



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD OAXACA



**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE
RECURSOS NATURALES**

(INGENIERÍA DE PROCESOS)

**“CARACTERIZACIÓN DE LA REACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE MATERIALES
DE ORIGEN NATURAL, INDUSTRIAL Y DESPERDICIO AGRÍCOLA”**

TESIS QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA: JACOBO MARTÍNEZ REYES

DIRECTOR DE LA TESIS: **DR. PEDRO MONTES GARCÍA**

Xoxocotlán, Oaxaca

6 de Julio de 2007

©MARTÍNEZ



SIP-14

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 27 del mes de Junio del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA)** para examinar la tesis de grado titulada:

Caracterización de la reactividad puzolánica de materiales de origen natural, desperdicio agrícola e industrial

Presentada por el alumno:

Martínez	Reyes	Jacobó							
<small>Apellido paterno</small>	<small>materno</small>	<small>nombre(s)</small>							
			Con registro:						
			B	0	5	1	3	1	6

aspirante al grado de: **MAESTRO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

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

LA COMISION REVISORA
 Director de tesis

Dr. Pedro Montes García

Dr. Andrés Pech Pérez

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Dr. Juan Rodríguez Ramírez

Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dra. María del Rosario Arnaud Viñas



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 27 del mes junio del año 2007, el (la) que suscribe **MARTÍNEZ REYES JACOBO** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **B051316**, 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 de Dr. Pedro Montes García y cede los derechos del trabajo intitulado “**Caracterización de la reactividad puzolánica de materiales de origen natural, desperdicio agrícola e industrial**”, 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 **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgrado@ipn.mx ó cielonegroo@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

MARTÍNEZ REYES JACOBO



INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL
CIIDIR-UNIDAD-OAXACA

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la caracterización de la reactividad puzolánica de materiales de origen natural, desperdicio agrícola e industrial y su influencia en la microestructura de pastas y morteros a base de cemento. Se evaluó además la resistencia a la compresión de las pastas y morteros a 1, 3, 7, 14 y 28 días.

Los materiales en estudio consistieron en una arcilla regional de la comunidad de Tehuacán, Puebla (ARC), ceniza de pergamino de café de Huautla de Jiménez, Oaxaca (CPC) y Ceniza volátil proveniente de la empresa Admixtec (CV).

Las probetas de pastas y morteros fueron preparadas de acuerdo a la norma ASTM C305 con una relación agua/ligante de 0.4, curadas en húmedo y con incorporación de 20 y 50% de los materiales mencionados. Dichas probetas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (TGA), medición de tiempos de fraguado por aguja Vicat e índice de reactividad puzolánica utilizando los resultados de resistencia a la compresión.

Los patrones de difracción de rayos X en pastas y morteros permitieron identificar los principales minerales presentes en las fases cristalinas como el cuarzo (SiO_2), hatruida (Ca_3SiO_5), la cual es una forma de silicato tricálcico, y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que es un indicador de la reactividad que tiene el hidróxido de calcio con respecto al material sustituto al cemento. Los análisis termogravimétrico y térmico diferencial corroboraron que las puzolanas más reactivas y estables en términos del consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fueron aquellas de naturaleza silícea y las fotomicrografías confirmaron la densificación de la matriz de pastas y morteros debida a la reactividad de los materiales suplementarios. Se determinó que el tiempo de fraguado está en función de la cantidad del cementante y el tipo de puzolana adicionada.

Los sistemas evaluados permitieron identificar que la generación de silicato de calcio hidratado (C-S-H) y la eliminación de hidróxido de calcio producido por el cemento Pórtland, explica el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las pastas y morteros estudiados.

ABSTRACT

In the present study, the characterization of the pozzolanic reactivity of materials of natural origin, agricultural and industrial waste and its influence on the microstructure of cement pastes and mortars was carried out. The 1, 3, 7, 14 and 28-day compressive strength of these pastes and mortars containing the materials under evaluation was performed.

The materials in study consisted of a regional clay from the community of Tehuacán, Puebla (ARC), coffee shell ash from Huautla de Jimenez, Oaxaca (CPC) and fly Ash obtained from the Admixtec company (CV).

The cement pastes and mortars incorporating 20 and 50% of the mentioned supplementary materials were prepared according to ASTM C305 with a water/binding materials ratio of 0.4, and wet curing for 28 days.

The specimens were characterized by using a Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray diffraction (DRX), Differential Thermal Analysis (DTA), Thermogravimetric Analysis (TGA), setting time by using the Vicat needle and pozzolanic reactivity using the results of compressive strength.

The X-Ray diffraction results in pastes and mortars allowed to identify the main minerals present in the crystalline phases like quartz (SiO_2), hatruite (Ca_3SiO_5), which is a tricalcic silicate form, and portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, that is an indicator of the reactivity of calcium hydroxide, respect to the supplementary cementing materials.

The thermogravimetric and thermal differential analyses corroborated that the most reactive and stable pozzolans in terms of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumption were those of silice nature and the photomicrographies confirmed the densification of the matrix of pastes and mortars due to the reactivity of the supplementary materials.

It was concluded that the setting time depends on the amount cement and the kind of pozzolan added. The evaluated systems allowed to identify that the generation of C-S-H and the elimination of calcium hydroxide produced by the Portland cement, explain the improvement of the mechanical properties of studied pastes and mortars

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto Politécnico Nacional** por haberme brindado las facilidades para la elaboración de la tesis “**Caracterización de la reactividad puzolánica de materiales de origen natural, industrial y desperdicio agrícola**”, mediante la erogación económica brindada al proyecto clave **SIP-20060647**.

Además por darme la oportunidad de cobijarme e identificarme con los emblemas institucionales y llevarlos tatuado en el corazón, porque **SOY POLITÉCNICO** por convicción y no por circunstancia al mismo tiempo porque me duele la Patria en mis entrañas y aspiro a calmar sus dolencias mediante “**La Técnica al Servicio de la Patria**”.

A la **Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas del Instituto Politécnico Nacional (COFAA)** por la beca otorgada mediante el **Programa Institucional de formación de investigadores (PIFI)** concedida desde agosto de 2005 a julio de 2007.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo económico otorgado a la tesis a través del proyecto “**Corrosión del acero en concreto ordinario y de alto desempeño conteniendo puzolanas obtenidas de desperdicio agrícola**”, clave **SEP-CONACYT CIENCIA BASICA P47937-Y**.

En especial al **Dr. Pedro Montes García** por brindarme su amistad y la oportunidad de compartir sus experiencias además del legado de conocimientos en investigación que me transfirió y sobre todo por el apoyo recibido a lo largo de la elaboración de este trabajo.

Al honorable comité tutorial y jurado integrado por: **Dr. Juan Rodríguez Ramírez, Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez, Dr. Andrés Pech Pérez, Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y Dr. Salvador Belmonte** por las atenciones, consejos, sugerencias y recomendaciones para el mejoramiento de este trabajo.

Al personal del **CIIDIR-IPN Unidad Oaxaca**: **Sr. Carlos Macedonio Sánchez, Sr. Ricardo Sandoval Delgado, MC. Elia Méndez García, Sra. María Rosario Enrique Leyva, M en D. Rafael Alavez, MC. Víctor G. Jiménez Quero, M en A. José Luis Caballero Montes, Ing. Vicente Ríos, Sra. Guillermina Aquino Gallegos, MC. Margarito Ortiz Guzmán, Ing. Francisco Reyes López, e Ing. Calletano Serrano Blanco**

Al personal técnico de los distintos laboratorios del **CINVESTAV – IPN Unidad Saltillo** quienes con su asistencia técnica ayudaron en la obtención de los resultados y culminación de este proyecto:

MEB: **Ing. Felipe Márquez** por su asistencia técnica

DRX: al **M.C. Sergio Rodríguez Arias**

Análisis Térmico: **MC. Francisco Botello** por su ayuda en la obtención de los resultados de DTA y TGA.

A los amigos del área de cementos y vidrios: **M C. Esteban López Sánchez, MC. Beatriz de León Malacara, MC. Ricardo Xicotencatl Magallanes Rivera, MC. Oliver Armando Martínez Aguilar, MC. Raúl Arellano Aguilar y MC. Oswaldo Burciaga Díaz**

DEDICATORIA

El presente documento es ofrecido en forma de tributo a **Dios**, por brindarme el privilegio de tener la oportunidad de estar de invitado en este fugaz y cortó tiempo de vida. Además de descubrir que el conocimiento de uno mismo, inicia al comprender que la fuente, el curso y la meta de toda esa inteligencia fluyente es el espíritu al controlar con la conciencia mis propios demonios al perdonar mis imprudencias de mi juventud.

Dedico el presente trabajo a **Antonino Martínez Flores, Elía Reyes Guzmán, Jesús Martínez Reyes, Nahúm Martínez Reyes, Jared Martínez Reyes y Margarita Martínez Reyes** por albergarme en los momentos de incertidumbre al cobijarme como parte de su familia enseñándome buenos principios antes que bellas maneras.

Al **Dr. Pedro Montes García** y a su distinguida familia por acogerme y convertirse en mi guía personal y académico. Al compartir e invertir su valiosos tiempo en mi formación además de considerarlo un amigo.

A **Israel Cruz Morales** y **Samuel Ramírez Arellanes** por ser mis amigos, confidentes y compañeros.

A mis compañeros de generación: **Jesús Flores Gutiérrez, Ohmar Zeferino Martínez, Jyl López Toledo Manzo, Romualdo Morales Rodríguez, Jesús Paz Pérez, Filiberto Ignacio Caballero, Adrian Vázquez Beltrán, Carlos Orlando Jiménez González, Omar Guzmán González y Sildia Mecott Gómez** por las lecciones de amistad y paciencia que tuvieron con mi persona al demostrarme que la amistad multiplica los goces y divide las penas.

Al **Ing. Jorge Fernando Flores Serrano, Rosalía Trujillo López, Josué Flores Trujillo y Brenda Trujillo**, por la confianza y afecto brindada durante los años de amistad que nos enlazan y por ser mi guía, amigo.

Al bibliotecario **Enrique Frasco Tapía** por los consejos, el aporte de material y las experiencias transmitidas en los momentos de vacilación.

En especial al **Ing. Joaquín Rosas Rodríguez**, un hombre integro y probo con quien inicie mi transitar en el apasionante mundo de la investigación.

A la **MC. Gabriela Díaz Sasía, Dra. Maricela Castillo Leal, Biol. Janette Escobedo Sarti, Ing. Eduardo López Sánchez, Ing. Carlos Parraguirre, Ing. Cancino Zuñiga, Ing. José Manuel Sanchez, Ing. Francisco Pastor, Ing. Juvenal Tapía y Dr. Alejandro Gil Zepeda** por el apoyo brindado y ser una fuente de invaluable amistad.

Para **Gretel Elizabeth**, por tu tiempo, paciencia, por que tan sólo necesite un minuto para fijarme en ti, una hora para que me gustaras, un día para quererte, pero necesitare de toda una vida para que pueda olvidarte. No se ve más que con el corazón. Lo esencial es invisible a los ojos

Para **Argentina y Mística** por permitirme descubrir que sólo un instante de amor abre el Edén cerrado.

En memoria de **Gonzalo Luis Martínez Ríos.**

Sé que llegará el día en que no podré ver más este mundo.

La vida se irá en silencio, bajando el telón ante mis ojos.

Aún así, las estrellas brillarán en la noche
y la aurora despuntará,

y las horas pasarán como las olas del mar
trayendo consigo placeres y dolor.

Cuando pienso en este final de mis momentos
se aparta la barrera que los separa,
y a la luz de la muerte veo nuestro mundo
con todos sus tesoros indiferentes.

Rara es entre ellos una vida insignificante,
raro un sitio humilde.

Dejaré pasar esas cosas que anhelé en vano
y aquellas que obtuve.

Pues solamente quisiera poseer realmente
aquellas cosas que desprecié indiferentemente.

Rabindranath Tagore, 1913

CONTENIDO

Abreviatura Empleadas en el Presente Documento	xviii
CAPITULO I. Planteamiento de la investigación	1
1.1. Introducción	2
1.2. Planteamiento del problema	4
1.3. Justificación	8
1.4. Objetivos.....	9
1.4.1. General	9
1.4.2. Particulares	9
1.5. Antecedentes.....	10
1.6. Hipótesis.....	14
CAPITULO II. Marco conceptual	15
2.1. Introducción	16
2.2. Cemento	17
2.3. Fabricación del cemento.....	19
2.4. Puzolanas.....	23
2.5. Materiales suplementarios.....	26
2.5.1. Desechos geotérmicos.....	27
2.5.2. Ceniza de cáscara de arroz	29
2.5.3. Cenizas Volátiles (Ceniza Volante)	31
2.5.4. Escoria de alto horno	33
2.5.5. Humo de sílice	36
2.5.6. Metacaolín	38
2.6. Materiales en estudio.....	40
2.6.1. Café	40
2.6.2. Arcilla	46
2.7. Técnicas de caracterización de materiales cerámicos.....	48
2.7.1. Difracción de rayos X	49
2.7.2. Técnica de difracción láser	52
2.7.3. Microscopio estereográfico	54
2.7.4. Microscopio de barrido.....	55

CAPITULO III. Marco teórico	60
3.1. Introducción	61
3.2. Estructura física de los materiales	62
3.3. Material cristalino.....	64
3.4. Estructura de los Filosilicatos	65
3.5. Luz y rayos X.....	69
3.6. Ley de Bragg	71
3.7. Hidratación del cemento	73
3.8. Interrelación de los compuestos en la fase del proceso de hidratación.....	75
3.8.1 Silicato tricálcico (C_3S)	75
3.8.2. Silicato dicálcico (C_2S)	76
3.8.3. Aluminato tricálcico (C_3A ó $Ca_3Al_2O_6$)	76
3.8.4. Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF ó Ca_2AlFeO_5).....	78
3.8.5. Silicato de calcio hidratado (C-S-H)	79
3.8.6. Hidróxido de calcio ($Ca[OH]_2$)	80
3.8.7. Sulfato de calcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).....	81
3.8.8. Trisulfoaluminato de calcio (AF_1).....	83
3.9. Aspectos químicos de la reacción puzolánica	85
CAPITULO IV. Metodología.....	87
4.1. Desarrollo experimental.....	88
4.2. Desarrollo metodológico	90
4.3. Diseño del experimento	94
4.3.1. Fase II: Caracterización de materiales arcillosos, cáscara de pergamino y ceniza volátil.....	95
4.3.2. Fase III: Acondicionamiento y caracterización de materiales mediante tratamiento térmico y métodos difractométricos	97
4.3.3. Fase IV: Elección del método de curado de probetas.....	98
4.3.4. Fase V: Determinación de productos de hidratación formados en pastas y morteros.....	99
CAPITULO V. Análisis y discusión de resultados.....	104
5.1 Fase I: Pruebas pre-operativas	105
5.1.1. Análisis químico cuantitativo	107

5.1.2. Microscopía petrográfica de arcilla natural.....	108
5.2. Fase II: Morfología de materiales cementantes y suplementarios.....	109
5.2.1. Cemento Pórtland Compuesto (CPC30 Marca Apasco)	109
5.2.2. Cemento Pórtland ordinario (Marca Apasco)	110
5.2.3. Caliza	110
5.2.4. Humo de Sílice.....	111
5.2.5. Ceniza Volátil	112
5.2.6. Arcilla Natural.....	113
5.2.7. Arcilla 800°C	115
5.2.8. Ceniza de Pergamino de Café	116
5.2.9. Estudio del esquilmo mediante un microscopio estereográfico.....	117
5.3. Fase III: Caracterización de materiales	118
5.4. Análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (DTA/TGA).....	120
5.5. Difracción de rayos X.....	122
5.6. Difracción de rayos láser	124
5.7. Fase IV: Elección del método de curado	127
5.8. Fase V: Resistencia a la compresión de pastas	129
5.9. Tiempos de Fraguado por aguja Vicat.....	130
5.10. Resistencia a la compresión morteros.....	132
5.11. Análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (DTA/TGA).....	134
5.12. Difracción de rayos X.....	138
5.13. Microscopía Pastas	141
5.14. Microscopía de Mortero (7 días).....	146
5.15. Mortero 28 días	150
CAPÍTULO VI. Conclusión.....	157
CAPÍTULO VII. Recomendaciones.....	159
CAPÍTULO VIII. Bibliografía	161

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del cemento Pórtland.....	21
Tabla 2. Especificaciones y tolerancias de cementos hidráulicos	22
Tabla 3. Clasificación de materiales con capacidad puzolánica	24
Tabla 4. Cambio estructural por tratamiento térmico de material arcilloso	38
Tabla 5. Clasificación de los filosilicatos.....	66
Tabla 6. Compuestos principales del clinker	73
Tabla 7. Compuestos (fases del clínker) en el cemento Pórtland ordinario.....	74
Tabla 8. Diferentes niveles de hidratación del CaSO_4	82
Tabla 9. Clasificación y código de materiales en estudio	91
Tabla 10. Relación de variables dependientes y número de niveles para la fase V	94
Tabla 11. Óxidos representativos de los materiales	107
Tabla 12. Proporciones estimadas de compuestos en arcilla.....	108
Tabla 13. Composición Química del Cemento Pórtland Compuesto.....	109
Tabla 14. Composición Química del Humo de Sílice.....	111
Tabla 15. Composición Química de Ceniza Volátil.....	112
Tabla 16. Análisis puntual por EDS	113
Tabla 17. Análisis Granulométrico del Agregado Fino (Arena Caliza).....	118
Tabla 18. Índice de actividad puzolánica de morteros curados a 28 días	133

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama moderno de la producción del cemento	3
Figura 2. Principales países productores de cemento	4
Figura 3. Sector de emisiones de CO ₂ en países desarrollados	6
Figura 4. Fuente de combustibles empleados en el 2000	6
Figura 5. Representación esquemática de la fabricación del cemento.....	20
Figura 6. Diagrama de disposición y uso de materiales de desperdicio en la fabricación del cemento Portland.....	20
Figura 7. Clasificación de materiales cementantes por grupos	25
Figura 8. Aspecto físico del desecho geotérmico	27
Figura 9. Micrografía realizada por MET a 120 000X	28
Figura 10. Micrografía MEB del corte transversal de la cáscara de arroz	30
Figura 11. Micrografía en MEB de una muestra de ceniza de cascarilla de arroz.....	30
Figura 12. Proceso de combustión del carbón y formación de ceniza volátil	31
Figura 13. Micrografía de partícula esférica de ceniza volátil	32
Figura 14. Micrografía de partícula de escoria	33
Figura 15. Escoria de alto horno granulada.....	34
Figura 16. Escoria de alto horno enfriada al aire	35
Figura 17. Partículas de humo de sílice	36
Figura 18. Microfotografía del mineral de metacaolín.....	39
Figura 19. Fruto de café	40
Figura 20. Estructura del fruto del grano de un cafeto.....	41
Figura 21. Rendimiento de los granos de café y otras fracciones	41
Figura 22. Fraccionamiento de los granos de café en seco	42
Figura 23. Producción mundial de café 2001	43
Figura 24. Producción de café 1999-2005 del estado de Oaxaca	45
Figura 25. Definiciones por disciplinas de la arcilla como materia prima.....	46
Figura 26. Aplicaciones de la arcilla en diversas disciplinas.....	47
Figura 27. Técnicas empleadas en propiedades específicas	48
Figura 28. Difractómetro de rayos X, marca Philips	49
Figura 29. Diagrama de bloques de un difractómetro de rayos X.....	50
Figura 30. Equipo coulter	52
Figura 31. Representación esquemática de la difracción láser de una partícula.....	53
Figura 32. Microscopio estereográfico.....	54
Figura 33. Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	55
Figura 34. Volumen de interacción del haz de electrones con la muestra.....	56
Figura 35. Equipo para análisis térmico diferencial	58
Figura 36. Analizador termogravimétrico.....	59
Figura 37. Representación del cristal cúbico de la sal de gema.....	64
Figura 38. Estructura tetraédrica de filosilicatos	65

Figura 39. Tetraedro elemental de la sílice.....	67
Figura 40. Estructura de Al_2O_3	68
Figura 41. Luz incidiendo sobre una superficie	69
Figura 42. Diagrama del tubo de rayos X	70
Figura 43. Esquematización de rayos X incidiendo en un cristal.....	71
Figura 44. Haces incidentes reflejados en un cristal de hierro	72
Figura 45. Grano de alita (C_3S)	75
Figura 46. Grano de belita (C_2S)	76
Figura 47. Micrografía de cristales de ferrito y aluminato	77
Figura 48. Fase intersticial de C_3A y C_4AF	78
Figura 49. Micrografía de C-S-H y AFt	79
Figura 50. Micrografía de cal libre transformada a $Ca(OH)_2$	80
Figura 51. Micrografía de la anhidrita hidratada	81
Figura 52. Micrografía de etringita sintetizada método KL	83
Figura 53 . Representación esquemática del mecanismo general de hidratación en sistemas C_3S -puzolana y C_3A -puzolana.....	86
Figura 54. Desarrollo metodológico del proyecto	89
Figura 55. Tratamiento térmico en horno refractario – mufla.....	92
Figura 56. Desarrollo metodológico para el estudio de la morfología en MEB	96
Figura 57. Representación esquemática de prueba de resistencia mecánica.....	100
Figura 58. Diagrama de Flujo de Procesamiento y Procedimientos Técnico del proyecto	103
Figura 59. Comparación de la ceniza de café y la ceniza de cacahuete	105
Figura 60. Componentes del cafeto.....	106
Figura 61. Muestra Arcilla PM-1	108
Figura 62. Microfotografía de cemento Pórtland compuesto (Marca Apasco)	109
Figura 63. Morfología del Cemento Pórtland Ordinario	110
Figura 64. Microfotografía de la morfología del material de origen calizo.....	110
Figura 65. Morfología del Humo de Sílice	111
Figura 66. Microfotografía de la morfología de la Ceniza Volátil	112
Figura 67. Morfología de Arcilla Natural	113
Figura 68. Partícula de Arcilla Natural	114
Figura 69. Morfología de Arcilla 800°C	115
Figura 70. Morfología de la Ceniza de Café	116
Figura 71. Elementos de un grano de café.....	117
Figura 72. Difractograma de arena caliza.....	119
Figura 73. Morfología de la arena caliza #4.....	119
Figura 74. Termogramas de la ceniza de pergamino de café.....	120
Figura 75. Termogramas ATD/TG de arcilla natural	121
Figura 76. Difractograma de la ceniza de cáscara de café.....	122
Figura 77. Difractograma de arcilla.....	123

Figura 78. Tamaño de Partícula del Cemento	124
Figura 79. Tamaño de Partícula de Material Agrícola-Material Natural	125
Figura 80. Tamaño de Partícula de Material Industrial	126
Figura 81. Tamaño de Partícula de Material Natural	126
Figura 82. Ceniza volátil 50% curada en seco a 20°C.....	127
Figura 83. Ceniza volátil 50% curada en húmedo a 20°C	128
Figura 84. Resistencia a la compresión de pastas	129
Figura 85. Tiempo de fraguado de ceniza volátil (20% - 50%)	130
Figura 86. Tiempo de fraguado de arcilla natural (20% - 50%)	130
Figura 87. Tiempo de fraguado de arcilla 800°C (20%).....	131
Figura 88. Aspectos de probetas al término de las pruebas de Vicat.....	131
Figura 89. Resistencia a la compresión de morteros.....	132
Figura 90. Termograma de cemento Portland.....	135
Figura 91. Termograma de Arcilla tratada termicamente	136
Figura 92. Termograma de ceniza volátil	137
Figura 93. Difractograma de mortero de Ceniza volátil	138
Figura 94. Difractograma de arcilla natural.....	139
Figura 95. Difractograma de arcilla 800°C.....	140
Figura 96. Microfotografía de pasta de ceniza volátil (20%) curada a 7 días	141
Figura 97. Microfotografía de pasta de ceniza volátil (50%) curada a 7 días	142
Figura 98. Microfotografía de pasta arcilla natural (20%) curadas a 7 días.....	142
Figura 99. Microfotografía de Pasta Arcilla natural (20%) curadas a 7 días.....	143
Figura 100. Microfotografía a 100x de pasta arcilla (50%) curadas a 7 días	144
Figura 101. Microfotografía a 300x de pasta arcilla (50%) curadas a 7 días.....	144
Figura 102. Microfotografía de ceniza de pergamino incorporada a cemento.....	145
Figura 103. Microfotografía de ceniza de pergamino de café incorporado al cemento a 7 días de curados	145
Figura 104. Micrografía de Arcilla natural (20%) curada a siete días	146
Figura 105. Microfotografía de Arcilla natural (50%) curada a siete días	147
Figura 106. Micrografía de Arcilla 800°C (20%) curada a siete días	148
Figura 107. Micrografía de Arcilla 800°C (50%) curada a siete días	148
Figura 108. Fotomicrografía de ceniza volátil (20%)	149
Figura 109. Fotomicrografía de ceniza volátil (50%) curada a siete días	149
Figura 110. Microfotografía de mortero de ceniza volátil (20%) curada a 28 días.....	150
Figura 111. Microfotografía de mortero de ceniza volátil (20%) curada a 28 días.....	151
Figura 112. Microfotografía mortero ceniza volátil (50%) curada a 28 días.....	152
Figura 113. Microfotografía ceniza volátil (50%).....	152
Figura 114. Microfotografía de mortero de arcilla natural (20%) curadas a 28 días	153
Figura 115. Microfotografía de mortero de arcilla natural (20%) curada a 28 días	153
Figura 116. Microfotografía arcilla natural (50%).....	154

Figura 117. Microfotografía de mortero de arcilla tratada térmicamente (20%) curada a 28 días.....	155
Figura 118. Microfotografía de mortero de arcilla tratada térmicamente (50%) curada a 28 días.....	155

Abreviatura Empleadas en el Presente Documento

Nomenclatura	Nombre de Materiales
AAJP, ARC	Arcilla natural
800ARC	Arcilla Tratada Térmicamente a 800°C
CPC, CP	Ceniza de Cáscara de Pergamino de Café
CPC800	Ceniza de Cáscara de Pergamino de Café Tratada Térmicamente a 800°C
CPC1000	Ceniza de Cáscara de Pergamino de Café Tratada Térmicamente a 1000°C
CPO	Cemento Pórtland Ordinario
CPC	Cemento Pórtland Compuesto
CV, PFA	Ceniza volante

Nomenclatura	Nombre de las Fases del Cemento Pórtland
C- CaO	Óxido de calcio
S - SiO ₂	Dióxido de silicio
A - Al ₂ O ₃	Óxido de alumina
F - Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
H - H ₂ O	Água
C ₃ S – 3 CaO.SiO ₂	Silicato tricálcico (Alita)
C ₂ S – 2 CaO.SiO ₂	Silicato dicálcico (Belita)
C ₃ A – 3 CaO.Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico
C ₄ AF – 4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Ferroaluminato tetracálcico

Nomenclatura	Productos de Hidratación del Cemento Pórtland
C-S-H -	Silicatos de calcio hidratados con estequiometría indeterminada
CH - Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
C ₃ A.3CS.32H	Etringita
Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·3(CaSO ₄).32H ₂ O	

Nomenclatura	Técnicas de Caracterización
DTA	Análisis térmico diferencial
DRX	Difracción de rayos x
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Termogravimetría
RC	Resistencia a la compresión
LOI	Pérdidas por ignición

Nomenclatura	Técnicas de Curado
H	Húmedo o bajo agua
S	Seco o al aire

CAPITULO I. Planteamiento de la investigación

1.1. Introducción

El efecto de la globalización ha propiciado el empleo de productos basados en el desarrollo de tecnologías y sistemas que permitan un armónico estado entre el ser humano y el medio ambiente. En el campo de los materiales se esperan avances que permitirán crear materiales con propiedades distintas en las diferentes direcciones espaciales, resistentes a la presión y a temperaturas altas, con memoria, entre otras características

Hasta ahora los diseños de productos y equipos estaban limitados a la disponibilidad de los materiales requeridos para su construcción y operación; se diseña lo que es posible construir.

Los nuevos materiales serán construidos por pedido, para que tengan aquellas propiedades específicas que sus aplicaciones requieran (Alonso, 2000).

Estos materiales tienen un vínculo con el desarrollo sustentable y han transitado de la fase conceptual donde se visualizó la importancia de conciliar los aspectos ecológicos, sociales y económicos, hacia la actual etapa de generación de estrategias factibles y financiables para lograrlo.

Por su parte la industria cementera ha revisado las recomendaciones del informe independiente del Battelle Memorial Institute (2002, p.45) “Hacia una Industria Cementera Sostenible”, en donde recomienda encaminar los esfuerzos de este sector en contribuir al logro a los siguientes aspectos: protección del clima, reducción de emisiones e impactos locales.

Por tal motivo la industria cementera está buscando la incorporando productos de diversas industrias para la manufacturación de cemento. Algunos son incorporados dentro del cemento, otros proporcionan el combustible necesario para convertir la caliza en el cemento. En el diagrama de la Figura 1 se ilustran algunos materiales que se han empezado a utilizar por compañías alrededor del mundo, destacando la industria minera mediante la generación de los derivados minerales, otros subproductos provienen de fuentes domésticas o agrícola por lo general se usan como combustibles, mientras reemplazan parcialmente los combustibles fósiles. Además la industria del acero y de fundición los cuales proveen escoria de alto horno, la industria química contribuye mediante solventes, fibras y por su parte las carboeléctricas con la ceniza volátil.

Esto con el propósito de reducir los impactos sobre el medio ambiente además de promover e incrementar la ecoeficiencia del ciclo de producción del cemento.

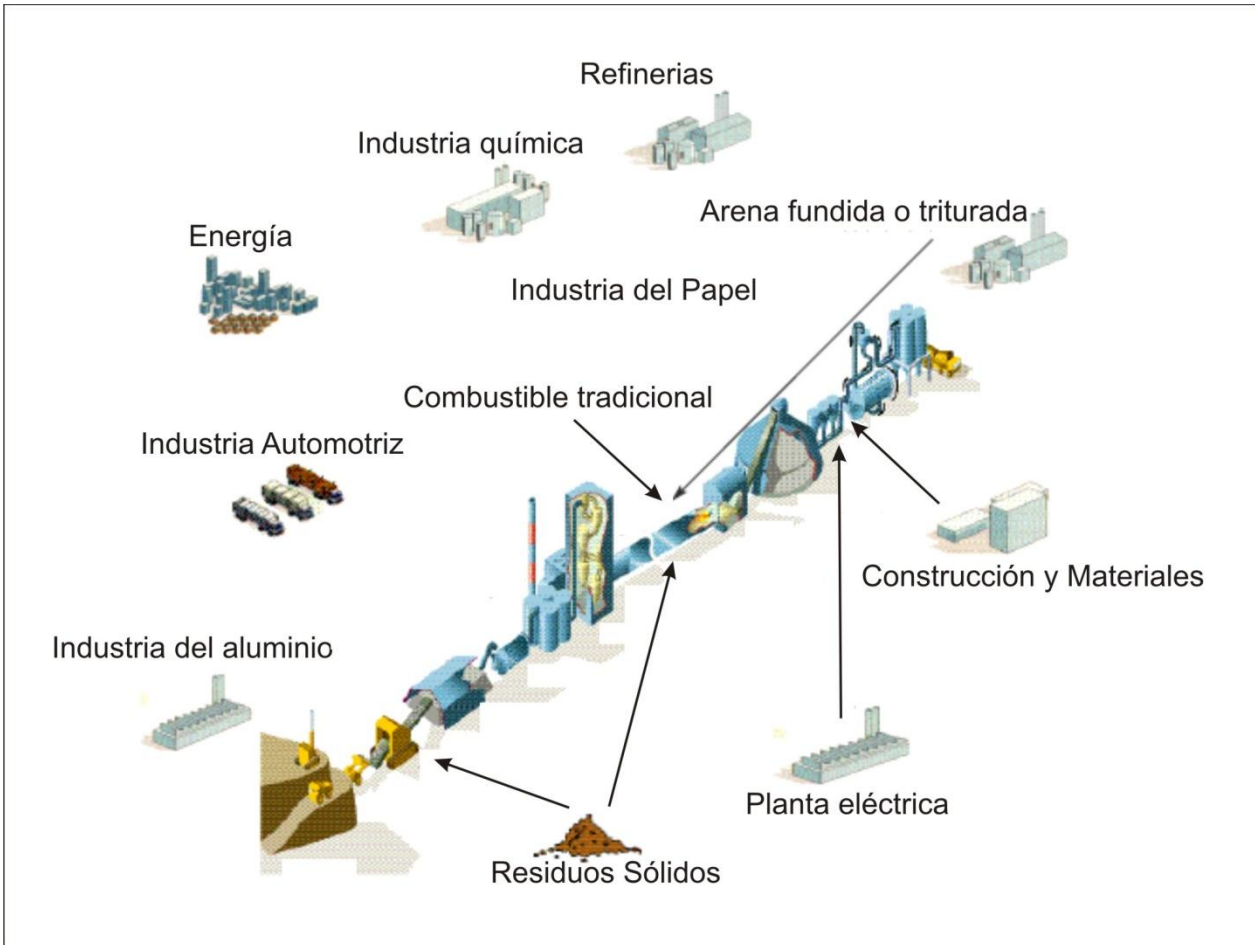


Figura 1. Diagrama moderno de la producción del cemento
 Fuente: Word Business for Sustainable Development (2002).P.17

La industria cementera ha desarrollado una nueva cultura enfocada en la sustentabilidad, por lo cual realiza análisis sobre la gestión ambiental para alcanzar mejores prácticas ambientales reduciendo la generación de residuos y procurando la conservación de energía, además de disminuir la explotación de las materias primas, lo cual conllevó a la incorporación de materiales de desperdicio agrícola o de subproductos provenientes de procesos industriales como materiales cementantes suplementarios para disminuir la cantidad de cemento utilizado. El nivel de uso de cada desecho o combinación de desechos estará regido por factores como la disponibilidad y los efectos generados sobre el cemento. Ciertamente existe la necesidad de alternativas de reemplazo de cemento por lo cual es necesario evaluar materiales que reúnan las propiedades para tal fin. En el presente documento se aborda la incorporación de materiales de origen natural, industrial y desecho agrícola como posibles materiales de reemplazo o de incorporación al cemento Pórtland.

1.2. Planteamiento del problema

En los países desarrollados como en los países en vías de desarrollo durante el periodo de posguerra, el proceso de crecimiento poblacional, ha tenido como principal detonante los movimientos migratorios conllevando a una demanda social y a la necesidad de cubrir los requerimientos de servicios básicos, buscando materiales económicos que puedan en volumen cubrir las expectativas, y que el buen uso de éstos garantice una vida útil en las estructuras.

En las grandes urbes se ha considerado al concreto como uno de los materiales más nobles en la industria de la construcción, porque con base en los requerimientos y exigencias de los proyectos éste es un material que se adapta, permitiendo al constructor su empleo en la mayor parte de las obras.

Consecuentemente la producción de cemento, el principal componente del concreto, aumenta de manera constante impulsada sobre todo por la demanda interna e internacional. Un indicativo de la situación actual de la producción mundial de cemento apareció en la publicación Cement Review, donde se destaca que en 1999 China demandó 485 millones de toneladas de cemento, mientras que su producción fue de 520 millones, utilizando el 93.3% de su producción, esto es 18 y 19 veces más que el consumo y fabricación de la industria mexicana, respectivamente (De la Rosa, 2004). Este indicador permite vislumbrar que la mayor demanda de cemento se presenta en países altamente poblados o en vías de desarrollo, por lo cual es necesario brindar un material cementante económico que permita el desarrollo de la infraestructura carente. En la Figura 2 se muestran los países que producen el 70% del cemento utilizado en el mundo (Obras, 2003).

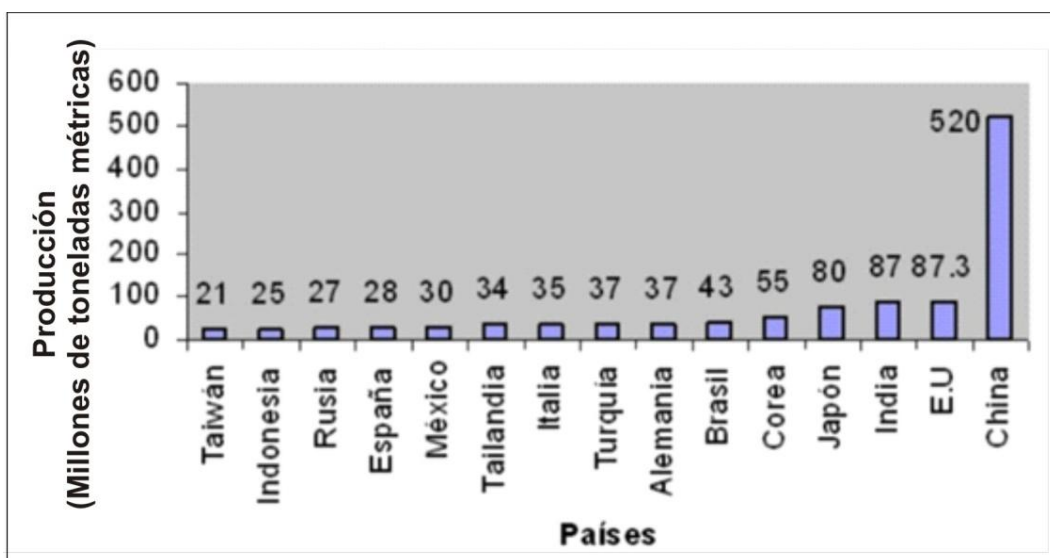


Figura 2. Principales países productores de cemento
Fuente: Obras 2003 cita a Global Cement con cifras de 1999

En nuestro país la producción de cemento alcanzó un nivel sin precedente al llegar a 35 millones de toneladas en el año 2004, un incremento del 9.4 por ciento respecto al 2003, teniendo una demanda de cemento de alrededor de 4.5% y de concreto 15% (Agencia de Investigación Geológica del Departamento del Interior de EU, SEMARNAP, 1996).

Para satisfacer esta creciente exigencia del mercado la industria cementera involucra altos requerimientos energéticos utilizando el equivalente de 60 a 130 kilogramos de combustible y 110 Kwh de electricidad para producir una tonelada de cemento (World Business Council for Sustainable Development, 2002, p.5).

En el rubro de energía eléctrica se considera que las plantas de producción de cemento modernas necesitan aproximadamente 352 kwh/Ton para el proceso seco y de 572 kwh/Ton para el proceso húmedo, ubicando esta industria en el tercer lugar en cuanto al consumo energético a nivel mundial, después de la industria del aluminio y acero.

Durante el proceso de manufacturación del cemento en ambos procesos (seco ò húmedo) se generan 84 toneladas métricas por año de partículas de materia y 3279 toneladas métricas por año de emisión de gases, siendo los más importantes el óxido de nitrógeno (NOx), monóxido de carbón (CO), dioxinas de sulfuro (SO₂) y compuestos de emisión orgánica volátil (VOC) dependiendo del tipo de combustible y el proceso empleado. Estos componentes provocan el deterioro de la salud de la población además contribuyen al efecto invernadero (Farias, 1998).

En el proceso de manufacturación son utilizados aproximadamente 1.5 toneladas de crudo para la producción de toda una tonelada de cemento Pórtland, al mismo tiempo cerca de una tonelada de dióxido de carbono (CO₂) es emitida al ambiente durante la producción (Zongjin, n.d.). Las emisiones de CO₂ varían ampliamente en todos los niveles del desarrollo. Las diferencias en otras economías similares dependen de factores tales como la geografía, los tipos de energía interna disponibles, la aceptación pública de las fuentes de energía y las opciones de movilidad, incluido el desarrollo del transporte masivo. En la Figura 3 se identifican la clasificación por sector de emisiones de CO₂ por cápita a través de países pertenecientes y no pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), en donde se observa el impacto perjudicial ocasionado por los niveles de CO₂. Una clara repercusión en el ambiente influenciada por el CO₂ es el aumento de la temperatura alrededor de 4-6°C el cual puede producir cambios extremos en el clima, amenazando a los ecosistema sensibles como los arrecifes de coral y conduciendo al aumentos en el nivel del mar, además de los trastornos estructurales en los patrones climáticos, inducidos, posiblemente, por cambios en las corrientes oceánicas como la Corriente del Golfo de México.

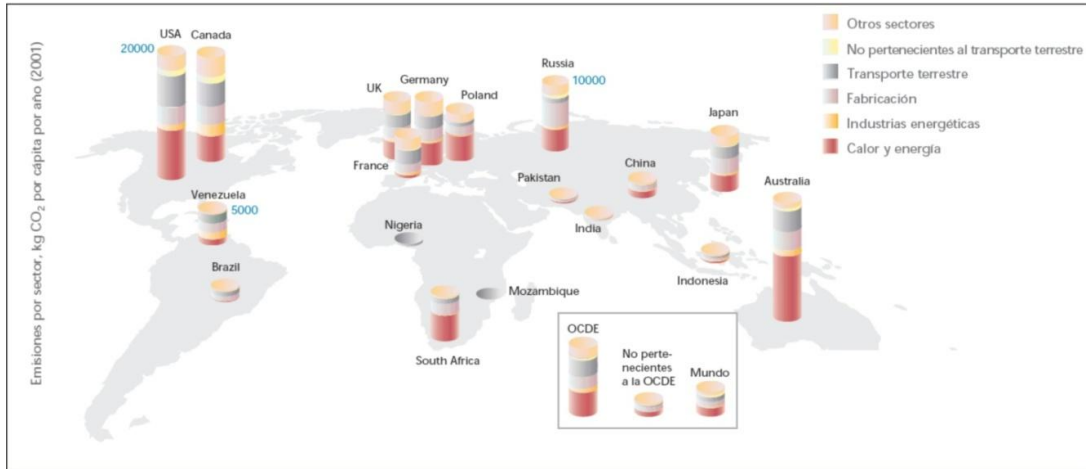


Figura 3. Sector de emisiones de CO₂ en países desarrollados

Fuente: Word Business for Sustainable Development (2004) cita a la Agencia Internacional de Energía (2003) .P.3

Durante el último siglo, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado, debido en gran parte al uso por parte de la humanidad de los combustibles fósiles (WBCSD, 2004), siendo el carbón, el coque, el gas natural y combustibles “alternativos” los predominantemente empleados en los países desarrollados, conduciendo a una mezcla más sucia de combustible. Los combustibles “alternativos” incluyen residuos peligrosos y no peligrosos; en particular, las llantas desecho que son una fuente de combustible importante en la industria del cemento (Jacott, 2005). Pero también a causa de otros factores que están relacionados con el crecimiento de la población y el aumento del consumo, como el cambio en el uso de los suelos. En la Figura 4 se identifica la intensidad de CO₂ de varios tipos de generación energética e intensidad actual, estando clasificadas las fuentes por orden de importancia, sin identificar a aquellos que contribuyen menos del 10%.

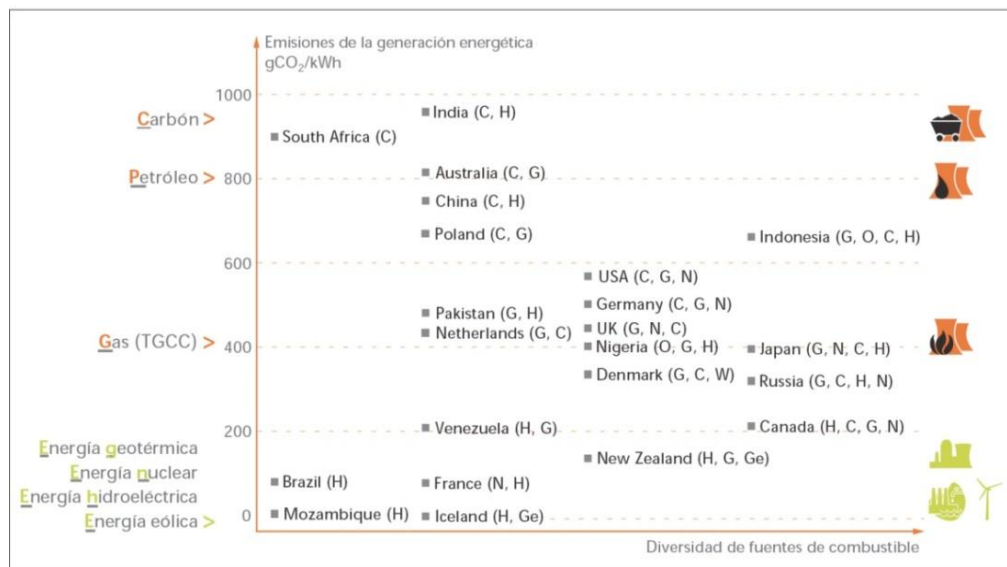


Figura 4. Fuente de combustibles empleados en el 2000

Fuente: Word Business for Sustainable Development (2004)

Por lo tanto, la producción de cemento es extremadamente demandante en recursos y energía para la elaboración del “oro gris del siglo XXI y de su aplicación en el concreto. Martínez (2003, p.23) cita a Hendí (2001) quien menciona que la producción anual de concreto es cercana a los 5 billones de toneladas, siendo la consumidora más grande de recursos naturales, tales como agua (15% a 20%) y los agregados pétreos ocupan el 60% a 80% del volumen del concreto y su extracción como materia prima ocasiona impactos sobre el medio ambiente, tales como erosión de suelos y pérdida de áreas naturales y/o deterioro del paisaje.

En la actualidad se carece de un material alternativo que pueda ser utilizado como material de bajo costo en construcciones de gran volumen. Lo cierto es que existe la necesidad alternativa de reemplazo de cemento. Los materiales alternativos son conocidos como puzolánicos siendo ejemplo la ceniza volcánica, la sílice condensada (humo de sílice), caolines, ceniza volátil, geopolimero, ceniza de cascarilla de arroz y desechos geotermales.

Es por lo anterior que se requiere de una fuente de puzolanas de bajo costo que puedan ser utilizadas por la industria de la construcción para la producción de concretos durables, estando sus aplicaciones regidas por las normas o por los requerimientos particulares de un proyecto además de coadyuvar en la reducción de emisión de contaminantes y requerimientos energéticos.

1.3. Justificación

La industria cementera reviste una enorme importancia para México, se ha convertido en un indicador del crecimiento per cápita, esto le exige superar sus limitantes y responder a los nuevos retos del contexto internacional como la demanda por un ambiente y economía sana, brindando niveles de bienestar.

Este mercado demanda la producción de materiales cementantes generados con el menor consumo de energía para la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero. Una alternativa consiste en el empleo de materiales suplementarios (MSCs), por tal motivo los materiales puzolánicos naturales recobran importancia debido a que en su obtención está implícita la sustentabilidad y factibilidad económica además de los sub productos provenientes de otras industrias.

Este trabajo se justifica porque se evaluará la reactividad y factibilidad de la ceniza de la cáscara del pergamino de café (CPC), un tipo de arcilla de la comunidad de Ajalpan, Puebla (AAJP) como posibles materiales puzolánicos empleándose como reemplazo parcial del cemento Pórtland y los posibles beneficios que éstos proporcionen en la elaboración de un concreto durable con resistencia mecánica considerablemente destacable, permitiendo realizar un aporte en el estudio de la incorporación de materiales alternos y sustitutos al cemento Pórtland.

La evaluación debe propiciar una selectividad inicial para correlacionar las propiedades de los materiales con su reactividad y por consiguiente enfocar la experimentación a aquellos que requieran una atención especial y que brinden ventajas potenciales para su explotación como material puzolánico, sobre todo pensando en un impacto: científico, ecológico, social y económico.

1.4. Objetivos

1.4.1. General

Caracterizar la reactividad puzolánica de materiales de origen natural, desperdicio agrícola e industrial y su influencia en la microestructura de pastas mediante métodos difractométricos, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido para su implementación como materiales suplementarios del cemento Pórtland.

1.4.2. Particulares

Obtener muestras de materiales de origen natural y desperdicio agrícola mediante el proceso de incineración y tamizado en la malla 150 micras para su incorporación como puzolana.

Determinar la distribución del tamaño de partículas con base en difracción de rayo láser para estudiar la influencia del tamaño de partícula en la conformación de una matriz uniforme.

Efectuar un análisis químico y de reactividad de los materiales de origen natural, desperdicio agrícola e industrial y determinar la dosificación para su implementación como material suplementario.

Identificar las fases y etapas en el proceso de hidratación además de los compuestos formados en la microestructura de pastas con incorporación de materiales de origen natural, industrial y de desperdicio agrícola mediante el uso del microscopio electrónico de barrido.

1.5. Antecedentes

Para el soporte del presente trabajo de investigación se efectuó una revisión de temas concernientes al cemento con la incorporación de puzolanas minerales y naturales, constatando que los actuales estudios se orientan a la búsqueda del material idóneo suplementario para mejorar la durabilidad del concreto además de la propia caracterización mineralógica y del índice de actividad puzolánica en sistemas puzolanas naturales-portlandita.

Los materiales suplementarios son generalmente subproductos de otros procesos o materiales de origen natural. Ellos pueden o no ser procesados antes de ser utilizados en los concretos. Algunos de estos materiales son denominados puzolanas ya que por sí mismos no tienen propiedades cementantes, pero cuando se utilizan con el cemento Pórtland reaccionan para formar componentes cementantes (NRMCA, 1998). Una definición más formal aparece en la norma ASTM 618-94a la cual describe que una puzolana es un material silíceo y aluminoso el cual, por si mismo, posee poco o ningún valor cementante, pero, en forma finamente dividida y en la presencia de humedad, reaccionará químicamente con hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias para formar compuestos que poseen propiedades cementantes (Neville, 2000).

En este sentido los documentos analizados tienen un periodo cronológico de seis años, lo cual permite identificar los campos de acción y desarrollo en materiales suplementarios y su incorporación como puzolanas en los procesos de obtención del cemento y elaboración del concreto.

Jauberthine (2000) investigó el origen del efecto puzolánico de la cáscara de arroz, para lo cual hizo estudios de la producción de cenizas obtenidas en Senegal. El análisis de difracción reveló la presencia de cuarzo el cual originalmente pudo ser atribuido a los contaminantes y/o recristalización de sílice en la calcinación. En este trabajo concluyó que la cáscara de arroz puede ser un buen material de reemplazo que influirá en las propiedades del concreto.

Además Gayoso y Calvo (2000) realizaron estudios donde se utilizó a la zeolita como agregado ligero en concretos, evidenciando un incremento en la resistencia, atribuyéndose este fenómeno a la reacción puzolánica ocurrida entre el mineral zeolítico (árido ligero) y los productos de hidratación del cemento. En este estudio la caracterización de la zeolita demostró que cumple los requisitos para ser usada como puzolana, siendo mejor su comportamiento molida, observándose la transformación de un grano de zeolita en la masa de concreto.

Por consiguiente Payá et al., (2002) investigaron y evaluaron la eficiencia cementante de puzolanas silíceas como: humo de sílice (SF), ceniza de cáscara de arroz (RHA) y metacaolín (MK). Comprobando que dichos valores presentan clara dependencia con la relación agua/cemento de la mezcla y con la edad de curado. Lo que demuestra la elevada reactividad de estos materiales que actúan como puzolanas y que se combinan con la cal.

Amahjour et al.,(2002) estudiaron la influencia de la incorporación de adiciones como la ceniza volante y humo de sílice sobre las características de las lechadas de cemento tales como la fluidez, exudación, variación de volumen, y la resistencia mecánica a la compresión (R_c). Además de indagar mediante análisis termogravimétrico (TGA) y por difracción de rayos X (XDR), la relación entre la resistencia a la compresión y la formación de los compuestos hidratados. Los autores sugieren que la incorporación de puzolanas a las lechadas en niveles de sustitución elevados (30%), permite la reducción en el consumo de cemento, sin sacrificar las propiedades básicas del producto final.

Por su parte Giraldo et al., (2006) identificaron la evolución mineralógica del cemento Pórtland tipo I durante el proceso de hidratación, mediante técnicas de caracterización como: difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido (SEM) con el fin de entender los cambios que se dan en los minerales anhidros del cemento (alita, belita, celita y felita entre otros) durante su transformación en las fase estables hidratadas (tobermorita, portlandita, etringita, etc.). Encontrando que la hidratación de las fases anhidras ocurre a través de una aureola de reacción que ataca primero los bordes del cristal y progresivamente se va extendiendo hacia el centro del mismo. Este halo o aureola fue observado en el silicato di cálcico (C_2S), además que el calor de hidratación liberado durante el proceso de hidratación produce micro fisuras generando un plano de discontinuidad que interfiere en el correcto desarrollo de la capa de gel encargada de la adherencia y la resistencia, convirtiéndose las fisuras en lugares adecuados para la formación de etringita tardía, cuyos efectos son nocivos por generar expansión y ruptura.

Los trabajos realizados en México por identificar y caracterizar materiales con potencial puzolánico han tenido sus inicios en la identificación de los efectos puzolánicos en materiales agrícolas y en concretos antiguos implementando tecnologías modernas para su estudio.

Mena (1985) evaluó las cenizas producto de la central carboeléctrica de Río Escondido, Coahuila. Moliendo la ceniza volante integral durante lapsos de 1, 3, 5 y 7 horas determinando la finura y la superficie específica. Encontrando un exceso de partículas gruesas mayores a 45 micras en un porcentaje de 42%, en comparación a la cantidad máxima de 43% considerado por la norma ASTM C618.

Gamarra et al., (1987) evaluó las propiedades puzolánicas de la ceniza de cascarilla de arroz encontrando su reactividad incinerándola entre 500 y 600°C y planteo el proceso de fabricación de un cementante de baja resistencia compuesto con cal y ceniza de cascarilla el cual se puede emplear en juntas de ladrillos, recubrimientos, drenajes y canales.

Por su parte Rivera (2001) identificó el efecto puzolánico en el concreto desarrollado por la cultura Totonacas en el Tajín, implementando para su estudio técnicas de análisis como: difracción de rayos X y análisis térmico diferencial (ATD). El resultado obtenido por ATD permitió observar un pico de calcita a 726°C que corresponde a la deshidratación de un silicato de calcio hidratado y no a la descomposición de un carbonato. Se detectaron mediante DRX las fases minerales de silicato de calcio hidratado, wollastonita, carbonatos, diopside, nefelina y un anillo de difusión (fase vítrea) constituyente principal de ceniza volcánica o producto de la combustión. Esto permitió concluir que el material empleado como cementante contenía silicato de calcio hidratado lo cual supone que consistió en una piedra caliza muy arcillosa, cocida a temperaturas elevadas para producir cemento natural.

Por consiguiente Rodríguez et al., (2002) encontraron que el empleo de cementos puzolánicos y cementos Pórtland tipo I, II y V, con puzolanas de buena calidad disminuye la permeabilidad del concreto. Los autores examinaron la influencia en la resistencia a la penetración de los sulfatos, la actividad puzolánica, la composición química y la cantidad de las puzolanas naturales empleadas en el cemento mediante el empleo de técnicas analíticas. Por medio del análisis por Difracción de Rayos X se identificaron los siguientes constituyentes en las puzolanas naturales: feldespatos, cuarzo, minerales arcillosos del tipo clorita-montmorillonita y zeolitas tales como clinoptilolita, heulandita y gmelinita. La evaluación de la actividad puzolánica fue determinada conforme a lo establecido en la norma ASTM C 618, indicando que el material a emplearse como aditivo mineral clase N en el cemento portland debe cumplir con un mínimo de 70 por ciento en la suma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; en el caso de las puzolanas naturales estudiadas, contienen entre 76.5 y 86.2 por ciento. Este requerimiento químico es arbitrario para el propósito de tener una relación directa con las propiedades puzolánicas del material. Además se verificó el contenido ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) para calificar el carácter ácido del material puzolánico, lo cual subraya el hecho de que las fases vitreo-activas generalmente son más ricas en contenido de sílice y de alúmina. Las puzolanas naturales estudiadas muestran un fuerte carácter ácido, con un contenido de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ entre 75 y 83.8%. La resistencia a la compresión mínima a 7 días presente en los especímenes fue de 5.4 MPa para mezclas cal-puzolana o un mínimo de 75 por ciento de resistencia a la compresión a 7 y 28 días (comparadas con un testigo) en mezclas cemento portland-puzolana. La mayoría de las puzolanas naturales estudiadas mostraron actividad puzolánica con cal que varió entre 4.72 y 6.58 MPa. Los morteros a base de cemento portland-puzolana mostraron menores expansiones y, por tanto, mayor resistencia al ataque de sulfatos a 26, 52 y 78 semanas, en comparación con las expansiones generadas por el cemento portland tipo V.

El trabajo realizado por Valdez (2002) consistió en desarrollar un método para evaluar materiales naturales con potencial puzolánico. El estudio consistió en investigar la relación existente entre las propiedades físico-químicas y microestructurales de cuatro materiales naturales además de su reactividad tanto con el hidróxido de calcio, grado reactivo, como con el clinker, encontrándose que aquellos materiales con relativamente alta área superficial requieren cantidades mayores de agua para obtener una misma fluidez en las mezclas con los cementos, lo cual repercute en la potencialidad de los cementos puzolánicos. En otro trabajo el mismo autor (Valdez et al., 2004) caracterizó cuatro diferentes materiales naturales de origen ígneo, determinando el índice de actividad puzolánica en sistemas puzolánico naturales-portlandita, utilizando para esto la resistencia mecánica a la compresión en cubos de mortero. Evaluando la velocidad de reacción puzolánica, utilizando pastas hechas con las mismas proporciones que los morteros, excepto la arena estándar, midiendo los cambios de concentración de la portlandita con respecto al tiempo.

Martínez et al., (2005) estudiaron el incremento de la trabajabilidad del concreto hidráulico adicionado con cenizas volcánicas en sustitución porcentual a los finos de la mezcla, registrando que la reología del concreto cambia además de la fluidez o revenimiento sin empleo de aditivos químicos observándose la formación de la etringita, encontrando que su desarrollo cristalino no se altera por la adición de cenizas volcánicas (no existe reacción puzolánica y/o formación de silicatos de calcio hidratados, CSH).

Por su parte Gómez (2005) efectuó una investigación referente al efecto de la adición de desecho geotérmico (DG) en la formación de gel de reacción álcali sílice y etringita, mediante la preparación de pastas con niveles de sustitución de cemento del 10 y 20% por DG y curadas a 20 y 60°C. Encontrándose que las fases del clinker fueron más reactivas en presencia del DG, disminuyendo además la porosidad y el contenido de hidróxido de calcio observados por MEB. Para pastas con un 20% DG se encontró la presencia de gel de reacción álcali sílice y etringita, lo cual no fue observado para las pastas de cemento puro y 10% DG.

Los anteriores estudios permiten identificar que las puzolanas naturales son difíciles de evaluar debido a su variación mineralógica y morfológica; sin embargo, se observa una relación entre el desarrollo de la resistencia mecánica a la compresión y el contenido de fase reactiva en el proceso de hidratación. Es destacable el desarrollo metodológico en la cual Valdez evalúa la velocidad de hidratación en sistemas de puzolanas naturales-portlandita por considerar un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los materiales realizándolo por medio de pastillas de vidrio y equipo de fluorescencia de rayos X; además de considerar la pérdida por ignición y el contenido de residuos insolubles determinados por la norma ASTM C 114-00.

1.6. Hipótesis

El material de arcilla regional y la ceniza de pergamino de café poseen propiedades puzolánicas que mejoran la micro estructura de la pasta de cemento hidratado.

La distribución del tamaño de partículas de la arcilla regional, la ceniza de pergamino de café y la ceniza volátil influyen positivamente en la reactividad de los productos de hidratación y en la homogeneidad de la matriz de la pasta de cemento.

La incorporación del 20% y 50% de la arcilla regional contribuye positivamente en la resistencia a compresión en especímenes a 28 días de curado.

La incorporación del 20 y 50% de arcilla tratada térmicamente influye al desarrollo positivo de la resistencia a compresión en especímenes a 28 días.

La formación de etringita a los 28 días de curado en especímenes con incorporación de arcilla regional, arcilla tratada térmicamente y ceniza volátil contribuyen a la resistencia mecánica mediante la formación de una matriz de concreto uniforme.

CAPITULO II. Marco conceptual

2.1. Introducción

Los primeros materiales para aglutinar probablemente se derivaron del efecto casual que se produjo sobre el polvo que desprendían las piedras calcinadas por las fogatas; inicialmente se hizo lodo con el agua mezclándose con el fango arcilloso del suelo y posteriormente se petrificó atrapando desperdicios, huesos, y piedras descubriéndose la propiedad de la cal grasa o cal viva. Ésta fue quizás, la primera aproximación de un tipo de material cementante elaborado por los primeros habitantes que desconocían lo que sabemos, como hoy ignoramos lo que ellos supieron.

Con el paso del tiempo y la tecnificación desarrollada por las primeras culturas al incorporar materiales con uso cementante, destaca el empleo de la caliza y el yeso calcinado utilizados por los Egipcios para unir las piedras en sus pirámides aproximadamente 4500 años (Valdez, 2002).

Los datos existentes indican que hace dos mil años AC, los Griegos utilizaron un material aglutinante a base de calizas, minerales ricos en silicatos y aluminatos de calcio; posteriormente en el 79 D.C. los Romanos usaron la cal y la ceniza volcánica proveniente de la erupción del Vesubio para preparar la argamasa a emplear en sus edificaciones. Con la desaparición del imperio Romano la técnica de edificación con cemento y concreto se perdieron, surgiendo en el siglo XVIII por medio del ingeniero John Smeaton quien utilizó para la obtención del cemento hidráulico, las calizas con proporciones de arcilla. Siendo hasta 1824 cuando se patentó el cemento Pórtland en base a la invención de Joseph Aspdin de “una mejora en los modos de producir una piedra artificial” (De Las Cuevas, 1999).

En Mesoamérica el desarrollo del cemento y del concreto tiene sus inicios con la elaboración de un concreto rudimentario. Ramírez (1999, p.2) cita a Flores (1978) quien menciona la existencia de datos en el cual se sugiere que las culturas Maya heredó de la cultura Olmeca el uso de la cal para obtener materiales cementantes, utilizando principalmente la piedra caliza lo cual permitió elaborar estucos, morteros y concretos. La cultura Maya y Totonaca utilizaron un material poroso y heterogéneo como material de relleno siendo una aproximación del concreto ciclópeo.

Estas observaciones indican que se conocían técnicas para el mezclado, transporte, colocación y compactación del concreto primitivo con resultados similares a los que se obtienen con técnicas modernas (Neville, 1999).

2.2. Cemento

El cemento es un material con propiedades adhesivas y cohesivas, brindándole la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto (piedra). Para fabricar cemento pueden utilizarse tanto minerales de origen natural como productos industriales. La norma ASTM 150 define al cemento Pórtland como un cemento hidráulico producido al pulverizar al clinker (5 a 25 mm), material sintetizado debido a la mezcla de materiales de una composición predeterminada esencialmente en silicatos de calcio hidráulico; además de sulfato de calcio como una adición en la molienda. Las materias primas, objetos de prospección, para la fabricación del cemento son esencialmente la caliza y las arcillas, ambas rocas sedimentarias.

Dentro de la clasificación de cementos a base de materiales inorgánicos con características propias en el modo de endurecimiento se encuentran:

- a) Cemento Pórtland. Constituido por silicatos de calcio principalmente, reacciona con agua.
- b) Sulfato de calcio (yeso). Existe una variedad de productos que se obtienen por medio de la deshidratación total o parcial del yeso. Endureciéndose por medio de la rehidratación para formar una masa de cristales de yeso entrelazados: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{3/2\text{H}_2\text{O}} \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La resistencia que presenta al agua es muy pobre.
- c) Cemento Sorel. Este endurece por la interacción de magnesia ligeramente calcinada con una solución concentrada de cloruro de magnesio para formar una red de cristales de cloruro e hidróxido de magnesio.
- d) Ligantes a base de fosfato. Una solución acuosa de ácido fosfórico puede ser empleada para unir agregados de óxidos. Alternativamente se elaboran cementos sólidos que requieren solo agua para endurecer. El enlace involucra una fase de fosfato vítrea.
- e) Cementos base alúmina. Contienen predominantemente aluminatos de calcio en las fases reactivas y productos. Desarrolla una capacidad refractaria y resistencia al ataque químico.
- f) Cementos de sulfoaluminatos de calcio. Producidos en procesos similares al cemento Pórtland pero con menor gasto energético, tienen diferentes configuración de fases y propiedades mecánicas similares o superiores al cemento Pórtland.

- g) Cementos químicamente activados. Sistemas cementivos basados en materiales como escorias de alto horno, cenizas volantes o metacaolines activados por medios alcalinos y sin cemento Pórtland. En algunos casos las propiedades desarrolladas son similares o superiores a las del cemento Pórtland.

El yeso y cemento Sorel se degradan por la exposición excesiva al agua, por lo que se limita su aplicación solo en interiores. El cemento Sorel produce un material duro y resistente a la abrasión requiere un recubrimiento de cera para evitar el contacto con el agua. Los cementos a base de fosfato y silicato de sodio son muchos más costosos que el cemento Pórtland, pero son útiles cuando se requiere endurecimiento rápido y resistencia a ácidos o en aplicaciones como el ligante de fosfatos en refractarios y el uso de silicato de sodio en el endurecimiento de moldes de fundición.

2.3. Fabricación del cemento

El proceso de fabricación del cemento consiste en moler finamente la materia prima, mezclarla minuciosamente en ciertas proporciones y calcinarla en un horno rotatorio de gran dimensión a una temperatura de aproximadamente 1450°C, donde el material se sintetiza y se funde parcialmente, formando bolas conocidas como clinker. El clinker se enfría y se tritura hasta obtener un polvo fino, al material proveniente de la pulverización del clinker se le agrega yeso sin calcinar, así como materiales con características puzolánicas que no excedan del 1% del peso total y que no sean nocivos para el comportamiento posterior del cemento. El clinker, consiste principalmente en silicatos hidráulicos de calcio, aluminatos de calcio, aluminoferrito de calcio y sulfato de calcio (yeso), este último como adición en la molienda. Los principales óxidos presentes en la materia prima son: óxido de calcio (CaO), sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) (Kosmatka, 1992).

En la Figura 5 se representa esquemáticamente el proceso de la fabricación del cemento, en la actualidad el método de fabricación depende de la dureza de la materia prima empleada y de su contenido de humedad. La mezcla y trituración de las materias primas pueden efectuarse en condiciones húmedas y secas. Las consideraciones iniciales en el proceso húmedo consisten en el empleo de la marga (mezcla de materiales calcáreos y arcillosos) triturada y dispersada en agua en un molino de lavado, el cual es un pozo circular con brazos revolventes, en cambio en el proceso seco o semiseco, el material es triturado adicionándose en proporciones en un molino de mezclado donde se secan y se reduce su tamaño a un polvo fino.

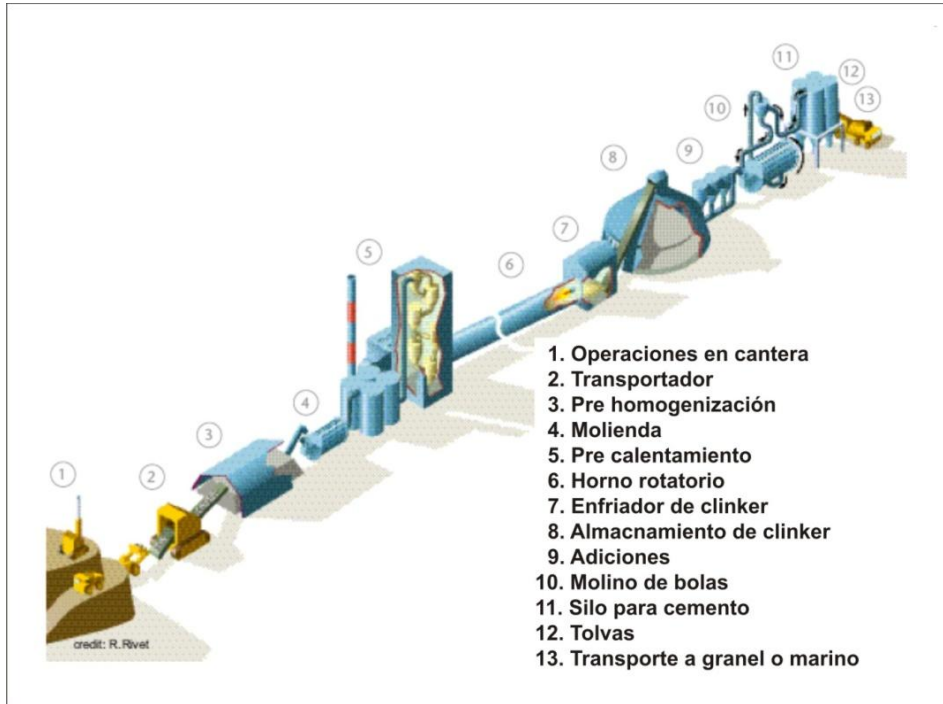


Figura 5. Representación esquemática de la fabricación del cemento
Fuente: World Business Council for Sustainable Development (2002)

En la actualidad la industria cementera incorpora desperdicios y subproductos que contienen los mismos componentes utilizados para sustituir al cemento implementado en el proceso de fabricación como material de adición o como combustible (Figura 6).

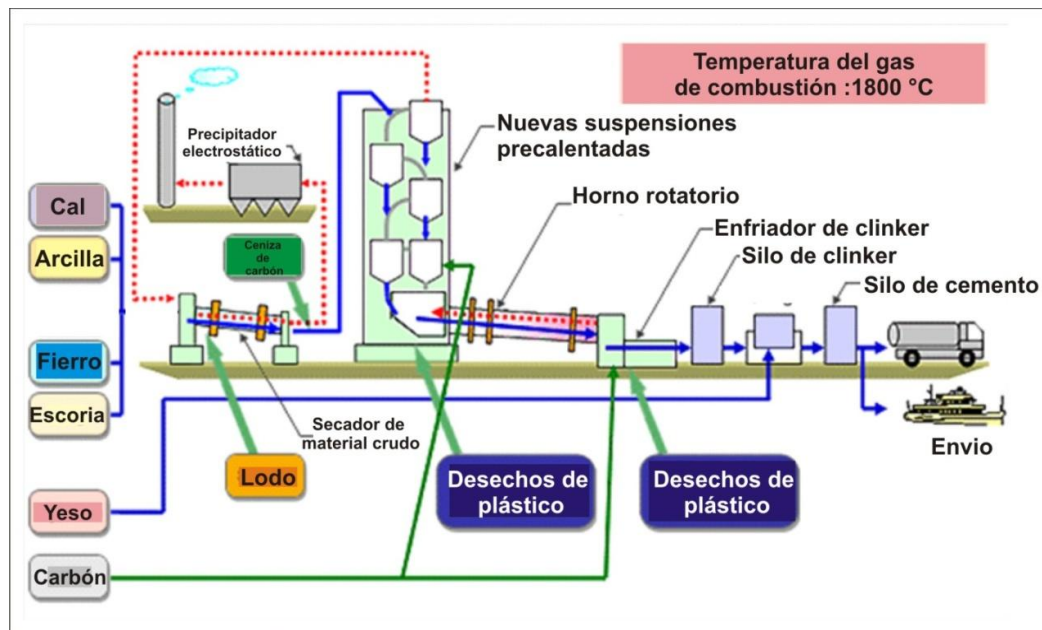


Figura 6. Diagrama de disposición y uso de materiales de desperdicio en la fabricación del cemento Portland
Fuente: Tokuyaha Corporation, 2006

Los procesos de fabricación de cemento aseguran la calidad del producto final siendo resultado de controlar los estándares especificados durante la manufacturación; en México la normatividad vigente para la producción de los diferentes tipos de cemento hidráulico y sus características comerciales se identifican en la Tabla 1 con base en la norma NMX-C414-ONNCCE.

Tabla 1. Clasificación del cemento Pórtland

Cemento		Clinker + Sulfato de Calcio	Componentes Principales (% en masa)				Características
Tipo	Denominación		Puzolana	Escoria Granulada de Alto Horno	Humo de sílice	Caliza	
CPO	Cemento Pórtland Ordinario	95-100	—	—	—	—	Provee velocidad de endurecimiento moderado
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	50-94	6-50	—	—	—	Reduce calor de hidratación. Se producen reacciones por incorporación de Puzolanas
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	40-94	—	6-60	—	—	Baja reactividad álcali-agregado
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	Alta resistencia química y menor desprendimiento de calor.
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	90-99	—	—	1-10	—	Resistente a suelos salinos y ambientes químicamente agresivos
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno	20-39	—	61-80	—	—	Baja resistencia inicial y alta en edades tardías

Fuente: NMX-C414-ONNCCE

En la Tabla 2 se identifican las especificaciones físicas con base a la clase de resistencia a la compresión, tiempo de fraguado y el tipo de cemento manejado en la norma NMX-C-062-ONNCE y la norma NMX-C414-ONNCCE.

Tabla 2. Especificaciones y tolerancias de cementos hidráulicos

Tipo	Denominación	Clase de resistencia	Resistencia a compresión			Tiempo de fraguado	
			3 días	28 días		Inicial	Final
			Mínimo	Mínimo	máximo	Mínimo	máximo
CPO	Cemento Pórtland Ordinario	20	_____	20	40	45	600
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	30	_____	30	50	45	600
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	30R	20	30	50	45	600
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	40	_____	40	_____	45	600
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	40	_____	40	_____	45	600
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno	40R	30	40	_____	45	600

Fuente: NMX-C414-ONNCCE, NMX-C-062-ONNCE

2.4. Puzolanas

La norma ASTM 618-00 (American Society for Testing and Materials, 2005) define a las puzolanas, como aquellos materiales sílico o sílico-aluminosos, los cuales por si solos poseen poco o nulo valor cementante, pero finamente divididos y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con la portlandita (hidróxido de calcio $\{Ca(OH)_2\}$ a temperatura ordinaria para formar compuestos con propiedades cementantes.

Existen puzolanas naturales y artificiales, hechas a base de arcillas activadas. La puzolana natural es un material volcánico, utilizada aproximadamente desde el año 79 DC; sin embargo, el empleo de las cenizas volcánicas y de la arcilla calcinada en otras culturas data de 2000 AC o tal vez antes (Kosmatka, 2004).

Las puzolanas artificiales, son subproductos de procesos industriales y requieren por consiguiente equipo para su disposición. En algunos casos se demanda un tratamiento para obtener la mayor reactividad de éstas, entre otras puzolanas artificiales se pueden citar a la ceniza volante, proveniente de la quema del carbón utilizado en las plantas generadoras de energía eléctrica, el humo de sílice, proveniente de la industria de aleaciones de ferro-silicio, las escorias de fundición, provenientes de la industria metalúrgica y ceniza de la quema de la cascarilla de arroz (Valdez, 2002).

Las puzolanas artificiales pueden ser divididas en dos grupos: uno formado por materiales naturales, generalmente silicatos de naturaleza arcillosa y esquistosa que carentes de actividad puzolánica, adquieren ésta por un tratamiento térmico adecuado, generalmente calcinación; y un segundo grupo constituido por subproductos de producciones industriales que adquieren estas propiedades como resultado de transformaciones químicas y estructurales durante procesos en los cuales, generalmente, están presentes temperaturas elevadas (Rabilero, 1998).

Existen dos modos básicos de emplear las puzolanas en el concreto, ya sea formando parte de un cemento Pórtland-Puzolana, o bien dosificándolas por separado durante la elaboración de las mezclas (IIGEN-UNAM, 2001).

Los materiales que tienen la capacidad necesaria para cumplir con los requisitos de la definición anterior, son muy numerosos y pueden clasificarse en dos grupos (Tabla 3):

Tabla 3. Clasificación de materiales con capacidad puzolánica

Puzolanas naturales (naturales o calcinadas)	Tierras diatomáceas Cenizas, arenas, tobas y rocas vítreas volcánicas. Rocas silíceas diversas, de origen ígneo, sedimentario y metamórfico.
Puzolanas artificiales (subproductos industriales)	Cenizas volantes Hollín de sílice (microsílice) Ladrillo molido Escoria granulada de alto horno

Fuente: CFE, 2001

La clasificación y tipificación de los cementos con incorporación de materiales cementantes suplementarios está regido conforme a la normatividad vigente en cada país. En los Estados Unidos las puzolanas naturales o calcinadas, incluyen: tierras diatomáceas (tobas), sílex opalino, esquitos, tufo, cenizas volcánicas o pumitas (piedra pómez), incluyendo metacaolinita, entran todas ellas en puzolanas naturales clase N (Kosmatka, 2004). En Europa, la norma EN197 identifica dos tipos de cemento Pórtland compuesto de acuerdo al nivel de reemplazo por material suplementario (escoria, humo de sílice, puzolanas naturales, ceniza volante, caliza), el tipo II/A-M conteniendo de 6 a 20% y el tipo II/B-M conteniendo 21 a 32%. En algunos países de Latinoamérica, también están normalizados los cementos compuestos. En Brasil, la norma EB-2138/91 define dos tipos de cemento Pórtland compuesto, el tipo CPII-E que contiene hasta 34% de escoria y hasta un 10% de material calcáreo, y el tipo CPII-Z conteniendo hasta 14 % de material puzolánico y un 10% de material calcáreo. En México también se encuentran normalizados estos tipos de cementos a través de la norma NMX C-414-0/99, además estos materiales están cubiertos por las especificaciones normativas de la Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete (ASTM C 618-00, 2005). La finalidad de estas adiciones consiste en el mejoramiento del desempeño del concreto en su estado fresco y endurecido. Con esto se mejora la resistencia, la impermeabilidad y la resistencia a los sulfatos además de reducir la expansión inducida por la reacción álcali-sílice. Los materiales cementantes suplementarios tales como las cenizas volantes, las escorias, el humo de sílice y puzolanas naturales le permiten a la industria del concreto utilizar centenares de millones de toneladas de subproductos que de otra forma serían vertidos en tiraderos como desechos (Neville, 1998).

En la Figura 7 se observa la clasificación de materiales con potencial puzolánico con base en la reactividad clasificándolos en cuatro grupos de materiales cementantes y puzolánicos. En México, las puzolanas solo son utilizadas para la fabricación de cemento puzolánico, moliendo conjuntamente el clinker y el material puzolánico, empleándose puzolanas clase N, ASTM C 618.

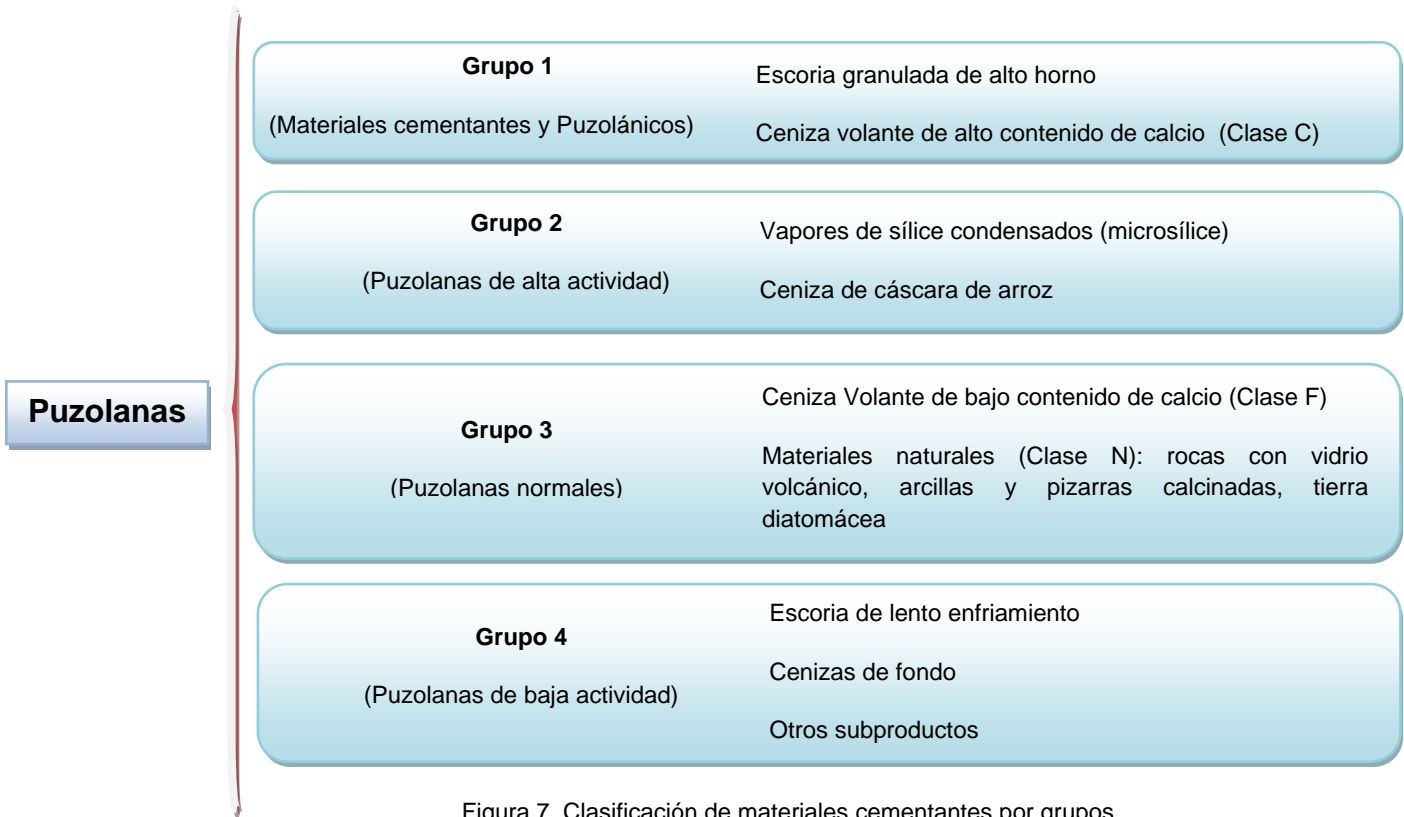


Figura 7. Clasificación de materiales cementantes por grupos
Fuente: Con adaptación de CFE (2001), IIGEN-UNAM (2001)

Para determinar si un material tiene propiedades puzolánicas se evalúa el índice de actividad con cal y cemento; para el primero se utiliza un mortero cemento Pórtland-arena-puzolana, requiriendo 28 días para la prueba y para el segundo, un mortero cal-arena-puzolana, requiriendo 7 días, además de pruebas de expansión o contracción al secado y de sanidad (Ochoa, 1961). Para caracterizar materiales con posible actividad puzolánica se emplean métodos químicos, físicos y mecánicos. Los parámetros para evaluar la actividad puzolánica de un material son: tiempo de curado, temperatura de curado, relación agua/cemento, proporción de puzolana en el conglomerante y tipo de cemento entre otros. El efecto de la reacción puzolánica en morteros de cemento/puzolana consiste en el desarrollo de la resistencia mecánica la cual es superior a la esperada debido a la relación agua/cemento existente en la dosificación de dicho conglomerado (Payá, 2002).

2.5. Materiales suplementarios

Los materiales cementantes suplementarios (SCMs) son puzolanas finamente divididas siendo las de mayor utilización: ceniza volátil, humo de sílice, metacaolín y escoria granulada de alto horno que son usadas en mezclas de cemento Pórtland como reemplazo parcial o total. Los SCMs pueden ser divididos dentro de dos categorías basadas en el tipo de reacción: hidráulicos o puzolánicos.

Los materiales hidráulicos reaccionan directamente con agua para formar los compuestos cementantes, mientras los materiales puzolánicos reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio, generando productos de hidratación solubles en la presencia de humedad (Neuwald, 2004)

Taylor (1997) define a un cemento compuesto o sustituto como un cemento hidráulico formado por cemento Pórtland y uno o más materiales inorgánicos (llamados materiales de reemplazo) que toman parte en las reacciones de hidratación, y que contribuyen substancialmente a la formación de productos de hidratación. Los materiales de reemplazo se han utilizado tradicionalmente para mejorar las propiedades del cemento tanto en estado fresco como en estado endurecido, lo que reduce el uso de recursos económicos y energéticos.

Las nuevas tendencias mundiales han conducido a que diversos factores puedan conjugarse para la implementación de materiales de reemplazo o suplementarios de cemento Pórtland. Las ventajas que aportan con su incorporación se pueden resumir en tres aspectos generales:

Económico: Los materiales empleados son de menor costo o son materiales de desecho de un proceso o subproductos, incorporados con cemento resulta en una disminución en los costos de producción.

Ecológico: Permiten la eliminación de la acumulación de desechos que generan contaminación en los estrato del suelo, convirtiéndoles en un material útil al añadirlos en la producción de cemento.

Tecnológico: El reemplazo parcial del cemento Pórtland por desechos o materias primas de bajo costo benefician positivamente las propiedades mecánicas y la durabilidad de los estructuras de concreto reforzado.

2.5.1. Desechos geotérmicos

El desecho geotérmico (DG) es un material que se utiliza como material suplementario al cemento Pórtland, es obtenido como subproducto de una planta geotérmica que genera energía eléctrica mediante la extracción de vapor (presurizado naturalmente) a través de diferentes etapas de extracción de calor y salmuera del subsuelo. Conforme la temperatura se reduce (inicialmente está alrededor de 200°C), durante el enfriamiento del vapor se condensa con una gran cantidad de residuos que contienen mayormente SiO₂, NaCl y KCl. Este material precipitado produce serios problemas, debido a que se deposita en las tuberías, formando una cascarilla que crece varias pulgadas por mes (Gómez, 2005 cita a Rincón, 1990).

El DG es de color blanco con una densidad de 2.1 g/cm³ (Figura 8), área superficial de cerca de 30 m²/g, teniendo una pérdida por ignición de 5% y un tamaño de partícula del orden de los 200 nanómetros (Figura 9). Debido a que contiene cantidades elevadas de sales solubles, es necesario realizar lavados con agua a 80°C para eliminar cloruros, y secado durante 48 horas a 105°C (Gómez, 2003), la pureza puede llegar hasta 94% SiO₂ aproximadamente (Díaz, 1990).

La sustitución de cemento Pórtland por desecho geotérmico en pastas incrementa la resistencia a la compresión en relación con el cemento puro; esto es debido a la reducción de la porosidad microestructural. La actividad puzolánica se intensifica al incrementar la temperatura de curado y a mayores niveles de sustitución por cemento Pórtland, disminuyendo la cantidad del CH producido por el cemento. Esto, junto con el efecto de microllenado, favorece la formación de una matriz de productos de hidratación más compacta. La composición del gel C-S-H en la pasta de cemento hidratado se modifica en presencia del DG, indicando una interacción del DG con el cemento Pórtland.



Figura 8. Aspecto físico del desecho geotérmico

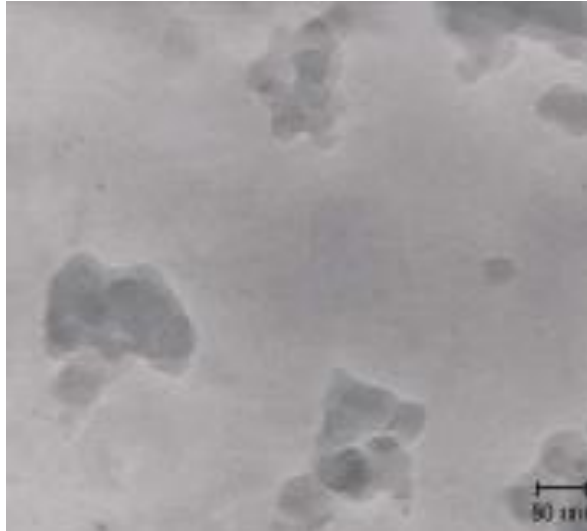


Figura 9. Micrografía realizada por MET a 120 000X
Fuente: Gómez, 2004

2.5.2. Ceniza de cáscara de arroz

La ceniza de cáscara de arroz (CA) es un subproducto agrícola que es empleado comúnmente como combustible (Figura 10), este material contiene un 95% de SiO_2 , 1-2% de K_2O y el resto esencialmente de carbón no eliminado, teniendo un área superficial de 50 a 60 m^2/kg (Gamarra, 1987). Trabajos realizados por Bajpai y Dalai consideran la extracción alcalina de SiO_2 de la ceniza de cascara de arroz con el objeto de fabricar zeolita.

El control del quemado de la cascarilla de arroz permite controlar la cantidad de fase amorfa presente. Con base al análisis térmico se observa que la pérdida de masa ocurre en tres zonas de temperaturas, las cuales ocurren en el rango de temperaturas de 50°C y 550°C. Hay una ligera pérdida de peso de 5.85% sobre los 150°C, seguido por una descomposición térmica (Charca, 2007). Treviño (2002) menciona que a 100°C desprende el agua absorbida, a 350°C se pierden los componentes volátiles e inicia la combustión. Entre 400°C y 500°C el carbón residual se oxida y ocurre la mayor pérdida en peso; la sílice presente está en estado amorfo. Por encima de los 600°C se empieza a detectar cuarzo. Al incrementando la temperatura de combustión se forman distintos polimorfos de cuarzo y se incrementa la cantidad de materia cristalina, reduciendo potencialmente la reactividad (Figura 11). Por otra parte Chacra (2007), indica que se presenta un segundo evento térmico el cual representa la pérdida del 38.45% de peso que ocurre entre los 150 – 375°C. La tercera etapa representa una pérdida en peso del 34.28% en el rango de 375 – 550°C el que corresponde a los procesos de carbonización. Quedando al final del tratamiento un residuo (cenizas) de 21.42% en peso representando el contenido de sílice e impurezas inorgánicas en la cáscara de arroz. Mediante una curva ATD se observa un pico endotérmico aproximadamente a los 100°C debido a la pérdida de agua absorbida que se completa por los 200°C. A los 313°C se evidencia un pico exotérmico debido a la eliminación de materiales volátiles y a los 401°C se observa otro pico exotérmico característico de la combustión del carbón. No se evidencia la presencia de ningún pico característico de formación de fase antes de 1000°C. A los 1300°C, se observa un pequeño pico endotérmico referente a la máxima cristalización de la cristobalita.

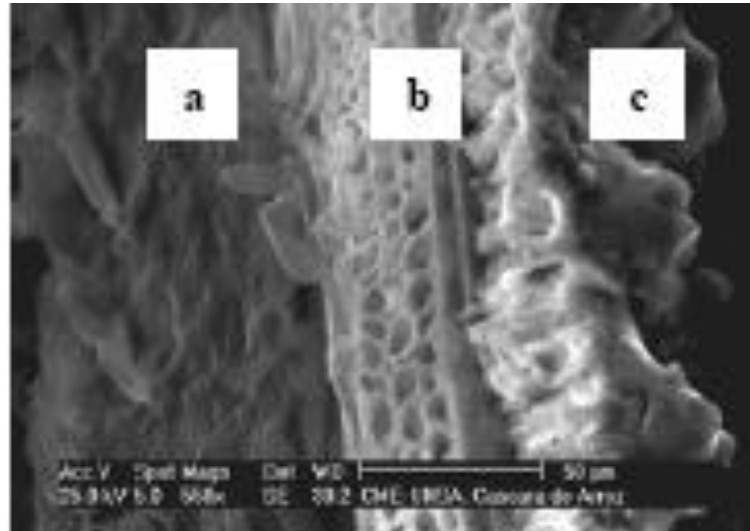


Figura 10. Micrografía MEB del corte transversal de la cáscara de arroz
 (a) cara interna (b)capa intermedia y (c) cara externa
 Fuente: Chacra, 2007

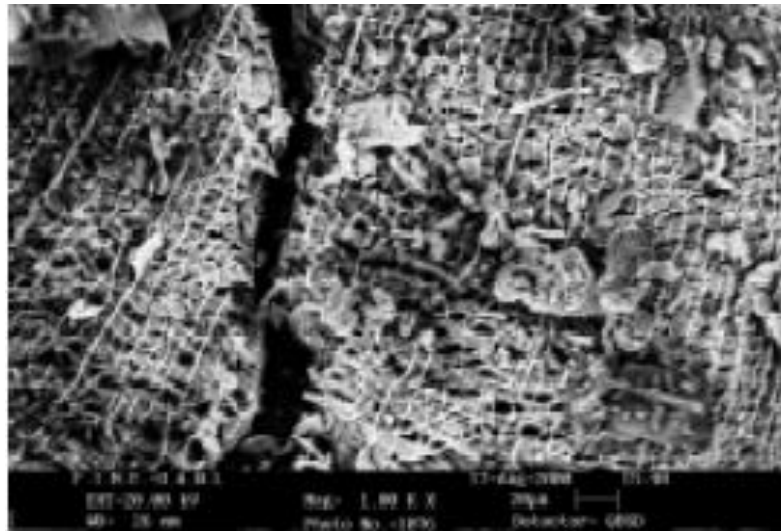


Figura 11. Micrografía en MEB de una muestra de ceniza de cascarilla de arroz
 Fuente: Chacra, 2007; Treviño, 2002

2.5.3. Cenizas Volátiles (Ceniza Volante)

Los combustibles fósiles como el carbón, se utilizan en centrales termoeléctricas modernas para producir energía eléctrica. El residuo inorgánico remanente después de la combustión (aproximadamente 1500 °C) del carbón finamente pulverizado se conoce como ceniza. Alrededor del 80% de la ceniza producida es arrastrada por la corriente de gases y es posteriormente recolectada; por la naturaleza de su generación (Figura 12), a este subproducto se le denomina ceniza volátil (CV). Mundialmente se generaron más de 390 millones de toneladas en el año 1998 y algunos pronósticos estiman que la generación de la CV alcanzará un valor de 800 millones de toneladas en el año 2010 (Malhotra, 2002).

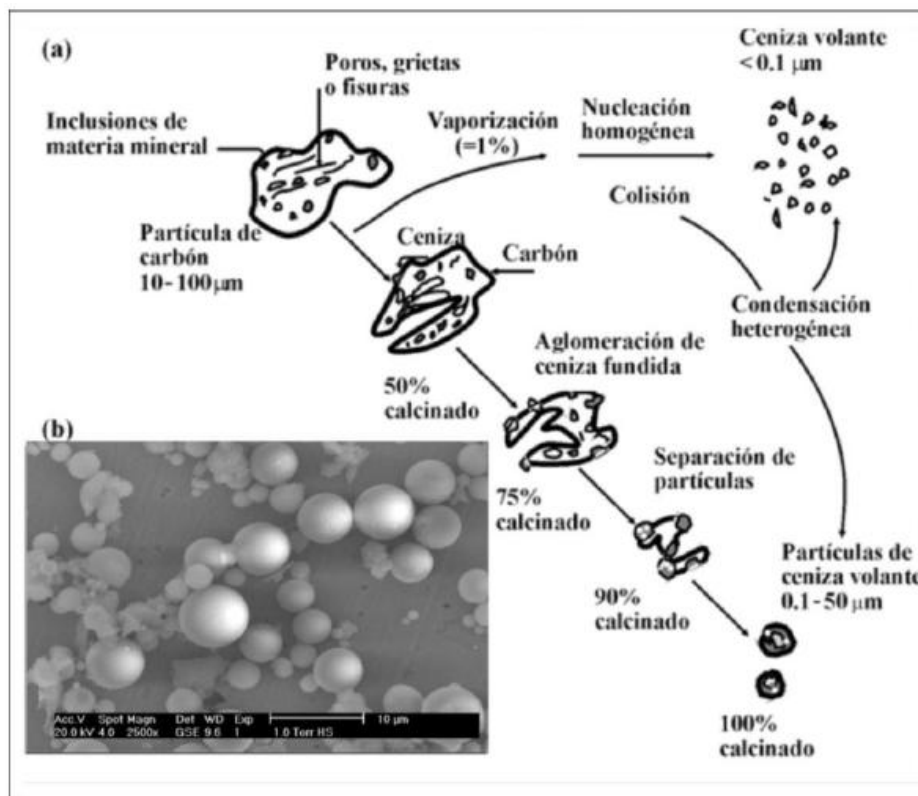


Figura 12. Proceso de combustión del carbón y formación de ceniza volátil
Combustión del carbón (a), ceniza volátil (b)

Fuente: Helmut, 1997

La ceniza volátil presenta un tamaño de partícula de 1.0 a 150 µm con una superficie esférica entre 130 m²/kg y 1200m²/kg (Malhotra, 2002). Se estima que cerca del 20% de las partículas de la ceniza volátil son huecas y que debido al rápido enfriamiento de la ceniza (Figura 13), ésta adquiere una cierta cantidad de fase vítrea metaestable (L.K.A. Sear, 2001).

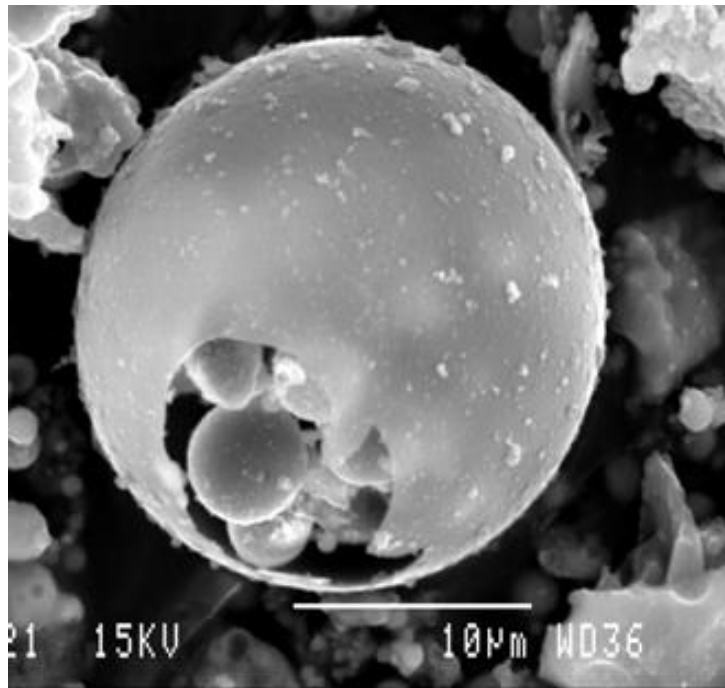


Figura 13. Micrografía de partícula esférica de ceniza volátil
Fuente: González, 2001

Estudios realizados por Calleja (2001, p. 1362) para identificar la diferencia entre la cenizas “C” y las cenizas “F”, indican que las primeras, por contener anhídrita y sulfatos alcalinos por una parte, y aluminato tricálcico por otra, pueden facilitar la formación diferida de etringita secundaria expansiva en las pastas de cemento y en los concretos. Además, por contener cal libre y periclasa, la hidratación a más o menos largo plazo de ambas puede contribuir también a la expansión, si bien por otros mecanismos. Esto no sucede, en todo caso, no ocurría en mucha menor medida en las cenizas “F”, por lo cual se puede determinar que las cenizas “F” son mucho más estables que las cenizas “C”.

Siguiendo esta línea del aprovechamiento de estas propiedades, y con el fin de obtener mejores prestaciones, se ha estudiado la influencia de la adición de la ceniza volátil sobre el desarrollo de las fases de la lechada, y la contribución del humo de sílice en mezclas ternarias cemento/ceniza volátil/humo de sílice (Amahjoura, 2002).

La novedad de incluir ceniza volante en reemplazo de parte del cemento junto a los demás componentes permite obtener cementantes, morteros y concretos con características particulares de baja permeabilidad, resistencia estructural temprana y alta resistencia al ataque de soluciones ácidas y alcalinas (Caballero, 1998).

2.5.4. Escoria de alto horno

La escoria de alto horno (EAH o GGBFS) es un compuesto de óxidos producido en la elaboración de arrabio o hierro primario en las plantas siderúrgicas. Se forma como un líquido alrededor de 1500°C y es producto de las reacciones entre el óxido de calcio adicionado como fundente, óxidos de silicio y aluminio inherentes en los minerales de hierro. La operación de un alto horno corresponde a un proceso químico-metalúrgico que implica reacciones de reducción para obtener metal fundido. Los materiales básicos empleados para fabricar arrabio son mineral de hierro, coque y fundente (caliza), los cuales interactúan en un sistema a contracorriente dentro del horno para la formación del hierro; los gases reductores se forman en la parte inferior del horno y a medida que avanzan hacia la parte superior van convirtiendo a los minerales de hierro en metal fundido y escoria.

La escoria posee un bajo punto de fusión y una densidad menor que el metal fundido (2880 a 2960 kg/m³), las fases cristalinas que pueden formarse en una escoria son Melilita, que es una solución sólida de Ghelenita (C₂AS) y Akermanita (C₂MS₂), Diópsido (CMS₂), β-C₂S, etcétera. La cantidad de fases cristalinas formadas depende de las condiciones de enfriamiento. La morfología presente en los granos de la escoria es irregular presentando tamaño de partículas con un contenido de fase amorfa superior al 90% (Figura 14).

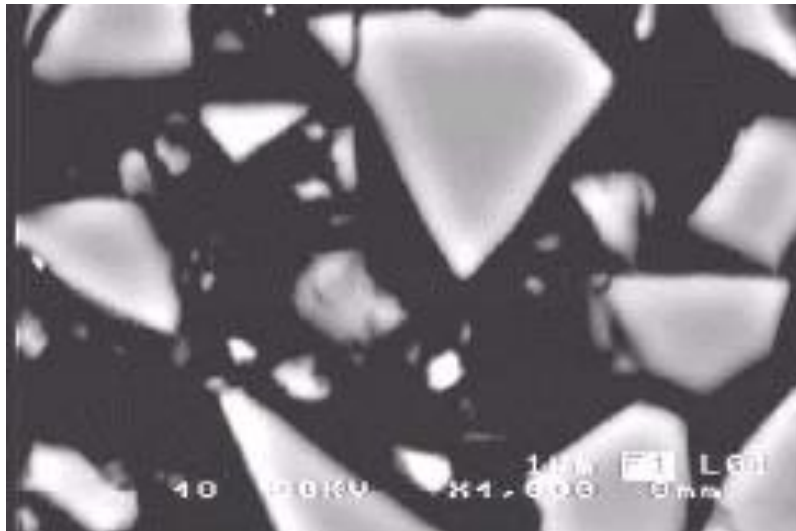


Figura 14. Micrografía de partícula de escoria
Fuente: Fraire, 2001

La escoria de alto horno se clasifica de acuerdo a su tipo de enfriamiento (Gómez, 1999) en:

Escorias peletizadas: La escoria fundida es primeramente enfriada con agua y posteriormente secada al aire mediante un tambor rotatorio el cual gira aproximadamente a 300rpm.

Escorias granuladas: es un material granular vítreo formado cuando la escoria fundida es rápidamente enfriada mediante un chorro de agua a alta presión, dando como resultado un material arenoso y con una humedad del 30% aproximadamente, el cual posteriormente se seca y muele para ser llamado escoria de alto horno granulada (Figura 15).

Escorias enfriadas al aire: Es el material que resulta de la solidificación de escoria fundida bajo condiciones atmosféricas; el enfriamiento puede ser acelerado por la aplicación de agua a la superficie de solidificación (Figura 16).



Figura 15. Escoria de alto horno granulada

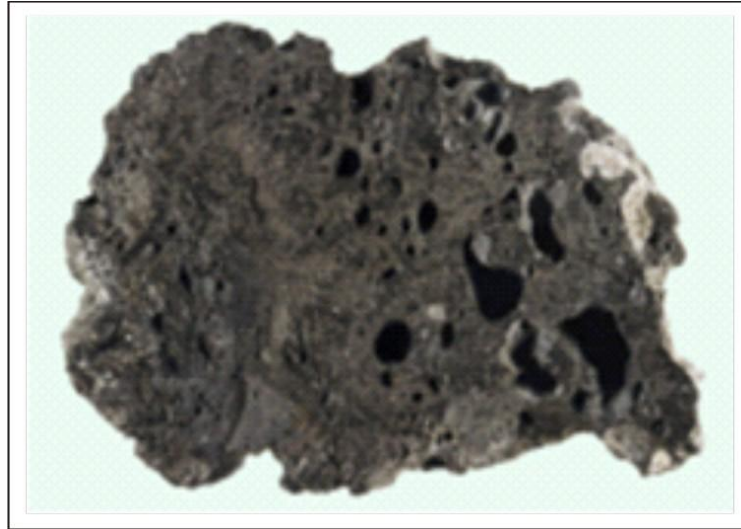


Figura 16. Escoria de alto horno enfriada al aire
Fuente: Amaral, 1 999

La escoria tiene propiedades hidráulicas latentes debido a su reacción con el agua para formar productos de hidratación, debido a que al contacto con el agua los granos de escoria forman una capa ácida rica en sílice, la cual es impermeable, deteniendo las reacciones de hidratación. Sin embargo en presencia de un agente activador, generalmente alcalino, dicha capa no se forma, con lo que se pueden acelerar las reacciones de hidratación. Existen diversas variables que pueden causar variaciones en la composición química de la escoria, tales como la naturaleza del mineral, la composición de la piedra caliza utilizada como fúndente, el consumo del carbón y el tipo de hierro que se desea fabricar. Los cambios en cualesquiera de dichos aspectos puede reflejarse en variaciones del contenido relativo de los cuatro principales componentes que son: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y MgO , así como de los componentes menores como azufre en forma de sulfuro y óxidos de hierro y manganeso.

La escoria es un material potencialmente activo desde el punto de vista hidráulico, en la medida en que contiene constituyentes iguales o semejantes, a los que se integran en el clínter de cemento Portland. Por lo tanto, escorias y clínter son perfectamente compatibles por los álcalis que se encuentran en el clínter como sodio y potasio en disolución sólida con aluminato tricálcico y silicato dicálcico o en forma de sulfatos alcalinos; además del yeso (sulfato cálcico) en diversas formas (dihidrato y/o hemihidrato y/o anhidrita)- que contiene el cemento como regulador del fraguado (Calleja, 2002).

2.5.5. Humo de sílice

El humo de sílice (Hs) es un producto secundario de la fabricación de silicio o ferrosilicio a partir de cuarzo de alta pureza y carbón en un horno de arco eléctrico sumergido. Las partículas tienen un diámetro del rango de $0.03\mu\text{m}$ y $0.3\mu\text{m}$ y una superficie específica de $20\,000\text{ m}^2/\text{kg}$ teniendo una densidad de 200 a $300\text{ kg}/\text{m}^3$ y un peso aparente de 500 a $700\text{ kg}/\text{m}^3$ (Figura 17).

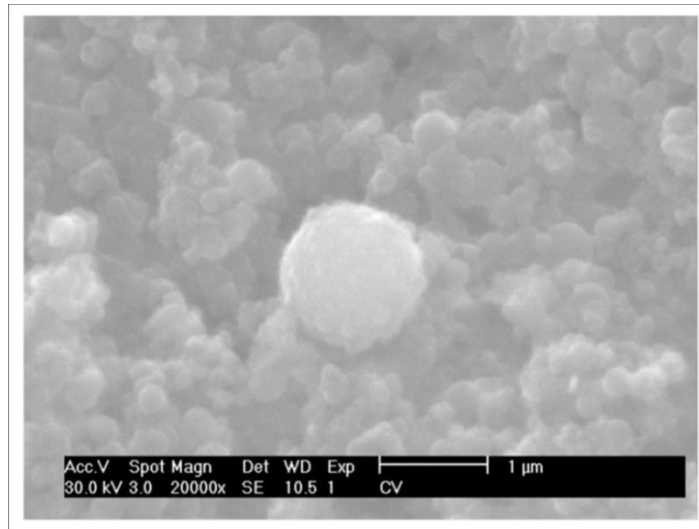


Figura 17. Partículas de humo de sílice

El SiO gaseoso se escapa oxidándose y se condensa en la forma de partículas esféricas extremadamente finas de sílice amorfo (SiO_2), el sílice en forma de vidrio (amorfo) es altamente reactivo y la pequeñez de las partículas acelera la reacción con el hidróxido de calcio. La incorporación del humo de sílice se efectúa en lugar de cuatro o hasta cinco partes de cemento Pórtland por masa; con un máximo de 3 a 5 por ciento de humo de sílice. Los beneficios adicionales del reemplazo por humo de sílice son: sangrado reducido, mayor cohesividad de la mezcla, y principalmente alta resistencia temprana o baja permeabilidad.

Existe un efecto físico de la capacidad de las partículas extremadamente finas de humo de sílice para estar localizadas en proximidad muy estrecha con las partículas de agregados, en la interface de la pasta de cemento y agregado, la razón es el efecto pared, que impide que las partículas de cemento Pórtland se empaquen estrechamente contra la superficie del agregado, logrando las partículas de humo de sílice que son comúnmente cien veces más pequeñas que las partículas de cemento.

En consecuencia, se reduce la porosidad en la zona de la interface. La presencia de humo de sílice afecta en forma importante las propiedades del concreto fresco. La mezcla es altamente cohesiva, por lo tanto se presenta muy poco sangrado o ninguno. La reducción de sangrado puede conducir al agrietamiento con contracción plástica en condiciones de secado. La hidratación del humo de sílice se presenta cuando se disuelve en una solución saturada de hidróxido de calcio en unos pocos minutos, dando resultado la saturación del agua de poros con hidróxido de calcio, formando hidrato de calcio sobre la superficie de las partículas de humo de sílice.

2.5.6. Metacaolín

Las arcillas han sido los materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios de cocción, farmacéuticos, en materiales poliméricos, convertidores catalíticos y en edificación.

La constitución de la arcilla consiste en un silicato de aluminio hidratado, en forma de roca plástica, impermeable al agua y bajo la acción del calor se deshidrata, endureciéndose (Domínguez, 1995). Las arcillas las constituyen partículas de tamaños inferior a 4 micras en forma de bastones o platos que en su superficie pueden fijar agua (García, 2005). Un grupo principal de arcilla lo forma la caolinita cuya composición química corresponde a 45% sílice por 38% alúmina y 14% de agua (Shi C, 2001). La Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) corresponde a un filosilicato formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas (Torres, 2007). Los minerales arcillosos adquieren actividad puzolánica mediante calentamiento a temperaturas entre 600°C y 900°C. El tratamiento elimina el agua absorbida en la arcilla y resulta en la formación de una estructura colapsada cuasi forme que es reactiva a sustancias alcalinas. Al aumentar gradualmente la temperatura se pierde el agua ubicada entre las capas de arcilla.

En la Tabla 4 se identifican los efectos de la calcinación sobre los cambios de estructura de las arcillas.

Tabla 4. Cambio estructural por tratamiento térmico de material arcilloso

Etapas	Temperatura (°C)	Cambio estructural
Etapa I	< 180	Pérdida del agua absorbida en la superficie
Etapa II	180-500	Deshidroxilación de la estructura arcillosa
Etapa III	600-800	Ruptura de las uniones y colapso de la estructura arcillosa
Etapa IV	900-1000	Formación de nuevas fases de alta temperatura

Fuente: Arellano, 2006

A partir del tratamiento térmico controlado de este mineral se produce el metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), según la siguiente reacción



De estos productos, el metacaolín (MK), obtenido bajo un proceso de tratamiento térmico controlado del caolín, es un aluminosilicato de carácter amorfo y alta reactividad (Figura 18), que mezclado con cal o cemento actúa como puzolana y les concede a los morteros y concretos excelentes propiedades cuando se adiciona al cemento (Massazza,1998). Se forman C_2S secundario, el cual posteriormente forma el gel de silicato de calcio hidratado o gel de tobermorita, el silicoaluminato bicálcico hidratado (gehlenita) y en algunas ocasiones hidrogranates (hydrogarnet), los cuales contribuyen al mejoramiento de las propiedades mecánicas (Sha, 2001).

Esta reactividad está relacionada con la naturaleza de la materia prima de la cual proviene (composición mineralógica y grado de cristalinidad de los minerales que formen el Caolín), las condiciones del proceso térmico (temperatura y tiempo de deshidroxilación) y sus características propias, tales como el tamaño de partícula, entre otros.

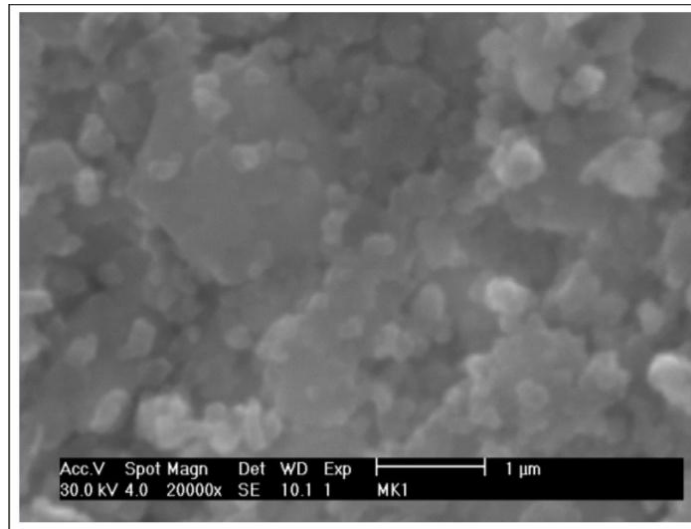


Figura 18. Microfotografía del mineral de metacaolín
Fuente: Arellano, 2006

Las características más importantes que aporta el metacaolín, al ser incorporado en las mezclas de mortero y concreto, está en el incremento de la resistencia mecánica (compresión y flexión), la reducción de la permeabilidad y la porosidad capilar, el incremento en resistencia frente al ataque químico y a sulfatos, la posibilidad de prevenir la reacción álcali-sílice (ASR), el control del agrietamiento, al igual que por su color blanco mejora la apariencia de los productos finales (Murat, 1991).

2.6. Materiales en estudio

Los materiales empleados para el estudio de la caracterización de la reactividad puzolánica consisten en la cascarilla ó pergamino de café además de una arcilla en estado natural y tratada térmicamente para el posible reemplazo de cemento, y su efecto en las propiedades físico mecánicas en pastas y morteros, teniendo como control la ceniza volátil, material puzolánico utilizado ampliamente en la industria de la construcción.

2.6.1. Café

El café es un arbusto, llamado cafeto (*Coffea*) de la familia de los rubiáceos, de hoja perenne que puede alcanzar una altura entre dos y seis metros. El fruto producido es la drupa o cereza de 1.5cm de diámetro que madura en un periodo de siete hasta doce meses. La piel de la cereza es de color rojizo (Figura 19), entre la piel y la semilla se encuentra el mesocarpio.



Figura 19. Fruto de café

Fuente: Fundación salvadoreña para la investigación del café (2004-2006)

El fruto está formado por la pulpa o mucílago (exocarpio y mesocarpio) de consistencia gelatinosa y color cremoso, el pergamino o cascarilla (endocarpio) es la cubierta corécea de color amarillo pálido o crema a marrón que envuelve la semilla, la película plateada o tegumento (testa) es una piel plateada que rodea al grano de café verde adherida que corresponde con el tegumento de la semilla cuyos restos suelen permanecer pegados a lo largo del surco que atraviesa la parte plana del grano, la semilla o grano de café (endosperma) es propiamente la semilla constituida y el embrión (PROCAFE, 2006).

En la cereza se encuentran dos granos o sólo uno llamado caracolillo, en la Figura 20 se observa la estructura del grano de café.

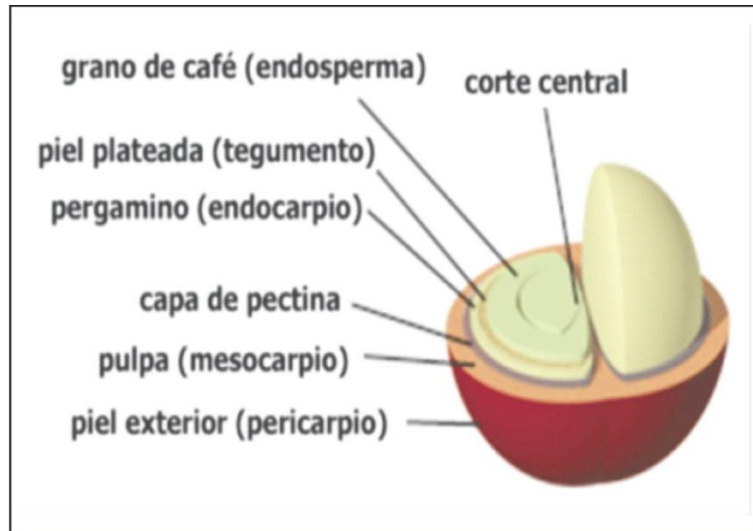


Figura 20. Estructura del fruto del grano de un cafeto
 Fuente: <http://es.wikipedia.org/wiki/Café>

Los tipos de café producidos en México, de acuerdo a su clasificación son: Altura, Prima Lavado y Naturales, siendo las principales variedades *Arábica* y *Canephora (robusta)*. La diversidad biológica de los cafetales mexicanos es del 40% de especies endémicas de plantas con un total de 3,376 de las cuales 2,889 especies son angiospermas y gimnospermas, 317 especies de pteridofitas y 170 especies de epifitas además de contar con 649 especies de hongos (Bolaños cita a Martínez, 2004).

El rendimiento de 1000 gramos de fruto de café y la fracción representativa de la estructura del grano de cafeto se observa en la Figura 21.

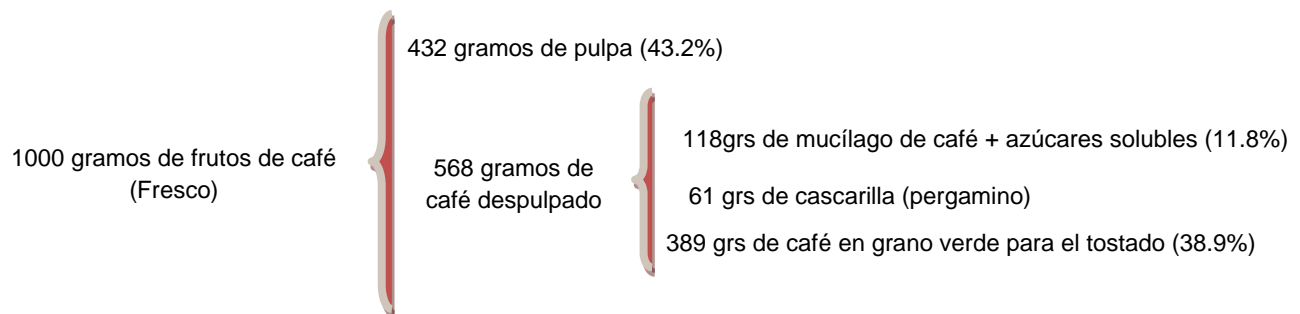


Figura 21. Rendimiento de los granos de café y otras fracciones
 Fuente: Instituto de Nutrición de Centroamérica y Panamá (INCAP) 1978. Pulpa de café, composición, tecnología y utilización. Adaptado por Jairo Restrepo Rivera

El pergamino de café o cascarilla representa alrededor de 12% del grano de café en base seca (Figura 22). El estudio realizado por Bressani (1972) citado por Bolaños (2004, p.7) ejemplifica la composición química de este material comparada con la del olote de maíz y la de la cascarilla de algodón.

La concentración proteínica es similar entre los tres subproductos, encontrándose mayor fibra en la cascarilla de café y el contenido de extracto libre de nitrógeno del pergamino del café es más bajo (19.9 grs).

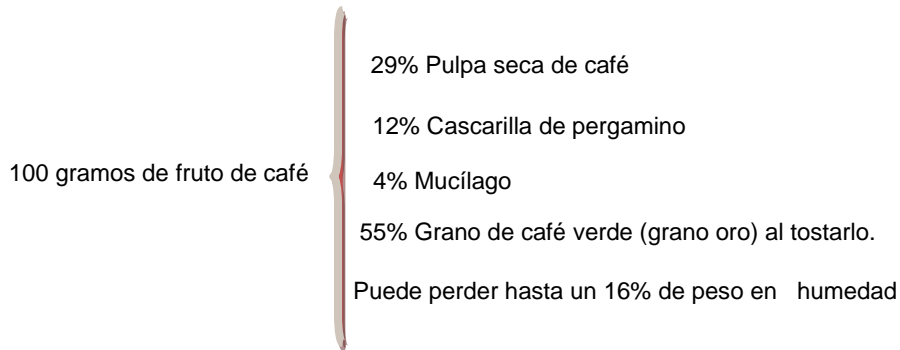


Figura 22. Fraccionamiento de los granos de café en seco
 Fuente: Bolaños (2004) cita Restrepo (n.d)

De un grano de café, sólo el 44% del fruto se utiliza y el 56% restante el cual consiste en pulpa, mucilago y pergamino, se tira en los campos, ríos, y son los principales contaminantes del proceso (Martínez, 1997).

El café es uno de los sistemas agroforestales que se cultiva en el cinturón tropical y subtropical alrededor del ecuador e incluye algunos de los países de menor desarrollo. Las economías de algunos de los países más pobres del mundo dependen en gran medida del comercio de café (Figura 23).

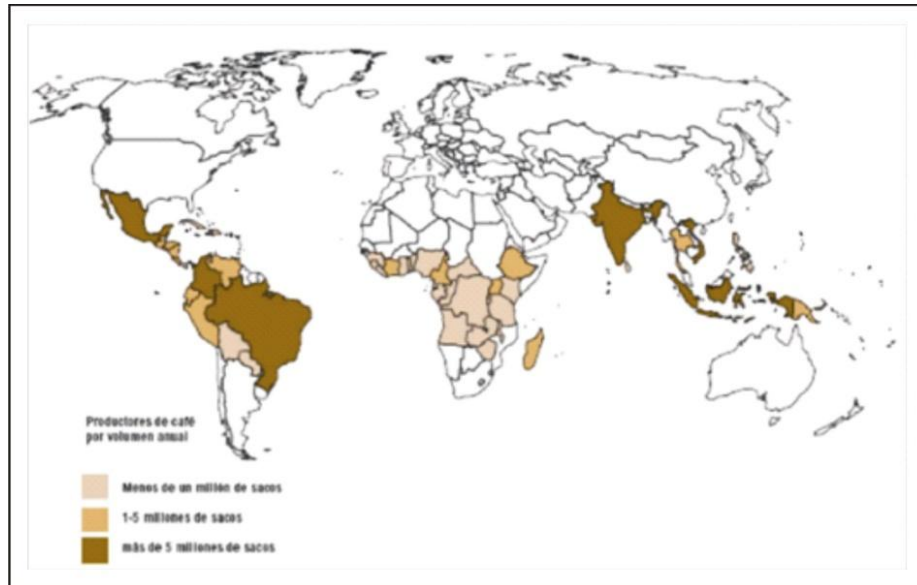


Figura 23. Producción mundial de café 2001

Fuente: Osorio, 2002

El café es la segunda materia más comercializada en el mundo, sólo detrás del petróleo. Se produjo un total de 6,7 millones de toneladas de café anualmente entre los años 1998 y 2000, y se espera que se eleve la cifra a 7 millones de toneladas anualmente en 2010 (<http://es.wikipedia.org/wiki/café,2006>).

Se prevee que la producción mundial de café tendrá un decremento de 0.5% anual entre 1998-2000 y 2010, comparado con el 1.9% del decenio anterior. En 2010 la producción mundial debería ascender a 7 millones de toneladas (117 millones de sacos) frente a los 6,7 millones de toneladas (111 millones de sacos), que se produjeron en 1998-2000 (FAO, 2000).

México alcanzará las 273, 000 toneladas (5 millones de sacos), más o menos como en el período base. Se estima en 125 millones el número de personas que viven del cultivo del café, incluyendo 25 millones de pequeños productores. México a nivel mundial ocupa el quinto lugar como país productor después de Brasil, Colombia, Indonesia y Vietnam, con un volumen de producción que oscila entre los 4 a 5 millones de sacos por año (Bolaños et al, 2004).

En la cosecha 1999-2000 la producción ascendió a 6 millones 192 mil sacos de 60 kilos, de los cuales se exportaron 5 millones 137 mil sacos de 60 kilos a 52 países, es decir el 83% de la producción nacional de café se exporta y únicamente el 17% restante se destina al mercado doméstico.

En el ámbito nacional Chiapas es el primer productor de café con una participación de 34.8%, Veracruz con 25.2%, Oaxaca y Puebla con un 28%, por lo que 4 estados aportan el 88% del total nacional (Centro de Estudios de las Finanzas Públicas, 2001).

La oferta del café mexicano se desglosa en un 95%, destinado a la venta internacional y nacional y 5% destinado a variación de inventarios; por su parte la demanda se descompone en 85% destinado a la exportación y 15% al consumo doméstico, en promedio para todo el periodo analizado (Salinas, 2004). A pesar de ser uno de los países que más café produce, tiene uno de los consumos más bajos (700 gramos per cápita). México depende de 280,000 campesinos indígenas pertenecientes a 30 diferentes grupos étnicos que cultivan en doce estados aportando el 80% de la producción: Chiapas, Veracruz, Puebla, Oaxaca, Guerrero, Hidalgo, San Luis Potosí, Nayarit, Colima, Jalisco, Querétaro, Tabasco (Consejo Mexicano del Café, 2002). La importancia social del cultivo de café en México se produce en 56 microrregiones con 382 municipios, 4,326 localidades, 406,649 productores y 703,341.83 hectáreas. En los últimos 10 años la tendencia del precio internacional del café mexicano llegó a su máximo nivel en 1995 con 160.75 centavos de dólar por libra, y su nivel mínimo fue en 1992 con 46.65 centavos, para el año 2000 el precio fue de 64.08 centavos de dólar por libra. En Oaxaca se localizan un total de 84 482 productores contando con 165921.16 hectáreas sembradas distribuidas en 124 municipios con 771 comunidades indígenas (Beltrán, 2000). El 96% de los municipios cafetaleros de Oaxaca según CONAPO se encuentra en un grado de marginación alto. En la Figura 24 se observa la producción del estado de Oaxaca del período de 1999 al 2005 cultivándose café cereza orgánica, café oro, café cereza y los montos económicos en que ascienden respectivamente.

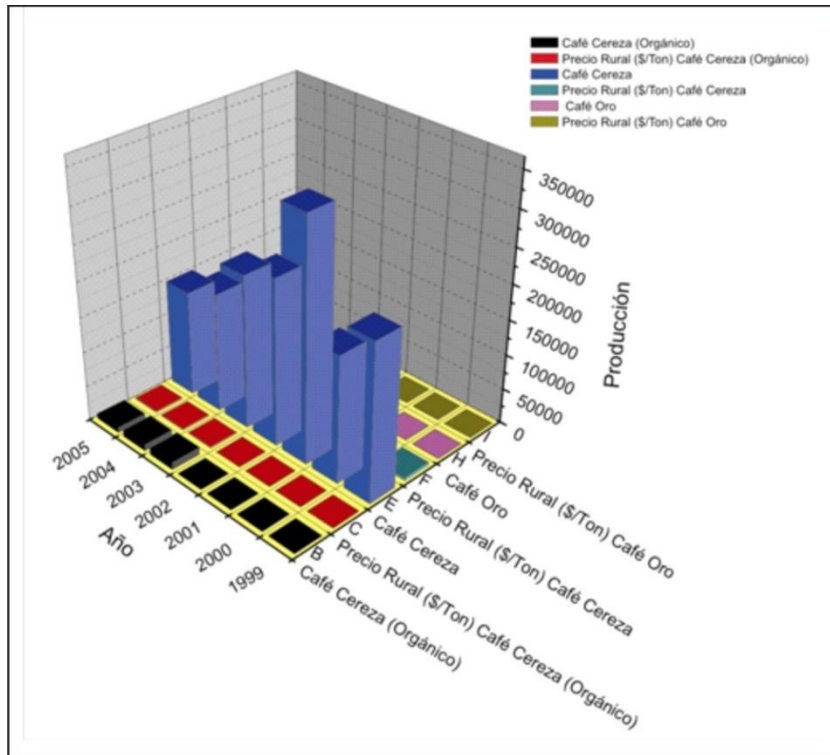


Figura 24. Producción de café 1999-2005 del estado de Oaxaca
 Fuente: Archivo propio con datos de SAGARPA-SIAP
 Anuario Estadístico Agrícola, 2005

2.6.2. Arcilla

El término arcilla tiene diferentes connotaciones dependiendo de la disciplina en estudio. En la Figura 25 se analizan las definiciones de cuatro áreas del conocimiento que emplean en diferente grado el uso de este mineral.

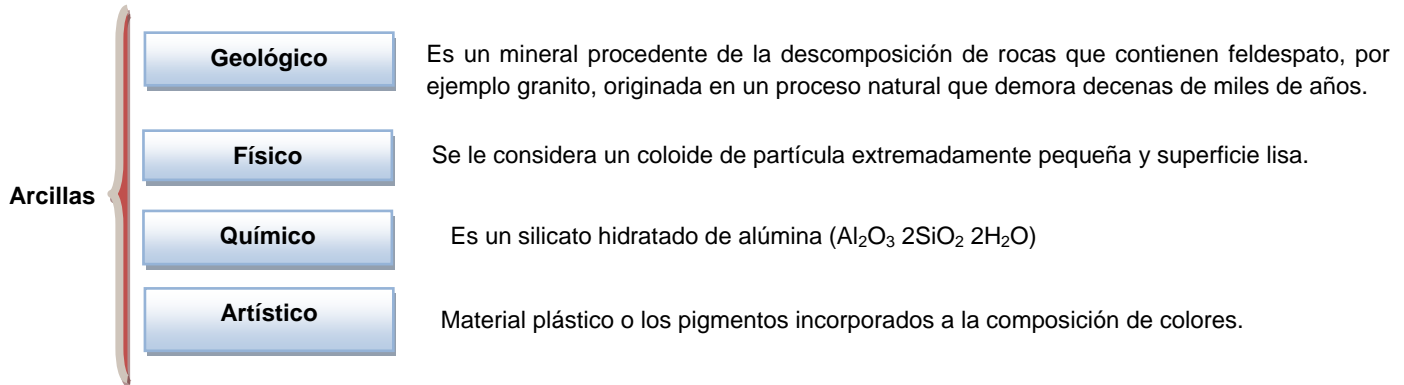


Figura 25. Definiciones por disciplinas de la arcilla como materia prima
Fuente: Elaboración propia con datos de García (2006), Domínguez (1995).

La arcilla es una sustancia terrosa formada principalmente por silicatos aluminicos hidratados con materia coloidal y trozos de fragmentos de roca, que generalmente se hace plástica cuando está húmeda, y pétreas por la acción del fuego (M. Bateman, 1978). La aplicabilidad de este mineral es amplia desde su conocimiento en la prehistoria y en las diferentes eras de la civilización y los beneficios específicos al emplearlo. En la Figura 26 se ejemplifican las diferentes aplicaciones en las cuales la arcilla es utilizada como materia prima, reemplazo o material de adición.

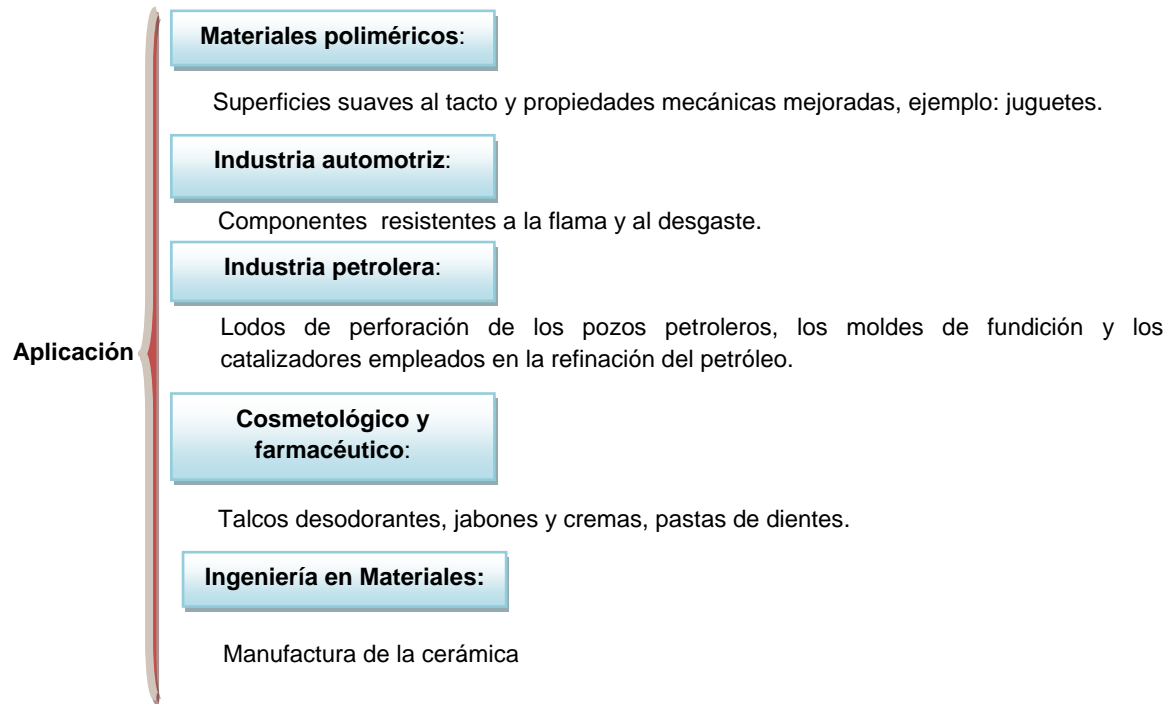


Figura 26. Aplicaciones de la arcilla en diversas disciplinas
Fuente: Elaboración propia con datos de García (2006), Domínguez (1995).

2.7. Técnicas de caracterización de materiales cerámicos

Las técnicas de caracterización empleadas para la investigación del proceso de hidratación del cemento son: microscopía electrónica de barrido (SEM), resonancia magnética, difracción de rayos X (XRD), radiación infrarroja (IR), calorimetría, análisis térmico, velocidad de pulso ultrasónico (Ramachandran ,2001).

Las técnicas de caracterización requieren que se asuma la composición química de la mezclas siendo el grado de hidratación derivado indirectamente (Mouret, 2001).

Los principales productos de hidratación en los cementos compuestos son similares a los encontrados en cemento puro pero la adición constituye muchas veces en afectaciones en la hidratación o estequiométricamente en los productos de hidratación (Voglis, 2005 cita a Sarkar (1993), Taylor (1997)).

El conocimiento de la estructura cristalina de los materiales permite, con base en la relación estructura-composición-propiedad, determinar las técnicas apropiadas para evaluarlos; en la Figura 27 se presentan las técnicas de caracterización y la aplicación que tienen.

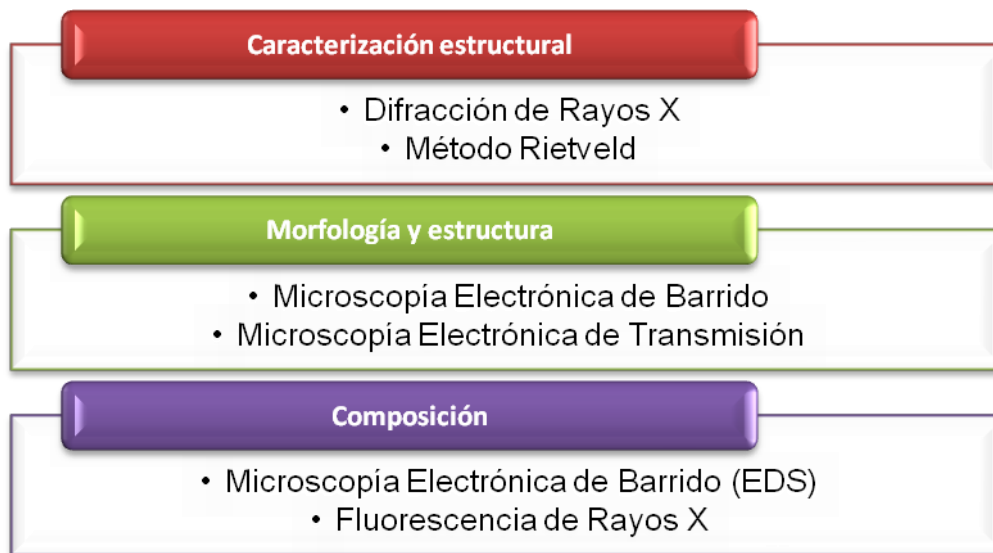


Figura 27. Técnicas empleadas en propiedades específicas

2.7.1. Difracción de rayos X

Durante el año de 1912 se descubrió el fenómeno de difracción, que probaba la naturaleza ondulatoria de los rayos X, con lo cual se contó con un nuevo método que podía ser utilizado para la investigación de la estructura cristalina salinos delgados de los materiales. En 1912 Von Laue predijo que los átomos de un cristal producirían la difracción de un haz cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura cristalina y la composición química. La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. El difractómetro (Figura 28) está provisto con un sistema para la realización de pruebas a alta temperatura, maneja muestras con un tamaño aproximado de 10mm de diámetro por 5mm de espesor, con un peso de ~4 gramos. Para muestras en polvo, se recomienda usar tamaños de partículas equivalentes a malla +120 (μm).



Figura 28. Difractómetro de rayos X, marca Philips

El principio de funcionamiento del difractómetro de rayos X (Figura 29) consiste en analizar una muestra plana del material colocada sobre un porta muestras, el cual rota sobre su propio eje y se encuentra colocado en el centro de una platina circular llamada círculo del difractómetro. Sobre la periferia del círculo, en los lados opuestos, se localiza el tubo de rayos X y un detector.

Durante el análisis, la fuente de rayos X permanece fija mientras el porta-muestras rota de manera continua en contra de las manecillas del reloj en un ángulo θ , de esta manera el ángulo de incidencia del haz de rayos X varía sobre la superficie de la muestra. Simultáneamente, el detector rota sobre la periferia del círculo del difractómetro en un ángulo 2θ siguiendo de una forma sincronizada al porta-muestras. De esta manera el detector recibe el haz difractado para todos los ángulos. El detector manda las señales recibidas a la unidad de control y de ahí a una unidad de procesamiento, de las cuales se obtiene una gráfica (difractograma o patrón de difracción), en la cual se puede ver una línea de ruido de la que sobre salen picos de diferentes alturas y localizados en diferentes posiciones (a los ángulos para los cuales se cumple la Ley de Bragg para el material y longitud de onda considerados). La posición y número de picos son característicos del material que se esté analizando, y se relacionan con su estructura cristalina y parámetros de red. Esto hace posible, la identificación de fases cristalinas presentes en una muestra, las cuales pueden ser elementos puros, soluciones sólidas o compuestos. Por otro lado, la altura de los picos, o intensidad, está directamente relacionada con la concentración de la fase cristalina considerada en la muestra. Esta característica de los patrones de difracción se utiliza para realizar análisis cuantitativos o cualitativos, esto hace posible la detección de fases amorfas en muestras parcialmente cristalinas.

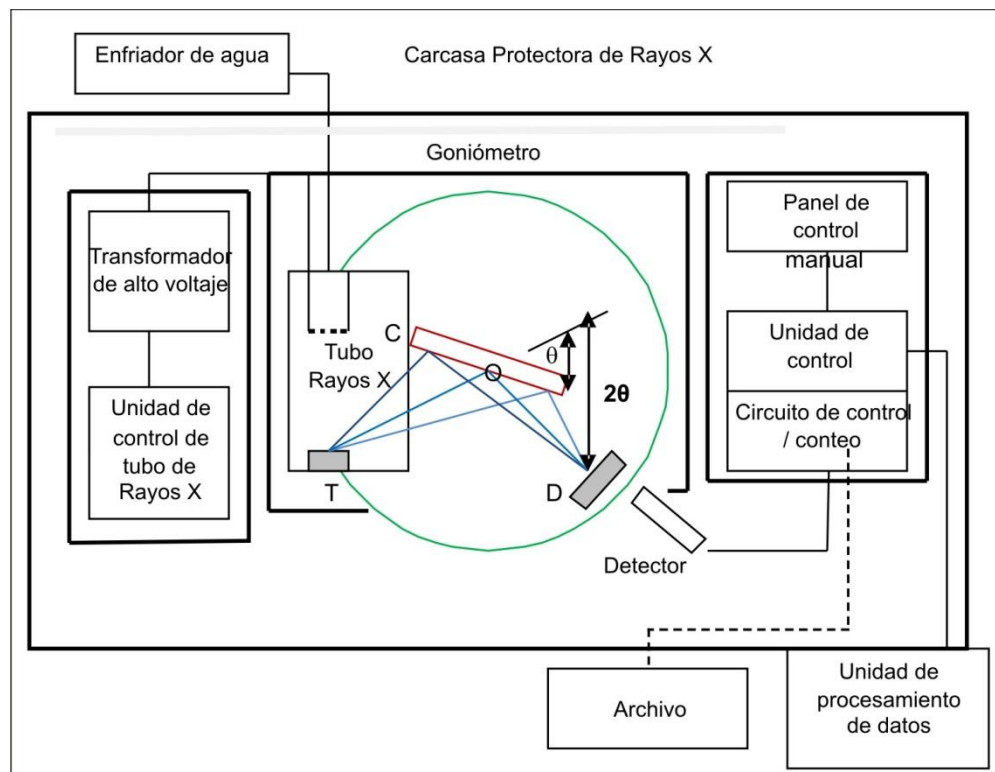


Figura 29. Diagrama de bloques de un difractómetro de rayos X

Fuente: Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Ramachandra S.V. and J. J. Beaudion. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.

La mayor limitación que presenta esta técnica es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, siendo no aplicable en disoluciones, sistemas biológicos, sistemas amorfos o gases. Existen dos modos de operación del difractor de rayos X:

Barrido por paso (Step Scan). El barrido de la muestra se realiza desde el ángulo inicial hasta el ángulo final, con un paso (2θ). Se hace una medición en cada paso durante el tiempo establecido. Es un modo de operación muy tardado. Se emplea cuando se quiere una máxima resolución.

Barrido continuo (Continuous Scan). Barrido continuo desde el ángulo inicial hasta el ángulo final, a la velocidad de barrido especificada ($2\theta/s$). El tiempo que dura la prueba se llama "tiempo de medición". Modo más común para análisis de rutina.

2.7.2. Técnica de difracción láser

La difracción láser es una técnica que permite medir una proporción representativa de partículas finas y gruesas (Figura 30). Esta técnica permite determinar tamaños de partícula basándose en que el ángulo de difracción del rayo láser es inversamente proporcional al tamaño de partícula; la técnica permite medir tamaños entre 0.04 y 2,000 micrómetros. La distribución de volumen permite obtener curvas de distribución de tamaños, generando una información estadística del tipo:

Moda: Valor más común de la frecuencia de distribución de tamaños.

Media: Promedio aritmético de los tamaños.

Mediana: Valor de tamaño de partícula que divide a la población en dos partes iguales.

d10: Valor del tamaño de partícula para el que un 10% de la distribución es de un tamaño inferior.

d50: Valor del tamaño de partícula para el que un 50% de la distribución es de un tamaño inferior. Tiene el mismo valor numérico que la mediana.

d90: Valor del tamaño de partícula para el que un 90% de la distribución es de un tamaño inferior (Morales, 2006)

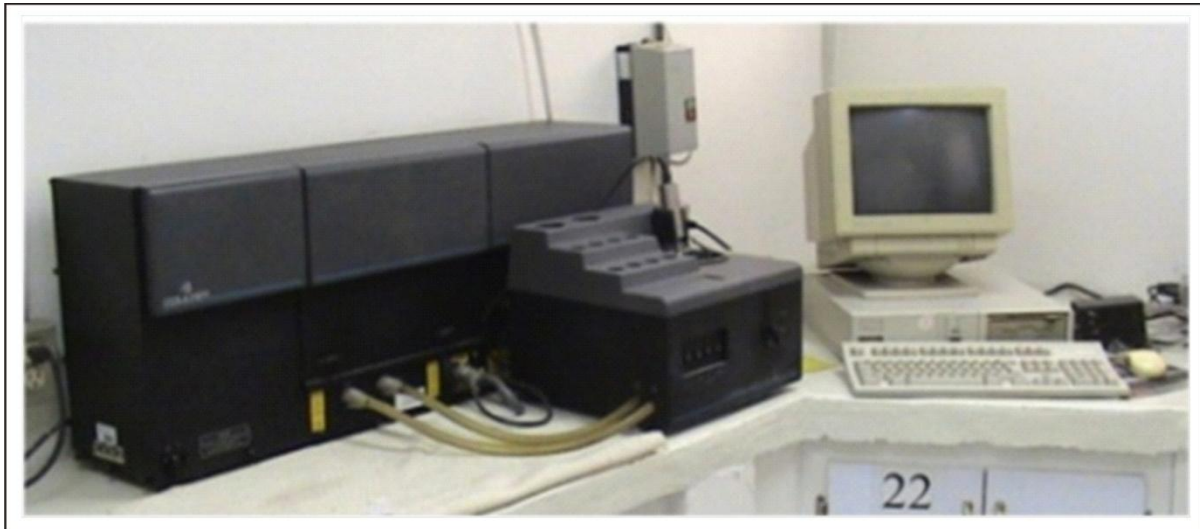


Figura 30. Equipo coulter

La muestra puede ser medida en una suspensión líquida o gaseosa o pequeñas gotas con concentración de 0.1 % en volumen aproximadamente como agente dispersante en una muestra representativa de polvo. El tiempo de análisis es de aproximadamente 2 min o incluso segundos, dependiendo del equipo utilizado. El rango de medida característico de estos equipos va desde 1 a 1.800 μm .

En el análisis de partículas por difracción láser se emplea el principio Fraunhofer debido a que es válido sólo para partículas de tamaño varias veces mayor que la longitud de onda empleada (ángulos de difracción pequeños) teniendo una medición independiente de las propiedades ópticas de la partícula (Figura 31). Por su parte el principio de Mie permite la relación entre el diámetro óptico efectivo y el diámetro de la partícula así como entre la longitud de onda y el índice de refracción de la partícula y el medio (Fritsch ,2006).

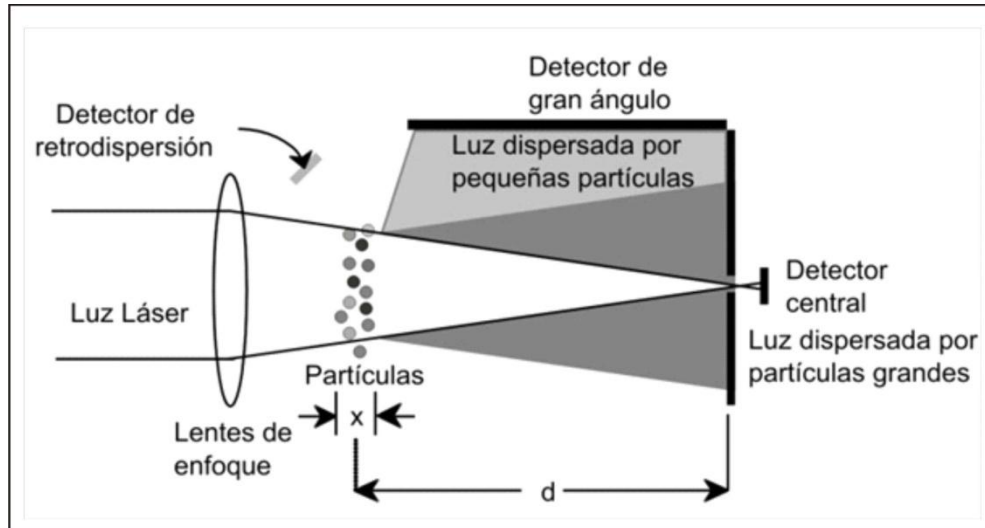


Figura 31. Representación esquemática de la difracción láser de una partícula

2.7.3. Microscopio estereográfico

El microscopio estereográfico se utiliza para identificar y estimar cuantitativamente los componentes minerales de un compuesto. Cuenta con cuatro objetivos (4, 10, 40, 100X), con nicols cruzados y paralelos, con fuente de luz y regulador de intensidad integrado; además, con un adaptador para cámara. El microscopio tiene un soporte giratorio que indica el cambio de polarización acusado por el espécimen funcionando con luz transmitida con un sistema fotomicrográfico de digitalización de imágenes y microscopía simultánea en imagen real y digitalizada para su manejo computarizado (Figura 32).



Figura 32. Microscopio estereográfico

El microscopio estereoscópico es apropiado para observar objetos de tamaños relativamente grandes en 3D, por lo que no es necesario modificar los objetos a ver, ni tampoco lo es que la luz pase a través de la muestra. Este tipo de microscopios permite una distancia que van desde un par de centímetros a las decenas de ellos desde la muestra al objetivo, lo que lo hace muy útil en investigación en botánica, mineralogía, medicina investigación, fundamentalmente en aplicaciones que requieren manipular el objeto visualizado donde la visión estereoscópica es esencial.

2.7.4. Microscopio de barrido

En la actualidad la ciencia de los materiales ha buscado entender las relaciones existentes entre microestructura, composición química y estructura cristalina de los materiales, con las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los mismos. Por tal razón, la observación y análisis de fenómenos que ocurren en los materiales a pequeña escala (micrométrica y/o nanométrica), están en función de su procesamiento. En este sentido técnicas de microscopía tales como: Microscopía Óptica, Electrónica de Barrido (MEB), Electrónica de Transmisión (MET) etc., son herramientas muy útiles en el análisis de materiales.

2.7.4.1. El principio de funcionamiento

El haz de electrones es formado por un cañón de electrones, el haz es sucesivamente orientado por lentes proyectoras y lentes objetivo (magnéticas) a un punto cuyo diámetro puede variar de 5–100 nm en el plano del espécimen. El sistema completo está totalmente sellado, y cuando éste se encuentra en un estado de operación la columna del microscopio puede ser evacuada a presiones de hasta 10^{-6} torr (1.33×10^{-4} Pa). Un generador de barrido simultáneamente conduce la bobina de barrido en los ejes XY en la columna del microscopio y en el tubo de rayos catódicos (TRC). Entre los diferentes tipos de respuesta producidos, los electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados y los rayos x, son colectados por detectores para formar imágenes que proporcionan información sobre la topografía y sobre la composición química de la muestra bajo análisis (Figura 33).

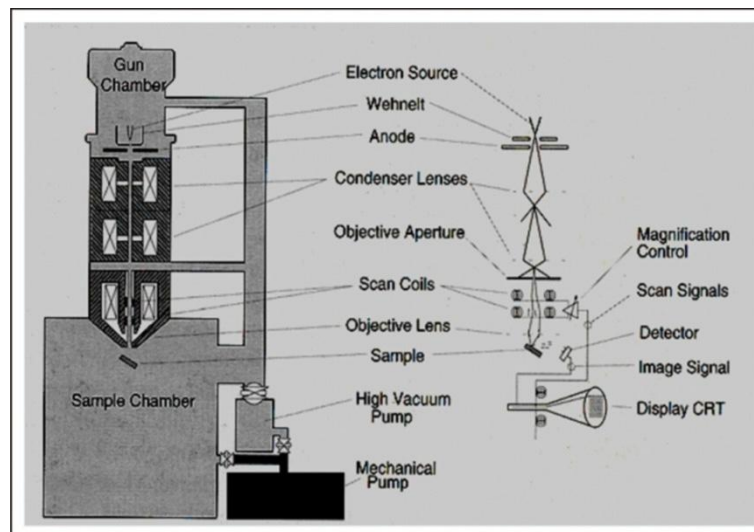


Figura 33. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

FUENTE: Manual de operación del MEB Phillips ESEM XL 30, 2002, CINVESTAV Unidad Saltillo.

Cuando un haz de electrones primario incide en un volumen sólido, los electrones son reflejados (dispersados) o absorbidos, produciendo varias señales. La región en la cual los electrones penetran el espécimen es conocido como “volumen de excitación”, éste se incrementa con el aumento de la energía del haz de electrones y disminuye con el incremento en el número atómico de los elementos que constituyen al espécimen.

Durante la interacción entre el haz primario de electrones y la superficie de la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales pueden ser empleadas para la formación de imágenes y para la caracterización química y estructural del espécimen. Así, es posible disponer de diferentes modos de observación y/o microanálisis (puntual, área, lineal). Los modos más frecuentes en el MEB involucran la captura de electrones secundarios y retro dispersados, así como las técnicas microanalíticas más comúnmente utilizadas, basadas en la detección de rayos x, que son análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y análisis por espectros con longitud de onda dispersiva (WDS) (Figura 34) .

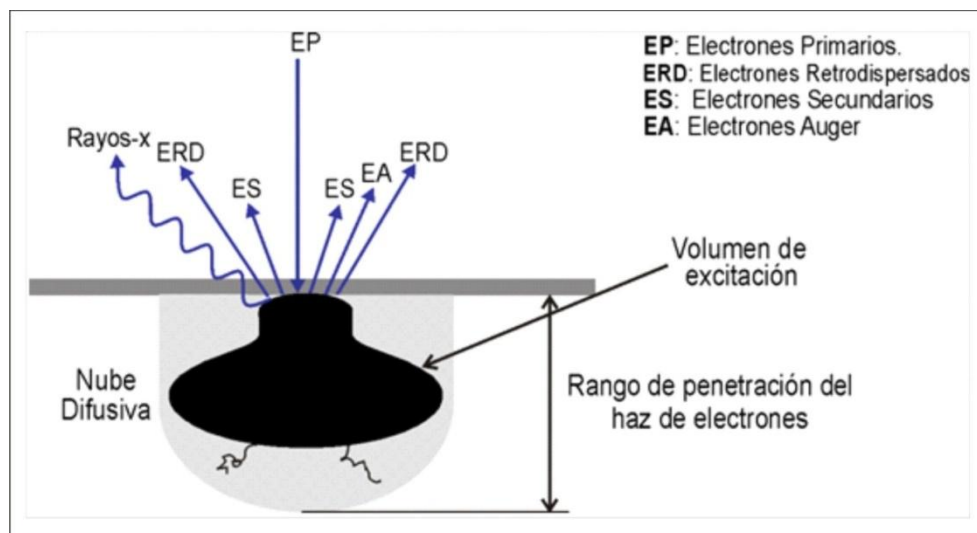


Figura 34. Volumen de interacción del haz de electrones con la muestra

Fuente: Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Ramachandra S.V. and J. J. Beaudion. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.

2.7.4.2. Microanálisis por rayos X

Al proceso de usar el Microscopio Electrónico de Barrido y el analizador de energía dispersiva de rayos X para examinar simultáneamente la morfología de un objeto y analizar su composición elemental es llamado MEB/EDXA. El microanálisis por rayos X puede ser (a) en modo puntual (análisis puntual), se usa para analizar la composición elemental en un pequeño punto de un constituyente; (b) por área, se usa para analizar la composición química del área de un constituyente; (c) mediante mapeo, sirve para conocer la distribución de elementos en una fase o región particular; (d) en modo lineal, para determinar la variación en concentración de uno o varios elementos a lo largo de una línea.

El EDXA se basa en la detección de rayos X emitidos por el espécimen (muestra) y para cada elemento es una emisión característica. El detector EDX convencional es mantenido bajo condiciones criogénicas, está hecho de litio - silicio; y una ventana de Berilio la cual separa el espectrómetro y el microscopio. Los fotones de rayos X que se originan del espécimen son colectados por el detector de Li-Si. Después de sufrir un proceso de conversión a pulsos de voltaje, estos son transformados en conteos. Esos conteos son desplegados sobre una pantalla a través de un tubo de rayos catódicos. Puesto que cada elemento tiene energía característica, diferentes elementos pueden ser fácilmente identificados por medio de un cursor.

2.7.4.3. Mapeos de rayos X

Es una técnica cualitativa que permite la detección y visualización de los rayos X característicos emitidos por el espécimen directamente sobre el campo de observación, mediante la obtención de “mapas de rayos X”, utilizando para ello ya sea la técnica de EDS o la técnica de WDS.

De esta manera es posible correlacionar la microestructura del espécimen con su composición química. Para el análisis generalmente se emplean las líneas de emisión más intensas que o presentan problemas de traslape, obteniendo el análisis de hasta ocho elementos a la vez (o el análisis de siete elementos más la fotomicrografía de la zona estudiada).

Estos mapas consisten en una serie de puntos brillantes, que pueden ser blancos o de algún otro color artificialmente creado por el equipo de microanálisis, los cuales corresponden a la distribución del elemento de interés sobre la superficie analizada de la muestra, así como a la radiación de fondo que posee el mismo nivel de energía que los rayos X detectados para dicho elemento.

2.7.5. Análisis térmico diferencial

Entender el complejo fenómeno fisicoquímico asociado con la formación de los compuestos del cemento es facilitado a través de la aplicación de diferentes tipos de técnicas. El análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA) son los métodos más populares y adaptables para entender tal fenómeno (Figura 35). El Análisis Térmico Diferencial (DTA), es una técnica la cual mide la diferencia de temperatura (ΔT) entre una muestra y una referencia (material inerte térmicamente) como una función del tiempo o la temperatura, cuando se somete a un incremento controlado de temperatura en una atmósfera controlada. El DTA describe una transformación detectable para todo tipo de materiales y define el tipo de reacción (endotérmica y/o exotérmica) que da lugar durante el proceso de cambio de temperatura (Ramachandran ,2001).



Figura 35. Equipo para análisis térmico diferencial

En una curva de DTA se gráfica el factor ΔT en el eje de las ordenadas y la temperatura (T) en el eje de las abscisas. Los endotermas son graficadas hacia abajo y las exotermas hacia arriba. Esto se debe a que en una reacción exotérmica la temperatura de la muestra es mayor que la temperatura del material inerte de referencia, mientras que para el caso de las reacciones endotérmicas ocurre lo contrario. Para que el material de referencia sea considerado inerte, no debe presentar ningún cambio que involucre la liberación o absorción de calor en el rango de temperatura de la prueba, comúnmente se utiliza alúmina (Al_2O_3) como material inerte de referencia. Con frecuencia las curvas de DTA son características de la muestra y por lo tanto, puede utilizarse para la identificación de compuestos o materiales.

2.7.6. Análisis termogravimétricos

La termogravimetría (TGA) es una técnica que mide la variación de la masa de una muestra cuando ésta se somete a un proceso de calentamiento o enfriamiento controlado en una atmósfera controlada. Tal variación de masa puede ser debida a una pérdida de masa (emisión de vapor) o una ganancia en masa (fijación de gas). La técnica permite la investigación de muchas reacciones químicas.

Es una técnica que está midiendo continuamente el peso de una sustancia en un medio ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada como:

Una función de la temperatura (T) a una velocidad constante, ó una función del tiempo (t) a una temperatura constante (Isoterma o termogravimetría estática).

$$W = f(T_{ot}) \quad (\text{Ecuación 1})$$

El aparato empleado en termogravimetría (TG) recibe el nombre de termobalanza. Ésta consiste básicamente de una balanza de precisión, un horno provisto de un controlador de temperatura programable, y de un dispositivo de registro. La muestra se coloca en un contenedor localizado en el interior del horno, suspendido directamente de una balanza (Figura 36)



Figura 36. Analizador termogravimétrico

CAPITULO III. Marco teórico

3.1. Introducción

En la actualidad los materiales se diseñan de acuerdo a una aplicación específica, esto es gracias a la gran cantidad de información disponible y a las herramientas que permiten predecir el comportamiento mecánico de un material. El aspecto fundamental que debe tomarse cuando se requiere producir un componente con una geometría y propiedades adecuadas, es el desempeño que éste tendría durante su vida útil. Para poder hacer la mejor selección y diseño, se debe tomar en cuenta la compleja relación entre la estructura interna del material, su procesamiento y sus propiedades finales.

Las relaciones de estructura-propiedad-procesamiento se encuentran intrínsecamente relacionadas con los materiales que conformarán al concreto, modificándose por el medio ambiente al cual está sujeto el material.

Por tal motivo es necesario estudiar la relación compleja entre la estructura interna del material (microestructura), su procesamiento y las propiedades tanto mecánicas como físicas (Askeland, 2005).

La estructura de un material se relaciona con la disposición de sus componentes internos (D. Callister, 2000). La microestructura de un material es el número de fases que contiene además de la distribución de las fracciones de volumen, forma y tamaño, debido a que sus propiedades son sensibles a su estructura.

El procesamiento de los materiales genera la forma deseada del componente a partir de un material uniforme, consiste en el desarrollo de una metodología capaz de optimizar las operaciones de procesado sin introducir nuevos defectos.

Un material en servicio está expuesto a estímulos externos que provocan algún tipo de respuesta. Las propiedades de un material se expresan en término del tipo y magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. Podemos considerar las propiedades de un material en dos categorías: mecánicas y físicas. Las propiedades mecánicas describen la forma en que el material responde a una fuerza aplicada, incluyen resistencia, rigidez, ductilidad, fatiga, termofluencia y desgaste. Las propiedades físicas incluyen el comportamiento eléctrico, magnético, óptico, térmico, elástico y químico dependen tanto de la estructura como del procesamiento de un material.

La mayoría de los materiales se encuentran expuestos a diferentes cambios ambientales y climáticos como lo son: cambios en la temperatura, y cambios de las condiciones atmosféricas; pero en algunos casos las mismas condiciones de servicio requieren materiales expuestos a condiciones extremas como: reblandecimiento, degradación, transformaciones de fases, fragilización y corrosión.

3.2. Estructura física de los materiales

El entendimiento de las propiedades físicas de los materiales se basa en el conocimiento de las fuerzas interatómicas que enlazan los átomos. La interacción consiste entre dos átomos aislados que se aproximan desde una distancia de separación infinita, las interacciones son despreciables, pero cada átomo ejerce fuerzas sobre el otro de dos tipos atractivas y repulsivas. La magnitud de cada una de éstas varía en función de la separación o distancia interatómica. Por tal motivo la estructura de un material puede ser examinada en cuatro niveles: estructura atómica, arreglo de los átomos, microestructura y macroestructura.

La estructura atómica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí, permitiendo clasificarlos, como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros. El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y en el comportamiento de un material sólido (Askeland, 2005).

La forma o estructura externa que exhiben los cristales, es debida en la escala microscópica a un orden más fundamental: los átomos o moléculas que constituyen la sustancia adoptan, en el estado sólido, una estructura regular y periódica (M.Falicov, 1967).

Los átomos son las partículas fundamentales de las sustancias, cuando se combinan químicamente, con átomos del mismo elemento o con átomos diferentes, forman moléculas de compuestos químicos. La atracción que existe entre los átomos es mediante un enlace químico debido a la interacción entre los átomos producto de la disminución de la energía potencial total del sistema y un aumento en la estabilidad (Guayasamín, 1991). Se sabe que la manera en que los átomos se enlazan ejercen un efecto profundo sobre las propiedades físicas y químicas de las sustancias (Puertas, 2006). Existen cuatro mecanismos importantes mediante los cuales los átomos se enlazan o unen formando sólidos: enlace metálico, enlace covalente, enlace de Van der Waals, enlace mixtos.

3.2.1. Enlace metálico

Los elementos metálicos que tienen una electronegatividad baja, ceden sus electrones de valencia para formar una nube de electrones que rodea a los átomos. Los electrones de valencia se mueven libremente dentro de la nube de electrones y se asocian con varios centros atómicos. Los centros atómicos cargados positivamente se mantienen unidos mediante la atracción mutua con los electrones, produciendo así un fuerte enlace metálico (Askeland, 2005).

3.2.2. Enlace covalente

Se trata de un enlace en el que dos átomos comparten electrones, ninguno de los átomos posee completamente el par de electrones (Guayasamín, 1991). La energía que se requiere para eliminar todos los electrones de valencia es demasiado grande para que el enlace iónico sea posible, estos electrones pueden completar su capa externa compartiendo electrones con sus vecinos.

3.2.3. Enlace de Van der Waals

Los enlaces de Van der Waals unen moléculas o grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil. Muchas moléculas están polarizadas de manera permanente; algunas porciones de la molécula están cargadas positivamente, en tanto que otras lo están negativamente. La atracción electrostática entre regiones de carga positiva de la molécula y regiones de carga negativa de una segunda molécula unen de manera débil ambas moléculas. Esto comúnmente llamado enlace de hidrógeno, ocurre cuando una de las regiones polarizadas está formada de átomos de hidrógeno. El enlace Van der Waals es un enlace secundario, aunque los átomos dentro de la molécula o grupo de átomos siguen unidos mediante fuertes enlaces covalentes o iónicos (Askeland, 2005). Estas interacciones ocurren cuando las moléculas están muy próximas. Todas las fuerzas de van der Waals son cohesivas y varían con respecto a la distancia. Las fuerzas de van der Waals son consideradas como la explicación molecular para las energías cohesivas de los líquidos y son semejantes en magnitud a las entalpías de vaporización de muchos líquidos, su valor aproximado es de $-41.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Vázquez, 2003).

3.2.4. Enlaces mixtos

El enlace entre átomos es una mezcla de dos o más de los anteriores tipos. Los compuestos formados a partir de dos o más metales (compuestos intermetálicos) pueden estar enlazados mediante una mezcla de enlaces metálicos e iónicos, particularmente cuando existe una diferencia importante en electronegatividad entre elementos. Muchos compuestos cerámicos y semiconductores, son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, tendiendo una mezcla de enlaces covalentes e iónicos (Askeland, 2005). Conforme aumenta la diferencia de electronegatividad entre los átomos, los enlaces se hacen más iónicos. La fracción del enlace que es covalente puede ser estimada a partir de la ecuación: $\text{Fracción covalente} = \exp(-0.25\Delta E^2)$, donde ΔE es la diferencia de electronegatividades. La distancia de equilibrio entre los átomos se debe a un equilibrio entre las fuerzas de repulsión y de atracción. El espaciamiento de equilibrio ocurre cuando la energía total del par de átomos llega a un mínimo o cuando ya ninguna fuerza neta actúa, sea para atraer o para repeler los átomos.

3.3. Material cristalino

Un material cristalino es aquel en el que los átomos se estructuran en redes basadas en la repetición tridimensional de sus componentes. Las estructuras que se repiten se llaman célula o celda cristalina (Figura 37). Estas propiedades de simetría también se manifiestan en ocasiones en simetrías macroscópicas de los cristales, como formas geométricas o planos de fractura, existiendo tres elementos de simetría:

Centro de simetría: Es un punto dentro de la celda que, al unirlo con cualquiera de la superficie, al otro lado del centro y a la misma distancia, un punto similar (Figura 37a).

Plano de Simetría: Es un plano imaginario que divide el cristal en dos mitades simétricas especulares, como el reflejo en un espejo, dentro de la celda y puede haber múltiples planos de simetría. Un ejemplo de un plano de simetría es el cristal cúbico de la sal de gema, en este mineral se cristalizan cubos de color blanco o transparente. Refleja los elementos de simetría que regulan la disposición interna, observándose las caras, las aristas y los vértices del poliedro (Figura 37b).

Eje de simetría: Es una línea imaginaria que pasa a través del cristal, alrededor de la cual, al realizar éste un giro completo, repite dos o más veces el mismo aspecto (Figura 37c).

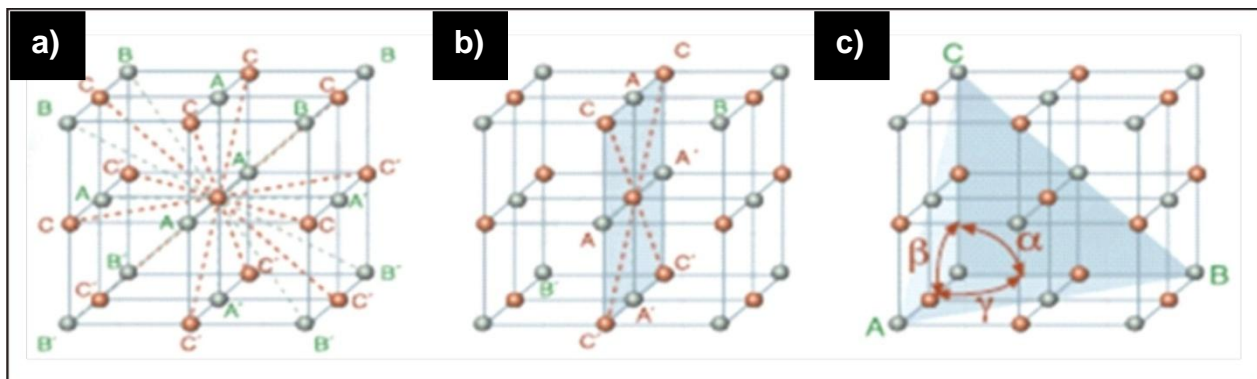


Figura 37. Representación del cristal cúbico de la sal de gema

Fuente: Anguís F.A. / El Mundo

La estructura cristalina es el concepto que describe la forma como se organizan los átomos en el material, determinándose por difracción de rayos X.

Los sólidos no cristalinos carecen de un ordenamiento atómico sistemático y regular a distancias atómicas relativamente grandes. Estos materiales se les denomina amorfos (sin forma) o líquidos subenfriados (D.Callister, 2000).

3.4. Estructura de los Filosilicatos

Los minerales de arcilla son filosilicatos de aluminio hidratado y sílice, a veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, tierras alcalinas y otros cationes. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidróxilos. Se caracterizan porque los tetraedros de sílice $(\text{SiO})_4^{4-}$ comparten tres de sus vértices disponiéndose en láminas ilimitadas de las que sobresalen los vértices libres de los tetraedros con un oxígeno que tiene una valencia sin saturar. Además, con otras capas, estos últimos forman capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. Los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Las capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibbsita, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por seis oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 38).

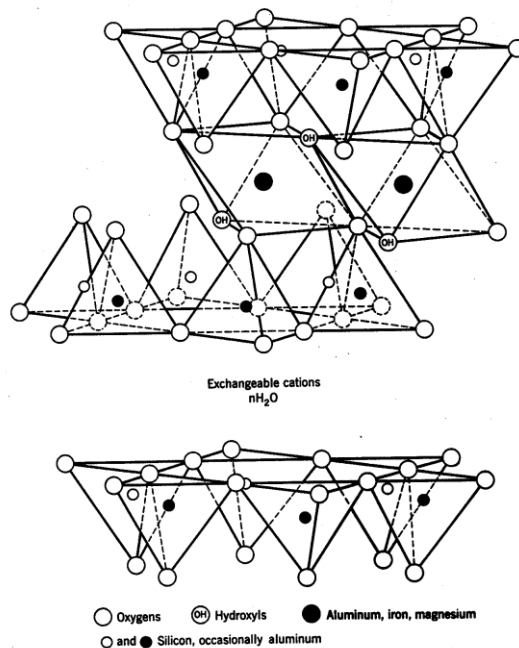


Figura 38. Estructura tetraédrica de filosilicatos

Además, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlamina, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidróxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas (García, 2002). Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 5). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 5. Clasificación de los filosilicatos

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita		Antigorita	
		Nacrita	SERPENTINA	Crisolito	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	X=0
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		X=0
		Montmorillonita		Saponita	
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	X=0.2-0.6
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X=0.6-0.9
	Illitas				X=0-9
	MICAS	Moscovita		Biotita	X=1
	Paragonita	MICAS	Flogopita		
T:OT:O 2:1:1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

3.4.1. Estructura de la sílice

En el sílice SiO_2 , el enlace covalente requiere que los átomos de los silicatos tengan cuatro vecinos cercanos (cuatro átomos de oxígeno), creando así una estructura tetraédrica. Los tetraedros de sílice-oxígeno son las unidades estructurales fundamentales de la sílice, de las arcillas y de silicatos vítreos (Figura 39).

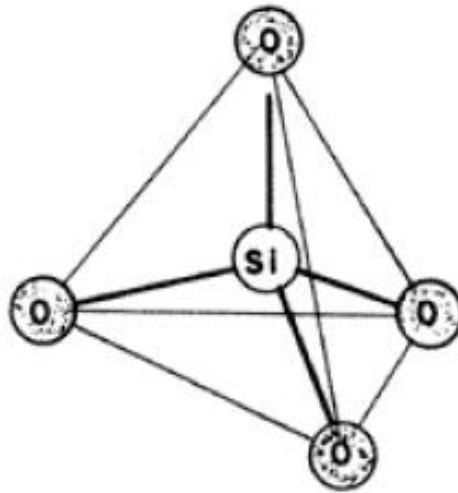


Figura 39. Tetraedro elemental de la sílice
Fuente: Sánchez, 2002

La condición amorfa de la estructura cristalina y no cristalina del dióxido de silicio (SiO_2), puede existir en ambos estados (D.Callister, 2000).

La sílice cristalina existe en muchas formas polimórficas que corresponden a las diferentes maneras en las cuales los tetraedros de silicatos están dispuestos con todos los vértices compartidos. Por lo cual se presentan tres estructuras básicas de sílice: cuarzo, tridimita y cristobalita y cada una de ellas tiene dos o tres modificaciones. Por consiguiente la estructura no cristalina del dióxido de silicio es desordenada e irregular.

Cuando las cuatro esquinas de los tetraedros están compartidas con otros tetraedros iguales se produce la cristobalita, la forma típica del SiO_2 . Este compuesto puede existir en varias formas alotrópicas. Conforme se incrementa la temperatura, la sílice cambia de cuarzo α a cuarzo β , a tridimita β y a líquido. La transformación del cuarzo α al β está acompañada por un cambio brusco en las dimensiones del sílice. Este cambio de volumen está acompañado por esfuerzos altos e incluso por agrietamiento.

3.4.2. Estructura cristalina del coridón

La alúmina es el óxido de aluminio (Al_2O_3) junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril.

En la estructura del Al_2O_3 los iones de oxígeno están situados en las posiciones reticulares de la celda unidad, de tipo hexagonal (Figura 40), a cada celda unitaria está asociados 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno. La alúmina es un material común que se utiliza como refractario, aislante eléctrico y abrasivo. Además el Fe_2O_3 tiene esta misma estructura.

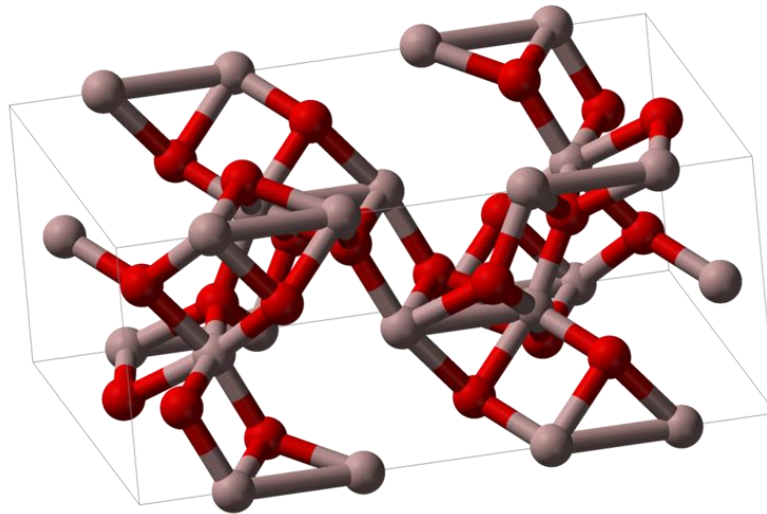


Figura 40. Estructura de Al_2O_3

3.5. Luz y rayos X

Cuando un haz de luz incide sobre un medio puede ser transmitido (refractado), reflejado, difundido (sobre una superficie rugosa o por pequeñas partículas), absorbido o puede provocar la emisión de luz (normalmente en una frecuencia distinta). El color y el brillo son algunas de las sensaciones que resultan de estos fenómenos en el rango de frecuencias del espectro visible, pero existe instrumentación para estudiarlos en un amplio margen del espectro electromagnético (Vendrell, 2003).

La refracción, reflexión y difusión pueden explicarse mediante el modelo ondulatorio de la luz y su geometría. Por su parte, la emisión y la absorción implican transferencia de energía entre la radiación electromagnética y el medio afectado, y precisan de una explicación algo más compleja.

En la Figura 41 se observa un haz de luz que incide sobre una superficie irregular sufre reflexión y refracción en cada punto, de tal manera que los rayos reflejados (azul) y transmitidos (naranja) siguen caminos irregulares. Es conocido como reflexión y transmisión difusa.

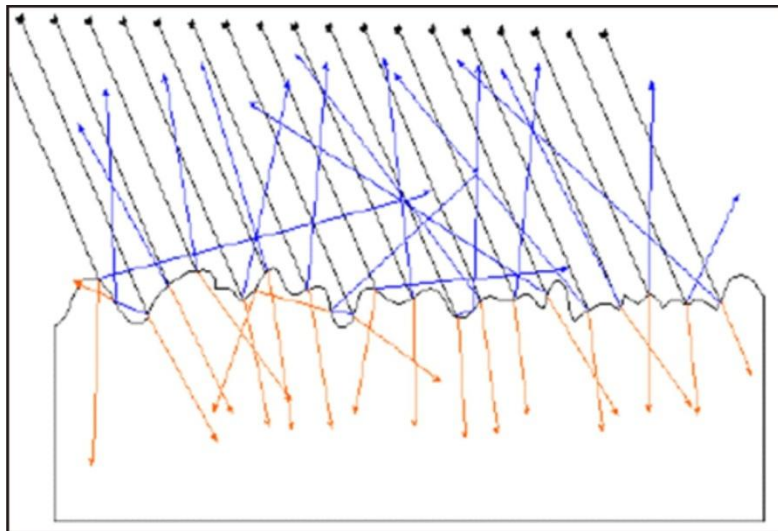


Figura 41. Luz incidiendo sobre una superficie

Fuente: Vendrell, 2003

En 1895 los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Konrad Röntgen Rontgen, posteriormente, en 1912 Max Von Laue describió el fenómeno de difracción de rayos X, consecutivamente la aplicación inmediata para la determinación de las estructuras cristalinas fue realizada por W.L. Bragg.

Los rayos X son producidos dentro de un tubo, el cual consiste de dos electrodos metálicos dentro de una cámara al vacío. Los electrones son producidos por el calentamiento del filamento (cátodo) de tungsteno.

El cátodo tiene un alto potencial negativo y los electrones son acelerados hacia el ánodo, el cual es normalmente una fuente potencial de tierra. Los electrones que van a una alta velocidad chocan con el ánodo el cual se enfría con agua y se producen los rayos X, éstos a su vez pasan a través de una ventana de Berilio, la cual es transparente a los rayos X y se hacen incidir sobre la muestra. Un diagrama esquemático de un tubo de rayos X puede observarse en la Figura 42.

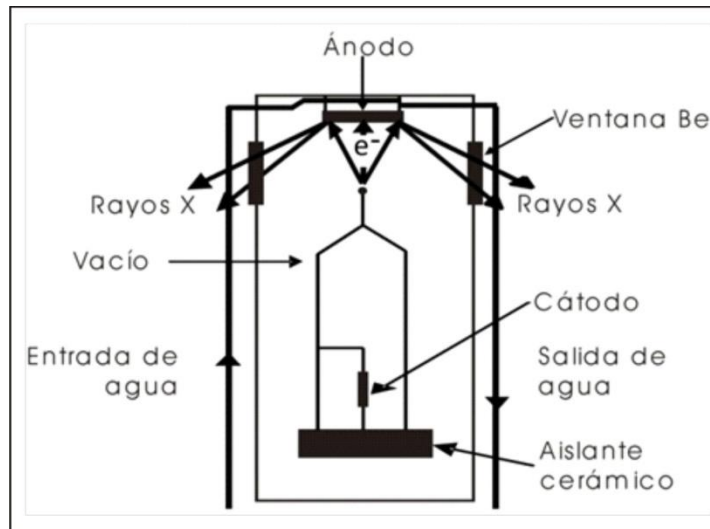


Figura 42. Diagrama del tubo de rayos X

Los métodos de difracción de rayos X constituyen la herramienta más poderosa de que se dispone para el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina, dotando de una extensa base de resultados estructurales a la química, mineralogía y biología, donde el impacto que ha originado ha sido absolutamente revolucionario (www.Uned.es/cristamine/mineral,2006).

3.6. Ley de Bragg

William Lawrence Bragg expuso en 1913 la difracción de rayos X en sólidos manifestando que cuando los centros de dispersión forman una red periódica y el modo de excitación inicial de la superficie es una onda plana, las ondas que irradian de los obstáculos aparecen en direcciones bien definidas formando “rayos” que se propagan sólo en un número relativamente pequeño de direcciones (M.Falicov, 1967).

Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica “materiales cristalinos” (http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg, 2006). Estableciendo la relación entre distancia entre planos cristalinos (d), la longitud de onda (λ) y el ángulo de incidencia (θ) del haz de rayos X.

En la Figura 43 se representa la radiación que alcanzan a los rayos X. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente es la zona de intersección de los anillos.

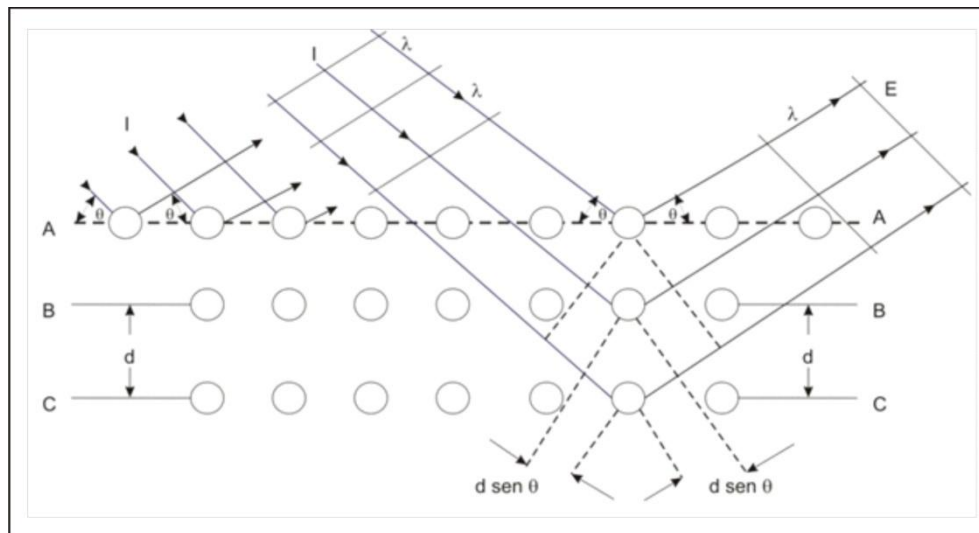


Figura 43. Esquematación de rayos X incidiendo en un cristal

Bragg presentó un modelo simple en el que supone que las ondas incidentes de rayos X se reflejan en forma especular de planos (hkl) paralelos sucesivos de átomos en el cristal, donde cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación, este fenómeno se observa en la Figura 44.

Los haces difractados solo se encuentran cuando la reflexión de los planos paralelos interfieren en forma constructiva, es decir con diferencias de fase $2\pi n$.

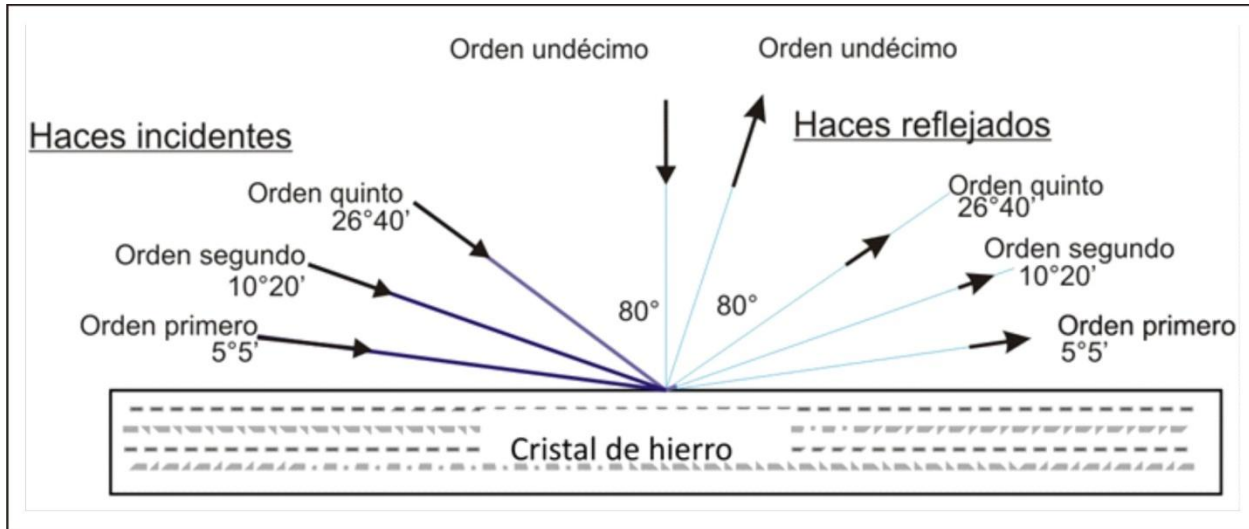


Figura 44. Haces incidentes reflejados en un cristal de hierro

Considerando planos paralelos con separación d , la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas de planos adyacentes es $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia medido a partir del plano. La interferencia constructiva se presenta cuando esta diferencia de trayectoria es igual a un número entero n de longitudes de onda λ :

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ecuación 2})$$

Esta ley es una consecuencia de la periodicidad de la red. La ley no da referencia respecto al arreglo de átomos en la base asociada con cada punto de la red. La reflexión de Bragg puede ocurrir únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$, esta es la razón por la cual no es posible utilizar luz visible.

3.7. Hidratación del cemento

En la industria del cemento Pórtland, conocer la composición química de la materia prima, de los productos intermedios y del producto final es de vital importancia, tanto para el desarrollo del proceso de fabricación como para obtener un producto que cumpla con las especificaciones técnicas esperadas. Esto deriva en un conocimiento más real de los mecanismos que interactúan en el desarrollo de propiedades como la resistencia y la durabilidad, las cuales son unas de las más importantes cuando se trata de seleccionar un cemento para una aplicación específica.

El proceso de hidratación ocurre de manera diferente en cada mineral ya sea por la velocidad de reacción, o por los cambios cristalinos experimentados por éstos durante la transformación de fase anhidra a hidratada (Giraldo, 2006). El cemento Pórtland anhidro es un polvo gris que consiste en partículas angulares dentro del rango de 1 a 50µm (Metha, 1998), es definido por la norma ASTM C150 como un conglomerante hidráulico producido al pulverizar el clinker que consiste en silicatos de calcio, conjuntamente con sulfato de calcio. Los principales óxidos presentes en la materia prima son CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ (Tabla 6). Los cuatro compuestos principales corresponden al 90% de la masa del cemento (Kosmatka, 1992). El cemento gris contiene como elementos al calcio, silicio, aluminio y hierro, formando las fases mineralógicas C₂S (Ca₂SiO₄), C₃S (Ca₃SiO₅), C₃A (Ca₃Al₂O₆) y C₄AF (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). El cemento blanco contiene como elementos básicamente al calcio y al silicio sin contener al hierro, presentes en fases mineralógicas como C₂S y C₃S (Treviño, 2002).

En el cemento hay otras sustancias en pequeña proporción, como son: álcalis, que suelen provenir de las impurezas feldespáticas de las arcillas; MgO aportado por arcilla o la caliza, peligroso por encima de cierto límite (5%) por la lentitud con que se hidrata la magnesia calcinada además de la dilatación que la acompaña; CaO libre y otros componentes menores como el TiO y PO.

Tabla 6. Compuestos principales del clinker

Óxido	Abreviatura	Compuesto	Abreviatura	Nombre
CaO	C	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	Silicato tricálcico
SiO ₂	S	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	Silicato dicálcico
Al ₂ O ₃	A	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminato tricálcico
Fe ₂ O ₃	F	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico

Fuente: Kosmatka (1992), Metha(1998).

El fraguado y el endurecimiento del cemento Pórtland ocurre como resultado de la reacción de hidratación entre los compuestos del clinker, yeso y el agua, la cual genera calor que es conocido como calor de hidratación (Valdez, 2002).

Los productos de las reacciones son principalmente silicatos de calcio hidratados, hidróxido de calcio y sulfoaluminatos de calcio hidratados (Tabla 7).

Tabla 7. Compuestos (fases del clínker) en el cemento Pórtland ordinario

Compuesto	Fórmula	%Masa	Características de hidratación
C₃S(alita)	3(CaO)SiO ₂	42-66	Rápida, calor moderado
C₂S(belita)	2(CaO)SiO ₂	9-30	Lenta pero constante, calor bajo
C₃A(celita)	3(CaO)Al ₂ O ₃	6-14	Muy rápida, calor muy alto
C₄AF(felita)	4(CaO)Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	1-12	Calor moderado
Na₂SO₄/K₂SO₄		Na ₂ Oeq=0.15-1.5	En la superficie del clínker
C₅	CaSO ₄ ·2H ₂ O (Yeso) CaSO ₄ ½ H ₂ O (Hemihidrato) CaSO ₄ (Anhidrita)	~5	Controla el tiempo de fraguado, el SO ₄ soluble retarda el endurecimiento del C ₃ A y C ₄ AF

Fuente: Millrath, 2003

3.8. Interrelación de los compuestos en la fase del proceso de hidratación

3.8.1 Silicato tricálcico (C_3S)

La hidratación de la alita y la belita produce una familia de silicatos cálcicos hidratados, de estructura similar, denominados gel silicato de calcio hidratado (C-S-H), que son los responsables del fraguado y resistencia, así como de la estabilidad dimensional de la pasta de cemento hidratado; además dichas reacciones forman portlandita $Ca(OH)_2$ ó CH, la cual es la base de la reacción puzolánica.

La alita es una solución sólida de silicato tricálcico (C_3S ó Ca_3SiO_5) con forma tetraédrica dopada con impurezas iónicas del 50% a 70% del clinker (Figura 45). Es la fase principal y más importante del cemento Pórtland, controla el fraguado y el endurecimiento. Su hidratación es rápida pero varía en función de la cantidad de iones en solución (Kosmatka, 1992). El C_3S es el silicato cálcico más inestable de los presentes en el cemento, al reaccionar con el agua se convierte en silicato de calcio hidratado amorfo con una relación molar $CaO/SiO_2 < 3.$, conocido como gel de tobermorita, y en hidróxido de calcio (Giraldo, 2006).

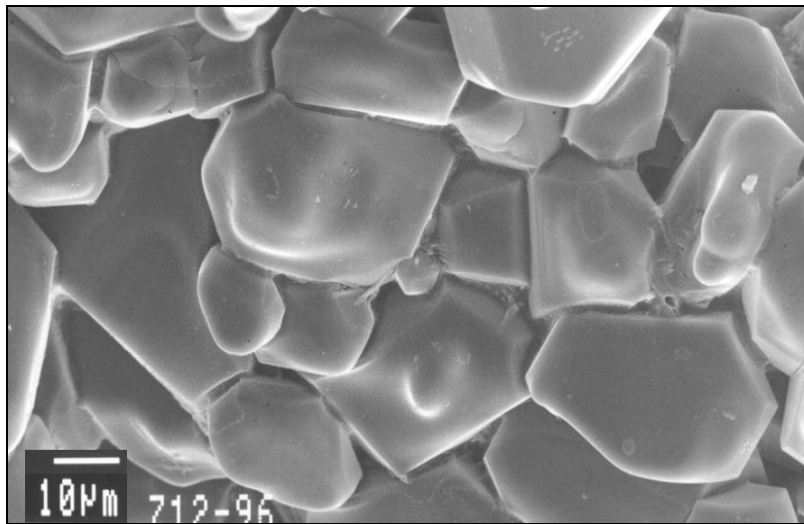


Figura 45. Grano de alita (C_3S)
Fuente: Aitcin, 2006

3.8.2. Silicato dicálcico (C_2S)

La belita es una solución sólida de silicatos dicálcico ($\beta-C_2S$ ó Ca_2SiO_4) polimórfica, dopada con impurezas iónicas del 15% a 30% del clinker (Figura 46). El silicato dicálcico al hidratarse reacciona lentamente con el agua y durante los primeros 28 días contribuye poco a la resistencia mecánica y lo hace sustancialmente en etapas posteriores. Los productos de hidratación consisten en gel de tobermorita, y en hidróxido de calcio, pero a diferencia de la primera se produce menos hidróxido de calcio. (Giraldo, 2006).

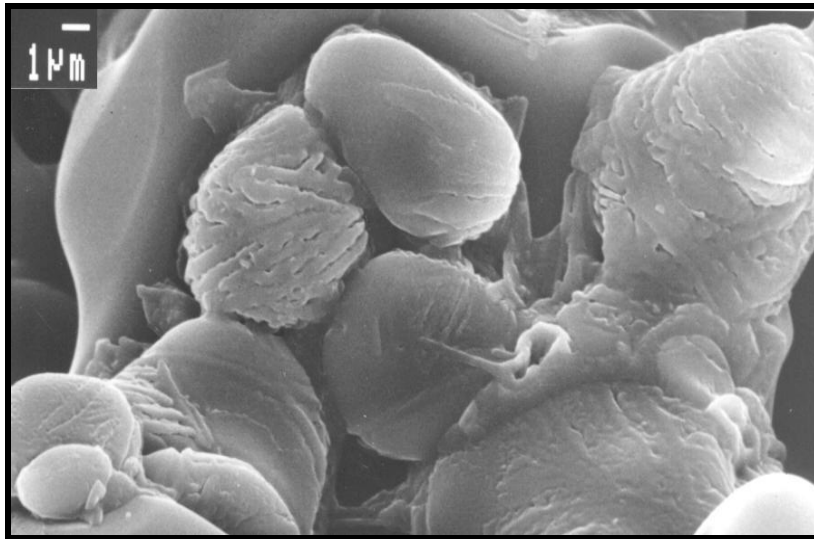


Figura 46. Grano de belita (C_2S)
Fuente: Aitcin, 2007

3.8.3. Aluminato tricálcico (C_3A ó $Ca_3Al_2O_6$)

El aluminato tricálcico (celita), tiene una estructura cúbica, en presencia de cantidades de álcalis puede tener modificaciones en forma ortorrómbica o monoclinica (Figura 48). Genera mayor calor de hidratación dependiendo también de la cantidad y calidad de los iones alcalinos (Valdez, 2002). La reacción del C_3A con agua es muy violenta y lleva a un inmediato endurecimiento de la pasta, conocido como fraguado relámpago a menos que se emplee un agente retardante como el yeso [$CaSO_4$] (Neville, 1999). La hidratación de esta fase es afectada por la disolución de los sulfatos. Contribuye un poco para el desarrollo de las resistencias tempranas. Un efecto positivo del C_3A es su capacidad de adherencia de cloruros. La solución sólida de aluminato tricálcico se encuentra presente entre un 5% a 10% en el clinker. El C_3A al combinarse con yeso y agua produce la etringita que posteriormente se convierte en monosulfato (Giraldo, 2006).

En la Figura 47, la micrografía presenta cristales de ferrito (F) y aluminato (A) de notable desarrollo debido a un enfriamiento muy lento del clínker. Obsérvese la presencia de belita secundaria rodeando a la alita (Rodríguez Rey, 1986).

En presencia del sulfato de calcio (CaSO_4), la cantidad de C_3A hidratado en la etapa inicial es muy reducida comparada con la hidratación en ausencia de éste. Se forma la fase etringita (AFt) como un producto principal de la hidratación y esta reacción se acompaña por una liberación de calor, después del periodo inicial la velocidad de reacción disminuye pasando por un periodo durmiente que se incrementa conforme se incrementa la cantidad de yeso (CaSO_4) en la mezcla. Si existe un desbalance entre la reactividad del C_3A y la velocidad de disolución del sulfato de calcio se produce un suministro insuficiente de iones sulfato (SO_4^{2-}) lo que conduce a la formación de monosulfato.

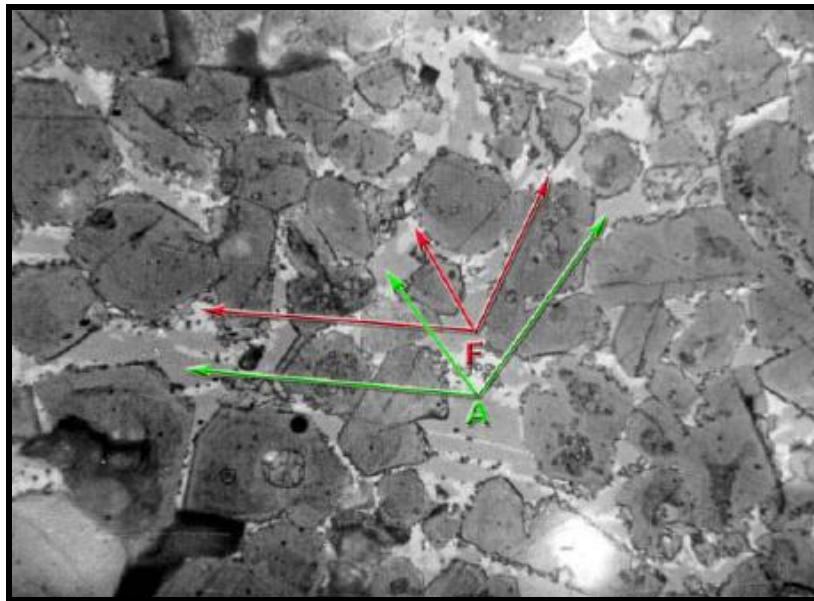


Figura 47. Micrografía de cristales de ferrito y aluminato
Fuente: Rodríguez, 1986

3.8.4. Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF ó Ca_2AlFeO_5)

La felita representa en masa del 1% al 12% del clinker y forma productos similares a los del C_3A (Figura 47), donde el hierro sustituye parcialmente la alúmina en la estructura del cristal de etringita y monosulfoaluminato hidratado para la reducción de la temperatura de cocción del cemento. La presencia de CH hace las reacciones más lentas, el efecto del yeso es más fuerte y aún más en la presencia de ambos. En presencia de yeso y cal, o yeso solamente; el producto principal de reacción es la etringita que contiene hierro.

Este compuesto contribuye muy poco para la ganancia de resistencia, el principal efecto es el de color para la producción del cemento gris (Kosmatka, 1992). En la Figura 48, se observa el detalle de un clinker que muestra la fase intersticial (I) compuesta de C_3A y C_4AF cristalizados dentro de una masa amorfa (MA).

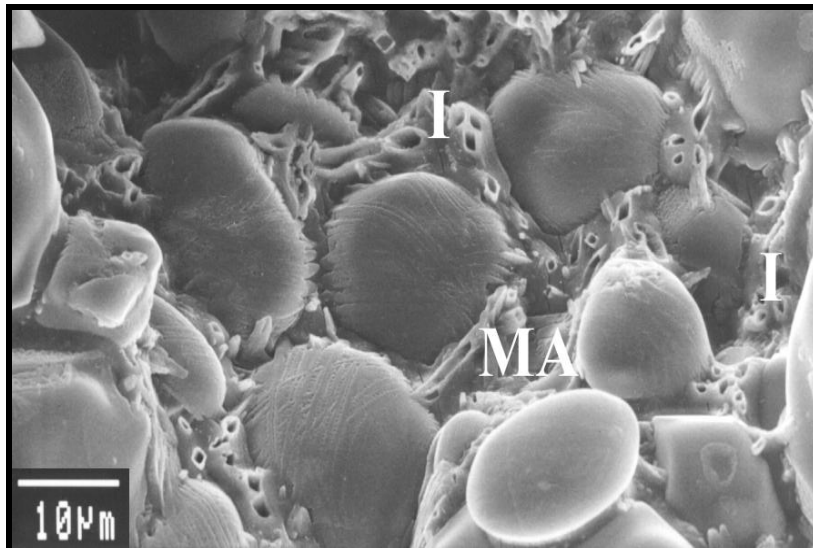


Figura 48. Fase intersticial de C_3A y C_4AF
Fuente: Aitcin, 2007

3.8.5. Silicato de calcio hidratado (C-S-H)

El C-S-H representa un 50% a 60% del porcentaje de masa del clinker, su morfología varía desde fibras pobremente cristalinas a una red reticular (Figura 49). Las propiedades físicas de los hidratos de calcio revisten interés en relación con las propiedades de fraguado y endurecimiento del cemento (Neville, 1999). En su estructura pueden quedar embebidos iones como Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+ o SO_4^{-2} (Valdez, 2002). El silicato es el responsable de la armazón interna de la pasta de cemento, de la adherencia de ésta con los agregados en los morteros y concretos, en definitiva de la resistencia mecánica de estos conglomerados (Calleja, 2001) por lo que resulta un constituyente de la pasta indispensable y siempre positivo (Giraldo, 2006).

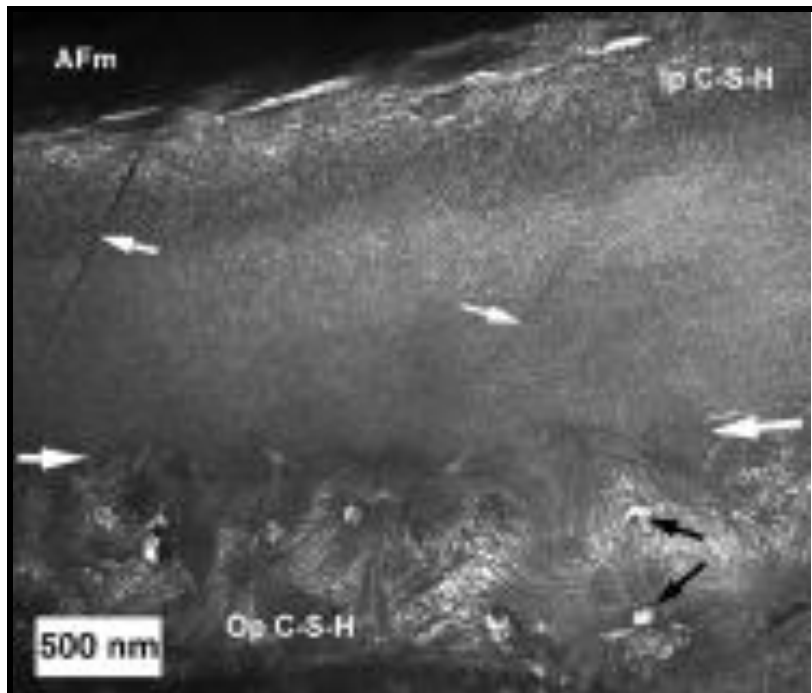


Figura 49. Micrografía de C-S-H y AFt
Fuente: Love, 2006

3.8.6. Hidróxido de calcio ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$)

En conjunto la alita como la belita producen los mismos tipos de silicatos de calcio hidratado (C-S-H) y son las principales fases generadoras de la portlandita ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), la cual es la base de la reacción puzolánica. Los hidróxidos de calcio constituyen del 20 al 25% de los sólidos en la pasta, formando grandes cristales con una morfología hexagonal. La portlandita no aporta ningún beneficio a la resistencia mecánica de la pasta de cemento y puede producir espacios porosos pudiéndose lixiviar y salir del concreto, por esta razón se busca hacerla reaccionar con la puzolana y convertirla en un producto más resistente (Valdez, 2002). La presencia de una cantidad considerable de hidróxido de calcio en el cemento hidratado tiene un efecto adverso en la durabilidad química frente a soluciones ácidas, debido a que la solubilidad del hidróxido de calcio es mayor que la del C-S-H (Metha, 1998). Además de la solubilidad en agua y facilidad de lixivarse por disolución; puede reaccionar con sulfatos y cristalizar en forma de dihidrato dando lugar a procesos de expansión y ruptura y posteriormente a la formación de etringita (Calleja, 2001). Varios de estos aspectos negativos pueden controlarse con la adición de puzolanas (cenizas volantes, humo de sílice, escoria de hornos, etc.) (Giraldo, 2006).

La disolución del hidróxido de calcio ocurre cuando el agua fluye por las grietas y por el sistema capilar del concreto. Durante su proceso de hidratación los cementos Portland liberan del 15 al 30 % de hidróxido de calcio del peso del cemento original. En micrografía (Figura 50) se observan granos de cal libre primaria, a la izquierda, transformados a $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ mostrando sus típicas grietas.

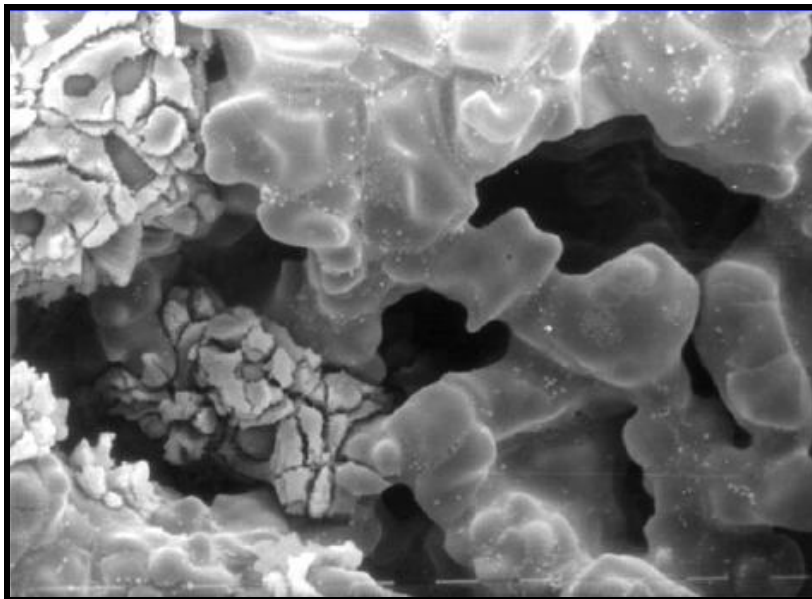


Figura 50. Micrografía de cal libre transformada a $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Fuente: Rodríguez, 1986

3.8.7. Sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

El sulfato de calcio ocupa un 15% a 20 % del volumen de los sólidos en la pasta hidratada (Metha, 1998). Se conoce como anhidrita [sulfato de calcio anhidro] (Figura 51), yeso [sulfato de calcio dihidratado] o hemidrato, comúnmente llamado yeso de París [sulfato de calcio hemidrato] (Tabla 8), se adiciona durante la molienda final, reacciona con el C_3A formando etrignita y controlando la hidratación del C_3A .

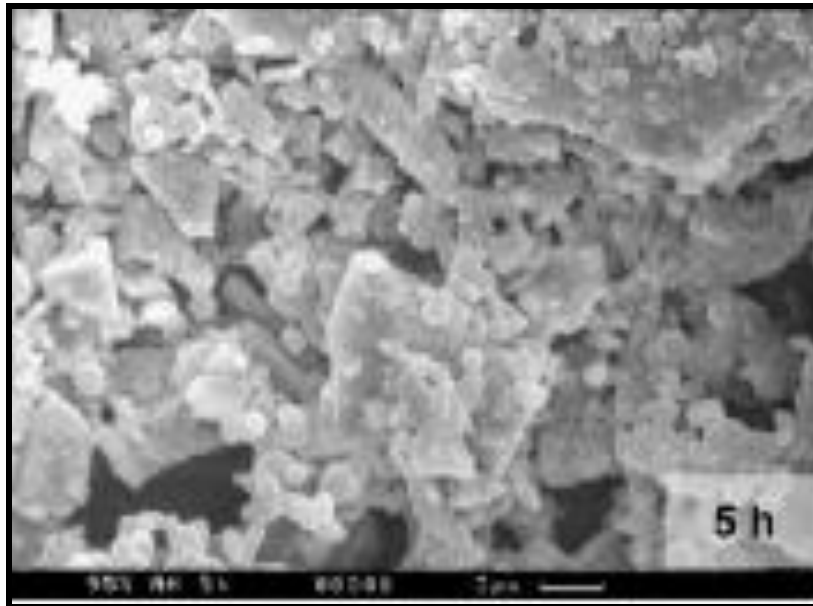


Figura 51. Micrografía de la anhidrita hidratada
Fuente: Sievert, 2003

El fraguado y endurecimiento de estos sistemas ocurre por hidratación de los mismos para formar sulfato de calcio dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso). Los requerimientos de agua y la reactividad varían fuertemente dependiendo del tipo de CaSO_4 que conforme el ligante. La hidratación de la anhidrita es un proceso lento por lo cual se requiere el uso de activadores. La cohesión y la resistencia mecánica del yeso son debidas a los enlaces e interacciones intercrystalinas. Los enlaces entre las caras de los cristales de yeso se debilitan por la absorción de agua. La anhidrita comienza a hidratarse formando primeramente hemihidrato permaneciendo metaestable bajo condiciones de alta humedad, las cuales están presentes en el sistema de estudio, la hidratación prosigue hasta su estado dihidratado. El mecanismo por el cual se da la hidratación tanto de la anhidrita como del hemihidrato es por disolución precipitación. El CaSO_4 se disocia en iones Ca^{2+} y $(\text{SO}_4)^{2-}$ los cuales interactúan con el líquido precipitando las fases anteriormente descritas.

Tabla 8. Diferentes niveles de hidratación del CaSO_4

Nivel de hidratación	Designación	Símbolo	Forma cristalina	Estabilidad termodinámica
Anhidrita (CaSO_4)	Anhidrita alta temperatura	A-I	Cúbica	> 1180°C
	Anhidrita insoluble	A-II	Rómbica	< 1180°C
	α Anhidrita soluble	A-III α	Hexagonal	Metaestable
	β Anhidrita soluble	A-III β		
Hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	α -hemihidrato	α -HH	ortorrómbica	Metaestable
	β -hemihidrato	β -HH		
Dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Dihidrato (Yeso)	DH	monoclínico	<45°C

3.8.8. Trisulfoaluminato de calcio (AF_t)

La etringita es una forma de sulfoaluminato de calcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), se encuentra en cualquier parte del cemento. El sulfato está presente, en los materiales cementantes suplementarios y en los aditivos. Uno de los materiales que es fuente de sulfato de calcio es el yeso que se adiciona con propósitos para prevenir el fraguado rápido y para mejorar la resistencia. Este mismo material y otros compuestos de sulfatos reaccionan con el aluminato de calcio en el cemento y forman etringita (Figura 52).

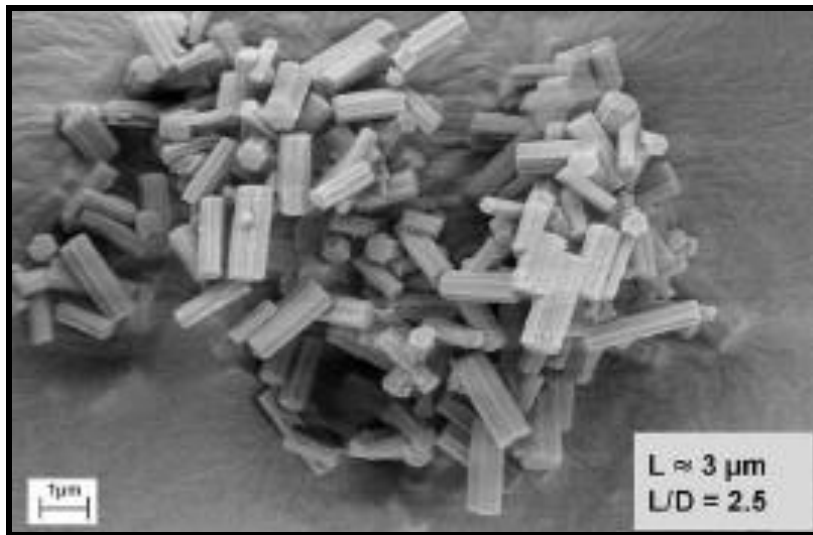


Figura 52. Micrografía de etringita sintetizada método KL
Fuente: Goetz, 2004

Los cristales de etringita son de formas alargadas, generalmente en hábitos fibrosos o en forma de varillas alargadas que se encuentran formando estructuras que asemejan un enrejillado que le da a la pasta de hidratada mayor cohesión, ya que se trata de la etringita positiva, pues la que genera expansión y se encuentra generalmente dentro de las fisuras y grietas y se produce en edades tardías (mayores a 28 días) según lo afirman Marusin et al 2000. Autores como Abo-el-Enein, Salah A.; Salem, Th. M.; Hekal, Eisa E. (1988) han sugerido que la formación de etringita conlleva a una expansión debido a su crecimiento orientado.

Estos últimos autores plantean también que la expansión asociada a la formación de etringita depende de las condiciones de curado (Giraldo, 2006). Los cristales de etringita en los vacíos de aire y en las fisuras son típicamente de dos hasta cuatro micrómetros en sección transversal y de veinte hasta treinta micrómetros de largo.

En un periodo de 24 horas los sulfatos en el cemento se consumen para formar etringita o monosulfoaluminato, en dicha etapa la etringita se dispersa uniformemente en un nivel submicroscópico conociéndose como etringita primaria. Posteriormente la etringita se puede disolver lentamente y volver a formarse en áreas menos limitadas generando cristales de etringita blanco en forma de aguja forrando los vacíos de aire; normalmente se le conoce como etringita secundaria.

La expansión retardada por calor inducido (ERCI), también llamada de formación retardada de etringita (FRE), se refiere a una condición rara de ataque de sulfatos internos a través de la cual el concreto maduro se expande y se fisura. Esto puede ocurrir pues las altas temperaturas descomponen cualquier etringita que inicialmente se forme y retiene fuertemente el sulfato y la alúmina en el gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) de la pasta de cemento impidiendo la formación normal de etringita. En presencia de humedad, el sulfato se libera del confinamiento del C-S-H y reacciona con el monosulfatoaluminato de calcio, formando etringita en el concreto frío y endurecido.

Se han postulado varias teorías para explicar el mecanismo de retardo del C_3A por el yeso. Una de ellas menciona que el yeso y los álcalis entran rápidamente en solución, la solubilidad del C_3A en presencia de iones de hidróxido, de álcalis y de sulfatos. Dependiendo de la concentración de iones de aluminato y de sulfato en solución, el producto cristalino precipitado es hidrato trisulfato de aluminato de calcio, o hidrato monosulfato de aluminato de calcio.

En soluciones saturadas con iones de calcio y de hidróxido, el primero se cristaliza como agujas cortas prismáticas y también es llamado alto sulfato o por el nombre mineralógico etringita. El monosulfato también es conocido como bajo sulfato y se cristaliza como placa delgada hexagonal.

3.9. Aspectos químicos de la reacción puzolánica

La puzolana reacciona con CH y agua formando C-S-H de menor densidad que el producido por la hidratación del cemento Pórtland. Los productos de la reacción puzolánica llenan los espacios inicialmente ocupados por agua reduciendo la porosidad, esto contribuye a la mejora de las propiedades de resistencia, al reducir la permeabilidad. El progreso de la reacción puzolánica es comúnmente evaluado en términos del consumo de CH en el sistema y puede expresarse de acuerdo a la reacción siguiente:



Los parámetros que afectan la reacción puzolánica son: contenido de fase amorfa, área superficial de la puzolana; la relación cemento/puzolana en la mezcla, relación agua/sólido en la mezcla, la temperatura y el tiempo de curado. La heterogeneidad química y física de la familia de las puzolanas hace que los esquemas de reacción sean complejos, esto no permite establecer un modelo único de actividad puzolánica. En función de la composición química de la puzolana, se encontrarán diferencias en la composición de los productos de hidratación, lo cual repercute en propiedades como resistencia y estabilidad dimensional.

Los diferentes factores que influyen en la reacción puzolánica son: Las fases activas de la puzolana y su naturaleza, cal disponible para la reacción, el área superficial de la puzolana, la relación agua/cementante en la mezcla, el porcentaje de incorporación de la puzolana en el cementante, tiempo, temperatura y forma de curado

Malhotra y Ramezaniapour (1997) citan a Takemoto y Uchikawa (1980) quienes proponen como mecanismo de reacción puzolánica una disolución controlada por difusión, y describen las reacciones que existen entre las fases de C_3S y C_3A y la puzolana. En el sistema C_3S -puzolana, el C-S-H formado precipita como hidratos de alta relación Ca/Si sobre la superficie del grano de C_3S . En la superficie de la partícula puzolánica el C-S-H, formado de la reacción con el CH precipita como hidrato con baja relación Ca/Si. Al contacto de la puzolana con agua se disuelven gradualmente iones Na^+ y K^+ , que forman una capa amorfa sobre la superficie de la puzolana rica en Si y Al, aunque la composición varía según la puzolana.

Los iones Na^+ y K^+ disueltos incrementan la concentración OH^- y aceleran la disolución de los iones SiO_4^{-4} y AlO_2^{-2} , que se combinan con los iones Ca^{2+} disueltos para incrementar el espesor de la capa amorfa. Debido a la presión osmótica, la capa se hincha gradualmente, dejando además un hueco entre la capa y la partícula de la puzolana. Cuando la presión osmótica rompe la capa, los iones SiO_4^{-4} y AlO_2^{-2} se incorporan en la solución de los poros del material, junto con los iones Ca^{2+} , lo que trae como consecuencia la formación de hidratos C-S-H y aluminatos de calcio que se precipitan sobre la superficie de los hidratos del C_3S .

Las puzolanas con bajo contenido de álcalis permiten la disolución de la capa amorfa de Si y Al, originando que los iones Ca^{2+} se muevan en el hueco anteriormente formado y se precipiten como hidratos de silicatos y aluminatos de calcio sobre la superficie de la partícula de la puzolana. Para el caso del sistema C_3A – puzolana, en la presencia de hidróxido de calcio y yeso, la presencia de la puzolana acelera la hidratación del C_3A por la adsorción de los iones Ca^{2+} de la fase líquida y por proveer sitios de precipitación para la etringita y otros hidratos. La reacción de este sistema es similar al sistema C_3S – puzolana explicada anteriormente. La etringita, el monosulfoaluminato hidratado, los hidratos de aluminato de calcio e hidratos de silicato de calcio son formados sobre la superficie exterior de la capa fuera de la partículas de la puzolana o sobre la capa hidratada de la partícula de C_3A , dependiendo de la concentración de iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} en la solución. En las Figura 53 se muestran los diagramas esquemáticos del mecanismo de hidratación en sistemas C_3S - C_3A - puzolana.

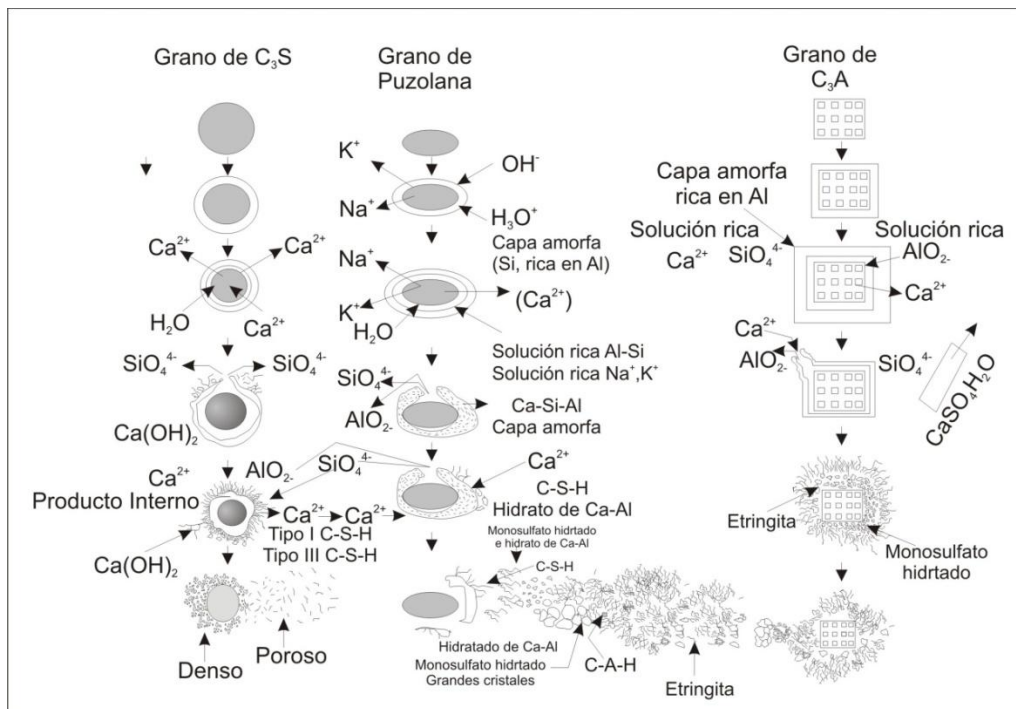


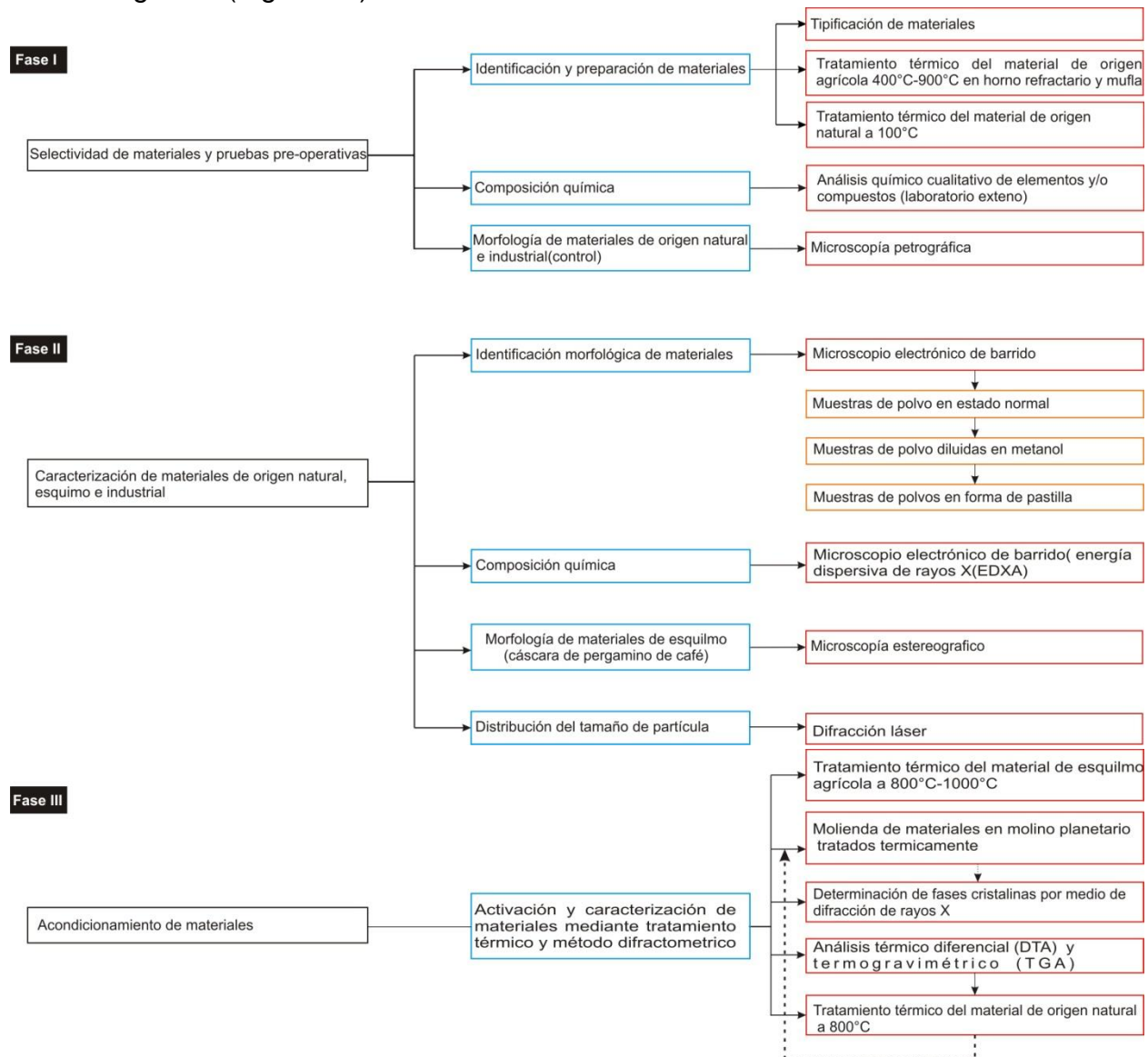
Figura 53 . Representación esquemática del mecanismo general de hidratación en sistemas C_3S -puzolana y C_3A -puzolana

Fuente: Takemoto y Uchikawa (1980)

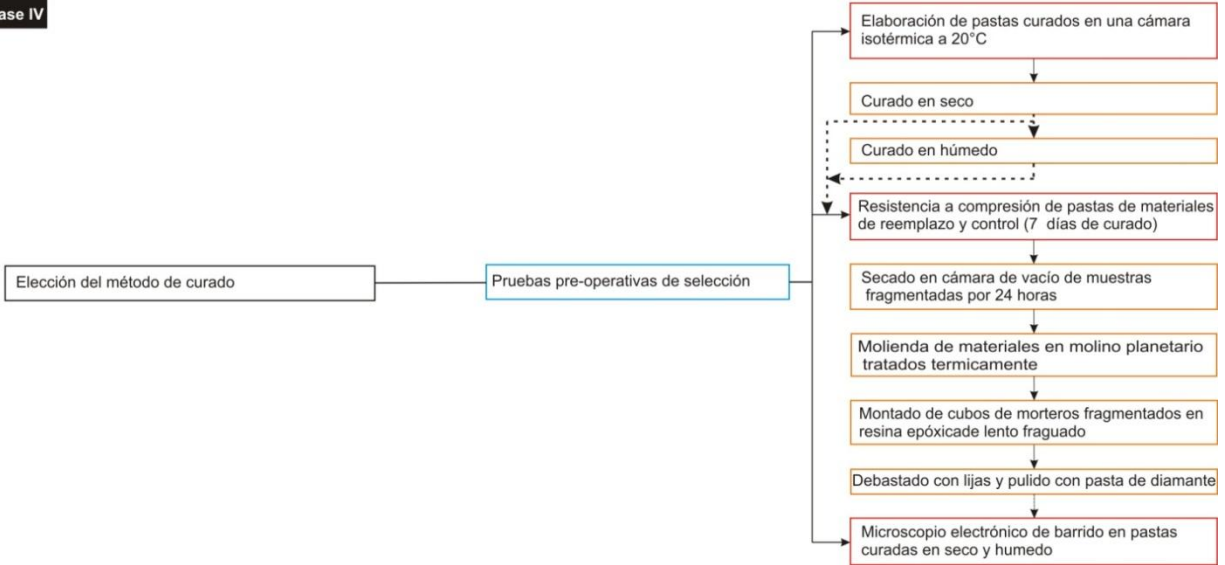
CAPITULO IV. Metodología

4.1. Desarrollo experimental

Los estudios se realizaron en tres instituciones, primeramente en el Centro de Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca (CIIDIR-IPN), donde se efectuaron las pruebas pre-operativas, además de la obtención de los materiales en estudio. Posteriormente los materiales fueron analizados químicamente en el Servicio Geológico Mexicano, Unidad Experimental Oaxaca; subsecuentemente se evaluó el tamaño de partículas, morfología, reactividad por medio de técnicas analíticas en el CINVESTAV del Instituto Politécnico Nacional unidad Saltillo Coahuila, además de valorar la resistencia a compresión de pastas y morteros. El procedimiento metodológico consistió con base al diagrama de flujo experimental desarrollado para el presente trabajo de investigación (Figura 54).



Fase IV



Fase V

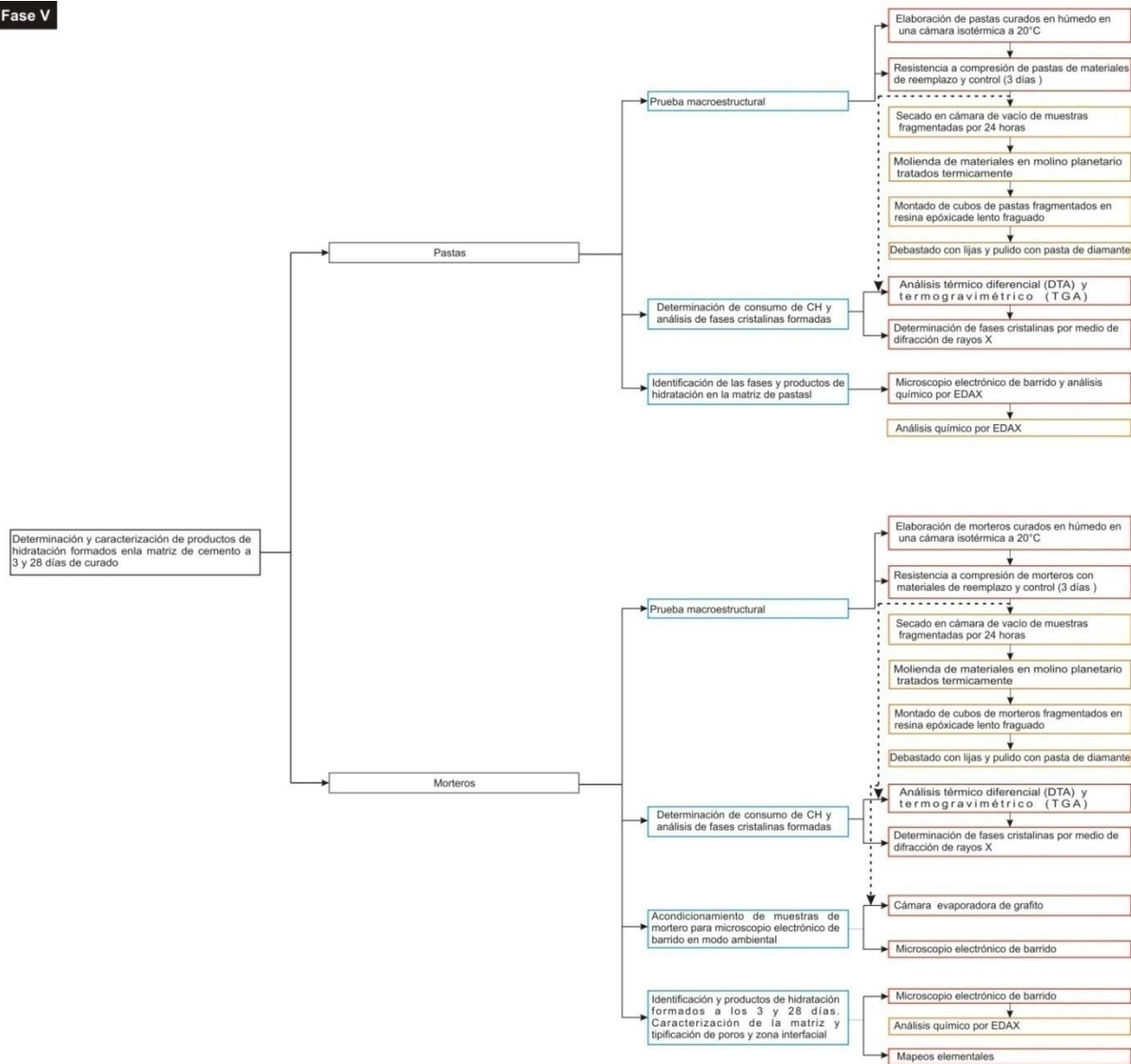


Figura 54. Desarrollo metodológico del proyecto

4.2. Desarrollo metodológico

Los materiales son seleccionados conforme a su naturaleza (desperdicio agrícola, natural e industrial). El material de desperdicio agrícola (esquilmo) fue obtenido de la comunidad de Huautla de Jiménez Oaxaca, la cual se localiza al noroeste de la capital del estado y se sitúa a 254 Km, presentando las coordenadas al norte $18^{\circ} 07'$ al oeste $96^{\circ} 50'$. En la comunidad se cultiva el café tipo cereza en la modalidad de riego + temporal, teniendo una superficie sembrada de 7,766.00 Ha y una producción de 4,746.45 Ton, la cual tiene un valor de producción de \$12,432.90.

El material de origen natural (arcilla) es adquirido en la comunidad de Ajalpan Puebla, el cual se localiza en la parte sureste del estado con las coordenadas geográficas en los paralelos $18^{\circ} 21'12''$ y $18^{\circ} 30'00''$ de latitud norte, y los meridianos $96^{\circ} 58'00''$ y $97^{\circ} 18'18''$ de longitud occidental. Teniendo un valor de producción en el 2005 de \$3,118,449 millones de pesos participando con el 4.34% del valor total nacional (Servicio Geológico Mexicano, 2006).

El material industrial fue obtenido mediante el proveedor Admixtech, EU.

Los materiales en estudio fueron clasificados con base al origen de procedencia en tres categorías:

Natural: Material extraído del banco en su estado in situ sin tratamiento térmico posteriormente se realizó un tratamiento térmico con base a los resultados obtenidos en el análisis térmico diferencial para hacerlo reactivo.

Industrial: Es el material que procede de la generación de un producto o subproducto siendo un residuo inorgánico de un proceso manufacturero.

Agrícola: Desperdicio ó esquilmo derivado de una planta orgánica, la cual con tratamiento térmico cambia la materia siendo amorfos y/o reactivos

El tipo de cemento empleado en la elaboración de pastas y morteros consistió en los existentes en el mercado regional distribuidos por concesionarios.

En la Tabla 9 se identifican la clasificación y el código asignado a los materiales que serán caracterizados como materiales puzolánicos. El presente trabajo de investigación se centra en los materiales con código PMP, los otros materiales fueron caracterizados para subsecuentes trabajos de investigación.

Tabla 9. Clasificación y código de materiales en estudio

Origen	Descripción	Clave	Procedencia
Natural	Arcilla	PMP-1	Ajalpan, Puebla
	Caliza	CPM-5	Mixes, Oaxaca
Industrial	Ceniza volátil	PMP-2	Admixtech ,EU
	Humo de sílice	CPM-6	Admixtech, EU
Agrícola	Cáscara de pergamino de café	PMP-3	Huautla de Jiménez, Oaxaca
Tipos de cemento	Cemento Apasco	PMP-4	Distribuidor local (Planta Ramos Arizpe, Coahuila)
	Cemento Tolteca	CPM-7	Distribuidor local (Planta Tepeaca, Puebla)
	Cemento Cruz Azul	CPM-8	Distribuidor local (Planta Lagunas, Oaxaca)

4.2.1. Tratamiento térmico, composición química y morfológica

El material de origen natural (arcilla) fue colocado en el horno a una temperatura menor de 100°C con el propósito de llevar a cabo la pérdida de humedad que el material posee una vez extraído en su estado natural. Subsecuentemente se retiró del horno y se procede a disgregar los grumos presentes además de realizar un tamizado del material por la malla No. 100. El pergamino de café fue preparado para obtener cenizas mediante dos fases a temperaturas aproximadas de 400°C y 900°C.

En el primer caso el material fue incinerado en un horno refractario durante un tiempo de 12 horas con el propósito de eliminar la materia orgánica para la obtención de ceniza (Figura 55-a). En el segundo caso se colocó, una muestra en una mufla con temperatura controlada durante un tiempo de 3 horas, con la intención de prescindir de la materia orgánica y así obtener cenizas (Figura 55-b), previamente se elaboraron porta muestras metálicas para la manipulación de este material.

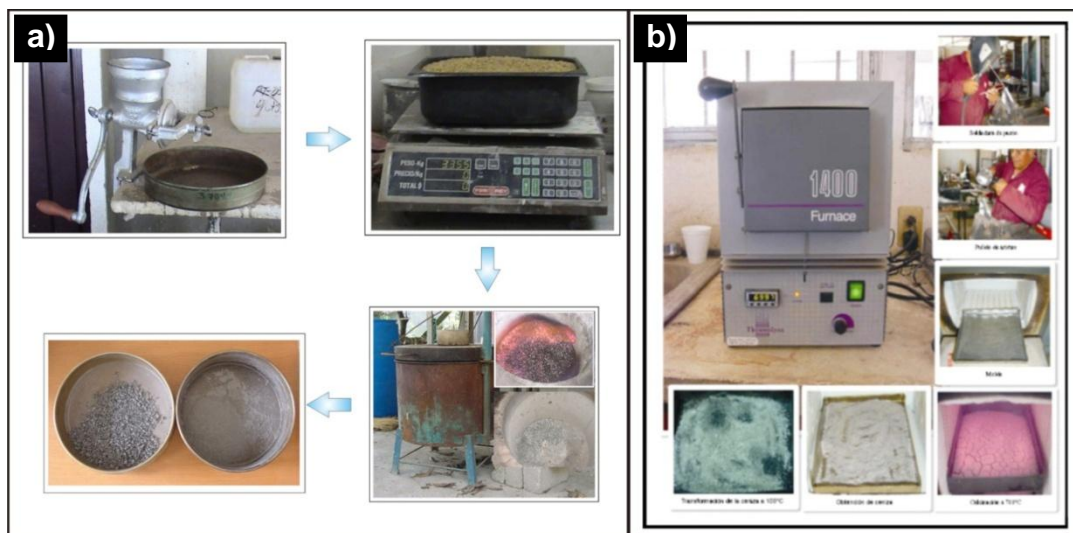


Figura 55. Tratamiento térmico en horno refractario – mufla

El material industrial (ceniza volátil) fue adquirido mediante el distribuidor Admixtech, el cual no recibió ningún tratamiento previo. Los tres tipos de cemento (Cruz Azul, Tolteca, Apasco) son los de mayor demanda por la industria de la construcción en la región. Estos últimos fueron adquiridos mediante los proveedores locales.

Consecutivamente se tomaron unas muestras aproximadas de 50 gramos de los materiales evaluados empacándolas y etiquetándolas para su correspondiente análisis químico cuantitativo de elementos y/o compuestos para definir los porcentajes de su composición además de un estudio morfológico mediante un microscopio petrográfico en el Servicio Geológico Mexicano ubicado en San Lorenzo Cacaotepec Etlá Oaxaca.

Para valorar la reactividad de los materiales en estudio se prepararon pastas (cemento + %material puzolánico + agua), esto se realizó con cada uno de los materiales obtenidos. La velocidad de hidratación de las pastas de cemento con puzolana se determinó a las edades de 1, 3, 7, 14 y 28 días. Posteriormente se efectuaron pruebas de microscopía con el propósito de identificar la morfología de las partículas y su tamaño.

4.3. Diseño del experimento

Se caracterizó los materiales determinando sus propiedades y evaluando su implementación, proponiendo dosificaciones de materiales suplementarios para elaborar especímenes de pasta y mortero en la fase V según se muestra en la Tabla 10. Esto permite proponer un modelo factorial de $3 \times 2 \times 5$ con 4 réplicas por cada muestra, elaborándose 120 especímenes a evaluar.

Tabla 10. Relación de variables dependientes y número de niveles para la fase V

Factores	Número de niveles	Descripción
Materiales	3	ceniza de pergamino, ceniza volátil, arcilla sin tratamiento y arcilla tratada térmicamente
Niveles de sustitución	2	20, 50%
Resistencia a compresión	5	1,3,7,14 y 28 días
Relación agua/cemento	0.4	Relación agua/material cementante de una mezcla influye sobre la permeabilidad del concreto.
Control	100%	Cemento compuesto y/o Cemento Puzolánico (Marca Apasco)

Esto permitió identificar que a menor relación agua/cemento proporciona menos vacíos permitiendo el desarrollo de mayores resistencias mecánicas a compresión y flexión además de mayor impermeabilidad por consecuencia mayor durabilidad. La relación máxima de agua/cemento para concreto de peso normal bajo la condición de exposición a cloruros que provienen de agentes descongelantes, salpicadura o rociado de agua de mar, en la cual se requiere protección de corrosión es de 0.40, en la cual se desarrolla resistencia mínima a la compresión de cilindros de prueba de 34 MPa.

La selección de los niveles de remplazo del 20% y 50% de los materiales de origen natural e industrial en el cemento Pórtland están basados en indicadores y estudios, en los cuales desde 1965 han evaluado la incorporación de ceniza en un 30% para requerimientos generales de resistencia a la compresión de 20MPa a 90 días o un año. Para relaciones agua/cemento+ceniza volátil del orden de 0.50 a 0.80 reportan resistencias a los tres días de 4 y 1.5 MPa. En 1985 el centro canadiense para tecnología de minerales y energía (CANMET) reportó estudios de concreto reforzado incorporando un alto volumen (>50%) de ceniza volátil con bajo contenido de calcio desarrollando concreto con una adecuada resistencia a edades tempranas y trabajabilidad. Por su parte en los materiales arcillosos los niveles de remplazo son del orden del 10% al 30% siendo favorables para alcanzar resistencias entre 40 a 50 MPa respectivamente. Para contenidos mayores a 40% la resistencia inicial es menor presentan regresión a edades de 90 días.

4.3.1. Fase II: Caracterización de materiales arcillosos, cáscara de pergamino y ceniza volátil

La identificación morfológica y su composición química de materiales se efectuó en el laboratorio de microscopía del CINVESTAV del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo, en Ramos Arizpe Coahuila. Mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido (MEB) ESEM XL 30 Philips, mediante el cual se identificó la morfología, el tamaño de partícula además de efectuar un análisis puntual por EDAX. Se trabajó con cuatro procedimientos metodológicos para propiciar una correcta manipulación y obtención de imágenes (Figura 56).

La técnica I (es utilizada en la fase V en pastas y morteros) consiste en colocar la muestra resultante de la prueba de resistencia a la compresión sobre una placa de cobre, posteriormente se cubren con grafito para su análisis en el microscopio de barrido en forma ambiental para identificar con mayor precisión la formación de productos de hidratación como la etringita.

La técnica II consistió en poner la muestra (molida en un mortero de porcelana y posteriormente de su cribado por la malla 100) sobre el porta muestra, cubriéndola con grafito para su análisis correspondiente por electrones secundarios en el microscopio de barrido.

Subsecuentemente la técnica III residió en diluir en metanol los polvos obtenidos de la molienda para posteriormente dispersar las partículas mediante ultrasonido, consecutivamente se recubren de grafito y son observadas mediante el microscopio de barrido.

Además la técnica IV consistió en fabricar muestras en forma de pastillas de los materiales en polvo aplicándoles una carga de 7 toneladas en un periodo de compactación, el tamaño de las muestras consistieron en 0.8cm de diámetro x 1.1cm de espesor, adicionalmente se identificó la morfología en el microscopio de barrido obtenida por electrones secundarios y al bajo vacío.

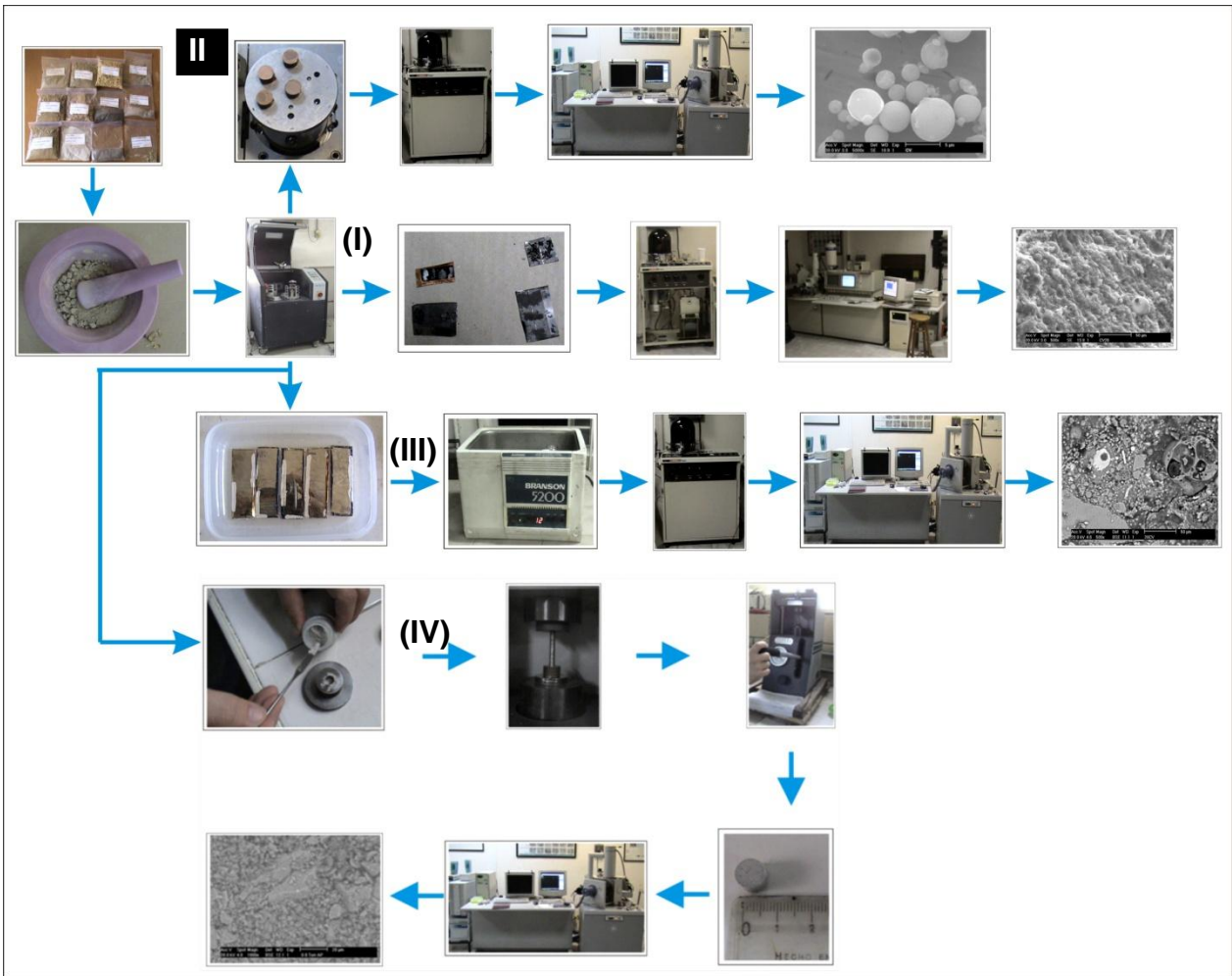


Figura 56. Desarrollo metodológico para el estudio de la morfología en MEB

4.3.2. Fase III: Acondicionamiento y caracterización de materiales mediante tratamiento térmico y métodos difractométricos

El material cementante utilizado en esta fase consistió en cemento Pórtland compuesto (CPC30R) marca Apasco producido en Ramos Arizpe, Coahuila; además, del cemento ordinario a granel de la misma marca (sólo se empleó en pruebas de control), arena de caliza para construcción #4 (Banco Saltillo), y materiales de origen industrial ceniza volátil que se empleó como puzolana. Estos materiales no necesitaron acondicionamiento o modificación en su uso, utilizándolos como ligante en la mezcla.

En el caso de la ceniza de pergamino de café se efectuó un tratamiento térmico de 800°C y 1000°C, además se empleó la arcilla regional como material suplementario natural y activado mediante tratamiento térmico a 800°C. Estos materiales se molieron en un mortero de porcelana y fueron pasados por la malla 100 (tamaño de apertura de 150µm). Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (ATD/TGA) con un rango de temperatura de 30 – 1000°C, con el fin de conocer las diferentes transformaciones de la materia y observar la pérdida de peso que presentan. Los resultados obtenidos permiten determinar las etapas exotérmicas y endotérmicas y precisar las condiciones del tratamiento térmico así como la temperatura de calcinación para posteriormente conocer las fases cristalinas por medio de la difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro marca Philips. La valoración de la distribución del tamaño de partícula se efectuó por difracción láser en un equipo Coulter LS100Q mediante el cual los materiales no requirieron un tratamiento previo a su medición, utilizándose pentafluorato de sodio como agente dispersante.

4.3.3. Fase IV: Elección del método de curado de probetas

Se elaboraron mezclas pre-operativas de pastas de ceniza volátil en cubos de 25x25mm y 50x50mm de acuerdo a la norma ASTM C305 con una sustitución del 20 y 50% de cemento Portland curadas en seco y húmedo en una cámara isotérmica a 20°C con una relación agua/cemento de 0.4. Después de 24 horas los cubos fueron desmoldados y almacenados en cajas de plástico etiquetadas, llenándolas con agua más hidróxido de calcio introduciéndolas en la cámara de curado para ser evaluados. Posteriormente se ensayaron mediante la prueba de resistencia a la compresión con base en la norma ASTM C109 a la edad de siete días mediante una máquina hidráulica automatizada Controls Sercomp7 modelo 50-C7024 con una velocidad de carga constante de 300N/s y con una celda de carga de capacidad de 250KN.

Para cada muestra se probaron cuatro cubos de pastas más los de control para tomar un promedio, para cada ensayo, las caras y bordes de los cubos se sometieron a un desbaste para procurar una aplicación uniforme de la carga aplicada por la máquina. Se determinó el área de una de las caras perpendiculares a la dirección del colado del cubo con un vernier digital de 0.05 mm de precisión. Después de los ensayos de resistencia se tomaron pequeños fragmentos de muestra de los cubos colapsados los cuales se almacenaron en botes de plástico con acetona y posteriormente se colocaron dentro de una estufa de vacío VWR Brand modelo 1430M a 35°C con el propósito de eliminar toda el agua libre o residual de las muestras, para posteriormente secar la muestra al vacío a $40 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 48 horas y detener las reacciones de hidratación para evaluarlos en microscopia.

Esto se hizo con el fin de obtener material representativo de las pastas al momento de su ensayo de resistencia. Subsecuentemente se montaron muestras en resina epóxica de lento fraguado sometidas al vacío para evitar burbujas de aire en el interior., posteriormente se desbastaron con lijas 80, 120, 320, 400, 500, 800 y 1200, y finalmente se pulieron con pasta de diamante de 3, 1 y 1/4 de μm utilizando un paño de terciopelo y se recubrieron con grafito previo a su análisis. En todo el procedimiento se utilizó metanol como lubricante para evitar la presencia del agua. Para realizar el cambio de pastas de diamante, las pastillas se sometieron a ondas ultrasónicas en un baño de metanol por 3 minutos para eliminar los residuos de la pasta de mayor tamaño y evitar el rayado de las muestras con el propósito de obtener un acabado calidad espejo. Al terminar el pulido las muestras se lavaron con metanol en un baño ultrasónico por 5 min y se recubrieron con grafito antes de la caracterización por microscopio electrónico de barrido. Posteriormente las muestras se almacenaron en un desecador para evitar la absorción de humedad y fueron programadas para su respectiva observación en el microscopio de barrido y su análisis químico puntual.

4.3.4. Fase V: Determinación de productos de hidratación formados en pastas y morteros

Se elaboraron mezclas de pastas y morteros con base al diseño experimental con una relación agua/cemento igual a 0.4, incorporando materiales de origen natural, agrícola e industrial con una sustitución del 20 y 50% de cemento portland con base en la norma ASTM C305.

Los materiales en estudio fueron primeramente pesados y posteriormente se incorporaron en una mezcla conforme a la dosificación pre-establecida. Los sólidos se homogenizaron posteriormente en una mezcladora eléctrica con capacidad de 20 lts durante 5 minutos a velocidad constante distribuyéndose el tiempo de mezclado en la siguiente forma: 2 minutos de mezclado previo y la mezcladora se apagó para despegar de las paredes del contenedor material adherido (1minuto) y posteriormente se mezcló por 2 minutos adicionales., en ese lapso de tiempo el mortero se vació a los moldes de poliestireno expandido fabricándose muestras cúbicas de 25 mm y 50 mm por lado en moldes desechables con base de nylacero. Con una cuchara los moldes se llenaron hasta aproximadamente 12.5 mm y 25 mm de altura respectivamente compactándose manualmente con ayuda de un apisonador de hule, después se llenó la otra mitad y se repitió la operación de compactación manual, consecutivamente se vibraron una vez llenados por medio de una mesa de vibrado durante 3 minutos con un vibrador eléctrico para concreto marca Oztec modelo 1.2 OZ. Una vez finalizada esta parte se enrasó y finalmente los moldes fueron cubiertos con plástico además de tela húmeda para evitar pérdidas de humedad durante su fraguado, posteriormente fueron colocados en una cámara de curado isotérmica de 20°C por un día antes de desmoldarlos.

Después de 24 horas los cubos fueron desmoldados retirando con espátula los excedentes del material. Las muestras fueron almacenadas en cajas de plástico etiquetadas y se llenaron con agua más hidróxido de calcio introduciéndolas en la cámara de curado para los días programados de ensayos y caracterización. Enseguida se ensayaron los cubos a resistencia a la compresión con base en la norma ASTM C109 a edades de 1,3,7,14 y 28 días de curado mediante la máquina hidráulica automatizada a una velocidad de carga constante de 500N/s y con una celda de carga de capacidad de 250KN.

Se probaron cuatro cubos para tomar un promedio excepto para los morteros de las pruebas preliminares solo se elaboraron un cubo más un control. Para cada ensayo las caras y bordes de los cubos se sometieron a un desbaste para procurar una aplicación uniforme de la carga aplicada por la máquina (Figura 57).

Se determinó el área de una de las caras perpendiculares a la dirección del colado del cubo con un vernier digital de 0.05 mm de precisión.

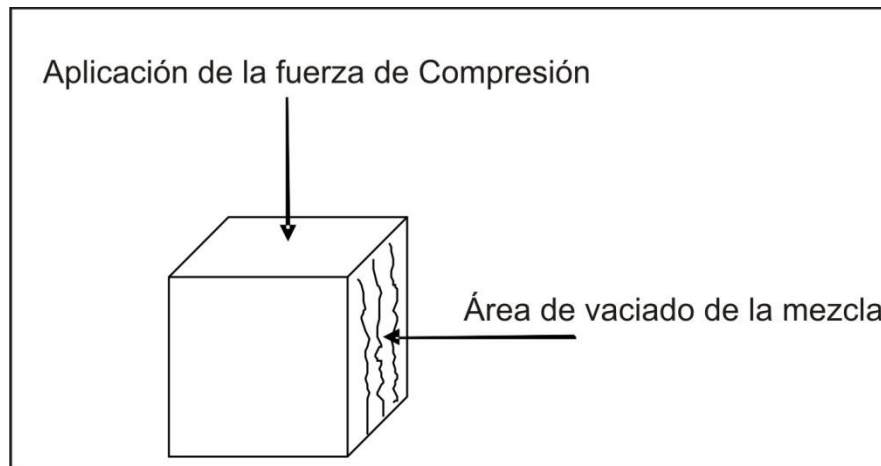


Figura 57. Representación esquemática de prueba de resistencia mecánica

En tal cara se aplicó la carga durante el ensayo y debiera estar libre de protuberancias o impurezas que provocaran grietas y fallas en los ensayos. Los cubos se colocaron en un aditamento de la máquina para poder llevar a cabo el ensayo.

Después de los ensayos de resistencia se tomaron pequeños fragmentos de los cubos, los cuales se almacenaron en botes de plástico con acetona y posteriormente se colocaron dentro de una estufa de vacío VWR Brand modelo 1430M a 35°C con el propósito de eliminar toda el agua libre o residual de las muestras y detener las reacciones de hidratación. Esto se hizo con el fin obtener material representativo de los morteros al momento de su ensayo de resistencia. Para la caracterización por MEB para micrografías, mapeos elementales y análisis por EDS, las muestras de los sistemas seleccionados corresponden a 7, 14 y 28 días de curado en húmedo.

El procedimiento para la preparación fue el siguiente: las muestras se montaron en resina epóxica de lento fraguado sometidas al vacío para evitar burbujas de aire en el interior., posteriormente se desbastaron con lijas 80, 120, 320, 400, 500, 800 y 1200, y finalmente se pulieron con pasta de diamante de 3, 1 y $\frac{1}{4}$ de μm utilizando un paño de terciopelo y se recubrieron con grafito previo a su análisis. En todo el procedimiento se utilizó metanol como lubricante para evitar la presencia del agua.

Para realizar el cambio de pastas de diamante, las pastillas se sometieron a ondas ultrasónicas en un baño de metanol por 3 minutos para eliminar los residuos de la pasta de mayor tamaño y evitar el rayado de las muestras.

Al terminar el pulido las muestras se lavaron con metanol en un baño ultrasónico por 5 min y se recubrieron con grafito antes de la caracterización por MEB. Posteriormente las muestras se almacenaron en un desecador para evitar la absorción de humedad y

programas para su observación en mediante la microscopía se estudió morfologías de microestructuras de las muestras con el fin de observar el avance de las reacciones de hidratación, productos de hidratación formados, porosidad, distribución y morfología de fases. Uno de los principales objetivos de la utilización de esta técnica de caracterización fue el estudio de la zona interfacial.

Después del secado se molieron en un mortero de porcelana y fueron pasados por la malla 100 (tamaño de apertura de 150 μ m). Ambas muestras obtenidas fueron caracterizadas por análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (ATD/TG) con un rango de temperatura de 30 – 1000 °C, con el fin de conocer las diferentes transformaciones y observar la pérdida de peso que presentaban. Los resultados obtenidos permiten determinar las condiciones del tratamiento térmico así como la temperatura de calcinación en la que se lograra obtener una mayor alteración de la estructura atómica (estado amorfo o de alta energía), para posteriormente conocer las fases cristalinas por medio de rayos X (DRX). La distribución del tamaño de partícula se efectuó por difracción láser en un equipo Coulter LS100Q mediante el cual los materiales fueron analizados. Para la determinación de fases de los productos de reacción en pastas y morteros, se tomaron fragmentos de material previamente secadas en la cámara de vacío. Posteriormente se caracterizaron solamente muestras correspondientes a cubos de 28 días de curado

El procedimiento para el acondicionamiento consistió en pesar 30 g de muestra y triturarla manualmente con mortero de pistilo con la finalidad de facilitar su posterior molienda en el molino planetario marca Retsch PM 400/2 equipado con 2 morteros y 3 bolas de ágata; las condiciones de molienda fueron de 300 rpm durante 15 minutos. Posterior a la molienda, la muestra se hizo pasar a través de una malla No. 100 (apertura 150 μ m), asegurándose que todo el material pasara por ésta. Subsecuente mente el material en polvo fue analizado mediante estudios por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (TGA/DTA) bajo condiciones de prueba 30-1000°C, 10°C/min a atmosfera aire, con el propósito de identificar la reacción y/o consumo de hidróxido de calcio. Subsecuentemente se evaluó mediante el DRX en un equipo Philips PW3040 con radiación $K\alpha$ de cobre monocromático y con una excitación del ánodo de 40 kV y 30 mA a 5-65°2 θ , paso de 0.03 con 2 segundos por paso.

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para evaluar la evolución de las reacciones de hidratación mediante la identificación de las fases presentes en cada edad de curado. Las muestras para difracción de rayos x se prepararon tomando trozos de muestra los cuales se acondicionaron para obtener partículas menores de 100 micras. El material se molió parcialmente en un mortero de porcelana hasta obtener tamaños de unos cuantos milímetros, se pesaron 10g y se introdujeron en morteros de ágata para su molienda mecánica en un molino planetario. El tiempo de molienda para 10 g se estimó en 15 minutos a 300 rpm de velocidad para que todo el material pasara por la malla de 106 micras de abertura usada como referencia. Las muestras se analizaron en un difractómetro marca Philips X'Pert utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.5418\AA a un paso de 0.03 grados y un tiempo de incidencia de 3 segundos por paso, manteniendo un rango de barrido de 7 a $60^\circ 2\theta$. La caracterización por DRX se realizó para cuatro edades: 1, 3, 7 y 28 días en tres arreglos distintos, la selección de los sistemas se realizó con base en la observación de la variación en resultados de resistencia a la compresión. Existe la necesidad de aclarar que este análisis solo brinda una estimación de la concentración real de las fases presentes y que solo se utilizará como referencia para la discusión de los resultados en cada sistema por separado. En la Figura 58 se observa un esquema general del procedimiento técnico que tenían las muestras al ser estudiadas en pastas y morteros.

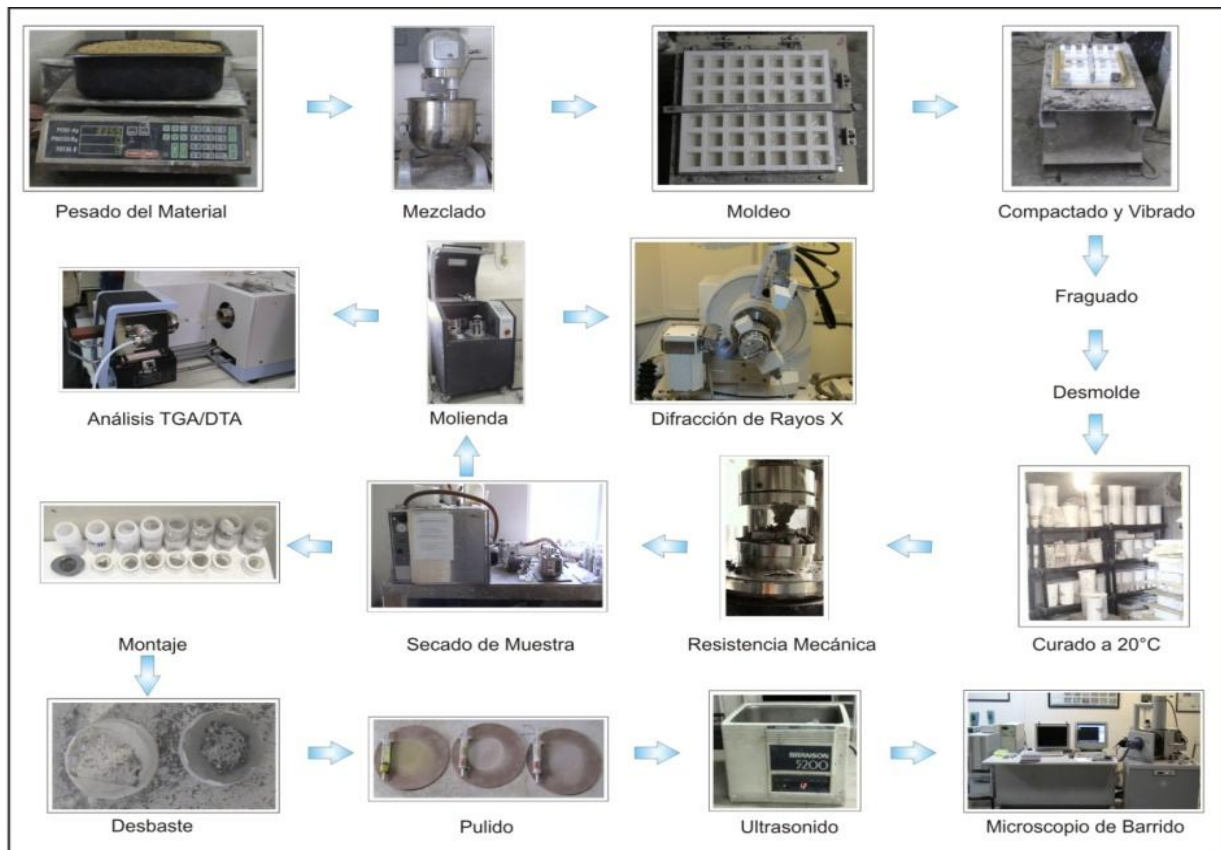


Figura 58. Diagrama de Flujo de Procesamiento y Procedimientos Técnico del proyecto

CAPITULO V. Análisis y discusión de resultados

5.1 Fase I: Pruebas pre-operativas

Los resultados derivados de las pruebas pre-operativas permitieron identificar la selección del medio de incineración para el esquilmo con base en la comparación del tiempo de obtención de la ceniza además de equiparar cualitativamente el producto de la cáscara de pergamino con respecto a la ceniza de cacahuate. El subproducto agrícola no recibió tamizado alguno debido a la difícil separación del pergamino de café con respecto a la testa y al resto de mesocarpio.

El tiempo para la obtención de la ceniza de café fue de seis horas y para la obtención de ceniza de cacahuate fue de una hora ambas obtenidas en un horno refractario. El producto obtenido de la incineración de la cáscara de pergamino por tratamiento térmico efectuado en mufla y horno refractario fue cribado con la malla No.100 para la obtención de la ceniza y la separación de residuos como la pulpa o el grano

La evaluación del producto de café consistió en una observación cualitativa en donde se identificó que el producto en mayor parte consistió en carbón con hojuelas de ceniza dispersada sobre el producto generado. En comparación con la ceniza de cacahuate la cual fue mínima con un contenido de carbón fino (Figura 59).

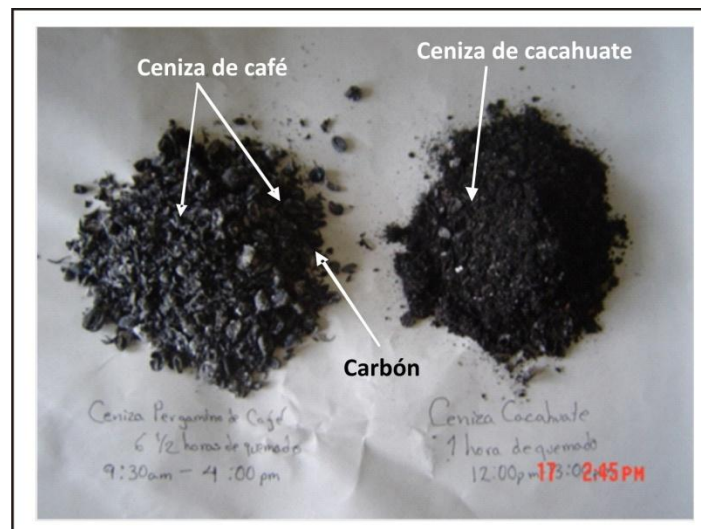


Figura 59. Comparación de la ceniza de café y la ceniza de cacahuate
Fuente: Archivo Propio, 2005

Debido a las condiciones en las que el material de esquilmo es incinerado con la presencia de ciertas impurezas como el grano de cafeto y la pulpa, éstas durante el proceso de ignición intervienen con un desprendimiento considerable de materia orgánica encontrándose inmersas dentro del producto generado, por lo cual con el tamizado se realizó una separación y clasificación de los principales productos derivados de la generación de ceniza.

Durante el proceso de incineración se perdieron partículas de cenizas que no se precipitaron debido a una incorrecta combustión tan solo generándose de 1000kg la cantidad de 16 g de ceniza (Figura 60).



Figura 60. Componentes del cafeto
Fuente: Archivo Propio, 2005

5.1.1. Análisis químico cuantitativo

La composición química de los materiales en estudio fueron determinados en el laboratorio del Servicio Geológico Mexicano empleando los métodos de gravimetría y plasma óptico, los resultados se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Óxidos representativos de los materiales

Material	Al ₂ O ₃	CaO	Fe Total	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PxCl a 950°C	SiO ₂	TiO ₂
Ceniza de pergamino de café	0.69	6.67	0.31	0.05	0.36	28.45	5.48	0.04	0.45	5.4	34.76	1.5	0.03
Arcilla cruda	10.09	13.45	2.5	0.82	2.47	1.46	2.28	0.01	2.64	0.13	11.06	54.92	0.52
Humo de sílice	0.18	0.72	0.05	0.05	0.02	0.87	0.36	0.01	0.12	0.13	3.84	92.74	N.D
Ceniza Volátil	20.58	4.83	3.50	2.78	2.11	1.3	1.2	0.05	1.28	0.22	3.69	61.1	0.72
Material con aspecto calizo	25.15	0.04	1.39	0.44	1.39	4.95	0.35	0.04	0.97	0.02	9.49	55.42	0.13
Cemento Pórtland Compuesto (Marca Tolteca)	6.02	61.15	2.24	1.18	1.82	0.67	1.2	0.05	2.14	0.07	5.02	20.58	0.16
Cemento Pórtland Puzolánico (Marca Cruz Azul)	6.2	54.42	2.91	1.64	2.28	1.15	2.25	0.04	1.95	0.04	3.95	25.62	0.18
Cemento Pórtland Compuesto (Marca Apasco)	5.16	64.75	2	1.43	1.28	0.62	1.66	0.04	1.88	0.08	5.67	16.46	0.14

Fuente: Servicio Geológico Mexicano, Unidad Experimental Oaxaca, 2005

De los resultados obtenidos del análisis químico cuantitativo permiten identificar lo establecido por la norma ASTM C618-00 la cual supone que el 70% de la sumatoria de los principales óxidos (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) permiten preliminarmente considerar si un material es puzolánico. En el caso de los materiales de origen industrial Ceniza volátil y humo de sílice la sumatoria respectivamente es de 84.46% y de 92.97%. La arcilla presenta un 65.83% y la caliza un 81.01% además el esquilmo agrícola un 2.24%.

5.1.2. Microscopía petrográfica de arcilla natural

Se efectuó una caracterización megascópica de la arcilla natural, encontrándose que la arcilla posee un color ocre claro y su estructura es pulverulenta. La muestra se encontraba integrada por fragmentos de una granulometría promedio de 70 a 150 micras. Se observaron fragmentos de cuarzo de formas angulares a sub-redondeadas así como cristales tabulares de feldespatos parcialmente alterados a minerales arcillosos, se observaron también cristales laminares de mica y escasos óxidos de hierro (Tabla 12). Esto permitió corroborar que la arcilla contiene constituyentes como el cuarzo y feldespatos que son altamente cristalinos y no reactivos a la cal, siendo los componentes pobremente cristalinos o amorfos los que reaccionan puzolánicamente.

Tabla 12. Proporciones estimadas de compuestos en arcilla

Mineral	Proporción estimada
Cuarzo	55%
Feldespatos	30%
Micas	10%
Óxidos de hierro	5%
Σ	100%

Fuente: Servicio Geológico Mexicano

En la Figura 61 se observan las diferentes formas que presentan los componentes analizados al microscopio con luz natural 10x.

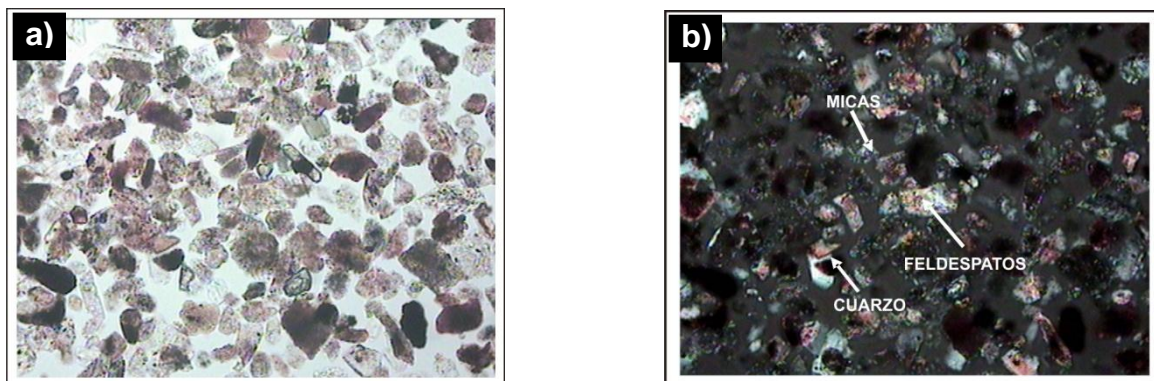


Figura 61. Muestra Arcilla PM-1
Fuente: Servicio Geológico Mexicano

5.2. Fase II: Morfología de materiales cementantes y suplementarios

5.2.1. Cemento Pórtland Compuesto (CPC30 Marca Apasco)

La conformación presente en la muestra de cemento Pórtland compuesto consiste en una partícula semiesférica con un aro o película a su alrededor (Figura 62-a). En la fotomicrografía se observa la distribución del tamaño de partículas presentando un rango de 218nm a 879nm (Figura 62-b), asimismo se observa un fragmento de escoria material que se adiciona como puzolana al cemento moderno (Figura 62-b1). El análisis puntual realizado por EDAX de la partícula de cemento se encuentra registrado en la Tabla 13. Kosmatka (2004, p.57) menciona que el diámetro de la partícula de cemento es del orden de 45 μm a 100 μm consecuencia de la pulverización del clinker.

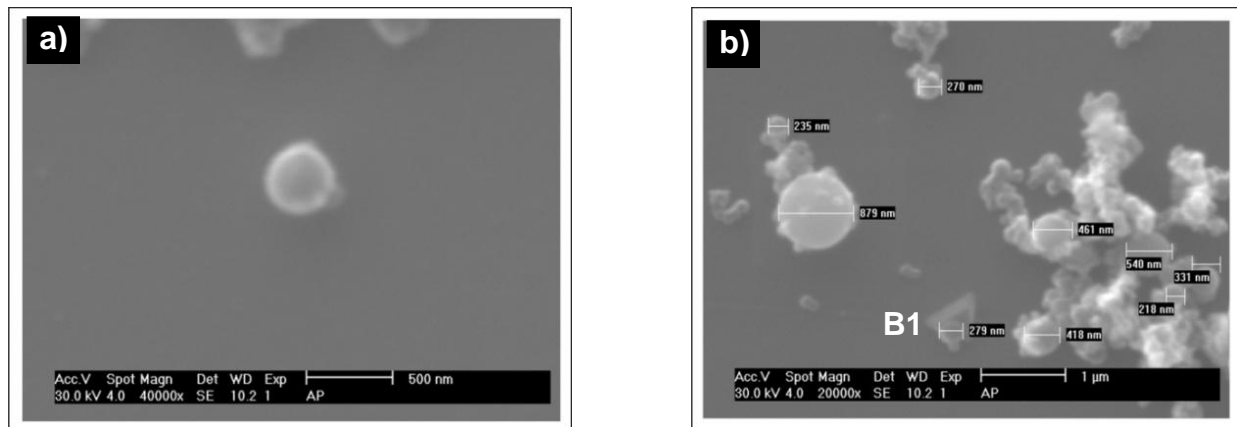


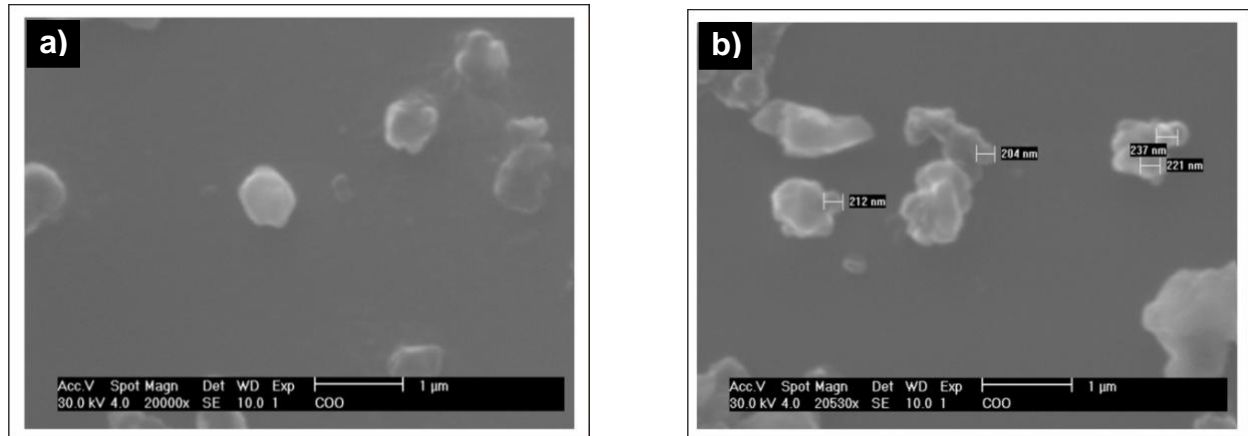
Figura 62. Microfotografía de cemento Pórtland compuesto (Marca Apasco)

Tabla 13. Composición Química del Cemento Pórtland Compuesto

Cemento Pórtland Compuesto		
Elementos	General	Partícula
O	71.75	72.43
Si	2.85	3.68
P	1.87	1.85
S	4.55	4.13
K	12.55	10.55
Ca	6.43	4.88
Mg	0	2.49
Σ	100	100

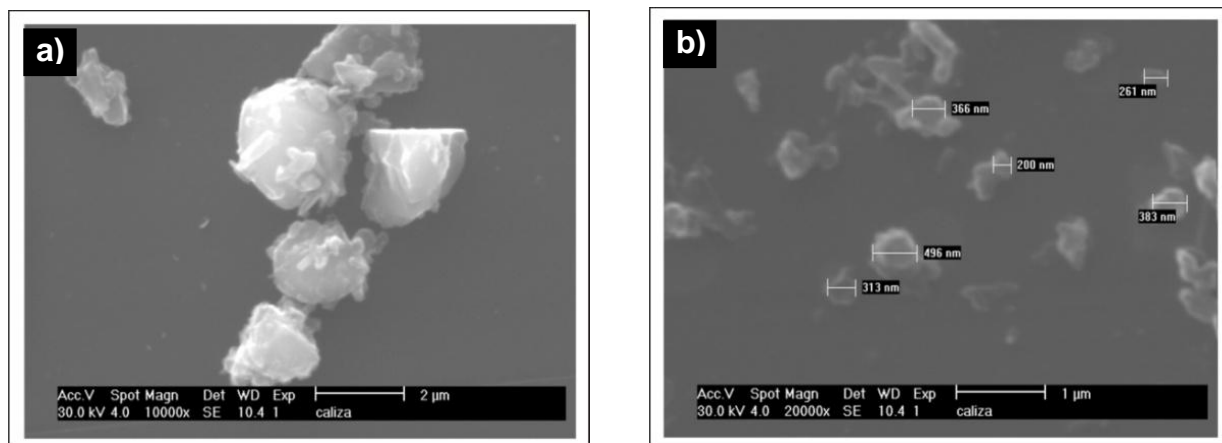
5.2.2. Cemento Pórtland ordinario (Marca Apasco)

El estudio efectuado mediante el microscopio de barrido a la partícula de cemento Pórtland ordinario reveló una morfología irregular (Figura 63-a), encontrando un rango de partícula de 204nm a 237nm (Figura 63- b)



5.2.3. Caliza

En el caso del material de origen calizo presenta una morfología de bloques fragmentados los cuales mantienen un conglomerado de pequeñas partículas (Figura 64-a). Se identificó una variación del tamaño de partícula del orden de 200 nm a 496 nm (Figura 64-b). De acuerdo con la composición química exhibe un bajo contenido de calcio presentando una sumatoria de los principales óxidos de 81.01% lo que supondría considerarlo como material puzolánico.



5.2.4. Humo de Sílice

En el material de humo de sílice la morfología de las partículas es esférica vítrea (Figura 65-a), con una variación del tamaño de 107 nm a 303 nm (Figura 65-b). En la literatura se menciona que típicamente el tamaño oscila alrededor de 100 nm en diámetro y que está cubierta por una película de N_2 con una área específica de $15\text{-}25\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La técnica de MEB no es adecuada para evaluar la forma y el tamaño de partícula del humo de sílice teniendo que ser depurada o tratada mediante un microscopio de transmisión (MET). La composición química de los elementos encontrados en la partícula de humo de sílice por microanálisis se registra en la Tabla 14, siendo similar a lo encontrado en la literatura y corroborando que el proceso de obtención del humo de sílice es controlado a diferencia de la ceniza de pergamino y arcilla permitiendo así tener un control de la composición química del material.

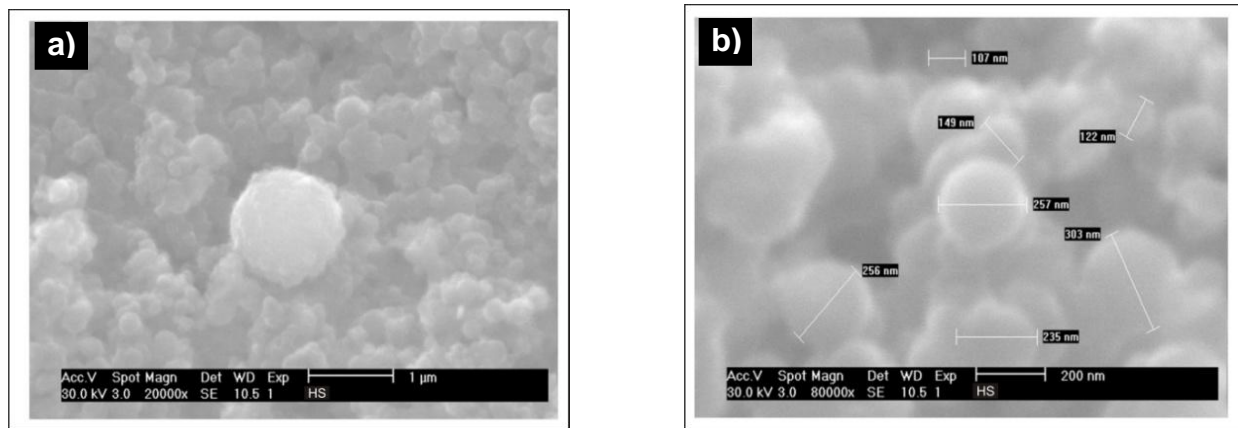


Figura 65. Morfología del Humo de Sílice

Tabla 14. Composición Química del Humo de Sílice

Ceniza Volátil		
Elementos	General	Partícula
O	44.71	41.86
Si	55.29	57.10
K	0	1.04
Σ	100	100

5.2.5. Ceniza Volátil

En la microfotografía de la muestra de ceniza volátil se identifican cenizas esféricas, redondeadas e irregulares con manchas negras de impurezas por contenido de carbón, alargadas aparentemente en los bordes, la literatura las reporta como cenosferas y plenosferas. Se observan partículas huecas las cuales en su interior tienen precipitadas otras partículas de menor tamaño (Figura 66-a). La distribución del tamaño de partículas es del orden de 1.95 μm a 9.17 μm (Figura 66-b). La composición química obtenida mediante análisis puntual EDS de una partícula de tamaño de 1.95 μm y a una esfera de 6.42 μm (Tabla 15).

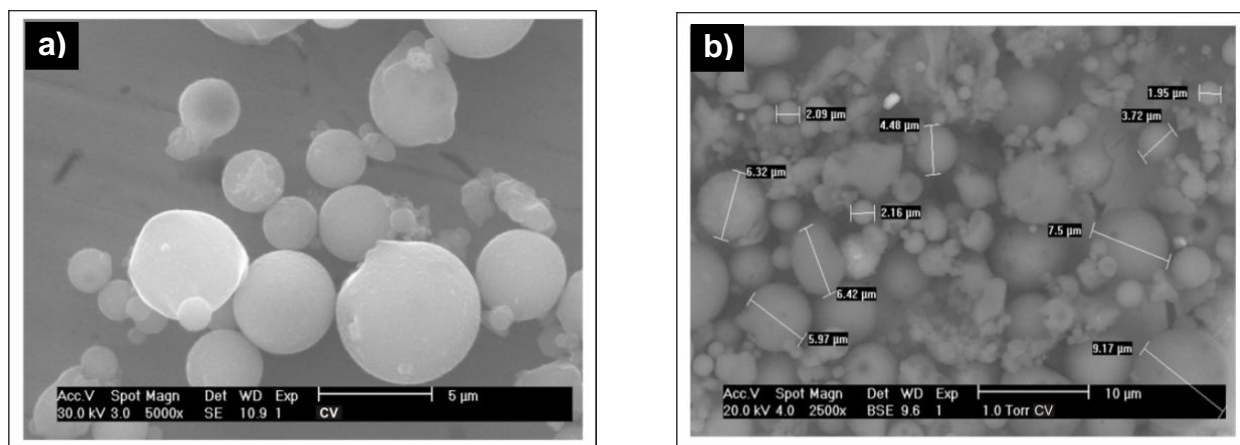


Figura 66. Microfotografía de la morfología de la Ceniza Volátil

Tabla 15. Composición Química de Ceniza Volátil

Humo de Sílice			
Elementos	General	Aglomerado	Partícula
O	44.94	45.37	46.09
Mg	0.55	0.35	0.62
Al	14.02	12.34	17.47
Si	34.62	37.82	25.95
K	0.99	0.65	1.01
Ca	1.06	1.17	3.98
Ti	1.09	0.55	1.55
Fe	2.69	1.74	3.32
Σ	99.96	99.99	99.99

5.2.6. Arcilla Natural

La fotomicrografía a 2500x, se identifica un aglomerado irregular hojoso con partículas coloidales pequeñas en su interior (Figura 67-a). Para observar la morfología y la distribución del tamaño de las partículas se realizó una fotomicrografía a 50000x, en la cual se distingue una partícula central semiesférica con un tamaño de 313nm y otras de forma irregular con tamaños de 105nm a 181nm (Figura 67-b).

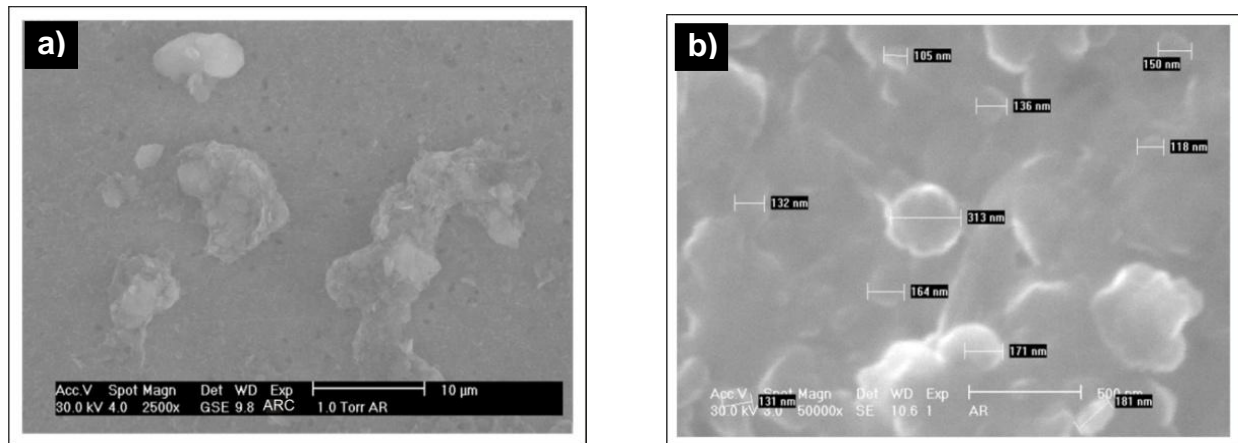


Figura 67. Morfología de Arcilla Natural

En la Figura 68 se observa al material arcilloso sin tratamiento térmico, en el cual se realizó un micro análisis puntual seleccionando cinco puntos arbitrarios de interés donde se encontraron los elementos de Na, Al, Si, Ti, Cl los cuales se presentan en la Tabla 16. Identificándose que el microanálisis puntual permite observar estrictamente la composición química de un elemento presente, así se distingue que el punto AR02 presenta un contenido bajo de Si y la disminución de álcalis presentando un alto contenido de Ti y Fe en comparación con los otros cuatro análisis.

Tabla 16. Análisis puntual por EDS

Arcilla natural Análisis por EDS						
Elemento	AR01	AR02	AR03	AR04	AR05	Promedio
O	44.73%	14.61%	46.63%	39.80%	29.36%	35.026%
Na	1.28%	0.00%	0.00%	0.60%	0.00%	0.376%
Mg	1.18%	0.87%	0.76%	1.15%	2.53%	1.298%
Al	8.13%	1.14%	6.53%	12.57%	4.20%	6.514%
Si	25.41%	1.31%	17.21%	24.28%	18.29%	17.300%
K	2.39%	0.00%	1.53%	1.14%	0.63%	1.138%
Ca	10.37%	0.00%	22.96%	0.70%	25.80%	11.966%
Ti	0.65%	37.13%	0.26%	1.09%	0.94%	8.014%
Fe	5.87%	44.95%	4.13%	17.83%	18.25%	18.206%
Cl	0.00%	0.00%	0.00%	0.85%	0.00%	0.170%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.008%

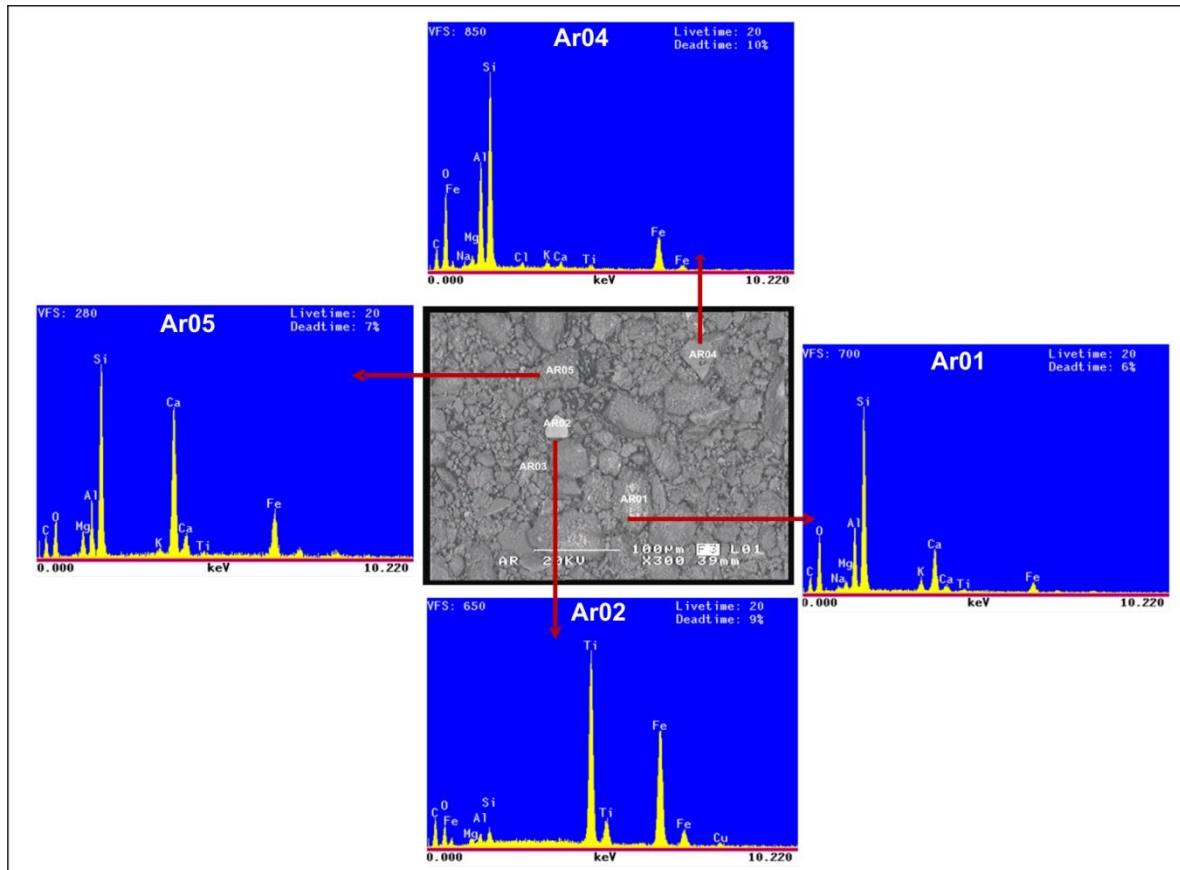


Figura 68. Partícula de Arcilla Natural

5.2.7. Arcilla 800°C

En el caso del material arcilloso se aplicó un tratamiento térmico a 800°C con el propósito de activarlo puzolánicamente. Se distingue en la fotomicrografía a 20000x una estructura colapsada cuasi-forme dispersada en comparación a la arcilla natural (Figura 69-a), con una distribución de partículas del rango de 139nm a 331nm (Figura 69-b).

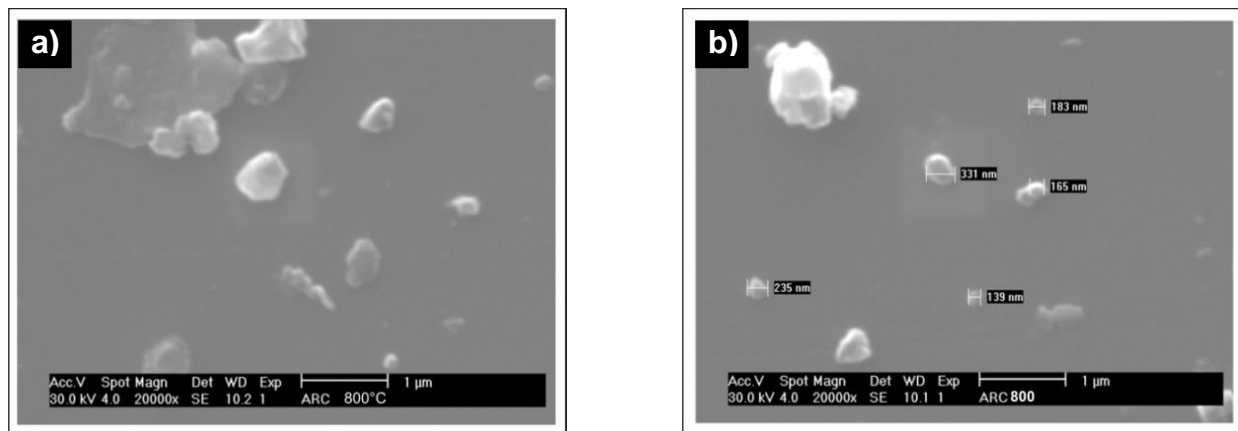


Figura 69. Morfología de Arcilla 800°C

5.2.8. Ceniza de Pergamino de Café

La morfología del pergamino de café presenta una estructura irregular en forma de placas delimitadas por bloques amorfos (Figura 70-a y Figura 70-b). Con un acercamiento de 2500x se observan partículas fragmentadas e irregulares de arcilla tratada térmicamente a 800°C (Figura 70-c). Por otra parte, con una aproximación de 60 000x se identifica una formación de partícula también de forma irregular (Figura 70-d). Al tratar térmicamente la cáscara de pergamino de café y obtener la ceniza, algunos se transforman en carbono debido al alto contenido de materia orgánica desprendido en el proceso de incineración.

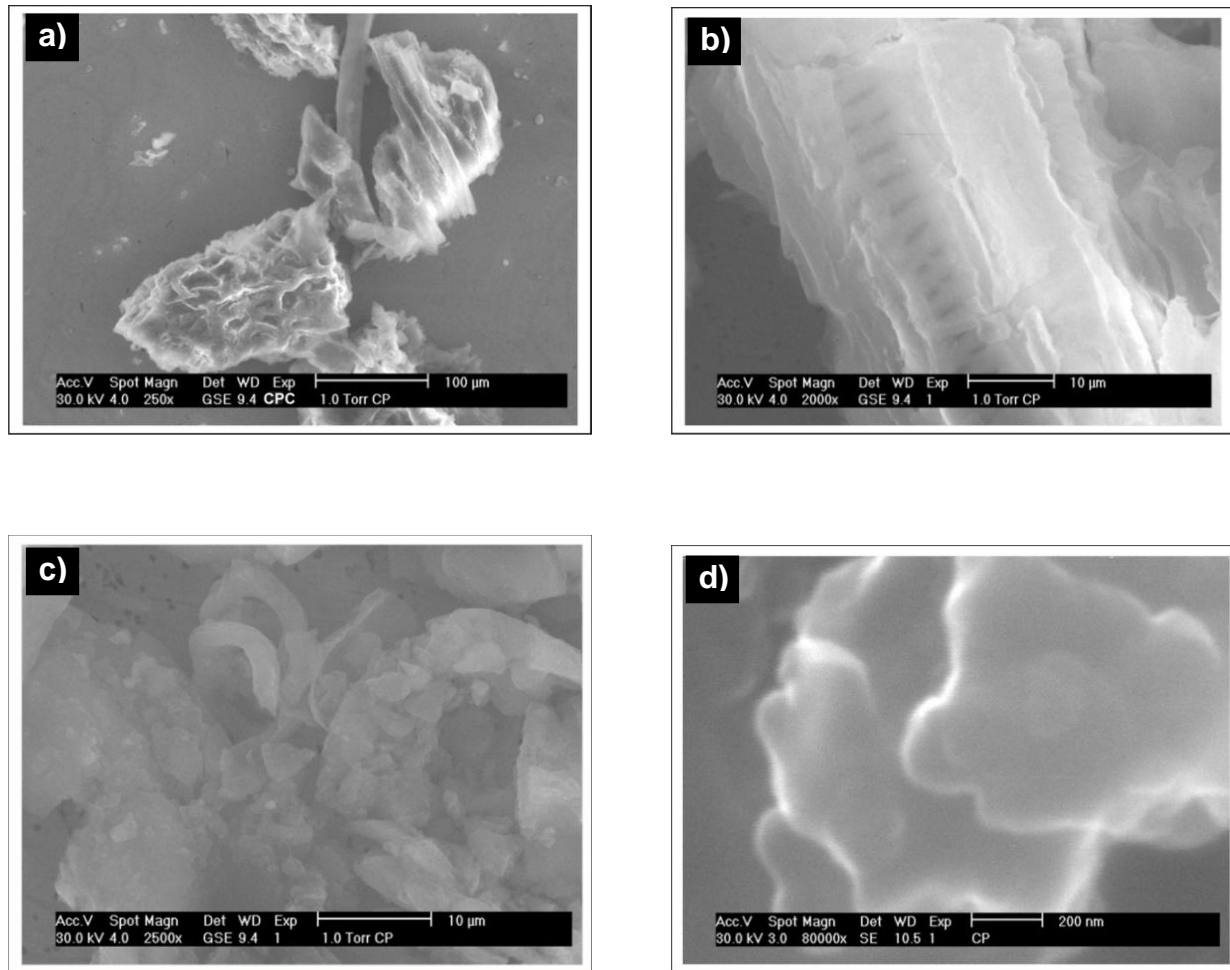


Figura 70. Morfología de la Ceniza de Café

(a)Material crudo a 250x, (b) Lamina en estado crudo a 2000x, (c) Ceniza tratada térmicamente a 800°C a 2500x, (d) Ceniza tratada térmicamente a 1000°C a 60000x

5.2.9. Estudio del esquilmo mediante un microscopio estereográfico

La estructura de café oro fue estudiada mediante el empleo de un microscopio estereográfico marca Olympus, en donde se identificó la estructura del cafeto, observando al grano de café oro (Figura 71-a), además la capa de pericarpio que recubre al grano de cafeto (Figura 71-b, Figura 71-c). Asimismo se observa el pergamino de café (Figura 71-d) y la metamorfosis que sufre la ceniza a base de dos tratamientos térmicos a 800°C, la cual presenta indicios de formación de ceniza (Figura 71-e) y a 1000°C en donde la transformación es completamente en carbón con pequeñas hojuelas de ceniza (Figura 71-f).

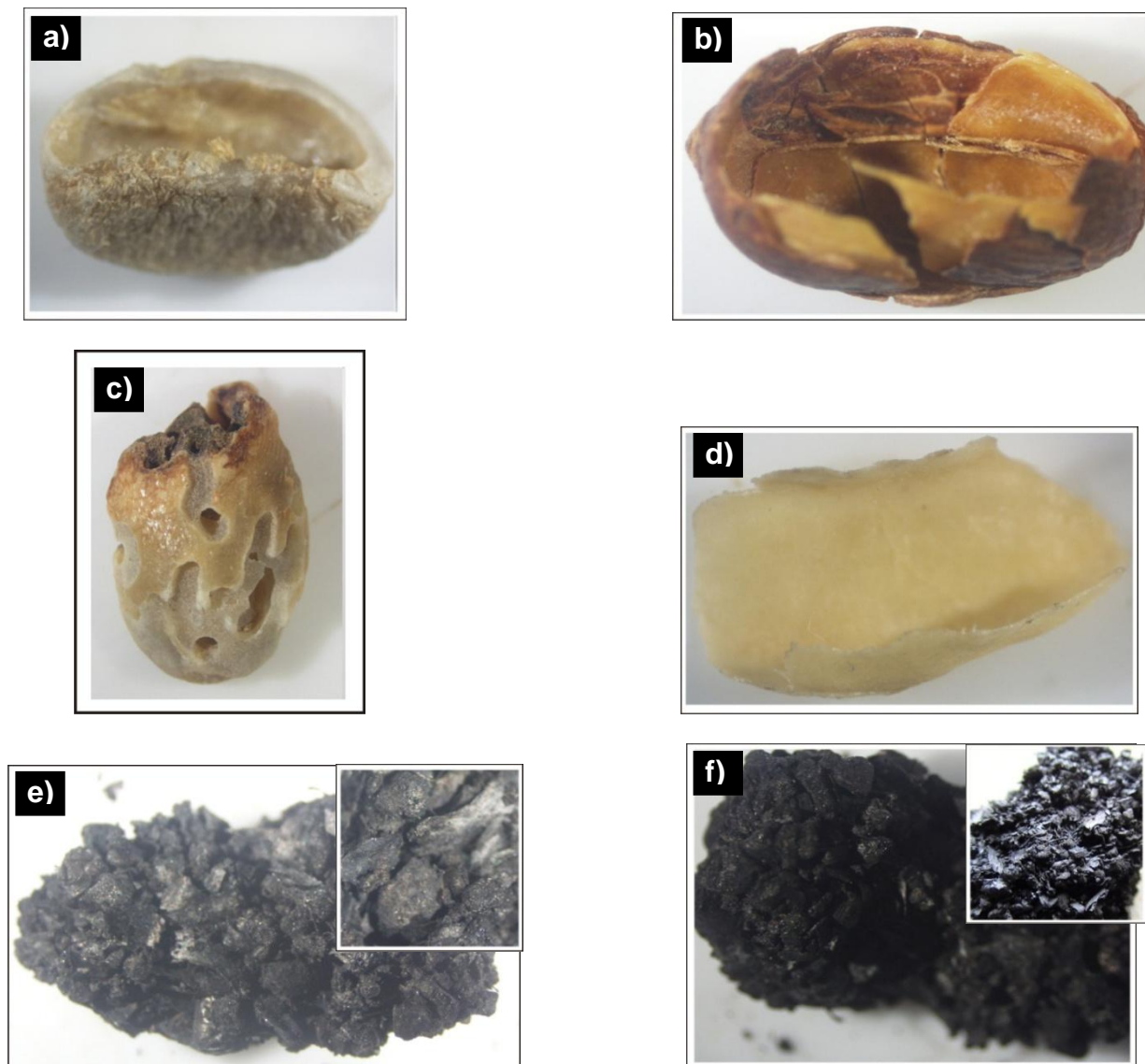


Figura 71. Elementos de un grano de café

(a) Café oro; (b) Pericarpio, (c) Grano de Café; (d) Pergamino de Café; (e); Ceniza de Café a 800°C; (f) Ceniza de Café a 1000°C.

Fuente Archivo Propio, 2006

5.3. Fase III: Caracterización de materiales

Los materiales en estudio recibieron un acondicionamiento el cual consistió en un tratamiento térmico a 800 y 1000°C para la obtención de ceniza de pergamino de café y para el material natural el tratamiento consistió a 800°C. El agregado pétreo utilizado para la elaboración de morteros consistió en arena caliza la cual no recibió acondicionamiento alguno, fue caracterizada por difracción de rayos X para la identificación de las fases cristalinas que la conforman además de realizarle un análisis granulométrico con un peso total de la muestra de 1352.09 gramos por medio de mallas con base a la norma ASTM C778 (Tabla 17).

Tabla 17. Análisis Granulométrico del Agregado Fino (Arena Caliza)

Arena Caliza				
Malla (US)	Abertura (Micras)	Peso Retenido (grs)	% Retenido	% Acumulado
16	1180	584.96	43.26	43.26
18	1000	69.42	5.13	48.40
20	850	38.61	2.86	51.25
30	600	172.29	12.74	64.00
40	425	98.82	7.31	71.30
50	300	94.75	7.01	78.31
100	150	124.97	9.24	87.55
200	75	137.45	10.17	97.72
-200		30.82	2.28	100.00
		1352.09	100.00	

Fuente: Archivo Propio, 2006

El propósito de caracterizar al material pétreo por estos medios fue el de examinar el ordenamiento de la partícula de agregado fino que involucre la capacidad de reacción química para ser considerado como agregado reactivo ya que este tiene la capacidad de unión química con la masa de productos de hidratación, involucrando reactividad en la cual participan componentes activos del agregado con iones OH⁻ de la pasta que alteran la interface rompiendo el enlace de unión mediante la formación del gel álcali-silicato. Además de la existencia de una diversidad de materiales que provienen de origen natural o sintético de los bancos de la región, los cuales se definen como materiales granulares.

En la Figura 72 se presenta el patrón de difracción de la arena de caliza acondicionada en un molino planetario para este análisis a una velocidad de giro de 300 rpm en un mortero de ágata. En el difractograma se identifica que el agregado fino se compone de carbonato de calcio CaCO₃ con rastros de dolomita CaMg (CO₃)₂ y cuarzo SiO₂.

Se realizó un estudio con el microscopio de barrido con el objeto de evaluar la morfología del agregado encontrando una partícula rómbica aglomerada de 500µm observada a 50x (Figura 73-a), además se identificaron partículas dispersas las cuales tienen un tamaño de partícula de 50 µm (Figura 73-b) infiriendo la composición de los elementos y la morfología de la arena caliza.

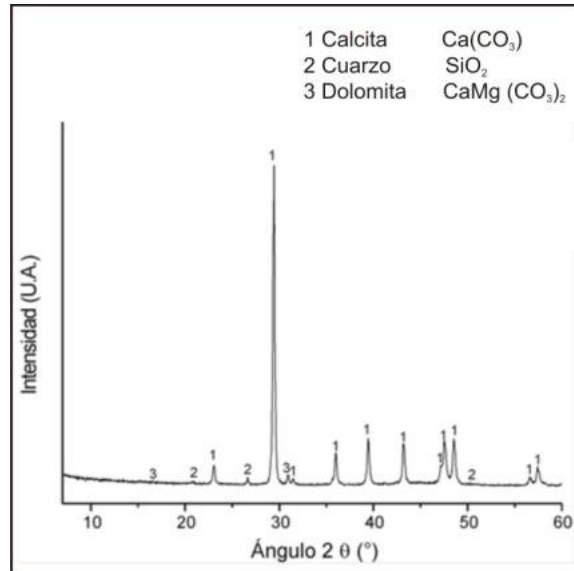


Figura 72. Difractograma de arena caliza

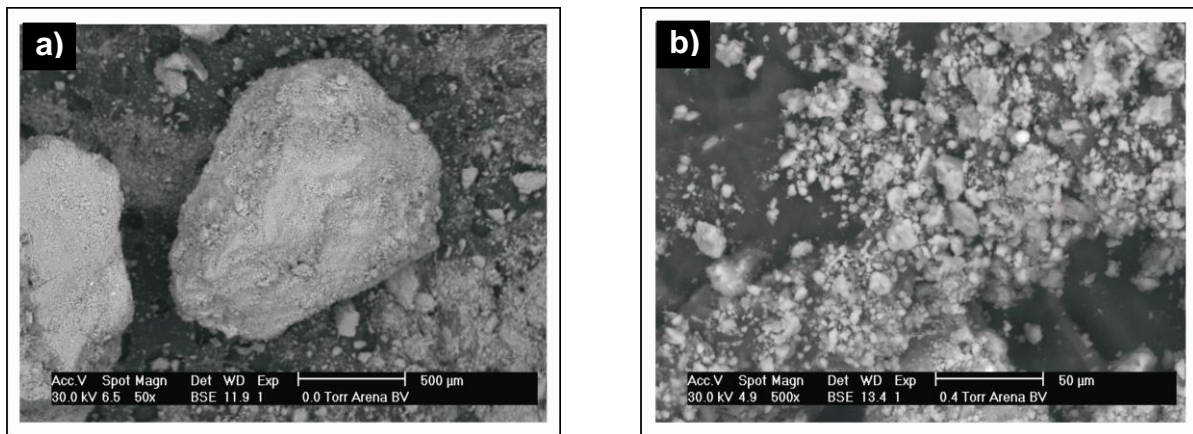


Figura 73. Morfología de la arena caliza #4
 Arena Caliza aglomerada (50x). (b). Arena caliza dispersada (500x)

5.4. Análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (DTA/TGA)

En la Figura 74 se identifica un pico exotérmico en el rango de ~ 100 - 200°C , producto del desprendimiento de materia orgánica y pérdida de humedad la cual se da por un cambio endotérmico, tomando lugar como un resultado de la reorganización de la materia. Adicionalmente se presenta un pico endotérmico en el rango de 313°C y $\sim 469^{\circ}\text{C}$ debido a los cambios químicos y a la reorganización molecular de la materia.

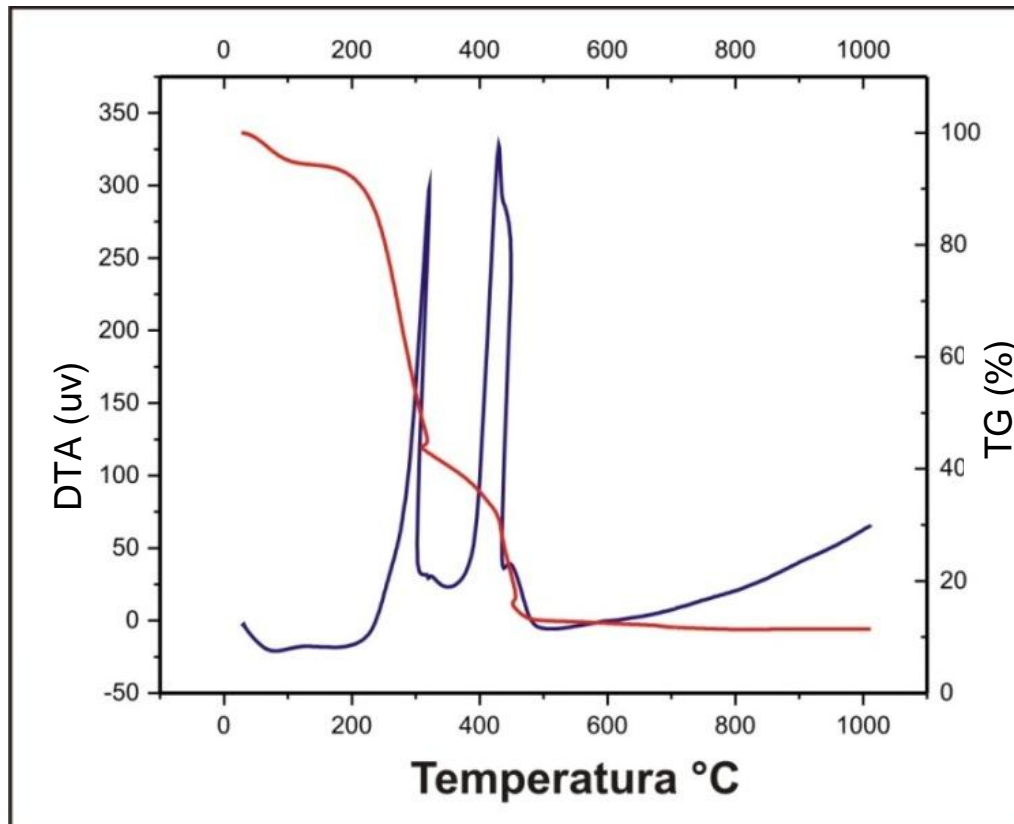


Figura 74. Termogramas de la ceniza de pergamino de café
Fuente: Archivo Propio, 2006

En el termograma observado en la Figura 75 se detectó que a los 90°C se presenta la pérdida de agua absorbida por la arcilla, la segunda a 290°C se atribuye a la pérdida de agua de cristalización (proveniente de los grupos OH, la tercera y cuarta pérdida, a 460 y 595°C, respectivamente son atribuidas a la descomposición de materia orgánica como CO. La detección de pérdida de masa a 850°C se atribuye a la descomposición del carbonato de calcio, CaCO_3 , en CO. El carbonato de calcio puede requerir que a la hora de elaborar morteros o pastas los requerimientos de agua sean mayores, algunos minerales arcillosos adquieren actividad puzolánica mediante tratamiento térmico a temperaturas entre 600 y 900°C, el cual elimina el agua adsorbida en la arcilla y resulta en la formación de una estructura colapsada cuasi amorfa que es reactiva hacia sustancias alcalinas además de eliminar al CaCO_3 .

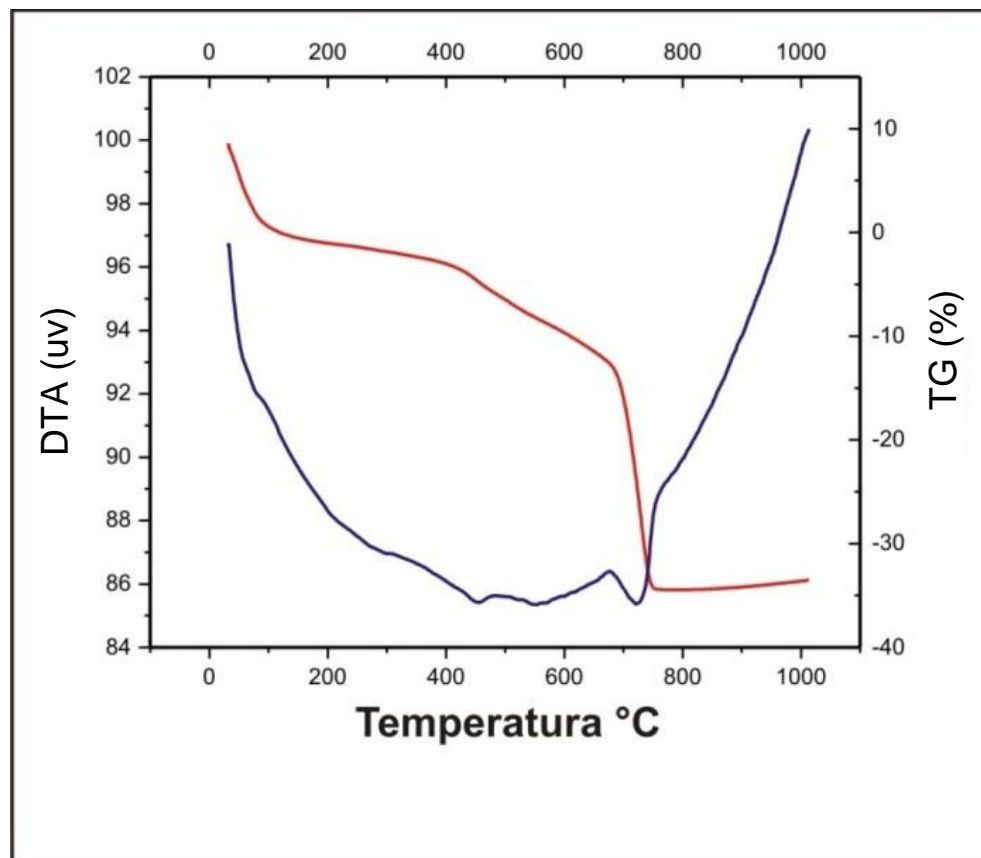


Figura 75. Termogramas ATD/TG de arcilla natural

Fuente: Archivo Propio, 2006

5.5. Difracción de rayos X

La ceniza del pergamino de café fue caracterizada por difracción de rayos x en tres circunstancias (material crudo, tratamiento térmico a 800°C y 1000°C). En el difractograma se detecta primeramente un estado amorfo presente el pergamino de café molida finamente (Figura 76-a), en cambio con el tratamiento térmico a 800°C se identifican los picos de calcita, carbonato de potasio hidratado, el cual es una sal soluble en agua y fairchildite la cual desaparece con el tratamiento térmico a 1000°C (Figura 76-b, 66-c).

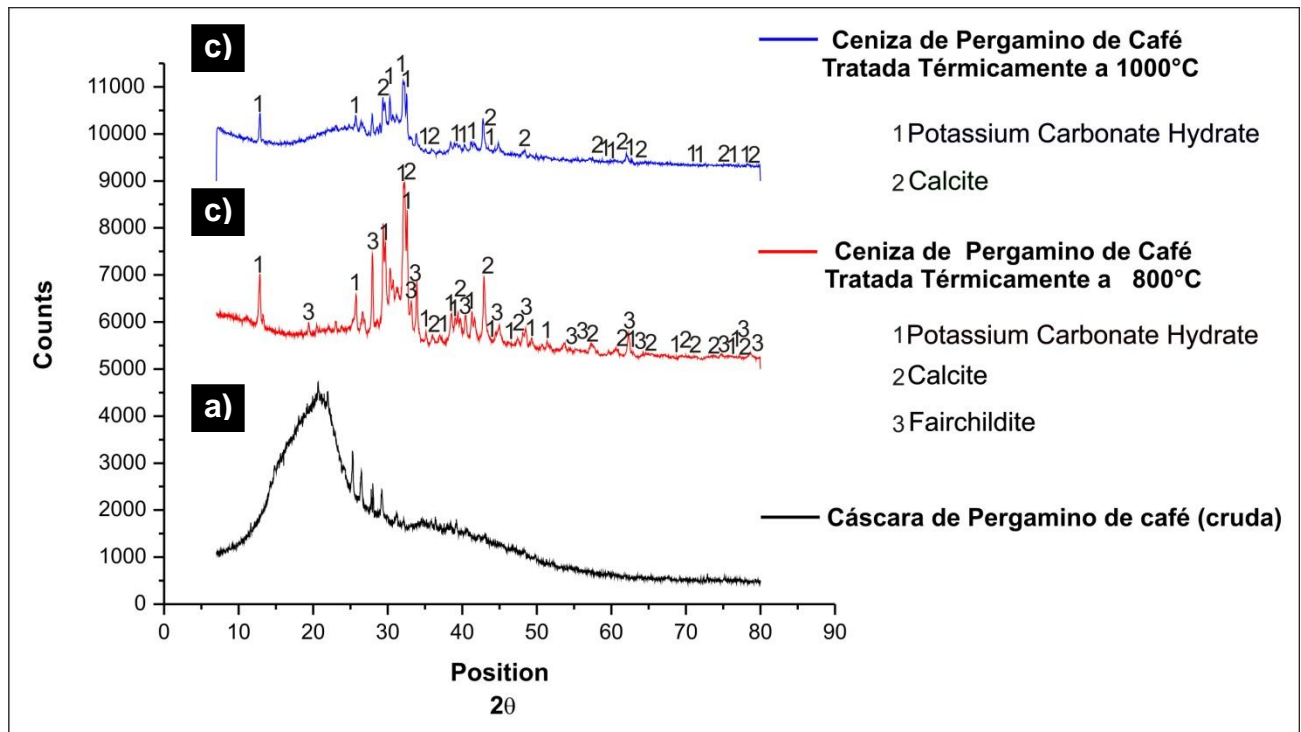


Figura 76. Difractograma de la ceniza de cáscara de café
Fuente: Archivo Propio, 2006

Por otra parte se estudió al material arcilloso en estado natural y con tratamiento térmico a 800°C. Encontrando que algunos minerales arcillosos adquieren actividad puzolánica mediante calentamiento a temperatura entre 600 y 900°C. Se identificaron los picos en estado natural de la arcilla encontrando calcita en forma cristalina además de illita la cual es un filosilicato o silicato laminar, bastante similar a la muscovita con un porcentaje mayor de silicio, magnesio, hierro, agua y potasio interlaminar (Figura 77-a). Las cuales desaparecen con el tratamiento térmico presentándose la cal y muscovita esto permite conocer que el material arcilloso en estado natural presenta un alto contenido de carbonato de calcio el cual generara una demanda de agua de consideración al interactuar con materiales cementivos (Figura 77-b) .

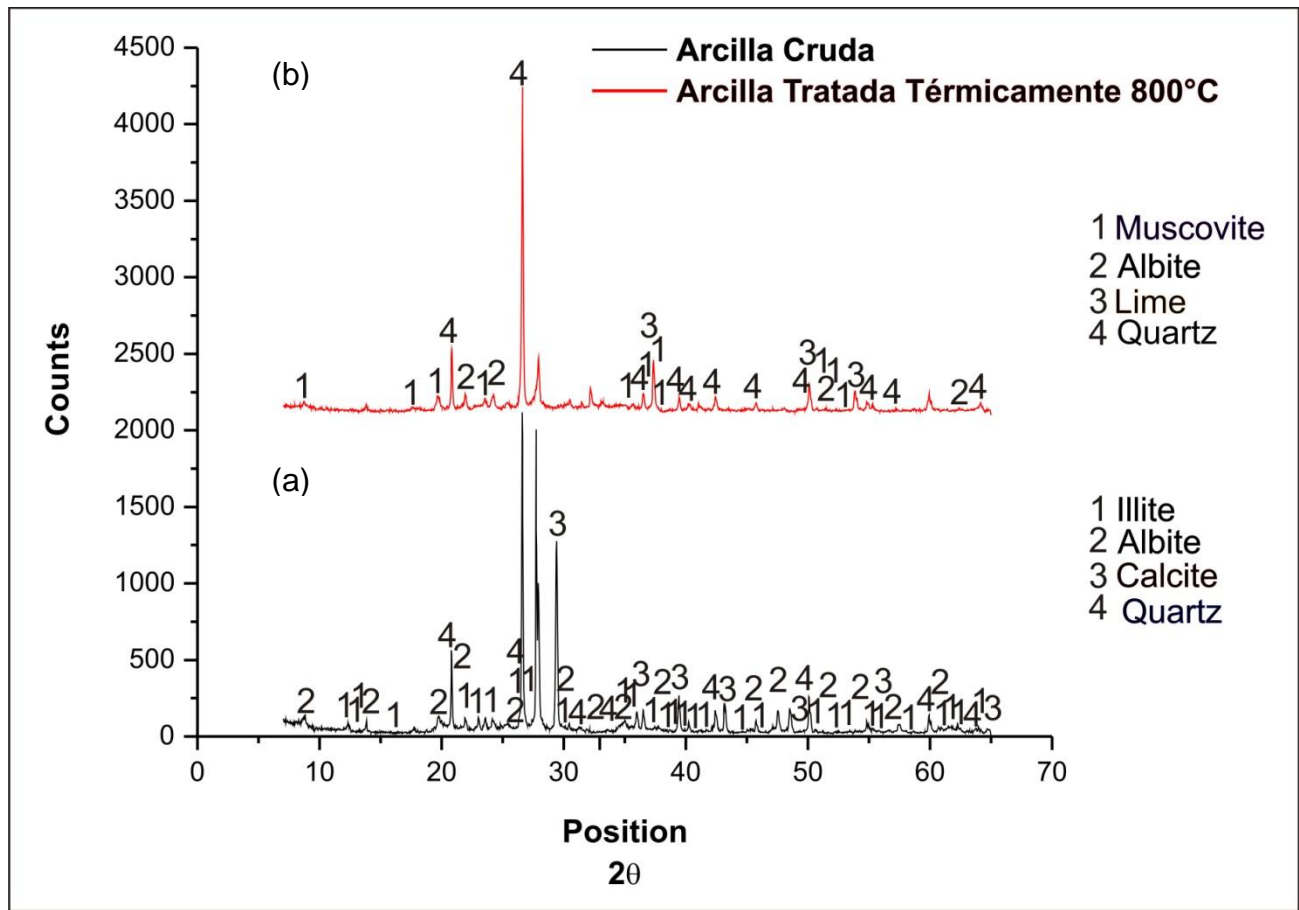


Figura 77. Difractograma de arcilla
Fuente: Archivo Propio, 2006

5.6. Difracción de rayos láser

En el análisis de la distribución del tamaño de partícula se encontró que para la muestra de cemento Pórtland compuesto tiene un tamaño de partícula tal que el 90% es menor a $35.65\mu\text{m}$ (Figura 78-a), con un límite de confianza del 95% con un rango de $0-41.21\mu\text{m}$ en comparación al del cemento Pórtland Ordinario con $0-46.19\mu\text{m}$. El cemento ordinario tiene un tamaño menor al 90% del $39.81\mu\text{m}$ (Figura 78-b) y que el tamaño promedio de ambos cementos respectivamente es de $17.0146\mu\text{m}$ y $20.3282\mu\text{m}$.

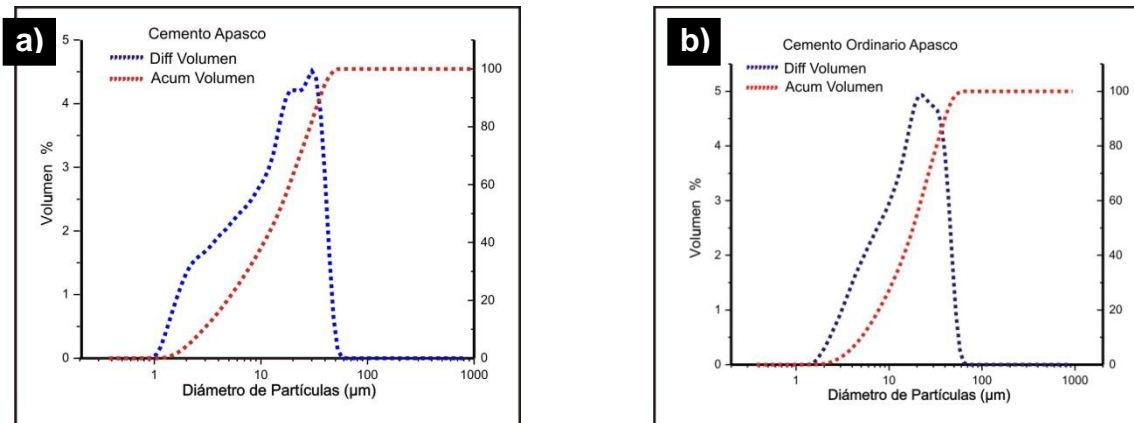


Figura 78. Tamaño de Partícula del Cemento
(a)Cemento Pórtland Compuesto (Apasco), (b) Cemento Pórtland Ordinario (Apasco)

Para el material de ceniza de pergamino de café presenta una distribución del tamaño de partículas tal que el 90% es menor a $236.1\mu\text{m}$ y el 50% es menor a $98.96\mu\text{m}$ (Figura 79-a), por su parte la caliza exhibe una concentración mayor de partículas del orden de $253.9\mu\text{m}$ (Figura 79-b). Teniendo respectivamente un límite de confianza del 95% de $0-282.3\mu\text{m}$ y $0-340.0\mu\text{m}$.

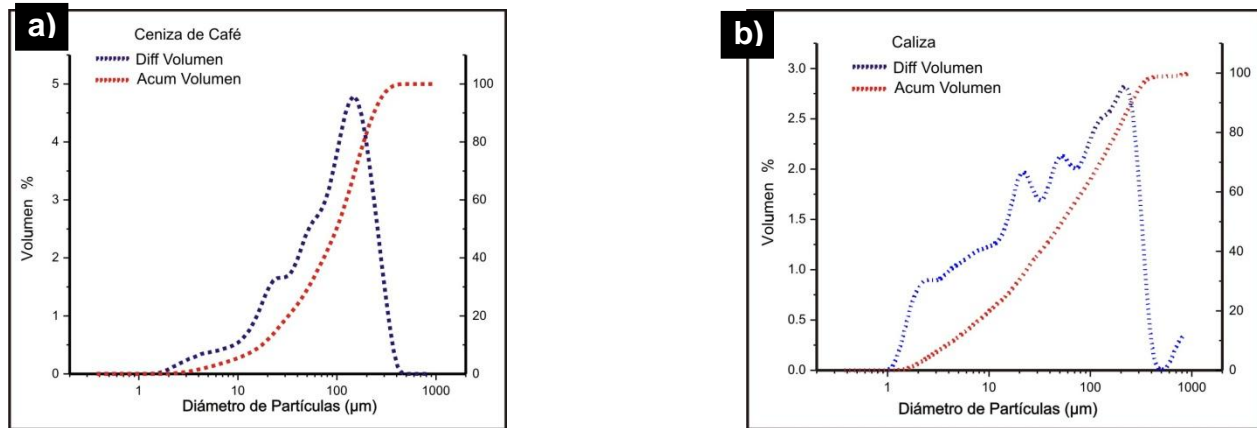


Figura 79. Tamaño de Partícula de Material Agrícola-Material Natural
(a)Ceniza de Pergamino de Café, (b) Caliza

La ceniza volátil en estudio presentó una concentración de partículas menores al 90% del orden de $87.67\mu\text{m}$ y menores al 10% con $10.351\mu\text{m}$ (Figura 80-e). Los resultados reportados por MEB corresponden a $1.95\mu\text{m}$ a $9.17\mu\text{m}$. En la literatura Metha (1998) reportó una variación del orden de $1.0\mu\text{m}$ a $150\mu\text{m}$ encontrada por medio del SEM y por medio del coulter el tamaño de partículas fue menor a $1\mu\text{m}$ de diámetro. La norma ASTM C 618 indica que menos del 34% de la ceniza debe retenerse en la malla 45 micras (malla No.325), sin embargo es importante conocer la distribución de tamaño de partícula. La variación de distribución de tamaño de partícula entre cenizas es muy grande aun entre las cenizas de una misma planta.

Por su parte el humo de sílice tiene una distribución de partícula cuya concentración es menor a $72.61\mu\text{m}$ (Figura 80-f). Taylor (2001) reporta que las esferas de humo de sílice típicamente tienen un diámetro de 100nm , las partículas evaluadas mediante MEB se detectaron partículas con un diámetro de 107nm a 303nm .

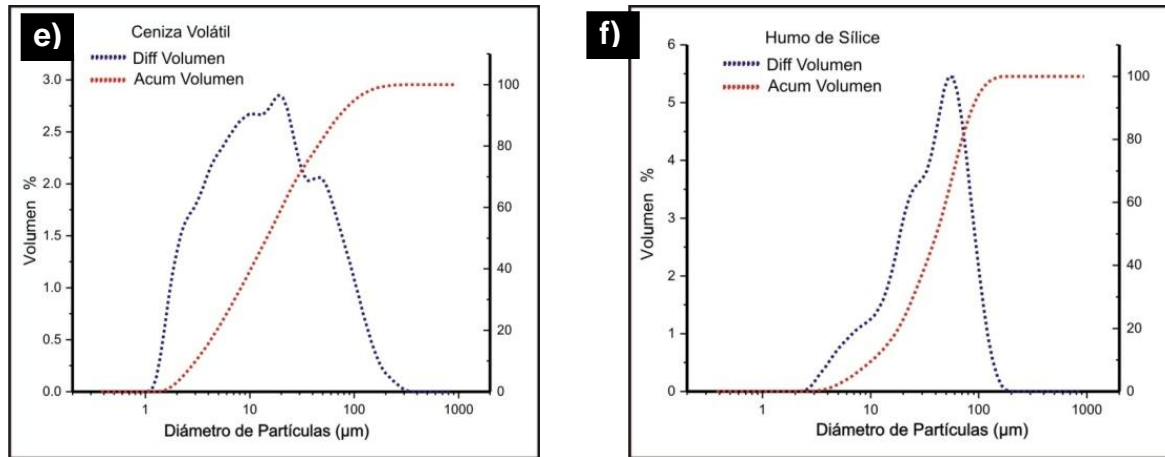


Figura 80. Tamaño de Partícula de Material Industrial
(e)Ceniza Volátil, (f) Humo de Sílice

EL tamaño de partícula del material arcilloso presente en estado natural corresponde a 108.6μm con una concentración de partículas menor al 90% siendo equiparables a los registrados para la arcilla tratada térmicamente a 800°C, teniendo una diferencias de promedio respectivamente del orden de 43.009 μm a 52.8096 μm , con un diámetro de partícula de 105 nm a 181nm para la arcilla natural y 139nm a 331nm para la arcilla tratada térmicamente (Figura 81-g, 81-h).

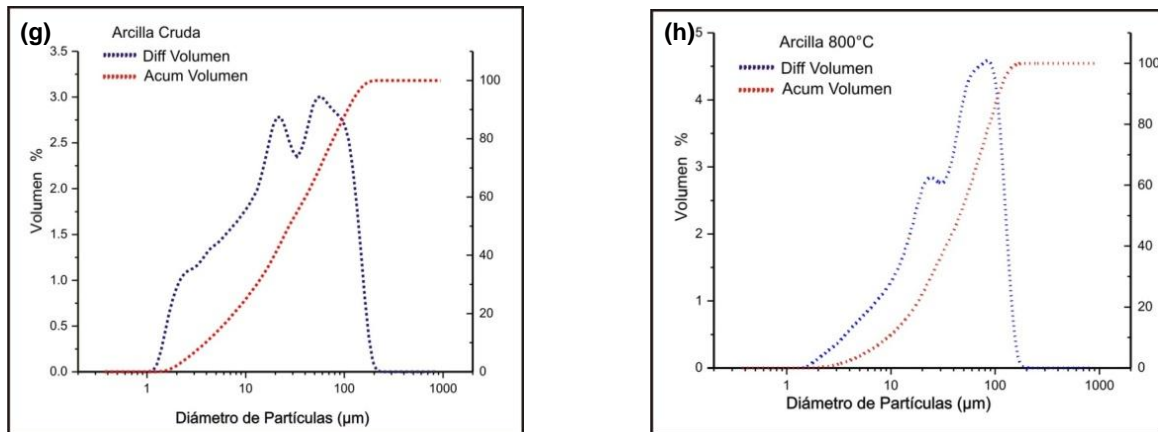


Figura 81. Tamaño de Partícula de Material Natural
(g)Arcilla Natural, (h) Arcilla Tratada Térmicamente a 800°C

5.7. Fase IV: Elección del método de curado

Los resultados obtenidos mediante la utilización del microscopio de barrido permitieron identificar una matriz heterogénea con un nivel de incorporación de ceniza del 50%, encontrando partículas de ceniza sin reaccionar, productos de hidratación precipitados en cenizas huecas, se identificó la influencia del método de curado en seco la cual consistió en la presencia grietas producidas por contracción y en las partículas de cemento sin hidratar (Figura 82). Por otra parte en la pasta curada en húmedo disminuyen las grietas y la cantidad de partículas de cemento sin hidratar encontrándose mayor cantidad de productos de hidratación, esto es debido a que no se presenta la emigración hacia el exterior de los productos (Figura 83).

Lo cual permitió seleccionar el método de curado en húmedo para los sistemas de pastas y morteros con incorporación del 20 y 50% debido a la homogeneidad de la matriz y a la disminución de ruido experimental ocasionado con la formación de microgrietas.

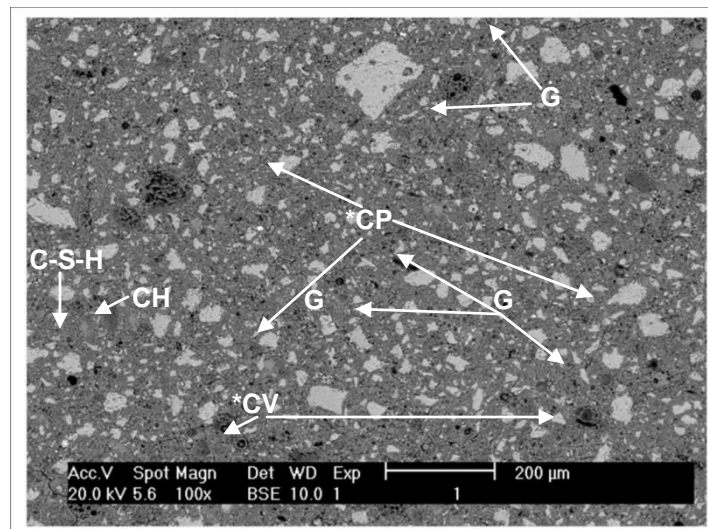


Figura 82. Ceniza volátil 50% curada en seco a 20°C

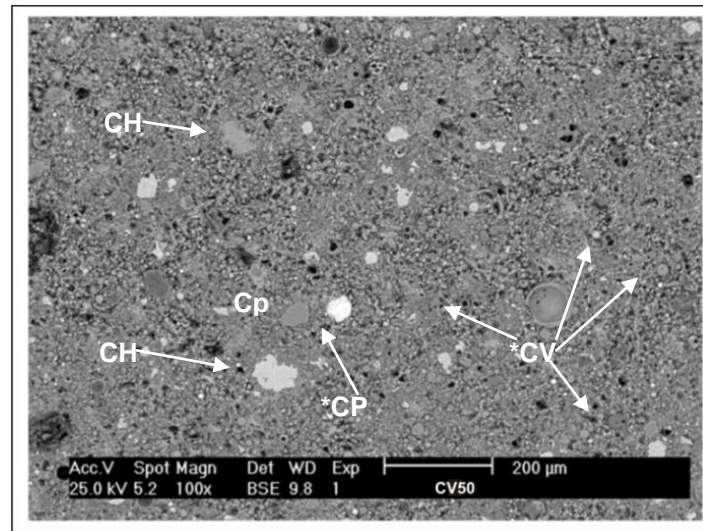


Figura 83. Ceniza volátil 50% curada en húmedo a 20°C

*CP= Cemento Pórtland sin reaccionar

Cp=Cemento hidratado

*CV= Ceniza volátil sin reaccionar

P= Ceniza volátil con reaccionon

CH= Hidróxido de calcio

C-S-H= Silicato de calcio hidratado

G= Grieta

5.8. Fase V: Resistencia a la compresión de pastas

Las pastas de los sistemas de ceniza volátil con incorporación del 50% con respecto al cemento Pórtland y los sistemas de arcilla (natural) 50%, exteriorizan tempranas resistencias iniciales, sin embargo corresponden a una disminución de sus resistencia respectivamente a edades de veintiocho días, teniendo un patrón de decrecimiento posterior a los siete días (Figura 84).

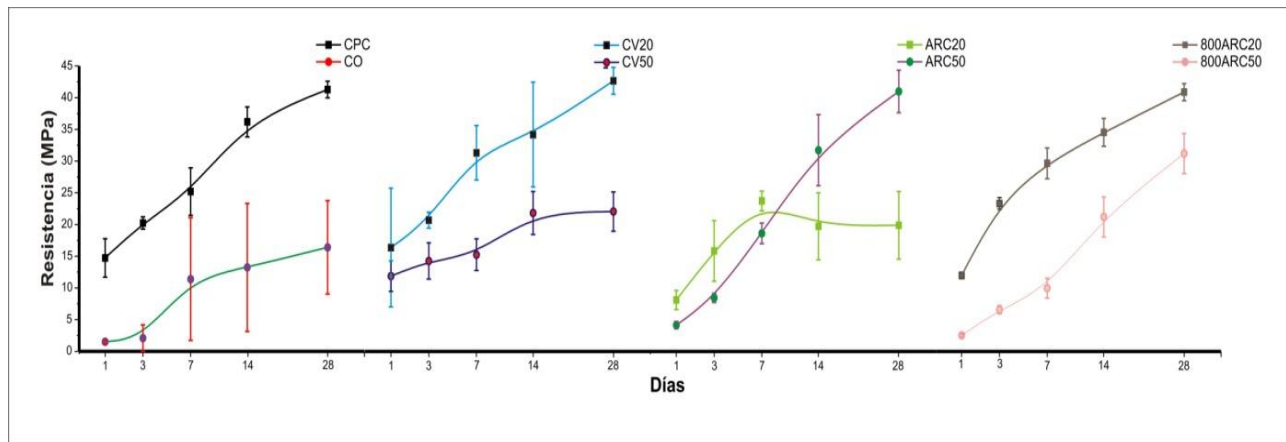


Figura 84. Resistencia a la compresión de pastas

Por su parte el sistema de arcilla con tratamiento térmico a 800°C con un 50% de incorporación manifiesta igual que la arcilla natural con 50% bajas resistencias iniciales de todos los sistemas, sin embargo los valores incrementan a partir de los siete días de curado en ambos sistemas desarrollando a los veintiocho días resistencias mayores de 40 MPa. En comparación con la ceniza volátil con incorporación de 20% y el sistema de arcilla natural de 20% son los sistema más destacando teniendo un desarrollo mayor con respecto al control en veintiocho días de 45 MPa.

5.9. Tiempos de Fraguado por aguja Vicat

Complementario a los estudios de calorimetría isotérmica por conducción se realizaron pruebas de penetración de aguja Vicat de los sistemas mencionados. Se midió el tiempo de fraguado, el cual corresponde aproximadamente con la curva de calorimetría presentada por cada sistema. Las pruebas se realizaron en similitud a la norma C 191 de métodos de prueba estándar para tiempos de fraguado de cemento hidráulico por aguja Vicat. En la Figura 85 se observa el tiempo de fraguado de la ceniza volátil con un 20% de incorporación en el cemento Pórtland tomando un tiempo de 345 minutos en comparación con la pasta de ceniza volátil 50% que alcanza su fraguado en un período de 330 minutos.

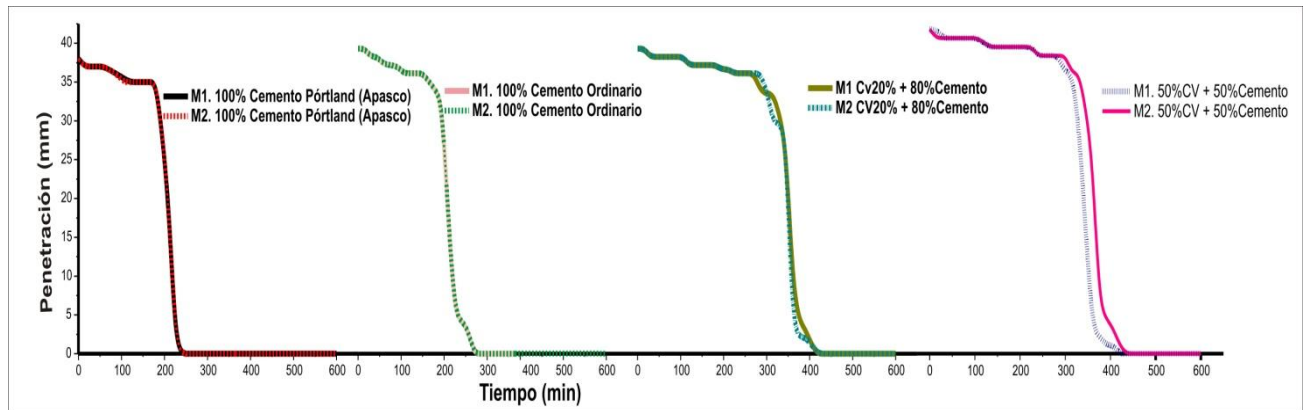


Figura 85. Tiempo de fraguado de ceniza volátil (20% - 50%)

Por otra parte el tiempo estimado para el fraguado de la arcilla natural con 20% de incorporación consistió en 225 minutos su homologado con un 50% de incorporación alcanzó en 300 minutos el tiempo de fraguado correspondiente (Figura 86).

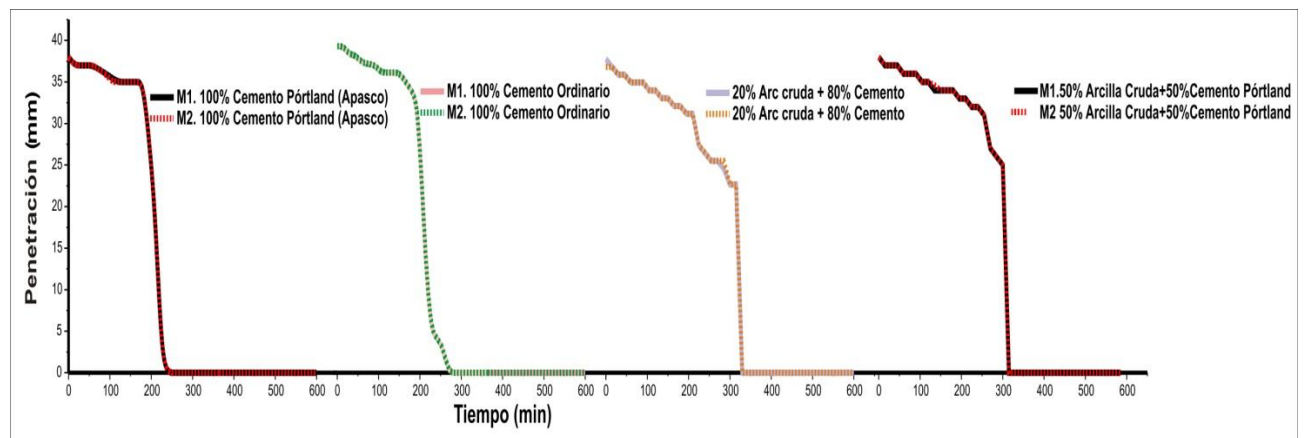


Figura 86. Tiempo de fraguado de arcilla natural (20% - 50%)

El material arcilloso tratado térmicamente presenta con un nivel de sustitución de cemento del orden del 20% un tiempo de fraguado de 285 minutos y si la sustitución es al 50% le corresponde 315 minutos esto es en razón a la demanda de agua que los materiales necesitan para completar el proceso de hidratación (Figura 87).

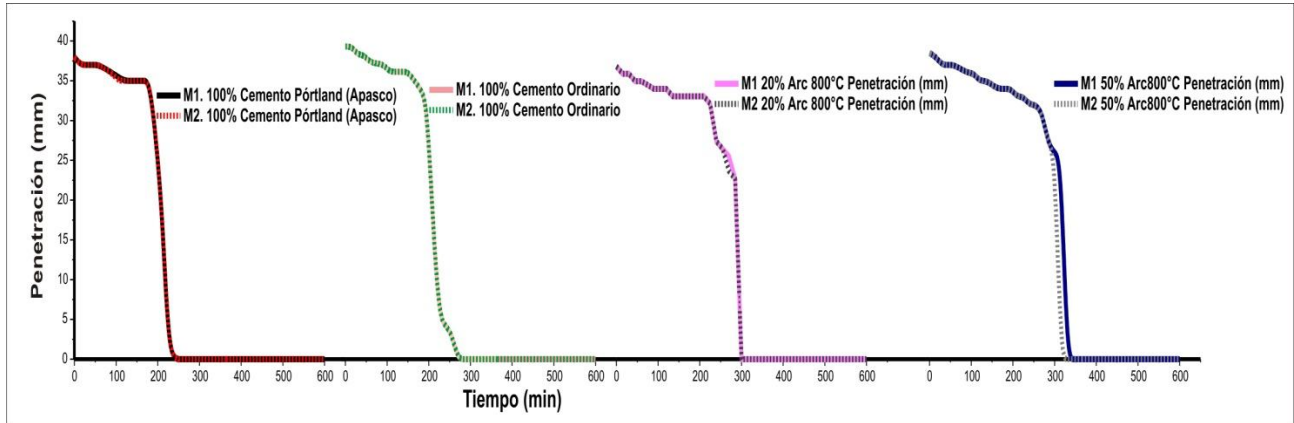


Figura 87. Tiempo de fraguado de arcilla 800°C (20%)

En la Figura 88 se observa el aspecto de las probetas al terminar la prueba de vicat los especímenes correspondientes evaluados después de un tiempo de 24 horas.

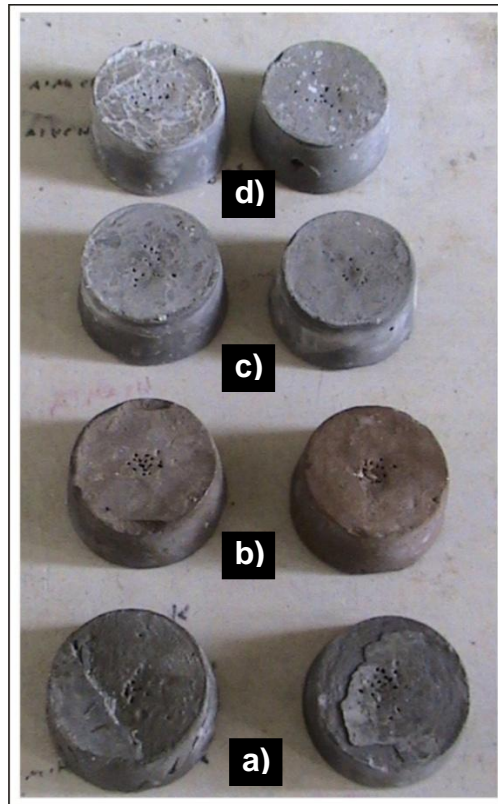


Figura 88. Aspectos de probetas al término de las pruebas de Vicat
 (a) Ceniza volátil (20y50%), (b) Arcilla 800°C (20 y50%), (c) Arcilla (20 y 50%), (d) Cemento Portland Compuesto

5.10. Resistencia a la compresión morteros

El mortero elaborado con incorporación del 20% de arcilla en estado natural a los tres días desarrolla una resistencia de 11.435 MPa con una tendencia lineal, la cual se refleja con la resistencia alcanzada a los catorce días de 26.685 MPa, pero es notoria que a la edad de veintiocho días existe un decrecimiento con respecto a la resistencia de compresión alcanzando 17.5725 MPa, teniendo una disminución del orden de 9.1125 Mpa comparables al 65.84%. Por su parte los morteros elaborados con la arcilla en estado natural con un 50% de incorporación con respecto al cemento tienden un patrón en el cual se identifica que a los tres días exhiben una resistencia a la compresión de 6.375 MPa siendo está menor en 5.06 Mpa con respecto al espécimen elaborado con un 20% de incorporación del material arcilloso (Figura 89).

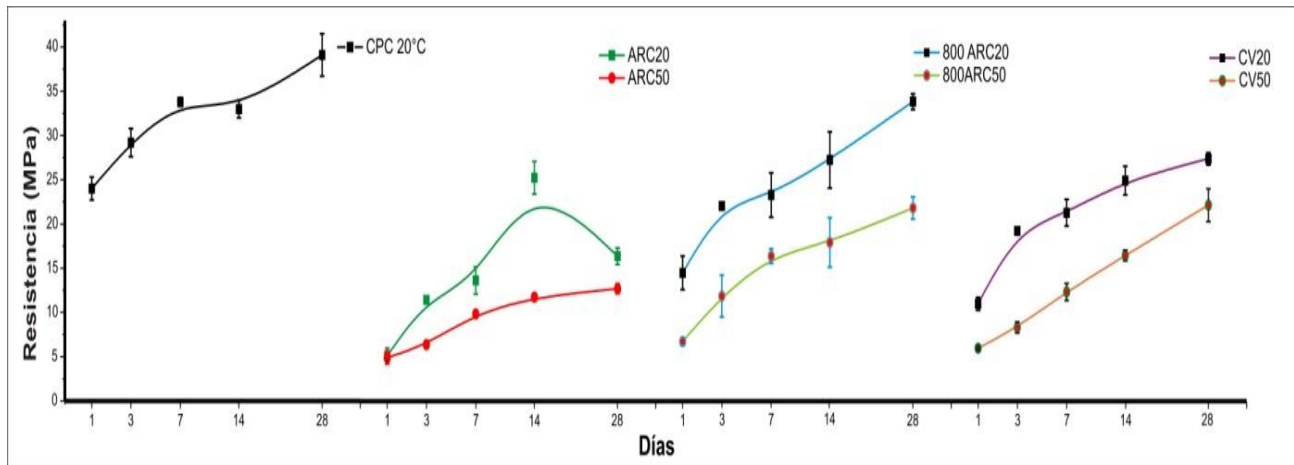


Figura 89. Resistencia a la compresión de morteros
Fuente: Archivo Propio, 2006

Subsecuentemente a los catorce días se alcanza una resistencia de 11.8475 MPa y a los veintiocho días se desarrolla una resistencia a la compresión de 12.5575 Mpa. Esto nos permite visualizar que la incorporación hecha del material arcilloso en el cemento en un 20% de incorporación, por el alto contenido de carbonato de calcio y además por las condiciones intrínsecas del agregado de la región incrementa las exigencias de agua observadas en las microfotografías (Figura 99) realizadas en las pastas y en los morteros mediante el MEB, generando una regresión en la resistencia comparables con los especímenes de pastas, por su parte los morteros con un 50% de incorporación desarrollan tardíamente su resistencia.

Los especímenes de morteros incorporados con el 20% de arcilla tratada térmicamente presentan a los tres días de su elaboración una resistencia de 22.1425 MPa, desarrollando a los catorce días de 26.6725 MPa y a los veintiocho días de 27.89 MPa. Se conoce que el proceso de reacción de materiales puzolánicos inicia entre los 3 y 14 días cuando el 70 y 80% de la alita contenida en el cemento ha reaccionado (Daimiel, 1986).

Las muestras con un 50% de incorporación de arcilla tratada a 800°C, manifiestan un proceso de resistencia a los tres días de 10.7875 MPa, siendo desfavorables con respecto al control de mortero de cemento (100%) el cual tiene una resistencia de 29.2 MPa, a los catorce días de su elaboración el espécimen de arcilla 50% con tratamiento presenta una resistencia de 18.4975MPa y a los veintiocho días 21.4775 MPa teniendo una disminución de 5.1945 MPa con respecto a la muestra de arcilla de 20% con las mismas condiciones de tratamiento.

En el caso de la ceniza volátil estudiada en una incorporación del 20% con una resistencia a los tres días de 19.125 MPa, a los catorce días obtiene una resistencia de 23.61 MPa y a los veintiocho días 28.875 MPa teniendo un valor menor de 10.225 MPa con respecto al control que desarrolla una resistencia de 39.1 MPa. Los morteros con incorporación de ceniza volátil en un 50% exponen a los tres días una resistencia de 8.22 MPa y a los catorce días 15.8 MPa siendo estas menores al control además se exterioriza una resistencia a los veintiocho días de 22.15 MPa, la literatura considera que el orden de sustitución ideal para que las esferas de ceniza volátil contribuyan a la reactividad y a la resistencia es del orden de 20%, por su parte el CANMET desarrollo especímenes con alto contenido de volumen de ceniza volátil alcanzando resistencias hasta 36.7MPa. En la Tabla 18 se observa la evaluación de la contribución de la reacción puzolánica en el desarrollo de la resistencia mecánica a compresión de los morteros que contienen material suplementario, estableciéndose el índice de actividad puzolánica (pozzolanic activity index, PAI), como cociente entre la resistencia mecánica a compresión del mortero con puzolana (R_t) y del mortero control (R_o).

$$PAI = \frac{R_t}{R_o} * 100$$

Tabla 18. Índice de actividad puzolánica de morteros curados a 28 días

Control a 28 días (100% cemento Pórtland) (MPa)	Sistemas en estudio con material suplementario	Resistencia a 28 días (MPa)	Índice de actividad puzolánica (%)
39.1	20% Arcilla sin tratamiento térmico	16.39	41.92
	50% Arcilla sin tratamiento térmico	12.71	32.51
	20% Arcilla con tratamiento térmico	33.86	86.59
	50% Arcilla con tratamiento térmico	21.84	55.85
	20% Ceniza volátil	27.39	70.05
	50% Ceniza volátil	22.15	56.64

5.11. Análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (DTA/TGA)

Se caracterizaron muestras selectas de morteros con incorporación de materiales suplementarios (ceniza volátil, arcilla natural, arcilla tratada térmicamente 800°C) por análisis térmico diferencial para observar el avance de las reacciones. De los resultados se pueden observar la reactividad de las puzolanas involucrada en los sistemas con la misma composición, basándose en el consumo de CH.

En los sistemas se presentan tres picos característicos el primero corresponde a los productos de hidratación del tipo C-S-H y etringita entre los 90 y 100 °C, y finalmente alrededor de los 420 °C se presenta el pico de CH. Para ambos sistemas se aprecia que el pico correspondiente a la formación de la etringita y C-S-H, se intensifica con el tiempo. Esto indica que la activación de la PFA comienza a partir de esta fecha, y sustrae el Ca presente del yeso reduciendo el contenido de este último. El pico correspondiente al CH tiende a permanecer estable en ambos casos durante los primeros 28 días, sin embargo, después de esta fecha la intensidad se ve disminuida ligeramente como resultado de la reacción puzolánica pero no desaparece completamente.

EL termograma de la pasta de cemento Pórtland (Figura 90) indica la pérdida a 425-550°C principalmente debido a la descomposición de CH y de AFM en el mismo rango de temperatura. La pérdida a los 550°C en parte es causado por CO₂ además por la fase final de deshidratación de C-S-H la fase anhidra del aluminato.

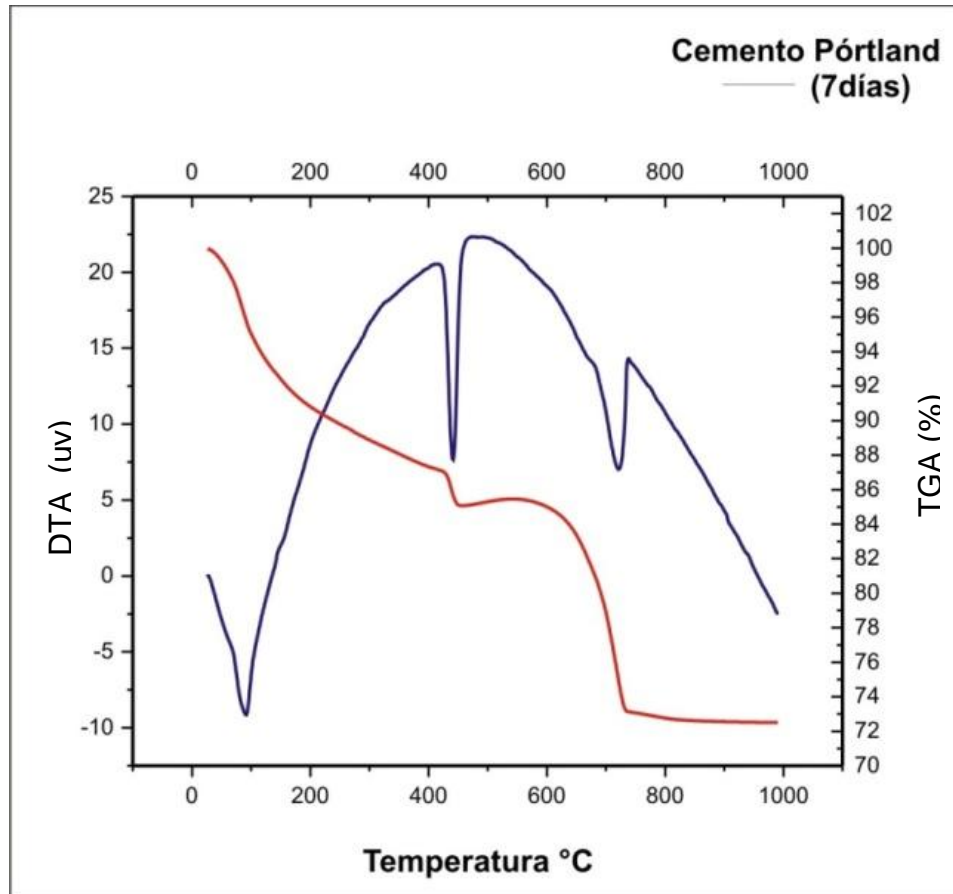


Figura 90. Termograma de cemento Portland
Fuente: Archivo Propio, 2006

La gráfica de ATD representada en la Figura, presenta un pico exotérmico en el rango de $\sim 100\text{-}400^\circ\text{C}$, producto de la pérdida de peso relacionada al proceso de pre-deshidroxilación, el cual toma lugar como un resultado de la reorganización en la capa octaédrica del aluminio. Adicionalmente se presenta un pico endotérmico en el rango de $500\text{ a }700^\circ\text{C}$ producto de la deshidroxilación de la caolinita (Figura 91).

La pérdida de agua combinada debido al tratamiento térmico causa el colapso de la estructura cristalina. La desorganización estructural causa un incremento de la energía interna, mientras que la sílice y la alúmina permanecen en estado amorfo.

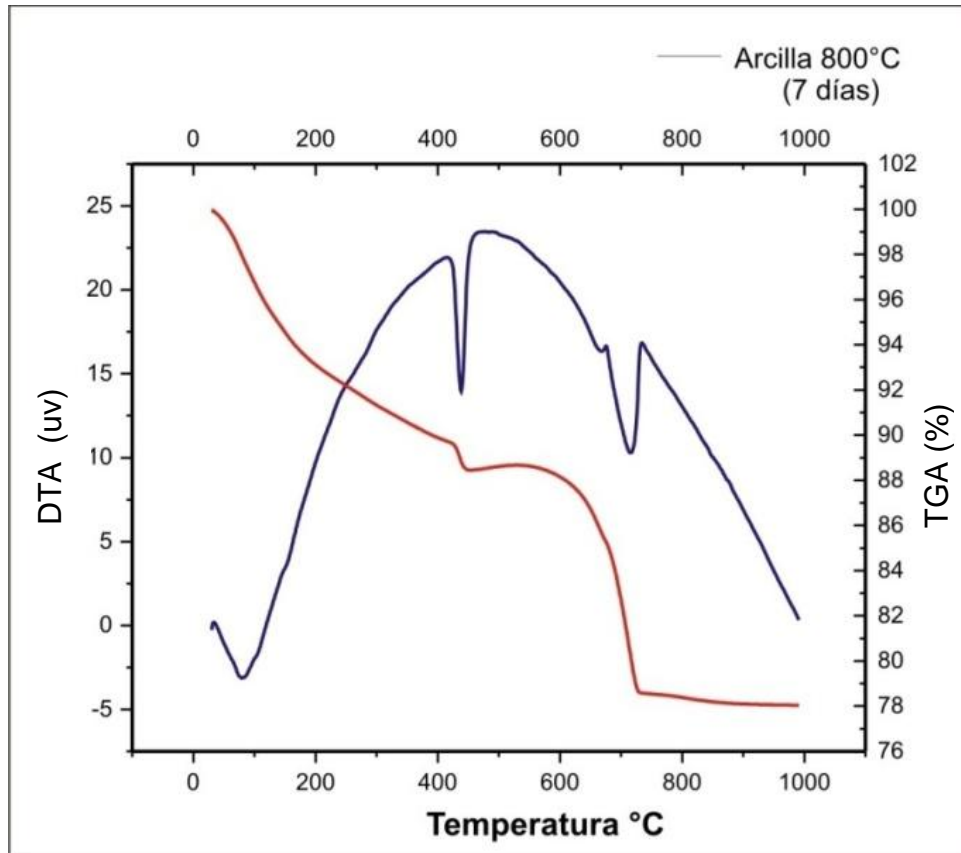


Figura 91. Termograma de Arcilla tratada termicamente
Fuente: Archivo Propio, 2006

El análisis termogravimétrico realizado a los morteros de ceniza volátil muestran una pérdida a los 400-450°C que se le atribuye al Ca(OH)_2 y a los 600-750°C es causada por la descomposición de CaCO_3 . La pérdida de peso en el rango de temperatura de 500-740°C significa la oxidación de carbón que se presenta en las plenosferas y cenosferas en forma de impurezas (Figura 92).

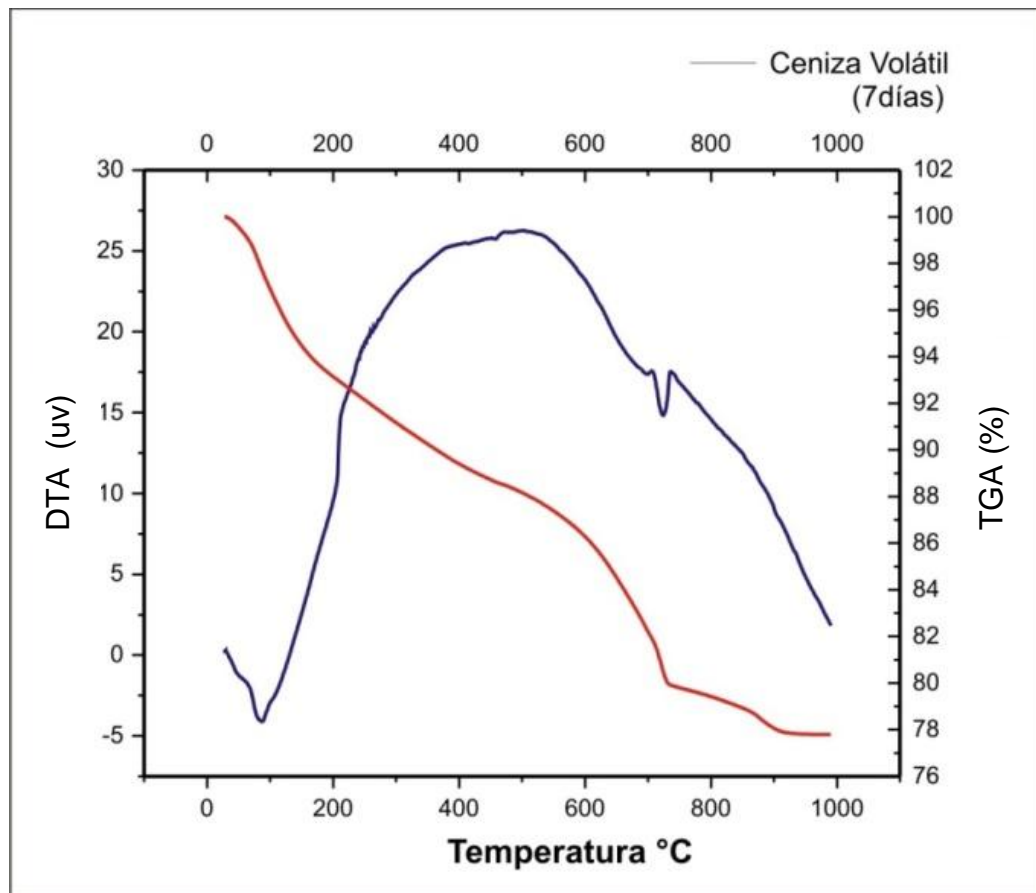


Figura 92. Termograma de ceniza volátil
 Fuente: Archivo Propio, 2006

5.12. Difracción de rayos X

El análisis efectuado mediante XRD a los morteros con incorporaciones puzolánicas se observa en la Figura 93, donde se identifica un difractograma de mortero de ceniza volátil, el sistema a los tres días (Figura 93-a) el cual presenta un pico de cuarzo [SiO₂] hatruita [Ca₃SiO₅] el cual es una forma de silicato tricálcico y la portlandita [Ca(OH)₂] que es un indicador de la reactividad que tiene el hidróxido de calcio con respecto al material sustituto de cemento. Con respecto a la Figura 93-b se identifica que el pico que se incorpora a los veintiocho días es la calcita [CaCO₃].

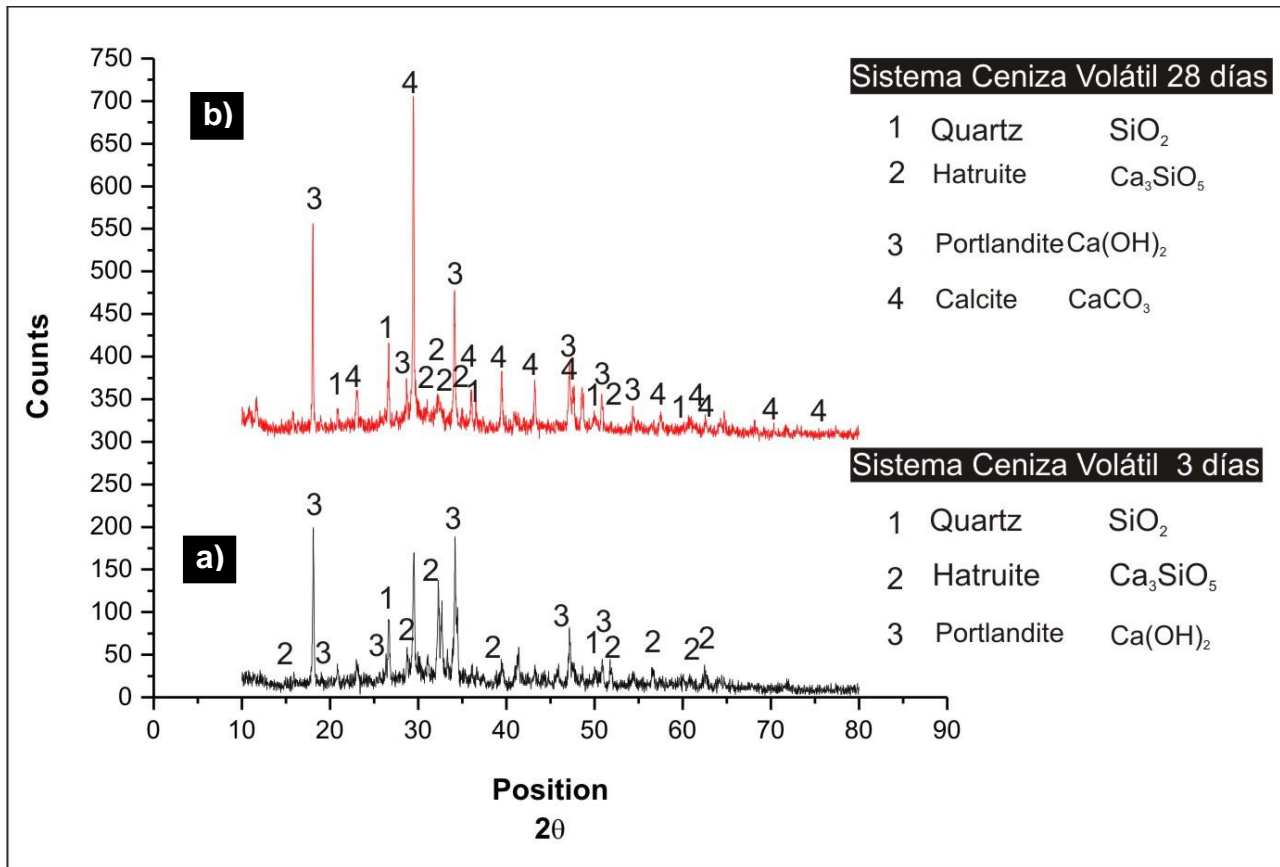


Figura 93. Difractograma de mortero de Ceniza volátil
Fuente: Archivo Propio, 2006

En el Difractograma ejemplificado en la Figura 94 se muestra el patrón de un sistema de mortero con arcilla natural el cual presenta las fases cristalinas de carbonato de calcio [CaCO₃] con cristalización en el sistema hexagonal, el hidróxido de calcio [Ca(OH)₂], cuarzo [SiO₂] y hatruita [Ca₃SiO₅]. Esta última disminuye considerablemente a los veintiocho días permitiendo la formación del pico de anorthita [Ca(Al₂SiO₂O₈)] la cual en combinación con la albita forman el grupo de plagioclasas.

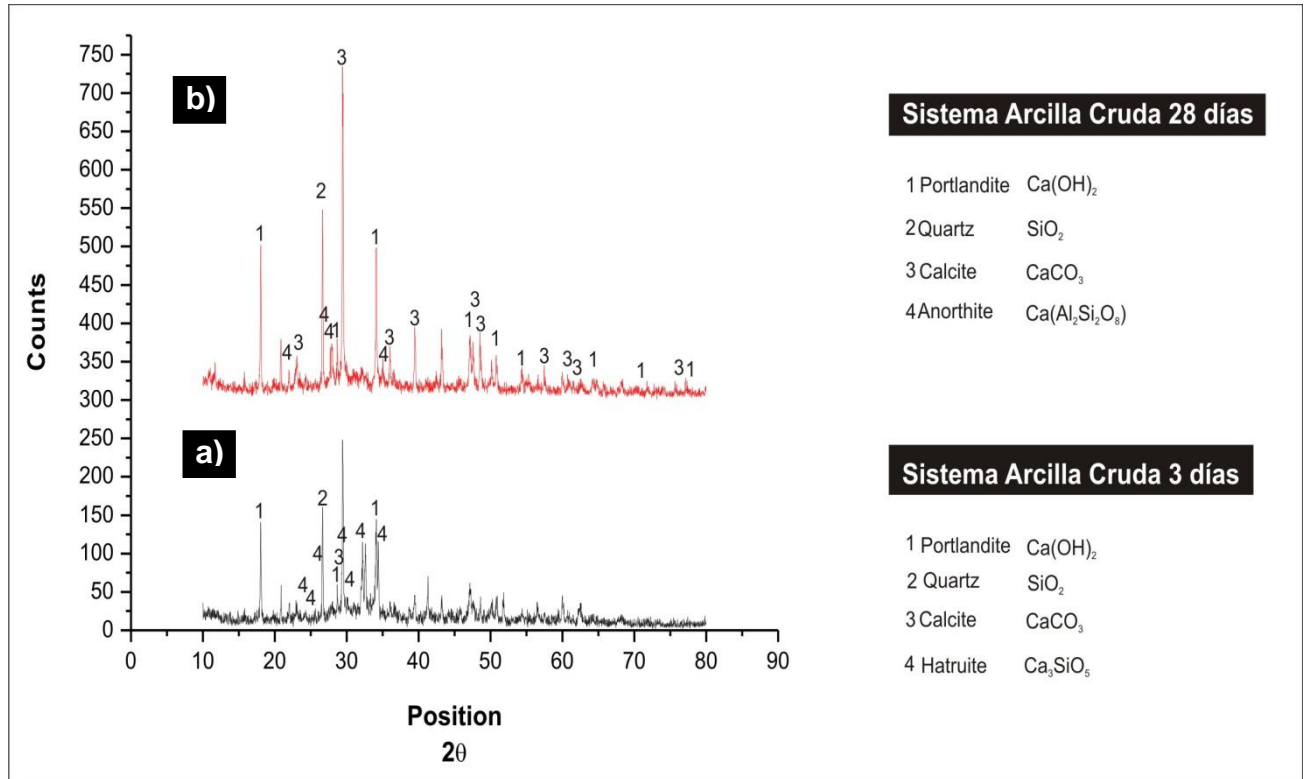


Figura 94. Difractograma de arcilla natural

El difractograma del morteros preparado con arcilla tratada térmicamente muestra a los tres días los picos de silicato de calcio $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$, albita $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, cuarzo $[\text{SiO}_2]$, portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, calcita $[\text{CaCO}_3]$. Por su parte el desarrollo de las fases cristalinas a los veintiocho días permiten identificar que desaparecen los picos de la albita $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ y silicato de calcio $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$ (Figura 95).

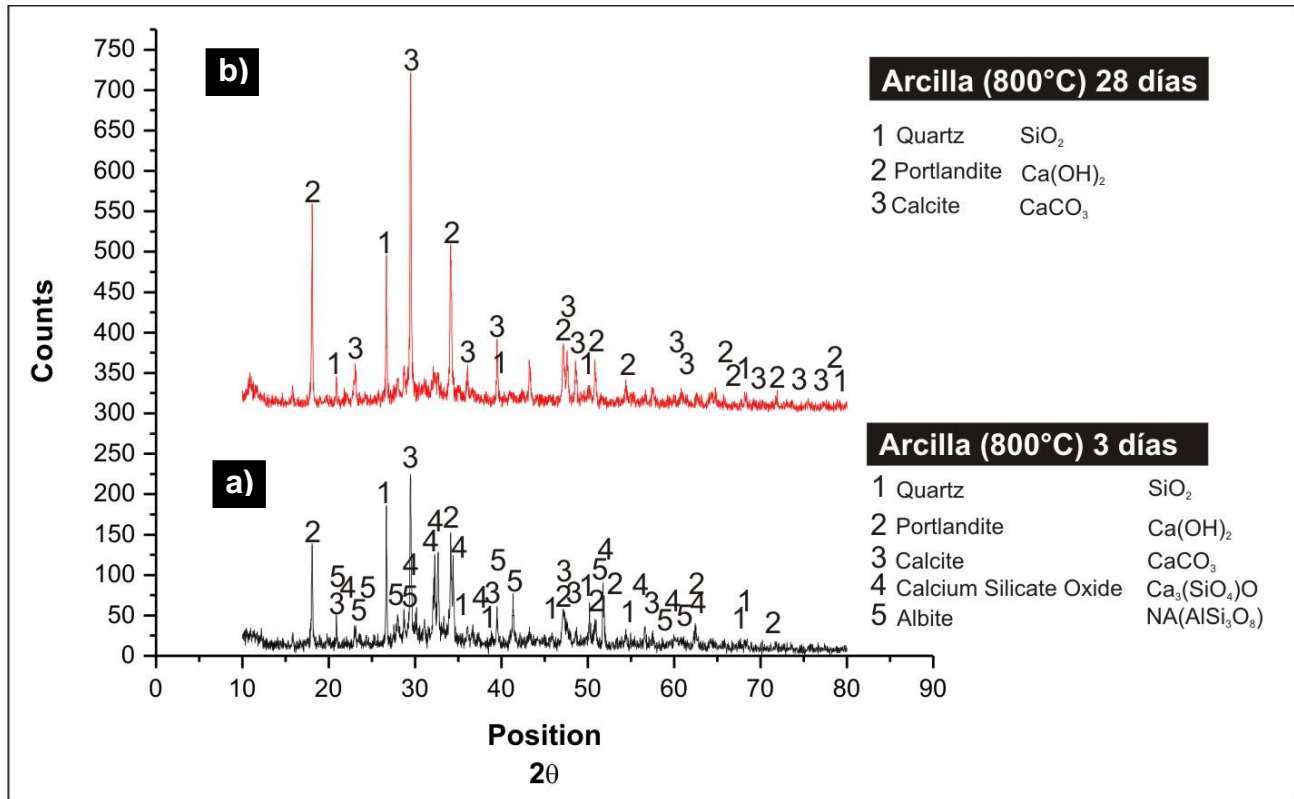


Figura 95. Difractograma de arcilla 800°C
Fuente: Archivo Propio, 2006

Se observan en los difractogramas un comportamiento similar en los tres morteros tanto a los tres días como a los veintiocho días. Tomando en cuenta que el primer difractograma corresponde a un mortero que contiene ceniza volátil, la cual es una puzolana completamente identificada se puede inferir que si hay actividad puzolánica tanto en el mortero que contiene arcilla como en el que contiene arcilla activada térmicamente.

5.13. Microscopía Pastas

Mediante el empleo del microscopio de barrido es posible distinguir por medio de contraste químico los productos formados en la pasta de cemento, dado que la intensidad de blanco en la imagen es proporcional al número atómico promedio de la zona irradiada. Por lo tanto, el cemento anhidro y otros componentes pueden identificarse, las fases de yeso, el hidróxido de calcio, el C-S-H, los poros. En la micrografía de la Figura 96 se muestra una pasta que contiene un 20% de ceniza volátil, en donde las áreas más claras corresponderían a cemento sin reaccionar, los productos de hidratación C-S-H son más oscuros y los poros aparecen negros. El contraste existente permite llevar a cabo caracterización de imágenes para algunos análisis cuantitativos. En las imágenes se puede observar una matriz de productos de hidratación muy densa, se aprecia la zona interfacial de productos de hidratación, además de una buena unión química de la ceniza con los productos C-S-H de la matriz cementiva a lo largo del borde de la partícula (Figura 96, 87). En la fotomicrografía de la pasta de ceniza volátil con un 50% de incorporación en el cemento Pórtland se observa una cantidad considerable de cenizas sin reaccionar adheridas sobre la superficie de la matriz de cemento reduciendo el número de poros y el espacio entre partículas (Figura 97).

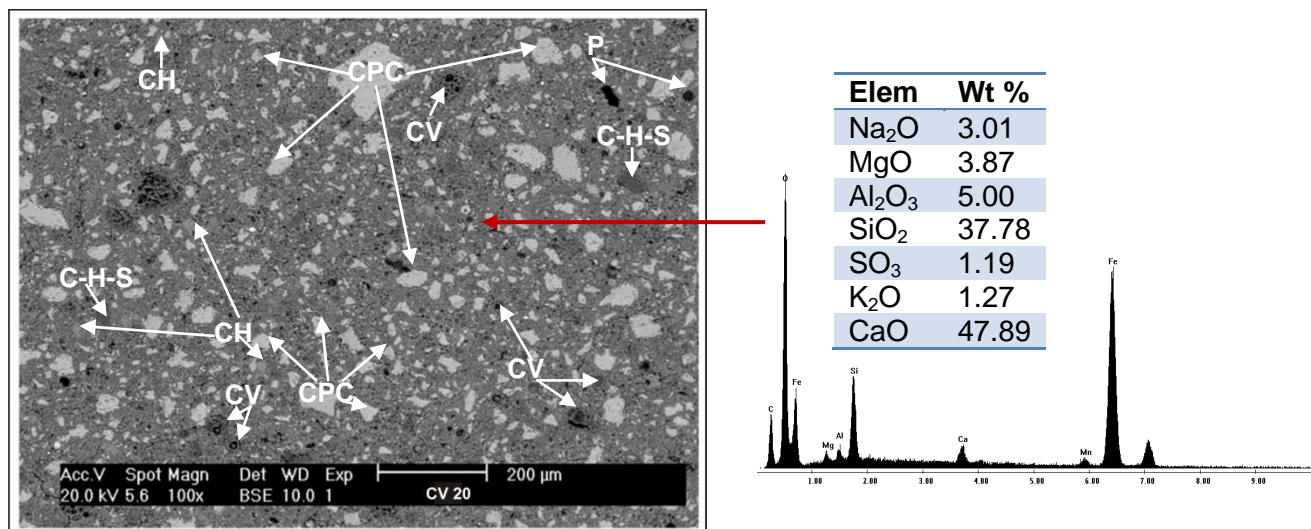


Figura 96. Microfotografía de pasta de ceniza volátil (20%) curada a 7 días

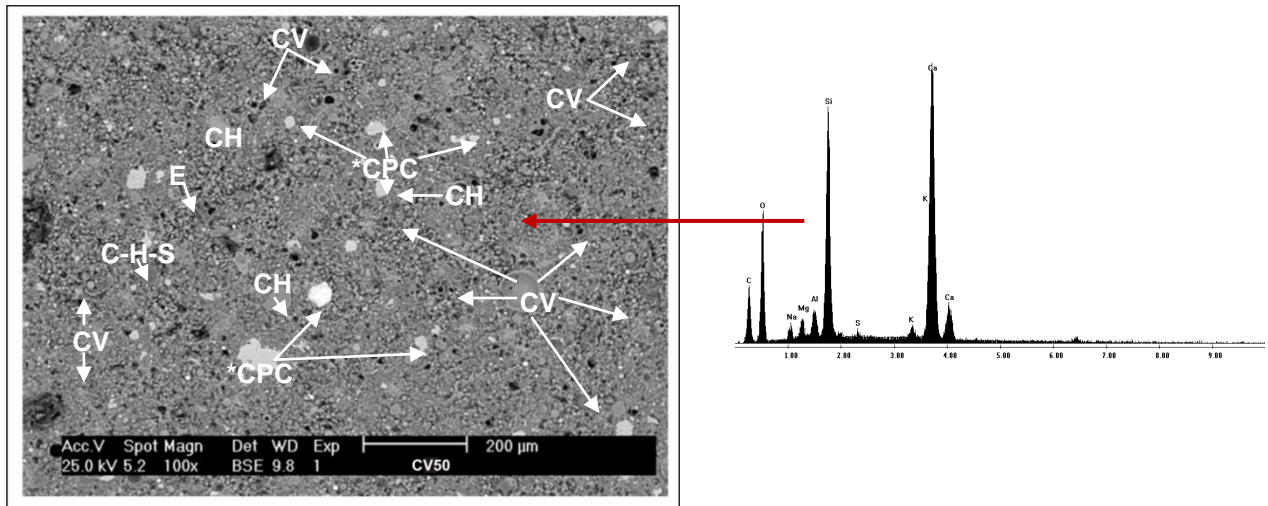


Figura 97. Microfotografía de pasta de ceniza volátil (50%) curada a 7 días

En el caso de las pastas que contenían arcilla sin tratamiento térmico la matriz presenta un considerable número de partículas de cemento sin reaccionar (*CPC) esto debido a la demanda de agua y el alto contenido de carbonato de calcio; sin embargo se presentan en la microfotografía productos de hidratación como CH, C-S-H (Figura 98). En cambio se observa en la Figura 99 contracción plástica, grietas ocasionadas por la fractura y un considerable número de partículas de cemento sin reaccionar.

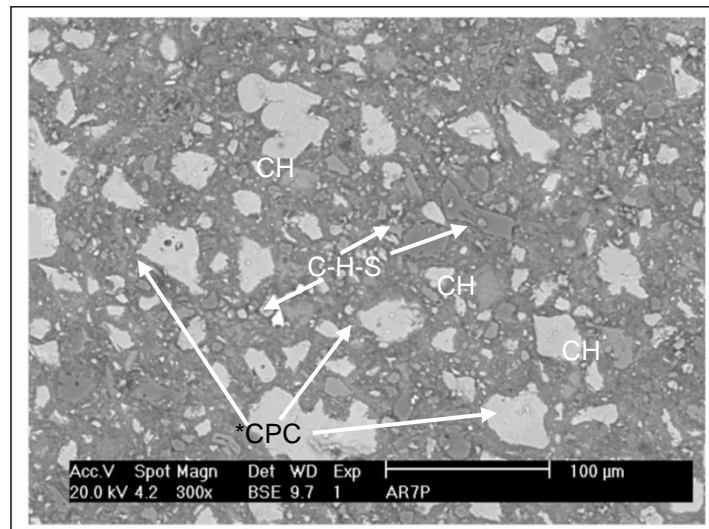


Figura 98. Microfotografía de pasta arcilla natural (20%) curadas a 7 días

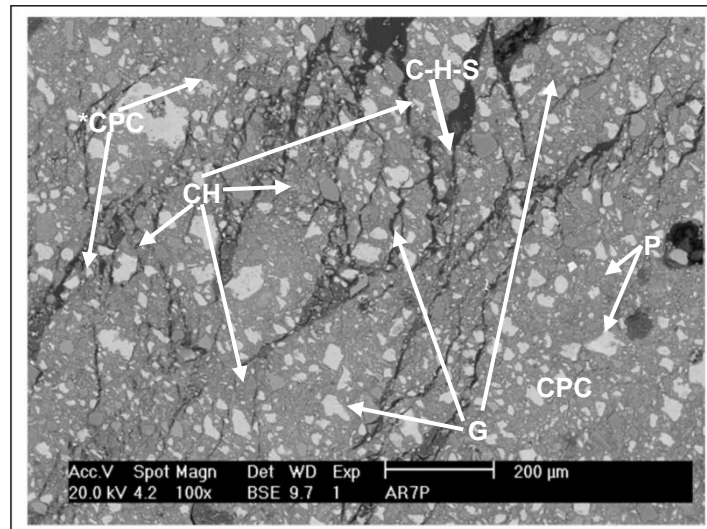


Figura 99. Microfotografía de Pasta Arcilla natural (20%) curadas a 7 días

De acuerdo con Hobbs (1999) las grietas están distribuidas aleatoriamente, ya que los sitios de agrietamiento están determinados por la localización de sílice reaccionada en los agregados y la disponibilidad de iones OH^- . La formación del gel no es la que causa el agrietamiento de concretos, éste se debe a la absorción de agua por el gel y su expansión.

Otro factor es el aire atrapado en el concreto fresco, se ha encontrado que en edades tempranas el gel no causa expansión debido a que en gel se expande dentro de los poros sin perturbar la matriz del cemento

En las pastas de cemento incorporadas con un 50% de arcilla natural se presenta una matriz uniforme con productos de hidratación como CH en modo de electrones secundarios (Figura 100). La microfotografía de la Figura 101 presenta una precipitación de productos como Al, Mg, Na en un poro además la presencia de C-H-S, CH y una disminución de partículas de cemento sin reaccionar.

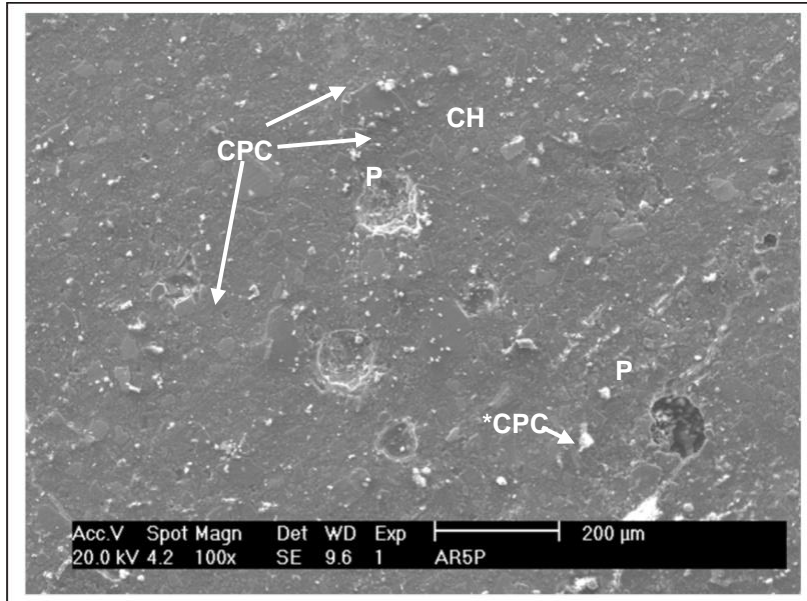


Figura 100. Microfotografía a 100x de pasta arcilla (50%) curadas a 7 días

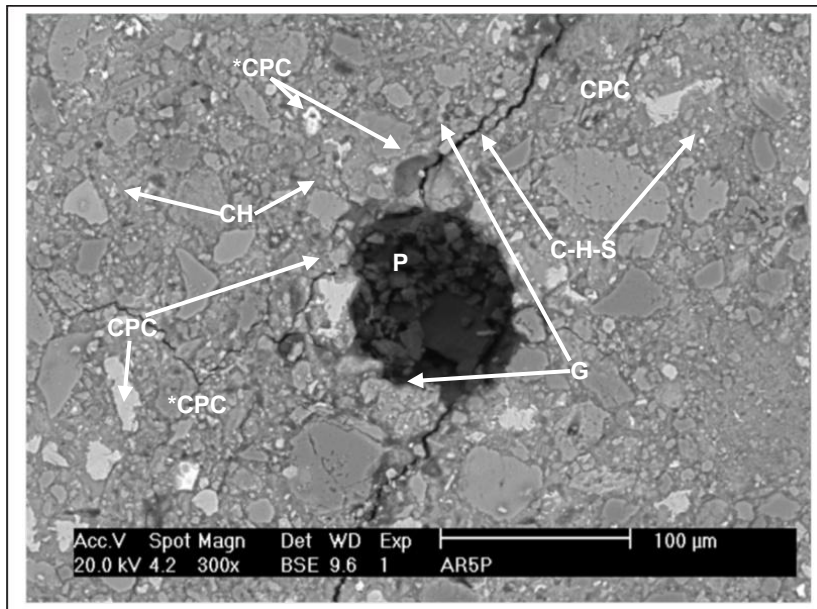


Figura 101. Microfotografía a 300x de pasta arcilla (50%) curadas a 7 días

La incorporación de ceniza de pergamino de café en sustitución de un 20% de cemento permitió identificar un alto contenido de SiO_2 40.89% y de CaO 47.13 esto debido a que predominan los componentes del cemento y la ceniza de café reacciona consumiendo el CH producido por la hidratación del cemento.

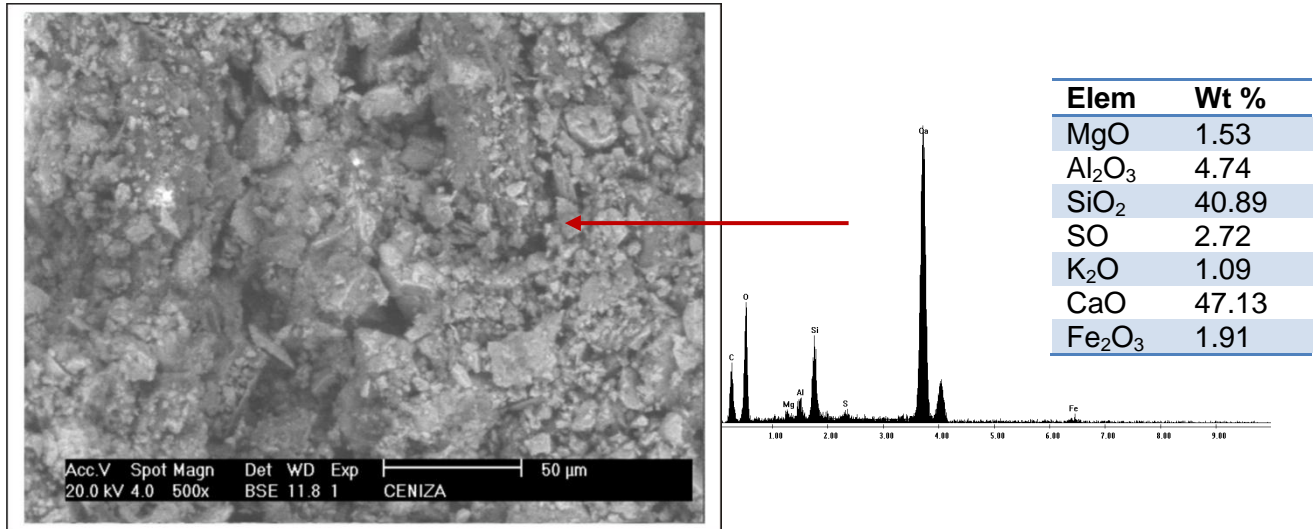


Figura 102. Microfotografía de ceniza de pergamino incorporada a cemento

En el centro de la matriz de la pasta de cemento incorporada ceniza de pergamino de café se encuentra una partícula de alita (C_2S) (Figura 102). En la microfotografía de la ceniza del pergamino de café se identifica que el material no se constituye en una matriz uniforme (Figura 103), se presenta aglomeramiento de partículas de cemento y la actividad puzolánica de la ceniza de pergamino de café depende de la temperatura y la cantidad de esta presente en el cemento. Debido a la dificultad de la obtención de ceniza de pergamino no se evalúa el material en la elaboración de morteros.

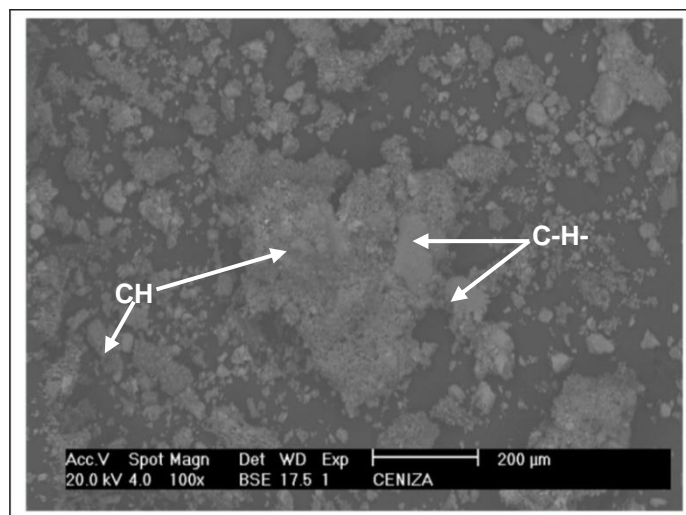


Figura 103. Microfotografía de ceniza de pergamino de café incorporado al cemento a 7 días de curados

5.14. Microscopía de Mortero (7 días)

En la microfotografía se observa la matriz de un mortero con 20% de incorporación de arcilla natural el cual fue sometido a la prueba de resistencia a compresión, encontrando una matriz densa con productos de hidratación se aprecia la zona interfacial arena-volumen de productos de hidratación, además de una buena unión química del agregado con los productos C-S-H de la matriz cementiva a lo largo del borde del grano y una grieta que fue liberada en un poro, ocasionada por la oposición de las fuerzas a compresión (Figura 104).

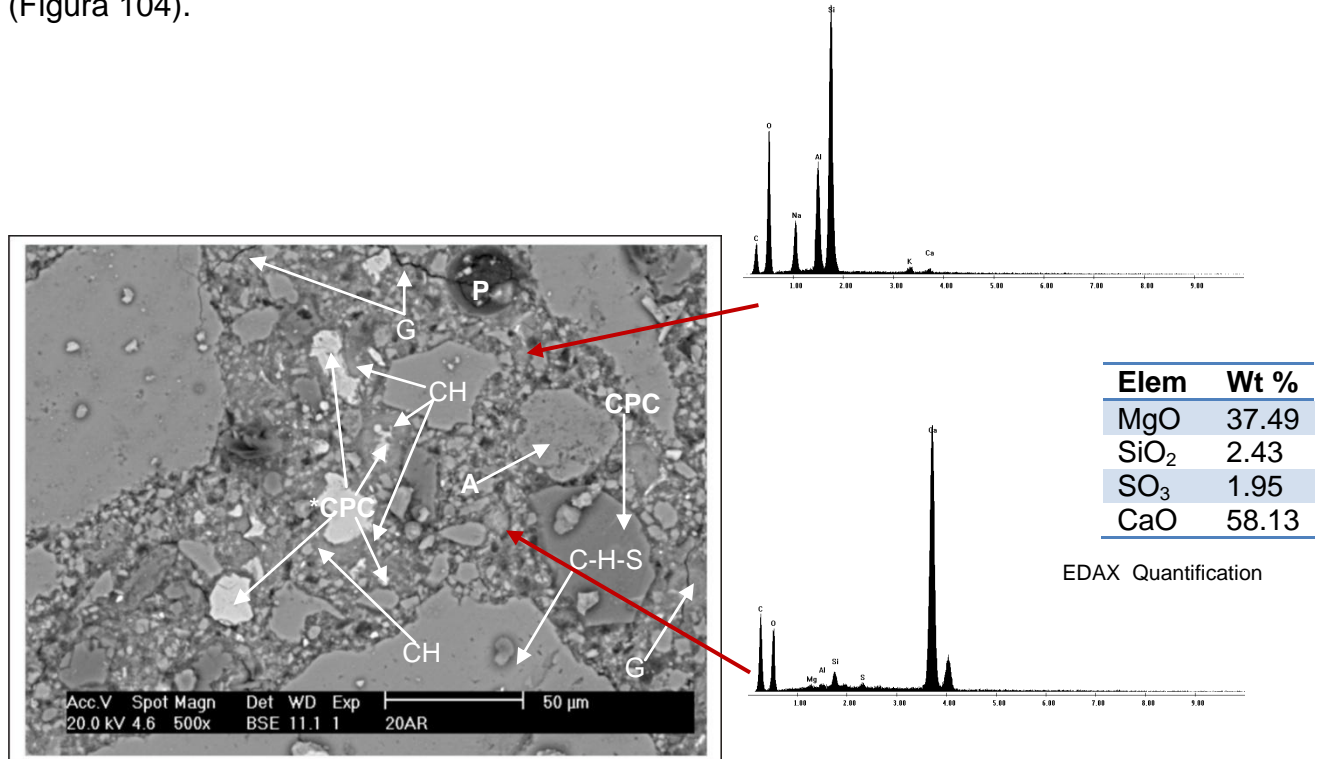


Figura 104. Micrografía de Arcilla natural (20%) curada a siete días

CPC=cemento hidrtado, *CPC= cemento sin hidratar, P=poro, CH=Hidroxido de calcio, A=agregado, G=grieta

En ambas fotomicrográficas se pueden identificar por medio de los microanálisis puntual es posible observar una considerable cantidad de productos de Si y Ca con presencia de Mg, Cl y S en pequeñas cantidades, encontrándose una matriz heterogénea con una zona iterfacial marcada con respecto a la adherencia agregado-pasta además con una considerable presencia de poros distribuidas sobre la matriz y grietas alrededor del agregado (Figura 105).

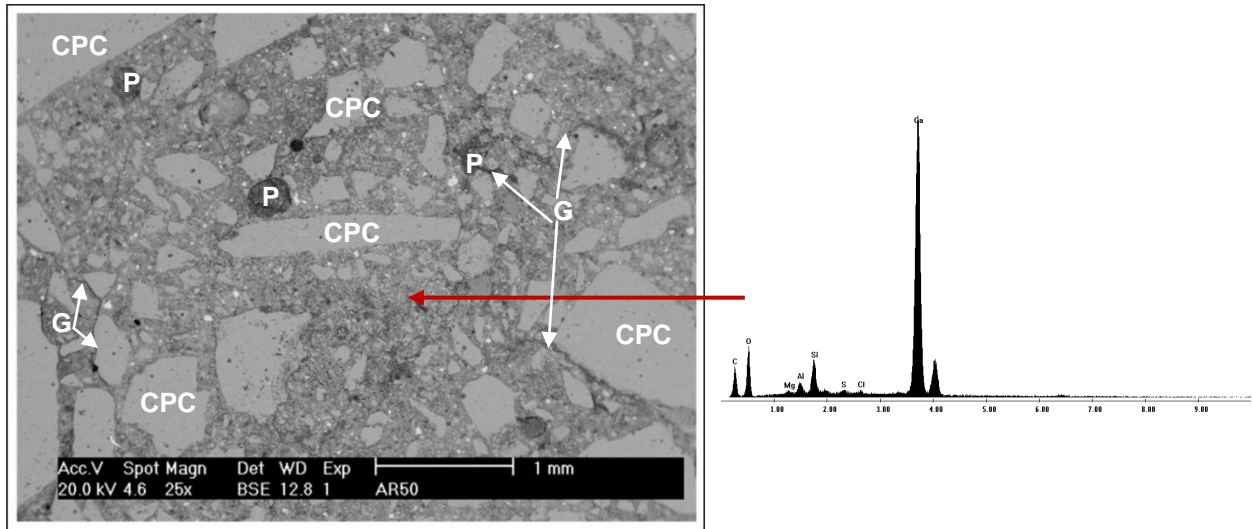
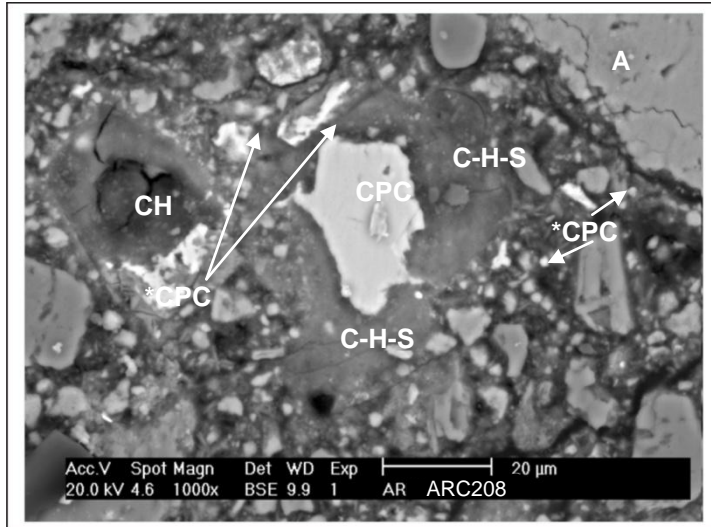


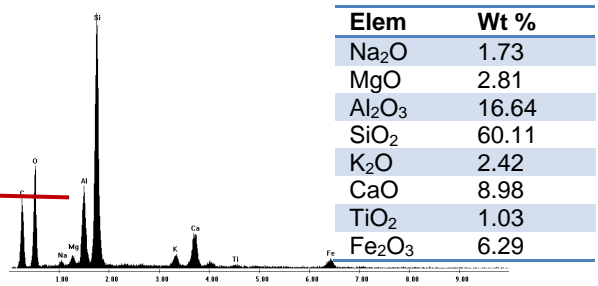
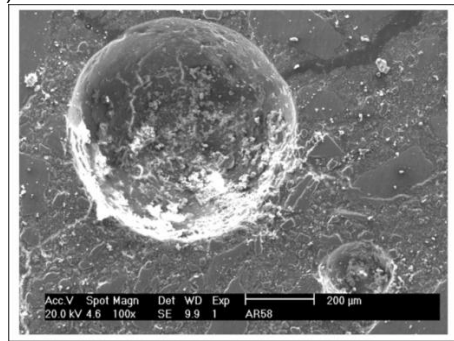
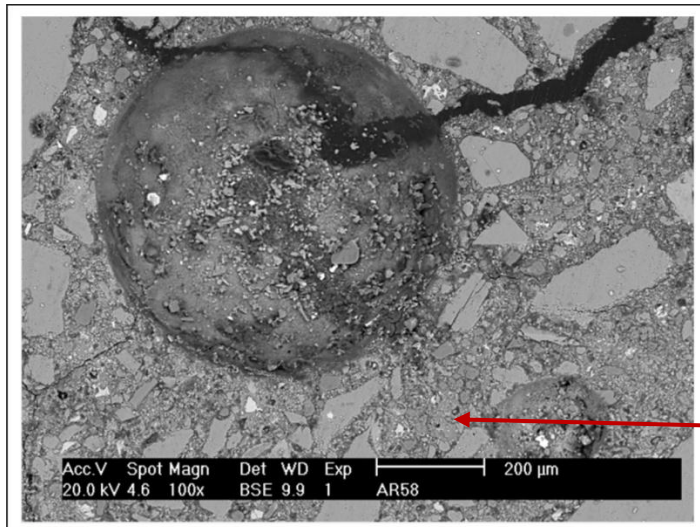
Figura 105. Microfotografía de Arcilla natural (50%) curada a siete días

En la fotomicrografía de la arcilla tratada térmicamente se identifican los productos de la reacción del proceso de hidratación además de microgrietas en la zona interfacial del agregado (Figura 106). En el centro se encuentra una partícula de cemento reaccionada y alrededor en forma de aro se encuentra el C-H-S. Por otra parte el mortero con incorporación del 50% de arcilla tratada térmicamente presenta en un poro precipitado los productos reactivos además de un 60.11% de SiO₂ y 16.64% de Al₂O₃. En la Figura 107 se observan precipitados elementos como Na, Mg, K en un poro en el cual es atravesado por una grieta ocasionada por la fractura del espécimen.



- CPC= cemento Pórtland hidratado
- *CPC=cemento Pórtland sin hidratar
- C-H-C= Silicato de calico hidratdo
- CH=Hidroxido de calcio
- A=agregado
- G=grieta

Figura 106. Micrografía de Arcilla 800°C (20%) curada a siete días



EDAX Quantification

Figura 107. Micrografía de Arcilla 800°C (50%) curada a siete días

Las fotomicrográficas de morteros con ceniza volátil (20 y 50%) corresponde a matrices uniformes con una adherencia ideal entre la zona interfacial (Figura 108 y 109). Se observa en el caso de morteros con 50% de reemplazo la presencia de cenizas volátiles sin reaccionar éstas se encuentran otras cenosferas e inclusive productos de reacción de hidratación. En comparación el sistema de ceniza con respecto a los materiales arcillosos se pueden identificar que los sistemas con un 50% de reemplazo generan matrices más densas y que el material arcilloso en estado natural con un 20% de incorporación la matriz presenta una cantidad considerable de grietas ocasionadas por contracción.

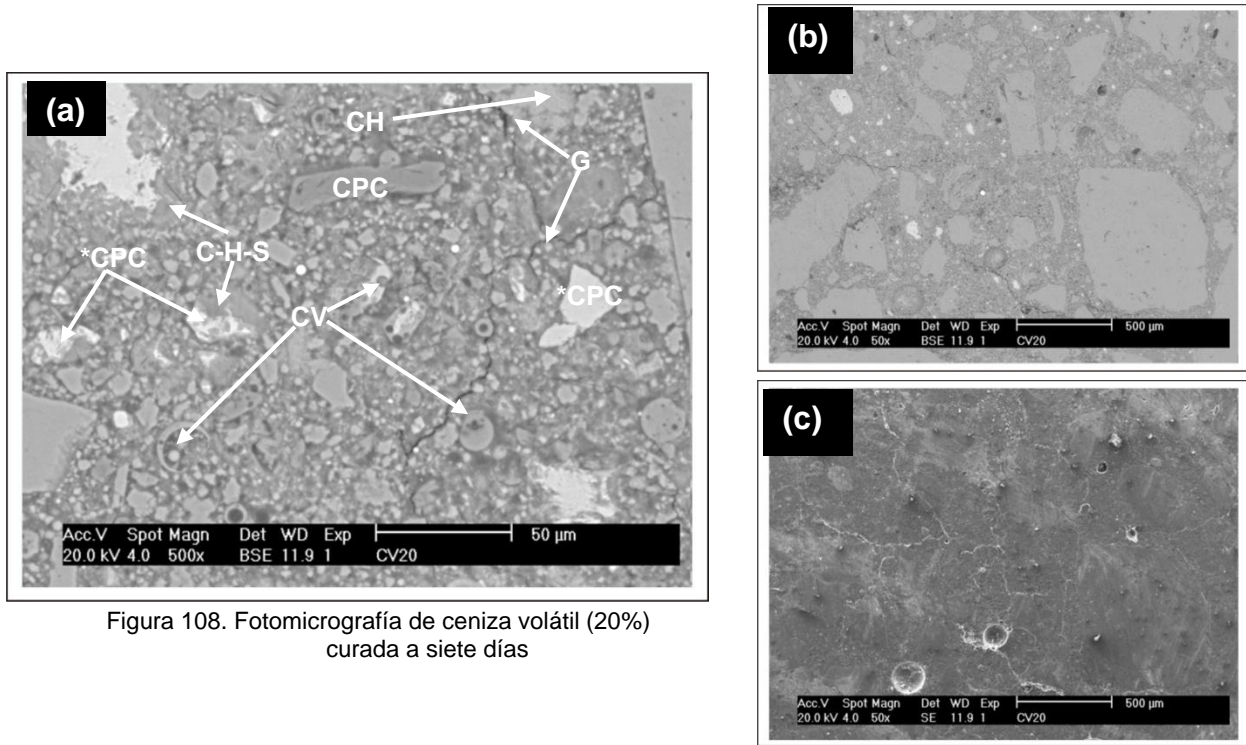


Figura 108. Fotomicrografía de ceniza volátil (20%) curada a siete días

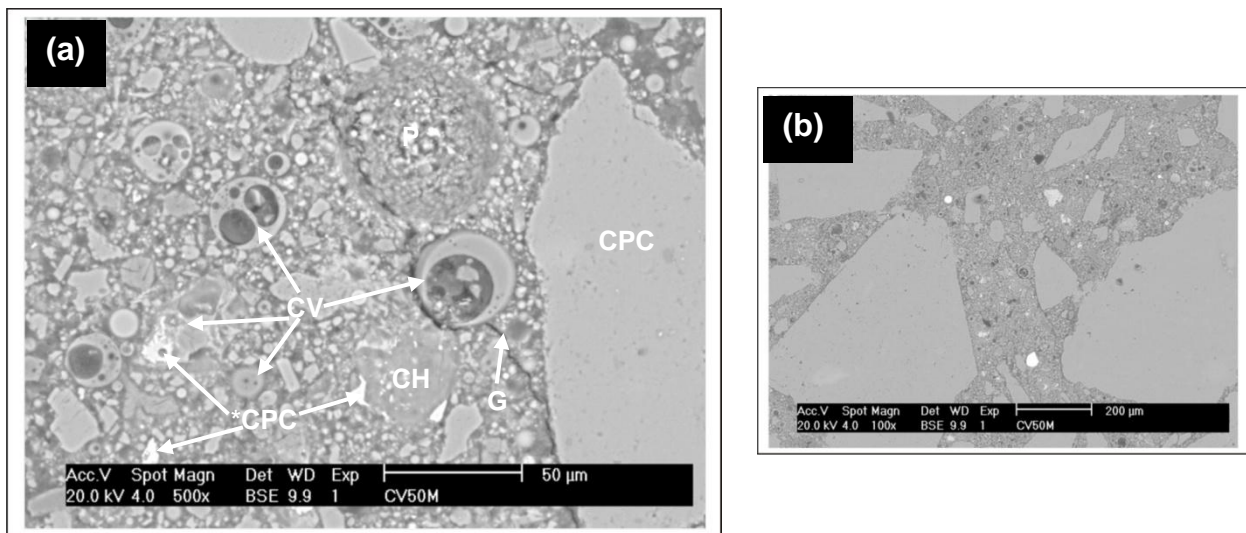


Figura 109. Fotomicrografía de ceniza volátil (50%) curada a siete días

5.15. Mortero 28 días

Se realizaron observaciones por MEBA, en morteros a veintiocho días en superficies de fractura de especímenes obtenidas mediante la prueba de resistencia a la compresión. Para lograr identificar la morfología característica de las diversas fases de interés, el estudio se llevó a cabo a bajo vacío (1.0 torr) y humedad relativa de 5%, esto debido a la naturaleza de las fases que pueden formarse en las condiciones de la investigación tales como la etringita, gel de la RAS y sal de Friedel. En la microfotografía de la Figura 110 se observan partículas pequeñas de ceniza, recubiertas por productos de hidratación, en especial de portlandita, siendo esta distribución homogénea .

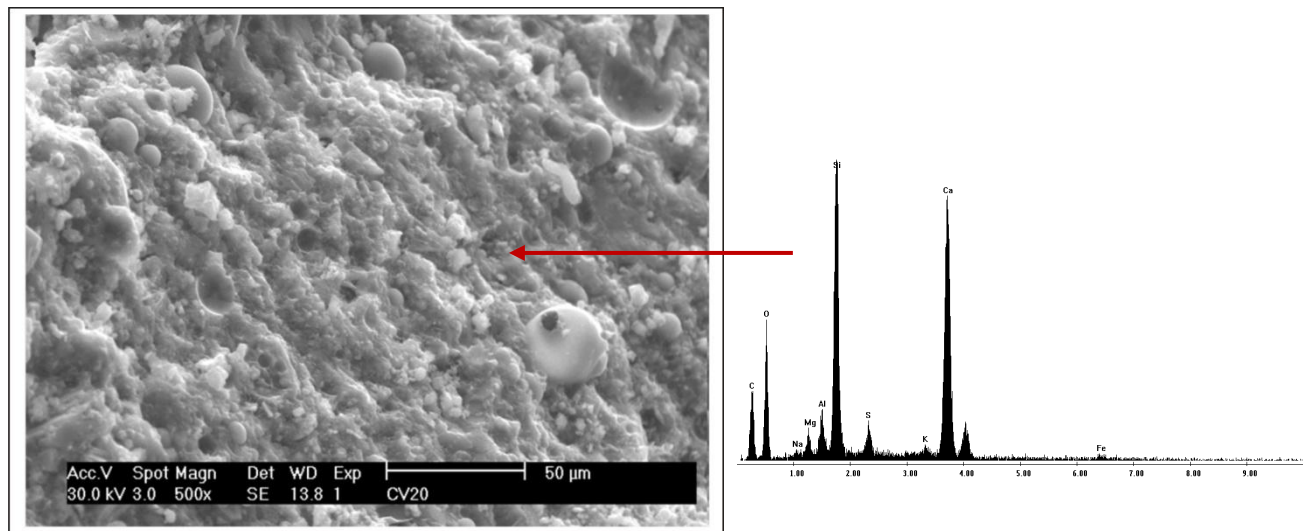


Figura 110. Microfotografía de mortero de ceniza volátil (20%) curada a 28 días

En la Figura 111 la microfotografía muestra etringita que se encuentra inmersa con portlandita rodeando a partículas de ceniza que desprenden productos para la reacción puzolánica como C-H-S.

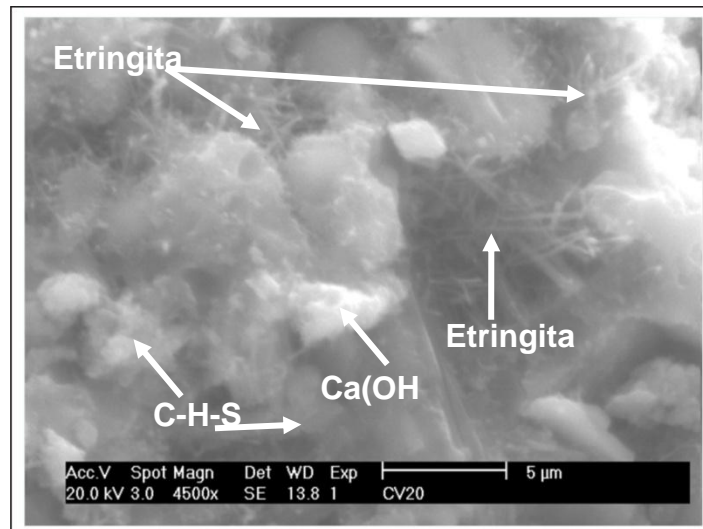


Figura 111. Microfotografía de mortero de ceniza volátil (20%) curada a 28 días

Se ha encontrado que la formación normal de etringita puede retardarse o inhibirse por el contenido de álcalis. En las primeras etapas de hidratación el KOH acelera la hidratación del C_3S y retarda la formación de etringita, la formación de C-S-H se incrementa con la temperatura, los álcalis, S y Al son incorporados al C-S-H cuando el curado es a alta temperatura. Posteriormente, al continuar las reacciones de hidratación el S y Al del C-S-H son liberados, lo cual puede favorecer una súper saturación de S y Al en la solución de los poros. (Brown, 1993).

En la microfotografía se identifican cenizas volátiles con diferentes tamaños, inmersas en placas de portlandita, algunas partículas de ceniza se han separado de la masa, lo que indica una mala adherencia (Figura 112).

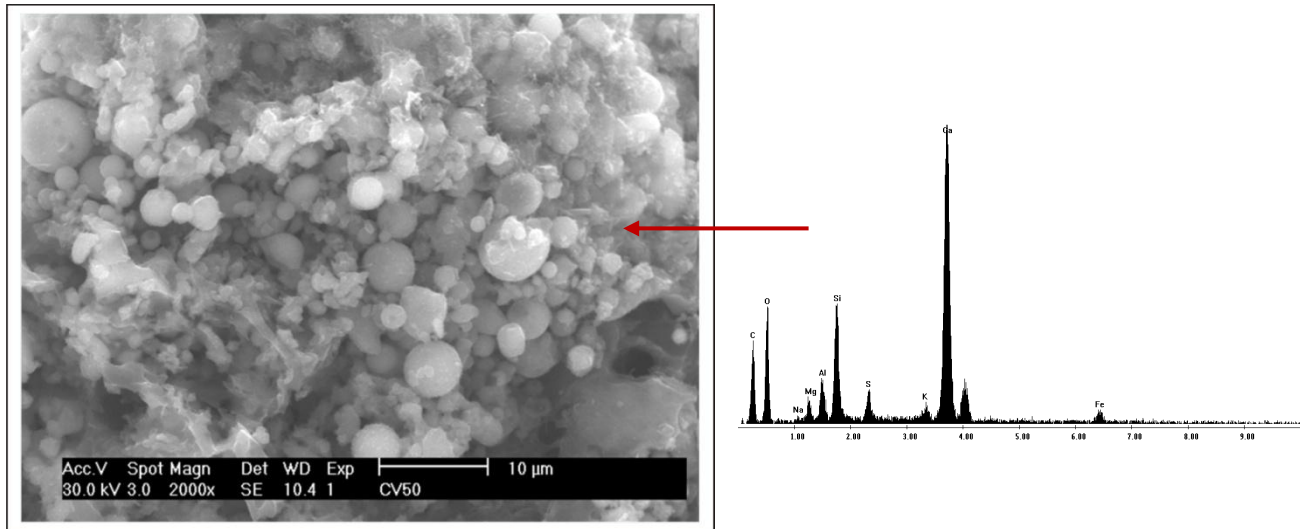


Figura 112. Microfotografía mortero ceniza volátil (50%) curada a 28 días

En la Figura 113, la cual es un acercamiento a 5000x de un mortero de ceniza volátil con 50% de incorporación, se observan fibras de etringita delgadas desarrolladas a los veintiocho días y acumuladas en el centro que crecen al lado de las placas de portlandita y en la parte inferior una partícula de ceniza cubierta por $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

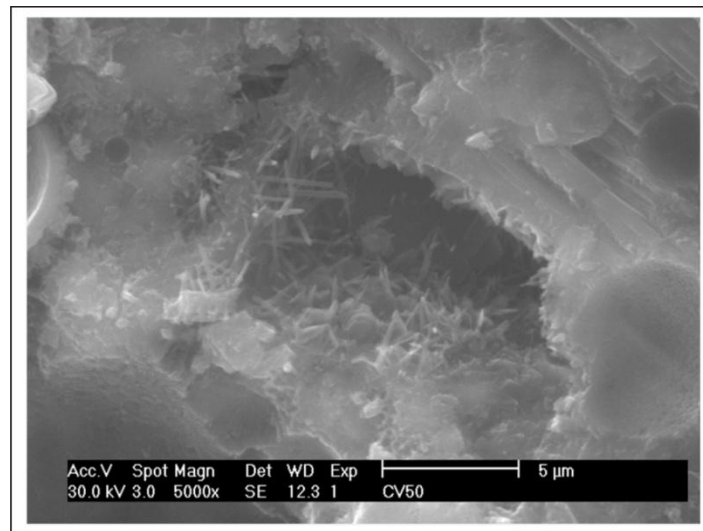


Figura 113. Microfotografía ceniza volátil (50%)

En los morteros con incorporación de arcilla en estado natural se puede observar que presentan una matriz terrosa en la cual existe la presencia de partículas de cemento cubiertas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 114).

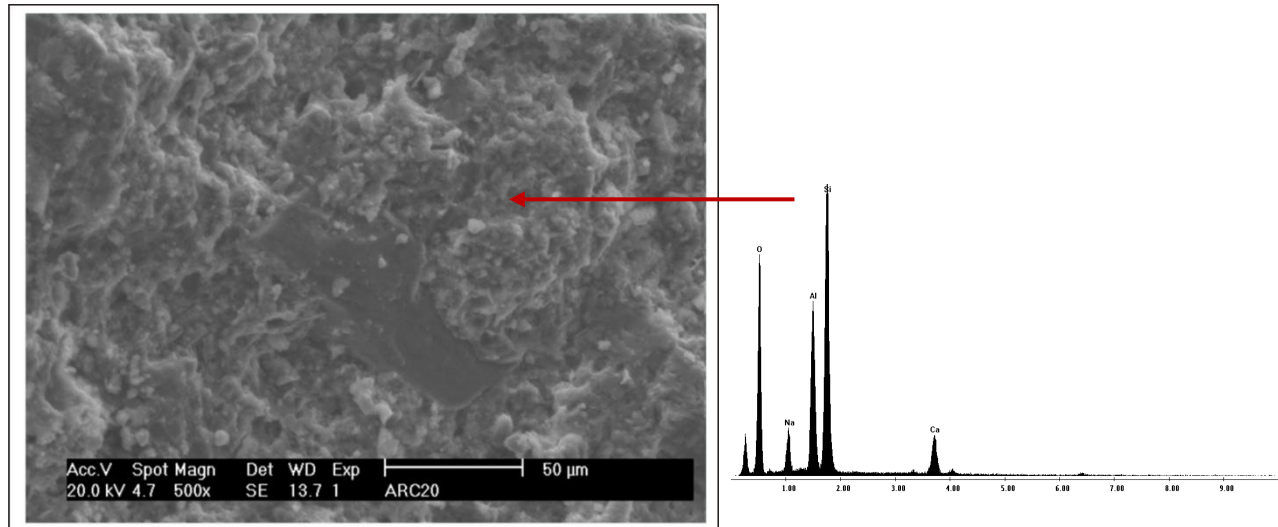


Figura 114. Microfotografía de mortero de arcilla natural (20%) curadas a 28 días

En la Figura 105 se identifica una partícula de cemento álita (C_2S) cubierta por productos de hidratación en un espécimen de mortero de arcilla natural con 20% de incorporación (Figura 115). En la microfotografía arcilla natural con 50% se observa una superficie más uniforme que las anteriores con presencia de poros que rodean una parte de la reacción del CH (Figura 116).

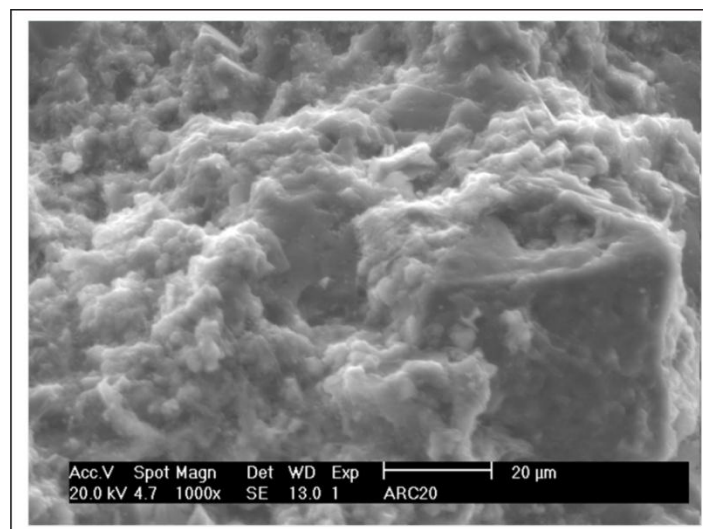


Figura 115. Microfotografía de mortero de arcilla natural (20%) curada a 28 días

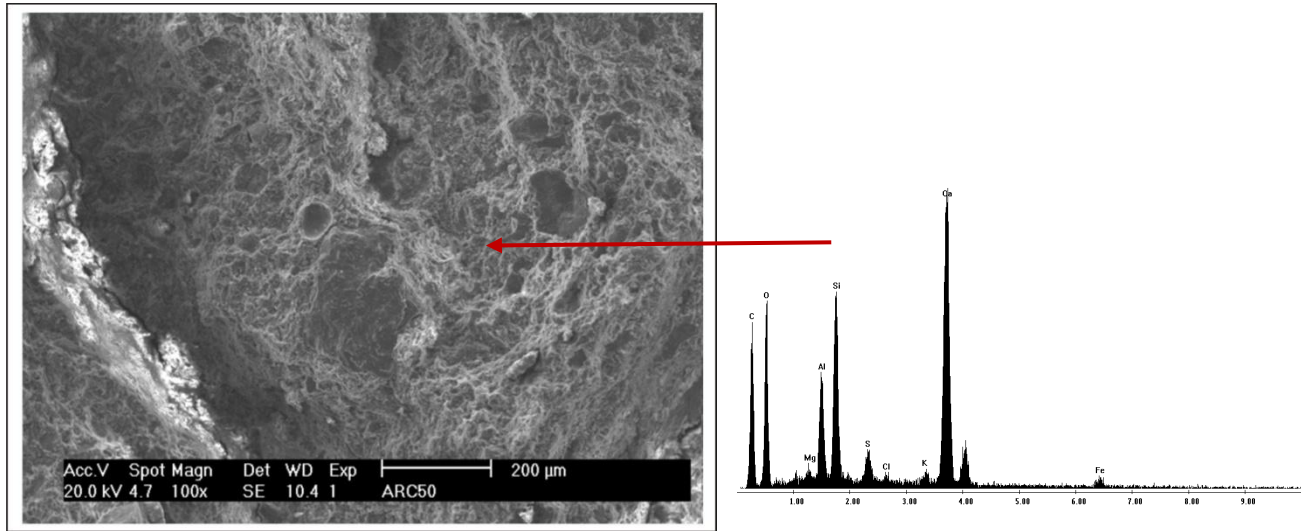


Figura 116. Microfotografía arcilla natural (50%)

En la Figura 117 se observa un mortero de arcilla tratada térmicamente con 20% de incorporación, identificándose una partícula de cemento cubierta por productos de hidratación adherida sobre la estructura de la matriz. En microfotografía con un 50% de incorporación de arcilla tratada térmicamente se observa una superficie más homogénea y hermética con una concentración irregular de la estructura en el centro y alrededor de su aro una grieta y productos de hidratación como el CH (Figura 118).

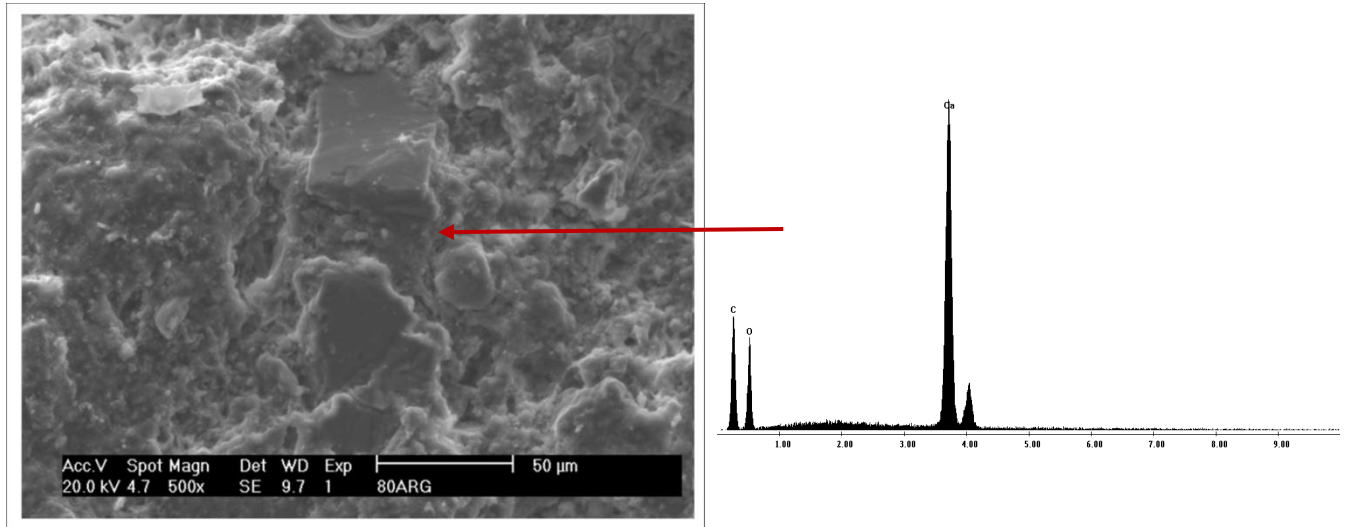


Figura 117. Microfotografía de mortero de arcilla tratada térmicamente (20%) curada a 28 días

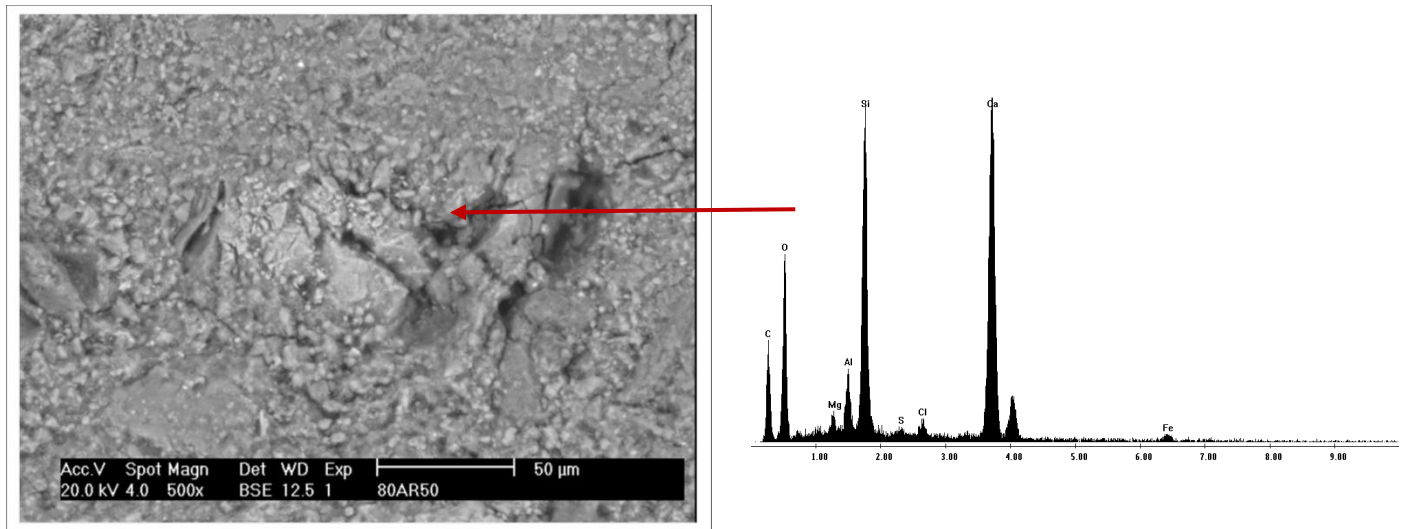


Figura 118. Microfotografía de mortero de arcilla tratada térmicamente (50%) curada a 28 días

Los resultados de las micrografías permiten corroborar en pastas y morteros que los niveles de sustitución influyen en la homogeneidad de la matriz disminuyendo los espacios intersticiales, poros y la reactividad de los materiales suplementarios generan productos de hidratación densos que cubren y hermetizan la matriz. La naturaleza fisicoquímica de las puzolanas tiene un efecto considerable para determinar la velocidad con la que ella misma puede contribuir con productos de hidratación del tipo C-S-H, además la adición de puzolanas sílice-aluminosas (ARC y CV) en el cemento Pórtland resultó en la formación de una fase pobre de etringita.

CAPÍTULO VI. Conclusión

Con base en el análisis de resultados se obtiene las siguientes conclusiones:

El material de arcilla regional reacciona con el hidróxido de calcio el cual es un indicador de la reactividad puzolánica teniendo un consumo del 5% con base a la pérdida de peso detectada en el análisis termogravimétrico. La matriz desarrollada a la edad de siete días permitió identificar contracción plástica, grietas distribuidas aleatoriamente generando una matriz uniforme con un alto contenido de partículas de cemento sin hidratar como consecuencia de que las arcillas en la superficie de sus partículas fijan agua teniendo una competencia mayor con respecto a las partículas de cemento. Lo que permite observar que la relación ligante es un condicionante al trabajar con materiales terrosos por la demanda de agua.

La cáscara de pergamino de café es un material que por sus condiciones orgánicas es difícil tratarlo para la obtención de cenizas, las cuales poseen un porcentaje del 1.5% de sílice. La norma ASTM C 618-00 la cual supone que en una puzolana los tres principales óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) están presentes en una forma reactiva en un 70%, en el caso de la sumatoria de los principales óxidos en la ceniza de pergamino de café representan el 2.24 %, lo cual permitió corroborar este indicador y revalidar el poco o nulo valor cementante de la ceniza de pergamino.

La distribución del tamaño de partículas de la arcilla regional, la ceniza de pergamino de café y la ceniza volátil influyen positivamente en la reactividad de los productos de hidratación y en la homogeneidad de la matriz de la pasta de cemento observada en las paredes de los morteros en modo ambiental mediante el MEB.

El comportamiento desarrollado en morteros y pastas de arcilla tratada térmicamente con niveles de incorporación del 20 y 50%, generan un impacto positivo en el desarrollo de resistencias a 28 días. Aparentemente se genera una regresión con respecto a la resistencia en morteros de arcilla natural con un 20% de incorporación, por lo cual es menester realizar subsecuentes estudios que corroboren dicho fenómeno.

CAPÍTULO VII. Recomendaciones

Las observaciones generadas en el desarrollo del presente trabajo permiten proponer las siguientes recomendaciones con base a los análisis de resultados obtenidos y la experiencia adquirida.

El método de obtención de ceniza de pergamino de café en el cual puede delimitar o modelar el proceso de combustión bajo control debido al alto desprendimiento de materia orgánica e incombustión en algunas zonas.

Las técnicas de caracterización empleadas tienen limitaciones con respecto al estudio de la ceniza de pergamino de café por tal motivo es necesario incorporar la técnica de radiación infrarroja (IR) en estudios subsecuentes para la caracterización de la ceniza de pergamino de café, la cual permitirá obtener una porción del espectro electromagnético que servirá para incrementar la amplitud de la vibración de los enlaces de las moléculas las cuales absorberán la radiación a diferentes longitudes de onda pudiendo identificar enlaces o grupos funcionales del compuesto y para estudiar las características de los enlaces en compuestos conocidos.

Los especímenes de pastas y mortero elaborados con arcilla natural con un 20% de incorporación presentaron una posible regresión con respecto a su resistencia mecánica, por lo cual se requiere evaluar los especímenes a edades tardías por ejemplo: 60,90 y 360 días para poder corroborar el fenómeno identificado.

CAPÍTULO VIII. Bibliografía

Artículos científicos

- 1 Aïtcin Claude Pierre (2000). Review: Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. *Cement and Concrete Research* ,1349-1359.
- 2 A. O'Neill M.A., Gaisford S., E. Beezer A., V. Skaria C., Sears P. (2006). A comparasion of the performance of calorimeters: Aplicacion of a test and reference reaction. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*. Vol.84.Pág.301-306
- 3 Al Rawas Amer Ali, Wahid Hago Abdel (2006). Evaluation of field and laboratory produced burnt clay pozzolans. *APáglied clay science*. Pág.29-35
- 4 Allan P.S., Cervenka A., Moore D.R. (1997) Characterization of finite length composities: Part V. Modelling of stiffness. *Pure & APágli.Chemistry*, Vol69,No.8Pág.1741-1751
- 5 Brunauer Stephen, Copeland L.E. (1964) The chemical reactions that occur when water is added to portland cement in the mixing of concrete continue for moths. Recent studies have elucidated the process. *Scientific American*. Pág. 80-92
- 6 Calleja José (2002). Consideraciones a tener en cuenta en la adición de escorias de horno alto a los hormigones. *IECA/OFICEMEN*, Pág.66-101.
- 7 Calleja José (2001). Caracterización de cenizas volantes para cemento y hormigón. *Revista Cemento-Hormigón*, P.1351-1370.
- 8 Díaz C. J. M, (1990).Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio. *Instituto de cerámica y Vidrio, CSIC, Arganda del Rey (Madrid)*. Pág. 181-184.
- 9 Díaz López Mario Alberto (2004). Desarrollo sustentable: pasado, presente y futuro. *Ingenierías*, Octubre-Diciembre, Vol.VII,No.25
- 10 Diamond S., (1986).Particle Morphologies in Fly Ash”, *Cem. and Conc. Res.*, Vol. [16]. P.p. 569-579
- 11 Diamond Sidney (2004). The microstructure of cement paste and concrete a visual primer. *Cement and concrete composities*. Pág. 919-933
- 12 D.W. Hobbs, “Expansion and cracking in concrete associated with delayed ettringite formation in: B. Erlin (Ed.), *Ettringite-The sometimes Host of Destruction*”, *ACI SP-177*, American Concrete Inst., Farmington Hills, MI. (1999) pp.159-181.
- 13 Escalante Garcia J.I., Sharp J.H. (2004). The chemical composities and microstructure of hydration products in blenden cements. *Cement and Concrete Composites*. Pág. 967-976
- 14 Fernandez A, Jimenez, A. Palomo, M. Criado (2005).Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model”, *Cem. and Conc. Res.*, Vol. [35] P.p. 1204-1209
- 15 Giraldo Manuel Alejandro & Tobón Jorge Iván (2006). Evolución Mineralogica del Cemento Portland Durante el Proceso de Hidratación. *Dyna*, ISSN 0012-7353, marzo, año/vol. 73, número 148 Universidad Nacional de Colombia Medellín, Colombia Pág. 69-81.
- 16 Georgali B., Tsakiridis P.E. (2005). Microstructure of fire-damage concrete. A case study. *Cement and Concrete Composities*. Pág. 255-259
- 17 Idorn M. Gunnar (2005). Innovation in concrete research review and perspective. *Cement and concrete research*. Pág.3-10
- 18 Jauberthine, et al, (2000). Origin of the pozzolanic effect of rice husks, *Journal of Construction and Building Materials*, Pág.414-423.

- 19 Krizan Darko, Zivanovic Branislav (2002). Effects of dosage and modulus of wáter glas son early hydration of alkali-slag cements. Cement and Concrete Research. Pág.1181-1188
- 29 L.K.A. Sear (2001). The production and properties of fly ash. Chapter 1 :The properties and use of coal fly ash, Ed. Thomas Telford, 1a Edition. Pág.23-24
- Malhotra V.M., Chevrier R., Lakshmanan V.I., (2004). Evaluation of rice-husk in the development of high-performance concrete. . 8th International Science and Technology Conference on Gypsum and Fly ash. Pág.1-19
- 21 Malhotra V.M. (2004).The utilization of fly ash and the environmental issues and over view. 8th International Science and Technology Conference on Gypsum and Fly ash. Pág.1-12
- 22 Mouret M., Ringot E., Bascoul (2001). Image analysis: a tool for the characterization of hydration of cement in concrete- metrological aspects of magnification on measurement. Cement and Concrete Composites. Pág. 201-206
- 23 Murat M., Attari A. (1991). Modification of some physical properties of gypsum plaster by addition of clay minerals. Cement and Concrete Research. 21. Pág. 378-387.
- 24 Mora Raúl, González Rigoberto, Castro Gustavo, Barrios Esteban, González Gema, Arenas Fredy (2005).Evaluación por microscopía electrónica del proceso de obtención de la aleación equiatómica Ti-Al por atracción. Laboratorio de Microscopía Electrónica, Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacios”.Pág.1-2
- 25 Neuwald D. Adam (2004). SuPáglementary Cementitious Materials. Part II: Hydraulic SCMs. Pág.1-4
- 26 Nieto Pérez J. (2004). Caracterización de microondas y sus aplicaciones en el análisis estructural de cristales 2D en el laboratorio de enseñanza. Escuela de Ciencias Fisicomatemáticas “Luis Manuel Rivera Gutiérrez”, UMSNH. Revista Mexicana de Física.Pág.1-7
- 27 Ramírez De Alba Horacio., Pérez Campos Ramiro., Díaz Coutiño Heriberto (1999). El cemento y el Concreto de los Mayas. Ciencia Ergo Sum, ISSN 1405-0269, noviembre, volumen 6, número tres Universidad Autónoma del Estado de México Toluca, México Pág. 275-284.
- 28 Rivera Villarreal Raymundo (2001). El Extraordinario Concreto Prehispánico, Parte III. El Cálculo Mineralógico Aplicado a los Monumentos Antiguos. Ciencia UANL, ISSN1405-9177, enero-marzo, año/vol. IV, número 001 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 12-19.
- 29 Rodríguez Camacho R.E., Uribe. Afif R. (2002). Importance of using the natural pozzolans on concrete durability. Cement and concrete research. Pág.1851-1858
- 30 Ortiz L.A., Cumbreira L.F., Sánchez-Bajo F., Guiberteau F., Xu H., Padture P. N. (2000). Aplicación del método de Rietveld al análisis cuantitativo SiC sinterizado en fase líquida. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Pág.347-350
- 31 Payá J.,Monzó J, Borrachero M.V.,Serna P.(2002). El factor de eficacia cementante de puzolanas síliceas y silicoaluminosas muy reactivas, Cuba, VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002. Pág.591-600

- 32 Perea de la Espriella E., Landínez Téllez D.A., Roa-Rojas J. (2006). Aplicación del método Rietveld para el análisis cuantitativo de fases en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{NdBa}_2\text{SbO}_6$ usando datos de difracción de rayos X. Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC 2. Universidad del Magdalena, Santa Marta, Colombia. Revista Colombiana de Física, Vol.38, No.3. Pág.1134-1137
- 33 Petric Casagrande Susana, Castillo Blanco Ronald (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Pág.1-5
- 34 Rabilero Bouza Antonio C. (1998). Contribución a la geología de las puzolanas. Centro Técnico de Desarrollo de Materiales de Construcción Filial de Santiago Cuba. Pág.128-138
- 35 Sakai Etsuo, Miyahara Shigeyoshi, Ohsawa Shigenari, Lee Seung-Heun, Daimon Masaki (2005). Hydration of fly ash cement. Cement and Concrete Research. Pág. 1135-1140
- 36 Schindler Anton K., Folliard Kevin J. (2005). Heat of hydration models for cementitious materials. ACI Materials Journal.P.24
- 37 Shi Caijun, Wu Yanzhong, Riefler Chris, Wang Hugh (2004). Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. Cement and Concrete Research. Pág.987-993
- 38 Shi C. (2001). An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. Canadian Journal of Civil Engineering.Pág. 778-786.
- 39 Turanlı L., Uzal B., Bektas F. (2005). Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. Cement and concrete research. Pág.1106-1111
- 40 Valdez Tamez Pedro L, Das Rov Tushar K., Rivera Villareal Raymundo (2004). Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita. Ciencia UANL, abril-junio, año/vol. VII, número 002 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 190-195
- 41 Varas M.J., Alvarez de Buergo M.Fort R. (2005). Natural cement as the precursor of portland cement: Methodology for its identification. Cement and Concrete Research. Pág.1-11
- 42 Voglis N., Kakali G., Chaniotakis E., Tsivilis S. (2005). Portland Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements. Cement and Concrete Composites. Pág.191-196.
- 43 Williams Jason, Biernacki Joseph J, Rawn Claudia J, Walker Larry, Bai Jianming (2005). Microanalytical and computational analysis of class f fly ash. ACI Material Journals .Vol.102, No.5. Pág. 330-345

Artículos divulgación

- 44 Alonso Concheiro Antonio (2000). México: Las próximas décadas. Pág.1-27. ISBN 968-7508 68-X.
- 45 Battelle Memorial Institute, (2002).Hacia una Industria Cementera Sostenible, EU , p.45
- 46 Bolaños Mario (2004). La producción de café en el rincón de Ixtlán. Reporte del grupo Mesófilo, Asociación Civil.Pág.1-15
- 47 Bolaños Méndez Mario, De los Santos E. Janette, López Paniagua Jorge, González R. Álvaro, Osuna Salazar Francisco (2004). Café de Sombra en el Rincón de Ixtlán, Sierra Norte, Oaxaca, México. Grupo Mesófilo, Asociación Civil. Pág.1-42
- 48 De La Rosa Medina Tomas, La Guerra por el cemento. Obras México, 2004, p.35-37
- 49 Escalante García José Iván, (2002). Materiales Alternativos al Cemento Pórtland, Avance y Perspectiva, CINVESTAV Vol.21 Pág.80-81
- 50 Fritsch GmbH Laborgerätebau Industriestraße(2006). Análisis de la distribución del tamaño de partícula: difracción de luz láser para laboratorio y producción.Pág.1-24
- 51 Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA). Difracción con rayos X: Hurgando en la estructura de las moléculas. (2006)Pág.1-5
- 52 Jacott Marisa, et al, (2004). El uso de la Energía en la Industria Cementera de América del Norte: Emisiones, Generación de Residuos y Control de la Contaminación, 1990-2001.
- 53 Lara Viera Jorge A., Ibarra Jorge, Torres Martínez Leticia M. (2005). Análisis microestructural de un vitrocerámico empleando el método Rietveld. Ciencia UANL. Vol. VIII, No.1.Pág.39-45
- 54 Lutterotti Luca (2007). Introduction to Rietveld refinements. Department of Materials Engineering and Industrial Technologies. University of Trento-Italy.Pág.1-26
- 55 Malvern Instruments (2005). Controlling sample presentation dry measurment-translated. Control de presentación de la muestra durante medidas en seco con la técnica de Difracción Láser. Pág.1-2
- 56 Martínez Ana, Vargas Rubicelia (1997). Las cabaras locas, la UAM, el café y las vacas muertas. Química y Vida Diaria
- 57 Mena Ferrer Manuel (1985). Acondicionamiento de la Primera Ceniza Volante Producida en México para su Utilización en el Concreto. Revista IMCYC. Vol23, Núm.172/Agosto Pág.51-59.
- 58 Mena Ferrer Manuel,(2005). Durabilidad de Estructuras de Concreto en México: Revisiones y Recomendaciones, IMCYC.
- 59 National Ready Mixed Concrete Association, (1998). Adiciones al Cemento, Pág.1-2
- 60 Ochoa Rivera Antonio (1961). Estudio sobre propiedades de las Puzolanas
- 61 Obras Web, Principales países productores de cemento, México. Obtenida el 29 de agosto de 2003, tomado de <http://www.obrasweb.com>
- 62 Rivera Villarreal Raymundo (2001). El Extraordinario Concreto Prehispánico, Parte III. El Cálculo Mineralógico Aplicado a los Monumentos Antiguos. Ciencia UANL, ISSN1405-9177, enero-marzo, año/vol. IV, número 001 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 12-19.
- 63 Rivera Villarreal Raymundo (2001). El Extraordinario Concreto Prehispánico. Parte IV. El Cálculo Mineralógico Aplicado al Concreto del Techo del Edificio "Y" de "El Tajín". ISSN1405-9177 .Ciencia UANL, abril-junio, año/vol. IV, número 002 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 130-136.
- 64 Rodríguez Camacho Rosa Elba et al,(2002).Los Cementos Puzolánicos Aumentan la Resistencia del Concreto al Ataque de Sulfatos, Construcción y Tecnología, IMCYC, Pág.1-10
- 65 Sanz Ángel, Uhlig Stefan (2003). Control de calidad por análisis de rayos X. Tecnología cerámica. Bruker AXS.Pág.84-87

- 66 Treviño Cardona Brenda & Gómez de la Fuente Idalia (2002). Obtención de Fases del Cemento Utilizando Desechos Agrícolas e Industriales. Ciencia ISSN 1405-9177 UANL, abril-junio, año/vol. V, número 002 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 190-196
- 67 Treviño Cardona Brenda & Gómez de la Fuente Idalia (2002). Obtención de Fases del Cemento Utilizando Desechos Agrícolas e Industriales. Ciencia ISSN 1405-9177 UANL, abril-junio, año/vol. V, número 002 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 190-196
- 68 Universidad del país Vasco (2006).Difracción. Departamento de física de materiales. Pág.1-4
- 69 Valdez Tamez Pedro L, Das Rov Tushar K., Rivera Villareal Raymundo (2004). Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita. Ciencia UANL, abril-junio, año/vol. VII, número 002 Universidad Autónoma de Nuevo León Monterrey, México Pág. 190-195
- 70 World Business Council for Sustainable Development (2004).Health and safety in the cement industry: examples of good practice. Pág.1
- 71 World Business Council for Sustainable Development (2005). The cement sustainability initiative progress report. Pág.1
- 72 World Business Council for Sustainable Development (2002). Toward a sustainable cement industry.Pág.1
- 73 World Business Council for Sustainable Development (2005). Guidelines for the selection and use of fuels and raw materials in the cement manufacturing process. Pág.1
- 73 World Business Council for Sustainable Development (2006). Formation and release of POPs in the cement industry. Second edition. Sintef.Pág.1
- 75 World Business Council for Sustainable Development (2002). The cement sustainability initiative our agenda for action. Pág.1
- 76 World Business Council for Sustainable Development (2002). The cement sustainability initiative our agenda for action. Pág.1
- 77 World Business Council for Sustainable Development (2005). CO₂ Accounting and reporting standard for the cement industry.Pág.1
- 78 World Business Council for Sustainable Development (2005). Guidelines for emissions monitoring and reporting in the cement industry. Pág.1
- 79 World Business Council for Sustainable Development (2004).Health and safety in the cement industry: examples of good practice. Pág.1
- 80 World Business Council for Sustainable Development (2005). The cement sustainability initiative progress report. Pág.1
- 81 World Business Council for Sustainable Development (2002).Cement Sustainability Initiative our Agenda for Action. Pág.1-40

Diapositivas

- 82 Farías Ramón,(1998). Contaminantes, Quemando Nuestra Salud: La Incineración de Residuos Peligrosos en Hornos de Cemento, Conferencia dada en la Fundación para la Ciencia México- Estados Unidos, Monterrey.
- 83 Rodríguez Carvajal Juan, Roisnel Thierry, Fuentes Luis (2004). Curso de Posgrado IIM-UNAM: El método de Rietveld. Instituto de Investigación en Materiales. Pág.1-2
- 84 De Aza Salvador (2005). Introducción a los diagramas de fases y su aplicación a los cementos refractarios y cementos Pórtland. Instituto de cerámica y vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España. Pág.1-56

Artículo de congresos

- 85 Amahjour.F. et al, (2002). Propiedades de Lechadas de Cemento Fabricadas con Cemento de Tipo I y Mezclas con Cenizas Volantes (CV) y Humo de Sílice (HS), p.1-9. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002. Pág.729-737
- 86 Escalante García J.I., Gorokhovsky A., Fraire Luna P.E., Escobar Ríos M., Martínez Aguilar O.A., Díaz de la Rosa J.F., Magallanes Rivera R.X. (2005). Cementos Alternativos a Base de Desechos de Sulfato de Calcio. Asociación Latinoamericana para el Control Patología y Recuperación de las Construcciones. VIII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción. X Congreso de Control de Calidad en la Construcción. Vol. I Control de Calidad. Capitulo XVI:Anexos, Trabajo MX06, Pág.XVI.1-XVI.8
- 87 Gómez Zamorano L.Y. & Escalante García J. I. (2005). Efecto de la adición de Desechos Geotérmico en la Formación de Gel de Reacción Alkali Sílice y Etringita. VIII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción X Congreso de Control de Calidad en la Construcción CONPAT 2005. Vol. II: Patología de la Construcción Asunción, Paraguay. Editado por CONPAT 2005. Capítulo III: Materiales Alternativos, Trabajo MX 03, Pág.III.9-III.16.
- 88 Menéndez G., Bonavetti V.L., Irassa E.F. (2003). Diseño de hormigones con cement compuesto. VII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción IX Congreso de Control de Calidad en la Construcción CONPAT 2003. Vol. I: Control de calidad, México. Editado por CONPAT 2003. Capítulo II: Materiales Alternativos, Trabajo AR01, Pág.II.579-II.64
- 89 Payá J.,Monzó J, Borrachero M.V.,Serna P. (2002). El factor de eficacia cementante de puzolanas silíceas y silicoaluminosas muy reactivas, Cuba, VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002. Pág.591-600
- 90 Zongjin Li, Zhu Ding, Yusheng Zhang (np). Development of Sustainable Cementitious Materials. International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology Pág.55-76

Tesis de grado

- 91 Amaral de Lima Vázquez I Ramonich Enric (1999). Hormigones con escoria de horno eléctrico como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental. Universidad Politécnica de Catalunya. Escola Técnica Superior D'Enginyers de Camins, Canals I Ports. Pág.1-265Tesis
- 92 Arellano Aguilar Raúl (2006).Materiales cerámicos/cementosos en base a materias primas naturales. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN(Unidad Saltillo).P.54
- 93 Gamarra Alisedo Eric Javier, Medina Popoca Gustavo Alfonso (1987). La cascarilla de arroz como materia prima para un cementante puzolánico. Un estudio preliminar del proceso. Universidad de las Américas, Puebla. P.225
- 94 Gómez Zamorano L. Y. (2004).Desecho geotérmico como material de reemplazo en pastas de cemento Pórtland". Tesis doctoral. Cinvestav Saltillo.
- 95 Gómez Zamorano L.Y. (1999).Estudio de la reactividad de la escoria de alto horno como remplazo del cemento Pórtland. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN (Unidad Saltillo).
- 96 Magallanes Rivera Xicotencatl Ricardo (2003). Escoria como agregado en compósitos yeso cerámico-escoria: Efecto de la relación arena:ligante. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN(Unidad Saltillo).P.23
- 97 Morales Soto Alejandro (2006). Caracterización de polvos de fundición de cobre y establecimiento de rutas de procesado. Universidad de Barcelona. Departament de ciència dels materials I. Enginyeria Metal.lúrgica. Programa de doctorat d'enginyeria del medi ambient I del producte.Pág.1.21
- 98 Roy D.M. (1989). Fly ash and silica fume chemistry and hydration.Trondheim ConferencePág.117-133
- 99 Valdez Tamez Pedro Leobardo (2002). Desarrollo de un Método para Evaluar Materiales Naturales con Potencial Puzolánico para su uso en Cemento. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y eléctrica. México. P 18.

Libros

- 100 CFE (2001).Manual de Tecnología del Concreto Sección1, Definición y requisitos de los componentes del concreto. México, Limusa. P.58
- 101 De Las Cuevas Toraya Juan (1999). Un Siglo de Cemento en Latinoamérica. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. ISBN 968-464-089-7. México, Pág.1, 2-123,144.
- 102 Francis Young J., Mindess Sidney, J. Gray Robert, Bentur Arnon (1998). The science and technology of civil engineering materials. Prentice Hall. ISBN 0-13-659749-1. Pág.50-55
- 103 Helmut R. (1987) Fly ash in cement and concrete. Portland Cement Association.
- 104 H.F.W. Taylor, F, Famy, K.L. Scrivener "Review Delayed ettringite formation". Cement and Concrete Research 31(2001) pp. 683-693.
- 105 IIGEN-UNAM-CFE, Manual de Tecnología del Concreto, Limusa,2001.Pág.58-66
- 106 Kosmatka H., Diseño y Control de Mezclas de Concreto, EU, Pórtland Cement

- Association, 2004, Pág.80-195.
- 107 Maekawa Koichi, Chaube Rajesh, Kishi Toshiharu (1999).Modelling of concrete performance. Hydration, microstructure formation and mass transport. E&FN Spon. ISBN- 0 419- 24200-7. P.31-55
- 108 Massazza F (1998).Pozzolana and Pozzolanic Cements. Lea´s Chemistry of 7Cement and Concrete, Cap. 10, P. C. Hewlett, Ed. Elsevier 4th edition. Pág. 71-602.
- 109 Metha Kumar, Monteiro Paulo,(1998).Estructura, propiedades y materiales, México,IMCYC, PÁG. 209-220
- 110 Neville Adam M (1992). Tecnología del Concreto. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. ISBN 0-273-01641-5
- 111 Ramachandran S. Vangi (2001). Handbook of analytical techniques in concrete science and technology principles: Techniques, and Applications Chapter 4: Thermal Analysis. Institute for Research in Construction National Research Council Canada. William Andrew Publishing/Noyes Publication. ISBN 0-8155-1437-9.Pág.127-167
- 112 Domínguez José Manuel, Schifter Issac (1992).Las arcillas: El barro noble. Primera reimpresión, 1995 .La Ciencia desde México .Fondo de Cultura Económica, auspicios de la Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica de la SEP y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Consultado el 22 de mayo de 2007.
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
- 113 García Rodríguez Felipe de J. (2002). Evaluación de estructuras de concreto: Técnicas y materiales para su reparación.Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. ISBN 968-464-122-2. Pág.3-5
- 114 Malhotra M.V, Ramezaniapur A.A. (1997) Fly ash in concrete Second edition. Ed. por CANMET (1994) Ottawa, Canadá Pág. 23-24.
- 115 Malhotra M.V., Metha K.P. (2005). High- performance high- volumen fly ash concrete: Materials, mixture proportioning, properties, construction practice and case histories. SuPáglementary cementing materials for sustainable development Inc., Ottawa, Canada. ISBN 0-9731507-2-6. P.36
- 116 Hull Derek (1965). Introduction to dislocations. Pergamon Press Ltd.P.44
- 117 Ryan W (1978). Properties of ceramic raw materials. Pergamon Press Ltd. ISBN 0-08-022113-0. Pág.50,78|
- 118 Rixom Roger, Mailvaganam Noel (1999).Chemical admixtures for concrete. E&FN Spon. ISBN0-419-22520-X.P.268
- 119 Spiratos N., Pagé M., Mailvaganam N.P., Malhotra V.M. Jolicoeur C. (2003) Superplasticizers for concrete: Fundamentals, technology and practice. SuPáglementary cementing materials for sustainable development Inc., Ottawa, Canada. ISBN o-9731507-1-8.Pág.1-27
- 120 W. Dood James, H. Tonge Kenneth (1987). Thermal methods: Analytical chemistry by open learning. Published on behalf of ACOL. ISBN 0 471 91333 2. Pág.40-60

Direcciones electrónicas

- 121 <http://www.tokuyama.co.jp/eng/company/business/cement/resource.html>. Consultado el 26 de Mayo de 2005
- 122 <http://www.procafe.com.sv/menu/Generalidades/AspectosBotanicos.htm>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 123 <http://www.deledistribucion.com/morfologia%20del%20cafe.html>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 124 <http://es.wikipedia.org/wiki/Café>. Pág.1-29. Consultado el 23 Julio de 2006.
- 125 García Romero Emilia, Suárez Barrios Mercedes (2005). Las arcillas: Propiedades y usos. Universidad Complutense Madrid- Universidad de Salamanca. Consultado el 22 de mayo de 2007. Pág.1-20<http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>
- 126 http://geologia.igeolcu.unam.mx/Lugis/L_FRX_WEB_3.0/FluorRX.html. Consultado el 24 de Mayo de 2007.
- 127 <http://www.cie.uva.es/optica/WWWROOT/Practicas/segundo/Optica/fraunhofer/fraunhofer.htm> (1 of 6) [23/05/2007 09:11:36 p.m.]
- 128 http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_óptico (7 of 8) [24/05/2007 12:24:53 a.m.]
- 129 http://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia_de_rayos_X_por_energía_dispersiva (1 of 4) [24/05/2007 12:03:50 a.m.]
- 130 <http://www.elergonomista.com/tecnicas/rayos.htm> (1 of 3)03/06/2006 02:16:15 am
- 131 http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html (9 of 9)03/06/2006 01:55:00 a.m.
- 132 http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06.html (7 of 12)03/06/2006 01:47:30 am
- 133 http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg, 2006. Consultado el 7 de Septiembre de 2006 a la 1:32:08 p.m. Pág. 1-4.
- 134 <http://es.wikipedia.org/wiki/Café>. Pág.1-29. Consultado el 23 Julio de 2006.
- 135 <http://academic.uprm.edu/mmonroig/id53.htm>. Pág.1-6. Consultado el 23 de Agosto de 2006
- 136 <http://www.redcafe.org/cafe%20geneticamente%20mejorado.html>. Red de consumidores de café. Pág. 1-2. Consultado el 23 de Agosto de 2006
- 137 <http://www.cafeveracruz.org.mx/servlet/seleccion?menu=culturacafe&idioma=es&ruta=cereza>
- 138 Consejo Regulador del Café Veracruz: Culturacaf. Pág. 1-2. Consultado el 23 de Agosto de 2006.
- 139 <http://www.redcafe.org/cultivo.htm>. P2. Consultado el 23 de Agosto de 2006
- 140 <http://www.jornada.unam.mx/2004/08/30/eco-f.html> (2 of 4)23/08/2006 12:08:27 pm
- <http://www.redcafe.org/elladoverdedelcafe.htm> (2 of 2)23/08/2006 12:07:39 pm
- 141 http://www.impi.gob.mx/impi/jsp/indice_all.jsp?OpenFile=docs/marco_j/cafe_pluma.html (1 of 4)23/08/2006 12:17:19 pm
- 142 <http://es.wikipedia.org/wiki/Coffea>. Consultado el 10 de Agosto de 2006
- 143 http://www.qro.sagarpa.gob.mx/Normas_oficiales/Catalogo_de_normas/NOM_FIT O/019-fito.htm. Consultado el 19 de Agosto de 2006
- 144 <http://oeidrus.sedarh.gob.mx/tecnologiasdesc.php?id=90>. Consultado el 20 de

- Septiembre de 2006
- 145 http://www.mexicodesconocido.com/espanol/cultura_y_sociedad/actividades_economicas/detalle.cfm?idcat=3&idsec=17&idsub=81&idpag=3296. Consultado el 27 de Septiembre de 2006
- 146 <http://www.alfredogourmet.com>. Consultado el 13 de Octubre de 2006.
- 147 <http://www.vinculando.org/documentos/cuetzalan/cafe.htm>. Consultado el 14 de Octubre de 2006.
- 148 <http://www.procafe.com.sv/menu/Generalidades/AspectosBotanicos.htm>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 149 <http://www.deledistribucion.com/morfologia%20del%20cafe.html>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 150 <http://www.vinculando.org/mercado/cafe/introduccion.htm>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 151 <http://www.aguascalientes.gob.mx/codagea/produce/CAFE-BIO.htm>. Consultado el 3 de Noviembre de 2006.
- 152 <http://www.opciones.cubaweb.cu/elasociado/octubre-2005/informacion-cafe.htm>. Consultado el 5 de Noviembre de 2006.
- 153 <http://bogota.usembassy.gov/wwwsca05.shtml>. Consultado el 6 de Noviembre de 2006
- 154 <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s0v.htm>. Consultado el 7 de Noviembre de 2006
- 155 http://cafecombate.com/flash/tacita/cafe_en_mundo.php. Consultado el 10 de Noviembre de 2006.
- 156 <http://www.cedeco.or.cr/documentos/Doc4.htm>. Consultado el 12 de Noviembre de 2006.
- 157 Puertas Alejandra Ana (2006). Enlaces químicos, Organización de Estados Iberoamericanos. <http://www.oei.org.co/fpciencia/art08.htm>. Última fecha de consulta 28 de Marzo de 2006.
- 158 Puertas Alejandra Ana (2006). Enlaces químicos, Organización de Estados Iberoamericanos. <http://www.oei.org.co/fpciencia/art08.htm>. Última fecha de consulta 28 de Marzo de 2006.

Normas

- 159 ASTM C618-89. (1989). Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Section 4, Volume 4.01, Pág.296-298
- 160 ASTM C618-94a. (199a). Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Section 4, Volume 4.01, Pág.296-298
- 161 Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S.C. NMX-C-414-ONNCCE “Industria de la construcción – Cementos Hidráulicos-Especificaciones y Métodos de pruebas”. Ficha Técnica. Pág.1-3
- 162 ASTM C 1171-96(1999).Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and thermal Cycling on Refractories. (1996). P.297-298
- 163 ASTM C187-04 (2004). “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency”, Pág. 305-99.
- 164 “Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement” ASTM
- 165 ASTM C 490 (2004). “Standard Practice for Use of APágaratus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete”
- 166 ASTM (2004) “Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency”, Annual Book of ASTM Standards Vol. 04,01
- 167 ASTM designation C191-04b. 82 ASTM (2004). “Standard Test method for Compressive Strength for hydraulic cement mortars”
- 168 ASTM C136-95a, (1995). “Standard Test method for sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates”. Annual Book of ASTM Standards Vol. 04, 02.
- 169 ASTM designation C109-04 83 ASTM (2004) “Standard Practice for Use of APágaratus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete”.
- 170 ASTM(2004) “Standard Test Methods for time of setting of Hydraulic Cement by Vicat needle
- 171 Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-1999, “Características de los Materiales”. Parte 2. Materiales para Estructuras. Título 02. Materiales para concreto Hidráulico. Cap. 001 Calidad del Cemento Portland. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación. Industria de la Construcción. Pág. 1-12