



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

**CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO
ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE**

Tiffany Yusmira Martínez Oroxom

Asesorado por el Ing. Emmanuel de Jesús Montufar Cárdenas

Guatemala, noviembre de 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO
ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

TIFFANY YUSMIRA MARTÍNEZ OROXOM

ASESORADO POR EL ING. EMMANUEL DE JESÚS MONTÚFAR CÁRDENAS

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2020

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Christian Moisés de la Cruz Leal
VOCAL V	Br. Kevin Armando Cruz Lorente
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
EXAMINADORA	Inga. Ana Gloria Montes Peña
EXAMINADOR	Ing. Carlos Salvador Wong Davi
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

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

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 18 de julio de 2019.

Tiffany Yasmira Martínez Oroxom

Guatemala, 3 de febrero de 2020

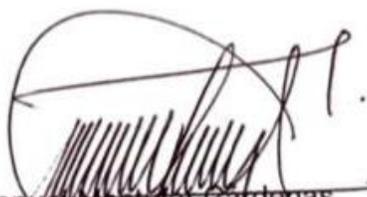
Ingeniero
William Álvarez
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Le saludo cordialmente, deseándole éxitos en sus actividades. Por medio de la presente hago constar que he revisado y aprobado el Informe Final del trabajo de graduación titulado: "Caracterización de los productos de hidratación de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente", elaborado por la estudiante de la carrera de Ingeniería Química, Tiffany Yasmira Martínez Oroxom quien se identifica con el registro académico 2014-04107 y con el CUI 2702 75045 0101.

Agradeciendo la atención a la presente, me suscribo de usted,

Atentamente,


Emmanuel Montufar Cárdenas
ASESOR
Ingeniero Químico
Colegiado activo no. 1986

Emmanuel J. Montufar C.
Ingeniero Químico
Col. 1986



Guatemala, 15 de julio de 2020.
Ref. EIQ.TG-IF.024.2020.

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el registro de evaluación, correlativo 020-2019, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL

Solicitado por el estudiante universitario: **Tiffany Yusmira Martínez Oroxom**,
Identificado con número de carné: **2702750450101**,
Identificado con registro académico: **201404107**,
Previo a optar al título de la carrera: **Ingeniería Química**,
En la modalidad: **Informe Final, Seminario de Investigación**.

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

**CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO
ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por:

Emmanuel de Jesús Montufar Cárdenas, profesional de la Ingeniería Química

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

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Adolfo Narciso Gramajo Antonio
profesional de la Ingeniería Química
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación

Adolfo Gramajo
Ingeniero Químico
Colegiado 264

C.c.: archivo



Guatemala, 16 de noviembre de 2020.

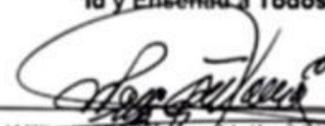
Ref. EIQ.316.2020

Aprobación del informe final del trabajo de graduación

Ingeniera
Aurelia Anabela Cordova Estrada
Decana
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Revisado el INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADUACIÓN (TESIS), DENOMINADO **CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE** del(la) estudiante Tiffany Yasmira Martínez Oroxom, se conceptúa que el documento presentado, reúne todas las condiciones de calidad en materia administrativa y académica (rigor, pertinencia, secuencia y coherencia metodológica), por lo tanto, se procede a la autorización del mismo, para que el(la) estudiante pueda optar al título de Ingeniería Química.

"Id y Enseñad a Todos"


Ing. Williams C. Álvarez Mejía/M.C.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Cc. Archivo
WGAM/pepa



Formando Ingenieros Químicos en Guatemala desde 1939



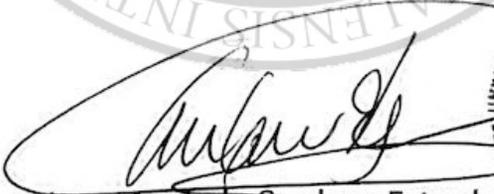
NO SALGAS
QUÉDATE EN
CASA



DTG. 405.2020.

La Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN DE CEMENTO ADICIONADO CON ARCILLA ACTIVADA TÉRMICAMENTE**, presentado por la estudiante universitaria: **Tiffany Yusmira Martínez Oroxom**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Inga. Anabela Cordova Estrada
Decana

Guatemala, noviembre de 2020

AACE/asga

ACTO QUE DEDICO A:

- Dios** Padre Celestial, a ti sea toda la gloria y la honra.
- Mis padres** Nancy Oroxom y Arnoldo Callejas, gracias por su amor incondicional, Dios escogió los mejores padres para mí.
- Mis hermanos** Saudy, Adita y Hillary Oroxom, sin ustedes no sería ni la mitad de lo que hoy soy.
- Mi abuelita** Victoria López, eres un ángel en mi vida.

AGRADECIMIENTOS A:

Dios	Por toda la sabiduría y las bendiciones que derramas constantemente en mi vida, sin duda siempre has estado guiando mis pasos y me has traído hasta acá.
Universidad de San Carlos de Guatemala	Por abrirme las puertas a la educación superior.
Facultad de Ingeniería	Por permitirme adquirir los conocimientos necesarios que me harán una profesional.
Mis padres	Por siempre brindarme su apoyo, este logro es tan suyo como mío.
Mis hermanos	Porque sé que cuento con ustedes en todo momento, mientras más pasa el tiempo, más nos damos cuenta de lo importante que somos en la vida de los otros.
Mi abuelita	Por tus oraciones constantes, por siempre estar ahí, por tu amor y consejos.
Mis amigos de la Facultad	Porque este lapso de la vida no hubiera sido igual sin ustedes. Solo, se llega más rápido, pero con su compañía se llega más lejos.

**Equipo de trabajo de
CETEC**

Roberto Díaz, Emmanuel Montúfar, Shirley Torres, Elvis García, Juanfra Chajón, José Lázaro, Oliver Santeliz, Guillermo Tocay, Jose Andrés Barillas y Ricardo Posadas: gracias por compartir sus conocimientos de forma desinteresada, por su entusiasmo en ayudarme a terminar esta etapa y principalmente por la amistad y el cariño tan especial que cultivamos en tan pocos meses.

Cementos Progreso

Por darme la oportunidad y la confianza para realizar este estudio en tan prestigiosa empresa.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN.....	XI
OBJETIVOS.....	XIII
HIPÓTESIS.....	XV
INTRODUCCIÓN	XIX
1. ANTECEDENTES	21
2. MARCO TEÓRICO.....	25
2.1. Cemento.....	25
2.2. Proceso de producción del cemento	26
2.3. Tipos de cemento.....	28
2.4. Cementos adicionados.....	30
2.5. Cemento adicionado con arcilla	32
2.6. Composición química	33
2.6.1. Componentes mayoritarios	35
2.6.2. Componentes minoritarios.....	36
2.7. Hidratación del cemento.....	39
2.7.1. Reacciones química durante la hidratación.....	42
2.7.2. Etapas de hidratación del cemento.....	44
2.8. Caracterización del cemento.....	46
2.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	46

2.8.2.	Fluorescencia de rayos X (XRF)	47
2.8.3.	Difracción de rayos X (XRD)	49
2.8.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
2.9.	Uso y aplicaciones del cemento.....	53
3.	DISEÑO METODOLÓGICO	55
3.1.	Variables	55
3.2.	Delimitación de campo de estudio	55
3.3.	Recursos humanos disponibles	56
3.4.	Recursos materiales disponibles	56
3.4.1.	Materia prima	56
3.4.2.	Instrumentos de medición	56
3.4.3.	Equipo auxiliar.....	57
3.4.4.	Cristalería.....	57
3.4.5.	Reactivos	57
3.5.	Técnica cualitativa o cuantitativa	57
3.5.1.	Obtención de muestras	58
3.5.2.	Preparación de muestras	58
3.5.3.	Metodología de análisis de hidratación de cemento	59
3.5.4.	Difracción de rayos X	60
3.5.5.	Microscopía electrónica de barrido	60
3.5.6.	Análisis termogravimétrico	61
3.5.7.	Fluorescencia de rayos X.....	61
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información.....	61
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información	63
3.8.	Análisis estadístico.....	64

3.8.1.	Número de repeticiones	64
3.8.2.	Diseño experimental.....	65
3.8.3.	Medidas de tendencia central.....	66
3.8.4.	Medidas de dispersión.....	67
3.8.5.	Método ANOVA.....	68
3.8.6.	Programas por utilizar para análisis de datos.....	70
4.	RESULTADOS.....	71
4.1.	Fluorescencia de rayos X (XRF)	71
4.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	72
4.3.	Difracción de rayos X (XRD)	75
4.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	79
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	83
5.1.	Fluorescencia de rayos X (XRF)	83
5.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	85
5.3.	Difracción de rayos X (XRD)	88
5.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	92
	CONCLUSIONES	95
	RECOMENDACIONES.....	97
	BIBLIOGRAFÍA.....	99
	APÉNDICE	105

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Proceso de hidratación del cemento	42
2.	Método de fluorescencia de rayos X	48
3.	Método de difracción de rayos x.....	50
4.	Metodología de análisis de hidratación	59
5.	Porcentaje de óxidos mayoritarios en cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado	71
6.	Porcentaje de óxidos minoritarios en cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado	72
7.	Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado.....	73
8.	Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado	73
9.	Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado	74
10.	Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado	74
11.	Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado	75
12.	Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado.....	76
13.	Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado	76

14.	Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado	77
15.	Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado	77
16.	Fases mineralógicas de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado	78
17.	Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado	79
18.	Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado	80
19.	Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado	81
20.	Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado	82

TABLAS

I.	Proceso de producción de cemento.....	27
II.	Porcentaje típico y abreviación de óxidos presentes en el cemento.....	34
III.	Abreviación de compuestos Bogue	34
IV.	Descripción de las variables cuantificables.....	55
V.	Recolección de datos para TGA	61
VI.	Recolección de datos para XRF	62
VII.	Recolección de datos para XRD	62
VIII.	Resultados TGA.....	63
IX.	Resultados XRF.....	63
X.	Resultados XRD	64
XI.	Diseño experimental	61
XII.	Organización de datos para método ANOVA	68
XIII.	Tabla de análisis de varianza generalizada	70

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
θ	Ángulo de difracción
σ	Desviación estándar
g	Gramos
H_1	Hipótesis alterna
H_0	Hipótesis nula
x	Media
mL	Mililitros
% w/w	Porcentaje peso
F_c	Valor crítico de estadístico de Fisher
F	Valor de estadístico de Fisher
μ	Valor medio de rango de valores

GLOSARIO

Actividad puzolánica	Reacción química que se produce en cementos con contenido de puzolanas, se refiere a la capacidad de un material para reaccionar con hidróxido de calcio para formar compuestos hidráulicos similares a los que se generan durante la hidratación de clínker en el cemento.
Arcilla	Roca sedimentaria descompuesta y constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados.
Cemento	Material de construcción compuesto de una sustancia en polvo que al mezclarse con agua forma una pasta blanda que se endurece en un tiempo determinado.
Clínker	Principal materia prima para fabricar cemento. Proviene de la calcinación de harina cruda en un horno a 1 450 °C.
Descarbonatación	Quitar las moléculas de dióxido de carbono que contiene una sustancia.
Deshidratación	Extracción de las moléculas de H ₂ O que contiene una sustancia.

Deshidroxilación	Quitar los iones hidroxilos contenidos en una sustancia.
Factor clínker	Porcentaje del contenido de clínker en un material.
Fases mineralógicas	Fase natural de un compuesto que se caracteriza por tener composición química definida y estructura cristalina.
Materiales cementantes suplementarios	Materiales inorgánicos que contribuyen en las propiedades de una mezcla cementicia a través de la actividad hidráulica, puzolánica o ambas.
Productos de hidratación	Sustancias químicas que se forman cuando el cemento entra en contacto con agua y reaccionan.
SEM	Microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés <i>Scattered Electron Microscopy</i> .
TGA	Análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés <i>Termogravimetry Analysis</i> .
XRF	Fluorescencia de rayos X, por sus siglas en inglés <i>X Ray Fluorescence</i> .
XRD	Difracción de rayos X, por sus siglas en inglés <i>X Ray Diffraction</i> .

RESUMEN

Este trabajo de graduación tiene como objetivo la caracterización de los productos de hidratación de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente.

Para llevar a cabo el presente estudio, se evaluó las fases mineralógicas de dicho cemento a las edades de curado de 1, 3, 7 y 28 días. La preparación de muestras consistió en una mezcla cemento – agua en proporción 1:0.42. La mezcla se agitó a 1 600 rpm por 2 minutos y se procedió a encofrar en cilindros plásticos de 50 mL. Al cumplir cada edad de curado, se detuvo la reacción con isopropanol, realizando 3 repeticiones por cada ensayo.

Por medio de análisis termogravimétrico se identificó, en la matriz del cemento, los cambios químicos estructurales de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación, los cuales sucedieron a las temperaturas de 115,77 °C, 449,74 °C y 786,57 °C, respectivamente. Se caracterizó la composición química del cemento por medio de fluorescencia de rayos X, la cual indicó la presencia de óxidos de silicio, aluminio, calcio, azufre, potasio, sodio, magnesio y hierro. Se cuantificó las fases mineralógicas por medio de difracción de rayos X, encontrando la presencia de las fases anhidras, alita, belita, celita y calcita; las fases hidratadas portlandita, etringita; y la fase amorfa atribuida al gel CSH.

Finalmente, se evaluó la morfología y dispersión de la pasta de cemento por medio de microscopía electrónica de barrido encontrando uniformidad y ausencia notable de partes sin reaccionar a la edad de curado de 28 días.

El estudio experimental se realizó en el Centro Tecnológico, CETEC, laboratorio ubicado en las instalaciones de Cementos Progreso, finca La Pedrera. El experimento se trabajó a condiciones normales de laboratorio, manteniendo una temperatura de 21 – 24 °C y bajo presión ambiental de 0,84 atm según datos recaudados por el INSIVUMEH.

OBJETIVOS

General

Caracterizar las fases mineralógicas de los productos de hidratación de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado.

Específicos

1. Caracterizar un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente por medio de fluorescencia de rayos X a cuatro edades de curado.
2. Identificar los cambios químicos estructurales en la matriz de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente por medio de análisis termogravimétrico a cuatro edades de curado.
3. Cuantificar las fases mineralógicas de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente por medio de difracción de rayos X a cuatro edades de curado.
4. Evaluar la morfología y dispersión de la pasta de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente por medio de microscopía electrónica de barrido a cuatro edades de curado.

HIPÓTESIS

Es posible caracterizar las fases mineralógicas de los productos de hidratación de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente utilizando técnicas de análisis termogravimétrico, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Hipótesis de investigación: H_{i1}

La caracterización de óxidos generales del cemento adicionado con arcilla activada térmicamente es afectada significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 \neq \mu_3 \neq \mu_7 \neq \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de la caracterización de óxidos generales del cemento a las edades 1,3,7 y 28.

Hipótesis nula: H_{01}

La caracterización de óxidos generales del cemento adicionado con arcilla activada térmicamente no es afectada significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 = \mu_3 = \mu_7 = \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de la caracterización de óxidos generales del cemento a las edades 1,3,7 y 28.

Hipótesis de investigación: H₁₂

Los cambios químicos estructurales en la matriz de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente son afectados significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 \neq \mu_3 \neq \mu_7 \neq \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de los cambios químicos estructurales en la matriz del cemento a las edades 1,3,7 y 28.

Hipótesis nula: H₀₂

Los cambios químicos estructurales en la matriz de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente no son afectados significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 = \mu_3 = \mu_7 = \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de los cambios químicos estructurales en la matriz del cemento a las edades 1,3,7 y 28.

Hipótesis de investigación: H₁₃

La cuantificación de fases mineralógicas del cemento adicionado con arcilla activada térmicamente es afectada significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 \neq \mu_3 \neq \mu_7 \neq \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de la cuantificación de fases mineralógicas del cemento a las edades 1,3,7 y 28.

Hipótesis nula: H_{03}

La cuantificación de fases mineralógicas del cemento adicionado con arcilla activada térmicamente no es afectada significativamente al variar las edades de curado.

$$\mu_1 = \mu_3 = \mu_7 = \mu_{28}$$

Donde:

μ_i = valor medio de la cuantificación de fases mineralógicas del cemento a las edades 1,3,7 y 28

INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales que más se ocupan en el mundo de la construcción, es el cemento. Pensarían muchos que solo existe un tipo de cemento y no es así. Actualmente, existen diversos tipos de cementos, de acuerdo con las utilidades que éstos tendrán, así como también existen cementos adicionados que buscan reducir el contenido de clínker, agregando materias primas que ayuden a mantener las propiedades que se alcanzan con un cemento Portland, y que, a su vez, reduzcan el alto costo de producción.

Para ir más lejos con la estrategia de reducir el contenido de clínker, es esencial encontrar nuevos tipos y fuentes de materiales cementantes suplementarios, SCM (*supplementary cementitious materials*). Existen varias fuentes de SCM ampliamente conocidas y, hasta cierto punto, bien estudiadas, pero su disponibilidad no está en el rango de la producción masiva de cemento. Por ejemplo, las cenizas de desechos agrícolas como la cáscara de arroz o el bagazo de caña de azúcar se consideran puzolánicas, pero su distribución dispersa compromete la viabilidad económica de su uso.¹

La producción industrial de un cemento con solo un 50 % de clínker, combinada con una mezcla de arcilla calcinada y piedra caliza, ha resultado exitosa a través de pruebas industriales llevadas a cabo en Cuba e India. Los cementos producidos tenían un rendimiento mecánico similar al de un cemento Portland, con un contenido de clínker superior al 90 %.²

¹ ESPINOSA, Darío. *El abc del uso del cemento*. <https://www.elcomercio.com>

² SCRIVENER, Karen. *Calcined Clay Limestone*. p. 1.

El cemento posee la propiedad de fraguado, la cual consiste en el endurecimiento de la pasta que se obtiene al mezclarse con agua. Una vez el agua entra en contacto con el cemento se desprende una serie de reacciones químicas conocidas como *hidratación del cemento*, donde la mayoría de los granos de cemento comienzan a disolverse inmediatamente formando diversos productos nuevos conocidos como productos de hidratación.

Los compuestos que se desarrollan en la pasta crecen, se propagan y también comienzan a acumularse e interconectarse. Finalmente, la acumulación de compuestos da como resultado un refuerzo, endurecimiento y desarrollo de la resistencia, transformando el concreto plástico en el producto fuerte y duradero del que dependemos todos los días.³

Al evaluar el rendimiento de un nuevo cemento, como lo es el fabricado con arcillas calcinadas, es imprescindible conocer dicho proceso de hidratación, el cual permitirá predecir el comportamiento que este tendrá.

Por estas razones, este trabajo de graduación pretende realizar un estudio sobre la caracterización de los productos de hidratación de un cemento adicionado con arcillas activadas térmicamente, lo cual es de especial interés para el desarrollo de la industria cementera en el país.

³ HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. p. 8

1. ANTECEDENTES

La información disponible sobre la hidratación de cementos adicionado con arcilla activada térmicamente es escasa; sin embargo, existen estudios de especial interés que se utilizaron como referencia para el desarrollo del presente trabajo de graduación:

A nivel internacional:

En el diario *Cement and Concret Research*, se publicó el estudio desarrollado por un consorcio entre la Universidad Central de Las Villas, UCLV, en Cuba; Instituto Indio de Tecnología, IIT, en Nueva Delhi y la Escuela Politécnica Federal de Lausana, EPFL, en Suiza, nombrado *Calcined clay limestone cements*, en el cual se demostró que un contenido de caolinita de aproximadamente 40 % en una mezcla de cemento, es suficiente para proporcionar las propiedades mecánicas comparables al cemento Portland de referencia en tan solo 7 días de curado.⁴

El estudio *Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolansse* realizó por consorcio entre el Departamento de Metalurgia del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Cuba; los Centros de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales, y, de Estudios de Química Aplicada en la Universidad Central de las Villas, Cuba; la Empresa de Cemento Siguaney en Cuba; y, el Laboratorio de Materiales de construcción en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza. Dicho estudio presenta los resultados de un ensayo

⁴ SCRIVENER, Karen. *Calcined Clay Limestone*. p. 2.

industrial para la producción de arcilla calcinada para ser utilizada como la puzolana en la fabricación de cemento, probando que es posible producir una puzolana reactiva a escala industrial mediante calcinación, cuando dicho proceso alcanza una temperatura aproximada de 750 – 850 °C. Para la producción de la arcilla calcinada se utilizó un horno convencional para fabricación de clínker.⁵

En el Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, se desarrolló el proyecto *Cementos adicionados elaborados con arcillas caoliníticas calcinadas*” en el cual se estudió la influencia de la sustitución de cemento Portland por dos arcillas caoliníticas calcinadas 15 y 30 %, con alto contenido de metacaolinita y diferente reactividad. Se caracterizaron arcillas caoliníticas calcinadas y puzolánicas evaluando la resistencia a la compresión, la tasa de absorción de agua y el ensamblaje de productos de hidratación. Los resultados mostraron que la sustitución de alto porcentaje 30 % de las arcillas muy reactivas mejoran el comportamiento mecánico y los parámetros duraderos en comparación con los obtenidos para cemento Portland.⁶

El Departamento de Materiales de Ingeniería de la Universidad de Sheffield, Reino Unido, publicó el informe científico *La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos aluminosos*, el cual indica que el análisis térmico es una técnica útil para identificar los distintos hidratos que pueden formarse en sistemas cementantes, especialmente en las etapas iniciales de la hidratación cuando están presentes las fases pobremente cristalinas. El análisis térmico presenta curvas diferenciales que muestran picos atribuibles a todos los hidratos y se demuestra que, frecuentemente, ocurre superposición que

⁵ ALMENARES, Rita. *Industrial calcination of kaolinitic clay to make reactive pozzolan*. p. 4.

⁶ TIRONI, Allan. *Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays*. p. 2

produce dificultades en interpretación, las que a veces pueden hacerse menores utilizando técnicas como la difracción de rayos X.⁷

A nivel nacional:

En la Escuela de Química de la Universidad del Valle de Guatemala se desarrolló el estudio de graduación titulado *Caracterización de los productos de hidratación de cemento comercial a diferentes edades*. Este trabajo tuvo como objetivo establecer una metodología para la caracterización de las fases mineralógicas de los productos de hidratación de pastas de cemento comercial a diferentes edades de hidratación. Se encontró que la metodología aceptada para el análisis consiste en detener la reacción con isopropanol.⁸

⁷ BUSHNELL-WATSON, Sam. *La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos*. p. 9.

⁸ NÚÑEZ, Virginia. *Caracterización de los productos de hidratación de cemento comercial a diferentes edades*. p. 36

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Cemento

El cemento es el ingrediente principal del concreto premezclado. Ya sea en sacos o a granel; es un polvo fino que se obtiene de la calcinación a 1 450 °C de una mezcla de piedra caliza y esquisto. El producto del proceso de calcinación es el clínker principal ingrediente del cemento que se muele finamente con yeso y otros aditivos químicos para producir cemento.

Algunas de las propiedades de los productos basados en cemento son:

- **Hidráulicas:** la reacción de la hidratación entre el cemento y el agua es única: el material fragua y luego se endurece. La naturaleza hidráulica de la reacción permite que el cemento hidratado se endurezca aún bajo el agua.
- **Estéticas:** antes de fraguar y endurecerse, el cemento hidratado presenta un comportamiento plástico. Por lo tanto, se puede vaciar en moldes de diferentes formas y figuras para generar arquitecturas estéticamente interesantes, que serían difíciles de lograr con otros materiales de construcción.
- **De durabilidad:** cuando se usa correctamente (por ejemplo, con buenas prácticas de diseño de mezclas de concreto) el cemento puede formar estructuras con una vida de servicio larga que soporte los cambios climáticos extremos y agresiones de agentes químicos.

- Acústicas: utilizados con un diseño adecuado, los materiales basados en cemento pueden servir para un excelente aislamiento acústico.⁹

El cemento es un material aglutinante que presenta propiedades de adherencia y cohesión, que permiten la unión de fragmentos minerales entre sí, formando un todo compacto. Hay dos tipos de cementos dependiendo de su origen: arcilloso, logrado a partir de arcilla y piedra caliza; y puzolánico, que contiene puzolana, un material alúmino silíceo. La mencionada puzolana puede provenir de volcanes o de un origen orgánico.

En la construcción se ha generalizado la utilización de la palabra cemento para designar un tipo de aglutinante específico que es el cemento hidráulico, de origen puzolánico, debido a que es el más comúnmente utilizado.¹⁰

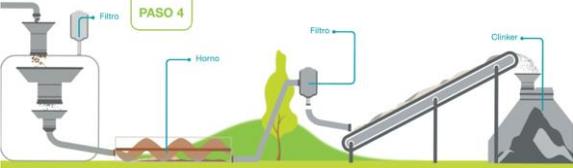
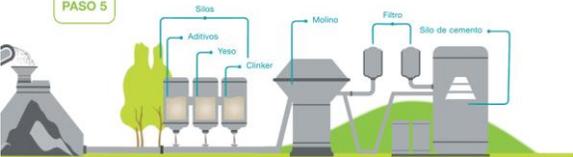
2.2. Proceso de producción del cemento

Aunque el proceso de fabricación del cemento ha ido cambiando con el avance de la tecnología, básicamente para obtenerlo, son indispensables los siguientes pasos:

⁹ CEMEX. *Cemento*. <https://www.cemex.com/es/productos-servicios/productos/cemento>.

¹⁰ CETESA. *¿Qué es el cemento y cuál es su composición?* <http://www.cetesa.com.co/que-es-el-cemento-y-cual-es-su-composicion/>.

Tabla I. **Proceso de producción de cemento**

Paso	Definición
Extracción de materia prima	<p>Utilizando maquinaria para detonación de explosivos se obtiene materia prima de canteras, la cual consiste en piedra caliza y esquisto.</p> <p>PASO 1</p> 
Trituración y pre homogenización	<p>Se reduce el tamaño de la misma a través de la trituración y se realiza una mezcla de las materias con base al tipo de cemento que se desea.</p> <p>PASO 2</p> 
Molienda de harina cruda	<p>La mezcla pre homogenizada se pulveriza y da como resultado un polvo fino llamado harina cruda.</p> <p>PASO 3</p> 
Clinkerización	<p>La harina cruda pasa por hornos rotatorios, los cuales la calcinan a temperaturas de hasta 1450°C, dando como producto un material gris oscuro, conocido como clínker.</p> <p>PASO 4</p> 
Molienda de cemento	<p>El clínker es molido y mezclado con materiales tales como yeso o puzolana, dando paso al producto final conocido como cemento.</p> <p>PASO 5</p> 

Fuente: CEMPRO. *Proceso de producción de cemento*. <https://www.cempro.com/> Consulta: 18 de marzo de 2019

2.3. Tipos de cemento

Los documentos de construcción a menudo especifican un tipo de cemento según el rendimiento requerido del concreto o las condiciones de colocación, así como ciertas plantas de fabricación de cemento solo producen ciertos tipos de cemento portland.

Para garantizar un nivel de consistencia entre las plantas productoras de cemento en el mundo, se colocan ciertos límites químicos y físicos en los cementos. Estos límites están definidos por una variedad de normas y especificaciones.¹¹

La especificación estándar de ASTM para Cemento Portland (ASTM C150) proporciona cinco tipos de la siguiente manera:

- Tipo I: cemento estándar que se obtiene tras mezclar el clínker con el yeso sin modificaciones.
- Tipo II: cemento modificado que posee resistencia moderada al ataque de sulfato debido a ciertas limitaciones en la composición. Está limitado hasta un máximo del 8 por ciento en masa de aluminato tricálcico.
- Tipo III: cemento modificado de alta resistencia temprana a menudo se produce moliendo el clínker tipo I más fino o alterando la composición química del cemento.
- Tipo IV: cemento modificado con bajo calor de hidratación.
- Tipo V: cemento modificado resistente a los sulfatos utilizado principalmente para estructuras hidráulicas y plataformas marinas. Minimiza el contenido

¹¹ Concreto. *Cement types.* [https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials.](https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials)

de aluminato cálcico ya que dicho compuesto es muy susceptible a lo que se refiere al sulfato.

Para cementos hidráulicos mezclados, especificados por ASTM C595, se utiliza la siguiente nomenclatura:

- Tipo IL: Cemento Portland de piedra caliza
- Tipo IS: Cemento Portland de escoria
- Tipo IP: Cemento Portland puzolánico¹²

Además, el cemento Portland también se puede especificar en ASTM C1157 (Especificación de rendimiento estándar para cemento hidráulico) como:

- Tipo GU: uso general
- Tipo HE: alta resistencia temprana
- Tipo MS: resistencia moderada a los sulfatos
- Tipo HS: alta resistencia al sulfato
- Tipo MH: calor moderado de hidratación
- Tipo LH: bajo calor de hidratación¹³

En Guatemala, existe otro tipo de clasificación que depende de las propiedades específicas del cemento y son similares a la clasificación de la ASTM C1157:

- Tipo UGC: uso general en la construcción. Es un cemento hidráulico que se puede utilizar en cualquier tipo de obras donde no se necesita de cementos con propiedades especiales.

¹² Concreto. *Cement types.* [https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials.](https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials)

¹³ *Ibíd.*

- Tipo ARI: alta resistencia inicial. Es un cemento que se utiliza para obras especiales donde se necesite un concreto sencillo, reforzado, de endurecimiento rápido y altas resistencias iniciales.
- Tipo DLR: desarrollo lento de resistencia. Es un cemento que se utiliza para la estabilización de suelos, para pavimentos y presas.
- Tipo MRS: moderada resistencia a los sulfatos. Este cemento se utiliza para concretos en aguas y áreas que estén en contacto con sulfatos.
- Tipo BRA: baja reactividad álcali-sílice. Este cemento es especial para ser utilizado junto a agregados reactivos.¹⁴

2.4. Cementos adicionados

El cemento adicionado es un cemento obtenido por la pulverización conjunta de clínker y otros materiales denominados a este efecto como *adiciones*, como las puzolanas, la escoria y el filler con la adición eventual de sulfato de calcio. El contenido de adiciones está limitado por la especificación correspondiente de la norma gubernamental vigente. La incorporación de adiciones contribuye a mejorar las propiedades del cemento.

Las adiciones son generalmente minerales incorporados como materiales finamente divididos para obtener mejores propiedades del concreto y representan un importante ahorro por sustituir parte del clínker.¹⁵

Entre las adiciones minerales más comunes se encuentran:

¹⁴ COGUANOR. *Cementos hidráulicos*. Pub. L. No. ASTM-C1157, NTG-41095 13.

¹⁵ BIONDI, Alma. *Los cementos adicionados*. p. 2.

- Puzolana natural: sus principales efectos en el concreto son: generan menor calor de hidratación, incrementan la resistencia a largo plazo y reducen el sangrado. Son materiales inorgánicos representadas por rocas volcánicas de diversa naturaleza o rocas de origen orgánico como las tierras de diatomeas.
- Puzolana natural: sus principales efectos en el concreto son: generan menor calor de hidratación, incrementan la resistencia a largo plazo y reducen el sangrado. Son materiales inorgánicos representadas por rocas volcánicas de diversa naturaleza o rocas de origen orgánico como las tierras de diatomeas.
- Puzolanas artificiales: constituyen subproductos de uso nulo en otros rubros, pero adecuados como adición al cemento, ya que son capaces de reaccionar con el hidróxido de calcio que se libera en la hidratación de los silicatos de calcio. Dos de ellos sobresalen por su performance y uso:
 - Las cenizas volantes (fly-ash): procedentes de los humos del carbón de las centrales termoeléctricas, no necesitan molienda, lo cual las hace muy apreciadas. Aumentan la trabajabilidad y densidad, generan menor calor de hidratación.
 - La microsílíce o microsílíce (sílica fume): muy activa y fina, cien veces más fina que el cemento, se obtiene de los gases en los filtros de la industria del ferrosilicio. Debido a su gran fineza y actividad. Aumentan la impermeabilidad y las resistencias a compresión y flexión; disminuyen el sangrado y la segregación.¹⁶

¹⁶ BIONDI, Alma. *Los cementos adicionados*. p. 5.

Además de las anteriores están:

- Escoria de alto horno: sus principales efectos en el concreto son: aumentan la densidad, generan menor calor de hidratación y mayor resistencia a los sulfatos y agua de mar. Puede reaccionar en cierto nivel al ser mezclada con agua y endurecer sin necesidad de presencia de cal, hidróxido de calcio o cemento. Proviene de la fabricación del acero en la industria siderúrgica como un subproducto y contiene compuestos adecuados para una adición como los sílico-aluminatos cálcicos. Para servir como adición deben cumplir con un índice de hidráulica y ser de constitución vítrea, para lo cual el enfriamiento de la escoria al salir del horno debe ser brusco y no permitir un enfriamiento lento que produzca cristalización.
- Fillers: son adiciones que, en proporciones relativamente bajas, se agregan al clinker para incrementar la producción de cemento, lo que contribuye con el ahorro energético y el cuidado del ambiente.¹⁷

2.5. Cemento adicionado con arcilla

Las arcillas son materiales abundantes en todo el mundo y han demostrado ser altamente puzolánicas al ser calcinadas entre 700 y 850 °C. Al adicionar estas puzolanas al cemento proporcionan propiedades mecánicas comparables al cemento Portland en aproximadamente 7 días. Usualmente tienen una coloración rojácea debido al contenido de óxido de hierro.

La producción industrial de un cemento con solo un 50 % de clinker, combinada con una mezcla de arcilla calcinada y piedra caliza, ha resultado exitosa a través de pruebas industriales llevadas a cabo en Cuba e India. Los

¹⁷ BIONDI, Alma. *Los cementos adicionados*. p. 16.

cementos producidos tenían un rendimiento mecánico similar al de un cemento Portland I, con un contenido de clínker superior al 90 %. El contenido de arcilla permite agregar al cemento mayores porcentajes de piedra caliza sin afectar las propiedades mecánicas.¹⁸

2.6. Composición química

En la etapa de sinterización (tratamiento térmico a temperatura menor que el punto de fusión) durante la fabricación del clínker, se producen los componentes principales o potenciales que constituyen el 95 % de dicho material, los cuales se conocen como minerales, debido a las impurezas de las materias primas. Al silicato tricálcico se le conoce como Alita (C_3S), al silicato dicálcico se le denomina Belita (C_2S), el ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) es la ferrita y celita al aluminato tricálcico (C_3A).¹⁹

El motivo de añadir yeso al cemento es para retardar (controlar) el fraguado, debido a que, si solo se muele el clínker, al mezclarlo con el agua fraguaría casi inmediatamente, y no permitiría ni su manipulación ni su instalación. La retardación de la hidratación inicial del cemento depende de la presencia de los iones SO_4 .²⁰

Los porcentajes típicos en que se presentan los compuestos en el cemento y las abreviaturas con las que suelen ser denominados son:

¹⁸ SCRIVENER, Karen. *Calcined Clay*. p. 5.

¹⁹ CETESA. *¿Qué es el cemento y cuál es su composición?* <http://www.cetesa.com.co/que-es-el-cemento-y-cual-es-su-composicion/>>

²⁰ INGENIERO CIVIL. Composición química del cemento. www.ingenierocivilinfo.com.

Tabla II. **Porcentaje típico y abreviación de óxidos presentes en el cemento**

Compuesto	Fórmula química	Fórmula abreviada	Porcentaje típico (%)
Óxido de calcio	CaO	C	62,5
Dióxido de silicio	SiO ₂	S	21,0
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	A	6,5
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	F	2,5
Agua	H ₂ O	H	--
Sulfato	SO ₃	\bar{S}	2,0
Óxido de magnesio	MgO	\bar{M}	2,0
Dióxido de carbono	CO ₂	\bar{C}	--
Óxido de sodio	Na ₂ O	N	0,5
Óxido de potasio	K ₂ O	K	

Fuente: Ingeniero Civil. *Composición química del cemento*. www.ingenierocivilinfo.com.
Consulta: 21 de marzo de 2019.

Los cuatro primeros componentes nombrados no se encuentran libremente en el cemento, si no combinados formando los componentes potenciales, conocidos como compuestos Bogue.²¹

Tabla III. **Abreviación de compuestos Bogue**

Compuesto	Fórmula química	Fórmula abreviada
Silicato tricálcico	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S
Silicato dicálcico	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S
Aluminato tricálcico	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A
Aluminoferrito tetracálcico	Ca ₂ AlFeO ₅	C ₄ AF
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	$\underline{C}\underline{S}\underline{H}_2$

Fuente: MINDESS, Saul. *Concret*. p. 12.

²¹ MINDESS, Saul. *Concret*. p. 12.

Componentes mayoritarios

Los componentes mayoritarios son aquellos que se encuentran en mayores proporciones respecto a la composición global.

- Silicato tricálcico: es uno de los componentes mayoritarios del cemento sobre todo en el cemento Portland. Este componente le confiere al cemento alta resistencia y fraguado rápido. Al hidratarse se desprende mucho calor, por lo que no interesa un cemento muy rico en silicato tricálcico cuando se trabaja con grandes volúmenes de cemento.²²

Fórmula química: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$

- Silicato dicálcico: presenta un calor de hidratación inferior al del silicato tricálcico, por lo que puede aparecer en concentraciones altas en cementos, que se empleen para trabajar con grandes volúmenes de cemento, (presas, puentes, y otros) Este componente le confiere al cemento alta resistencia, fraguado progresivo, de manera que a largo plazo puede llegar a tener la misma resistencia que el silicato tricálcico.²³

Fórmula química: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$

- Aluminato tricálcico: también conocido como alúmina, favorece el proceso de cocción de las materias primas, funciona como fundente favoreciendo las reacciones químicas, que se dan entre el dióxido de silicio (SiO_2) (también conocido como sílice) y el carbonato cálcico (CaCO_3) (también conocido como roca caliza). El aluminato tricálcico le proporciona al cemento muy poca resistencia. Los cementos con alto porcentaje en

²² RUIZ, Joel. *Componentes y procesos químicos del cemento*. p. 6.

²³ *Ibíd.*

aluminato tricálcico desprenden mucho calor durante el proceso de hidratación. El aluminato tricálcico, se altera fácilmente en presencia de sulfatos.²⁴

Fórmula química: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$

- Aluminato tetracálcico: el aluminato tetracálcico suele llevar incorporados óxidos de hierro. Los cementos que contengan estos componentes en porcentajes altos necesitan mucha agua de hidratación, más que otros tipos de cementos.²⁵

Fórmula química: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O} = \text{C}_4\text{AF}$

Componentes minoritarios

Los componentes minoritarios son aquellos que se encuentran en menores proporciones respecto de la composición global.

- Óxido de magnesio: el óxido de magnesio procede del carbonato de magnesio que puede estar mezclado con las materias primas, sobre todo, con la caliza. Al enfriarse el clínker se puede transformar en periclasa, y esta al hidratarse aumenta considerablemente su volumen. Este proceso ocurre una vez que el cemento ya está solidificado, por lo que un aumento de volumen de uno de sus componentes, le supone al cemento la aparición de una serie de tensiones internas no deseadas, de manera que la concentración del óxido de magnesio podría ser alta, provocando el agrietamiento de la estructura. Por todo esto es importante que la

²⁴ RUIZ, Joel. *Componentes y procesos químicos del cemento*. p. 7.

²⁵ *Ibíd.*

proporción de óxido de magnesio sea pequeña, en caso contrario, esto puede suponer un grave problema.²⁶

Fórmula química: MgO

- Óxido de calcio libre: se puede hidratar como el óxido de magnesio, en este proceso de hidratación ocurre lo mismo que en el proceso de hidratación del óxido de magnesio, y presenta los mismos efectos no deseados, ya que por efecto de la hidratación se produce un aumento de volumen en el sólido, esto puede ocasionar tensiones internas que pueden resquebrajar una determinada estructura. Al hidratarse produce hidróxido de calcio (Ca(OH)₂).²⁷

Fórmula química: CaO

- Trióxido de azufre: el trióxido de azufre procede de los combustibles que se adicionan al horno giratorio para la realización del proceso de cocción. Estos combustibles pueden tener una determinada riqueza en azufre, y al producirse la combustión éste se transforma en trióxido de azufre. El trióxido de azufre puede escapar en forma de gas, en las zonas del horno que se encuentran a alta temperatura, mientras que en las zonas del horno que están a una temperatura no tan alta, da lugar a sulfato de calcio mediante la siguiente reacción química: $\text{SO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4$.²⁸

Fórmula química: SO₃

²⁶ RUIZ, Joel. *Componentes y procesos químicos del cemento*. p.8.

²⁷ *Ibíd.*

²⁸ *Ibíd.*

- Óxido de potasio y óxido de cobre: algunas arcillas pueden tener una cierta cantidad de potasio y sodio. Es conveniente eliminarlos por volatilización. Si no se eliminan totalmente, mediante el proceso de cocción, se pueden combinar con el CO₂ atmosférico, y transformarse en carbonatos ($K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3$ y $Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$), con el consiguiente riesgo de producir un falso fraguado, efecto no deseado.²⁹

Fórmulas químicas: K₂O y Na₂O

En la producción de cemento, las reacciones principales que toman lugar son divididas en tres grupos:

- Las reacciones que ocurren debajo de 1 300 °C: las más importantes son: la descomposición de calcita, la descomposición de minerales arcillosos y las reacciones de calcita o cal formadas con cuarzo y productos de la descomposición de minerales arcillosos para dar belita, aluminato y ferrita. Se forma un líquido en pequeñas cantidades en esta etapa, pero puede tener un efecto importante en la promoción de reacciones. Al final de esta etapa, las fases mayoritarias son belita, cal, aluminato y ferrita. Los últimos dos pueden no ser idénticos con las fases correspondientes del producto final.³⁰
- Las reacciones que ocurren en el rango de 1 300 – 1 450 °C: mucha de la belita y casi toda la cal reacciona en presencia de un material derretido, el cual está formado de aluminato y ferrita y del 20 – 30 % es líquido a estas temperaturas, para formar alita. El material se noduliza para formar clínker.

²⁹ RUIZ, Joel. *Componentes y procesos químicos del cemento*. p. 8.

³⁰ TAYLOR, Hanse. *Cement Chemistry*. p. 22.

- Las reacciones que ocurren durante el enfriado: el líquido se cristaliza, dando principalmente aluminato y ferrita. Ocurren transiciones polimórficas de la alita y velita.³¹

2.7. Hidratación del cemento

Cuando se trata de cemento, la hidratación es tan crítica como lo es para los humanos. Es una serie de reacciones químicas que ocurren cuando el agua y el cemento hidráulico entran en contacto. Cuando el agua y el cemento se combinan en la pasta de cemento, la mayoría de los granos de cemento comienzan a disolverse inmediatamente, lo que inicia el proceso de hidratación. Las reacciones producen numerosos compuestos nuevos, y como más hidratos de cemento, más agua y cemento se consume y más compuestos se producen.

Los compuestos que se desarrollan en la pasta crecen, se propagan y también comienzan a acumularse e interconectarse. Finalmente, la acumulación de compuestos da como resultado un refuerzo, endurecimiento y desarrollo de la resistencia, transformando el concreto plástico en el producto fuerte y duradero del que dependemos todos los días.³²

Los cuatro componentes minerales principales formados durante la producción de clínker de cemento Portland se conocen como fases. Son similares a los compuestos tradicionales, pero contienen trazas de otros elementos y óxidos. Las cuatro fases minerales primarias en el cemento son silicato tricálcico, C_3S ; silicato dicálcico, C_2S ; aluminato tricálcico, C_3A y aluminoferrita tetracálcica, y C_4AF .³³

³¹ TAYLOR, Hanse. *Cement Chemistry*. p. 23.

³² HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. p.10.

³³ *Ibid.*

Además de las cuatro fases, el sulfato de calcio dihidrato, o yeso, también es un componente crucial en cualquier cemento.

Otros materiales, a menudo en forma de subproductos industriales, se agregan durante la producción de clínker para complementar las acciones de los sulfatos y las cuatro fases minerales principales. La adición de estas materias primas proporciona fuentes adicionales de calcio, hierro, sílice, alúmina y sulfato para crear una variedad de tipos de cemento.³⁴

Cada tipo de cemento tiene una composición química diferente que le permite producir resultados específicos deseados cuando se usa correctamente. Las cantidades y composiciones de sulfatos, fases minerales principales y otros materiales utilizados en la fabricación del cemento dictan el tipo y las propiedades del cemento y determinan su comportamiento.³⁵

Los cementos con contenido de C_3A relativamente bajo ofrecen la mayor resistencia a los sulfatos. Los cementos con bajo contenido de C_3A , bajo contenido de C_3S y mayor contenido de C_2S ofrecen un menor calor de hidratación. Los cementos con contenido de C_3S alto son capaces de desarrollar resistencia temprana a velocidades más rápidas.

Los principales productos de las reacciones de hidratación del cemento son el silicato cálcico hidratado (CSH), el hidróxido de calcio (CH) y las fases AFt y AFm. Las fases AFt y AFm encontradas en el cemento hidratado son compuestos de C_3A , anhídrita y agua. La fase AFt más común es la etringita y la fase AFm más frecuente es el monosulfato.

³⁴ HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. p. 10.

³⁵ *Ibíd.*

La pasta de cemento Portland hidratada generalmente consiste en aproximadamente 50 % de CSH y aproximadamente 15 a 25 % de CH en masa. La mayor parte de la resistencia mostrada por la pasta de cemento hidratada, específicamente la resistencia, puede atribuirse a la CSH.³⁶

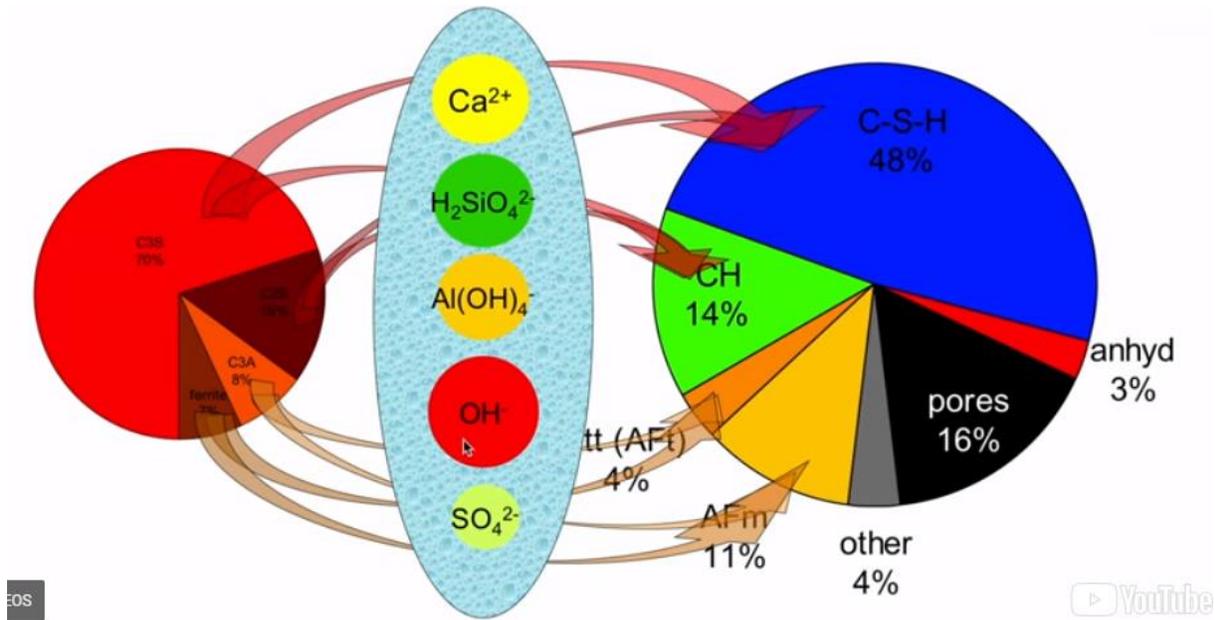
C₃A es la más reactiva de las cuatro fases principales de cemento mineral, pero solo contribuye ligeramente a la ganancia de resistencia temprana. C₃A reacciona fácilmente con el agua en la pasta de cemento para producir un gel rico en aluminato, un proceso que libera cantidades significativas de calor. El calor generado se reduce rápido, normalmente dura solo unos minutos.

Sin embargo, el gel resultante reacciona con los diversos sulfatos en el cemento, incluidos el yeso, la anhidrita y el hemihidrato, y produce etringita. El desarrollo de etringita en las etapas tempranas de hidratación ayuda a controlar la rigidez del concreto plástico. Días después de la hidratación, etringita se consume gradualmente a través de reacciones con C₃A y se reemplaza con monosulfato.³⁷

³⁶ HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. p. 11.

³⁷ *Ibíd.*

Figura 1. **Proceso de hidratación del cemento**

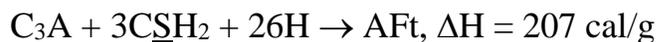


Fuente: HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. p. 13.

C₃S y el agua reaccionan para producir CSH y CH. C₃S, también llamado alita, hidrata, reacciona y se endurece rápidamente, y es el mayor contribuyente al conjunto inicial y al desarrollo temprano de la resistencia del concreto. C₂S también reacciona con el agua para crear CSH y CH. Sin embargo, C₂S, o belita, reacciona lentamente en relación con alita y, a su vez, es un gran contribuyente a la ganancia de resistencia concreta después de una semana de edad. C₄AF es la menos prevalente de las cuatro fases minerales principales y contribuye poco al desarrollo de la resistencia.

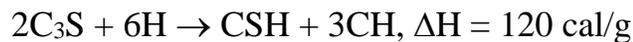
Reacciones químicas durante la hidratación

Reacción 1: el aluminato tricálcico reacciona con el yeso en presencia de agua para producir etringita y calor.



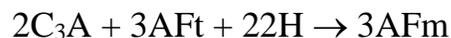
La etringita consiste en cristales largos que solo son estables en una solución con yeso. El compuesto no contribuye a la resistencia de la cola de cemento.

Reacción 2: el silicato tricálcico (alita) se hidrata para producir hidratos de silicato de calcio, cal y calor:



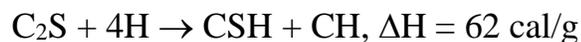
El CSH tiene una estructura de fibra de red corta que contribuye en gran medida a la resistencia inicial de la adherencia / pegamento de cemento.

Reacción 3: una vez que todo el yeso se agota según la reacción 1, la etringita se vuelve inestable y reacciona con cualquier aluminato tricálcico restante para formar cristales de hidrato de aluminato de monosulfato:



Los cristales de monosulfato solo son estables en una solución deficiente en sulfato. En presencia de sulfatos, los cristales recurren nuevamente a la etringita, cuyos cristales son dos veces y media el tamaño del monosulfato. Este aumento de tamaño es el que causa el agrietamiento cuando el cemento se somete a un ataque de sulfato.³⁸

Reacción 4: La belita (silicato dicálcico) también se hidrata para formar hidratos de silicato de calcio y calor:



Como en la reacción 2, los hidratos de silicato de calcio contribuyen a la resistencia de la pasta de cemento. Esta reacción genera menos calor y avanza

³⁸ MINDESS, Saul. *Concret.* p. 16.

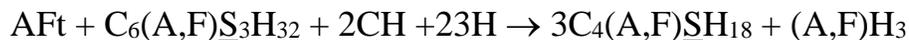
a un ritmo más lento, lo que significa que la contribución de C₂S a la resistencia de la pasta de cemento inicialmente será lenta. Sin embargo, este compuesto es responsable de la resistencia a largo plazo del concreto de cemento Portland.³⁹

La ferrita sufre dos reacciones progresivas con el yeso:

En la primera de las reacciones, la etringita reacciona con el yeso y el agua para formar hidróxido de etringita, cal y alúmina.



La ferrita reacciona además con la etringita formada arriba para producir granates.



Los granates solo ocupan espacio y de ninguna manera contribuyen a la resistencia de la pasta de cemento.⁴⁰

Etapas de hidratación del cemento

Cuando el cemento anhidro es mezclado con agua, un número de reacciones químicas exotérmicas ocurren simultánea y sucesivamente. En el primer periodo después de la adsorción de agua en la superficie del polvo seco, la disolución de un aparte de las fases inorgánicas empieza a pasar. Sin embargo, rápidamente nuevos silicatos y aluminatos hidratados empiezan a precipitar de la solución en los granos existentes favoreciendo la disolución de fases anhidras.⁴¹

³⁹ MINDESS, Saul. *Concret.* p. 16.

⁴⁰ *Ibíd.*

⁴¹ RIDI, Frank. *Hydration of cement: still a lot to be understood.* p. 2.

Las etapas de la hidratación se pueden dividir en cinco fases de formación de producto:

- Etapa de iniciación o preinducción: comprende de 0 – 10 minutos. Se caracteriza por tener pH mayor a 12, rápida disolución y reacción de hidratación del aluminato tricálcico con yeso para formar etringita, y acumulación progresiva de capa protectora de gel rico en aluminato amorfo.
- Etapa de inducción: ocurre en el rango de 10 – 240 minutos. En esta etapa la concentración de silicatos disminuye y aumenta los iones de calcio. La disolución empieza a ser más lenta. La pasta se mantiene fluida. La etringita se alarga en forma de agujas en solución.
- Etapa de aceleración: comprende el rango de 3 – 10 horas. Ocurre la reacción de hidratación de la alita, formando CSH exterior, barras de etringita y portlandita. Se da la creación de espacio vacío entre los granos de la superficie y el caparazón hidratado. Ocurre la solidificación y fraguado.⁴²
- Etapa de desaceleración: comprende el rango de 10 – 24 horas. Ocurre la segunda hidratación del silicato de tricalcio produciendo etringita larga. Se empieza a formar CSH dentro del caparazón. Se empieza a densificar el CSH.
- Etapa de difusión: comprende de las 24 horas en adelante. En esta etapa todo el yeso ha sido consumido y la etringita se descompone en monosulfato al reaccionar la etringita con el aluminato restante. Se forma

⁴² AALTO. *Hydration of Portland Cement*. p. 7.

más CSH proveniente de la hidratación de belita. Se reduce la separación del caparazón.⁴³

2.8. Caracterización del cemento

El estudio de microestructuras del cemento es complejo debido a su mineralogía heterogénea. El cemento consiste en muchas fases diferentes que tienen propiedades específicas distintas tales como la reactividad, tiempo de fraguado y color. Sin embargo, la calidad de los productos es dependiente de la fase mineralógica de los cementos.

Un análisis reproducible y veraz acerca de la hidratación del cemento debe ser una combinación de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.⁴⁴

Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica que mide la masa de una muestra a medida que se calienta (o se enfría) a una tasa controlada. El cambio de masa de la muestra depende de la composición de la muestra, de la temperatura, de la tasa de calentamiento y el tipo del gas en el horno (aire, oxígeno, nitrógeno, argón u otro gas).

Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.⁴⁵

⁴³ AALTO. *Hydration of Portland Cement*. p. 7.

⁴⁴ MORT, Lau. *Identification and Quantification of Cement Phases by X-ray diffraction*. p.18.

⁴⁵ BUSHNELL-WATSON, Sam. La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos. p. 3.

Un cambio de masa en una temperatura específica identifica la presencia de un compuesto químico particular. La magnitud del cambio de masa indica la cantidad del compuesto en la muestra. El agua libre de la muestra se evapora, disminuyendo la masa, cuando la temperatura se eleva de la temperatura ambiente hasta 100 °C. La muestra también pierde cierta cantidad de agua adsorbida en los productos de hidratación, principalmente el agua en los aluminatos de calcio.

En el estudio del cemento, el análisis termogravimétrico indica que, entre 100 °C y 400 °C, el agua combinada en los productos hidratados, principalmente en el C-S-H, se pierde, juntamente con el resto del agua en los aluminatos de calcio. Entre 400 °C y 500 °C, el hidróxido de calcio fornece una pérdida de masa muy distinta, pues se descompone en óxido de calcio (sólido) y vapor de agua.

La cantidad de la pérdida de masa se puede usar para la determinación de la cantidad de hidróxido de calcio presente originalmente en la muestra. Arriba de los 500 °C, se puede perder más una pequeña cantidad de agua de los productos de hidratación. Las fases carbonatadas pierden dióxido de carbono a aproximadamente 800 °C.⁴⁶

Fluorescencia de rayos X (XRF)

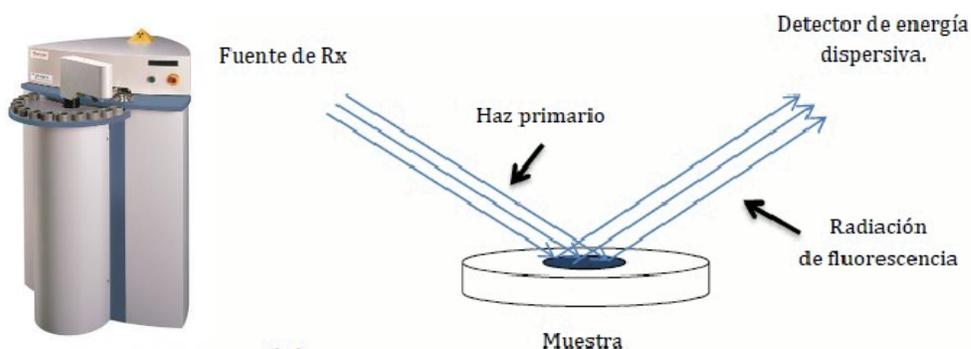
La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos.⁴⁷

⁴⁶ BUSHNELL-WATSON, Sam. La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos. p. 4.

⁴⁷ MALVERN PANALYTICAL. *Fluorescencia de rayos X*. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-fluorescence>.

La XRF es un método de emisión atómica que permite medir la longitud de onda y la intensidad de la "luz" (rayos X, en este caso) emitida por átomos energizados en la muestra. En XRF, la irradiación por un haz de rayos X primario procedente de un tubo de rayos X provoca la emisión de rayos X fluorescentes con energías discretas características de los elementos presentes en la muestra.

Figura 2. **Método de fluorescencia de rayos X**



Fuente: MALVERN PANALYTICAL. *Fluorescencia de rayos X*. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-fluorescence>. Consulta: 21 de marzo de 2019.

El fundamento de la técnica radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones entre ellos. La base de la técnica analítica es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas. El fenómeno de XRF se puede describir en dos etapas: excitación y emisión.⁴⁸

- Etapa de excitación: si se considera un sistema en su estado fundamental, de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, esta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor

⁴⁸ ALTUZAR, Pablo. *Fundamento teórico de la Fluorescencia de rayos X*. http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS_FRX.

energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

- Etapa de emisión: los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X.

El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de las intensidades de las energías emitidas por la muestra. Siendo la intensidad de la emisión (número de fotones) proporcional a la concentración del elemento.

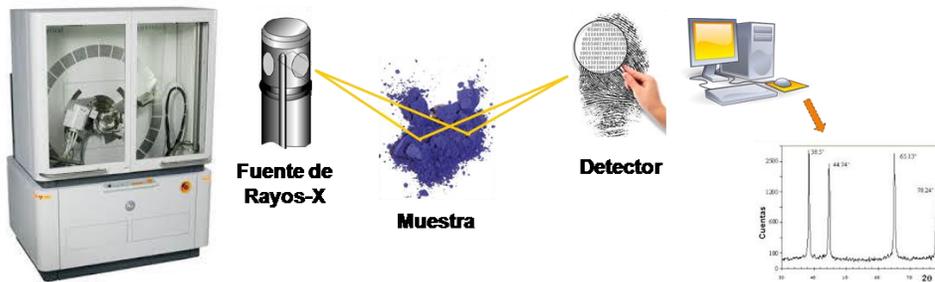
Difracción de rayos X (XRD)

Es un método que permite identificar los minerales por su estructura cristalina. Esto es posible gracias a que los minerales son cristalinos y la distribución regular en el espacio de sus componentes se describe por medio de las redes cristalinas, que manifiestan la repetición periódica de la celda del mineral. Una celda es una unidad en forma de paralelepípedo que, repetida idénticamente, llena todo el espacio del cristal. La descripción de la celda proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del mineral.

El mecanismo de trabajo permite colocar la muestra en el equipo situada en una posición específica, que le permita girar según la trayectoria de un haz colimado de rayos X, mientras que un detector de estos rayos, que se encuentra

montado en un brazo, pueda girar alrededor para captar las señales difractadas de los mismos.

Figura 3. **Método de difracción de rayos X**



Fuente: MALVERN PANALYTICAL. *Difracción de rayos X*. [tps://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-diffraction](https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-diffraction). Consulta: 21 de marzo de 2019.

Una vez que se obtiene el difractograma, el cual es un gráfico que en abscisas indica el ángulo de difracción y en ordenadas la intensidad correspondiente, y los datos de la muestra analizada, la identificación consiste en hallar en la base de datos el mineral cuyo difractograma corresponde. Como la base de datos de difracción contiene miles de entradas, es necesario utilizar un método sistemático.

Actualmente, la mayoría de los laboratorios utilizan la identificación automática mediante software, que son proporcionados por los mismos proveedores de equipos de difracción. Usualmente, se utiliza el método de Rietveld.

2.8.3.1. Método de Rietveld

Consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red y otros, así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al

perfil completo del difractograma suponiendo que este es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego, los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.⁴⁹

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra cita

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado a escala microscópica. A partir de esta se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.⁵⁰

Su funcionamiento se basa en acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir desde 50 hasta 30 000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que estas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

⁴⁹ PETRICK, Santos. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. p. 4.

⁵⁰ ECURED. *Microscopio electrónico de barrido*. https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido.>

Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, y otros. El más común es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.⁵¹

2.8.4.1. Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)

Las imágenes electrónicas retro-dispersivas en el SEM muestran un contraste de composición que resulta de diferentes elementos del número atómico y su distribución. La espectroscopía de dispersión de energía (EDS, *energy dispersive spectroscopy*) permite identificar qué son tales elementos particulares y sus proporciones relativas (porcentaje atómico, por ejemplo).

El análisis inicial de EDS generalmente implica la generación de un espectro de rayos X desde toda el área de escaneo del SEM, donde arroja una gráfica en

⁵¹ ULRICH, West. *Electron microprobe analysis: Merging of physics, chemistry and microscopy*. p. 10.

la que el eje Y muestra los conteos (cantidad de rayos X recibidos y procesados por el detector) y el eje X muestra el nivel de energía de esos conteos.⁵²

2.9. Uso y aplicaciones del cemento

El cemento es utilizado para construcciones en general: zapatas, columnas, traveses, castillos, dallas, muros, losas, pisos, pavimentos, guarniciones, banquetas, muebles municipales (mesas, fuentes, escaleras).

También es ideal para la elaboración de productos prefabricados (tabicónes, adoquines, bloques, postes de luz, lavaderos, balaustradas, piletas), tuberías de aguas negras, cimentaciones, revestimiento de canales de riego, túneles, construcciones en zonas costeras, si las adiciones utilizadas son de alta reactividad química, construcción de elementos decorativos (terrazos, mosaicos, esculturas), concretos arquitectónicos, obras marinas y portuarias.⁵³

Entre otras de sus diversas aplicaciones se encuentra:

- Suelos modificados
- Gravas de cemento
- Concretos porosos
- Concretos pobres
- Adoquines de concreto
- Concreto compactado con rodillo
- Losas de concreto

⁵² HAFNER, Bob. *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer*. http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.

⁵³ GLOBAL, Armando. *Conoce el cemento Portland y sus aplicaciones*. <https://www.arcus-global.com/wp/conoce-el-cemento-portland-y-sus-aplicaciones/>.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

Las variables que influyeron en el estudio fueron cuantitativas. Estas tuvieron efectos directos sobre los resultados finales del objeto de estudio del trabajo de graduación, y se enlistan a continuación:

Tabla IV. Descripción de las variables cuantificables

No.	Variable	Unidad	Tipo de variable	
			Independiente	Dependiente
1	Edad de curado	Días	X	
2	Peso	mg		X
3	Temperatura	°C	X	
4	Cambio estructural	%		X
5	Contenido de óxidos	%		X
6	Cantidad de fase mineralógica	%		X

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación de campo de estudio

Campo de estudio: materiales de construcción.

Área de investigación: materiales cementantes suplementarios.

Línea de investigación: hidratación de cemento.

Localización: el estudio se realizó en el Centro Tecnológico, CETEC, de la empresa Cementos Progreso ubicado en Finca La Pedrera, zona 6.

Objeto de estudio: el desarrollo del estudio se centró en la hidratación de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente, para lo cual se caracterizaron las fases mineralógicas utilizando los equipos TGA, XRF, XRD y SEM.

3.3. Recursos humanos disponibles

Investigador: Tiffany Yusmira Martínez Oroxom

Asesor: Ing. Qco. Emmanuel Montufar

Equipo de trabajo de Cementos Progreso:

- Ing. Roberto Díaz, Gerente de Centro de I+D.
- Lic. Shirley Torres & Lic. Elvis García, Asesores Técnicos del Centro de I+D.
- Ing. Juan Francisco Chajón & Ing. José Andrés Barillas, Analistas de laboratorio del Centro de I+D.

3.4. Recursos materiales disponibles

De acuerdo con la metodología experimental propuesta, se requirió de los siguientes recursos materiales:

Materia prima

Cemento adicionado con arcilla activada térmicamente

Instrumentos de medición

Balanza analítica

Equipo auxiliar

- Equipo de TGA, marca STAR System, Mettler Toledo
- Equipo de XRF, marca, modelo
- Equipo de XRD, marca Panalytical, modelo Empyrean
- Equipo de SEM, marca JEOL, modelo JSM-IT100 InTouchScope
- Cámara de curado
- Molino de discos, marca HERZOG
- Prensa hidráulica, marca HERZOG, modelo HTP-40
- Agitador, marca IKA, modelo Eurostar 60
- Cortadora, marca Struers, modelo Discoplan-TS
- Desecadora de sílica gel

Cristalería

- Probeta de 50 mL
- Espátula
- Moldes plásticos para cilindros de 50 mL

Reactivos

- Agua desmineralizada
- Isopropanol

3.5. Técnica cualitativa o cuantitativa

Debido a la naturaleza del objeto de estudio, las variables que se manipularon en la investigación utilizaron parámetros cuantitativos.

El proceso de la caracterización de los productos de hidratación de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente consistió en su estudio por medio de análisis termogravimétrico, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Obtención de muestras

La muestra de cemento se obtuvo de la empresa Cementos Progreso, y consistió en 500 gramos de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente.

Preparación de muestras

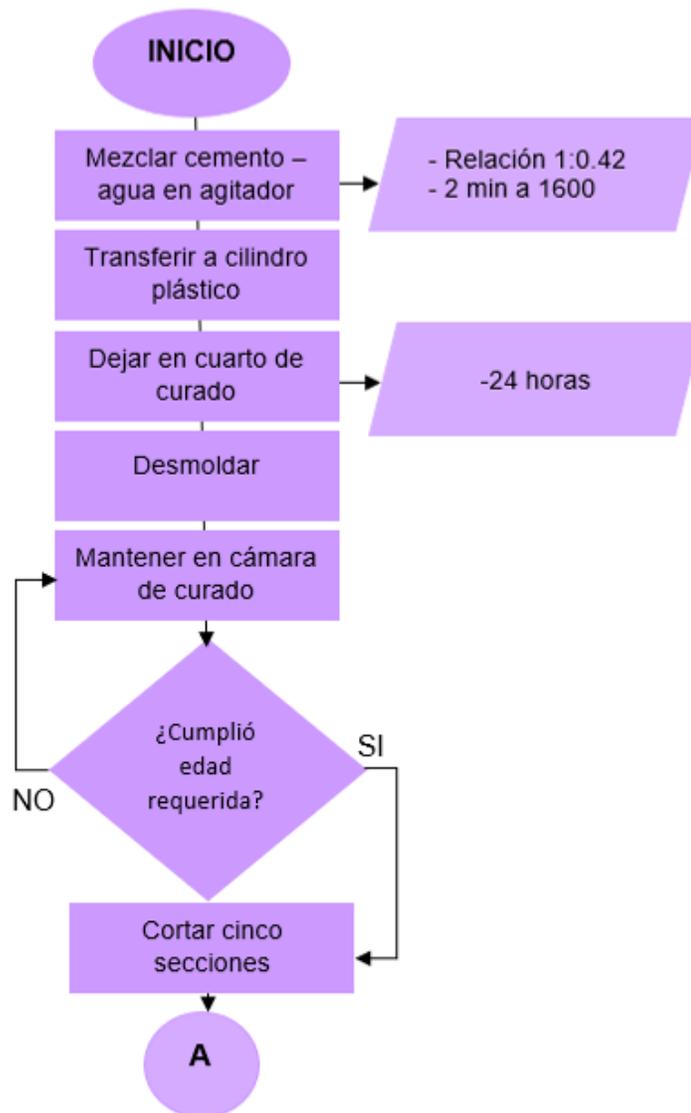
La preparación de muestra consistió en mezclar en un recipiente para agitación 100 g de cemento y 42 mL de agua destilada. Se agitó por 2 minutos a 1600 rpm en agitador. Se trasladó la muestra a un cilindro plástico de 50 mL, compactando en 3 capas correspondientes a cada tercera parte del cilindro. Se dejó en cámara de curado por 24 horas y se procedió a desmoldar. Exceptuando el cilindro que se analizó a 1 día, los cilindros se curaron hasta alcanzar cada edad de análisis.

Al llegar a la edad requerida, se cortó tres secciones de aproximadamente 4mm de grosor. Se procedió a sumergir cada sección en 50 mL de isopropanol y se dejó reposando por 7 días, cambiando el isopropanol a los 3 días. Cumplidos los 7 días se procedió a secar la muestra y dejarla en desecadora sobre sílica gel por 7 días, para su posterior análisis. Se analizó la pastilla de cemento en XRD, posteriormente se cortó una sección de un cuarto, y se analizó en SEM. Finalmente, se molió el resto de la pastilla y se analizó en XRF y TGA.

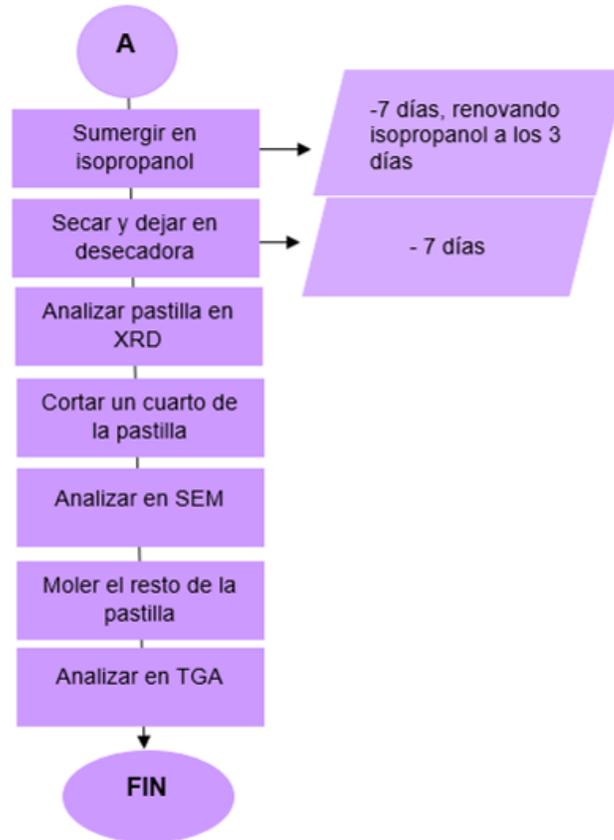
Metodología de análisis de hidratación de cemento

Para el experimento por realizar se estableció la siguiente metodología.

Figura 4. Metodología de análisis de hidratación



Continuación de la figura 4.



Fuente: NÚÑEZ, Virginia. *Caracterización de los productos de hidratación de cemento comercial a diferentes edades*. p. 36.

Difracción de rayos X

El análisis de Rietveld se realizó en el módulo de placa plana, en las condiciones de búsqueda de picos con una significancia de 0,5 %, abertura máxima de 1,20, abertura mínima de 0,010, ancho de base de pico de 20 y el método de segunda derivada.

Microscopía electrónica de barrido

Para analizar la muestra en este equipo fue necesario colocar la muestra en una cámara de vacío que recubrió la sección con oro por 60 segundos.

Análisis termogravimétrico

Luego de pulverizar la pasta, se pesó de 20 – 25 mg de muestra en un crisol de tamaño adecuado y se colocó el crisol en el equipo. Las mediciones se realizaron de 25 a 1 000 °C con flujo de 20 mL/min de N₂ y velocidad de calentamiento de 10 K/min.

Fluorescencia de rayos X

Se pesó de 12 - 15 g de muestra en polvo en un vidrio de reloj. Se agregó 3 pastillas de antiadherente y se procedió a moler la mezcla en el molino de discos durante 30 segundos. Después se prensó utilizando la prensa hidráulica a la velocidad I. Una vez obtenida la pastilla prensada, se procedió a la lectura en el equipo de fluorescencia de rayos X.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

La toma de datos del experimento arrojó la siguiente base de información.

Tabla V. Recolección de datos para TGA

Edad de curado (días)	Repetición	Cambio estructural identificado	Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)
1	1	Deshidratación	113,17	12,26
		Deshidroxilación	442,00	2,53
		Descarbonatación	769,00	10,83
	2	Deshidratación	120,83	10,82
		Deshidroxilación	455,67	2,80
		Descarbonatación	790,50	10,84
	3	Deshidratación	118,50	11,82
		Deshidroxilación	446,67	2,55
		Descarbonatación	786,00	10,49
3	1	Deshidratación	118,00	14,48
		Deshidroxilación	446,33	3,11
		Descarbonatación	777,83	10,43
	2	Deshidratación	135,17	12,40
		Deshidroxilación	465,00	3,34
		Descarbonatación	812,17	9,14
	3	Deshidratación	122,00	13,98
		Deshidroxilación	450,17	3,28
		Descarbonatación	785,36	10,07

Continuación de la tabla V.

7	1	Deshidratación	123,83	12,25
		Deshidroxilación	447,83	2,34
		Descarbonatación	784,50	8,35
	2	Deshidratación	95,83	15,09
		Deshidroxilación	443,67	2,30
		Descarbonatación	782,33	7,68
	3	Deshidratación	108,83	16,42
		Deshidroxilación	449,00	2,30
		Descarbonatación	789,83	7,56
28	1	Deshidratación	120,28	17,36
		Deshidroxilación	443,67	2,53
		Descarbonatación	770,67	8,54
	2	Deshidratación	113,50	18,82
		Deshidroxilación	453,83	2,69
		Descarbonatación	795,17	8,24
	3	Deshidratación	99,33	17,51
		Deshidroxilación	453,00	2,34
		Descarbonatación	795,50	8,15

Fuente: elaboración propia.

Tabla VI. **Recolección de datos para XRF**

Edad de curado (días)	Repetición	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)
1	1	21,01	8,03	2,26	38,32	2,36	2,21	0,22	0,40
	2	21,32	8,31	2,28	36,67	2,40	2,24	0,19	0,39
	3	21,21	8,20	2,25	38,11	2,37	2,23	0,12	0,40
3	1	21,28	8,10	2,24	38,07	2,45	2,18	0,17	0,39
	2	20,39	7,91	2,18	36,92	2,25	1,94	0,14	0,38
	3	20,73	8,03	2,19	36,93	2,35	2,03	0,24	0,39
7	1	19,63	7,40	2,04	34,61	2,18	1,03	0,11	0,36
	2	19,63	7,57	2,10	35,53	2,20	0,96	0,13	0,37
	3	19,99	7,58	2,08	35,59	2,22	1,08	0,12	0,40
28	1	19,71	7,57	2,06	35,15	2,29	2,06	0,13	0,36
	2	19,12	7,49	2,01	34,52	2,20	2,04	0,20	0,35
	3	20,10	7,90	2,10	34,34	2,17	1,99	0,18	0,38

Fuente: elaboración propia.

Tabla VII. **Recolección de datos para XRD**

Edad de curado (días)	Repetición	Calcita (%)	Portlandita (%)	Alita (%)	Etringuita (%)	Belita (%)	Celita (%)	Amorfo (%)
1	1	23,30	9,60	9,30	14,50	3,50	1,20	37,60
	2	11,80	20,40	0,10	4,50	8,40	0,60	52,40
	3	35,80	13,80	17,90	0,00	0,00	3,30	29,20
3	1	4,80	7,90	14,20	0,70	2,20	0,00	70,20
	2	25,70	10,60	13,00	8,10	2,10	0,00	40,50
	3	36,70	7,40	2,50	4,00	1,60	0,10	47,70

Continuación de la tabla VII.

7	1	49,60	14,60	14,80	0,00	4,10	0,00	11,80
	2	17,10	5,90	2,50	5,30	4,30	3,00	60,60
	3	47,30	5,40	0,00	0,00	0,50	0,60	45,80
28	1	49,90	4,60	15,70	4,80	0,70	0,90	22,70
	2	29,30	0,00	11,30	1,90	6,60	0,20	50,80
	3	68,50	4,30	9,90	1,30	3,10	0,00	13,00

Fuente: elaboración propia.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

El ordenamiento de los datos obtenidos arrojó la siguiente información que se consigna en las tablas VIII y en la IX.

Tabla VIII. Resultados TGA

Cambio estructural	Edad de curado (días)	1	3	7	28
Deshidratación 115.77 °C ± 7.094	%w/w	11,633	13,622	14,586	17,896
	σ	0,737	1,087	2,126	0,807
Deshidroxilación 449.73°C ± 6.31	%w/w	2,626	3,242	2,483	2,314
	σ	0,151	0,120	0,228	0,026
Descarbonatación 786.57°C ± 4.12	%w/w	10,722	9,880	7,866	8,309
	σ	0,198	0,664	0,426	0,209

Fuente: elaboración propia, datos de la tabla V.

Tabla IX. Resultados XRF

EDAD	SiO ₂ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		Fe ₂ O ₃ (%)		CaO (%)		MgO (%)		SO ₃ (%)		Na ₂ O (%)		K ₂ O (%)	
	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
1	21,21	0,11	8,18	0,14	2,26	0,01	38,36	0,28	2,38	0,02	2,23	0,02	0,18	0,05	0,39	0,01
3	20,80	0,45	8,02	0,10	2,20	0,04	37,30	0,67	2,35	0,10	2,05	0,12	0,18	0,05	0,38	0,01
7	19,75	0,21	7,51	0,10	2,07	0,03	35,24	0,55	2,20	0,02	1,02	0,06	0,12	0,01	0,38	0,02
28	19,64	0,49	7,65	0,22	2,06	0,05	34,67	0,42	2,22	0,06	2,03	0,03	0,17	0,03	0,37	0,01

Fuente: elaboración propia, datos de la tabla VI.

Tabla X. **Resultados XRD**

EDAD	Calcita (%)		Portlandita (%)		Cuarzo (%)		Alita (%)		Etringuita (%)		Belita (%)		Celita (%)		Amorfo (%)	
	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
1	23,63	12,00	14,60	5,44	0,97	0,95	9,10	8,90	6,33	7,42	3,97	4,22	1,70	1,42	39,73	11,75
3	22,40	16,20	8,63	1,72	0,00	0,00	9,90	6,44	4,27	3,71	1,97	0,32	0,03	0,06	52,80	15,49
7	38,00	18,14	8,63	5,17	2,30	2,48	5,77	7,92	1,77	3,06	2,97	2,14	1,20	1,59	39,40	25,02
28	49,23	19,61	2,97	2,57	0,20	0,35	12,30	3,03	2,67	1,87	3,47	2,97	0,37	0,47	28,83	19,63

Fuente: elaboración propia, datos de la tabla VII.

3.8. Análisis estadístico

El análisis estadístico del estudio se realizó tomando como base los conceptos que se describen a continuación.

3.8.1. Número de repeticiones

El número de repeticiones se determinó con el fin de obtener la cantidad necesaria de repeticiones para que el error no afectara significativamente los datos.

Para estimar el número de corridas necesarias por realizar en la parte experimental de este proyecto, se utilizó un intervalo de confianza del 95 %, lo que implica un valor de $z = 1,96$, un intervalo de error del 5 % y un error estimado para la medición de 0,25. El número de repeticiones se determinó a partir de:

$$N = \frac{Z^2 \cdot P \cdot Q}{E^2}$$

Donde:

N = número de corridas por realizar

Z = constante de confiabilidad

P = intervalo de confianza

Q = intervalo de error

E = error estimado

Por lo que:

$$N = \frac{1,96^2 \cdot 0,95 \cdot 0,05}{0,25^2} = 3$$

Esto indicó que fueron necesarias tres repeticiones para desarrollar la parte experimental de este trabajo de graduación asegurando un mínimo error.

3.8.2. Diseño experimental

El experimento se realizó variando las edades de curado. Para cada edad de curado se realizaron los análisis: termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD), Para un total de 12 tratamientos y 36 unidades experimentales, como se observa en la tabla XI.

Tabla XI. **Diseño experimental**

ÁNALISIS	NIVELES	NÚMERO DE NIVELES
XRF	Corrida 1 (1D) Corrida 2 (3D) Corrida 3 (7D) Corrida 4 (28D)	4
	Tratamientos	4
	Repeticiones	3
	Unidades experimentales	12

Continuación de la tabla XI.

TGA	Corrida 1 (1D) Corrida 2 (3D) Corrida 3 (7D) Corrida 4 (28D)	4
	Tratamientos	4
	Repeticiones	3
	Unidades experimentales	12
XRD	Corrida 1 (1D) Corrida 2 (3D) Corrida 3 (7D) Corrida 4 (28D)	4
	Tratamientos	4
	Repeticiones	3
	Unidades experimentales	12
SEM	Corrida 1 (1D) Corrida 2 (3D) Corrida 3 (7D) Corrida 4 (28D)	4
	Tratamientos	4
	Repeticiones	1
	Unidades experimentales	4
TOTAL DE UNIDADES EXPERIMENTALES		40

Fuente: elaboración propia.

3.8.3. Medidas de tendencia central

Son medidas estadísticas que pretenden resumir en un solo valor a un conjunto de valores. Representan un centro en torno al cual se encuentra ubicado el conjunto de los datos.

3.8.3.1. Media aritmética

Representa el valor característico de una serie de datos cuantitativos. Se describe matemáticamente con la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Donde:

\bar{x} = media aritmética

x_i = cada una de las muestras individualmente

n = número total de datos

3.8.4. Medidas de dispersión

Son medidas estadísticas que describen la cantidad de dispersión, o variabilidad que se encuentra entre los datos. El agrupamiento entre los datos indica una dispersión baja y viceversa.

3.8.4.1. Desviación estándar

Representa la medida de dispersión de un conjunto de datos. Se describe matemáticamente con la siguiente expresión:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Donde:

S = desviación estándar de la muestra

\bar{x} = media aritmética

x_i = cada una de las muestras individualmente

n = número total de datos

3.8.5. Método ANOVA

Es un análisis estadístico que permite determinar cuál de las hipótesis propuestas será aceptada, si la hipótesis de investigación o la hipótesis nula.

Este método permite comparar medias y contrastar si difieren significativamente. El análisis de la varianza se puede realizar con tamaños muestrales iguales o distintos. El valor de F calculada por este análisis estadístico es contrastado posteriormente utilizando el valor crítico de t en tablas.

Tabla XII. **Organización de datos para método ANOVA**

Tratamientos Repeticiones	1	2	3	4	5
1	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{41}	X_{51}
2	X_{12}	X_{22}	X_{32}	X_{42}	X_{52}
3	X_{13}	X_{23}	X_{33}	X_{43}	X_{53}
Total (X_j)	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5

Fuente: WEBSTER, Allen. *Estadística aplicada a los negocios y la economía*. p. 83.

Cada una de las celdas de la tabla anterior está identificada como X_{ij} en donde i es la fila y j es la columna. El número de filas o repeticiones en cada columna se indica con una r y el número de columnas o tratamientos se indica con una c. Debido a que las columnas se identifican con un subíndice j, el promedio se representa con \bar{x}_j .

Las ecuaciones por utilizar para el análisis de varianza se describen a continuación:

$$\bar{\bar{X}} = \sum \frac{X_{ij}}{n}$$

$$CMTR = \frac{SCE}{c - 1}$$

$$SCT = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{\bar{X}})^2$$

$$CME = \frac{CMTR}{n - c}$$

$$SCTR = r_j \sum (\bar{X}_j - \bar{\bar{X}})^2$$

$$F = \frac{CMTR}{CME}$$

$$SCE = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{X}_j)^2$$

Donde:

$\bar{\bar{X}}$ = gran media de todas las observaciones del experimento

n = número total de observaciones

SCT = suma de cuadrados total

r = número de filas o repeticiones en cada columna

c = número de columnas o tratamientos

i = fila

j = columna

SCTR = suma de cuadrados de los tratamientos

r_j = número de observaciones o filas en cada tratamiento

\bar{X}_j = media de cada tratamiento

SCE = suma del cuadrado del error

CMTR = cuadrado medio del tratamiento

CME = cuadrado medio del error

F = valor F

Tabla XIII. **Tabla de análisis de varianza generalizada**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F
Tratamiento	SCTR	$c - 1$	$\frac{SCTR}{c - 1}$	$\frac{CMTR}{CME}$
Error	SCE	$n - c$	$\frac{SCE}{n - c}$	
Variación total	SCT	$n - 1$		

Fuente: WEBSTER, Allen. *Estadística aplicada a los negocios y la economía*. p. 83.

Para determinar cuál de las dos hipótesis propuestas se aceptó, se comparó el valor F con el valor crítico de F, el cual se obtuvo de la tabla XVI, tabla de distribución F con probabilidad de 0,05. Si F fue mayor al valor crítico de F se aceptó la hipótesis de investigación, si F fue menor o igual al valor crítico de F se aceptó la hipótesis nula.

3.8.6. Programas por utilizar para análisis de datos

El análisis de datos se realizó en diferentes softwares de acuerdo con la compatibilidad de los equipos, siendo estos:

- Para TGA, STARe
- Para XRF, Oxdas2
- Para XRD, Xpert HighScore Plus
- Para SEM, Aztec

Para la manipulación estadística de datos se usó el programa Microsoft Office Excel 2016 Professional, debido a la facilidad de uso, el conocimiento previo de las herramientas que este ofrece y la interacción sencilla con el usuario.

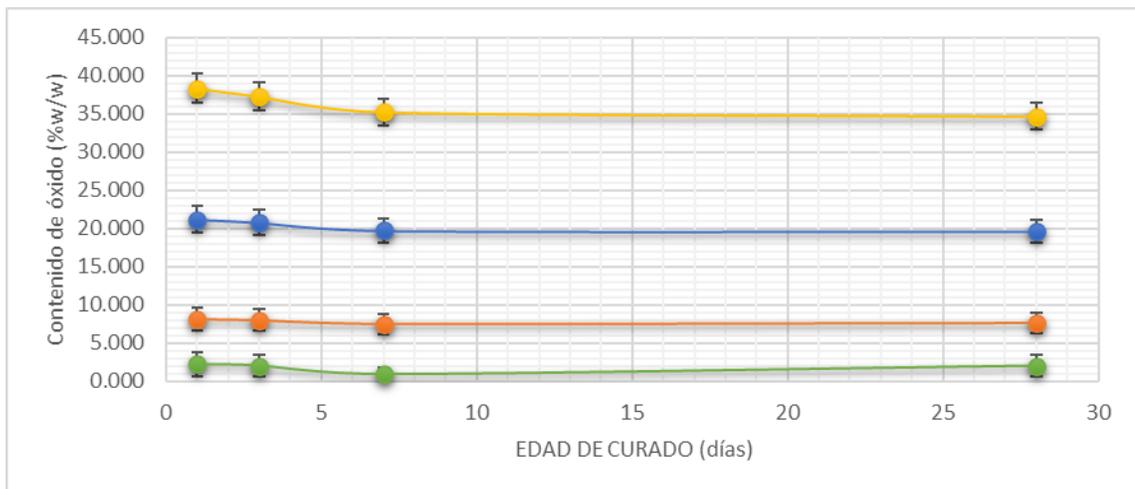
4. RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

4.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los análisis por fluorescencia de rayos X mostraron lo siguiente:

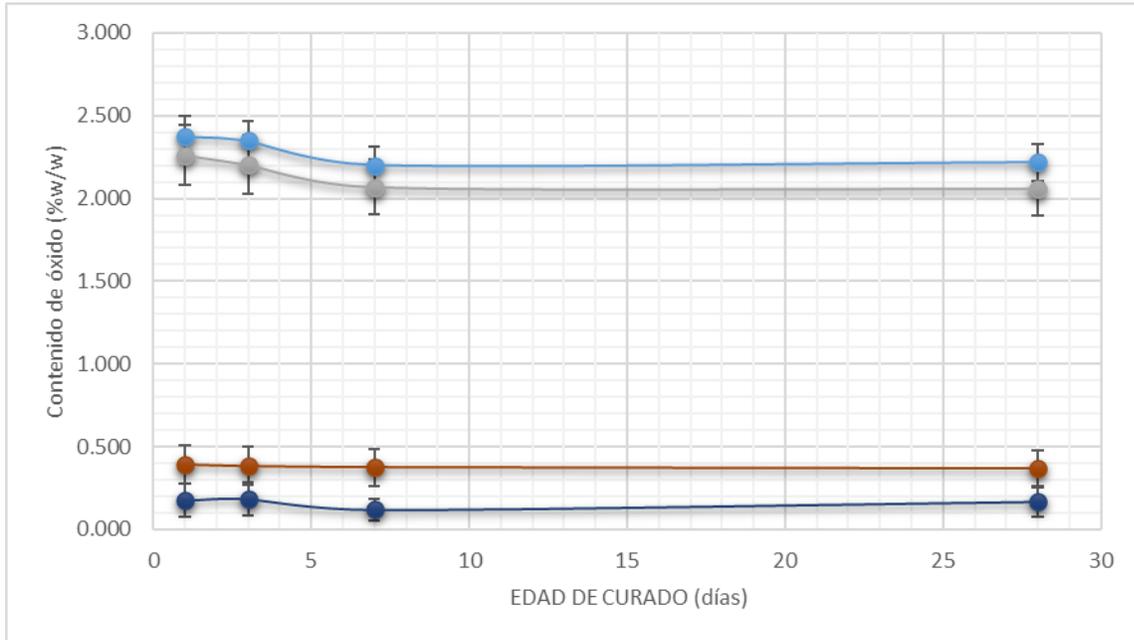
Figura 5. **Porcentaje de óxidos mayoritarios en cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado**



Variable de control	Variable de medición	Óxido	R ²	F	Fc	Simbología de color
Edad (días)	Contenido de óxidos (%w/w)	Óxido de silicio	0.355	2.651	0.245	—●— SiO ₂
		Óxido de aluminio	0.006	0.019	0.419	—●— Al ₂ O ₃
		Óxido de calcio	0.461	3.539	0.199	—●— CaO
		Óxido de azufre	0.497	0.004	0.954	—●— SO ₃

Fuente: elaboración propia.

Figura 6. **Porcentaje de óxidos minoritarios en cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado**



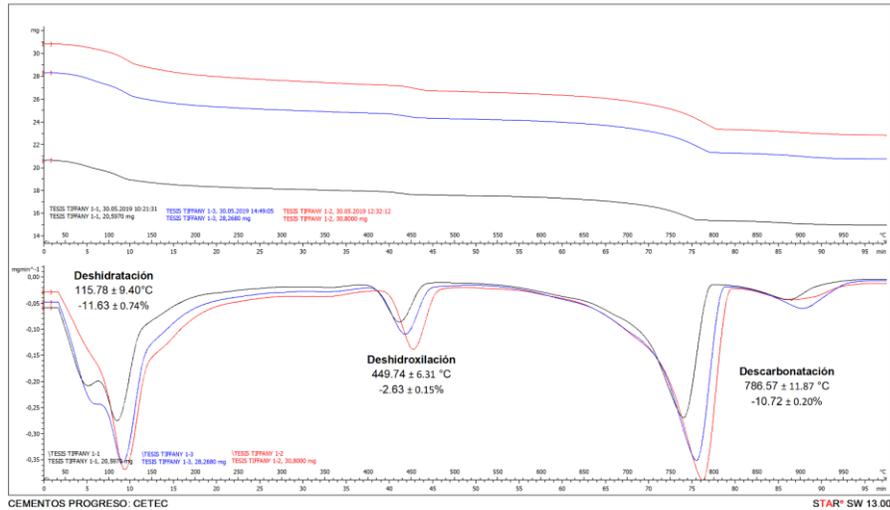
Variable de control	Variable de medición	Óxido	R ²	F	Fc	Simbología de color
Edad de curado (días)	Contenido de óxidos (%w/w)	Óxido de hierro	0.332	1.489	1.525	● Fe ₂ O ₃
		Óxido de magnesio	0.165	0.334	0.591	● MgO
		Óxido de sodio	0.496	0.005	0.948	● Na ₂ O
		Óxido de potasio	0.669	0.068	0.117	● K ₂ O

Fuente: elaboración propia.

4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

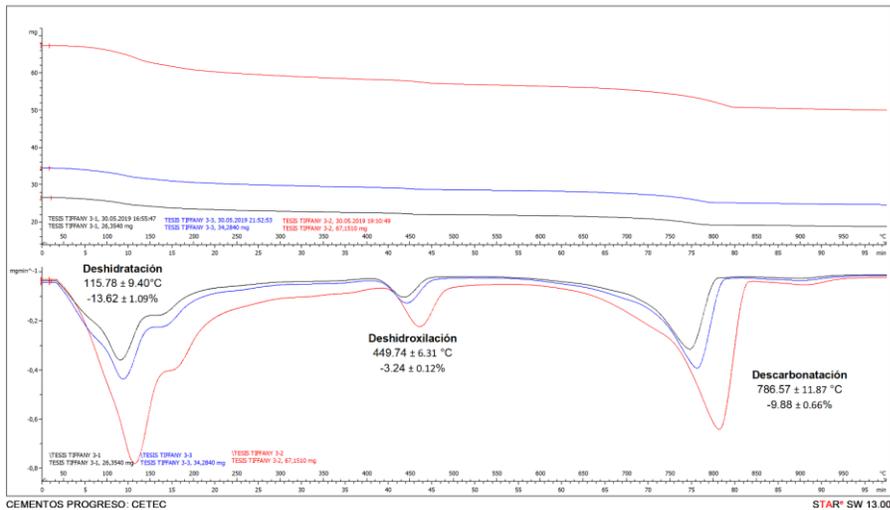
Los análisis por termogravimetría mostraron lo siguiente:

Figura 7. **Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado**



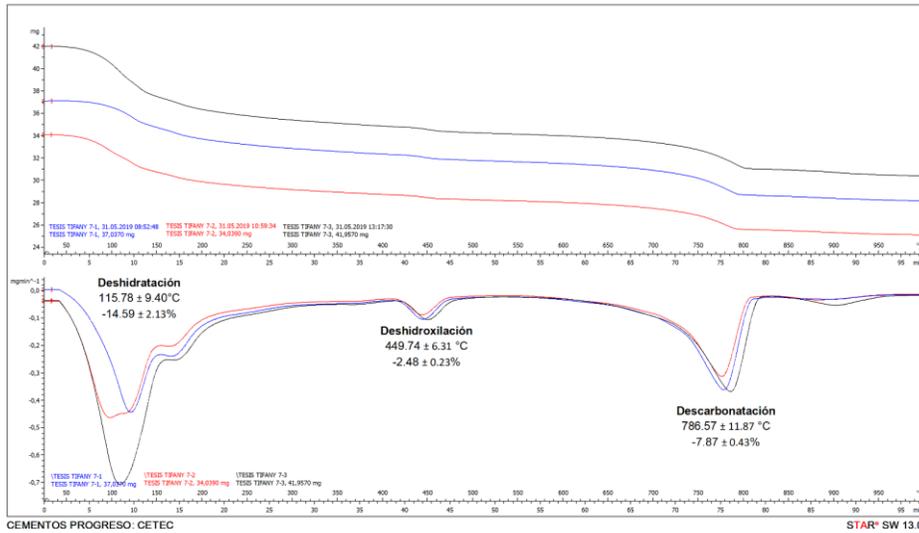
Fuente: elaboración propia.

Figura 8. **Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado**



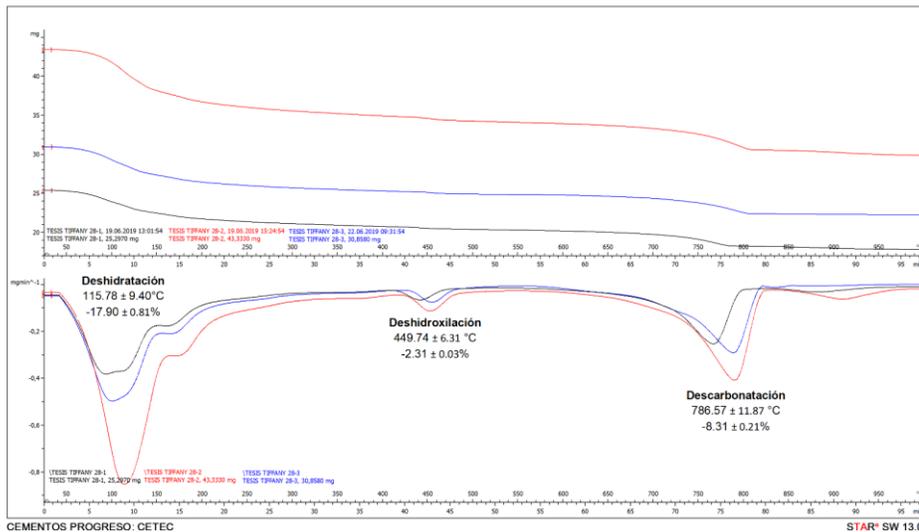
Fuente: elaboración propia.

Figura 9. **Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado**



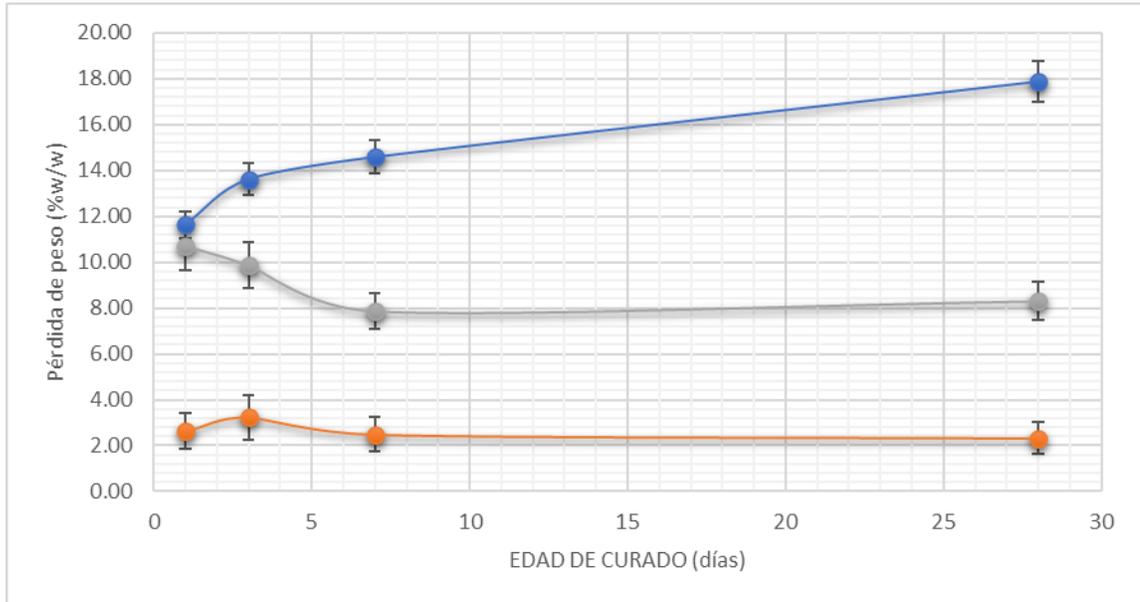
Fuente: elaboración propia.

Figura 10. **Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado**



Fuente: elaboración propia.

Figura 11. **Análisis termogravimétrico de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado**



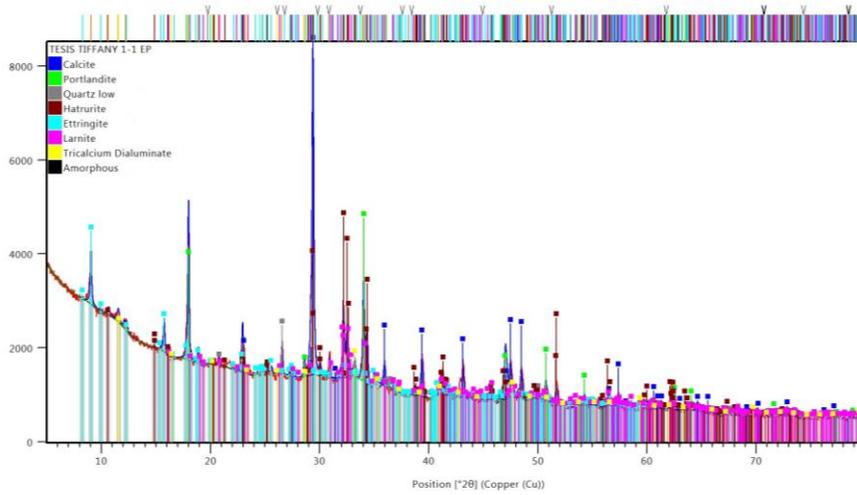
Variable de control	Variable de medición	Cambio químico estructural identificado	R ²	F	F _c	Simbología de color
Edad de curado (días)	Pérdida de peso (%w/w)	Deshidratación	0.859	19.346	0.048	—●— 115.773
		Deshidroxilación	0.091	1.302	0.372	—●— 449.737
		Descarbonatación	0.091	1.203	0.387	—●— 786.572

Fuente: elaboración propia.

4.3. Difracción de rayos X (XRD)

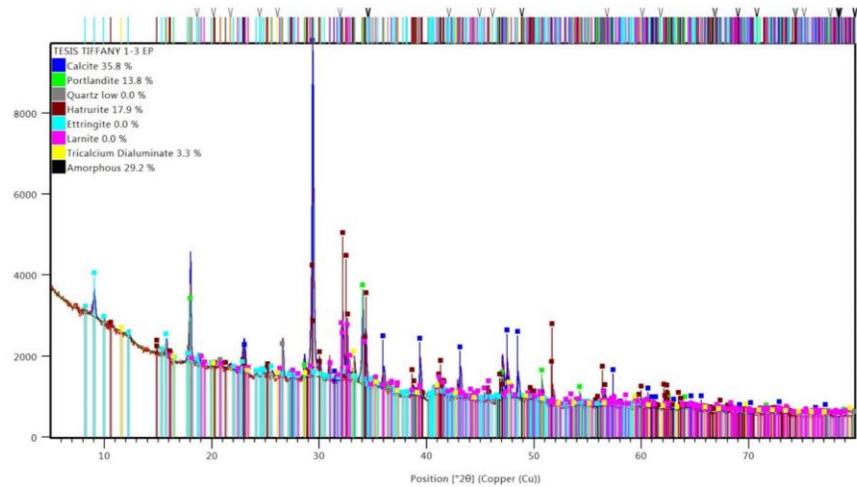
Los análisis por difracción de rayos X mostraron lo siguiente:

Figura 12. **Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado**



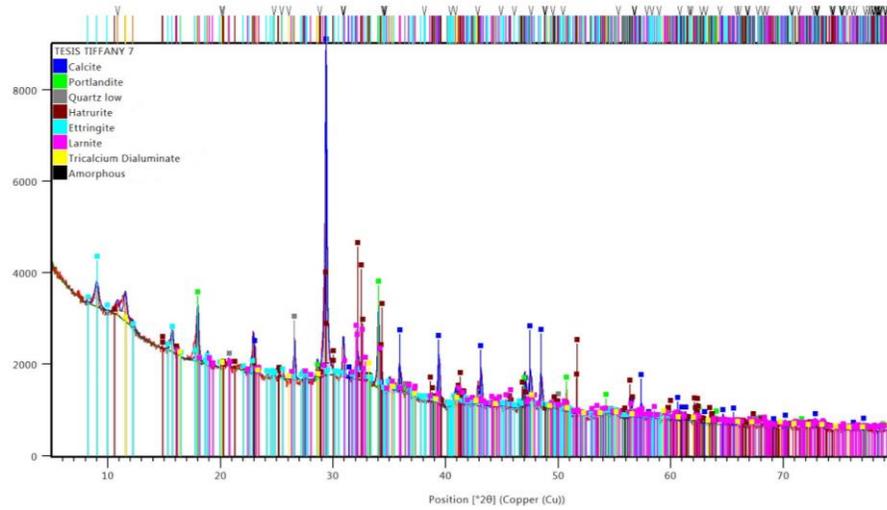
Fuente: elaboración propia.

Figura 13. **Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado**



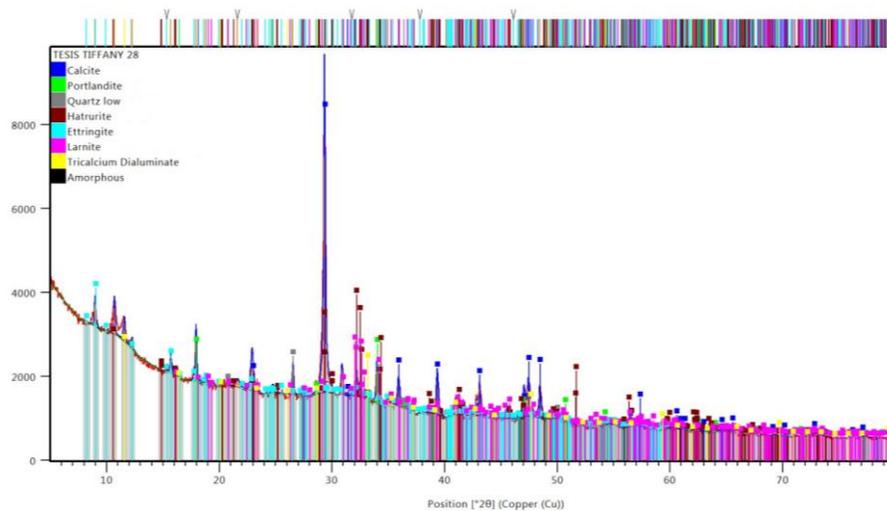
Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado**



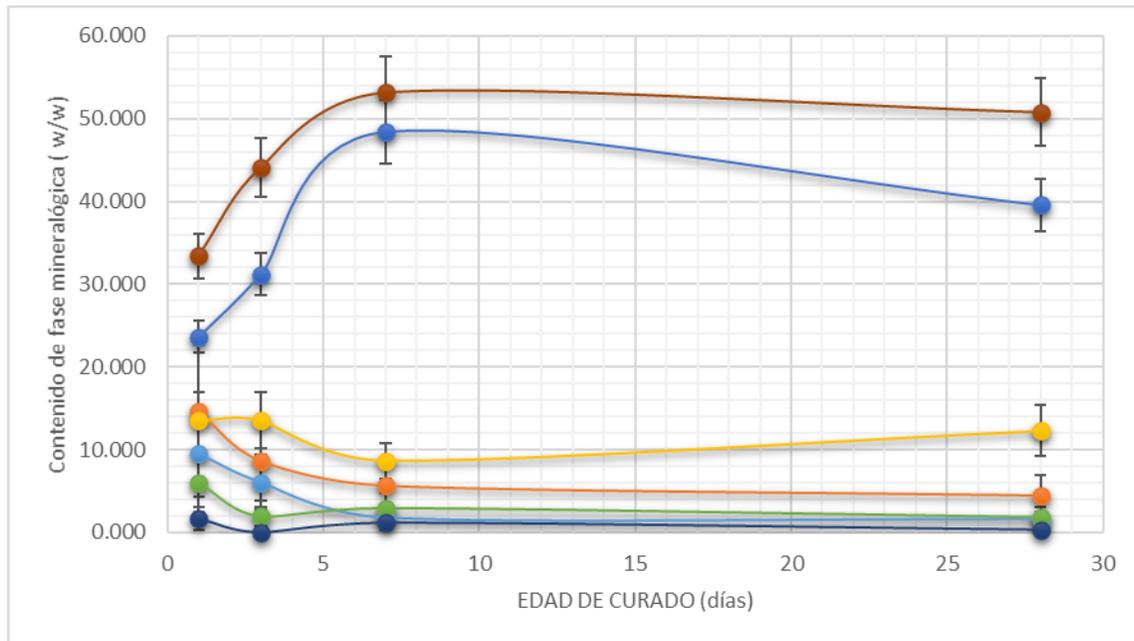
Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **Difractograma de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado**



Fuente: elaboración propia.

Figura 16. Fases mineralógicas de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado



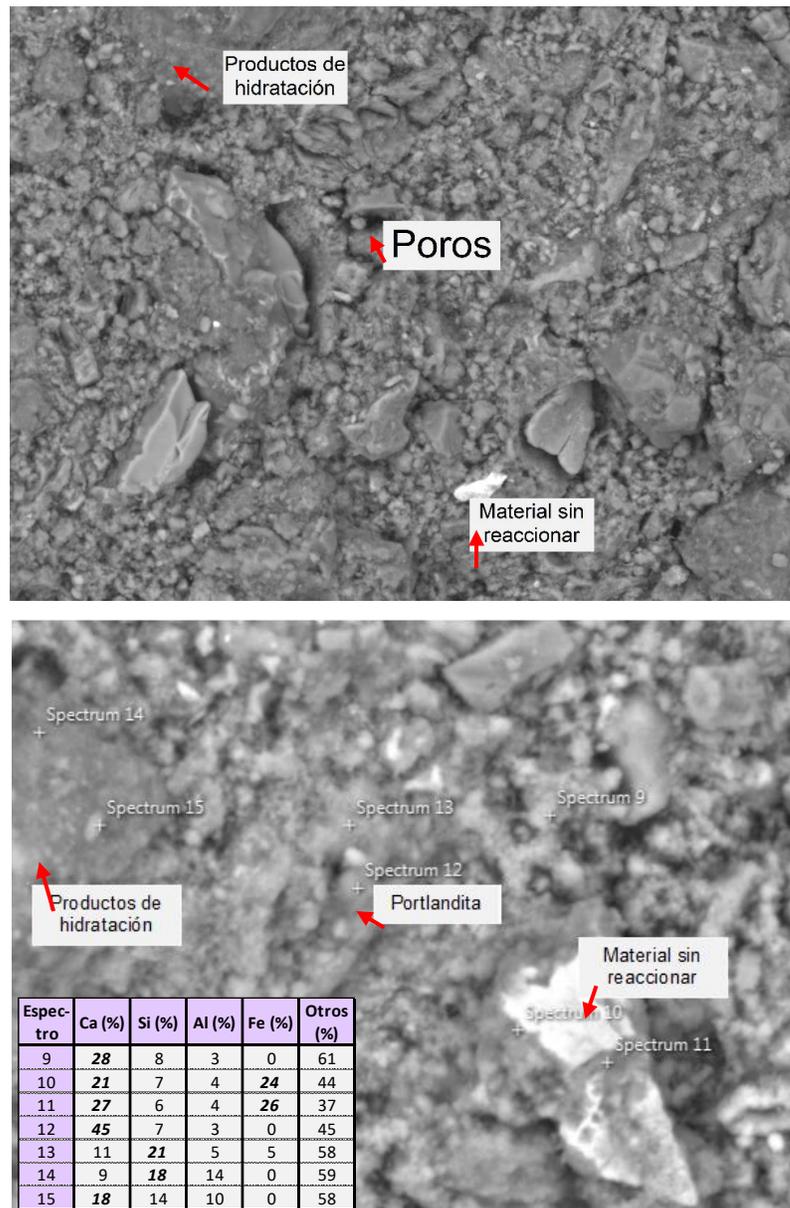
Variable de control	Variable de medición	Fase mineralógica	R ²	F	Fc	Simbología de color
Edad de curado (días)	Contenido de fase mineralógica (%w/w)	Calcita	0.762	10.618	0.083	●— Calcita
		Portlandita	0.660	6.818	0.121	●— Portlandita
		Alita	0.073	1.235	0.382	●— Alita
		Etringita	0.061	0.828	0.459	●— Etringita
		Belita	0.425	1.006	0.776	●— Belita
		Celita	0.245	0.410	0.388	●— Celita
		Amorfo	0.419	3.167	0.217	●— Amorfo

Fuente: elaboración propia.

4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

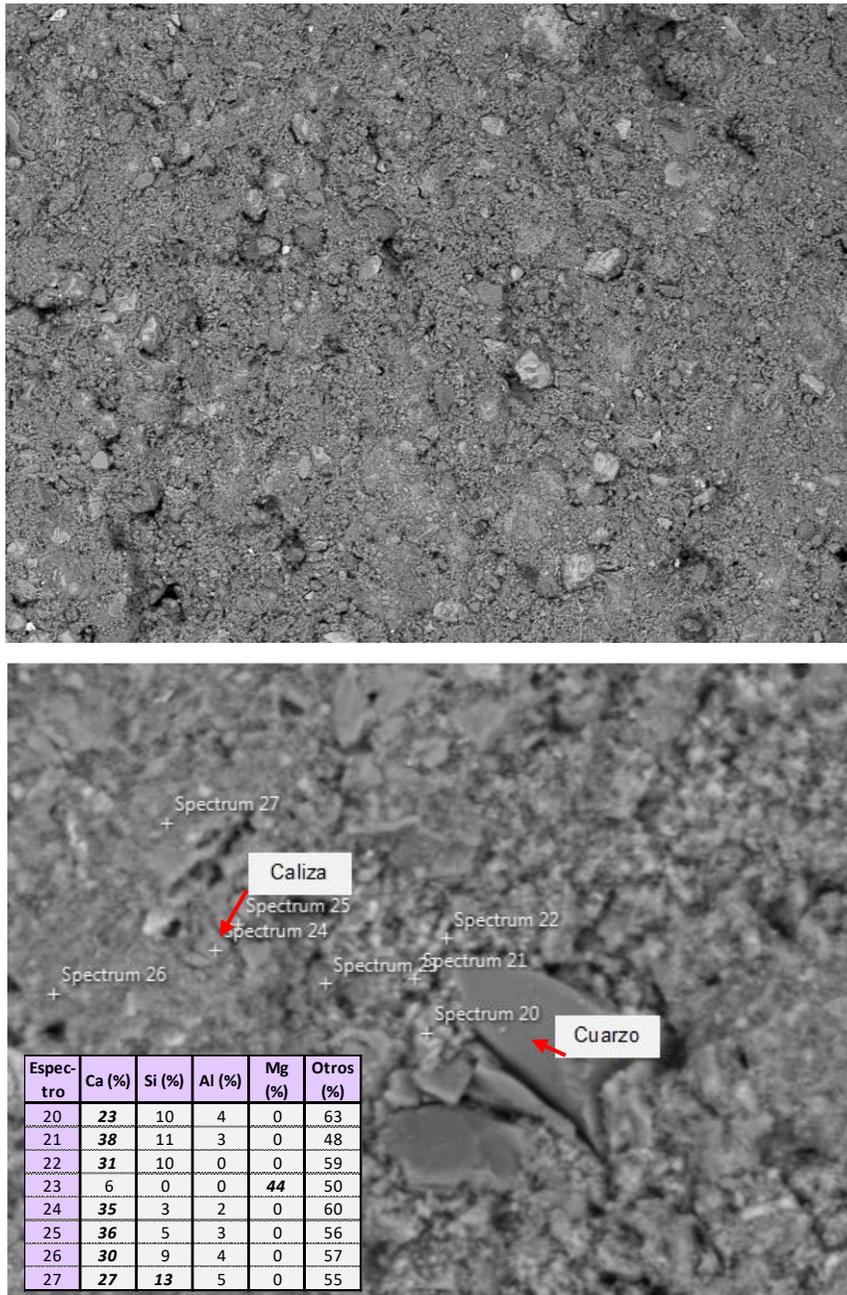
Los análisis por microscopía electrónica de barrido mostraron lo siguiente:

Figura 17. Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 1 día de curado



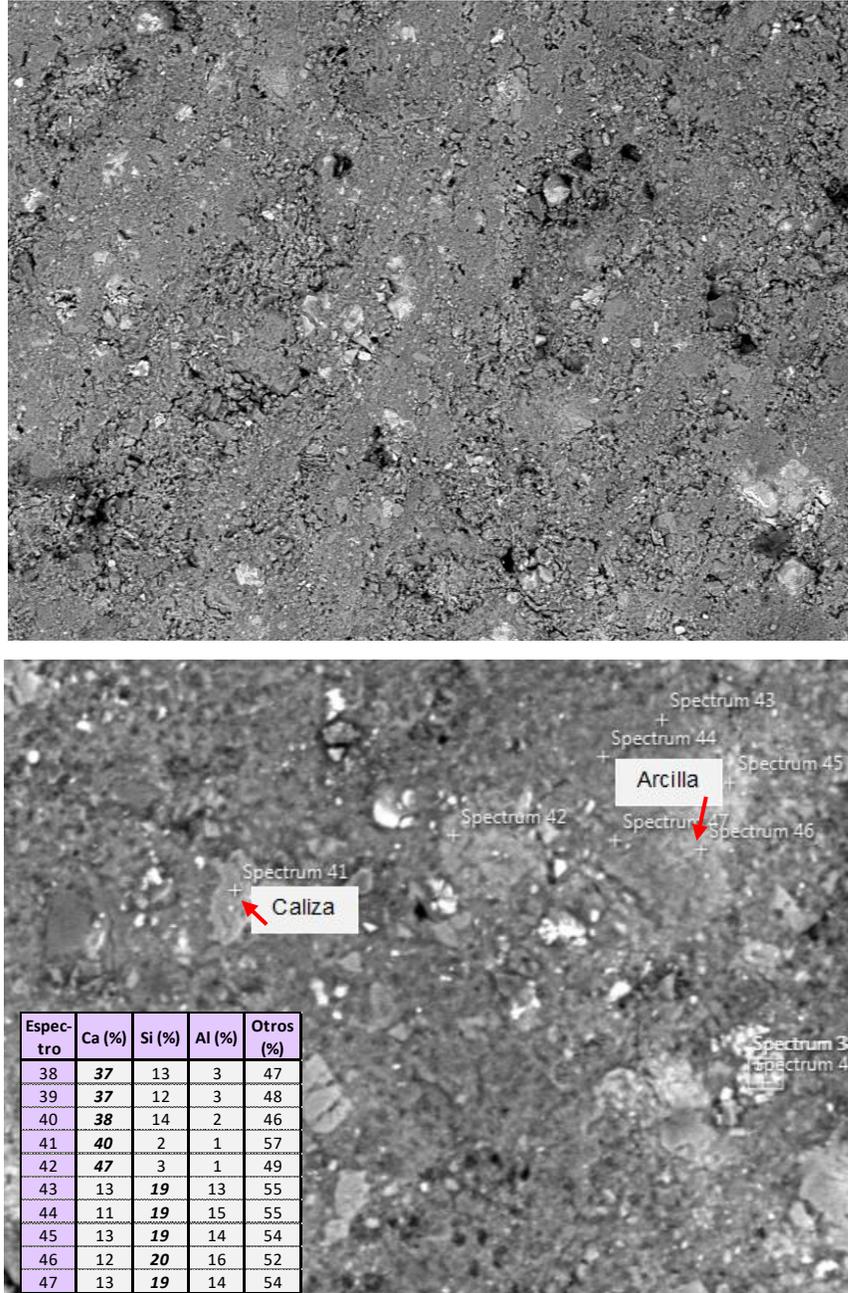
Fuente: elaboración propia.

Figura 18. Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 3 días de curado



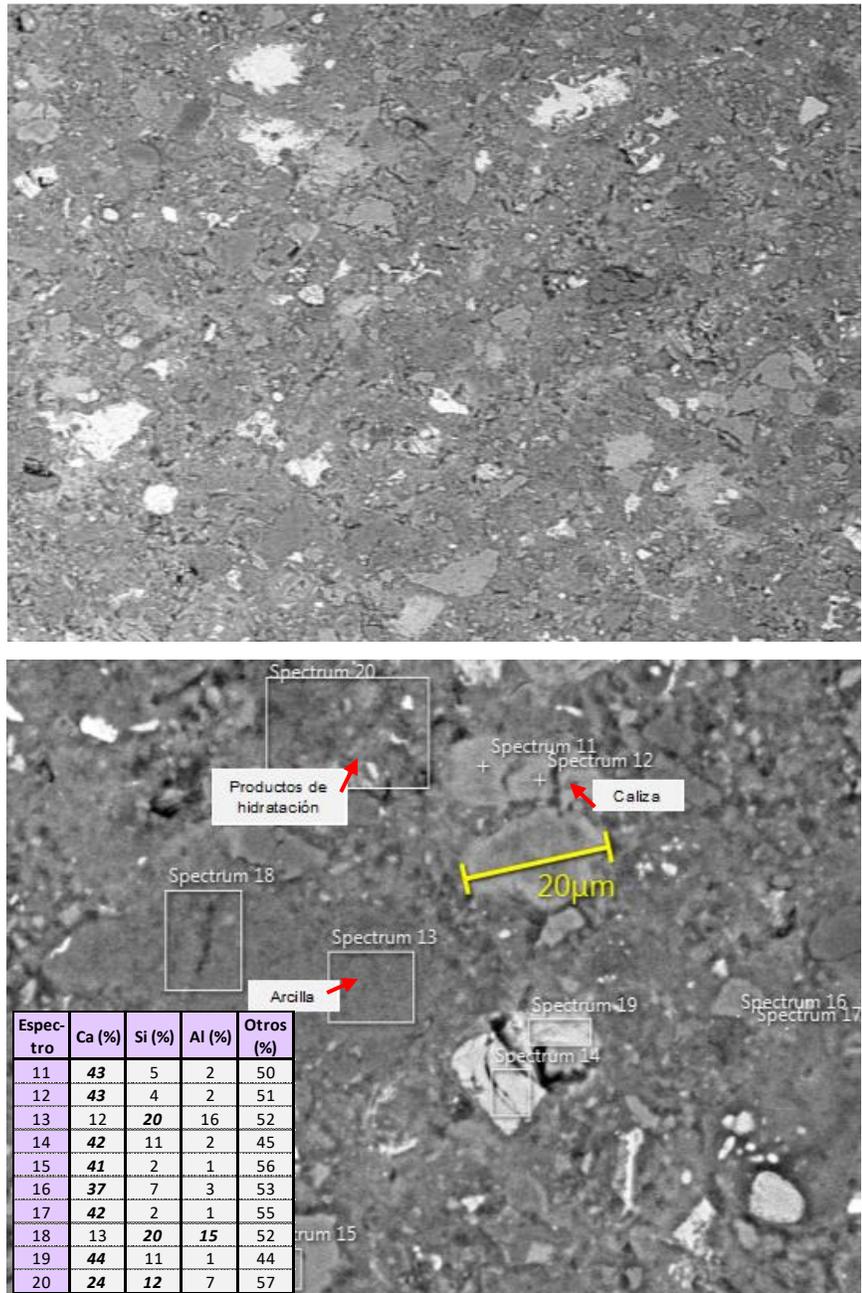
Fuente: elaboración propia.

Figura 19. Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 7 días de curado



Fuente: elaboración propia.

Figura 20. **Imagen microscópica de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a 28 días de curado**



Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

5.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

En las figuras 6 y 7 se muestra el porcentaje de óxidos mayoritarios y minoritarios, respectivamente, contenidos en la matriz de un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado. Los óxidos mayoritarios son aquellos que se encuentran en mayor porcentaje y que, a su vez, su presencia tiene alta significancia; por el contrario, los minoritarios, se encuentran en menor porcentaje y su presencia no altera significativamente las características del cemento.

Como se observa en la figura 6, los óxidos mayoritarios que se presentaron son sílice, aluminio, calcio y azufre. Estos compuestos, al entrar en contacto con agua se descomponen en iones y contribuyen con la formación de los productos de hidratación, por lo que se esperaba que su porcentaje en la matriz disminuyera. El calcio, aluminio y sílice son los que se encuentran en mayores porcentajes, esto debido a su presencia en los minerales del clínker: alita, belita y aluminatos. Además, el contenido de sílice y aluminio son aportados por la composición de la arcilla adicionada al cemento. Por su parte, el azufre se debe al contenido de yeso.

Se observa que el calcio y la sílice disminuyen al aumentar la edad de curado, este comportamiento se atribuye a que parte del óxido de calcio presente reacciona con el óxido de sílice para formar CSH. El aluminio y azufre presentan un porcentaje de disminución poco significativa; esta disminución se debe a que una parte del yeso, al entrar en contacto con agua, reacciona con aluminato

tricálcico (C_3A) o celita, para formar etringita. Sin embargo, el contenido de yeso en los cementos, generalmente, es alrededor del 5 %, lo cual se refleja en un bajo porcentaje relativo de óxido de azufre.

De acuerdo con el análisis de varianza se encontró que los valores de F fueron mayores a F_c para el comportamiento de los óxidos de sílice, y calcio, indicando que el porcentaje de óxido de la muestra es afectado significativamente al variar la edad de curado, aceptando la hipótesis de investigación. Sin embargo, para los óxidos de aluminio y azufre los valores de F fueron menores a F_c , indicando que el porcentaje de óxido de la muestra no es afectado significativamente al variar la edad de curado, aceptando la hipótesis nula.

La figura 7 muestra los óxidos minoritarios que se presentaron en la matriz del cemento, siendo estos hierro, magnesio, sodio y potasio. La disminución que presentaron al variar la edad de curado es poco significativa, mostrando un comportamiento casi constante. Esto se debe a que estos compuestos, a excepción del hierro, no contribuyen a la formación de productos de hidratación. El hierro que se encuentra en una matriz de cemento se debe principalmente al clínker sin reaccionar.

El contenido de magnesio suele proceder de las materias primas; se encontró que su porcentaje de presencia en la matriz es menor del 2,5 % lo cual es aceptable ya que si se encuentra en un porcentaje mayor al 4 % se vuelve perjudicial, dado que tiene la característica de absorber agua de forma muy lenta, provocando que a largo plazo cause expansiones en el cemento, lo cual se refleja en la formación de grietas en las construcciones. La presencia de sodio y potasio debe ser menor al 0,6 %; se reportó menor al 0,5 %, que es adecuado para evitar la formación de carbonatos que degraden el desempeño del cemento, ya que contribuyen al falso fraguado.

El análisis de varianza indicó que, para todos los óxidos minoritarios, los valores de F fueron menores a F_c , indicando que el porcentaje de óxido de la muestra no es afectado significativamente al variar la edad de curado, aceptando la hipótesis nula.

5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las figuras 8 - 11 muestran los termogramas para un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a las edades de curado 1, 3, 7 y 28 días, respectivamente. Los termogramas presentados muestran en la parte superior la función peso frente a temperatura, y en la parte inferior, la derivada de dicha función, con la cual se obtuvo los puntos de inflexión para determinar las temperaturas en las cuales se encontró una pérdida de peso atribuible a un cambio químico estructural en la matriz del cemento.

Los cambios químicos estructurales encontrados por medio del análisis termogravimétrico a las diferentes edades de curado fueron deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación, los cuales ocurrieron a temperaturas promedio de $115,78 \pm 9,40$ °C, $449,74 \pm 6,31$ °C y $786,57 \pm 11,87$ °C, respectivamente, siendo todos endotérmicos.

En la figura 12 se muestra el comportamiento de los cambios químicos estructurales en función de la edad de curado. Se observa que el porcentaje de deshidratación de las muestras aumenta proporcionalmente con la edad de curado. Esta deshidratación se atribuye a la pérdida de agua combinada en los productos de hidratación, principalmente en el gel CSH, el cual se pierde junto con el resto de agua en los aluminatos de calcio. Parte de la pérdida de peso en esta etapa también es atribuible a la pérdida de etringita, AFt. El aumento del porcentaje de pérdida de peso se debe a que el CSH es un producto de

hidratación que se va formando y aumentando su porcentaje de presencia en la matriz del cemento, por lo tanto, al avanzar la edad de curado, se formó más de este producto y esto se reflejó en un aumento en las pérdidas de peso relacionadas a este cambio estructural.

Para este cambio estructural, el análisis de varianza indicó valores de F igual a 19,346 y F_c igual a 0,048, por lo que $F \geq F_c$, indicando que el porcentaje de deshidratación de la muestra es afectado significativamente al variar la edad de curado, por lo tanto, se aceptó la hipótesis de investigación.

La deshidroxilación que se presenta en la matriz del cemento es el resultado de la pérdida de los iones OH^- del producto de hidratación CH, también conocido como portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Para dicha función se observa que la pérdida de peso aumenta hasta alcanzar los 3 días de curado y luego disminuye al aumentar la edad de curado. Este comportamiento se debe a que, a edades tempranas, se forma CH acompañando la formación de CSH; sin embargo, a los 7 días se ha formado tanto CH como para dar lugar a reacciones secundarias en las cuales el CH y la sílice se unen, formando más silicatos cálcicos hidratados (CSH).

Este comportamiento ocurre debido a que el cemento adicionado con arcilla posee alto contenido de sílice, el cual se encuentra libre, esperando reaccionar y esto se evidencia en la disminución de contenido de portlandita. Esto sugiere que, para este tipo de cemento, la tasa de actividad puzolánica sobrepasa la de producción de CH en el sistema.

Para este cambio estructural, el análisis de varianza indicó valores de F igual a 1,302 y F_c igual a 0,372, por lo que $F \geq F_c$, indicando que el porcentaje de deshidroxilación de la muestra es afectado significativamente al variar la edad de curado, así que, se aceptó la hipótesis de investigación.

La descarbonatación que se presenta en la matriz del cemento es resultado de la pérdida de CO₂ principalmente proveniente de la caliza, ya que este material está compuesto mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO₃). La gráfica muestra que el porcentaje de descarbonatación disminuye al aumentar la edad de curado, lo cual se relaciona con la reacción entre la portlandita y el isopropanol en el cual se sumergió la muestra para detener la reacción, provocando la carbonatación de la muestra.

La razón de descarbonatación disminuye debido a que la portlandita libre en la matriz de cemento disminuye con la edad de curado, por lo que la carbonatación debida a dicha reacción se presenta en menor porcentaje. Es importante mencionar que una menor parte de este cambio estructural está relacionada con la carbonatación de la muestra debida a su exposición inevitable con el ambiente. De los 7 a los 28 días se encuentra un aumento en el porcentaje de descarbonatación lo cual se atribuye al inicio de una hidratación continua de C3S y C2S los cuales liberan cal libre.

Para este cambio estructural, el análisis estadístico de varianza indicó valores de F igual a 1,203 y Fc igual a 0,387, por lo que $F \geq F_c$, indicando que el porcentaje de descarbonatación de la muestra es afectado significativamente al variar la edad de curado, por lo tanto, se aceptó la hipótesis de investigación.

Por último, en el termograma a 1 día de curado se puede observar un pequeño pico que presenta un punto de inflexión alrededor de los 890 °C; este pico es imperceptible en los termogramas a las edades de 3, 7 y 28 días. La pérdida de peso no representa ningún cambio de masa significativa en comparación a los presentados por los cambios estructurales identificados previamente. Este pico se puede deber a que dicho cambio estructural, al avanzar la edad de curado, deja de ser endotérmico y pasa a ser exotérmico. Esto se

sugiere dado que las reacciones que ocurren a esta temperatura están relacionadas con la formación de nuevos componentes silicios provenientes de la cristalización de un porcentaje indefinido del CSH, ya que los picos de estas reacciones se encuentran teóricamente a los 900 °C.

Como era de esperarse, la pérdida de peso absoluta aumentó conforme aumentó la edad de curado; esto es un índice indirecto del grado de hidratación de los compuestos principales de clínker.

5.3. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por medio de difracción de rayos X junto al método de Rietveld fueron utilizados para encontrar las principales fases mineralógicas en la matriz del cemento. Las figuras 13 - 16 muestran los difractogramas para un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a las edades de curado 1, 3, 7 y 28 días, respectivamente. Los difractogramas presentan en el eje X la posición 2θ , que se refiere al ángulo de difracción; y, en el eje y, las cuentas, que se refieren a la intensidad de la dispersión de rayos X.

Las fases mineralógicas encontradas variaron de acuerdo con la edad de curado, presentándose desde las fases anhidras de alita, belita, calcita y celita hasta las fases hidratadas de portlandita y etringita. Se encontraron rastros de cuarzo; sin embargo, estos fueron menores a 1 %, por lo que no se tomaron en cuenta en la cuantificación final.

Como parte de las fases hidratadas, también se cuantificó la fase “amorfa”, la cual engloba los componentes no cristalinos presentes en la matriz del cemento, especialmente, el gel CSH y material amorfo debido a la adición de arcilla. Para lograr separar la fase amorfa proveniente del CSH y la fase amorfa

proveniente de la arcilla, es necesario utilizar un método específico para análisis de amorfos en XRD, tal como el método de Ponkcs; sin embargo, aún no se cuenta con las licencias necesarias para utilizarlo. Cabe mencionar que la metodología utilizada fue estudiada y aprobada por Núñez, 2018, en su estudio *Caracterización de los productos de hidratación de cemento comercial a diferentes edades*, el cual se centró en aprobar una metodología para la caracterización del estudio, basándose en los métodos aprobados por la Dra Scrivener.

Dado que el método de Rietveld en el XRD, es capaz de cuantificar solo aquellas fases cristalinas, para cuantificar el amorfo de la muestra, se utilizó como referencia un estándar interno de corindón, al cual se atribuyó una constitución 100 % amorfa. Esta misma técnica para cuantificar amorfo, fue utilizada por el Dr. Antonio Bernardino en sus múltiples estudios de cementos arcillosos.

En la figura 17 se muestra el comportamiento de fases mineralógicas en función de la edad de curado. Las fases mayoritarias presentes fueron calcita, portlandita y material amorfo, mientras que las fases minoritarias fueron alita, belita, celita y etringita. Las fases calcita y amorfa aumentaron considerablemente con la edad de curado; mientras que las fases: alita, belita, etringita, celita y portlandita disminuyeron con la edad de curado, esta presencia de fases anhidras indicó la presencia de material sin reaccionar; estas disminuyeron con el tiempo, confirmando que las reacciones de hidratación se llevaron a cabo.

El porcentaje de las fases mineralógicas encontradas a 1 día, no varían en comparación con las fases en un cemento portland, esto debido a que la arcilla empieza a aportar propiedades de hidratación alrededor del tercer día.

La cantidad de alita presente fue mayor a la cantidad de belita, lo cual coincide con la literatura. Además, estas estas fases disminuyeron mientras el CSH, representado por material amorfo, aumentó; este comportamiento es el esperado, ya que las fases anhidras reaccionan con agua para formar CSH y CH por lo que se espera que tanto la alita y la belita se consuman mientras que el amorfo aumente con el progreso de la hidratación.

La disminución en la cantidad de portlandita se atribuye a que al ser esta un producto de hidratación aparece en mayor cantidad a 1 día de curado y después disminuye debido a su unión con compuestos de sílice, provenientes principalmente de la arcilla, para formar más CSH.

En una pasta de cemento Portland el contenido de portlandita aumenta durante los primeros 7 días; sin embargo, en la pasta de cemento adicionado con arcilla se muestra una disminución confirmando la presencia de actividad puzolánica como una reacción secundaria, provocada por la adición de arcilla. Esto coincide con el aumento de CSH, evidenciando que el efecto de la adición de arcilla produce una disminución en la cantidad de CH.

El contenido de calcita se puede atribuir a varios factores, siendo los principales la adición de caliza en el cemento y el contenido de cal libre. Estos factores reaccionan con CO_2 del ambiente formando la calcita. La cal libre proviene tanto del clínker como de la hidratación continua de alita y belita, las cuales liberan una pequeña cantidad durante este proceso, razón por la cual aumenta al avanzar la edad de curado.

La exposición de la muestra con el ambiente introduce ruido en la lectura de este mineral, especialmente en el análisis XRD, ya que la pastilla que se analiza puede presentar carbonatación en la superficie, que es el principal foco

de análisis, provocando disturbios en la lectura, es por ello que el análisis para calcita por XRD difiere de las lecturas en TGA y SEM.

La disminución en la cantidad de celita se explica por su reacción con yeso y agua para formar etringita, la cual a su vez se consume para formar otras fases. En un cemento tipo Portland, la etringita se consume para formar monosulfato; sin embargo, debido a la adición de arcilla y caliza se esperaba encontrar carboaluminatos a partir de los 7 días.

Esta fase no se logró detectar mediante el análisis de XRD, probablemente porque se encontraba en muy pequeñas cantidades, lo cual dificulta su cuantificación por este método. Sin embargo, se observa un salto en la cantidad de celita a los 7 días, lo cual puede deberse a una englobación en la lectura de los carboaluminatos que se esperaban encontrar; sucediendo lo mismo con el salto a los 7 días en el contenido de belita, el cual puede deberse a presencia de estratlingita; ya que de acuerdo con el estudio de Scrivener, también se esperaba encontrar picos de este mineral.

En el análisis estadístico se reflejó un alto grado de desviación en los datos cuantificados, por lo que se utilizó la prueba Q de Dixon para eliminar los valores atípicos. Este grado de desviación se debe a múltiples factores relacionados con el método de análisis y la metodología para leer muestras en el difractómetro; entre ellos, la cantidad de poros en la superficie de la pastilla; el contenido de material amorfo; intensidad de las cuentas, las cuales requieren ser mayores a 10 000 para disminuir el ruido de fondo y la orientación preferente.

También es importante recordar que el análisis por XRD se basa en la dispersión elástica de radiación incidente en un punto, por lo que si no existe

uniformidad en el grosor de la pastilla se provoca un desfase de ángulo causando alta variabilidad en la forma que el rayo X se difracta al incidir sobre la muestra.

El análisis de varianza indicó que, para todas las fases mineralógicas encontradas los valores de F fueron mayores a F_c , indicando que el porcentaje de presencia en la muestra es afectado significativamente al variar la edad de curado, aceptando la hipótesis de investigación.

5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 18 - 22 muestran imágenes microscópicas de la matriz de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a distintas edades de curado. Las imágenes se leyeron en una columna retro dispersa de electrones con energía de 15 V. Se utilizó la tecnología del microscopio electrónico de barrido para cuantificar el material en la matriz; los espectros que se muestran en las imágenes son los puntos en los que se realizó dicha cuantificación. Se identificó que los componentes principales de la pasta fueron calcio, aluminio y silicio.

El contenido de otros componentes son elementos que se encontraron presentes en menos del 1 % y en su mayor parte contenido de oxígeno. Las partes oscuras que se ven en las imágenes no contienen material y pueden estar llenas de aire o agua, por lo que se les conoce como poros.

La superficie porosa es atribuible al contenido de arcilla, ya que después de activar la arcilla, se descarbonata y se deshidroxila, quedando agujeros y aumentando su área superficial. Las partes blancas son debidas principalmente a alto contenido de hierro, el cual no es dañino para el concreto, pero tampoco

hace ninguna contribución al desarrollo de resistencias. El alto contenido de hierro indica la presencia de clínker sin reaccionar.

La figura 18 muestra la morfología de la pasta a 1 día de hidratación, a esta edad la pasta no ha sufrido cambios significativos, se puede observar altos contenidos de caliza y sílice, los cuales se espera que al entrar en contacto con el agua se solubilizan y formen los hidratos, coincidiendo con los resultados por XRF. El mayor contenido de calcio en la pasta sugiere la presencia de más alita que belita. El espectro 12 muestra un alto contenido de calcio, debido a su forma y color gris claro, se asume que es un producto de hidratación, específicamente, portlandita, ya que no se cuantifican cantidades de silicio significantes.

La figura 19 muestra la morfología de la pasta a 3 días de hidratación, a esta edad se puede ver una disminución en la cantidad de fases anhidras, siendo más uniforme el color gris, esta disminución coincide con la cuantificación encontrada en XRD. Se logró captar una parte plana en la que su cuantificación indica la presencia de cuarzo; de igual forma, se observa en el espectro 23, un alto contenido de magnesio, estos son provenientes de la composición de la caliza. Se visualiza CSH con rastros de otros componentes. Los espectros 20 y 21 muestran contenido de calcio y sílice en relaciones 2:1 y 3:1, de acuerdo con estas relaciones, se especula la presencia de alita y belita, respectivamente.

La figura 20 muestra la morfología de la pasta a 7 días de hidratación, a esta edad la superficie ha aumentado su uniformidad. Los espectros 41 y 42 muestran contenido de calcio, indicando la presencia de caliza, esto se confirma por su forma regular y con CSH creciendo alrededor. Los espectros 46 y 47 indican un alto contenido de sílice y aluminio, lo cual indica la presencia de arcilla. En la superficie de la pasta predomina el color gris oscuro, lo cual confirma un

mayor contenido de CSH, como es esperado y como se encontró por medio de XRD.

La figura 21 muestra la morfología de la pasta a 28 días de hidratación, se observa mayor contenido de productos de hidratación, así como una disminución notable de partes sin reaccionar. Las partes blancas que se observan aún en la pasta probablemente ya no reaccionen, esto se debe principalmente a la formación de productos alrededor de dichas secciones, dejando un agujero en el cual el agua ya no penetra y por lo tanto se queda sin reaccionar. Los espectros 11 y 12, así como 14 y 19 contienen alto porcentaje de calcio, evidenciando la presencia de caliza sin reaccionar.

El espectro 13 y 18 muestran mayor contenido de sílice y aluminio, demostrando la presencia de arcilla. Se espera que, de esta edad en adelante, la pasta ya no cambie significativamente dado que el porcentaje de material que continuará reaccionando será muy bajo.

El contenido de agregados blancos que se observa en la figura 22 se atribuyen a la adición de arcilla en el cemento, ya que estudios han demostrado que para cementos con adiciones metacaolínicas, el contenido de cal libre aumenta al aumentar la hidratación hasta cerca de los 90 días, esto debido a la hidratación continua de C3S y C2S los cuales liberan cal libre. Esto coincide con el resultado de descarbonatación encontrado en TGA.

CONCLUSIONES

1. El análisis de fluorescencia de rayos X para la matriz de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente indicó contenido de los óxidos mayoritarios silicio, aluminio, calcio y azufre, y contenido de los óxidos minoritarios hierro, magnesio, sodio y potasio. El silicio y el calcio disminuyeron significativamente al aumentar la edad de curado debido principalmente a su contribución para la formación del gel CSH. El aluminio, azufre, hierro, magnesio, sodio y potasio no presentaron cambios significativos al aumentar la edad de curado.
2. El análisis termogravimétrico para la matriz de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente identificó los cambios químicos estructurales de deshidratación a 115,77 °C, deshidroxilación a 449,74 °C y descarbonatación a 786,57 °C. La deshidratación, debida a la pérdida de agua combinada, aumentó con la edad de curado debido al contenido de gel CSH y etringita; la deshidroxilación, ocasionada por la pérdida de iones OH^- , aumentó hasta alcanzar 3 días de curado y después disminuyó con la edad de curado, comportamiento debido a la formación de CH y a la combinación de CH para formar CSH. La descarbonatación, debido a la pérdida de CO_2 , disminuyó al aumentar la edad de curado, sin embargo, a los 28 días se observa un leve aumento, el cual se debe a la carbonatación de la muestra debido a la exposición inevitable con el ambiente.
3. El análisis de difracción de rayos X para la matriz de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente cuantificó el contenido de las fases anhidras alita, belita, celita y calcita; y, el contenido de las fases hidratadas

etringita, portlandita y la fase amorfa que engloba el contenido de gel CSH y el amorfo agregado por el contenido de arcilla. La alita, belita y celita disminuyeron al aumentar la edad de curado debido a la formación de productos de hidratación, mismo motivo por el cual el gel CSH aumentó con la edad de curado. La portlandita y etringita aumentaron en los primeros días de curado y después disminuyeron debido a que contribuyeron a la formación de nuevos productos de hidratación.

4. El uso de microscopía electrónica de barrido permitió evaluar la dispersión de la pasta de cemento, mostrando que, al aumentar la edad de curado, la uniformidad de la superficie fue notable, así como también la disminución significativa de áreas con productos sin reaccionar y el aumento de los productos de hidratación.

RECOMENDACIONES

1. Utilizar agua descarbonatada al realizar las mezclas agua – cemento, con el fin de disminuir las posibles fuentes de carbonatación de las pastillas de cemento analizadas.
2. Emplear un método adecuado para la cuantificación de amorfo en el análisis de difracción de rayos X, con el objetivo de distinguir el amorfo proveniente de las materias primas, y la fase amorfa del gel CSH.
3. Complementar el presente estudio con una relación del comportamiento de las fases mineralógicas de los productos de hidratación y las resistencias que se alcanzan a las diferentes edades de curado.
4. Realizar un estudio comparativo del comportamiento de las fases mineralógicas entre un cemento adicionado con arcilla activada térmicamente y un cemento tipo Portland.
5. Realizar un estudio del calor de hidratación de cemento adicionado con arcilla activada térmicamente a diferentes edades de curado.

BIBLIOGRAFÍA

1. AALTO. *Hydration of Portland Cement*. Aalto University. Finlandia, 2013. 8 p.
2. ALMENARES, Rita; VIZCAÍNO, León; DAMAS, Sergio; MATHIEU, Adan; ALUJAS, Amir; MARTIRENA, Frank. *Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans*. Case studies in construction materials 6. Cuba: Libertad, 2017. 40 p.
3. ALTUZAR, Pablo. *Fundamento teórico de la fluorescencia de rayos X*. [en línea]. http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/FUNDAMENTOS_FRX.pdf.>/ [Consulta: 21 de marzo de 2019].
4. AVET, Frank & SCRIVENER, Karen. *Hydration Study of Limestone Calcined Clay Cement Using Various Grades of Calcined Kaolinitic Clays*. Suiza: Laboratorio de Construcción de Materiales. Lausanne, s.e. 2017. 56 p.
5. BERNANDINO, Aman. *On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes*. Thermochemica Acta Volumen 518. Portugal: s.e. 2011. 33 p.
6. BIONDI, Alma. *Los cementos adicionados*. Revista peruana de la construcción. Perú, 2015. 15 p.

7. BUSHNELL-WATSON, Sam & SHARP, John. *La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos*. Departamento de Materiales e Ingeniería. Reino Unido: Universidad de Sheffield 1992. 26 p.
8. CEMENT. *Cement types*. [en línea]. <<https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials/cement-types>>. [Consulta: 19 de marzo de 2019].
9. CEMEX. *Cemento*. [en línea]. <<https://www.cemex.com/es/productos-servicios/productos/cemento>>. [Consulta: 18 de marzo de 2019].
10. CEMPRO. *Proceso de producción de cemento*. [en línea] Guatemala, 2019. <http://www.cempro.com/index.php/quienes-somos/procesos-de-produccion/proceso-de-produccion-de-cemento> [Consulta: 18 de marzo de 2019].
11. CETESA. *¿Qué es el cemento y cuál es su composición?* [en línea] Colombia, 2017. <http://www.cetesa.com.co/que-es-el-cemento-y-cual-es-su-composicion/> [Consulta: 18 de marzo de 2019].
12. COGUANOR. *Cementos hidráulicos*. Pub. L. No. ASTM-C1157, NTG-41095 13. Guatemala: 2010. 140 p.
13. ECURED. *Microscopio electrónico de barrido*. [en línea]. 2013 https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido.> [Consulta: 22 de marzo de 2019].

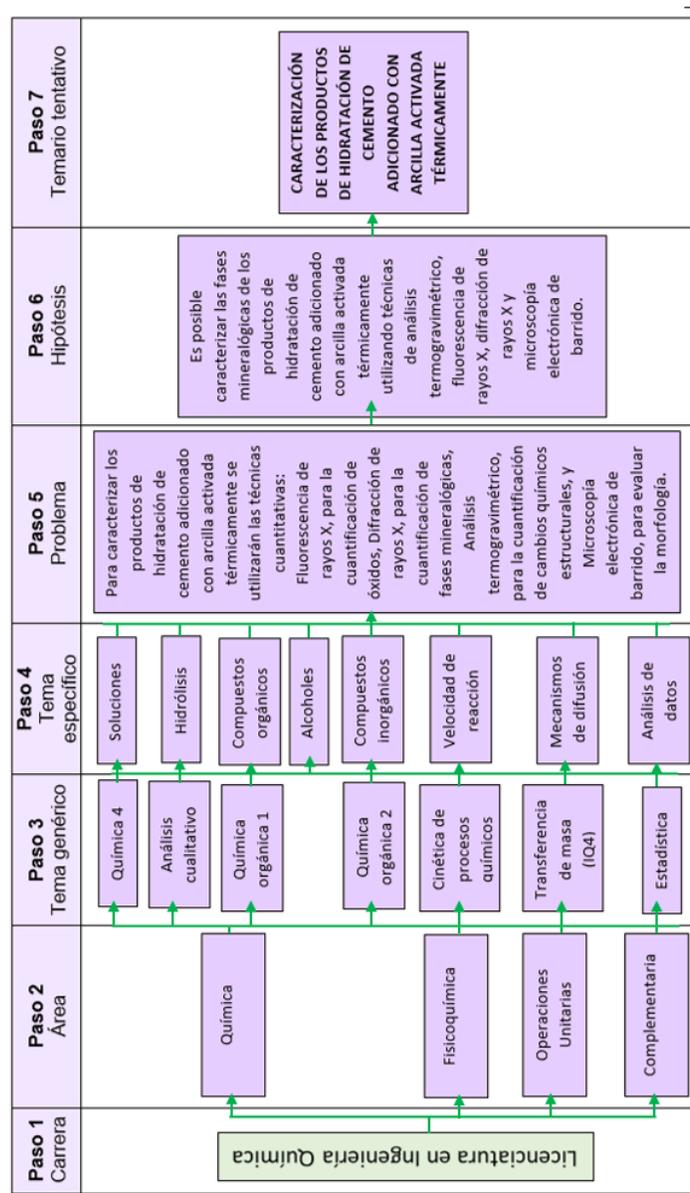
14. ESPINOSA, Darío. *El abc del uso del cemento*. Diario El Comercio. [en línea]. <<https://www.elcomercio.com/tendencias /construir/abc-del-del-cemento.html>>. [Consulta: el 24 de marzo de 2019].
15. FRÍAS, Mara; VIGIL, Ron; GARCÍA, Rault; MARTÍNEZ Sol; FERNÁNDEZ, Lio. *New developments in low clinker cement paste mineralogy*. Applied Clay Science. Volumen 166. España: 2018. 25 p.
16. GLOBAL, Armando. *Conoce el cemento Portland y sus aplicaciones*. [en línea] México, 2009. <https://www.arcus-global.com/wp/conoce-el-cemento-portland-y-sus-aplicaciones/>.> [Consulta: 22 de marzo de 2019].
17. HANSON, Keneth. *Cement Hydration Kinetics*. Estados Unidos: National Precast Concrete. 2016. 18 p.
18. HAFNER, Bob. *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer*. Universidad de Minnesota [en línea] Estados Unidos, 2016. http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf> [Consulta: 21 de marzo de 2019].
19. INGENIERO CIVIL. *Composición química del cemento*. [en línea]. <http://www.ingenierocivilinfo.com/2010/03/composicion-quimica-del-cemento.html>. [Consulta: 21 de marzo de 2019].
20. MALVERN PANALYTICAL. *Diifracción de rayos X*. [en línea]. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-diffractiion.>>. [Consulta: 21 de marzo de 2019].

21. MALVERN PANALYTICAL. *Fluorescencia de rayos X*. [en línea]. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-fluorescence> [Consulta: 21 de marzo de 2019].
22. MINDESS, Saul. & YOUNG, Fermont. *Concret*. Englewood Cliffs, NJ. Estados Unidos: Prentice-Hall Inc. 1981. 83 p.
23. MORT, Lau. *Identification and Quantification of Cement Phases by X-ray diffraction*. Application Note: 41802. Suiza: s.e. 2008. 8 32 p.
24. NÚÑEZ, Virginia. *Caracterización de los productos de hidratación de cemento comercial a diferentes edades*. Universidad del Valle de Guatemala. Guatemala, 2018. 88 p.
25. PETRICK, Santos. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú, 2004. 23 p.
26. RIDI, Frank. *Hydration of cement: still a lot to be understood*. Departamento de Química. Universidad de Florencia. Italia, 2010. 18 p.
27. RUIZ, Joel. *Componentes y procesos químicos del cemento*. España: Ediciones de la Universidad de Granada, 2017. 30 p.
28. SCRIVENER, Karen; MARTIRENA, Fern; BISHNOI, Shin; MAITY, Sage. *Calcined Clay Limestone*. Cement and Concrete Research. Volume 114. Suiza: s.e. 2017. 12 p.

29. SCRIVENER, Karen & AVET, Frank. *Investigation of the calcined kaolinite content of the hydration of Limestone Calcined Clay Cement*. Suiza: ediciones del Laboratorio de Construcción de Materiales. Lausanne, 2018. 18 p.
30. TAYLOR, Hanse. *Cement Chemistry*. Thomas Telford. 2a ed. Inglaterra: Books share, 1997. 25 p.
31. TIRONI, Allan; CASTELLANO, Carl; BONAVETTI, Viena; TREZZA, Moy; SCIAN, Arlet; IRASSAR, Enmer. *Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays*. Congreso de Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMENT. Argentina, 2013. 18p.
32. ULRICH, West. *Electron microprobe analysis: Merging of physics, chemistry and microscopy*. Estados Unidos: Departamento de Geología. Universidad de Wisconsin. 2005. 17 p.
33. WEBSTER, Allen. *Estadística aplicada a los negocios y la economía*. 3a ed. Colombia: McGraw-Hill, 2000. 640 p.

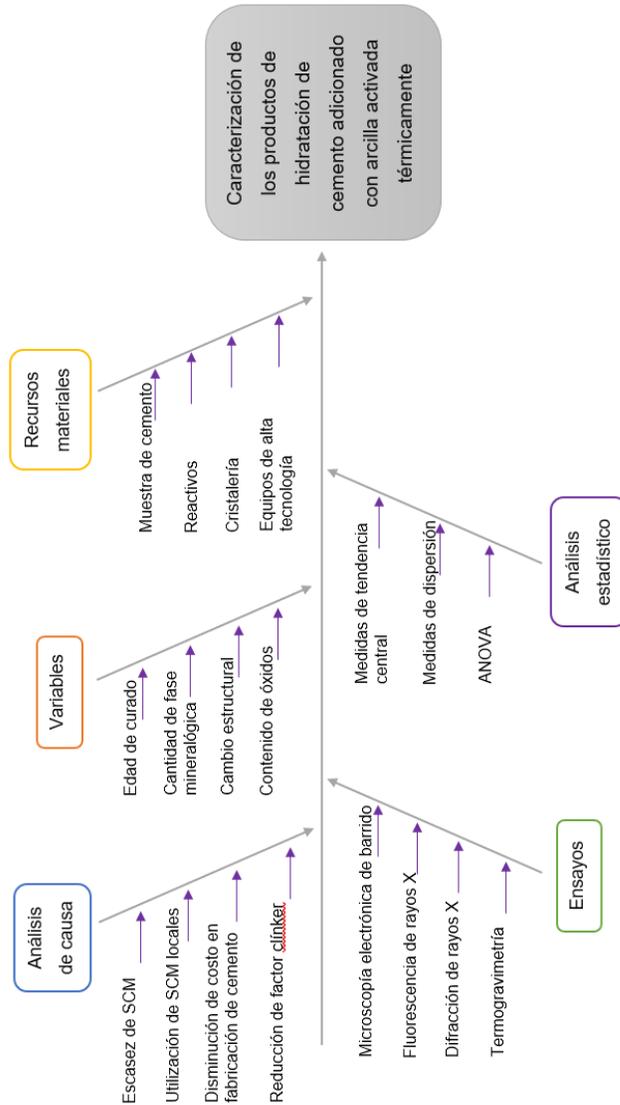
APÉNDICES

Apéndice 1. **Tabla de requisitos académicos**



Fuente: elaboración propia.

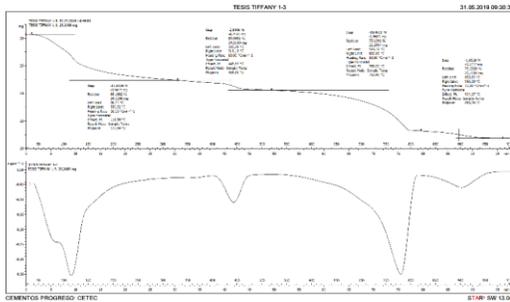
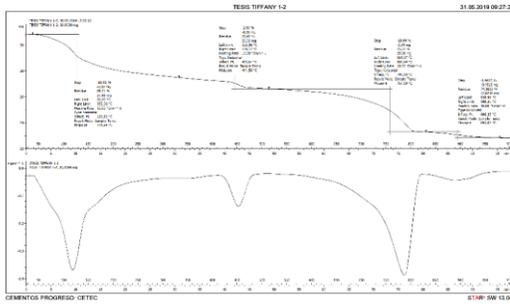
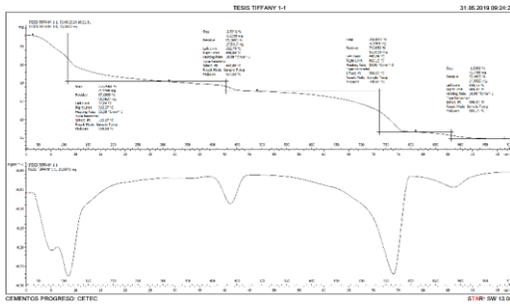
Apéndice 2. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia

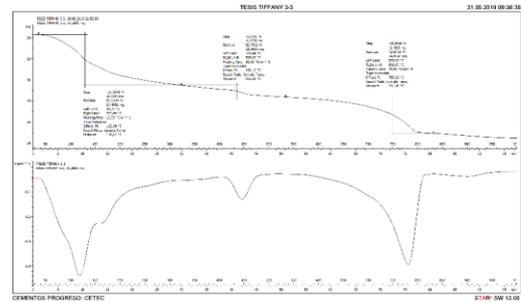
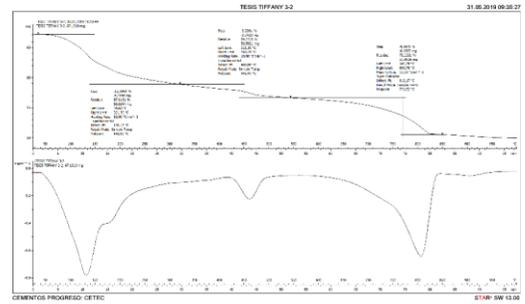
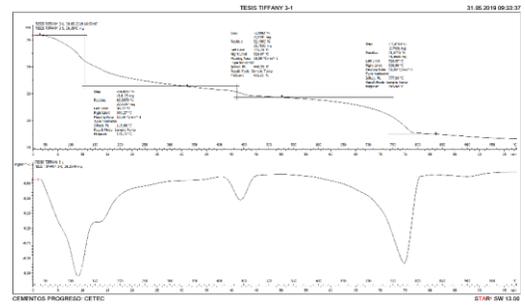
Apéndice 3. Termogramas y Difractogramas

Termogramas a 1 día de curado



Fuente: StarE, CETEC, Cementos Progreso.

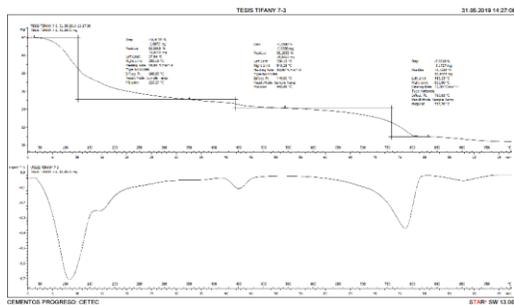
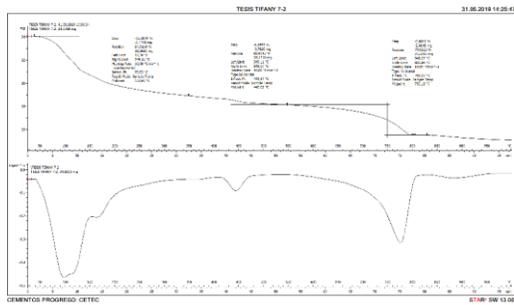
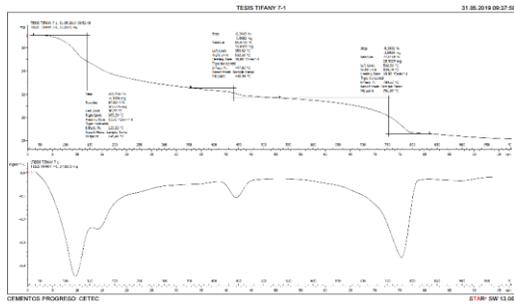
Termogramas a 3 días de curado



Fuente: StarE, CETEC, Cementos Progreso.

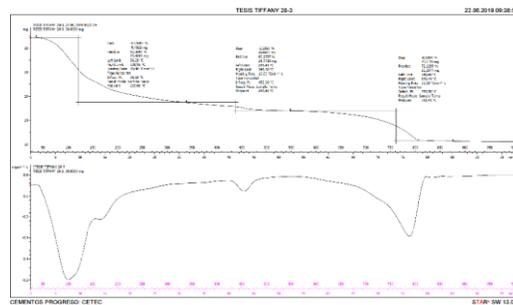
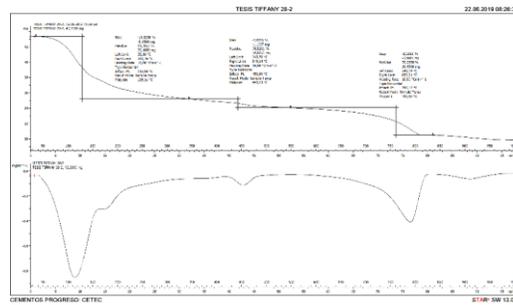
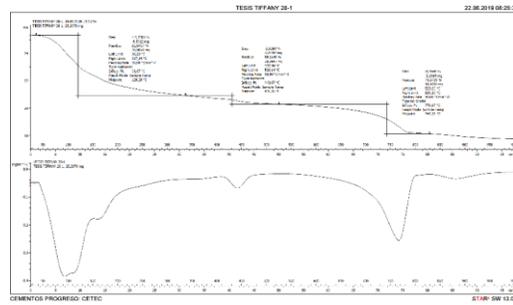
Continuación apéndice 3.

Termogramas a 7 días de curado



Fuente: StarE, CETEC, Cementos Progreso.

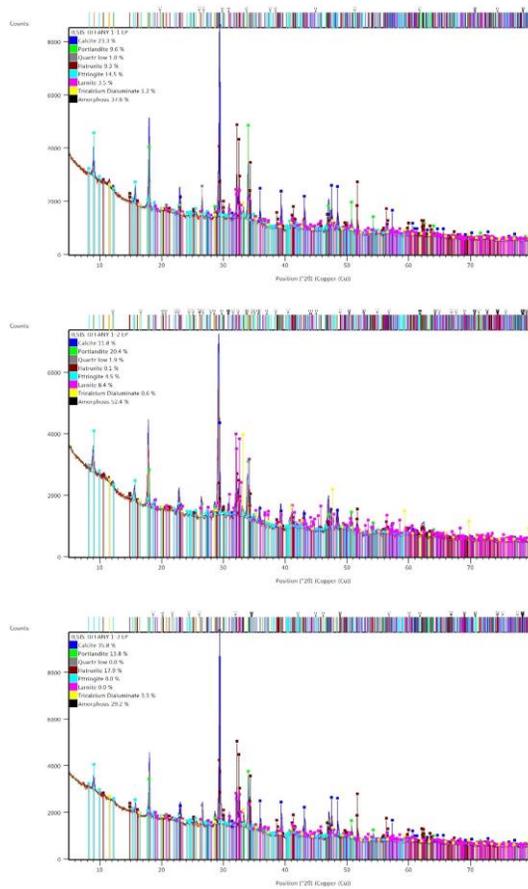
Termogramas a 28 días de curado



Fuente: StarE, CETEC, Cementos Progreso.

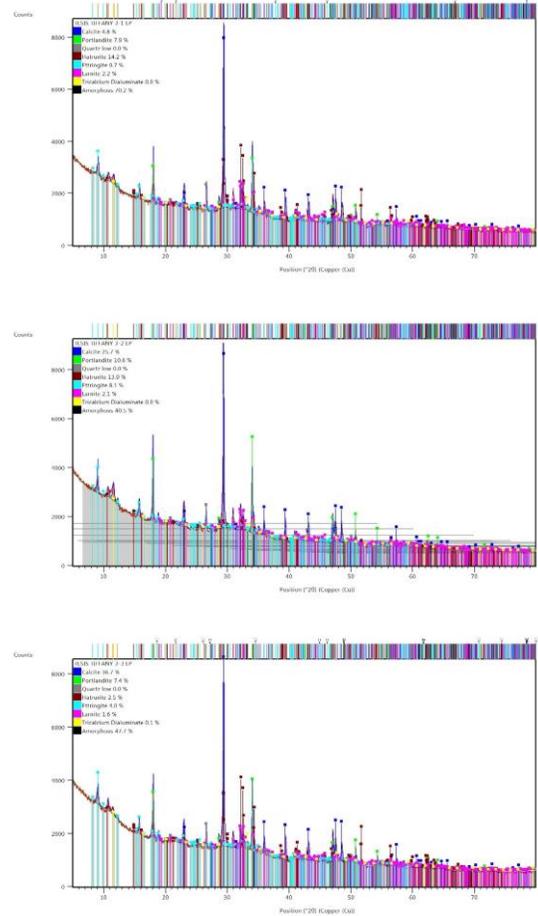
Continuación apéndice 3.

Difractogramas a 1 día de curado



Fuente: Xpert HighScore Plus. CETEC, Cementos Progreso.

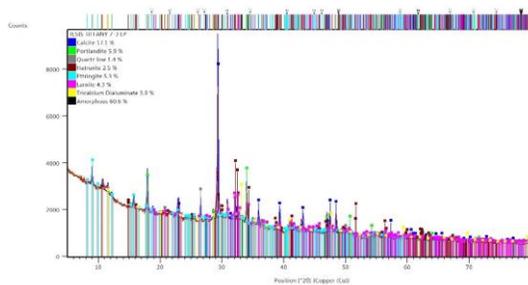
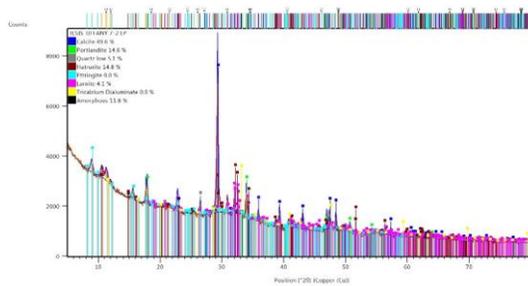
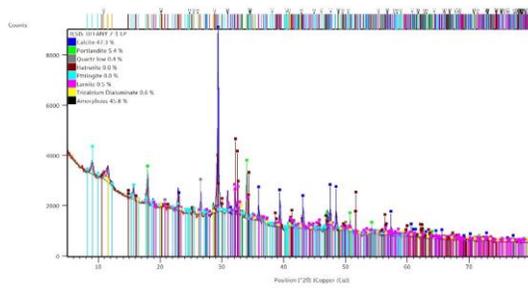
Difractograma a 3 días de curado



Fuente: Xpert HighScore Plus. CETEC, Cementos Progreso.

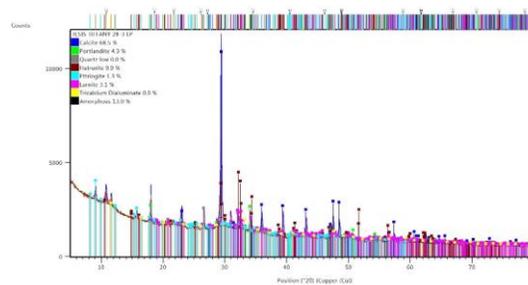
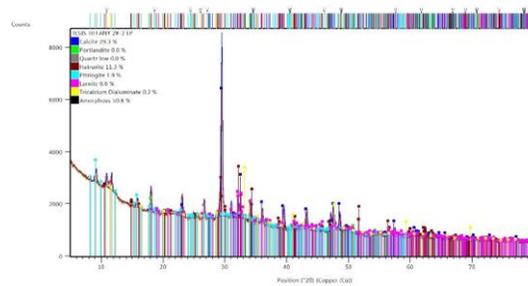
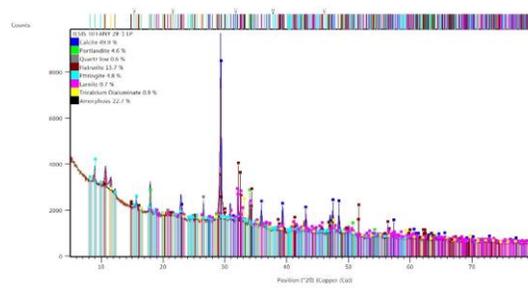
Continuación apéndice 3.

Difractogramas a 7 días de curado



Fuente: Xpert HighScore Plus. CETEC, Cementos Progreso.

Difractogramas a 28 días de curado



Fuente: Xpert HighScore Plus. CETEC, Cementos Progreso.