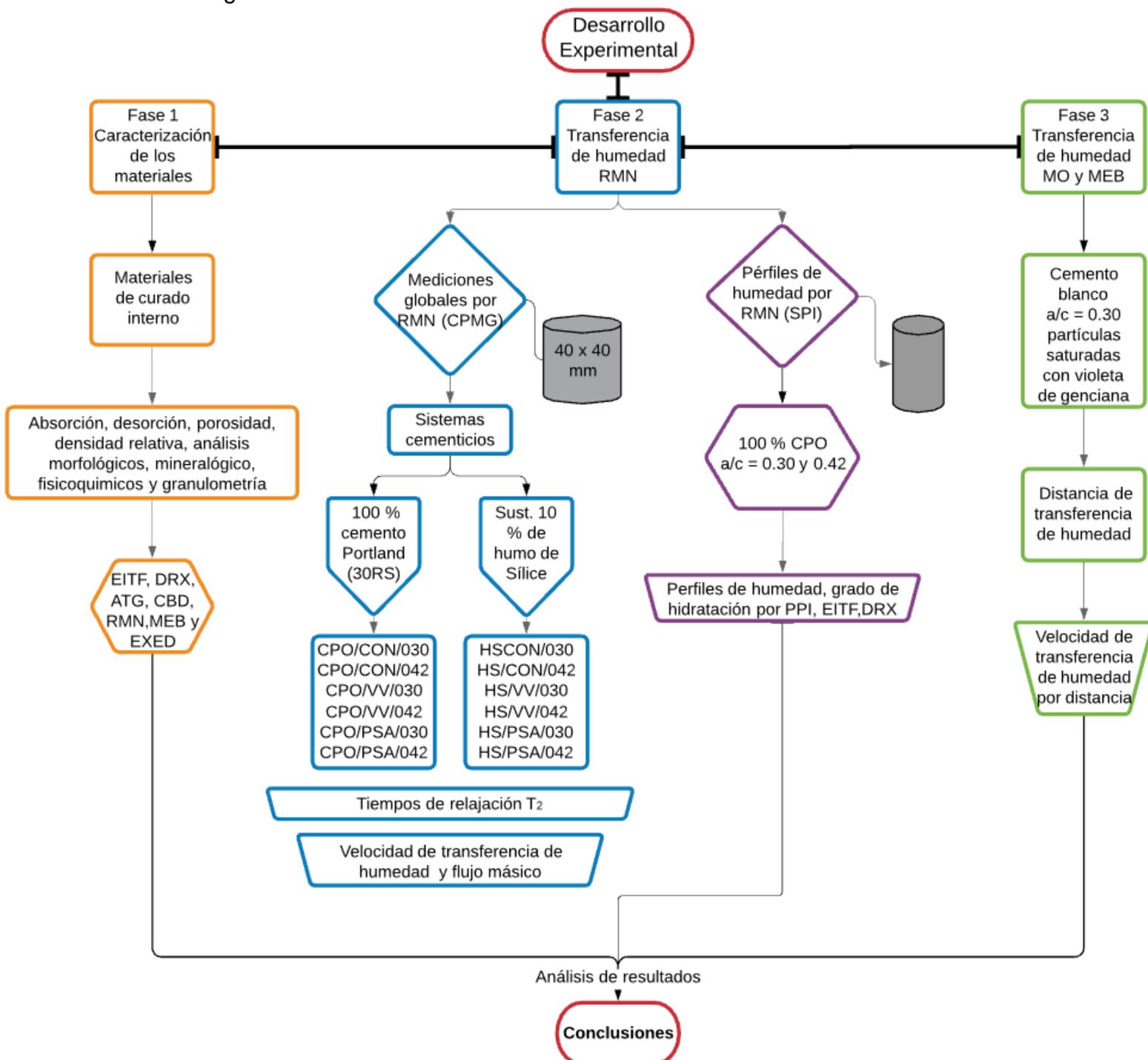


Figura 11 Representación esquemática del desarrollo experimental, mostrando las tres fases de la investigación.

3.2.1 Fase 1: Caracterización de materiales

En esta fase se realizó la caracterización fisicoquímica del VV y PSAk principalmente para obtener absorción total, densidad, porosidad, granulometría y sus características físicas y químicas por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (EITF), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), calorimetría de barrido diferencial (CBD), resonancia magnética nuclear (RMN) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

La caracterización realizada al VV y al PSAk fueron las siguientes:

- Características físicas: Se determinó la porosidad, densidad (ASTM C128 / C128-12, 2012), granulometría (ASTM C136 / C136M-14, 2014), absorción (ASTM C128 / C128-12, 2012), adsorción y desorción (ASTM C1498 / C1498-04a, 2016).
- Características químicas: por DRX y EITR se determinaron los grupos químicos fundamentales y la composición mineralógica del VV, así mismo se analizó su composición elemental por medio de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EXED) y la microestructura mediante MEB.

3.2.1.1 Absorción del vidrio volcánico

La capacidad de absorción de agua del VV se determinó a temperatura ambiente por medio del método gravimétrico (picnómetro), el cual consistió en colocar dentro del picnómetro una porción de 100 g de material previamente secado a 60 °C en horno por 24 h. El aforo del picnómetro fue hasta el límite de su capacidad, determinando además los pesos del picnómetro seco y lleno con agua hasta su límite. Una vez que se colocó el material en contacto con agua y llenado inmediatamente con agua hasta la marca de aforo, se registró el peso inicial. A distintos tiempos se pesó el picnómetro, adicionando previamente el agua necesaria para reemplazar el agua absorbida por el agregado ligero. Este proceso se realizó hasta obtener un valor constante de masa, punto en el cual se consideró que se había alcanzado la absorción total de agua.

Utilizando la ecuación 17, se determinó el porcentaje de absorción (Ab) del material cuando el registro de peso permaneció constante (valor final). El estado saturado superficialmente seco del material, se obtuvo por medio de la técnica de filtración para eliminar el agua libre excedente (Mechtcherine et al., 2018a).

$$Ab = \frac{V-A}{A} * 100 \quad \text{Ec. 17}$$

Dónde: V = masa del material saturado superficialmente seco y A = masa del material seco.

3.2.1.2 Absorción del copolímero de acrilamida acrilato de Potasio superabsorbente

Se utilizó el método denominado “bolsa de té” (Mechtcherine et al., 2018b) para determinar la absorción de agua, por triplicado, en muestras independientes. Para ello, se colocaron 0.2 g de partículas secas de PSAk (m_1) en una bolsita prehumedecida con agua desionizada con un pH de 7.2 y una solución con una composición de 0.15 mol/L de KOH y 0.05 mol/L de Na₂SO₄ con un pH de 11.9 similar a la solución de poro de pasta de cemento. La bolsa se elaboró con papel filtro con masa (m_2) previamente humedecida con cada solución. La “bolsita de té” se selló con el PSAk en su interior y se sumergió en un vaso de precipitado con cada una de las soluciones utilizadas, hasta cubrirlo totalmente. El vaso de precipitado se cubrió para evitar la evaporación del líquido. La cubierta se retiró solo durante breves períodos para realizar los procedimientos de pesaje hasta obtener un peso constante. Después de 1, 5, 10, 30, 60, 180 y 1440 minutos después del tiempo de contacto PSA/líquido, la bolsa de té (con el PSAk en el interior) se retiró y se colocó sobre un paño seco y se frotó suavemente con otro paño seco durante un período de tiempo de aproximadamente 30 s para eliminar el excedente y retirar el líquido débilmente ligado, finalmente se pesó (m_3). Sin embargo, para no alterar el grado de absorción, no se ejerció presión sobre la muestra ni se puso en contacto con los paños más tiempo de lo necesario. Después del pesaje, la bolsita de té que contenía el PSAk se devolvía al recipiente con cada una de las soluciones hasta la

siguiente medición. La ecuación 18 permite calcular la capacidad de absorción (AC_{tb}) en cada medición.

$$AC_{tb} = \frac{m_3 - m_2 - m_1}{m_1} \quad \text{Ec. 18}$$

Dónde: m_1 es el peso de partículas secas del PSAk (g), m_2 es la masa de la bolsa de papel filtro previamente humedecida con cada solución (g) y m_3 masa de bolsa de papel filtro con PSAk saturado con cada solución y previamente secada con paños secos (g).

3.2.1.3 Isotermas de desorción del vidrio volcánico y copolímero de acrilamida de Potasio superabsorbente

Las isotermas se obtuvieron con base en normas ASTM (ASTM C1498 / C1498-04a, 2016). El procedimiento para determinar las isotermas de desorción consistió en colocar 1 g de material completamente saturado por inmersión tanto de VV o PSAk en cajas Petri de 35 mm de diámetro, por duplicado, dentro de un desecador cerrado conteniendo 200 mL de soluciones de H_2SO_4 en agua a 12 diferentes concentraciones (ver apéndice) para producir microambientes de humedad relativa de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 93, 95 y 97 %, los desecadores sellados se colocaron dentro de una cámara ambiental con temperatura controlada a 25 °C. Las muestras se pesaron a distintos tiempos hasta obtener pesos constantes, indicando que las muestras estaban en equilibrio con la humedad relativa de la cámara ambiental. Se consideró la masa constante cuando después de 5 pesajes sucesivos con intervalos de 24 h el cambio de masa fue menor que 0.1 %.

3.2.1.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (EITF)

Se obtuvieron polvos secos y tamizados por la malla No. 325 de VV y PSAk para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Los cuales se analizaron mediante un EITF Nicolet 6700, (Thermoscientific, Waltham, MA, USA) con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) con cristal de diamante. Los espectros EITR se obtuvieron en un rango de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , usando 64 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} .

3.2.1.5 Difracción de rayos X de vidrio volcánico (DRX)

Para conocer las fases cristalinas de una muestra de polvo de VV se obtuvo el espectro por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X, D8 Advance de Bruker AXS. Se utilizó un filtro de Ni, un generador de radiación de CuK- α , a 30 mA y 40 kV. La difracción se realizó con rotación de la muestra a 30 rpm, en el rango de 15 a 90 ° de ángulo 2- θ , con un tamaño de paso de 0.5 y una velocidad de barrido de 5 °/min.

3.2.1.6 Análisis calorimétrico de vidrio volcánico (ATG, CBD)

Para determinar alguna transición de fase, reacción química o descomposición térmica se realizó el análisis térmico del VV utilizando un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer, bajo una atmósfera inerte de N₂. La rampa de temperatura fue desde 30 a 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto.

3.2.1.7 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EXED)

El análisis químico y elemental del VV se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-IT300LV (JEOL, Japón) equipado con un detector de deriva de silicio X-Max^N de 50 mm² de área (Oxford Instruments, Reino Unido) con una distancia de trabajo de 9.2 mm y un voltaje de aceleración de 20 keV.

3.2.1.8 Caracterización de la porosidad por microscopia electrónica de barrido

Para conocer y estimar el tamaño de poro del material volcánico, se dispersaron partículas de VV secas en el rango de tamaño de $4.75 \geq D_1 > 2.36$ mm en moldes cilíndricos de silicón con resina epóxica, aplicando alto vacío durante 30 minutos. Después de que la resina endureciera, se obtuvieron rodajas de 2.5 mm de espesor de muestra utilizando una cortadora con disco de diamante (Leco, 801-900) a 100 rpm. Las muestras se lijaron y pulieron hasta obtener una superficie plana y lisa tipo “espejo”, introduciéndolas en un baño ultrasónico para eliminar partículas sueltas en la superficie.

Se realizó un análisis morfológico de los MCI por medio de imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados obtenidas de un microscopio electrónico de barrido JSM-IT300LV (JEOL, Japón), con una magnificación de 50X y 100X. Además, se utilizó una distancia de trabajo (WD) de 9.0 mm a un voltaje de 20 kV y alto vacío para el VV y en modo de bajo vacío (345 Pa) para el caso del PSAk, que fue previamente congelado por 24 horas a una temperatura de $-17.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El procesado y análisis de las imágenes para la caracterización del sistema poroso del VV se realizó con el software *Image J 1.52a* (The National Institutes of Health, Bethesda, Maryland) y utilizando únicamente las imágenes de electrones retrodispersados. Inicialmente se asignó la escala de magnificación a la cual fue tomada la imagen ($500\text{ }\mu\text{m}$). Posteriormente se filtró el ruido y otro tipo de imperfecciones de las imágenes y se eliminaron los segmentos de imagen que corresponden a la barra de información (Figura 12a), generando un duplicado de la imagen y transformada en 8 bits con las cuales finalmente se trabajó (Figura 12b).

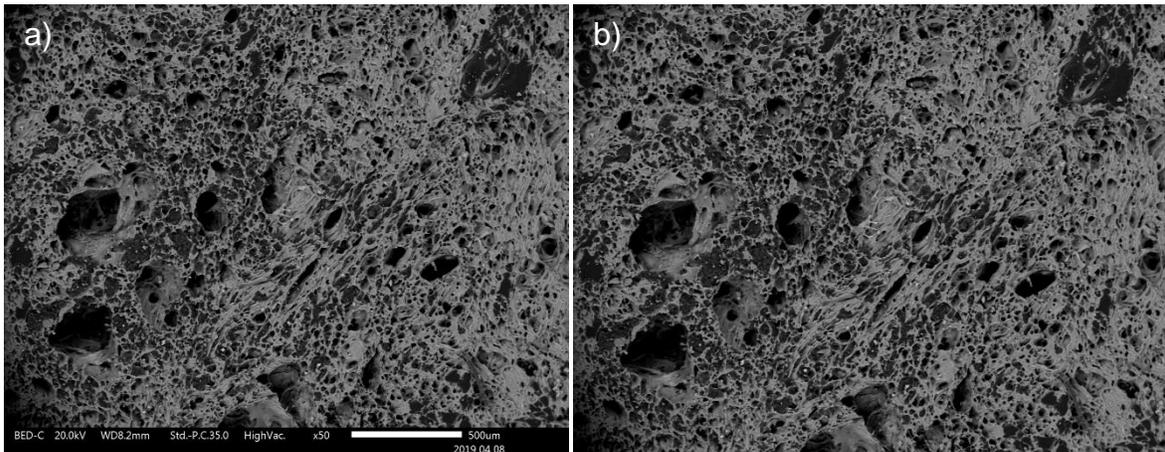


Figura 12 a) Imagen del vidrio volcánico original obtenida con el MEB. b) Imagen recortada, duplicada, filtrada y transformada a 8-bit.

Para analizar la imagen se seleccionó un valor de umbral en escala de grises “Threshold” con el objetivo de localizar y rellenar los vacíos encontrados en la imagen (Figura 13a), la cual corresponde a la porosidad de la muestra y finalmente se obtuvo la imagen en formato binario en blanco y negro (Figura 13b).

Por último, para obtener el número de poros se obtuvieron los datos del análisis de cada imagen procesada, el cual genera un conteo automático de poros que existen por cada imagen. Cada dato encontrado por el programa contiene información importante de sus características como puede ser el área, el perímetro, circularidad por mencionar algunos, además, para conocer el tamaño de poro se utiliza el parámetro denominado FERET, el cual se define como la distancia más larga que existe entre dos puntos a lo largo del límite de un área seleccionada (diámetro de cada poro).

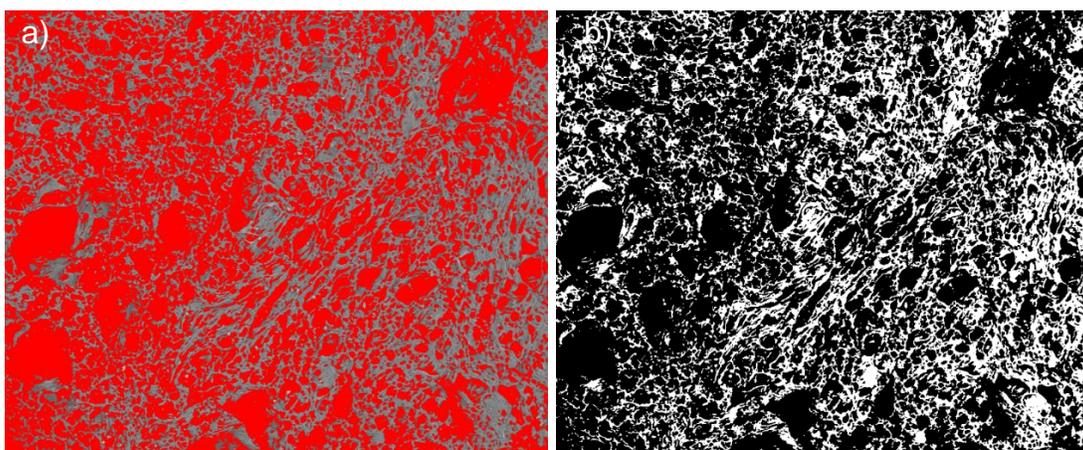


Figura 13 a) Imagen de la muestra coloreando en rojo las zonas correspondientes a la porosidad con el umbral elegido y b) imagen obtenida en formato binario.

La clasificación de los datos en función al diámetro se realizó en intervalos con límite inferior abierto y límite superior cerrado ($lim_{inf}, lim_{sup}]$ con una longitud de grupo de 10 micras, posteriormente se sumaron las áreas correspondientes a los elementos encontrados para cada grupo. Con esta información se creó un histograma de porosidad para determinar la fracción de área de poros con respecto al área de poros total y además para obtener la fracción de área total incluyendo el espacio ocupado por el sólido para cada tamaño de partícula.

3.2.1.9 Caracterización de la porosidad de los materiales de curado interno por medio de relaxometría de protón de 1H de RMN

Se determinaron los tiempos de relajación T_2 de RMN de los MCI, para lo cual fue necesario saturarlos con agua. El VV se saturó al vacío a 25.5 in-Hg (0.852 atm)

con agua dopada con CuSO_4 al 18.03 mM. El PSAk se saturó con agua desionizada por 24 h, obteniendo su estado saturado superficialmente seco por medio de la técnica de filtración (Mechtcherine et al., 2018b) para eliminar el agua libre excedente.

Se utilizó la técnica CPMG de RMN para obtener los decaimientos de la magnetización transversal a partir de las cuales se obtuvieron los tiempos de relajación T_2 (relacionados con el tamaño de poro) y la intensidad de la señal de RMN (relacionada con la cantidad de agua dentro de ambos MCI). Esta técnica fue empleada para conocer las poblaciones de poros que existen tanto en el VV como en el PSAk saturado, utilizando los siguientes parámetros para la técnica CPMG (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros utilizados en la técnica CPMG para caracterizar los materiales de curado interno saturados.

Descripción	Valor
Número de ecos	256
Número de escaneos	512
Tiempo entre ecos (μs)	150
Tiempo de repetición (s)	2

Los decaimientos obtenidos se ajustaron a una función de decaimiento exponencial con tres componentes (Ecuación 19) para obtener las constantes de decaimiento T_2 y las intensidades con que cada componente contribuye a la intensidad total de la señal.

$$M(t) = M_{0,1} * e^{-\frac{t}{T_{2,1}}} + M_{0,2} * e^{-\frac{t}{T_{2,2}}} + M_{0,3} * e^{-\frac{t}{T_{2,3}}} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde $M(t)$ es la magnitud de la magnetización transversal en el tiempo t y M_0 es la magnetización al tiempo 0.

3.2.2 Fase 2: Monitoreo de la transferencia de humedad en pastas de cemento conteniendo materiales de curado interno

Se estudiaron dos sistemas cementicios: uno de ellos utilizando un 100 % de CPO, y el segundo sustituyendo CPO por un 10 % de HS. Se eligieron estos dos sistemas cementicios para observar el efecto que ocasiona la presencia de HS en la transferencia de humedad desde los MCI, debido a que el HS produce una matriz más densa y acelera el proceso de hidratación. El experimento se llevó a cabo en pastas de cemento con relaciones a/c de 0.30 y 0.42, para los dos MCI (VV y PSAk) y un espécimen control elaborado únicamente con pasta de CPO.

Se emplearon las ecuaciones 7 y 8 propuestas por Bentz et al., (2005), para determinar el porcentaje de sustitución de agregado normal por VV. Así también se utilizaron las ecuaciones 9 y 10 recomendadas por el comité técnico RILEM TC 260-RSC (Wyrzykowski et al., 2018) para el caso de PSAk.

3.2.2.1 Transferencia de humedad desde los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento

Se utilizaron dos tipos de muestra para observar la transferencia de humedad de los MCI hacia la pasta de cemento. El primer tipo consistió en muestras cilíndricas de pasta de cemento mezclada con partículas saturadas de los MCI. Estas muestras fueron caracterizadas por medio de mediciones globales de RMN en función del tiempo de hidratación. El otro tipo de muestras fueron para obtener perfiles de distribución de humedad en pastas de cemento en contacto y aisladas de los MCI, con el objetivo de visualizar los cambios en la distribución de humedad con respecto al tiempo de curado.

3.2.2.1 Mediciones globales de la transferencia de humedad desde los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento

Se prepararon distintas mezclas de pasta de cemento, las cuales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Nomenclatura de pastas de cemento control y con materiales de curado interno para ambos sistemas cementicios.

Sistema cementicio	100 % CPO		10 % de HS	
Relación a/c	0.30	0.42	0.30	0.42
Control	CPO/CON/030	CPO/CON/042	HS/CON/030	HS/CON/042
PSA	CPO/PSA/030	CPO/PSA/042	HS/PSA/030	HS/PSA/042
VV	CPO/VV/030	CPO/VV/042	HS/VV/030	HS/VV/042

Mediante las ecuaciones 7 y 8 ó 9 y 10 se calculó la cantidad de VV (saturado previamente al vacío a 25.5 in-Hg (0.852 atm) con agua dopada con CuSO₄ al 18.03 mM por 24 horas) o PSAk seco necesario en las pastas de cemento para minimizar la retracción autógena, con el objetivo de observar los efectos del CI directamente sobre las pastas de cemento, manteniendo la misma separación y homogeneidad en el sistema. La mezcla se realizó utilizando una mezcladora rotativa Hamilton Beach 63221, incorporando el cemento y el agregado inicialmente, mezclando automáticamente durante un minuto. Al término de este lapso se añadió la mitad del agua y se continuó con la mezcla por dos minutos más. El agua restante se vertió en la mezcla y se continuó mezclando por otros dos minutos. Los recipientes cilíndricos de vidrio de 40 mm de diámetro por 40 mm de longitud se llenaron con la mezcla en dos capas, aplicando 30 golpes por cada capa para eliminar el aire y compactar la pasta (Figura 14a). Los especímenes se sellaron con cinta teflón y Parafilm para evitar pérdida de humedad y se mantuvieron a una temperatura de 23 ± 2 °C.

Para realizar las mediciones de RMN correspondientes se utilizó un espectrómetro de RMN Maran DRX HF 12/50 (Oxford Instruments Ltd, Abingdon, Oxford, UK) operando a 12.9 MHz (Figura 14b).



Figura 14 a) Especímenes cilíndricos utilizados para las mediciones de RMN, b) espectrómetro Maran DRX HF 12/50 NMR 12.9 MHz.

Las mediciones se realizaron por medio de la técnica CPMG (Meiboom y Gill, 1958) a tiempos de 0.2 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 24 h, 3 d, 5 d, 7 d, 14 d, 28 d y 56 d, para obtener el decaimiento de la magnetización transversal en función del tiempo. Los decaimientos se procesaron ajustando los datos a una función de decaimiento exponencial (Ecuación 19) para obtener las constantes de decaimiento T_2 y sus respectivas intensidades, así como también se determinó la transformada inversa de Laplace para obtener la distribución de tiempos de relajación T_2 (relacionada con la distribución de tamaño de poro) y sus respectivas intensidades relacionadas con la cantidad de agua existente en las distintas poblaciones de poro en la muestra.

Durante las mediciones de RMN las muestras se mantuvieron selladas con cinta teflón. Los especímenes se pesaron antes y después de las mediciones retirando únicamente la cubierta de Parafilm. Los parámetros utilizados para las mediciones de CPMG se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros utilizados en la técnica CPMG para caracterizar las muestras de pasta de cemento curadas con MCI.

Descripción	Valor
Número de ecos	256
Número de escaneos	512
Tiempo de repetición (s)	1.5
Tiempo entre ecos (μs)	150

3.2.2.1.1 Distribución del tiempo de relajación T_2 obtenida por transformada inversa de Laplace

Como ejemplo la Figura 15a muestra decaimientos típicos de la magnetización transversal obtenidos con la técnica CPMG en pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ y 0.42 a cinco días de edad de pastas control. La Figura 15b muestra la distribución de T_2 producto de la transformada inversa de Laplace. A la distribución de T_2 se le considera un *proxy* de la distribución de tamaño de poro.

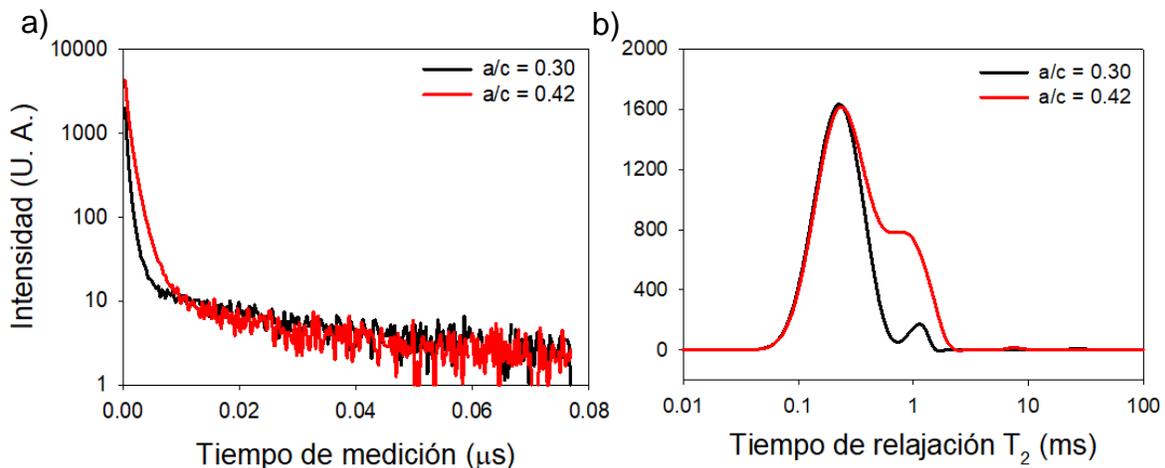


Figura 15 a) Decaimientos típicos de la magnetización transversal obtenidas con la técnica CPMG en pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ y 0.42 , y b) transformada inversa de Laplace de los decaimientos mostrados en la figura a).

3.2.2.2 Perfiles de transferencia de humedad de materiales de curado interno saturado hacia pasta de cemento

Las pastas de cemento con un sistema cementicio con 100 % de CPO con relaciones $a/c = 0.30$ y 0.42 se prepararon utilizando una mezcladora con movimiento planetario marca Hamilton Beach 63221, incorporando el cemento inicialmente, mezclando automáticamente durante un minuto. Al término de este lapso se añadió la mitad del agua y se continuó con la mezcla por dos minutos más. El agua restante se vertió en la mezcla y se continuó mezclando por otros dos minutos.

Se elaboraron especímenes cilíndricos de 25 mm de diámetro y 40 mm de altura dentro de un tubo de vidrio, en el cual se colocó una pastilla de 10 mm de espesor de VV saturada previamente con agua dopada con CuSO_4 al vacío a 25.5 in-Hg (0.852 atm) por 24 h (labrada con un ayuda de una herramienta rotativa Dremel 3000) o PSAk (saturado previamente con agua desionizada a vacío a 25.5 in-Hg (0.852 atm) por 24 h) en el centro (Figura 16). Posteriormente se colocó pasta de cemento en ambos lados de la pastilla de MCI, manteniendo una parte de la pasta en contacto con el MCI, mientras que la otra se aisló con un material impermeable (pegamento instantáneo base Cianoacrilato). Los especímenes por triplicado fueron sellados con cinta teflón y Parafilm en los extremos para evitar la pérdida de humedad y se mantuvieron a una temperatura de 23 ± 2 °C.

Para obtener los perfiles de distribución real de humedad a lo largo de los especímenes, se realizaron mapeos de T_2^* por medio de la técnica Single Point Imaging (1D SPI) (Beyea et al., 1998), utilizando 11 tiempos de codificación t_p (50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230 y 250 μs), a las edades de 0.2 h, 3 h, 6 h, 8 h, 12 h, 24 h, 3 d, 5 d, 7 d, 14 d y 28 d, con el objetivo de observar la distribución de humedad dentro de la pasta de cemento y del MCI utilizado. Con el mapeo de T_2^* se eliminaron los efectos de distintos tiempos T_2^* a lo largo del espécimen. Antes y después de cada mapeo de T_2^* se pesaron los especímenes para determinar pérdida de masa debido a secado ocurrido durante la medición.

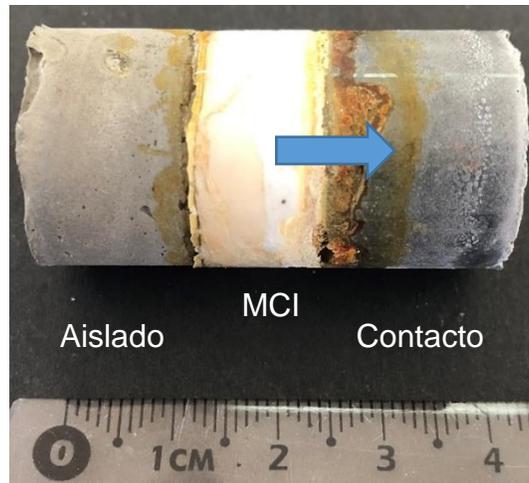


Figura 16 Espécimen utilizado para obtener perfiles de humedad en las muestras de pasta de cemento con MCI. Una muestra de pasta de cemento estuvo aislada (control) y la otra estuvo en contacto con el MCI (la flecha indica la dirección de transferencia de humedad).

Con el objeto de conocer el efecto del agua adicional suministrada por el MCI en el grado de hidratación de la pasta de cemento con relación $a/c=0.30$, se determinó la cantidad de agua no evaporable (W_n) por medio de la técnica de pérdida de masa por ignición (Fagerlund, 2009). Esto se realizó a los 28 días de edad en las pastas de cemento que estuvieron en contacto y aisladas del MCI. Para esto, se molieron muestras de pasta de cemento por triplicado con un mortero y pistilo para obtener un polvo fino, el cual se mantuvo en reposo en alcohol isopropílico por 24 h para detener el proceso de hidratación. Posteriormente el polvo fue secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Después de este tiempo se calentó la muestra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. La cantidad de agua no evaporable de cada muestra fue la pérdida de masa entre 105 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. El grado de hidratación de la pasta de cemento se calculó con la Ecuación 5.

Parte de estos polvos de las muestras en contacto y aisladas del MCI (a 7.5 mm de distancia del MCI) se tamizaron por la malla No. 325 y se analizaron por EITF en un equipo Nicolet 6700, (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) con un accesorio de reflectancia total atenuada con cristal de diamante. Los espectros se obtuvieron en un rango de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} usando 96 escaneos

y una resolución de 4 cm^{-1} . Estos análisis se realizaron para observar las diferencias en el grado de hidratación en la pasta de cemento con relación $a/c=0.30$, causados por el agua adicional proporcionada por los MCI, con relación a la muestra control.

Se obtuvieron espectros por DRX de polvos de pasta de cemento que permanecieron en contacto con cada uno de los MCI y de la muestra control, para observar las diferencias en el grado de hidratación. Se utilizó un difractómetro de rayos X, D8 Advance de Bruker AXS. Un filtro de Ni y un generador de radiación de $\text{CuK-}\alpha$, a 30 mA y 40 kV, fueron utilizados. La difracción se realizó con rotación de la muestra a 30 rpm, en el rango de 10 a 60° de ángulo $2-\theta$, con un tamaño de paso de 0.02 y una velocidad de barrido de $5^\circ/\text{min}$.

3.2.3 Fase 3: Determinación de la distancia de transferencia de humedad y el efecto en la microestructura de la pasta

Se elaboraron pastillas de pastas de cemento blanco con relación $a/c=0.30$, a las cuales se le colocaron partículas de VV y PSAk saturadas previamente con agua desionizada teñida con violeta de genciana para marcar el avance del frente de humedad durante el curado interno (Figura 17). Con una cortadora con disco de diamante se cortaron en seco las pastillas transversalmente, ubicando en lo posible la parte media de las partículas de MCI.

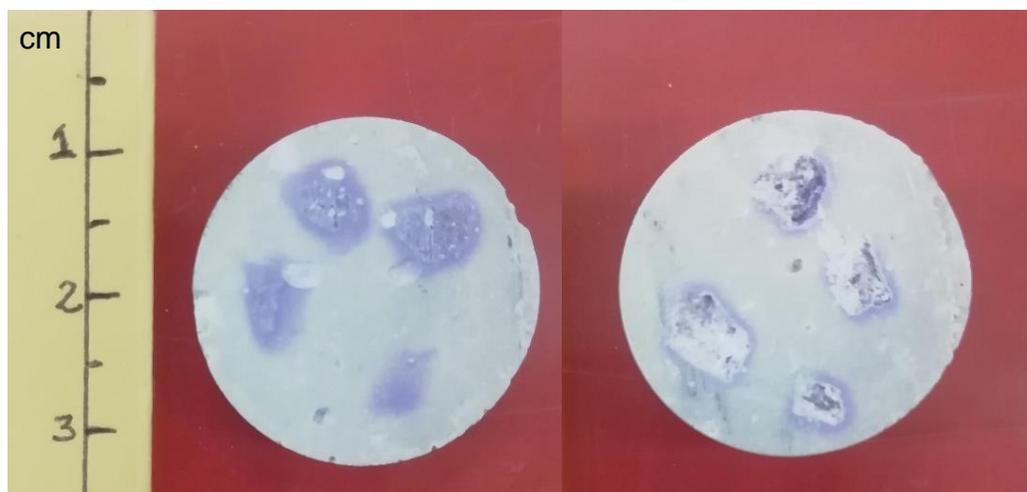


Figura 17 Especímenes de pasta de cemento blanco con VV (izquierda) PSAk (derecha). La violeta de genciana marca el avance del frente húmedo desde la superficie de los MCI hacia la pasta de cemento.

Los cortes se realizaron a las edades de 1, 3, 5, 7, 14 y 28 días para observar el avance del frente húmedo por efecto del CI. Inmediatamente después de cada corte se detuvo el proceso de hidratación colocando las muestras dentro de un desecador a una temperatura de 40 °C y aplicando vacío de 25.5 in-Hg (0.852 atm). Estas muestras se observaron con un microscopio estereoscópico marca Motic (SMZ-161) a una magnificación de 20x y con MEB descrito en la sección 3.2.1.8 para obtener imágenes de las partículas de los MCI y la pasta de cemento a su alrededor.

Estas imágenes se utilizaron para identificar la distancia de transferencia de humedad desde los MCI hacia la pasta de cemento circundante. Las imágenes se procesaron y analizaron con el software *Image J 1.52a* (The National Institute of Health, Bethesda, Maryland). Como inicio se asignó la escala de magnificación a la cual fue tomada la imagen, utilizando una regla milimétrica. Posteriormente se filtró el ruido para incrementar el brillo y contraste de las imágenes (Figura 18).

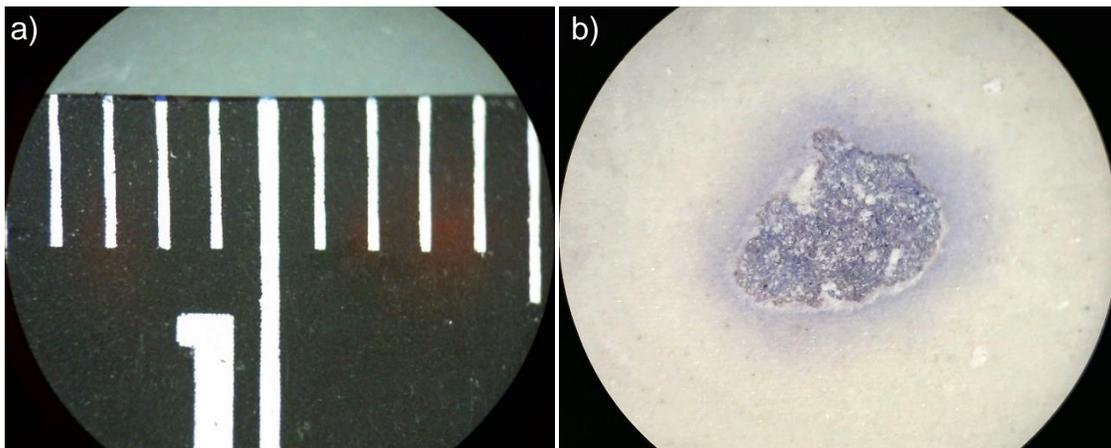


Figura 18 a) Imagen de regla milimétrica y b) imagen de una partícula de VV dentro de la pasta de cemento tomada a una magnificación de 20x.

Para analizar la imagen se seleccionó manualmente el perímetro de cada partícula de MCI para obtener el área inicial (a_1) de las partículas de VV y PSAk, como se muestra en la Figura 19. Después se realizó la misma acción anterior, pero tomando el perímetro generado por el frente coloreado con la violeta de genciana que se supone es el frente de humedad adicional proveída por el MCI y así obtener el área

total (a_2) que contiene el área de cada partícula más el área con humedad adicional producto del curado interno. Para determinar el área con humedad adicional, se realizó la diferencia de áreas entre el área total (a_2) alcanzada por el transporte de humedad para cada partícula de MCI y el área de cada partícula de MCI.

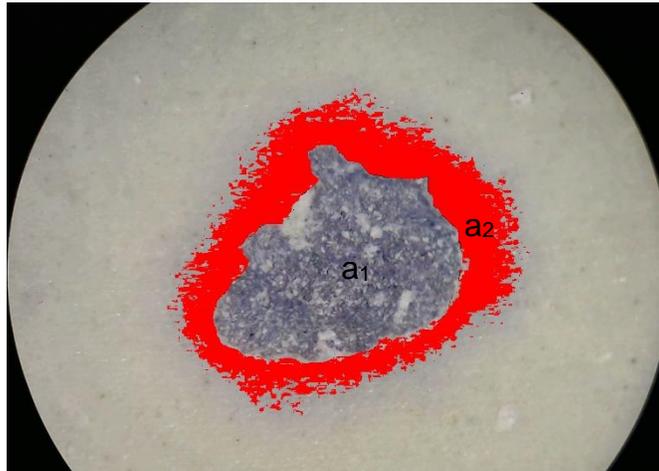


Figura 19 Área de la partícula del MCI (a_1) y el área alcanzada por el frente húmedo adicional proporcionada por el MCI (a_2).

Para determinar la distancia de avance del frente húmedo promedio proporcionado por los MCI se utilizaron los valores de FERET (mínimo y máximo) obtenidos por el análisis de imágenes de la partícula de MCI y del radio de acción formado por el transporte de agua coloreada a las distintas edades de prueba establecidas. Se determinaron los valores máximos de FERET de los radios de acción de transporte de humedad alcanzados a cada edad de prueba y se realizó la diferencia de los valores máximos de FERET de las partículas de VV y PSA. De igual forma se utilizaron los valores mínimos de FERET para calcular el promedio de la distancia de avance del frente húmedo de los MCI.

Las muestras a la edad de 28 días se observaron mediante MEB para intentar observar el avance del frente húmedo alcanzado mediante EXED y poder compararlos con lo observado con microscopía óptica, sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Capacidad de absorción de agua e isothermas de desorción de los materiales de curado interno

La Figura 20 presenta la absorción de agua a temperatura ambiente del VV con rangos de tamaño en mm de $4.75 \geq D_1 > 2.36$ y $2.36 \geq D_2 > 1.18$. Durante las primeras 24 h ambas muestras absorben un porcentaje similar de agua, aproximadamente el 50 % de la absorción total. A partir del segundo día, la absorción es inferior en la muestra con mayor tamaño de partícula hasta aproximadamente los 30 días. Posteriormente la absorción en ambas muestras es similar. La absorción total de agua es similar en ambas muestras e igual 30.3 % en promedio.

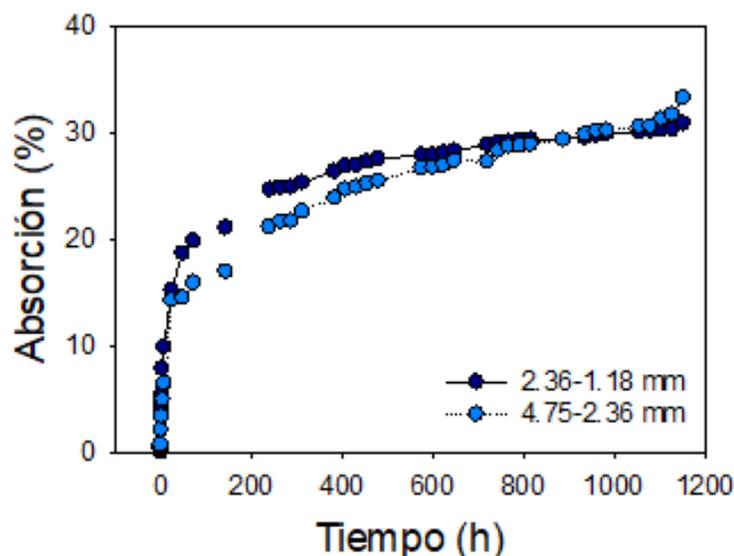


Figura 20 Absorción de agua en vidrio volcánico base seca para dos distintos tamaños de partícula.

La Figura 21 muestra la capacidad de absorción en porcentaje (A_{ctb}) de agua del PSAk, notando que es máxima a las 24 h de estar en contacto con agua y tiene la capacidad de absorber poco más 250 veces su peso inicial. Sin embargo, cuando la solución es altamente alcalina ($pH=11.9$, similar a la solución de poro en la pasta de cemento), su capacidad de absorción es aproximadamente una quinta parte y se mantuvo constante a partir de los 15 minutos de estar en contacto con la solución.

Esto es debido a la alta concentración de iones de la solución, que genera que los grupos acrilato formen complejos con Ca^{2+} . Esto provoca que la reticulación de las cadenas poliméricas primarias avance y disminuye la densidad de carga eficiente de grupos aniónicos similares.

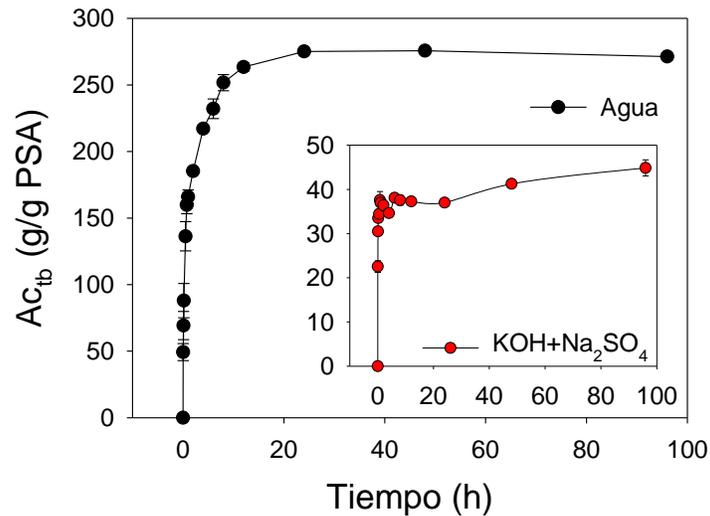


Figura 21 Absorción del PSAk en ambiente con agua desionizada y una solución alcalina de KOH+Na₂SO₄.

La Figura 22 muestra los tamaños de partícula de PSAk en estado seco y saturado con solución de KOH+Na₂SO₄ con un pH de 11.9 y agua desionizada, observadas mediante microscopio óptico estereoscópico.



Figura 22 Tamaño de partícula de PSAk en estado a) seco, b) saturado con solución de KOH+Na₂SO₄ y c) agua pura.

Con base en estas imágenes se observa que el PSAk seco tiene un tamaño promedio de 0.36 mm (360 μm), mientras que cuando se satura con una solución con pH similar a la solución de poro de pasta de cemento incrementa hasta 1.15 mm (1150 μm) y más del doble saturado en agua pura donde alcanza dimensiones de 2.4 mm (2400 μm).

La Figura 23 muestra el contenido de humedad (contenido de humedad normalizado), para la desorción de VV saturado con agua desionizada a 25 °C. Al inicio de la prueba el VV se encuentra completamente saturado, lo que corresponde a un grado de saturación del 100%. El VV pierde el 80 % de humedad en valores de HR > 90 %, conforme se disminuye la HR se observa un comportamiento de variación mínima.

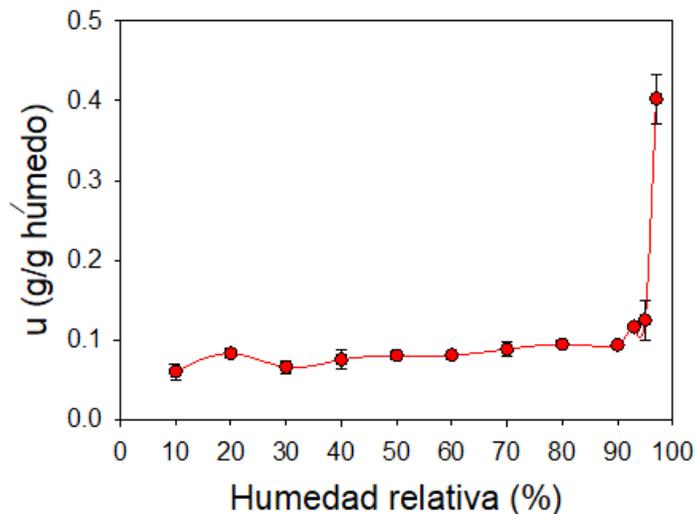


Figura 23 Pérdida de humedad (u) del vidrio volcánico a distintas humedades relativas a 25 °C.

La Figura 24 muestra que la humedad en el PSAk se pierde conforme disminuye la HR, perdiendo prácticamente la totalidad de su humedad a HR > 50 %. Los materiales para utilizar como materiales de curado interno deben perder su humedad a humedades relativas altas mayor a 80 % (Jensen et al., 2007). En este

caso los materiales estudiados cumplen con este aspecto, sin embargo, el VV presentó mejores características de desorción.

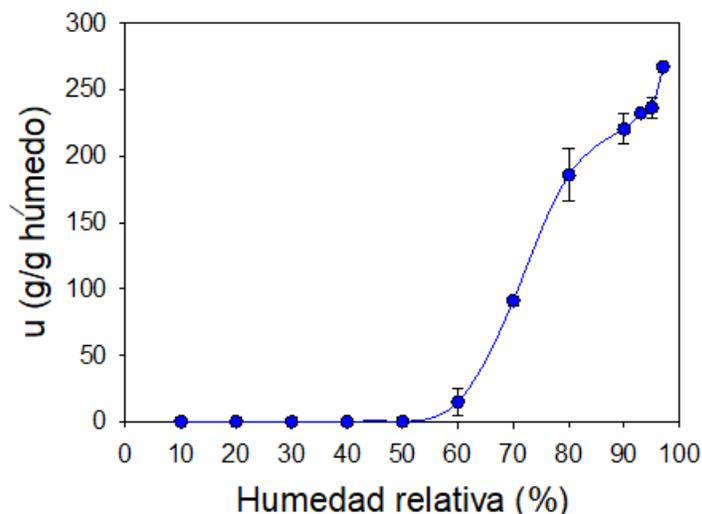


Figura 24 Pérdida de humedad (u) del polímero superabsorbente a distintas humedades relativas a 25 °C.

4.2 Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de materiales de curado interno

En la Figura 25a se presenta el espectro EITF de las partículas de VV, el cual muestra bandas de transmitancia que surgen de la vibración de estiramiento de Si-O (999.9 cm^{-1}), vibración asimétrica de tipo estiramiento Si-O (779.6 cm^{-1}) y vibración simétrica de tipo estiramiento Si-O (778.1 cm^{-1}). El agua muestra una banda de absorción característica intensa entre 3300 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} asignada a O-H.

Por otra parte, la Figura 25b correspondiente al PSAk permite observar las bandas de carbonilo características relacionadas con el grupo funcional carboxilato, debido al enlace -COO-. Las bandas localizadas entre 3500 y 3200 cm^{-1} están unidas al estiramiento propio de O-H de los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. Las bandas vibratorias que se encuentra entre 2840 y 3000 cm^{-1} se refieren al estiramiento C-H de los grupos alquilo. Dentro de la banda 1600 cm^{-1} existen vibraciones de tipo estiramiento asimétrico C-O y estiramiento simétrico C=O para

la banda 1400 cm^{-1} . También se observan estiramientos C-O en un rango de bandas de $1090\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (Pacheco, 2014).

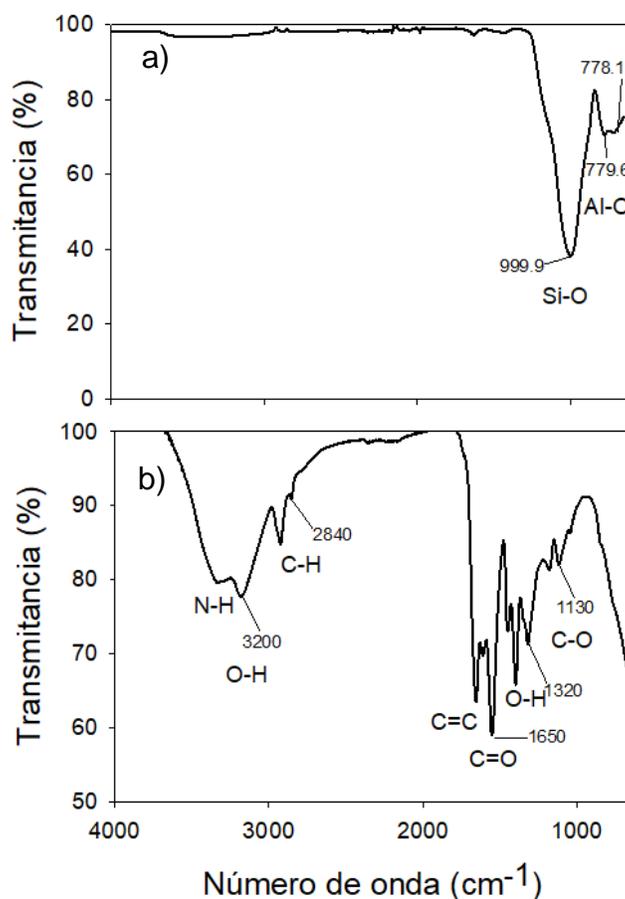


Figura 25 Espectros de EITF en modo transmitancia de a) VV y b) PSAk.

4.3 Difracción de rayos X del vidrio volcánico

En la Figura 26a se observa una estructura fundamentalmente amorfa. Cuando el material se calienta a una temperatura de 600 °C el espectro presenta un pico que corresponde a fracciones cristalinas de albita, un aluminosilicato de sodio, entre otros que pueden tener presencia en estos materiales volcánicos (Mendez, 2008; Putri et al., 2016).

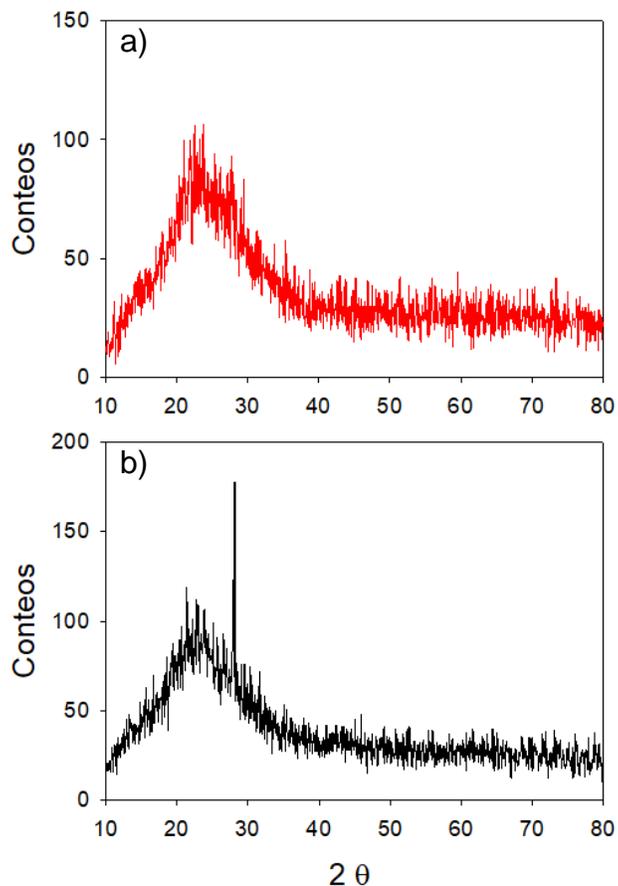


Figura 26 Espectros de DRX del vidrio volcánico, a) natural y b) calentado a 600 °C.

4.4 Análisis calorimétrico de vidrio volcánico

En la Figura 27 se presenta el análisis termogravimétrico realizado al VV. Los resultados de descomposición por temperatura obtenidos muestran a un material completamente amorfo lo cual presenta una masa residual prácticamente nula y el cambio de pendiente observado a la temperatura de 100 °C se atribuye a la pérdida de humedad presente en el material. El pico observado a una temperatura de 600 °C en el diagrama de DSC, se debe a la reacción exotérmica producida por la cristalización de compuestos presentes en la estructura del material, que en este caso corresponde a la albita observado en el espectro de DRX (Figura 26b).

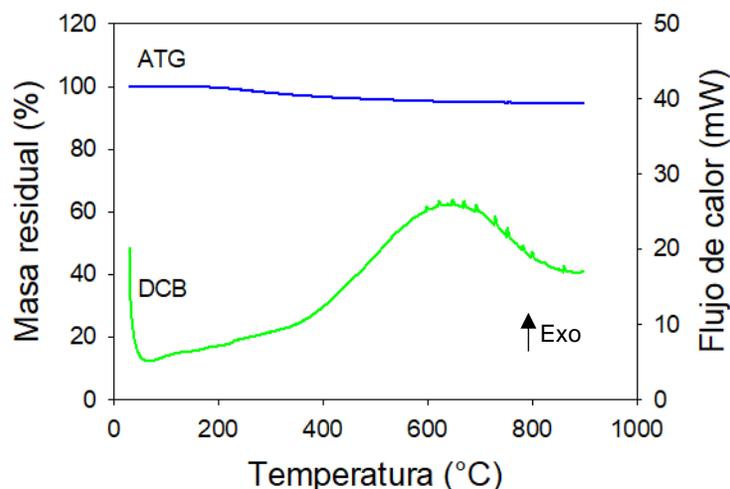


Figura 27 Resultados de ATG y DCB del VV.

4.5 Caracterización de la porosidad de los materiales de curado interno por medio de MEB y relaxometría de RMN

Las imágenes de MEB muestran la heterogeneidad en los tamaños de poros que existe en el VV. En la Figura 28 se visualizan poros grandes superiores a 250 μm , los cuales se asignaron a los tiempos de relajación T_2 mayores. Para tiempos T_2 intermedios se pueden considerar tamaños de poros en un rango aproximado de entre 50 y 250 μm . A los poros con un tamaño inferior a 50 μm , se le asignaron los tiempos de relajación T_2 cortos.

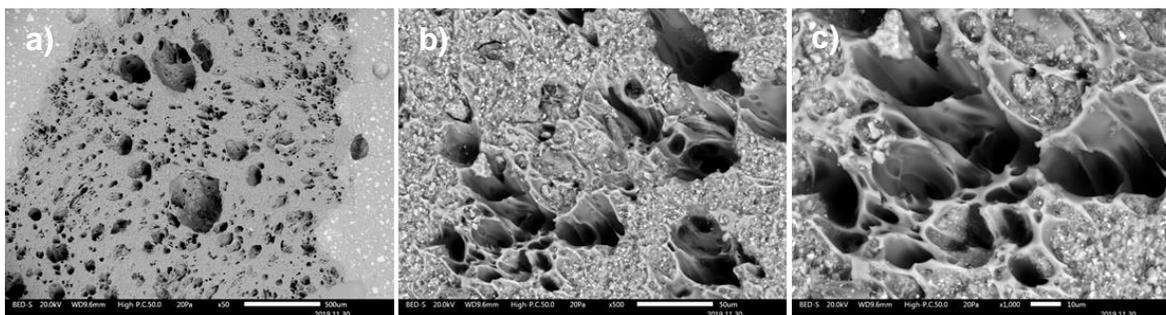


Figura 28 Distinta porosidad en la misma zona de VV observada por MEB a) 50x, b) 500x y c) 1000x.

La Figura 29 muestra el histograma de porosidad obtenida de partículas de VV con rango de tamaño de $4.75 \geq D_1 > 2.36$ mm. Se observa que existe una gran diversidad

de tamaños de poros, teniendo una mayor cantidad la porosidad más pequeña que se puede observar mediante las imágenes obtenidas a las magnificaciones tomadas.

En la Figura 29a se observa que el porcentaje de área de poros con respecto al área de porosidad total, en donde para un diámetro dentro del intervalo (30,40] μm alcanza 12.6 %, el mayor porcentaje observado para las imágenes analizadas. La Figura 29b muestra el histograma de porosidad considerando el área total de la imagen, la cual incluye la parte sólida de la muestra. Por lo tanto, las partículas en el rango de (30,40] μm siguen teniendo el mayor el porcentaje de poros existentes pero su porcentaje total disminuye hasta un 4.4 %.

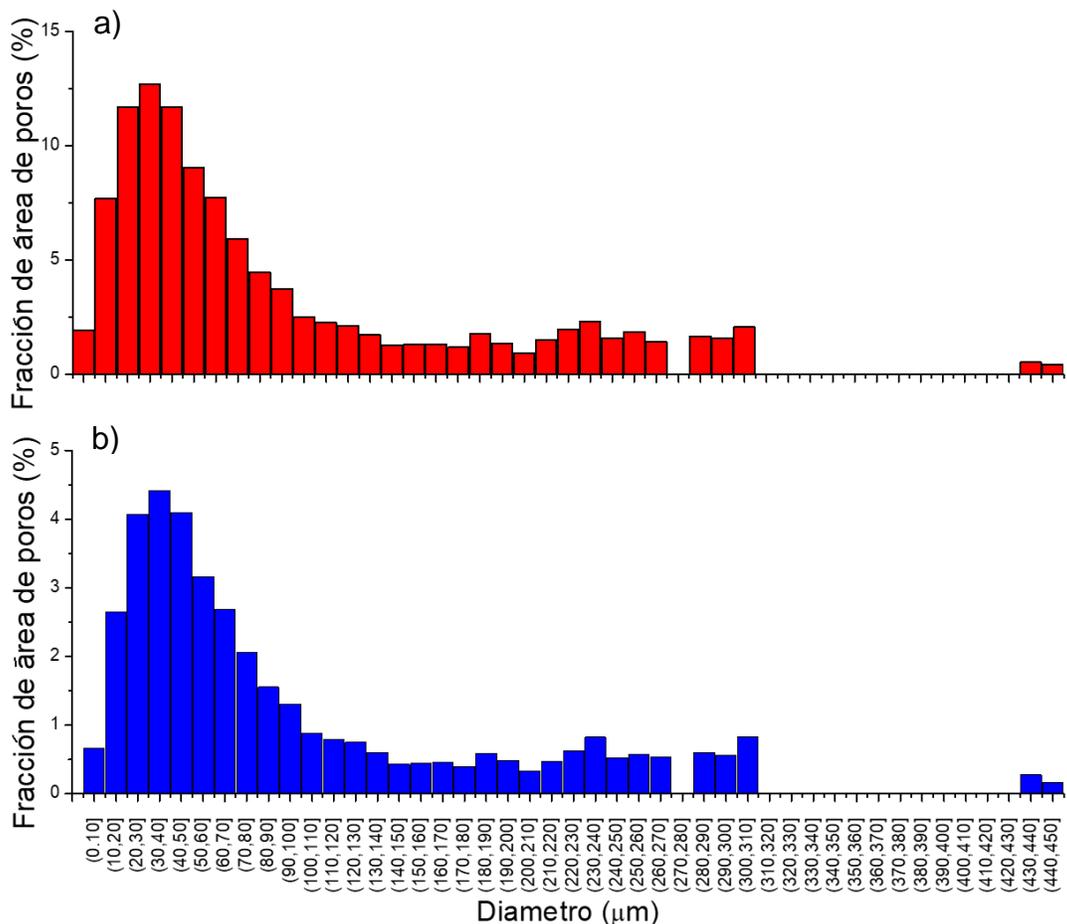


Figura 29 a) Histograma de porosidad de fracción de área entre poros y b) histograma de porosidad de fracción de área total incluyendo sólido del vidrio volcánico. Los intervalos de diámetro son cada 10 micras con valores extremos del intervalo inferior abierto y superior cerrado ($\text{lim}_{\text{inf}}, \text{lim}_{\text{sup}}$).

En la Figura 30 se observa la red entrecruzada del PSAk que se forma cuando el material se “hincha” incrementando el espacio que ocupa el agua en su interior. Esto permite que el agua en su interior se mueva con mayor facilidad y se comporte como agua libre.

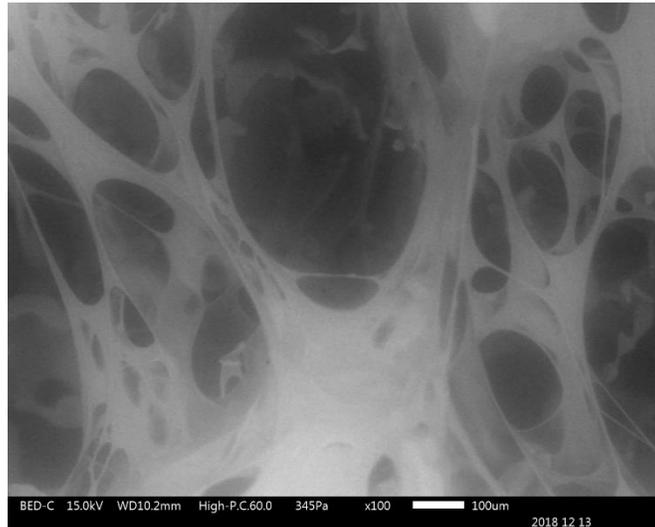


Figura 30 PSAk saturado con agua desionizada.

Con relación a la caracterización de la porosidad por medio de relaxometría de RMN de los MCI saturados con agua, en el VV se distinguen 3 distintas componentes en el decaimiento de la magnetización transversal, asociadas al agua dentro de 3 distintos tamaños de poro dentro del VV y una sola componente para el agua en el PSAk, la cual se comporta como agua libre. También se muestran las intensidades de la señal (proporcional a la cantidad de agua) para las respectivas componentes de T_2 (Figura 31).

En el caso de VV la mayor cantidad de agua se encuentra en poros medianos y grandes, mientras que en el caso de PSAk el agua se comporta como agua libre cuando la partícula está completamente saturada a su máxima capacidad.

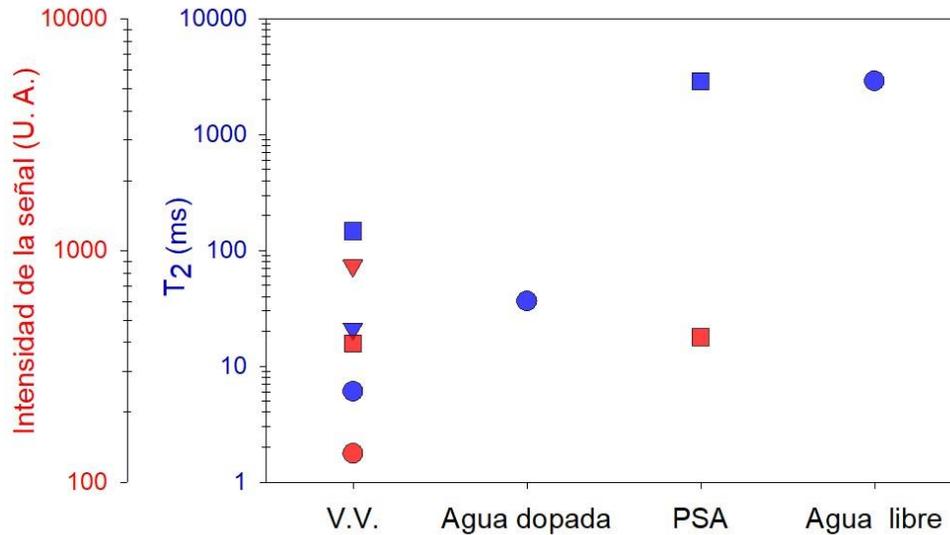


Figura 31 Tiempos de relajación T_2 e intensidades de la señal, tanto del VV y del PSAk saturados, así como de agua libre y agua dopada con CuSO_4 . Las figuras indican: ● = porosidad pequeña, ▼ = porosidad mediana y ■ = porosidad grande.

En un medio poroso saturado, la velocidad de relajación ($1/T_2$) de los protones en las moléculas de agua está influenciado por la interacción entre el sólido y el líquido, lo cual se expresa por la ecuación 20.

$$\frac{1}{T_2} = \rho \left(\frac{S_p}{V_p} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

Para el caso de poros esféricos se tiene:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \left(\frac{3}{r} \right) \quad \text{Ec. 21}$$

Donde: $\frac{S_p}{V_p}$ es la relación del área superficial al volumen de los poros, ρ es la relaxividad de la superficie (una constante que caracteriza la fuerza de relajación inducida por la superficie de los poros) y r es el radio del poro.

Con base en la ecuación 21 y considerando el tiempo de relajación T_2 más largo de 147.4 ms y el radio promedio de los poros grandes observados en las imágenes de SEM 150 μm , se estimó aproximadamente la relaxividad de la superficie de los

poros en el VV en $\approx 0.3392 \mu\text{m}/\text{ms}$. Con este valor se estimó el radio de los poros correspondientes a los otros valores de T_2 medidos (Tabla 6).

Tabla 6. Tamaño de poros de vidrio volcánico calculados con la ecuación 21.

T_2 (ms)	Radio (μm)
6.1	6
20.9	21
147.4	150

4.6 Mediciones globales de la transferencia de humedad de los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento

En la Figura 32 se muestra la evolución de los tiempos de relajación T_2 , los cuales se relacionan con el tamaño de poro, en las pastas de cemento Portland con relación $a/c = 0.30$ y 0.42 . Se observan 4 componentes del tiempo T_2 en ambas pastas, indicadas con distintos colores para distinguirlas. Los rangos de tiempos T_2 considerados para los distintos tipos de poros en pastas de cemento fueron de acuerdo con lo propuesto por Muller et al., (2013).

Para el caso de la pasta de cemento con una relación $a/c=0.30$, las componentes asociadas a la porosidad capilar grande y mediana decaen rápidamente aproximadamente a las 9 h, comparadas con la pasta con relación $a/c = 0.42$, lo cual es provocado por la hidratación del cemento que refina la porosidad. Es importante notar que en la pasta con relación $a/c = 0.30$, la componente de T_2 que corresponde a la porosidad capilar mediana, primero decae aproximadamente a las 9 h, después permanece relativamente constante hasta las 200 h y posteriormente se incrementa. Este incremento puede estar relacionado con un microagrietamiento producido por la retracción autógena que es muy importante en las pastas de cemento con relación a/c baja (López et al., 2005; Neville y Brooks, 2010). Para el caso de la pasta con relación $a/c = 0.42$ se considera teóricamente que la retracción

autógena es nula o al menos mucho menor comparada con la relación $a/c = 0.30$. Las componentes de T_2 correspondientes a la porosidad capilar pequeña y la porosidad gel disminuyen a medida que progresa la hidratación del cemento y a partir de las primeras 24 h se mantienen relativamente constantes para ambas pastas.

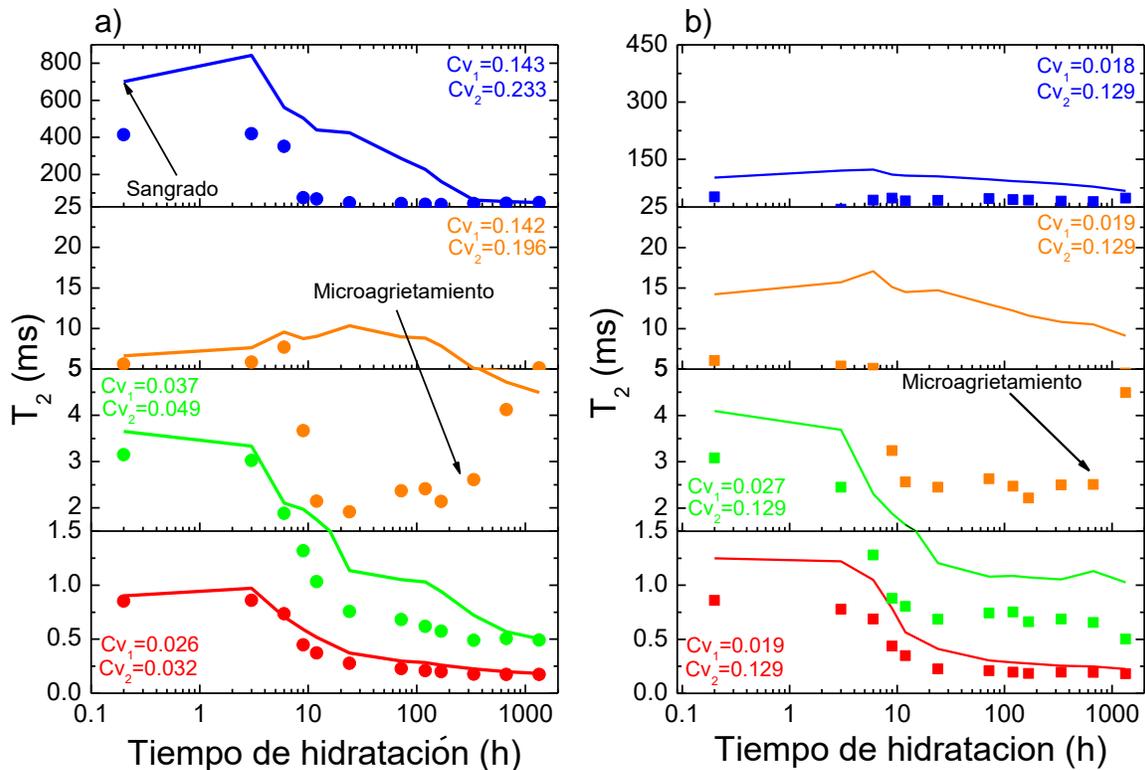


Figura 32 a) Tiempos de relajación T_2 para pastas de cemento control con relación $a/c = 0.30$ (●) y 0.42 (línea continua) con 100 % CPO y b) pastas de cemento control con relación $a/c = 0.30$ (■) y 0.42 (línea continua) con 10 % HS a distintas edades. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para $a/c=0.30$ y el subíndice 2 para $a/c=0.42$.

El efecto del agua de sangrado en la pasta de cemento (100 % CPO) con relación $a/c = 0.42$ se observa con los tiempos asociados a porosidad capilar grande (línea azul en Figura a), la cual mantiene tiempos de relajación mayores a 600 ms durante las primeras 3 h de edad. Las pastas de cemento con HS no exhiben sangrado,

debido a que las partículas pequeñas de HS densifican la matriz y por lo tanto reducen su porosidad y permeabilidad.

En la Figura 33 se muestra la distribución de tiempos de relajación T_2 para pastas de cemento control con relación $a/c = 0.30$ y 0.42 con dos sistemas cementicios diferentes.

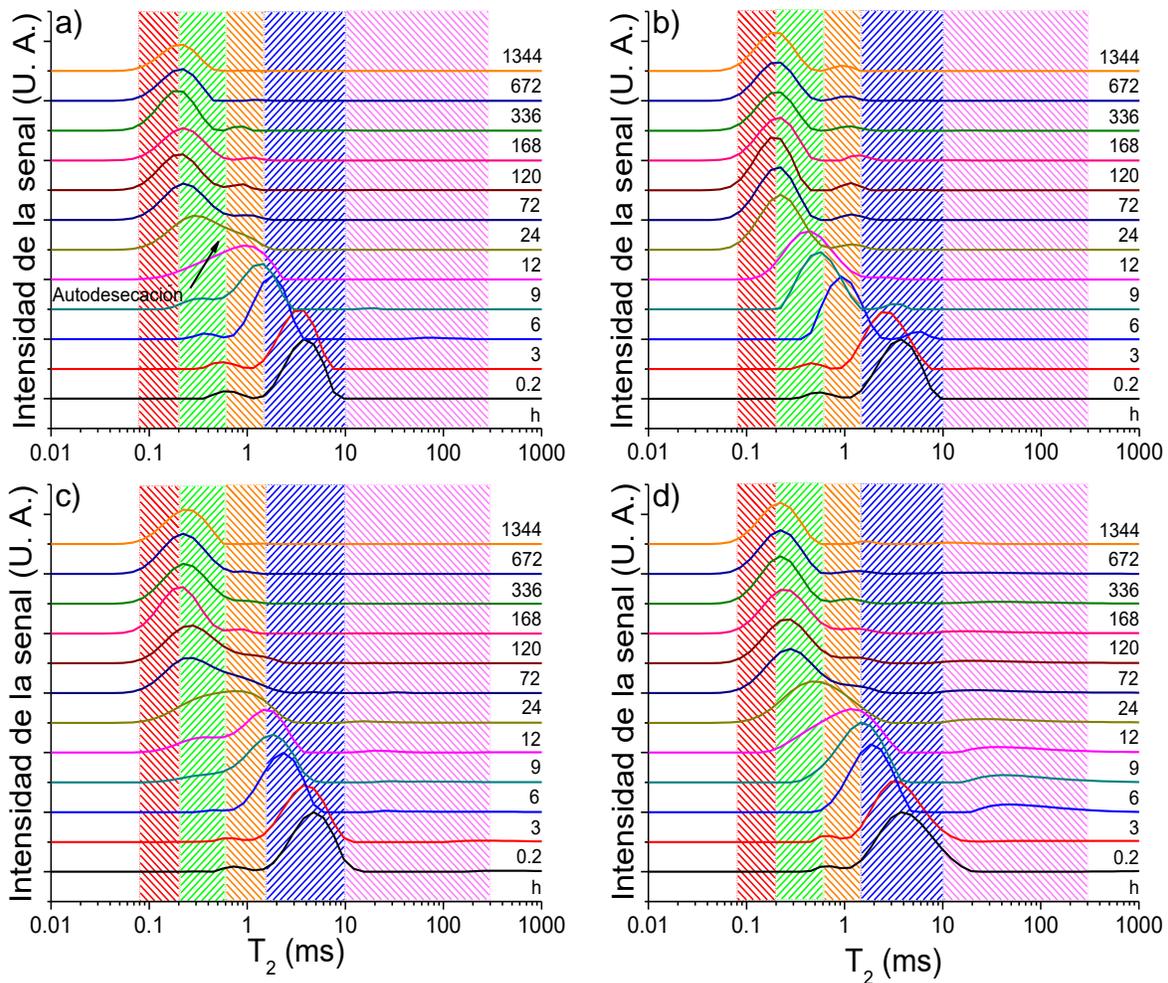


Figura 33 Distribución de tiempo de relajación T_2 de pastas de cemento control con relación $a/c = 0.30$ (figuras a y b) y 0.42 (figuras c y d) a distintas edades. Las figuras a y c corresponden a pastas de cemento con 100 % CPO y las figuras b y d corresponden a pastas de cemento con sustitución del 10 % de HS. Las zonas de color indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande.

Se observa el refinamiento de porosidad conforme avanza el tiempo de hidratación en todos los casos, a través del desplazamiento hacia la izquierda de las curvas con respecto a la edad del espécimen, en otras palabras, los tiempos característicos de las distribuciones se hacen más cortos. Para la pasta con relación $a/c = 0.30$ se observó un desplazamiento importante entre las 12 y 24 h en comparación con la pasta con relación $a/c = 0.42$, lo que indica la autodesecación de la pasta de cemento.

Las pastas de cemento con sustitución de HS tuvieron un comportamiento más drástico con relación al desplazamiento de las curvas a la edad de 3 h, debido al tamaño de partícula más pequeño, lo cual adsorbe más rápido y mayor cantidad el agua de mezclado. La transformación de porosidad capilar a porosidad tipo gel en la pasta con relación $a/c = 0.42$ (Figura 33b) se realizó de manera gradual con el paso del tiempo de hidratación, lo cual puede deberse a la hidratación controlada del cemento Portland.

En la Figura 34 se muestra la evolución de los tiempos de relajación T_2 , los cuales se relacionan con el tamaño de poro. Se pueden observar las 4 componentes del tiempo T_2 para todos los casos. Con el fin de agrupar y asignar el tiempo de relajación T_2 observado para cada muestra, se decidió clasificar a las componentes en 2 grupos mayores, poros gel (0-1.5 ms) y poros capilares, los cuales se subdividieron a su vez en poros capilares pequeños (1.5-5 ms), medianos (5-25 ms) y grandes (25-450 ms) con base en la clasificación propuesta en trabajos previos (Muller, 2014; Muller et al., 2013).

Los tiempos de relajación transversal disminuyen en función del tiempo de hidratación, lo cual es indicativo del refinamiento de porosidad. Al comparar las componentes medianas y largas, asociadas en parte a la porosidad de cada MCI dentro del sistema cementicio, es posible observar diferencias entre ambos sistemas. Para el caso de la pasta de cemento que contiene VV se aprecia que los tiempos de relajación largos disminuyen lentamente en comparación con las componentes que le corresponden al PSAk y al espécimen control. Esto debido a la autodesecación que se presentó entre las 3 y 6 h de edad.

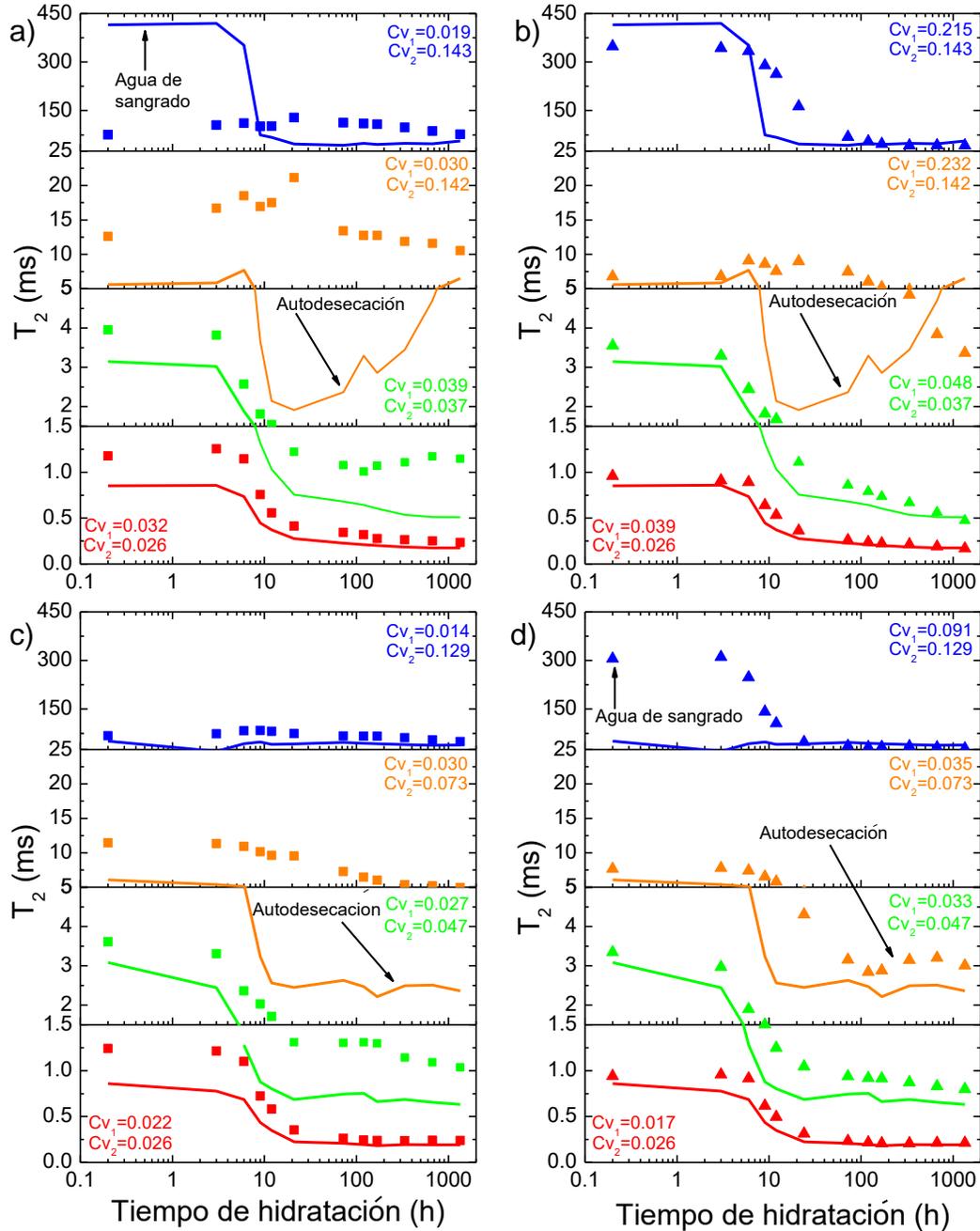


Figura 34 Tiempos de relajación T_2 para pastas de cemento conteniendo VV (■), PSAk (▲) y pasta control (línea continua) con relación $a/c = 0.30$ a distintas edades. Las figuras a y b corresponden a pastas de cemento con 100 % de CPO y las figuras c y d corresponden a pastas con sustitución del 10 % de HS. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para pasta de cemento con MCI y el subíndice 2 para pasta de cemento control.

Las componentes más cortas son atribuidas a la porosidad intrínseca de la pasta de cemento, al compararse con los mismos tiempos de relajación (T_2) que los especímenes control.

En la Figura 34b se observa que la componente larga (azul) en los especímenes con PSAk se redujo lentamente en comparación con el sistema control, debido al refinamiento de la porosidad de la pasta de cemento y a la pérdida de humedad del PSA. Sin embargo, esta componente tuvo valores más largos en comparación al que contiene VV.

Para el segundo sistema cementicio (Figuras 30c y 30d), pasta de cemento con 10 % de sustitución de CPO por HS, se observa que las componentes largas disminuyen rápidamente a valores más cortos en función del tiempo de hidratación, lo cual se explica por la adsorción de agua de las partículas de HS, que al tener un tamaño de partícula 100 veces más pequeñas que las del CPO tienen mayor área de superficie lo que permite adherirse mayor cantidad de agua de mezclado.

La Figura 35 muestra la evolución de las fracciones de intensidad de la señal para los grupos de componentes clasificadas como poros capilares y gel, únicamente. Para ello se sumaron las intensidades correspondientes a porosidades capilares.

Se observa que las componentes relacionadas con la porosidad capilar (Figura 35a) para todos los sistemas disminuyen en función del tiempo de hidratación, transformándose en porosidad gel del CSH (Figura 35b). En otras palabras, la pérdida de intensidad para las componentes correspondientes a las porosidades capilares, resultan en el incremento de la intensidad de porosidad gel. Esto debido al refinamiento de porosidad por el proceso de hidratación y creación de CSH.

Con relación a las intensidades de la señal asociada a los poros capilares de la pasta de cemento que contienen VV, se observó que mantienen un 10 % de intensidad de señal después de los tres días de edad, indicando un remanente que puede seguir transfiriendo a edades posteriores. La fracción capilar de señal de la

pasta de cemento con PSAk, se redujo en su mayoría después de las 24 h de edad, solo 12 h después en comparación con el espécimen control.

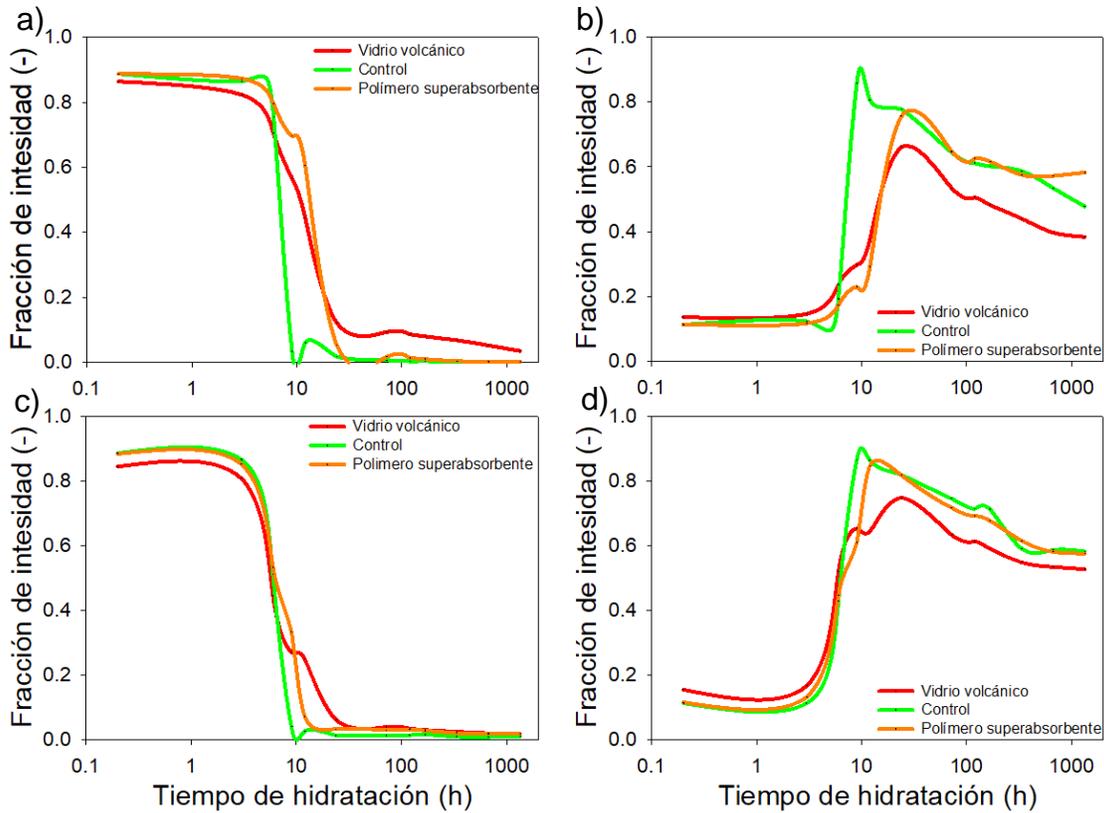


Figura 35 Evolución de la fracción de intensidad de la señal de RMN. Figuras a y b son pastas con 100 % de cemento CPO y figuras c y d son pastas de cemento con 10 % sustitución de HS, con relación a/c = 0.30 a distintas edades. Figuras de izquierda indican la porosidad capilar y las de la derecha indican la porosidad gel del CSH.

La Figura 36 muestra la evolución de los tiempos de relajación transversal T_2 de pastas de cemento con relación a/c = 0.42 con adición de cada uno de los MCI (VV y PSAk) y en los dos distintos sistemas cementicios. En esta figura se observa que las componentes decaen en función del tiempo de hidratación debido al refinamiento de la porosidad.

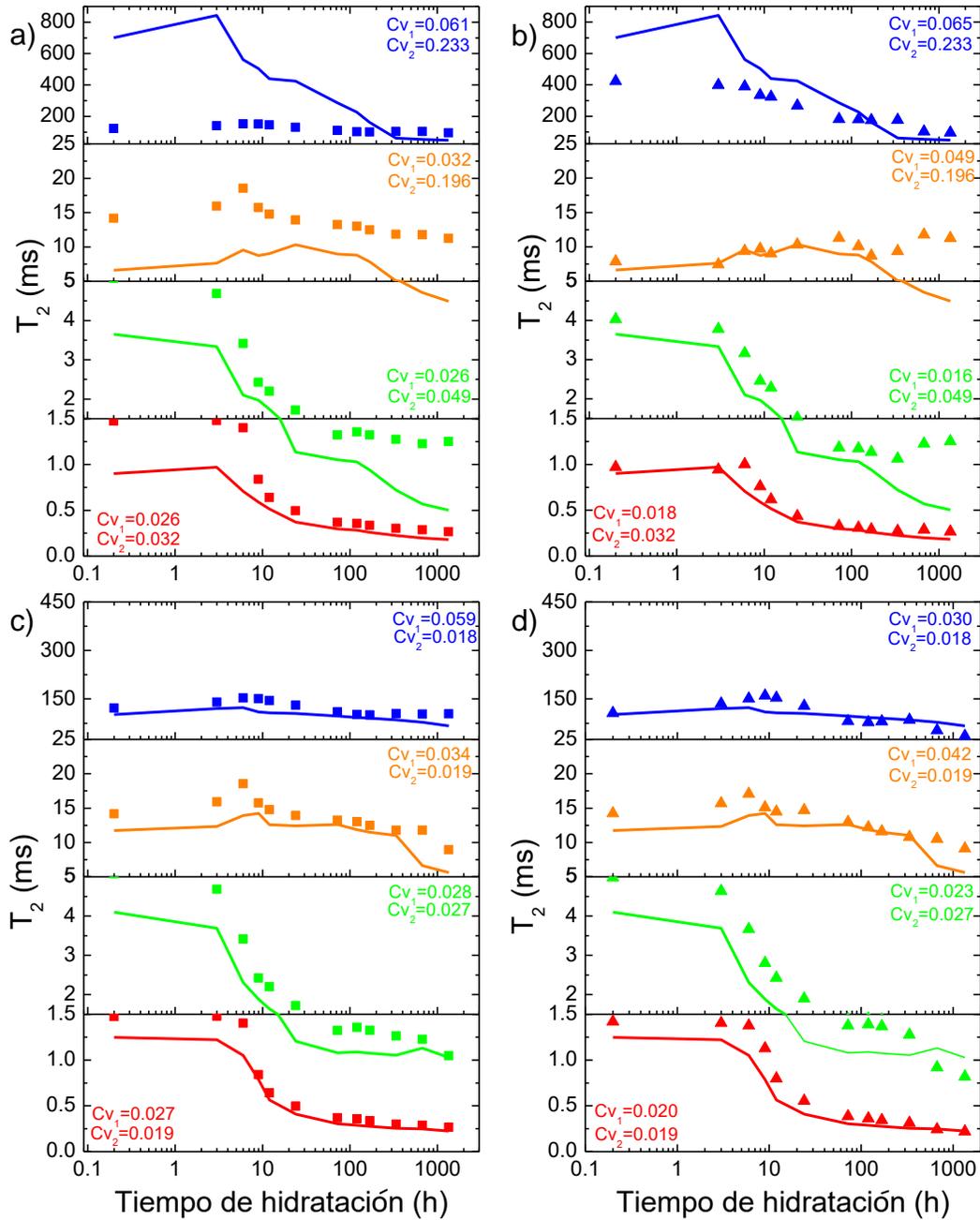


Figura 36 Tiempos de relajación T_2 para pastas de cemento conteniendo VV (■), PSAk (▲) y pasta control (línea continua) con relación $a/c = 0.42$ a distintas edades. Las figuras a y b corresponden a pastas de cemento con 100 % de CPO y las figuras c y d corresponden a pastas con sustitución del 10 % de HS. Los colores indican el tipo de componente calculada: rojo = componente corta, verde = componente mediana corta, naranja = componente mediana larga, azul = componente larga. Cv es el coeficiente de variación de cada componente, siendo el subíndice 1 para pasta de cemento con MCI y el subíndice 2 para pasta de cemento control.

En comparación con las pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ y 100 % de CPO se pudo observar que generan tiempos T_2 superiores a 600 ms para componentes largas (azul) en especímenes control durante las primeras 3 h debido a la presencia de agua de sangrado por la alta relación a/c . Los tiempos T_2 para especímenes con MCI para esta misma componente se reducen desde el inicio minimizando la presencia de agua de sangrado. Gracias a que estos especímenes cuentan el agua necesaria que marca la literatura para mitigar la contracción autógena, se puede observar que los tiempos de relajación T_2 de porosidad capilar mediana (naranja) mantiene un comportamiento de continuo y moderado decaimiento, lo cual no sucede en especímenes control con relaciones a/c baja que puede asociarse a microagrietamiento presente a edades mayores de 24 h.

En los especímenes que contienen 10 % de HS se presenta nuevamente la aceleración de la reducción de los tiempos de relajación para todas las componentes. En estas muestras, aunque mantuvieron una relación $a/c=0.42$ no se presentaron tiempos de relajación T_2 superiores a 200 ms debido a la ausencia de agua de sangrado por la incorporación de HS, que genera una pasta de cemento más difícil de trabajar.

Con el fin de observar la transferencia de agua en términos del flujo másico, se sumaron todas las intensidades de las componentes para cada tratamiento y se transformaron en unidades de masa a través de la relación de la intensidad y la masa iniciales de agua. Esto con el fin de determinar la diferencia entre las intensidades de los especímenes con MCI y las intensidades del espécimen control, expresando el resultado en unidades de masa de agua, obteniéndose la Figura 37a.

La diferencia de intensidades se relacionó con el agua inicial, de manera que se observó la pérdida de humedad en los especímenes con los MCI en función del tiempo de hidratación. El tiempo de hidratación se dividió en 4 etapas para observar los cambios en la velocidad de transferencia de humedad hacia a la pasta de CPO. El flujo másico de humedad en función del tiempo de hidratación se obtuvo derivando las curvas de las diferencias de agua para los MCI con respecto al control (Figura 37b).

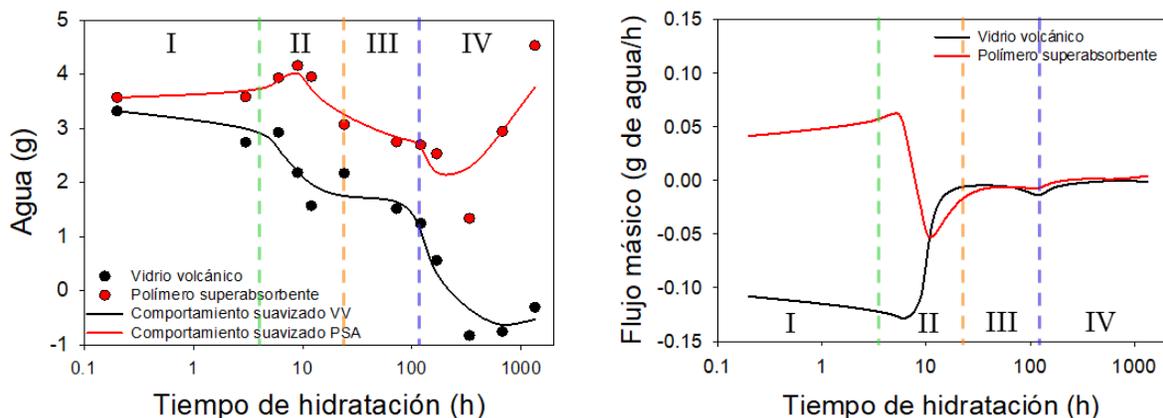


Figura 37 a) Cantidad de agua relativa a la intensidad (g) para cada material de curado interno dentro de pasta de cemento $a/c = 0.30$ con 100 % de CPO y b) su flujo másico (g de agua/h).

El inicio de la pérdida de humedad del VV fue a velocidad prácticamente constante de 138 mL/h durante las primeras 6 h, después de este tiempo su velocidad disminuyó a una velocidad promedio de 50 mL/h durante la segunda etapa, perdiendo la mayoría de agua en una edad de 24 h. Para la muestra de PSAk se observó que el inicio del incremento de velocidad de pérdida de humedad se dio a la edad de 6 horas, alcanzando una velocidad máxima de 53 mL/h a las 12 h, la cual se reduce a una velocidad promedio de 25 mL/h durante la tercera etapa. El punto de inflexión más importante para ambos MCI se presenta a las 8 h en promedio, tiempo en el cual coincide con el tiempo de inicio de formación rápida de CSH y CH.

Para el caso del segundo sistema cementicio (Figura 38), se observó que durante la primera etapa la velocidad de pérdida de humedad de ambos MCI es practicante constante (la cual coincide con el periodo durmiente del proceso de hidratación). Durante la segunda etapa a la edad de 12 h alcanza una velocidad máxima de 141 mL/h y de 77mL/h para el VV y PSAk, respectivamente, después de esta edad la velocidad de transferencia disminuye para ambos MCI. La velocidad de pérdida de humedad durante las etapas III y IV son prácticamente mínimas y constantes debido a que la cantidad de humedad dentro de los MCI prácticamente es mínima y a que la permeabilidad de la pasta de cemento se reduce con el avance del proceso de hidratación.

El efecto causado por el tamaño de partícula del HS se ve reflejado en la aceleración de la pérdida de agua para ambos MCI debido a la adsorción inmediata del agua en la superficie de las partículas del HS (Figura 38a). Las curvas mostradas en la Figura 38b son muy similares debido al comportamiento que tiene el flujo másico de ambos MCI en sistema cementicio más seco, lo cual genera una velocidad de transferencia de humedad mayor y constante.

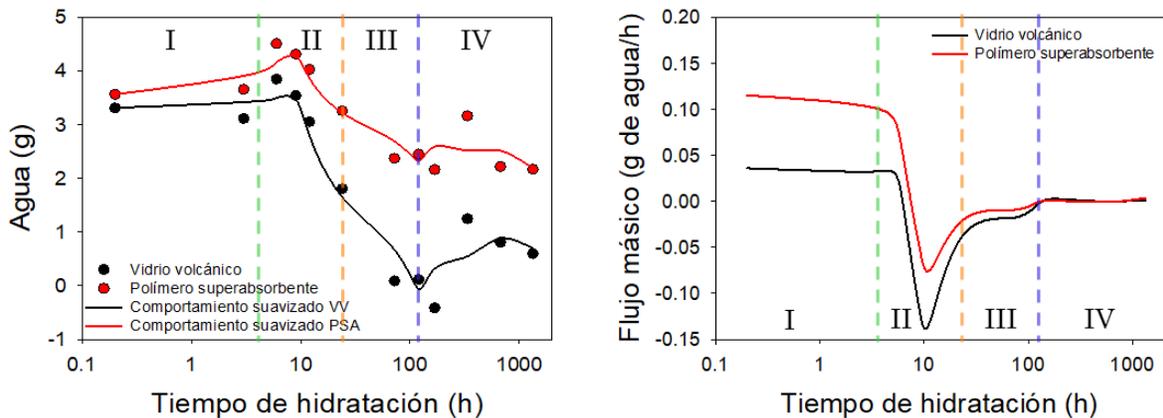


Figura 38 a) Cantidad de agua relativa a la intensidad (g) para cada material de curado interno dentro de pasta de cemento $a/c = 0.30$ con 10% de sustitución de HS y b) su flujo másico (g de agua/h).

4.6.1 Distribución de tiempo de relajación T_2 durante la transferencia de humedad

Utilizando la transformada inversa de Laplace fue posible determinar la distribución de poblaciones de los tiempos de relajación de los especímenes estudiados. En la Figura 39 se observa el proceso de refinamiento de porosidad durante el transcurso del tiempo de hidratación. La Figura 39a muestra la evolución de la señal de RMN para las pastas de cemento con VV con relación $a/c = 0.30$ y 100 % de CPO. Se considera que el agua dentro del MCI en tiempo de relajación T_2 de 30 ms, y con base en esto se observó su disminución a partir de las 6 h de edad. La intensidad de señal asociada a la cantidad de porosidad al tiempo final alcanzó mayor nivel que el espécimen control (Figura 39e).

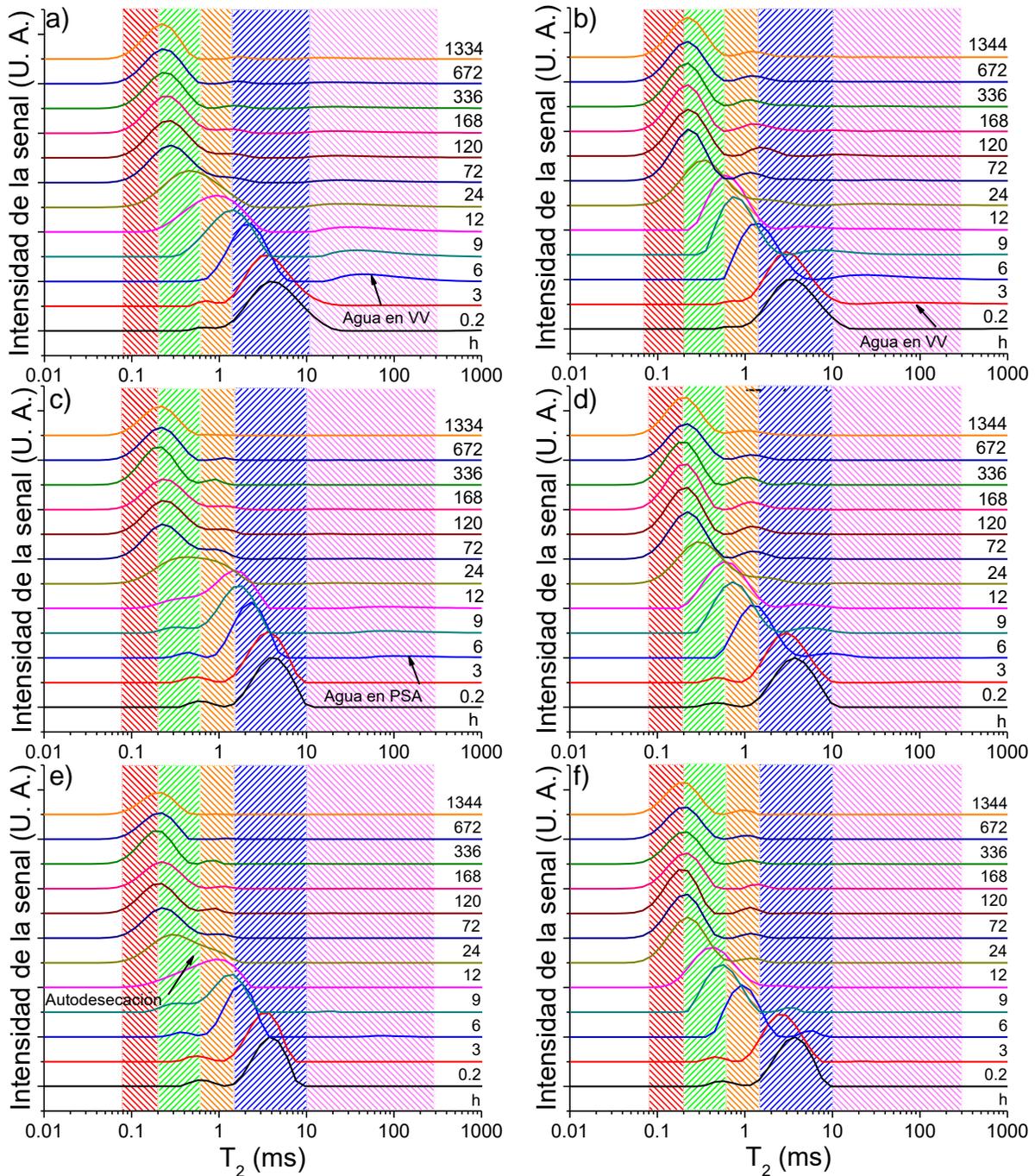


Figura 39 Distribución de tiempo de relajación T_2 para pastas de cemento con VV (superior), PSAk (en medio) y pasta de cemento control (inferior) con relación a/c = 0.30 a distintas edades. Las figuras a, c y e corresponden a pasta de cemento con 100 % de CPO y las figuras b, d y f corresponden a pasta de cemento con sustitución del 10 % HS. Las zonas de color indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = poros del gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad grande.

En la Figura 39c se muestra la evolución de las intensidades de la señal para el espécimen de pasta de cemento a la cual se le incorporo PSAk en estado seco. Se observó la absorción de agua durante las primeras 9 h del PSAk, lo cual se observó con el incremento de la intensidad de la señal en tiempos de relajación T_2 de entre 100 y 110 ms a partir de las 3 h, devolviendo la humedad absorbida en tiempos posteriores de hidratación lo cual no es posible apreciar en el espécimen control.

Como se mencionó anteriormente, en los sistemas que contienen una sustitución de 10 % de HS (Figuras 39 b y d) se presenta un refinamiento de la porosidad más acelerado, debido al tamaño menor de la partícula de HS, en comparación con las pastas de 100 % CPO.

En la Figura 39f se muestra el espécimen de pasta de cemento control con relación $a/c=0.30$ con una sustitución del 10 % de HS, donde se observa que el refinamiento de porosidad capilar a porosidad gel se presenta con un cambio más rápido a la edad de 9 h, lo cual es generado principalmente por la presencia de autodesecación durante el proceso de hidratación.

La Figura 40 muestra la evolución de las diferentes fracciones de área de pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ con y sin MCI en función del tiempo de hidratación. La señal correspondiente a la porosidad entre capas del CSH (datos en rojo) incrementa en función de la edad, alcanzando en promedio un 10 % de intensidad. Por otra parte, el agua libre o en porosidad capilar grande (datos en azul), disminuye debido al proceso de hidratación.

Las componentes correspondientes a porosidad capilar pequeña (naranja) y porosidad gel del CSH (verde) incrementan a partir de las 6 h llegando a un punto de inflexión máximo entre 9 y 12 h para poros capilares pequeños y entre 24 y 72 h para porosidad gel del CSH, lo cual Muller, (2014) lo relaciona con el tiempo de relajación asintótico T_2 (1 ms) del agua capilar el cual lo denomina con el nombre de porosidad interhidratada.

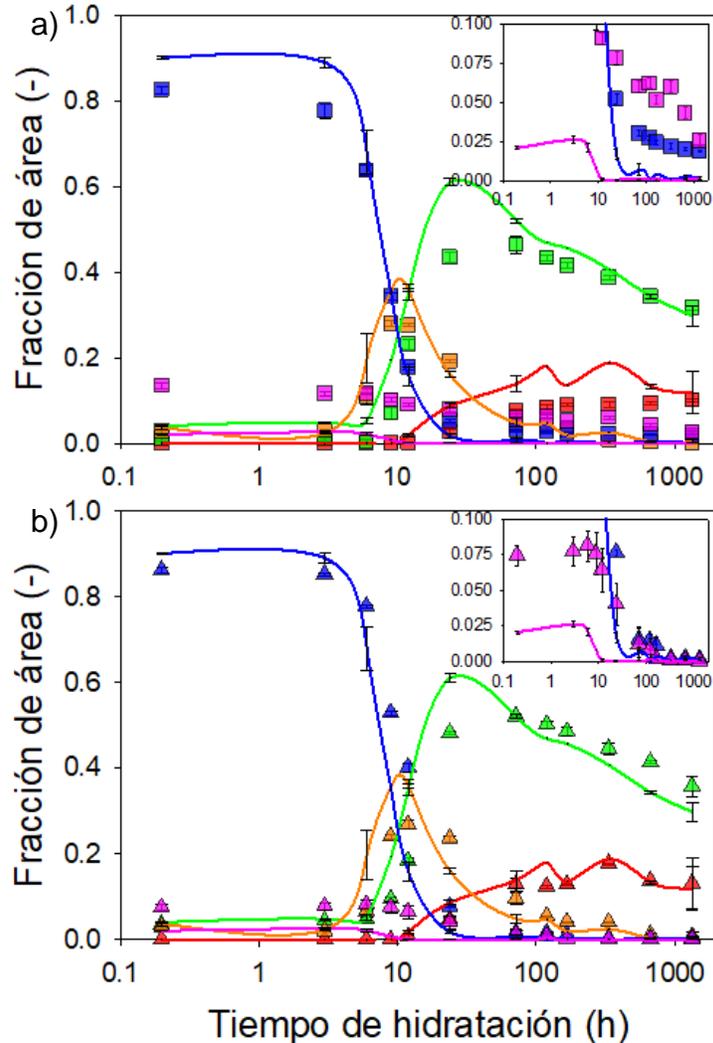


Figura 40 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación $a/c = 0.30$ con 100 % de CPO a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).

La señal atribuida a porosidad gel aumenta durante los primeros 3 días, alcanzando su máximo a esta edad para aquellos especímenes que contienen MCI. Sin embargo, esta intensidad no se mantiene constante y disminuye lentamente en edades posteriores, ocasionado por el continuo proceso de hidratación de la pasta de cemento, la cual se transforma en cristales de CH, etringita y en agua entre capas del CSH (Muller et al., 2013).

En el caso de la muestra que contiene VV, la pérdida de intensidad de la porosidad capilar mediana (azul) se mantuvo constante, similar a la de control. En cambio, la pérdida de intensidad para esta misma componente, pero en muestras de pasta de cemento con PSAk fue más lenta debido a que la partícula de PSAk cambió su volumen, encogiéndose y perdiendo contacto con la matriz cementante.

La fracción de agua de la componente asociada al agua dentro del VV (cuadros rosas) se redujo lentamente, manteniendo una cantidad de agua después de tres días de edad, disponible para continuar con el proceso de CI. Para el PSAk esta misma componente disminuyó con mayor rapidez y prácticamente en su totalidad a los tres días. Esto se debe a que el encogimiento del PSAk modifica los tiempos de relajación, siendo más cortos a mayor encogimiento. De manera que la idealización de pérdida de humedad en este sistema, a través de la consideración de la pérdida de intensidad en una sola componente no es proporcional a la pérdida de agua total del PSAk hacia la pasta. En la muestra control no existe contribución de este rango de T_2 después de las 9 h de edad (inset en la Figura 40).

La Figura 41 muestra los especímenes de pasta de cemento con un sistema cementicio con una sustitución del 10 % de HS, de igual forma se observa el desarrollo de las fracciones de área de los diferentes tipos de porosidades presentes en el proceso de hidratación.

La fracción de agua de la componente asociada al agua dentro del VV (cuadros rosas) se redujo lentamente. Manteniendo una cantidad de agua después de 3 días de edad, disponible para continuar con el proceso de curado interno. Para el PSAk la componente disminuyó con mayor rapidez y prácticamente en su totalidad a los tres días de edad comparado con el sistema con VV. Caso similar a la componente que corresponde a la muestra control la cual pierde totalmente su poca atribución en las primeras 9 h de edad (inset en la Figura 41).

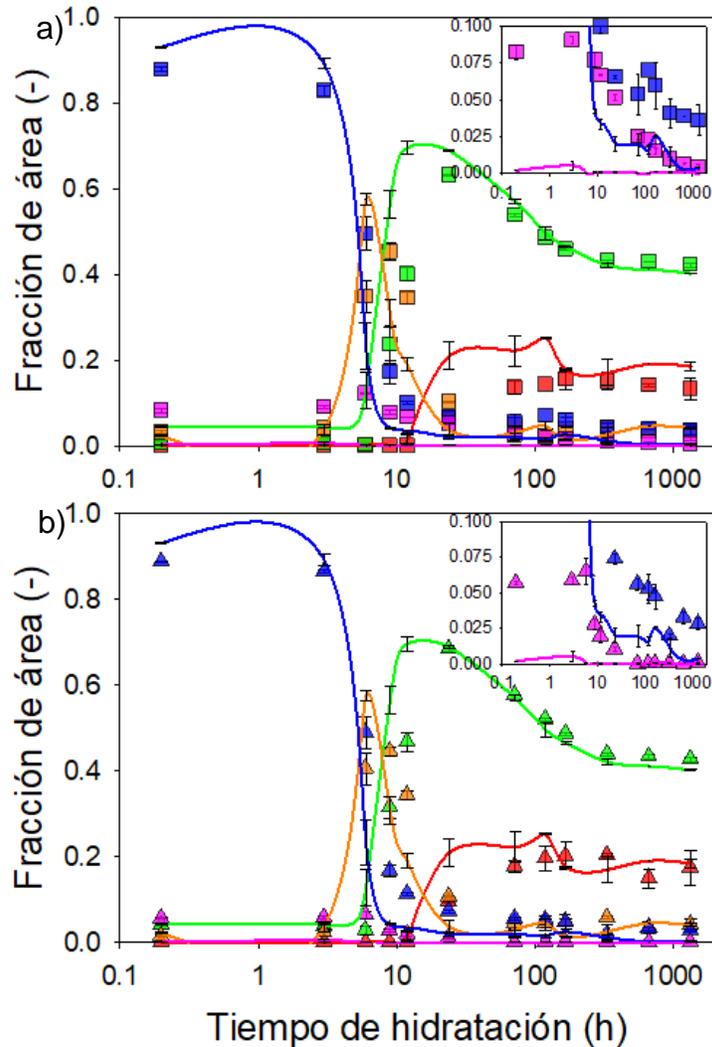


Figura 41 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.30 con sustitución del 10 % de HS a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).

La componente capilar grande (datos en rosa) en especímenes de pastas de cemento con MCI se puede observar con mayor intensidad en comparación con el espécimen control, lo cual se debe al agua extra presente para realizar curado interno la cual se pierde lentamente en función del tiempo de hidratación.

La Figura 42 muestra la evolución de las fracciones de área de las poblaciones de tiempos de relajación de pastas de cemento control y con MCI con una relación $a/c = 0.42$. Con relación a la fracción de área que corresponde a la porosidad capilar grande en especímenes control y pastas de cemento con PSAk se observó una contribución inicial por arriba del 10 %, incrementando hasta 25 % en pasta de cemento con VV, lo cual no ocurre en pastas de cemento relación a/c baja.

La fracción de señal que corresponde a la porosidad entre capas del CSH (datos en rojo) incrementa en función de la edad, alcanzando en promedio 10 % de intensidad para la muestra con adición de VV y 20 % en pasta control a 56 días. Por otra parte, la fracción de señal que corresponde a la porosidad gel CSH (datos en verde) aumentó conforme avanza la edad, llegando alcanzar 40 % a las 72 h manteniéndose constante, en comparación con el espécimen control que obtuvo 70 % a la misma edad, sin embargo, decrece a edades posteriores.

La porosidad capilar pequeña (datos en azul), disminuye debido al proceso de hidratación como en todos los sistemas mencionados anteriormente observando que para especímenes control su disminución es ligeramente más rápida que las muestras con MCI.

Al tener una relación a/c mayor se genera una fracción de área inicial con mayor intensidad en porosidad capilar grande en especímenes control por arriba del 7 % y el doble aproximadamente en muestras que contienen MCI. La pérdida total de esta fracción se pierde lentamente durante el proceso de hidratación finalizando a la edad de 5 días en muestras control. Los especímenes con VV después de los 56 días de prueba aún cuentan con 7 % de fracción de área para esta componente, lo cual infiere a que sigue contando con humedad para poder seguir utilizando.

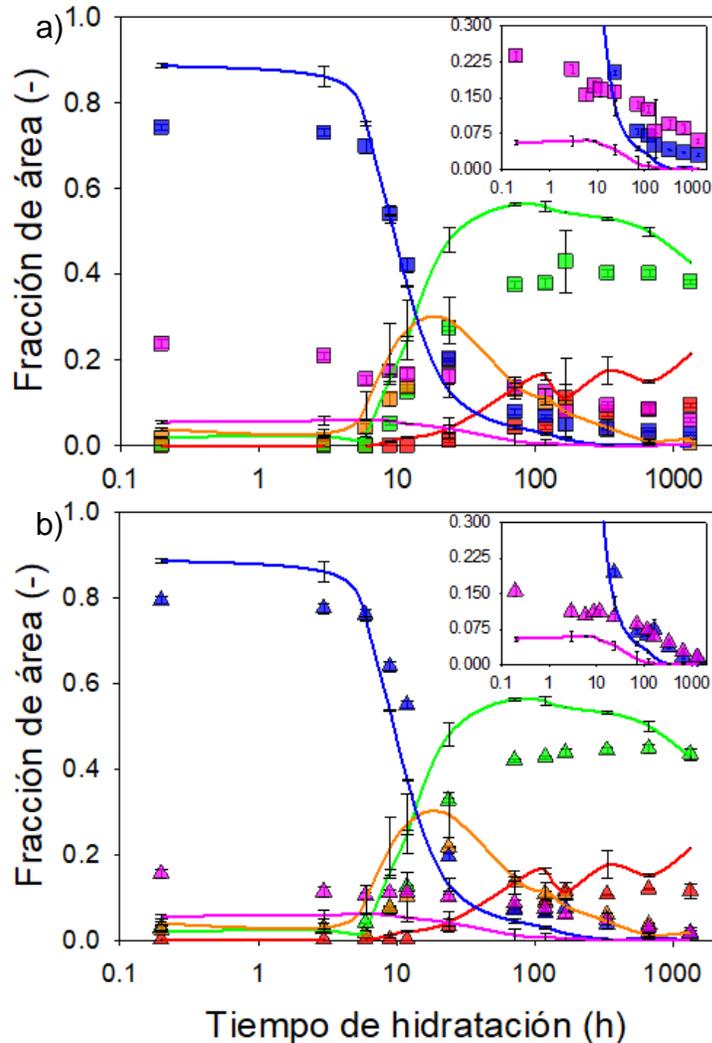


Figura 42 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.42 con 100 % de CPO a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).

En el caso de los especímenes que contienen PSAk se observa que la pérdida de fracción de área que corresponde al agua capilar grande termina prácticamente a la edad de 56 días.

En la Figura 43 se muestra las pastas de cemento con relación a/c = 0.42 con una sustitución de HS. La fracción de área de porosidad capilar grande incrementa a 13 % en especímenes control y hasta 22 % en promedio en especímenes con MCl.

El efecto que provoca el uso de HS nuevamente hace que se mantenga mayor cantidad de humedad y por mayor tiempo, esto genera que la pérdida de humedad en porosidad capilar grande sea demasiado lenta tanto en especímenes con MCI, como especímenes control (inset en la Figura 43).

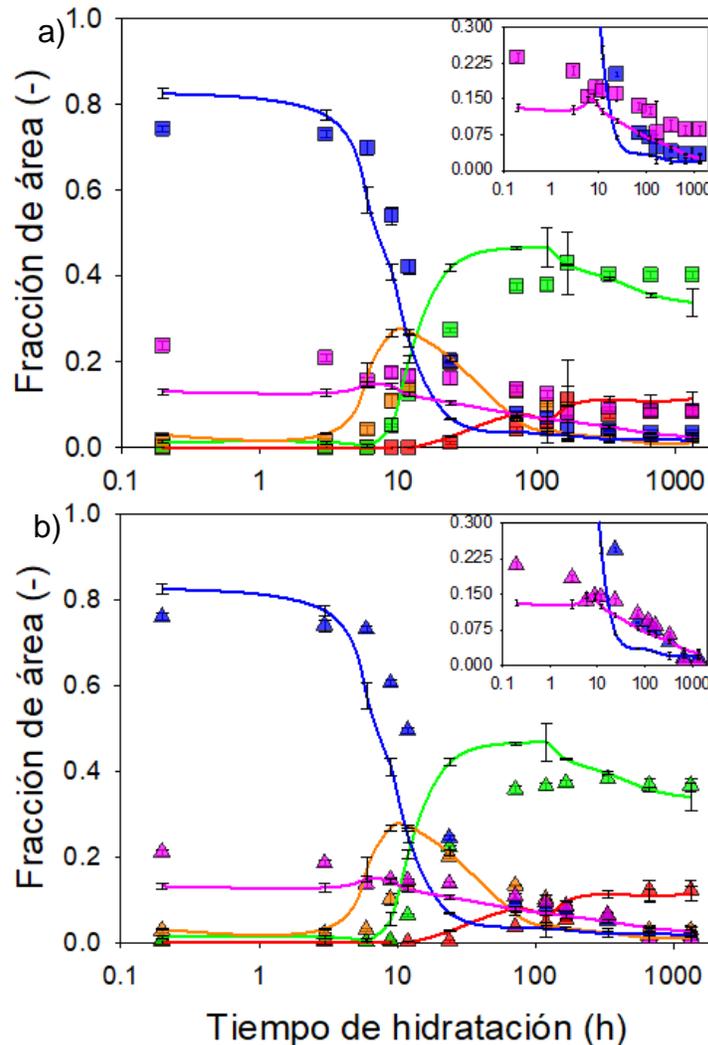


Figura 43 Fracción de área de las poblaciones de tamaño de poro para pastas de cemento con VV (a), PSAk (b), comparadas con la pasta de cemento control (líneas continuas) con relación a/c = 0.42 con sustitución del 10 % de HS a distintas edades. Los colores indican lo siguiente: rojo = porosidad entre capas de CSH, verde = porosidad gel del CSH, naranja = porosidad capilar pequeña, azul = porosidad capilar mediana y rosa = porosidad capilar grande. Basado en el trabajo de Muller, (2014).

4.7 Perfiles de transferencia de humedad de materiales de curado interno saturado hacia la pasta de cemento

El mapeo de T_2^* realizado con la técnica SPI para 11 distintos tiempos de codificación t_p permitió obtener los perfiles de distribución de humedad en los especímenes de pasta de cemento en contacto con VV y PSAk saturados (Figura 44), así como en la pasta control con relaciones $a/c = 0.30$ y 0.42 .

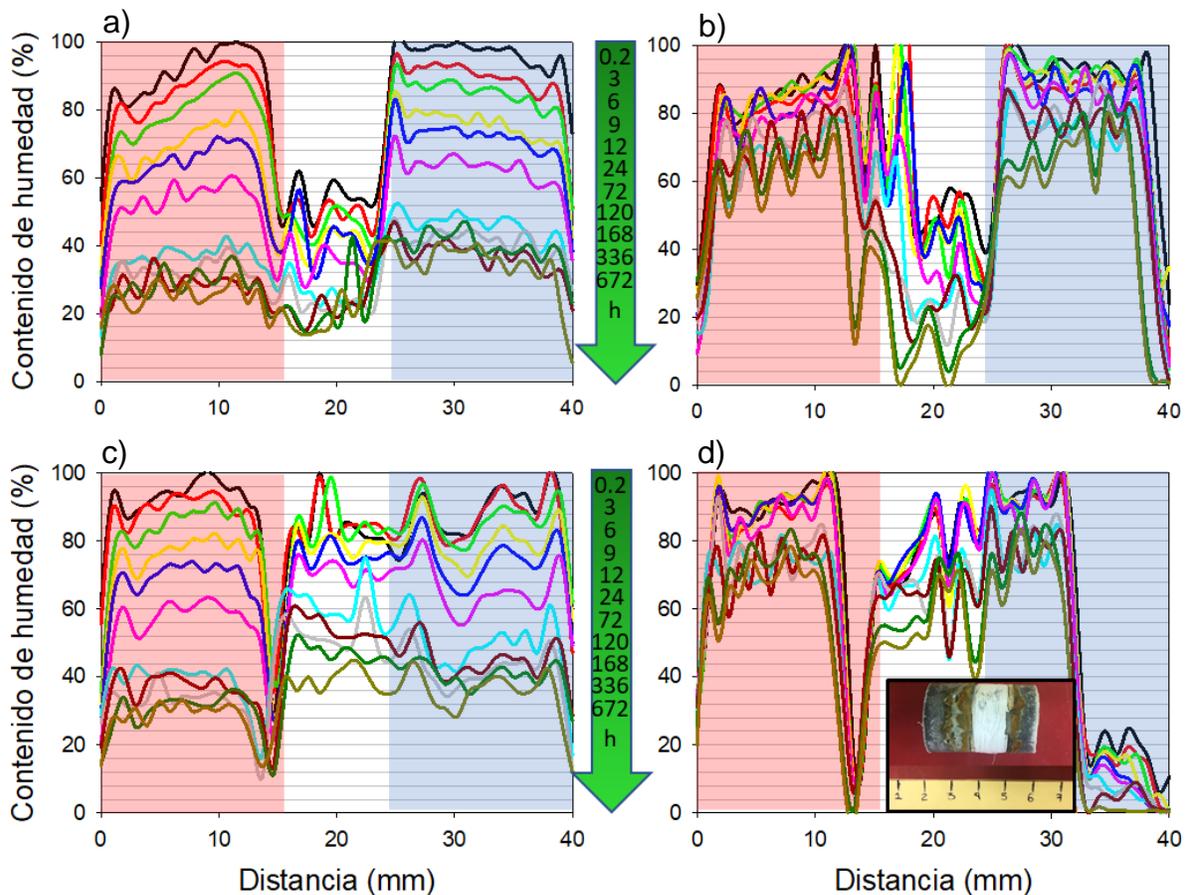


Figura 44 Perfiles de humedad en pasta de cemento relación $a/c = 0.30$ (izquierda) y 0.42 (derecha), con VV (figuras a y b), PSAk (figuras c y d), con pasta de cemento en contacto (zona azul) y aislada (zona roja) a distintas edades.

La pasta de cemento que se mantuvo aislada de MCI perdió 75 % de humedad a la edad de 28 días, en comparación con la pasta de cemento que tuvo contacto con el VV y PSA que perdió solamente entre 65 y 60 % de humedad, respectivamente.

En especímenes con relación $a/c = 0.42$ se observó la presencia de agua de sangrado. El contenido de humedad disminuyó lentamente en comparación con los especímenes con relación a/c baja, después de 28 días de edad las pastas control disminuyeron únicamente 40 % humedad en pastas de cemento control y 30 % en aquellas pastas que tuvieron contacto con VV. En el caso de la pasta de cemento que estuvo en contacto con el PSAk saturado se presentó agua de sangrado y una reducción del volumen de pasta inicial debido al encogimiento del PSAk (Figura 40d) lo cual no permitió realizar el cálculo del porcentaje de la disminución del contenido de humedad real.

En la Figura 45 se observó la pérdida de humedad en las tres zonas en función del tiempo de hidratación. El inicio de la transferencia de humedad desde el MCI hacia la pasta de cemento comenzó desde el contacto del MCI con la pasta de cemento.

En la pasta de cemento que permaneció en contacto con el VV (Figura 45a) disminuyó lentamente en comparación con la pasta de cemento control. De igual forma la pasta de cemento que estuvo en contacto con PSAk mantuvo un 10 % de humedad mayor que el espécimen control después de 5 días de edad, debido al efecto de curado interno presente.

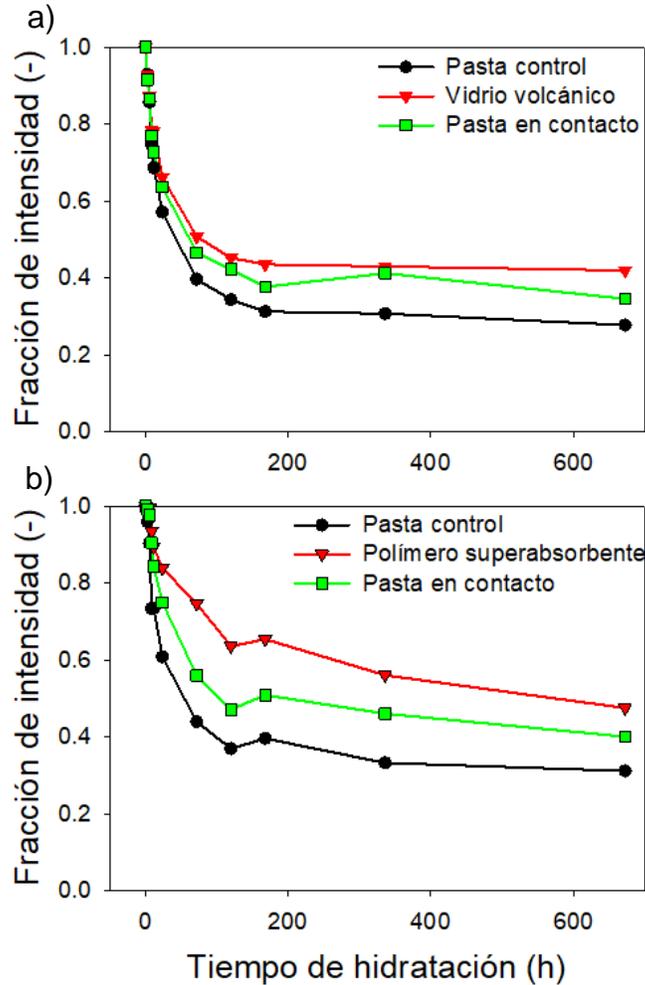


Figura 45 Pérdida de intensidad asociado a la pérdida de humedad de los MCI junto con las pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ que estuvieron en contacto y aisladas, en función del tiempo de hidratación.

4.7.1 Grado de hidratación de las pastas de cemento en contacto y aislado del material de curado interno

La Figura 46 presenta el grado de hidratación de las pastas de cemento con relación $a/c = 0.30$ que estuvieron en contacto y las que no con VV y PSAk a los 28 días de edad. Se observa que el grado de hidratación en las pastas de cemento en contacto con el VV se incrementó 14 % en comparación con la pasta control. De igual forma las pastas de cemento que tuvieron contacto con el PSAk generaron mayor grado de hidratación que las que se mantuvieron aisladas.

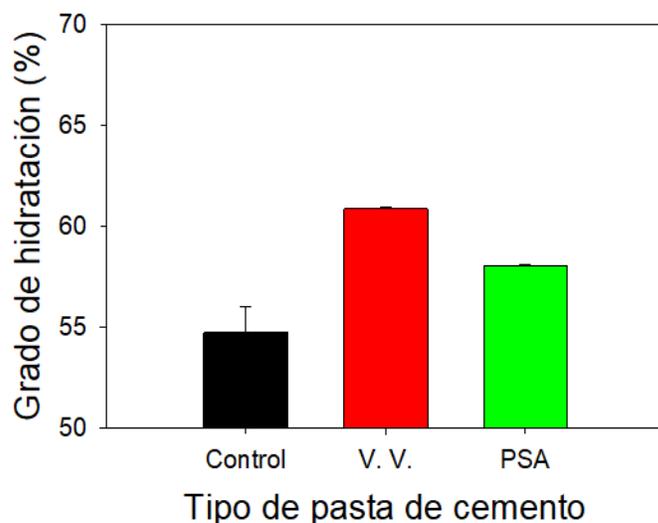


Figura 46 Grado de hidratación de pastas de cemento con relación $a/c=0.30$ en contacto con VV, PSAk y pasta control a 28 días de hidratación.

La Figura 47 muestra los espectros de infrarrojo registrados del cemento hidratado que se encontraba en contacto con cada MCI, así como la pasta de cemento control que se mantuvo aislada de los mismos después de 28 días de edad y el cemento seco como material de referencia.

Durante la hidratación del cemento Portland se generan distintos productos como el silicato hidratado de calcio (CSH), principal componente de la pasta de cemento hidratada, así como fases cristalinas como la etringita (C_6ASH_{32}) y portlandita ($Ca(OH)_2$). Con base a la literatura revisada se determinaron zonas características de bandas asociadas a las fases correspondientes al proceso de hidratación del cemento. Las cuales se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Bandas de absorción de infrarrojo de algunas fases y productos de hidratación de un cemento Portland.

Asignación	Número de onda (cm^{-1})
Portlandita $Ca(OH)_2$	3641-3644
Etringita (C_6ASH_{32})	1600-1700
Alita – C_3S	935
$\nu_1 + \nu_3$ de CSH	3457

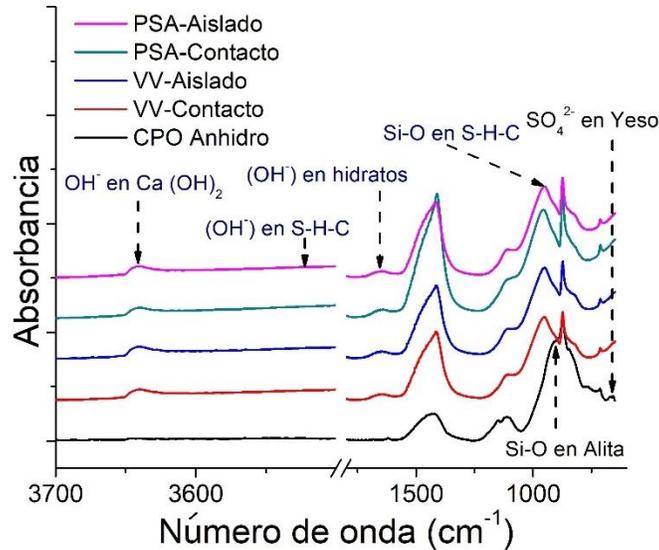


Figura 47 Espectros de infrarrojo medio de transformada de Fourier de pastas de cemento con relación $a/c=0.30$ en contacto y aisladas con VV y PSAk a los 28 días de edad.

Las bandas de absorción correspondientes al agua en etringita se encuentran en regiones de $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2\text{ H}_2\text{O}$) y agua en CHS por encima de 3000 cm^{-1} (3420 debido a $\nu_1\text{ H}_2\text{O}$ y en 3635 cm^{-1} por $\nu\text{ OH}_{\text{libre}}$). La fase cristalina de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), presenta un pico característico, en 3645 cm^{-1} debido al estiramiento de OH.

La Figura 48 muestra las áreas bajo la curva de las bandas de absorción características antes mencionadas para observar la hidratación de las pastas de cemento.

Las áreas correspondientes a la presencia de agua en pastas de cemento incrementan en función del grado de hidratación alcanzado en comparación con las pastas de cemento control (aislado). Para el agua presente en el rango entre 1600 y 1700 cm^{-1} asociada a Etringita ($\text{C}_6\text{ASH}_{32}$) incrementó un 77% en promedio para las pastas de cemento sin distinguir si estuvieron en contacto o aisladas de los MCI. Para el agua dentro del CSH el aumento de las áreas en pastas de cemento control

fue de 83 %. La pasta de cemento que permaneció en contacto con el VV alcanzó 86 % en comparación con la pasta de cemento con PSA que tuvo 10 % menos.

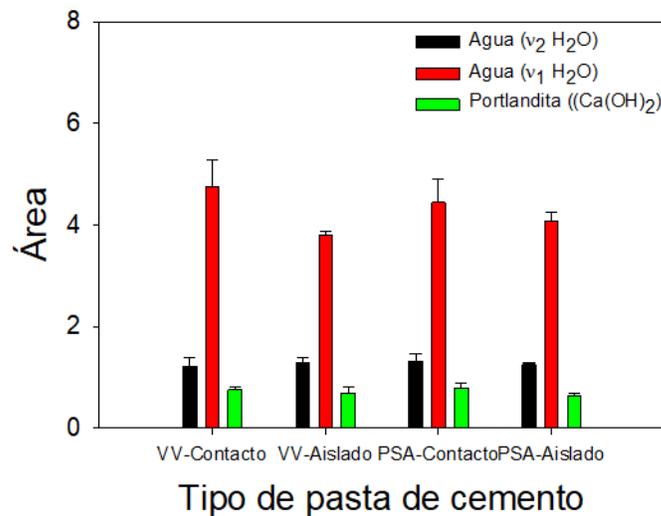


Figura 48 Áreas bajo la curva de las bandas de absorción de EITF de pastas cemento relación $a/c=0.30$ de 28 días de edad en contacto y aisladas del MCI.

El desarrollo de portlandita no se vio afectado entre pastas de cemento que tuvieron efecto de CI y los controles ya que solo aumentaron en promedio 4 % del área debido a un contenido de humedad mayor proporcionado por los MCI. Al igual que en la técnica para obtener el porcentaje de grado de hidratación por pérdida por ignición, el efecto de curado interno mediante MCI generó mayor grado de hidratación de la pasta de cemento circundante.

La Figura 49 muestra los espectros de DRX de las pastas de cemento con relación $a/c=0.30$ que permanecieron en contacto con cada uno de los MCI y la pasta de cemento control después de 28 días de edad, donde fue posible observar en los tres casos la presencia de portlandita en posiciones angulares 2θ de 18, 34 y 47 °. La pasta de cemento con PSAk generó 47 % de mayor intensidad que la pasta control en el pico de presencia de portlandita en posición angular 2θ de 18 ° debido a un grado de hidratación mayor producido por el CI. El espécimen que contenía VV presento 40 % de intensidad menor que el espécimen control, lo que pareciera que tuvo un menor grado de hidratación, sin embargo, los picos característicos de C₃S

y C₂S disminuyeron cerca de 40 y 30 % respectivamente comparados con el control. La poca contribución del pico de portlandita se puede explicar a la aparición de nuevos picos en posiciones angulares 2θ de 11.7, 20.8 y 31.2 ° las cuales se asocian a la producción de yeso (CaSO₄). La producción de yeso se puede deber a la presencia de sulfato de cobre (CuSO₄) en la solución con la cual fue saturado el VV. Al entrar en contacto esta solución de agua dopada (CuSO₄) con el Ca(OH)₂ puede reaccionar y producir yeso. Los picos en posiciones angulares 2θ en 43.8 y 59.9 ° se deben a la presencia de cobre metálico, lo que puede confirmar esta hipótesis. Además, se identificaron reflexiones características de etringita en posiciones angulares de 23 y 52 ° los cuales tuvieron menor intensidad las pastas de cemento con MCI.

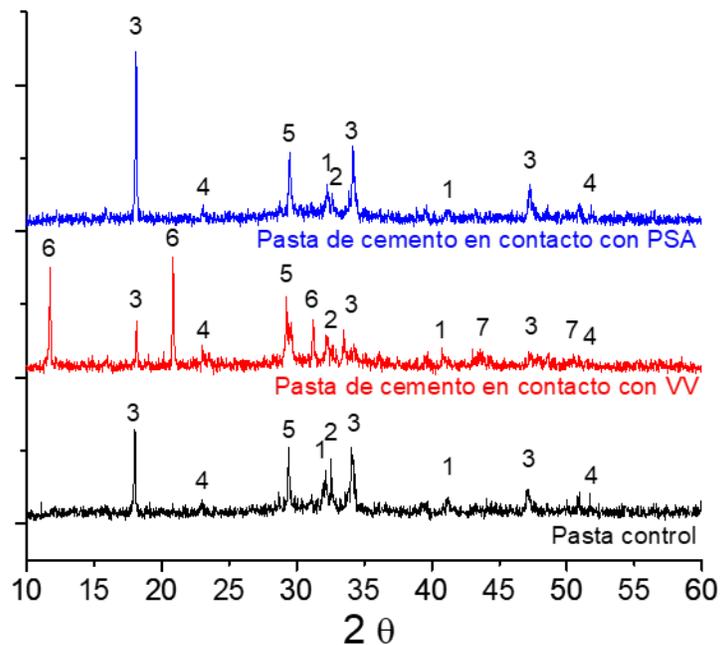


Figura 49 Espectros de DRX de pastas de cemento con relación a/c = 0.30 en contacto con VV PSAk y pasta de cemento control (aislada de MCI) a 28 días de edad. 1) C₃S, 2) C₂S, 3) portlandita, 4) etringita, 5) CaCO₃, 6) yeso y 7) cobre metálico.

4.8 Radio de acción de humedad adicional desde los materiales de curado interno hacia la pasta de cemento

Utilizando un microscopio óptico a una magnificación de 20x y una cámara fotográfica se obtuvieron imágenes, en la cuales se ubicaron los MCI, así como el radio de acción formado a distintos tiempos de hidratación (Figura 50).

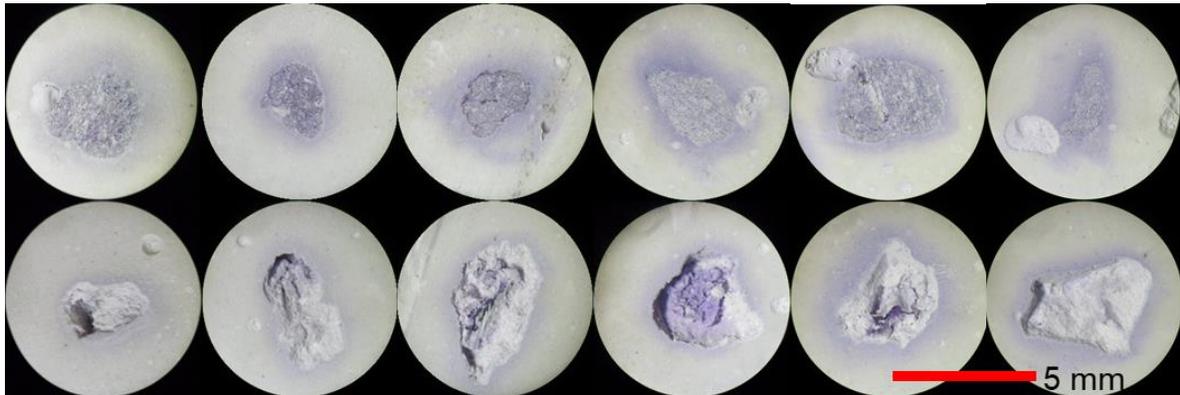


Figura 50 Distancia de transferencia de humedad desde VV (superior) y PSAk (inferior) hacia la pasta de cemento blanco a 1, 3, 5, 7, 14 y 28 días de hidratación (de izquierda a derecha). Imagen tomada con un microscopio óptico a una magnificación de 20x.

La Figura 51 muestra las áreas formadas por el transporte de humedad de los MCI hacia la pasta de cemento. Como es de esperarse el área incrementa en función del tiempo de hidratación para ambos MCI. Sin embargo, el área alcanzada por el PSAk fue 400 mm² menor en comparación con el área formada con el VV. La velocidad de transferencia de humedad es máxima durante las primeras 120 h en ambos casos, disminuyendo conforme transcurre el tiempo. El alto coeficiente de variación se debe a la heterogeneidad morfológica de las partículas de VV y PSAk, así como el número de muestras utilizadas para el análisis microscópico.

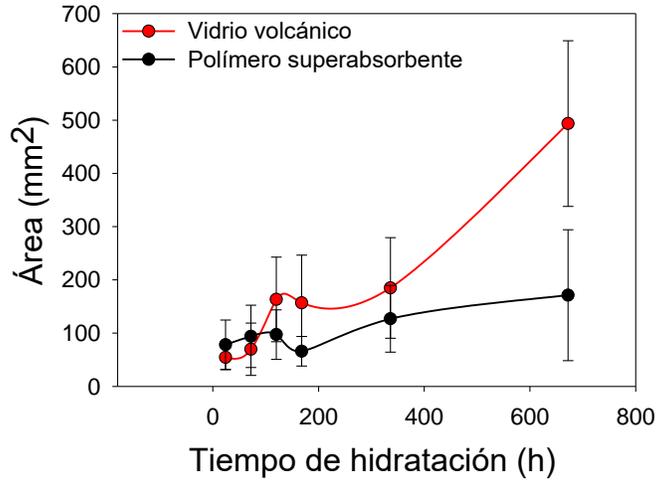


Figura 51 Área de pintado por acción de la transferencia de humedad con colorante de los MCI hacia la pasta de cemento blanco a distintas edades.

En la Figura 52 se observan las distancias alcanzadas del transporte de humedad desde los MCI hacia la pasta de cemento. La distancia que alcanza el frente de humedad por el VV fue de 1.2 mm a la edad de 120 h (5 días), la cual siguió incrementando, pero en menor grado a edades posteriores. Nuevamente la distancia que alcanzó la humedad desde el PSAk por efecto de curado interno fue 33 % menor el VV.

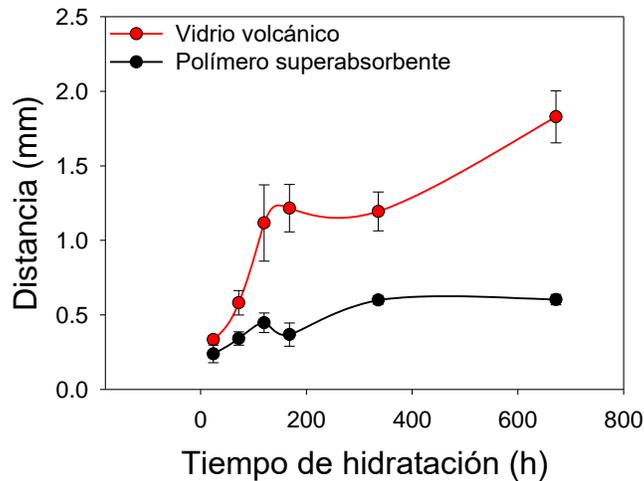


Figura 52 Distancia del radio de acción alcanzado por la transferencia de agua desde los MCI hacia pasta de cemento blanco a distintas edades.

En la Figura 53 se observa que no existe una transferencia homogénea radial a lo largo del perímetro de la partícula de VV, lo cual puede ser debido a la anisotropía que presenta la estructura porosa del material. Las imágenes de MEB corroboran la existencia de porosidad direccionada en muestras de VV. La porosidad en forma de tubos a lo largo de las partículas de VV limitan la transferencia de humedad en sentido transversal al tubo.

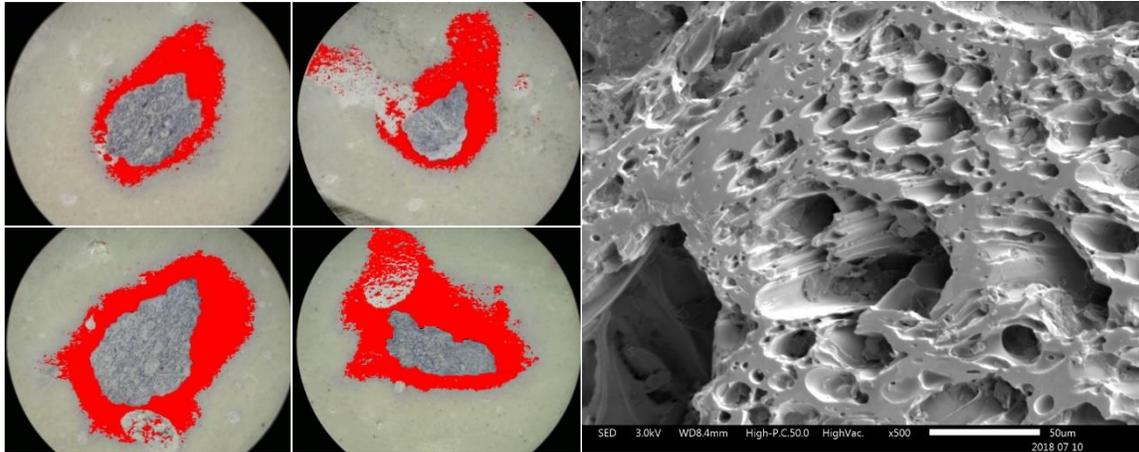


Figura 53 Heterogeneidad en la transferencia de humedad del VV observado con microscopía óptica (izquierda) y micrografía electrónica de barrido de la estructura porosa del VV a 500x de magnificación (derecha).

En la Figura 54 se observa que el PSAk perdió contacto con la pasta de cemento desde el primer día de edad, debido al encogimiento que tiene la partícula por la desorción de la humedad en su interior. Este fenómeno reduce el transporte capilar de agua hacia la pasta de cemento a edades posteriores, e induce a que el agua se transporte por medio de difusión de vapor de agua hacia la pasta, el cual es más lento que el transporte por capilaridad. Sin embargo, para el PSAk, la velocidad de transferencia fue lo suficientemente rápida como para vaciarse casi en su totalidad, de tal manera que el agua remanente es poca como para considerar que el proceso difusivo tenga efectos positivos a edades mayores.

La transferencia de humedad rápida del PSAk aumento la relación a/c de la pasta circundante y de esta manera la porosidad de la pasta de cemento, lo que podría provocar una pérdida de resistencia mecánica (Mechtcherine et al., 2015).

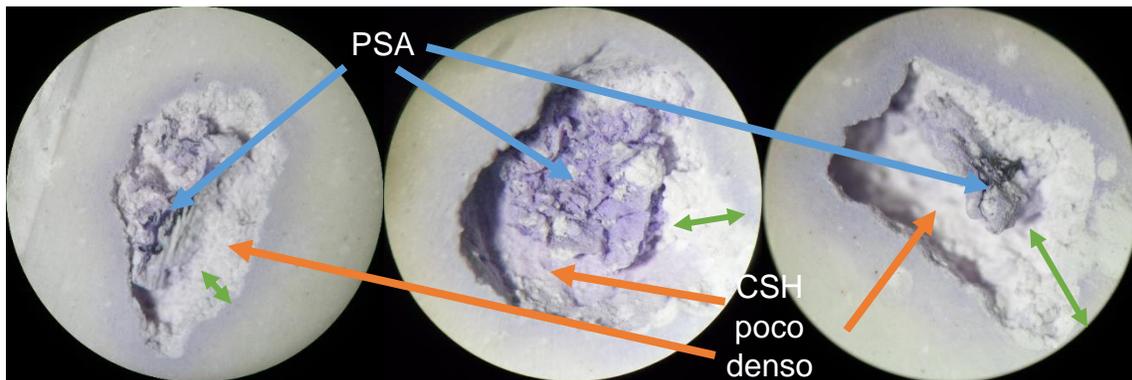


Figura 54 Partículas de PSAk encogidas (flechas azules) rodeadas de CSH poco denso (flechas naranjas) observado con microscopía óptica dentro de pasta de cemento con una magnificación de 20x. Las flechas verdes muestran el encogimiento del PSAk.

Mediante las imágenes de MEB se pudieron observar productos de CSH de baja densidad rodeando la partícula de PSAk, así mismo se observaron espacios completamente vacíos provocados por el encogimiento del material. Estos productos pueden resultar una barrera de acceso para el transporte difusivo de humedad hacia la pasta de cemento (Figura 55).

En algunos casos es difícil determinar el perímetro inicial del PSA y la pasta de cemento debido a los productos de hidratación formados dentro de las cavidades resultantes del cambio volumétrico del PSA (Wong, 2018)

La desorción del PSA dentro de la pasta de cemento ocurre cuando los poros capilares se vacían, debido al proceso de autodesecación de la propia pasta de cemento, produciendo un gradiente de humedad y de presión capilar (Lura et al., 2005), este proceso está limitado solamente a las superficies del PSA que permanece en contacto con las pasta de cemento durante la hidratación.

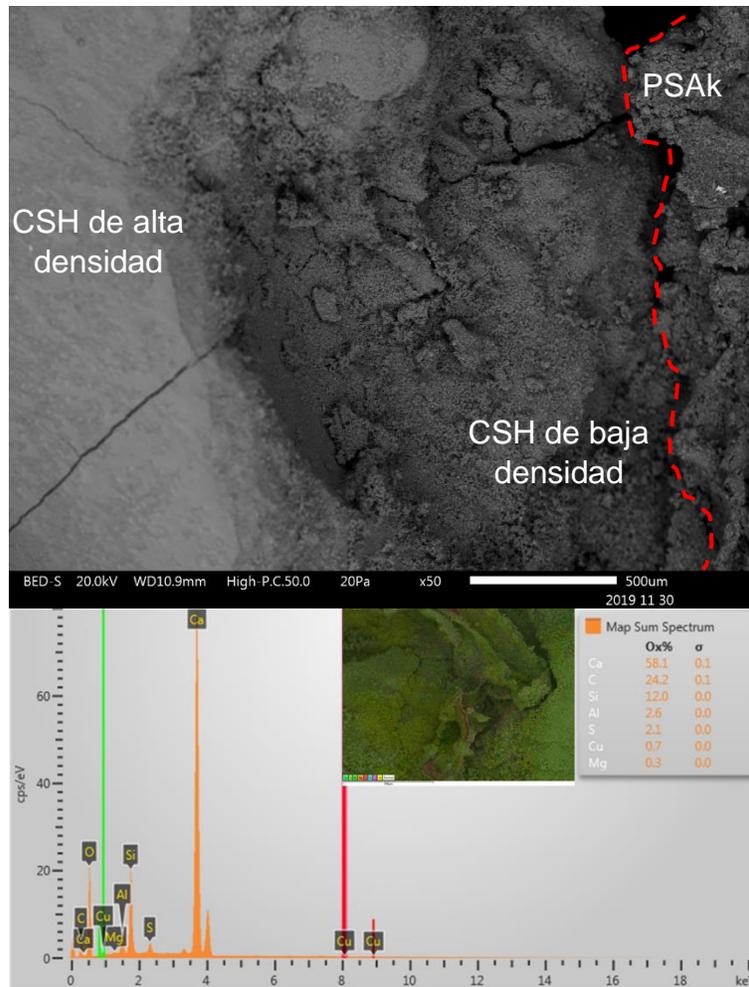


Figura 55 Productos de CSH formados en la superficie del PSAk y en el espacio entre partícula y pasta de CPO.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en la presente investigación se concluye lo siguiente:

- En 24 h el PSAk se satura al 85 % a presión atmosférica con una solución alcalina ($\text{pH} = 11.9$) y al 100 % con una solución neutra alcanzando un diámetro promedio de 1.15 y 2.4 mm, respectivamente. Mientras que el VV absorbe el 50 % de su máxima capacidad en las mismas 24 h. El máximo contenido de humedad del VV fue de 0.3 g/g de VV seco y 254 g/g PSAk seco (pH neutro) y 52 g/g PSA seco ($\text{pH} = 11.9$).

- Los MCI ensayados saturados en agua (pH neutro) desorben a HR>80 %. El VV desorbe el 82 % de su contenido de humedad, mientras que el PSAk desorbe el 29 % y se contrae al perder humedad. Además, el VV tiene una composición amorfa principalmente de óxidos de silicio (67.5 %).
- El flujo másico máximo de humedad del VV fue de 1.6 mg/h·g_{cem} y de 0.6 mg/h·g_{cem} para el PSAk en pasta de cemento con 100 % de CPO, el flujo incrementó a 1.7 mg/h·g_{cem} y 0.9 mg/h·g_{cem} en una pasta con 10 % HS respectivamente. El mecanismo de transferencia de humedad por succión capilar dominó durante las primeras 24 h en el VV. El PSAk pierde 3 veces menos agua a los 5 días en comparación con el VV en ambos sistemas cementicios. En el sistema con HS ambos MCI pierden en promedio 7 % más agua que con 100 % CPO. El radio de acción observado en el PSAk en pasta de cemento blanco fue de una tercera parte en comparación con el VV debido a la contracción volumétrica que se produce en el PSAk.
- El grado de hidratación de pastas de cemento en contacto con MCI se incrementó un ≈ 14 % en comparación con los especímenes control. Los resultados de EITF confirman el aumento en portlandita solo en PSA, y una reducción de C₃S y C₂S en PSA y VV. Sin embargo, el espectro de DRX para el VV mostró una reducción de portlandita, debido a la formación de yeso resultado de la adición de sulfato de cobre en el agua de curado.
- El VV demostró ser un mejor MCI para ambos sistemas cementantes debido a su estabilidad volumétrica, su mayor absorción y desorción que el PSAk, además de un alto flujo másico de transferencia de humedad, principalmente por capilaridad que contribuye a mitigar la retracción autógena en pastas con relación a/c<0.42.

Referencias

- ACI (305R-10). (2010). *Guide to Hot Weather Concreting*. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI.
- ACI (306R-16). (2016). *Guide to Cold Weather Concreting*. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI.
- ACI (308-213) R-13. (2013). *Report on Internally Cured Concrete Using Prewetted Absorptive Lightweight Aggregate*. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI.
- Aitcin, P.-C. (2007). *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. (CRC Press, Ed.) (Modern Con). Milton Park, Abingdon: Taylor & Francis. Retrieved from https://books.google.com/books?id=CnWzhS%5C_EvIAC
- ASTM C128 / C128-12. (2012). *Standard Test Method for Density , Relative Density (Specific Gravity), and Absorption*. ASTM International. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0128-12.1>
- ASTM C136 / C136M-14. (2014). *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*. ASTM International. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C0136-06.2>
- ASTM C1498 / C1498-04a. (2016). *Standard Test Method for Hygroscopic Sorption Isotherms of Building Materials*. ASTM International (Vol. i). West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C1498-04AR16.2>
- Bentz, D. P., & Snyder, K. A. (1999). Protected paste volume in concrete: Extension to internal curing using saturated lightweight fine aggregate. *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1863–1867. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00178-7)
- Bentz, Dale P, Lura, P., & Roberts, J. W. (2005). Mixture proportioning for internal curing. *Concrete International*, 27(2), 35–40. Retrieved from <http://concrete.nist.gov/~bentz/Mixpropfin/C12702Bentz.pdf>
- Beyea, S. D., Balcom, B. J., Prado, P. J., Cross, A. R., Kennedy, C. B., Armstrong, R. L., & Bremner, T. W. (1998). Relaxation Time Mapping of Short T² Nuclei with Single-Point Imaging (SPI) Methods. *Journal of Magnetic Resonance*, 135(1), 156–164. <https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1537>
- Bogas, J. A., Gomes, M. G., & Gomes, A. (2013). Compressive strength evaluation of structural lightweight concrete by non-destructive ultrasonic pulse velocity method. *Ultrasonics*. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2012.12.012>
- Castro, J., Lura, P., Rajabipour, F., Henkensiefken, R., & Weiss, J. (2010). Internal Curing: Discussion of the Role of Pore Solution on Relative Humidity Measurements and Desorption of Lightweight Aggregate (LWA). *2010 ACI Spring Conference, March 21-24, Chicago, IL*, (January), 28 slides. <https://doi.org/10.14359/51663741>
- Castro, Javier, Keiser, L., Golias, M., & Weiss, J. (2011). Absorption and desorption

- properties of fine lightweight aggregate for application to internally cured concrete mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 33(10), 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.006>
- Choi, S. (2017). Internal relative humidity and drying shrinkage of hardening concrete containing lightweight and normal-weight coarse aggregates: A comparative experimental study and modeling. *Construction and Building Materials*, 148, 288–296. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.05.057>
- Esping, O. (2007). *Early age properties of self-compacting concrete-Effects of fine aggregate and limestone filler*. P. 206. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Chalmers University of Technology. Civil and Environmental Engineering.
- Fagerlund, G. (2009). *Chemically bound water as measure of degree of hydration: method and potential errors*. Report TVBM; Vol. 3150, P. 32. Division of Building Materials, LTH, Lund University.
- Feldman, R. F., & Sereda, P. J. (1970). A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications. *Engineering Journal*, 53(8/9), 53–59, Ottawa.
- Fourmentin, M., Faure, P., Rodts, S., Peter, U., Lesueur, D., Daviller, D., & Coussot, P. (2017). NMR observation of water transfer between a cement paste and a porous medium. *Cement and Concrete Research*, 95, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.027>
- Gartner, E., Young, J., Damidot, D., & Jawed, I. (2008). Hydration of Portland cement. In *Structure and Performance of Cements* (Segunda, pp. 57–98).
- Golias, M., Castro, J., & Weiss, J. (2012). The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing. *Construction and Building Materials*, 35, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.074>
- Gudmundsson, K. (2003). An approach to determining the water vapour transport properties of building materials. *Nordic Journal of Building Physics*, 3.
- Hewlett, P. (2004). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Science (Vol. 58). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X>
- Jensen, O. M, Lura, P., Goodwin, F., Bentz, D., Hooton, D., Kovler, K., & Weiss, J. (2007). Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar. *ASTM International*, ASTM C1698.
- Jensen, Ole Mejlhede, & Hansen, P. F. (2001). Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research*, 31(4), 647–654. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)
- Jensen, Ole Mejlhede, & Hansen, P. F. (2002). Water-entrained cement-based materials: II. Experimental observations. *Cement and Concrete Research*, 32(6), 973–978. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00737-8)
- Justs, J., Wyrzykowski, M., Bajare, D., & Lura, P. (2015). Internal curing by

- superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 76, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.005>
- Kaiser, H. (1881). *Wied. Ann*, 14, 451.
- Kosmatka, S., Kerkhoff, B., & Panarese, W. (2003). *Design and Control Design and Control of Concrete Mixtures. Engineering Bulletin 001* (14th ed.). 2003, Portland Cement Association. <https://doi.org/2001007603>
- Kosmatka, S., Kerkhoff, B., & William, P. (2003). *Design and Control Design and Control of Concrete Mixtures. Construction* (14th ed.). <https://doi.org/2001007603>
- Kovler, K., & Jensen, O. M. (2007). *Internal curing of concrete : state of the art report of RILEM Technical committee TC 196-ICC--"Internal curing of concrete"*. Bagnaux, France: RILEM publications.
- Liu, J., Ou, Z., Mo, J., Wang, Y., & Wu, H. (2017). The effect of SCMs and SAP on the autogenous shrinkage and hydration process of RPC. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.061>
- Locher, F. W. (2006). *Cement principles of production and use* (Primera). Vbt Verlag Bau U. Technik.
- López, M., Kahn, L. F., & Kurtis, K. E. (2005). Curado interno en hormigones de alto desempeño - un nuevo paradigma Internal curing in high performance concretes - a new paradigm. *Ingenieria de Construcción*, 20, 117–126.
- Lura, P., Bentz, D. P., Lange, D. A., Kovler, K., & Bentur, A. (2004). Pumice Aggregates for Internal Water Curing. *Proceedings of International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur*, (September 2017), 22–24. <https://doi.org/10.1617/2912143586.013>
- Lura, P., Jensen, O. M., & Igarashi, S. (2005). Experimental observation of internal water curing of concrete. *Materials and Structures*, 40, 211–220. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9132-x>
- Mahsa, S. (2015). *Experimental studies of sorption and transport of moisture in cement based materials with supplementary*. Lund University.
- Maruyama, I., Kanematsu, M., Noguchi, T., Iikura, H., Teramoto, A., & Hayano, H. (2009). Evaluation of water transfer from saturated lightweight aggregate to cement paste matrix by neutron radiography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605(1–2), 159–162. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.01.138>
- McBain, J. W. (1909). *Phys Chem.*, 38, 471.
- Mechtcherine, V. (2016). Use of superabsorbent polymers (SAP) as concrete additive. *RILEM Technical Letters*, 1, 81. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.18>
- Mechtcherine, V., Secrieru, E., & Schröfl, C. (2015). Effect of superabsorbent

- polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars — Development of yield stress and plastic viscosity over time. *Cement and Concrete Research*, 67, 52–65. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2014.07.003>
- Mechtcherine, V., Snoeck, D., Schröfl, C., De Belie, N., Klemm, A. J., Ichimiya, K., ... Falikman, V. (2018b). Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: results of a RILEM Round-Robin Test. *Materials and Structures*, 51(1), 28. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1149-4>
- Meiboom, S., & Gill, D. (1958). Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 688–691. <https://doi.org/10.1063/1.1716296>
- Méndez, R. (2008). *Determinación de la reactividad puzolánica de adiciones minerales de origen natural con el cemento Portland*. (Tesis de Maestría). CIIDIR-IPN, Oaxaca, México.
- Metha, K., & Monteiro, P. J. M. (2006). *Concrete. Microstructure, properties and materials*. (McGraw-Hil, Ed.) (Tercera).
- Muller, A. C. A. (2014). *Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by 1H NMR*. (Tesis de Doctorado). École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse.
- Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M., & Mcdonald, P. J. (2013). Densification of C–S–H Measured by 1H NMR Relaxometry. <https://doi.org/10.1021/jp3102964>
- Nestle, N., Kühn, A., Friedemann, K., Horch, C., Stallmach, F., & Herth, G. (2009). Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent polymer studied by NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(1–2), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.024>
- Neville, A., & Brooks, J. (2010). *Concrete Technology* (2 ed., Vol. 11). London. England. [https://doi.org/10.1016/0360-1323\(76\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0360-1323(76)90009-3)
- Pacheco, L. (2014). *Aplicaciones de la espectrometría de infrarrojo en la caracterización y tipificación de aditivos para la industria petrolera. Tesis para obtener título de ingeniero químico industrial*. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas.
- Powers, T. C. (1948). *A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete*. (Highway Research Board, Ed.). Chicago: Portland Cement Association.
- Putri, M., Regina, G. L. D., Ade, L. N. F., Haiyina, H. A., & Nura, H. H. (2016). Synthesis of Zeolites from Lombok Pumice as Silica Source for Ion Exchanger. *Proceeding The 1st IBSC: Towards The Extended Use Of Basic Science For Enhancing Health, Environment, Energy And Biotechnology*, (January), 244–247.

- Şahmaran, M., Lachemi, M., Hossain, K. M. A., & Li, V. C. (2009). Internal curing of engineered cementitious composites for prevention of early age autogenous shrinkage cracking. *Cement and Concrete Research*, 39(10), 893–901. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.006>
- Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., & Maity, S. (2017). Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, (August 2017), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- Shen, D., Wang, T., Chen, Y., Wang, M., & Jiang, G. (2015). Effect of internal curing with super absorbent polymers on the relative humidity of early-age concrete. *Construction and Building Materials*, 99, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.042>
- Snoeck, D., Pel, L., & De Belie, N. (2017). The water kinetics of superabsorbent polymers during cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR. *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10306-0>
- Sun, X., Zhang, B., Dai, Q., & Yu, X. (2015). Investigation of internal curing effects on microstructure and permeability of interface transition zones in cement mortar with SEM imaging, transport simulation and hydration modeling techniques. *Construction and Building Materials*, 76, 366–379. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.014>
- Tazawa, E. (1999). *Autogenous Shrinkage of Concrete*. (CRC Press, Ed.) (1st Editio). London. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781482272123>
- Treybal, R. (2007). *Operaciones de transferencia de masa*. (McGraw-Hill, Ed.) (Segunda). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Trtik, P., Münch, B., Weiss, W. J., Kaestner, A., Jerjen, I., Josic, L., ... Lura, P. (2011). Release of internal curing water from lightweight aggregates in cement paste investigated by neutron and X-ray tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 651(1), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.02.012>
- Trunschke, A. (2013). Surface area and pore analysis.
- Van Breugel, K. (1991). *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. Technische Universiteit Delft.
- Weber, Silvia, & Reinhardt, H. W. (1997). A New Generation of High Performance Concrete: Concrete with Autogenous Curing. *Advanced Cement Based Materials*, 6(2), 59–68. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00009-6)
- Wilson, R. E. (1921). Humidity Control by Means of Sulfuric Acid Solutions, with Critical Compilation of Vapor Pressure Data. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 13(4), 326–331. <https://doi.org/10.1021/ie50136a022>
- Wong, H. S. (2018). Concrete with superabsorbent polymer. In *Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures* (pp. 467–499). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102181-1.00017-4>

- Wyrzykowski, M., Igarashi, S.-I., Lura, P., & Mechtcherine, V. (2018). Recommendation of RILEM TC 260-RSC: using superabsorbent polymers (SAP) to mitigate autogenous shrinkage. *Materials and Structures*, 51(5), 135. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1241-9>
- Zou, D., Zhang, H., Wang, Y., Zhu, J., & Guan, X. (2015). Internal curing of mortar with low water to cementitious materials ratio using a normal weight porous aggregate. *Construction and Building Materials*, 96, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.025>

Apéndice

A.1 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EXED)

En la Figura A.1 se presenta el análisis químico por EXED realizado al VV. Los resultados muestran a un material con una alta composición de óxido de silicio (SiO_2) con un porcentaje mayor al 65 %, lo cual reafirma los datos obtenidos por (Méndez, 2008). Además, este material contiene porcentajes importantes por arriba del 10 % de óxido de aluminio (Al_2O_3) y de calcio (CaO).

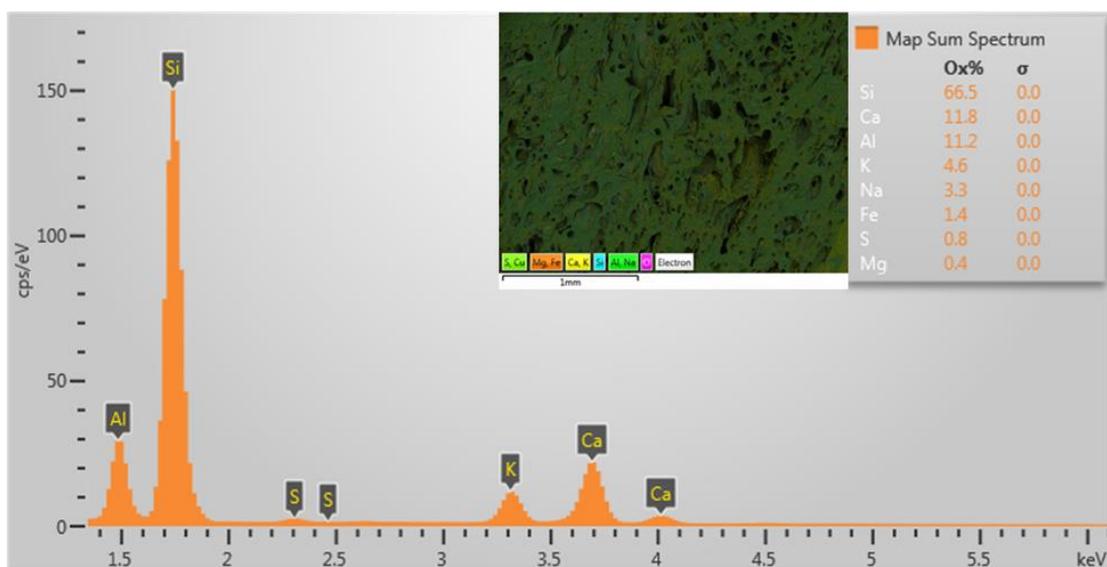


Figura A.1 Análisis químico del VV por EDEX

A.5 Humedad relativa usada para isotermas de desorción a 25 °C

En la Figura A.2 se muestra las concentraciones de la solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en peso utilizada para generar los microambientes de humedad relativa (%) (Wilson, 1921) utilizadas. El ácido sulfúrico tiene demasiadas ventajas sobre otros materiales los cuales se puede emplear para este propósito. De modo de comprobación se realizaron soluciones por duplicado a las distintas concentraciones a una temperatura de $25 \pm ^\circ\text{C}$, los cuales se midieron con un sensor portátil de humedad relativa y temperatura de la marca Vaisala HM40 con tiempos

de lectura de 15 minutos durante 2 horas y se compararon con los datos obtenidos en la literatura (Wilson, 1921).

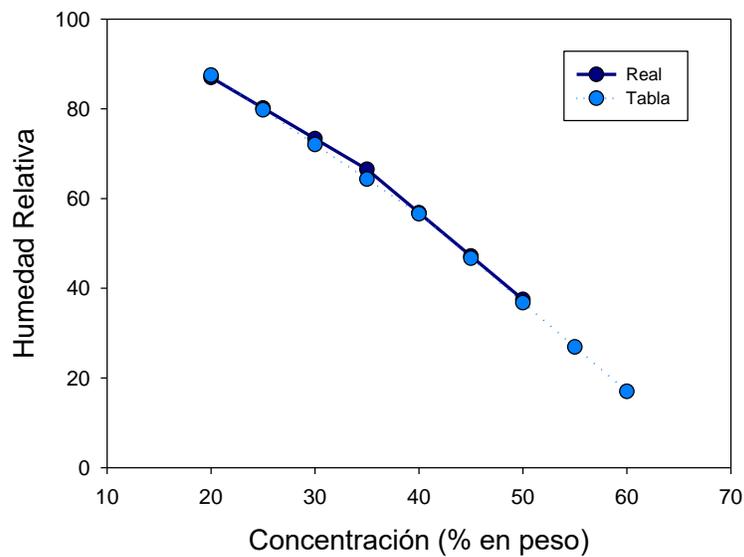


Figura A.2 Concentración de H₂SO₄ en % de peso para producir humedades relativas constantes a 25 °C.