

**ESTIMACIÓN POR DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DEL EFECTO DE ADITIVOS EN EL PROCESO DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.****ESTIMATION FOR X-RAY DIFFRACTION OF THE ADDITIVES EFFECT IN THE PORTLAND CEMENT HYDRATION PROCESS.**

Abdel Casanova Gómez<sup>1</sup>, Regino Gayoso Blanco<sup>2</sup>, José Antonio Alonso Pérez<sup>1</sup>, Asor Martínez Montalvo<sup>1</sup>, Martha Velazquez<sup>1</sup>

En el presente trabajo se evaluó mediante el empleo del método de polvos de rayos-x, la composición cualitativa del cemento portland en presencia de aditivos y su influencia en el proceso de hidratación y fraguado de los mismos, para ello se utilizaron cuatro muestras con diferentes composiciones de aditivos, tales como: (1) PO (cemento), (2) PZ (cemento/zeolita), (3) PA (cemento/aditivo químico) y (4) PZA (cemento/aditivo químico/zeolita), y de esta forma valorar sus efectos en los procesos ya mencionados. Como criterio analítico se determinó el tamaño promedio de cristalita del producto de hidratación  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandita); con el objetivo de monitorear el proceso de hidratación del cemento en las formulaciones con respecto al cemento sin adición de reactivo químico y/o zeolita. Se analizó para ello la influencia de cada aditivo en el mecanismo de hidratación a través de los resultados promedio que se obtuvieron de tamaño de cristalita para la dirección cristalográfica [001] de la portlandita.

Se comprobó que el empleo de la zeolita retarda el proceso de formación de portlandita, si esta se compara con la muestra de cemento con aditivo químico; sin embargo, en el caso en que se utilizó la mezcla combinada zeolita/aditivo (PZA) se logran tamaños promedio de cristalitas semejantes si dicha formulación se compara con la del cemento sin aditivo.

**Palabras clave:** Cemento portland, portlandita, tamaño de cristalita, hidratación de cemento.

In the present paper we studied by means of the X-ray dusts method, the qualitative composition of the Portland cement into presence of additives, and his influence in the process of hydration and hardening. We used four samples with different compositions of additives as: (1) PO (cement), (2) PZ (cement-zeolite), (3) PA (chemical additive-cement) and (4) PZA (additive chemical-cement-zeolite), and by this way appreciating his effects in the hydrations processes. It was determinate the crystallite size average of hydration product  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandite) as analytical opinion ; with the finality of monitoring the process of hydration of the cement in the formulations regarding the cement without addition of chemical reagent and/or zeolite.

We evaluated the influence of additive in every one cement formulation in the mechanism of hydration across of the results of crystallite size of the hydration product portlandite in the crystallographic direction [001].

It was confirmed that use of the zeolite restricts the process of portlandite formation, if compares with the cement sample with chemical additive; however, in the case in which the zeolite-chemical additive mixture (PZA) was used, the average crystallites sizes obtain was similar if we compares with the cement without additive formulation.

**Keywords:** Portland cement, portlandite, crystallite size, cements hydration.

**Recibido:** 19 de mayo del 2015

**Aprobado en su forma original:** 3 de junio del 2015

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km<sup>1/2</sup> Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: [abdel@cipimm.minem.cu](mailto:abdel@cipimm.minem.cu)

(2) Centro Técnico para el Desarrollo de los Materiales de Construcción (CTDMC) Cuba. Correo electrónico:

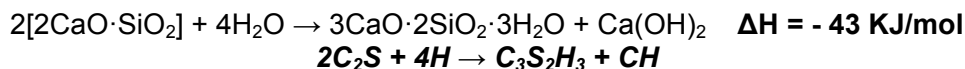
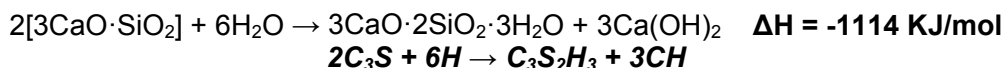
## INTRODUCCIÓN

En el proceso de endurecimiento y fraguado del hormigón se manifiestan reacciones químicas y cambios físicos que se producen por la interacción del cemento portland y el agua (proceso de hidratación), y donde el silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y silicato dicálcico ( $C_2S$ ) constituyen, generalmente, entre el 75-80 % de la composición en peso total del cemento.

Las reacciones químicas que ocurren durante la hidratación del cemento, son muy complejas. Para comprender tales procesos los cuales determinan el fraguado del cemento, es necesario estudiar por separado la hidratación de cada uno de sus componentes. Esto supone que la

hidratación de cada compuesto es independiente del resto de los procesos que transcurren con la hidratación del cemento, aspecto que no siempre es del todo veraz, sin embargo en el caso de los silicatos este representa una buena aproximación (Escuela de minas, 2014).

Los silicatos cálcicos predominantes se distinguen por la cantidad de Portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) formada (la cual se simboliza por CH) y por la cantidad de calor de hidratación liberado durante las reacciones. La que en el caso del silicato tricálcico ( $C_3S$ ) resulta ser una reacción casi veintiséis veces más exotérmica que para el silicato dicálcico ( $C_2S$ ) (Curso de ITOP e ICCP, 2014).



El producto principal de la hidratación es un hidrato de silicato cálcico mayormente amorfo (Brouwers H.J.H., 2003). La fórmula  $C_3S_2H_4$  es una aproximación, porque la composición de este hidrato puede variar en un intervalo bien amplio. Es una materia no cristalina de composición variable, que forma partículas muy pequeñas (menos de 1 micra en cualquier dirección). La denominación C-S-H gel refleja esas propiedades. También se conoce que la tobermorita ( $Ca_5Si_6(O,OH)_{18} \cdot 5H_2O$ ) es una variedad (cristalina) de este silicato cálcico hidratado que se genera (Kurczyk H. G., Schwiete H. E, 1960; Vázquez T. 1976). Por el contrario, el hidróxido de calcio es un compuesto cristalino con una composición fija.

Cuando el  $C_3S$  se hidrata comienza un período donde se manifiesta una rápida evolución de calor (la reacción es rápida por la gran superficie de contacto con el agua),

que cesa después de aproximadamente 15 min. El silicato tricálcico se disuelve superficialmente, suministrando iones silicato, hidroxilo y calcio que pasan a la solución. Al cabo de unos pocos segundos, la solución se sobresatura con respecto al silicato de calcio hidratado el cual precipita rápidamente formando el gel C-S-H. Cuando las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $OH^-$  alcanzan la sobresaturación, entonces el  $Ca(OH)_2$  (CH) comienza a cristalizar con la formación de C-S-H y la reacción de  $C_3S$  continúa de nuevo con rapidez (Escuela de minas, 2014).

La teoría de la barrera física a la difusión, se basa en la formación de una capa de C-S-H alrededor de la partícula de  $C_3S$ , por donde los iones  $Ca^{2+}$  y  $OH^-$  tienen que salir. Dicha capa retarda la velocidad de reacción porque el agua tiene que pasar a través de la capa de C-S-H. Como hay concentraciones relativamente elevadas de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , solubilizadas en el agua, la velocidad de la hidratación de  $\text{C}_3\text{S}$  no puede volver a crecer antes de que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comience a cristalizar. Luego empieza la solidificación o fraguado inicial. El  $\text{C}_3\text{S}$  comienza a hidratarse rápidamente otra vez y la velocidad de hidratación alcanza un máximo al final del período de aceleración (Escuela de minas, 2014).

Se conoce el uso de zeolitas naturales como puzolana (Gayoso, R; Gil C. 1994., Gayoso R., Rosell M., 2003), y cómo esta influye positivamente en las propiedades y resistencia del concreto incluso con el paso de los años. Si adicionamos zeolita al cemento, la portlandita reaccionará con la misma para producir compuestos de C-S-H en la hidratación del cemento portland (Valdez Tamez et al. 2004), por ello se propone evaluar la acción de la zeolita en el mecanismo de hidratación en muestras de estudio para la incorporación de la misma como puzolana natural.

El proceso de formación de un sólido se divide en dos etapas: la nucleación y la cristalización o crecimiento del cristal. La primera etapa comienza con la aparición de un primer germen o núcleo que actúa como creador del cristal durante el proceso de cristalización. Una velocidad de reacción más elevada conlleva a que se favorezca el paso de la nucleación sobre el del crecimiento del cristal y traería un producto con tamaños de cristalita menores que en el caso de una reacción más lenta.

Una vez finalizada la reacción vamos a tener un tamaño de cristalita del producto de hidratación CH (por ser el más cristalino de los productos) que dependerá de los valores de la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino. Si la velocidad de nucleación es baja tendremos pocos núcleos por lo que obtendremos un tamaño promedio de cristalita grande. El tamaño de cristal es un factor importante para inferir el mecanismo del proceso de formación del material.

Por lo expuesto si se calcula el tamaño promedio de cristalitas de la Portlandita como producto de hidratación del cemento aplicando la ecuación de Scherrer, podemos estimar, en principio, como se comportó la cinética y el mecanismo de hidratación en las cuatro formulaciones estudiadas. De esta manera el objetivo de este trabajo consiste en determinar el tamaño promedio de cristalita para la portlandita por DR-X para las cuatro formulaciones y evaluar así el proceso de hidratación que tiene lugar en el cemento y comprobar si el uso de la zeolita como aditivo trajo alguna modificación en el mecanismo de hidratación.

## MATERIALES Y METODOS

### *Preparación de muestras*

Se prepararon cuatro muestras de cementos de variada formulación de aditivos: PO (cemento), PZ (cemento/zeolita), PA (cemento/aditivo químico del tipo superplastificante sobre la base de melanina (Melment y naftaleno sulfonado) y PZA (cemento/aditivo químico/zeolita) las cuales se mezclaron con agua y después del proceso de endurecimiento se trituraron hasta obtener un polvo bien fino, adecuado para el análisis difractométrico de polvo.

### *Difracción de rayos X*

Las muestras se analizaron por difracción de Rayos X mediante el uso de un equipo marca Philips modelo PW-1710. Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ), a un tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos. Para el análisis del máximo [001] de la portlandita el paso angular fue de  $0,02$  ( $2\theta$ ) con 5 segundos de intensidad.

Los datos fueron procesados con el programa "Origin 8.0". Las distancias entre

planos se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2003, compatible con Windows 98 para Office 2000.

La fórmula de Scherrer fue la utilizada para el cálculo del tamaño de cristalita ( $\tau$ ). Para este cálculo se utilizó el programa PAnalytical "X Pert High Score. Donde K es una constante que toma valores de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda a la cual se trabaja,  $\beta_{\tau}$  es el ensanchamiento por difracción del máximo (FWHM) en la posición  $2\theta$  corregido. Para la corrección se utilizó el máximo en  $d = 3.34 \text{ \AA}$  del cuarzo y de esta manera restarle el ancho instrumental del equipo.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Análisis cualitativo de fases*

Los difractogramas de las cuatro muestras exhiben una mezcla de componentes propios del cemento como lo son los silicatos dicálcico y tricálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y los productos de hidratación: portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y tobermorita ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); además

de poco cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y una importante contribución de material amorfo. Se puede ver en los difractogramas (figura 1) que la muestra correspondiente al cemento con aditivo, PA, es la de mayor contenido en productos de hidratación portlandita y Tobermorita, lo que se demuestra a través de la intensidad de sus respectivos máximos de difracción en comparación con el resto de las muestras.

Lo anterior concuerda con la acción del aditivo, esto es aumentar la superficie de contacto del  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$  durante la hidratación lo que favorece, por tanto, la reacción. Por otra parte la muestra PZ (cemento + zeolita) es la de menor contenido de portlandita, lo cual está relacionado al hecho de que la zeolita reaccionará con parte de la portlandita para la formación de gel-CSH. Además, la zeolita adsorbe parte de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes del medio. Este fenómeno trae consigo un efecto positivo en la hidratación, ya que retarda la sobresaturación y cristalización de la portlandita en la etapa inicial, manteniéndose el paso de los iones  $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  a la solución por más tiempo. Esto provoca que no se detenga la reacción de hidratación con los silicatos del cemento (menor impedimento físico) y un incremento de especies reaccionantes que estarán dispuestas para la precipitación del gel-CSH y la reacción con la zeolita (acción puzolánica).

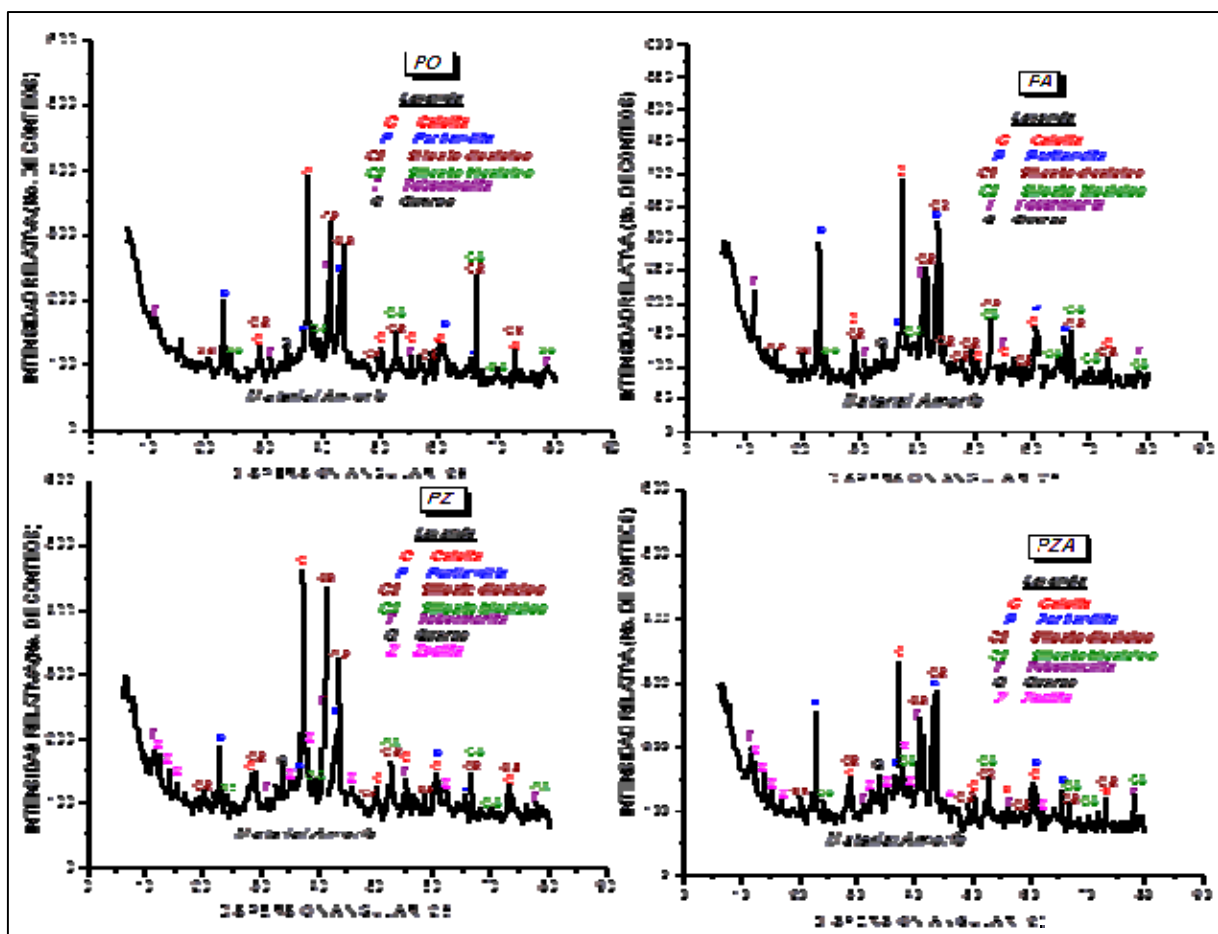


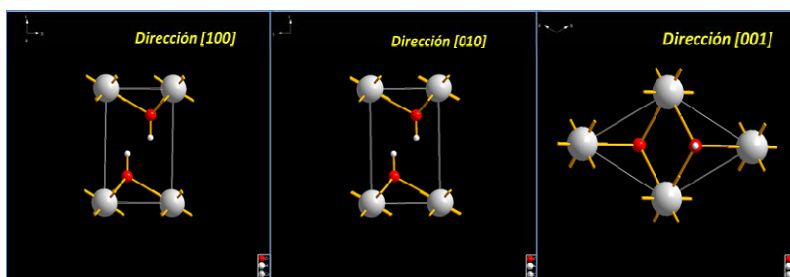
Fig 1. Difractogramas de las cuatro muestras de cementos analizadas

**Análisis del tamaño promedio de cristalita de la Portlandita en la dirección [001]**

El máximo en la dirección cristalográfica [001] es el segundo en intensidad de la fase Portlandita y no coincide con ningún otro máximo de las otras fases presentes. Por esto se aplicó la ecuación de Scherrer para este máximo con una distancia interplanar  $d = 4.90 \text{ \AA}$ , que además coincide con la

dirección del eje cristalográfico  $c$  de la celda unitaria.

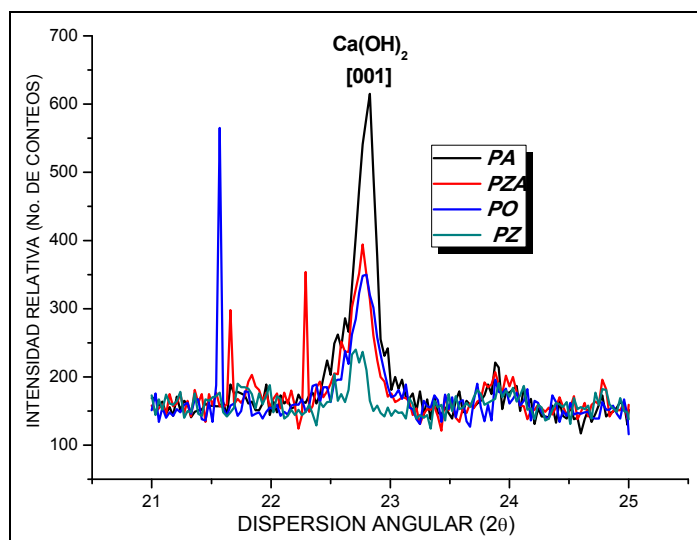
La portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) cristaliza en el sistema trigonal, Grupo Espacial:  $P-3m1(164)$  y con parámetros de red  $a, b = 3.59 \text{ \AA}$  y  $c = 4.91 \text{ \AA}$ . La figura 2 exhibe las tres vistas de la red unitaria de la Portlandita donde la última vista es la dirección en estudio.



**Fig 2. Vista de la celda unitaria de la Portlandita en las tres direcciones cristalográficas.**

En la fracción del difractograma (figura 3) de las cuatro muestras correspondiente a la difracción [001] de la portlandita, analizada a un paso angular menor, podemos comparar el comportamiento cristalino del producto de hidratación de la misma para los cuatro experimentos. De esta figura obtenemos la información de que la muestra PZ es la que menos portlandita presenta, por la menor intensidad que exhibe este máximo, mientras que a la vez ostenta el menor valor de semiancho entre las cuatro.

Esto significa que tiene el tamaño promedio de cristallita más grande, o sea experimentó una reacción más lenta. Como la zeolita absorbió parte de los iones calcio la reacción de precipitación fue más lenta generándose menos núcleos. En presencia de la zeolita natural, la portlandita que se forma comienza a reaccionar con la misma, fundamentalmente con su porción amorfa o menos cristalina (Valdez Tamez et al., 2004) para generar más gel-CSH.



Por otra parte la muestra PA exhibe el máximo más intenso y el segundo mayor valor de tamaño promedio de cristallita de la dirección, lo que explica que esta muestra

fue la que más cantidad de portlandita y Tobermorita generó en el proceso de hidratación.

Tabla I. Valores del análisis del tamaño de cristalita en la dirección [001] para las cuatro formulaciones.

Muestra (Ca(OH) <sub>2</sub> )	FWHM (°2θ)	Tamaño de cristalita [001] (Å°)	Tensiones de la red	Relación P(x) / PO
PO	0.201	1306	0.34%	-
PZ	<b>0.155</b>	<b>3233</b>	<b>0.20%</b>	<b>2.5</b>
PA	0.172	2078	0.26%	1.6
PZA	0.189	1543	0.31%	1.2
<i>Para el semiancho de corrección se utilizó un patrón de cuarzo al 99% con un valor de FWHM = 0.123 °2θ</i>				

De los valores obtenidos podemos considerar que la formulación de cemento con zeolita es la que presenta un proceso de hidratación más lento y prolongado. En este caso la portlandita alcanza tamaños de cristalitas más grande (2.5 veces más que en el caso del cemento sin aditivo) y menos microtensiones en la red, lo que indica que el crecimiento del cristal fue más favorecido y prolongado. Esto se debe a que en la etapa primaria la zeolita llega a adsorber iones Ca<sup>2+</sup> que se solubilizan, lo que se traduce en menor velocidad en el proceso de cristalización. También es de destacar que la portlandita reacciona luego con la zeolita (puzolana natural) donde el resultante es CSH-gel, como se mencionó anteriormente. En fin, la zeolita conlleva a un proceso de hidratación (en su primera etapa) más lento y prolongado pero más eficaz en la formación del gel, donde se consume una buena parte de la portlandita.

La utilización del aditivo químico conduce al incremento de la concentración de portlandita, y al favorecimiento del crecimiento del cristal de este producto de hidratación en comparación con el cemento sin aditivo (tamaño de cristalita 1.6 veces mayor) aunque en menor proporción que con el uso de zeolita natural. El efecto del aditivo, que es el de disgregar las partículas, trae consigo un aumento del área superficial en la hidratación y por eso un aumento del número de núcleos de la nueva fase por unidad de tiempo. Esto provoca que en el paso inicial se alcance la sobresaturación más rápidamente y que

aparezca la barrera física del gel-CSH sobre la superficie de los silicatos y se dificulte el paso de los iones a la solución. El resultado es un crecimiento de los cristales hasta el final de la hidratación. Se alcanza además una mayor cantidad de tobermorita según se ve en los difractogramas de la figura 1.

Precisamente con el uso de los dos aditivos (químico y zeolita) se logra un producto de hidratación con un tamaño de cristalita ligeramente superior que en el caso del cemento sin aditivos y menor que con los aditivos por separado, lo que supone que la velocidad del proceso de hidratación de PZA es semejante a PO pero con mayor generación de Portlandita y Tobermorita, lo que quiere decir que la hidratación fue mayor. Se alcanza un valor medio en la intensidad del máximo [001] en comparación con los máximos de las formulaciones con los aditivos por separados, superior al de PZ e inferior al de PA. Esto se debe a que precisamente como observamos anteriormente, el aditivo químico aumenta la concentración de portlandita mientras que la zeolita la disminuye.

### CONCLUSIONES

1. Se estudió a través del comportamiento de la reflexión en la dirección cristalográfica [001] de la portlandita el efecto que provoca cada aditivo en el mecanismo de hidratación del cemento.

2. Se comprobó que el uso de la zeolita como aditivo al cemento conlleva a un proceso de hidratación (en su primera etapa) más prolongado pero más eficaz en la formación del gel-CSH.
3. Se determinó que el uso combinado de los aditivos traen como consecuencia una mayor hidratación del cemento y se observó como efecto global en la hidratación de los silicatos del cemento que el aditivo químico aumenta la concentración de portlandita mientras que la zeolita la disminuye.

## BIBLIOGRAFÍA

- Hidratación del Cemento. Escuela de minas. Universidad de Oviedo. España. Enero. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion7.HidratacionCEMENTO.pdf>. **2014**.
- Recopilación de los temas de clase impartidos a los alumnos de Química de primer curso de ITOP e ICCP. Documento publicado en internet, febrero **2014**. <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/25078/1/Libro2.pdf>  
Brouwers, H.J.H. **2003**.
- The work of Powers and Brownyard revisited: "Composition of Portland cement paste". CE&M Research Report 2003W-003/BT-001, University of Twente, Enschede, Holanda.
- Kurczyk, H. G.; Schwieter, H. E. **1960**. "Aspectos acerca de la hidratación del C<sub>3</sub>S y el C<sub>2</sub>S": 4° Simposio Internacional de la Química del Cemento, Washington, 297p.
- Tomas Vázquez Moreno. **1976**. Contribución al estudio de los reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopia infrarroja". Revista CSIC. <http://materconstrucc.revistas.csic.es>.
- ASTM C 618-89. **1989**. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Section 4, Volume 4.01, 296-298p.
- Gayoso, R; C. Gil. **1994**. Cracking Avoidance in Ferrocement using Natural Zeolite Aggregates. Ferrocement. Proceedings of the Fifth International Symposium on Ferrocement. UMIST, Manchester, 6-9 September.
- Gayoso R. Rosell M. **2003**. Zeolita utilizada como aditivo mineral activo para hormigones. V Conferencia Internacional de zeolita. Universidad de la Habana.
- Pedro I. Valdez Tamez, Tushar K. Das Roy, Raymundo Rivera Villarrea. **2004**. "Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita". Ciencia uanl / vol. VII, no. 2, abril-junio