

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Estudio calorimétrico de la hidratación de un cemento portland P35 en presencia de la adición mineral LC2 y un aditivo superplastificante

Autor: Alejandro Martínez Machado

Tutores: Dr. Adrián Alujas Díaz

MSc. Juan Alberto Ribalta Quesada

MSc. María Betania Díaz

Santa Clara, June 2019
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Chemistry Department

DIPLOMA WORK

Title: Calorimetric study of a P35 portland cement in presence of the mineral addition LC2 and a superplasticizer additive

Author: Alejandro Martínez Machado

Tutors: Dr. Adrián Alujas Díaz

MSc. Juan Alberto Ribalta Quesada

MSc. María Betania Díaz

Santa Clara, June 2019
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830
Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Pensamiento

“Se curioso, y por muy difícil que te parezca la vida, siempre hay algo que puedas hacer y en lo que puedes tener éxito. Lo único que cuenta es no rendirse”.

Stephen Hawkin

Dedicatoria

*A mí madre que siempre me ha apoyado en todo y a mí hijo
Thiago que desde que nació es mi razón de ser.*

Agradecimientos

A toda mi familia en especial a mi abuela Ena María por su gran apoyo, a todos mis amigos por estar siempre para mí en especial a Rodolfo Sánchez con el cual he vivido esta aventura, a mis tutores por ayudarme y dedicarme su tiempo.

Resumen

La investigación estuvo dedicada al estudio de la influencia de la relación agua/cemento, la adición mineral LC2 y de un aditivo superplastificante en la hidratación de pastas de cementos portland P35 y forma parte de los trabajos que desarrolla el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (UCLV). En este estudio se utilizó cemento P35 producido en la fábrica “Karl Marx” de la provincia de Cienfuegos, aditivo superplastificante SikaPlast 200 y la adición mineral activa LC2 la cual está compuesta por caliza, arcilla calcinada y yeso, y fue obtenida en una prueba industrial en la fábrica de cementos Sigüaney. Se realizaron ensayos de calorimetría isotérmica utilizando un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric, obteniéndose las curvas de calor liberado y calor acumulado. Como resultados significativos se obtuvo que las relaciones agua/cemento 0,40 y 0,45 no influyen apreciablemente en la hidratación del cemento portland, se comprobó el efecto retardante del aditivo superplastificante SikaPlast 200 en ausencia de adición mineral LC2 y la aceleración de la hidratación del cemento portland con un 30 % de la adición mineral LC2.

Abstract

The research was dedicated to the study of the influence of the water/cement ratio, the mineral addition LC2 and a superplasticizer additive in the hydration of a portland cement P35 and is part of the work carried out by the Structures and Materials Research and Development Center (CIDEM, in Spanish) belonging to the Central University "Marta Abreu" of Las Villas (UCLV, in Spanish). Portland cement P35 produced in the Karl Marx factory of the province Cienfuegos was used as a binder, the additive superplasticizer was SikaPlast 200 and the mineral addition was the admixture LC2, which is composed by limestone, calcined clay and gypsum. Isothermal calorimetry tests were carried out using a TAM AIR 3238 calorimeter from the Thermometric firm, calculating the curves of released heat and accumulated heat. The significant results showed that at the water/cement ratios 0,40 and 0,45, does not influence appreciably in the hydration of the portland cement, the additive SikaPlast 200 had a strong retardant effect when there was not mineral addition LC2 and the mineral addition LC2 had an acceleration effect.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: Revisión bibliográfica.....	6
1.1 Cemento portland. Hidratación.....	6
1.2 Adiciones minerales al cemento portland.....	8
1.2.1 Arcillas como adición mineral.....	8
1.2.2 La caliza como adición mineral.....	10
1.3 Hidratación del cemento portland.....	11
1.4 Métodos para estudiar la hidratación del cemento portland.....	15
1.4.1 Calorimetría isotérmica.....	15
Capítulo 2: Materiales y métodos.....	18
Capítulo 3: Presentación y discusión de los resultados.....	22
3.1 Influencia de la relación agua/cemento.....	22
3.2 Influencia del aditivo superplastificante SikaPlast.....	25
3.3 Influencia de la adición mineral LC2.....	29
Conclusiones.....	33
Recomendaciones.....	34
Bibliografía	35

INTRODUCCIÓN

El cemento portland está compuesto por clínker, el cual consiste esencialmente en silicatos de calcio hidráulicos, y además por uno o más de los siguientes componentes: agua, sulfato de calcio, hasta un 5 % de caliza y adiciones de procesamiento. Es también el ejemplo típico de un cemento hidráulico ya que fragua y desarrolla resistencias a la compresión como resultado de la hidratación, la cual involucra reacciones químicas entre el agua y los componentes presentes en el cemento (ASTM International, 2014).

La producción de cemento crece continuamente y se tiene con frecuencia como un indicador del desarrollo de un país, debido a que su producción está estrechamente relacionada con la actividad constructiva y, por consiguiente, a la actividad económica en general (Vizcaíno, 2014). Los mayores productores de este material son China, con una producción de 2 350 millones de toneladas, la India, con 270 millones de toneladas y Estados Unidos con 88.4 millones de toneladas en el año 2017 (Statista, 2019).

El proceso de producción de cemento requiere de una gran cantidad de energía térmica y eléctrica; además demanda una enorme cantidad de materia prima no renovable, tal como el uso de calizas, arcillas y combustibles fósiles necesarios para su producción. Este proceso emite grandes cantidades de CO_2 (827 kg CO_2 /t de clínker) y otros gases, tales como SO_2 y NO_x , los cuales causan un gran impacto al medio ambiente y contribuyen al calentamiento global. La producción de cemento portland emite del 5 % al 8 % de CO_2 mundial de manera que el incremento en la demanda de cemento y el impacto ambiental que implica el proceso de elaboración, han provocado que sea necesario optar por materiales alternativos y tecnologías que permitan su uso sin provocar grandes impactos al medio ambiente (Zamorano et al., 2015).

La demanda de cemento en nuestro país excede los volúmenes actuales de producción y se prevé un sostenido incremento anual en el período 2019 – 2030, lo cual implica una producción de cemento por encima de la capacidad disponible. El grado de deterioro de equipos e infraestructura y obsolescencia tecnológica de la mayoría de las plantas de cemento existentes, no permite incrementar la utilización de sus capacidades actuales. Por lo tanto, las inversiones se presentan como una alternativa con vistas a incrementar la capacidad productiva, así como el desarrollo de investigaciones que apunten el aumento de la producción de cemento sin involucrar grandes costos de inversión, lo cual se puede lograr con el empleo de adiciones minerales al cemento portland y el estudio de sus propiedades físico – mecánicas que permitan recomendaciones más eficientes en su empleo (Almenares, 2017).

Las adiciones son materiales que se adicionan en cantidades limitadas en un cemento hidráulico durante su fabricación para modificar una o más propiedades del mismo (ASTM International, 2014). La sustitución de una parte del clinker por otros constituyentes minerales ha sido investigada por razones económicas y ecológicas (Kocak et al., 2013, Duan et al., 2012, Valipour et al., 2013, Antoni, 2013).

Los resultados de investigaciones respecto a los beneficios del empleo de adiciones minerales al cemento portland han demostrado que éstas traen beneficios significativos en algunas de las propiedades de morteros y hormigones, ya que pueden provocar el aumento del tiempo de fraguado, disminuir el contenido de Ca(OH)_2 , suprimir las expansiones provocadas por la reacción sílica – álcali y mejorar la resistencia al ataque por sulfatos (Turanli et al., 2005, Siddique y Klaus, 2009). También se ha comprobado que la sustitución parcial del cemento portland con arcilla calcinada y caliza mejora significativamente la resistencia mecánica, principalmente a edades tempranas, con respecto a otros tipos de

adiciones minerales (Antoni, 2013) y en particular la sustitución parcial del cemento portland por metacaolín mejora las propiedades mecánicas a edades tempranas y la resistencia a largo plazo ya que reduce significativamente la permeabilidad (Siddique y Klaus, 2009) .

Ante este escenario, es de capital importancia potenciar el desarrollo de investigaciones destinadas a desarrollar nuevas fuentes de materiales puzolánicos, que permitan la producción de aglomerantes en cantidades suficientes y a un costo asequible desde el punto de vista económico, energético y medioambiental. Especial atención debe prestarse a la revalorización y empleo de las fuentes de materiales localmente disponibles, en particular aquellas que permitan su utilización como fuente de estos materiales (Díaz et al., 2015).

Por lo antes expuesto el Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (UCLV), ha realizado estudios sobre las adiciones minerales al cemento portland y el comportamiento de las propiedades físico – mecánicas del mortero que se prepara (Díaz, 2010a, Fernández et al., 2011, Vizcaíno, 2014, Almenares, 2017) .

Un equipo de trabajo del CIDEM y de la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL) han desarrollado un nuevo tipo de cemento, conocido como el cemento de bajo carbono LC3 (limestone calcined clay cement) (Fernández et al., 2011). Este cemento es un cemento ternario cuya composición es 50 % de clínquer más yeso, arcilla calcinada a temperaturas entre 700 – 850 °C (30 %) y caliza (20 %). La reacción sinérgica que se produce entre la arcilla calcinada y la caliza cuando se hidrata el cemento permite formar compuestos estables que mejoran la reacción puzolánica y permiten incrementar los niveles de sustitución de clínquer hasta un 50 % sin afectar las propiedades físico-mecánicas del cemento en todas las edades y produciendo mejoras en la durabilidad del mortero y hormigón (Centro de Investigaciones y de Desarrollo de Estructuras y Materiales, 2019). Otra

manera de obtener LC3 es mezclando el cemento portland con una adición mineral resultado de una combinación de arcilla calcinada, caliza y yeso con la cual se obtiene el LC2 (limestone calcined clay), con la cual, al añadirse al cemento portland, se logran resistencias a compresión superiores a los 7 días en un 120 % a las del cemento patrón y es una opción más económica que la producción de cementos P35 y PP25 (Centro de Investigaciones y de Desarrollo de Estructuras y Materiales, 2019).

Con respecto al efecto de la variación de masa agua/cemento (a/c) en la cinética de hidratación y en las propiedades físico-mecánicas del concreto aparecen resultados de Ylmén (2013) empleando la calorimetría isotérmica, obteniéndose que la cantidad de agua tiene un efecto relativamente pequeño en la cinética de hidratación a edades tempranas y que la resistencia disminuye al aumentar la cantidad de agua, recomendando el uso de plastificantes para disminuir la cantidad de agua y obtener la trabajabilidad deseada.

Las diferentes investigaciones sobre los factores que influyen en los procesos de hidratación han centrado sus resultados en la repercusión que tienen en las propiedades mecánicas del mortero, así como con el empleo de aditivos y adiciones minerales, siendo de gran utilidad las desarrolladas por el CIDEM con respecto al cemento de bajo carbono, cuyos resultados necesitan complementarse al estudiar la influencia sobre la cinética de hidratación en pastas preparadas a partir de cemento portland y adición mineral LC2, bajo diferentes condiciones (relación agua/cemento y concentración de aditivos), ya que se ha podido comprobar que existen pocos reportes sobre este tipo de estudio y en específico al LC2 proveniente del yacimiento Yaguajay y el empleo de un aditivo superplastificante (SikaPlast). Por lo que podemos plantear el siguiente **objetivo**:

Estudiar la influencia de la relación agua/cemento, la adición mineral LC2 y de un aditivo superplastificante en la hidratación de pastas de cementos portland P35.

Capítulo 1: Revisión bibliográfica

Capítulo 1: Revisión bibliográfica.

1.1 Cemento portland. Hidratación.

La fabricación del cemento portland se lleva a cabo mediante pulverización de clínker. El clínker es el material calcinado que sale del horno rotatorio en una planta de cemento. El clínker consiste principalmente de silicatos de calcio hidráulicos, aluminatos de calcio y aluminoferritas de calcio. Una o más formas de sulfato de calcio, por lo general yeso, se mezclan con el clínker para hacer el producto terminado. Los materiales utilizados en la fabricación de clínker de cemento portland deben contener cantidades adecuadas de calcio, sílice, alúmina y compuestos de hierro. El clínker de cemento portland generalmente tiene una composición de aproximadamente 67 % de CaO , 22 % de SiO_2 , 5 % de Al_2O_3 , 3 % de Fe_2O_3 y 3 % de otros componentes. Estos óxidos son una manera de expresar la cantidad de estos elementos dentro de los compuestos del clínker de cemento portland, pero esto no significa que realmente existan de esta forma.

El clínker de cemento portland normalmente contiene cuatro fases principales llamadas alita, belita, aluminato y ferrita. Otras fases, como los sulfatos alcalinos y el óxido de calcio, normalmente están presentes en pequeñas cantidades. La alita es el componente más importante de todos los clínkers de cemento portland normales, de los cuales constituye entre el 50 % y el 70 %; es silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) modificado en composición y estructura cristalina por sustituciones iónicas. Reacciona relativamente rápido con agua y, en los cementos portland normales, es la más importante de las fases constituyentes para el desarrollo de las propiedades mecánicas de éste a edades hasta 28 días. La belita constituye entre un 15 % y un 30 % del clínker del cemento portland normal; es silicato dicálcico

(Ca_2SiO_4) modificado por sustituciones iónicas. Reacciona lentamente con el agua, contribuyendo poco a las propiedades mecánicas del cemento portland durante los primeros 28 días, pero sustancialmente al aumento adicional en la resistencia a compresión y flexión que se produce en edades posteriores. La fase aluminato constituye entre el 5 % y el 10 % de la mayoría de los clíners de cementos portland normales; es aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), sustancialmente modificado en composición y, a veces también, en estructura por sustituciones iónicas. Reacciona rápidamente con el agua y puede causar un fraguado rápido no deseado a menos que se agregue un agente de control de fraguado, generalmente de yeso. La ferrita constituye entre el 5 % y el 15 % de los clíners de cemento portland normales; es aluminoferrita tetracálcica ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), modificada sustancialmente en su composición por la variación en la relación Al/Fe y las sustituciones iónicas. La velocidad a la que reacciona con el agua parece ser algo variable, quizás debido a diferencias en la composición u otras características, pero en general es alta inicialmente y baja o muy baja en edades posteriores (Taylor, 1997).

Las fórmulas químicas de muchos compuestos de cemento se pueden expresar como una suma de óxidos; por ejemplo, el silicato tricálcico, Ca_3SiO_5 , puede escribirse como $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Estos óxidos pueden escribirse de una forma abreviada gracias a una nomenclatura establecida por la química del cemento: C para CaO (cal), S para SiO_2 (sílice), A para Al_2O_3 (alúmina). Así el Ca_3SiO_5 se convierte en C_3A , H para H_2O , F para Fe_2O_3 , N para Na_2O , K para K_2O , L para Li_2O , P para P_2O_5 , f para FeO, T para TiO_2 , $\bar{\text{S}}$ para SO_3 y $\bar{\text{C}}$ para CO_2 (Nelson y Guilloit, 2006).

1.2 Adiciones minerales al cemento portland.

El uso de adiciones minerales al cemento portland se ha convertido en una de las formas más comunes de aumentar la vida útil de las estructuras de hormigón, brindándole una mayor resistencia y una menor permeabilidad (Valipour et al., 2013). Existen varios tipos de adiciones minerales del cemento portland, tales como: piedra caliza, zeolitas, humo de sílice, cenizas volantes, arcillas calcinadas, entre otros.

Las puzolanas son un material silíceo o silíceo y aluminoso que, en sí mismo, posee poco o ningún valor cementante, pero en forma finamente dividida y en presencia de humedad, reaccionará químicamente con el hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias para formar hidratos de cemento (ASTM International, 2014). Los requisitos químicos para que un material sea considerado puzolana natural o puzolana natural calcinada según la norma ASTM C618 – 15 “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete” son que la suma de los contenidos de dióxido de silicio (SiO_2) + óxido de aluminio (Al_2O_3) + óxido de hierro (Fe_2O_3) sean el 70 % como mínimo, trióxido de azufre (SO_3) máximo 4 %, contenido de humedad máximo 3 %, pérdida por ignición máxima 10 %.

1.2.1 Arcillas como adición mineral.

Las arcillas son una de las adiciones minerales más empleadas por su amplia disponibilidad, relativa facilidad de tratamiento y demostradas propiedades puzolánicas una vez que son estructuralmente modificadas. Estas representan una atractiva alternativa como fuente de puzolanas. Bajo el término arcillas se engloba un vasto grupo de minerales cuyos elementos predominantes son el Si, el Al y el O, y cuyas propiedades fisicoquímicas derivan de su composición química, de su particular estructura interna en forma de capas (filosilicatos) y de

su tamaño de grano muy fino. Los minerales arcillosos no pueden ser empleados como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Por lo tanto, las arcillas deben modificarse estructuralmente para ser empleadas como materiales puzolánicos (Díaz, 2010a).

La distinción entre arcilla y mineral arcilloso debe tenerse siempre en cuenta. Las arcillas son un material natural que se compone principalmente de minerales de grano fino, que generalmente es plástico con un contenido apropiado de agua y se endurece cuando se seca o se calienta. Aunque la arcilla generalmente contiene filosilicatos, puede contener otros materiales que imparten plasticidad y endurece al secarse o calentarse. Los minerales arcillosos se refiere a los minerales de filosilicato y a los minerales que imparten plasticidad a la arcilla y que se endurecen al secarse o calentarse (Clay Minerals Society, 2015).

Los tres tipos de arcillas de mayor abundancia son la caolinita, illita y montmorillonita (Antoni, 2013). La caolinita es la más empleada en la obtención de materiales puzolánicos ya que en comparación con la illita y la montmorillonita posee un mayor intervalo entre la temperatura de desoxhidrilación y la temperatura a la cual comienzan a manifestarse los fenómenos de recristalización y sinterización. En la caolinita los OH^- están más vinculados a los enlaces entre las capas por el aporte de interacciones por puente de hidrógeno y representan un porcentaje mayor en la estructura, por lo cual su remoción provoca un mayor desorden estructural y es la familia de las caolinitas la que presenta el proceso de desoxhidrilación a menores temperaturas, lo que favorece su activación térmica a un menor costo energético (Díaz, 2010a). Mediante la activación térmica de la caolinita se eliminan los

grupos hidroxilo y se lleva a la arcilla a un estado de metaestable llamado metacaolín (MK) (Antoni, 2013).

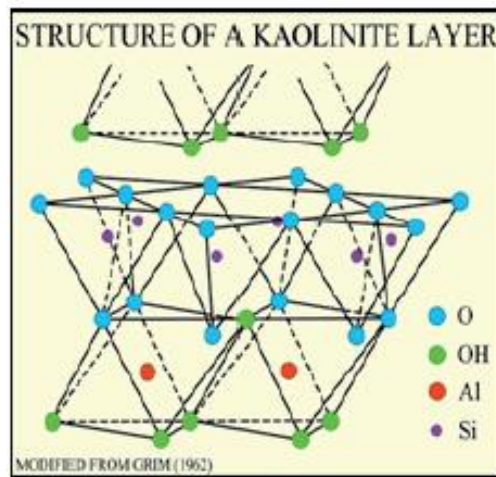


Figura.1 Estructura de la kaolinita

El MK es el material puzolánico más estudiado y el único que existe en el mercado como un producto comercial. El MK, una puzolana de alta reactividad que se obtiene a partir de la calcinación bajo condiciones controladas de arcillas caoliníticas de alta pureza, ha demostrado un excelente potencial para, mezclado con el cemento Portland, mejorar significativamente la resistencia y la durabilidad del hormigón (Zhang y V.M. Malhotra, 1995) .

1.2.2 La caliza como adición mineral.

La caliza fina también se agrega comúnmente al cemento y se establece que las adiciones de caliza de hasta un 5 % pueden reaccionar con algunos de los productos de hidratación del cemento y mejorar la hidratación. Debido a su finura, las estructuras de hormigón preparadas con este material presentan una resistencia mecánica igual o ligeramente superior al concreto sin piedra caliza. En la hidratación con el empleo de caliza se forman el monocarboaluminato de calcio y el hemicarboaluminato en lugar del monosulfoaluminato,

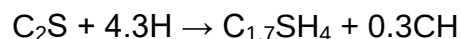
que deja más sulfato para formar ettringita. También se ha demostrado con cálculos termodinámicos que el aumento en el volumen de sólidos en una mezcla ternaria cemento-caliza-puzolana cuando se reemplaza la caliza por la puzolana puede relacionarse con el contenido de aluminio reactivo de la puzolana. En este sentido, el uso de metacaolín es interesante debido a su alto contenido de aluminato reactivo (Antoni, 2013).

1.3 Hidratación del cemento portland.

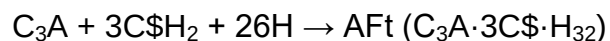
Cuando el cemento portland es mezclado con agua ocurren una serie de reacciones químicas responsables del endurecimiento de la pasta que son designadas genéricamente como reacciones de hidratación, y, los compuestos químicos resultantes de estas reacciones, como productos de hidratación o hidratos. La hidratación del C_3S impuro, también llamado alita, conduce a la formación de $Ca(OH)_2$, también denominado portlandita (CH), y de silicatos de calcio hidratados con una estructura amorfa y de estequiometría variable, que son denotados de manera genérica como CSH



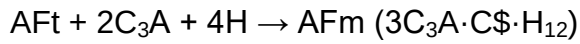
El C_2S o belita reacciona de manera similar al C_3S para formar también CSH y CH.



En presencia de agua y yeso, las fases aluminato del cemento portland (C_3A) reaccionan para formar ettringita, la más importante fase AFt.



Cuando el sulfato es agotado, la reacción entre el C_3A y las fases AFt en presencia de agua generan fases del tipo AFm (monosulfoluminatos de calcio).



Numerosos tipos de fases AFm pueden ocurrir cuando los iones que éstas contienen son liberados a la solución de poros de la pasta hidratada, y son clasificados en dependencia del anión que contienen (C_4AH_x , $\text{C}_4\text{AC}_{0,5}\text{H}_x$, C_4ACH_x , $\text{C}_4\text{A}\text{S}\text{H}_x$ Y C_4ASH_x). La fase ferrita (C_4AF) reacciona de manera similar al C_3A pero más lentamente, con la formación de hidratos donde el Fe^{3+} se encuentra sustituyendo parcialmente al Al^{3+} en la estructura. Las ecuaciones de reacción planteadas han sido idealizadas, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución en dependencia de la solución de poros, impiden asignarles una estequiometría fija. Es importante resaltar también el carácter exotérmico de estas reacciones y, por tanto, la directa relación que existe entre la hidratación del cemento Portland y el calor de hidratación (Díaz, 2010b).

Existen varias fases de la hidratación reflejadas en la figura 2

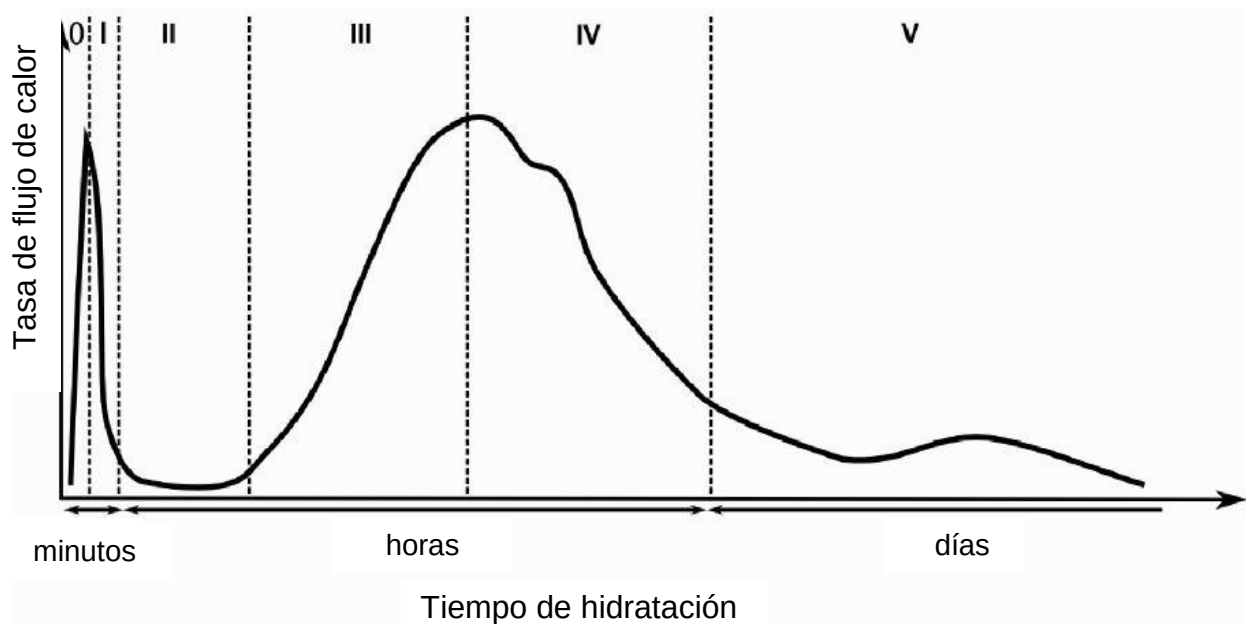


Figura.2 Representación esquemática de una curva calorimétrica de cemento portland

Al principio (0), se produce una rápida disolución de las fases anhidras. La presencia de sulfato de calcio controla la disolución de C_3A y evita el fraguado rápido. Segundo, hay una desaceleración repentina en la reacción (I), seguida por un período de baja actividad química (II). En tercer lugar, ocurre el período de aceleración donde se observa el pico de hidratación principal (III), resultante de la precipitación de CSH y CH, la hidratación de C_3S y C_2S . Después del pico de hidratación principal hay una segunda desaceleración (IV), donde se observa un segundo pico, que corresponde a la rápida formación de ettringita, cuando se consumen todos los iones sulfatos. Luego, hay un período de baja actividad (V), donde se observa un tercer pico correspondiente a la formación de Afm, que resulta de la reacción de ettringita con C_3A cuando el yeso se consume completamente (Bazzoni, 2014).

El resultado del remplazo parcial del cemento Portland por un material puzolánico puede ser descrito como la combinación lineal de varios efectos físicos y químicos. Dentro de los efectos físicos, el efecto de dilución implica, para una misma relación $V_{H_2O}/V_{aglomerante}$, un mayor espacio para la formación y crecimiento de las fases hidratadas y un aumento de la relación $V_{H_2O}/V_{cemento\ portland}$, lo cual favorece además la reacción de hidratación (Díaz, 2010a). También se incluyen el efecto filler y puede atribuirse a dos factores principales. Primero, cuando los granos de material cementicio suplementario (MCS) sustituyen a los granos de clínker hay relativamente más espacio disponible para que se formen los hidratos de las fases de clínker. En segundo lugar, la superficie de los granos de MCS actúa como sitio para la precipitación heterogénea de los hidratos (Scrivener et al., 2015). Estos efectos no dependen de la reactividad química de la adición mineral, sino de la cantidad de superficie disponible y del por ciento de sustitución. Son efectos muy importantes a edades tempranas

y pueden ser cuantificados a partir de las diferencias entre los valores de resistencia de morteros con adiciones puzolánicas y morteros con el mismo por ciento de sustitución por un material inerte de similar granulometría (Cyr et al., 2006). El efecto químico fundamental está dado por la reactividad puzolánica de la adición mineral. La CH aportada durante la hidratación del cemento portland puede representar en una pasta completamente hidratada hasta un 28 % en masa respecto a la masa inicial de cemento portland. La CH no contribuye a la resistencia mecánica y puede ser extraída de la masa del hormigón en sucesivos ciclos de humedecimiento y secado, aumentando la porosidad e incrementando la permeabilidad y la susceptibilidad al ataque de agentes químicos externos como las aguas de ambientes marinos saturadas de cloruros, o las aguas subterráneas ricas en sulfatos. Las puzolanas pueden reaccionar con parte de la CH presente en la pasta hidratada, densificando la microestructura de la pasta y refinando la estructura de poros, con el consiguiente incremento de la impermeabilidad y la resistencia mecánica (Scrivener et al., 2004). Al mismo tiempo, como la CH presente en la pasta es susceptible a formar fases con potencial expansivo al reaccionar con agentes externos como los sulfatos, su reducción favorece la resistencia al ataque químico. También se ha reportado la disminución en la aparición de grietas por retracción (Scrivener et al., 2004). Puede afirmarse que con la sustitución del cemento portland por materiales puzolánicos, se mantienen o mejoran las propiedades físicas y de durabilidad.

Las principales desventajas reportadas para el empleo de puzolanas son las bajas resistencias mecánicas alcanzadas a edades tempranas y la necesidad del empleo de superplastificantes o de relaciones agua/aglomerante mayores que para la pasta que contiene solo cemento portland, si se quiere mantener una laborabilidad constante de la mezcla (Arikan et al., 2009) .

1.4 Métodos para estudiar la hidratación del cemento portland.

El cemento portland es un sistema multicomponente, por lo que su hidratación es bastante compleja, proceso que consiste en una serie de reacciones químicas individuales que tienen lugar en paralelo y sucesivamente. El proceso se inicia de forma espontánea al entrar en contacto el cemento y el agua y es asociado con la liberación de calor. El progreso de la hidratación y la cinética están influenciados por varios factores, especialmente por la composición de fases del cemento y la presencia de iones ajenos dentro de las redes cristalinas de las fases de clínker individuales, por su distribución de tamaño de partícula y superficie específica, por la relación agua/cemento, por el uso de aditivos químicos y adiciones minerales. El progreso de la hidratación puede estudiarse midiendo continuamente uno o más parámetros seleccionados (calor liberado, viscosidad, conductividad eléctrica) para una sola muestra, o determinando uno o más parámetros para una serie de muestras (Hewlett, 2004).

1.4.1 Calorimetría isotérmica.

La calorimetría isotérmica, técnica de análisis térmico que ha ganado creciente importancia en los estudios de la hidratación del cemento portland, se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico y aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del cemento portland y de las reacciones puzolánicas y su cinética relativamente lenta (Pane y Hansen, 2005). De esta forma, la cantidad de calor total acumulado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema. La medida de la velocidad o flujo de liberación de calor provee información acerca de la cinética y los mecanismos de hidratación.

Capítulo 2: Materiales y métodos

Capítulo 2: Materiales y métodos.

Las materias primas empleadas en este trabajo fueron cemento P 35 producido en la fábrica Karl Marx de la provincia de Cienfuegos, aditivo superplastificante SikaPlast y la adición mineral activa LC2, preparada en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas la cual está compuesta por caliza, arcilla calcinada y yeso. El cemento que se utilizó fue producido en la fábrica de cemento "Karl Marx" de la provincia de Cienfuegos, su finura de molido es de 6,5 % retenido en un tamiz de 90 μm . El aditivo superplastificante SikaPlast®-200 es un aditivo superplastificante, en base a policarboxilatos y con una densidad de 1,07 kg/L aproximadamente. La adición mineral LC2 se preparó en la Facultad de Construcciones donde se llevó a cabo la activación térmica de la arcilla procedente del yacimiento de Yaguajay mediante la calcinación a 800 °C, luego se procede a la molienda en un molino de bolas MB 800, y se mezclaron la arcilla con la caliza procedente del yacimiento de Nieves Morejón, Sancti Spíritus, en una proporción masa/masa 2:1 con un 7 % de yeso del total a moler, procedente del yacimiento de Punta Alegre. La molienda para la fabricación de LC2 se realizó en dos etapas, primeramente las materias primas por separado y luego todas juntas hasta conseguir la finura necesaria para los tamices 90 y 45 μm .

Tabla 2.1: Composición de las materias primas para la elaboración del LC2.

Materias primas	Composición (% en masa)				
Arcilla calcinada	42.17 % de caolinita				
	%Si	%Al	%Fe	%Ca	%Mg
	34.48	19.53	8.9	8.93	0
Caliza	90 % de calcita (CaCO ₃)				
Yeso	Contenido mínimo 35 % SO ₃				

Tabla 2.2: Composición del LC2.

Materiales	Cantidad (kg)	%
Arcilla calcinada	19.8	62
Caliza	9.6	31
Yeso	0.6	7

Las pastas fueron preparadas usando las relaciones masa/masa de agua/sólido 0,40 y 0,45. Para cada una se prepararon cuatro mezclas. Las mezclas con cemento P35 y cemento P35+LC2 fueron mezcladas utilizando una hélice de cuatro palas a 3 000 rpm durante dos minutos, a las pastas que se les añadió el aditivo superplastificante SikaPlast, se mezclaron durante un minuto, se les añadió 0,22 mL del aditivo superplastificante SikaPlast según indicaciones del fabricante y se continuó mezclando otro minuto. En la **tabla 2.3** se muestra el diseño de mezcla en la cual "P35" se refiere al cemento P35, la "S" al aditivo superplastificante SikaPlast y "L" a la adición mineral LC2, donde la "X" es que está contenido y el "-" que no está contenido.

Tabla 2.3 Diseño de mezclas

Mezcla	a/c = 0,40			a/c = 0,45		
	P35	S	L	P35	S	L
P40	X	-	-	-	-	-
PA40	X	X	-	-	-	-
PL40	X	-	X	-	-	-
PLA40	X	X	X	-	-	-
P45	-	-	-	X	-	-
PA45	-	-	-	X	X	-
PL45	-	-	-	X	-	X
PLA45	-	-	-	X	X	X

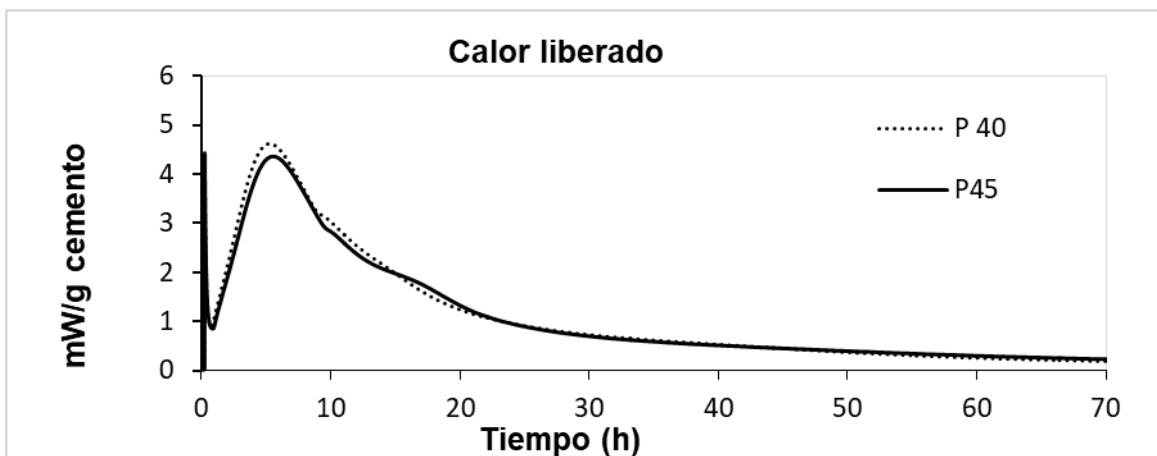
Para los ensayos de calorimetría isotérmica se pesaron aproximadamente diez gramos de pasta para cada muestra, se empleó un calorímetro TAM AIR 3238 de la firma Thermometric. El equipo estaba calibrado para una escala de 60 mW a la temperatura bajo estudio. Se empleó agua destilada como referencia para cada una de las muestras. Fueron tomadas lecturas cada 60 segundos durante 72 horas usando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa de cemento portland e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado.

Capítulo 3: Presentación y discusión de los resultados

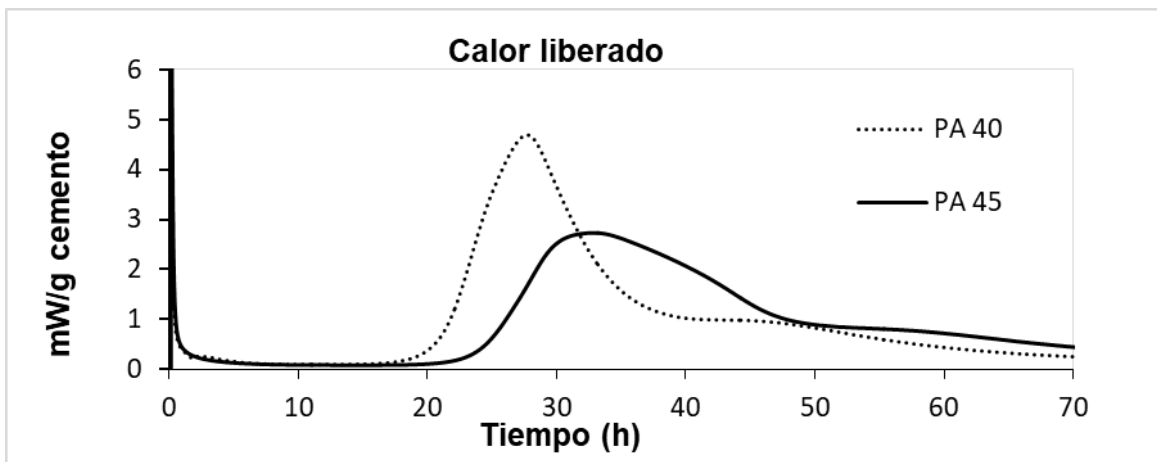
Capítulo 3: Presentación y discusión de los resultados.

3.1 Influencia de la relación agua/cemento.

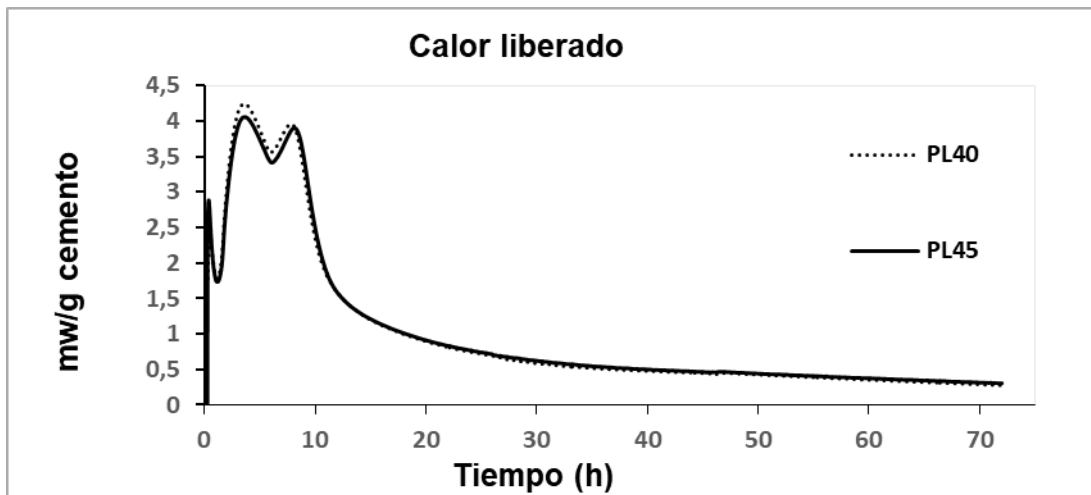
En los siguientes gráficos de calor liberado (gráficos 3.1 – 3.4) y de calor acumulado hasta las 72 h (gráfica 3.5) se observa la influencia de la relación agua/cemento (a/c) en la hidratación del cemento portland.



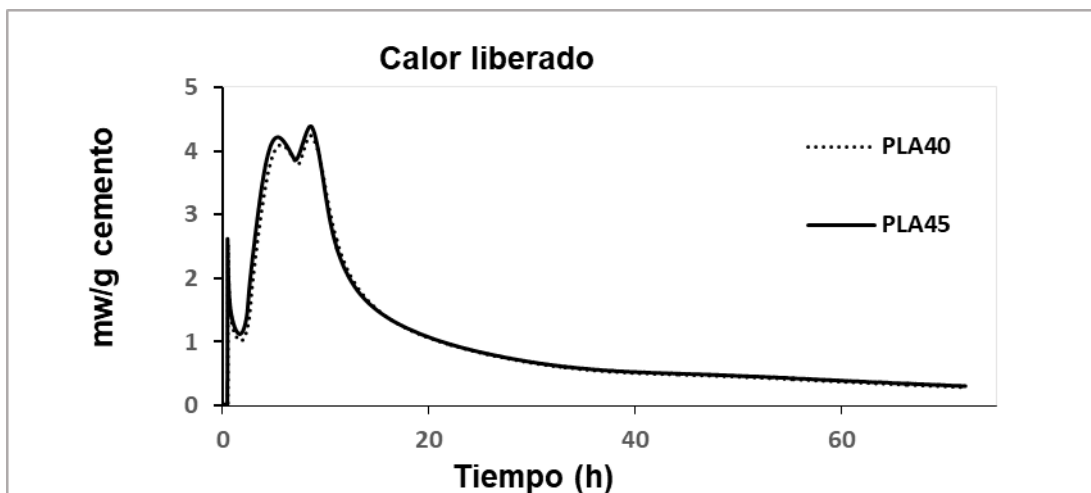
Gráfica 3.1 Curvas de calor liberado de las pastas P40 y P45



Gráfica 3.2 Curvas de calor liberado de las pastas PA40 y PA45

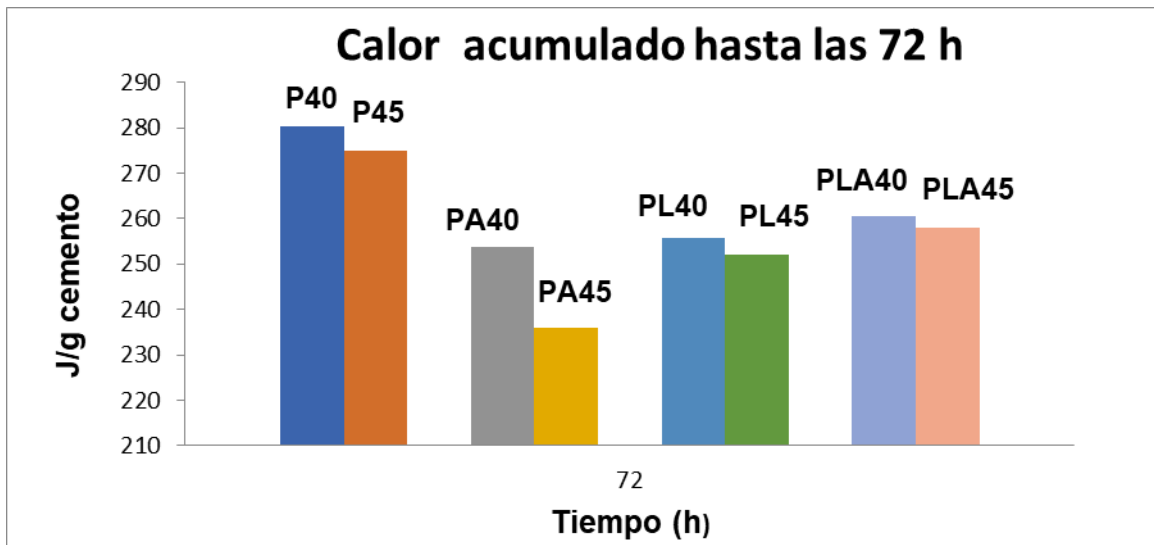


Gráfica 3.3 Curvas de calor liberado de las pastas PL40 y PL45



Gráfica 3.4 Curvas de calor liberado de las pastas PLA40 y PLA45

En las gráficas se pueden apreciar dos comportamientos, el primer comportamiento se aprecia en las gráficas 3.1, 3.3, 3.4 donde se observa que no hay diferencias apreciables en la hidratación del cemento portland para las pastas preparadas con cemento P35 y para las pastas con cemento P35 y LC2 al 30 % con y sin el empleo del aditivo superplastificante SikaPlast.



Gráfica 3.5 Influencia de la relación a/c en el calor acumulado a las 72 h

El segundo comportamiento se aprecia en la gráfica 3.2 donde en las pastas preparadas con cemento P35 y la adición del aditivo superplastificante la relación a/c tiene una gran influencia, ya que se puede apreciar como para las dos relaciones a/c empleadas ocurre un alargamiento del período de inducción y, además, se observa que cuando la relación a/c es 0,45 las pendientes de los períodos de aceleración y desaceleración disminuyen, al igual que las intensidades del máximo principal.

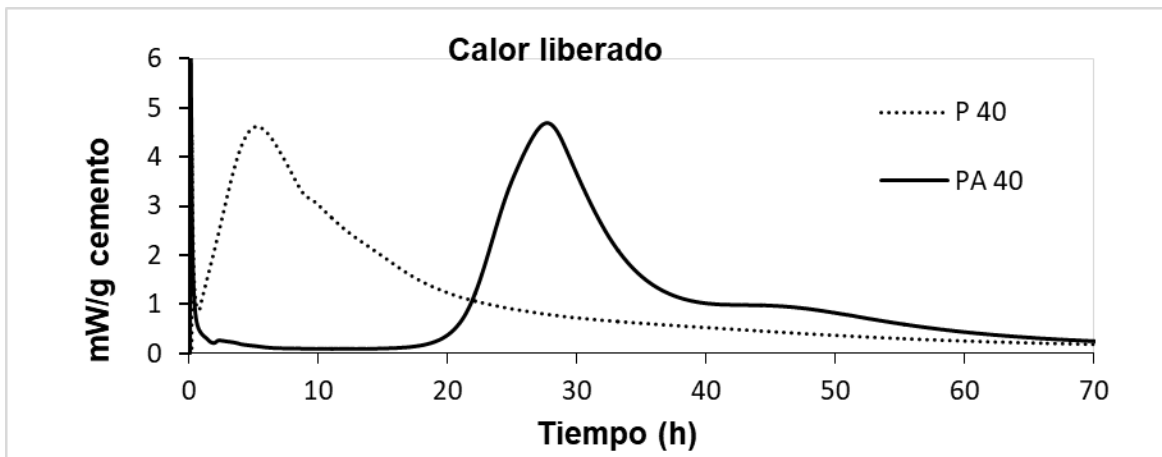
El primer comportamiento donde no se observan cambios apreciables en la hidratación del cemento portland se debe a la poca diferencia en los contenidos de agua en las pastas preparadas con las dos relaciones a/c. La posible influencia de las relaciones agua/cemento no se detecta por calorimetría isotérmica. El segundo comportamiento es causado por el aditivo superplastificante del cual se conoce que contiene melaza la cual tiene un efecto retardador producido por los azúcares presentes en éstas. La composición promedio de las melazas de caña de azúcar es aproximadamente 20 % de agua, 32 % de sacarosa, 14 % de glucosa, 16 % fructuosa y 9 % de constituyentes inorgánicos. Reportes sobre el efecto retardador de los azúcares presentes en las melazas indican que este efecto se debe a un

aumento en la solubilidad de los iones de las partículas de cemento y su subsiguiente adsorción en los granos de Ca(OH)_2 y silicato de calcio hidratado (CSH) dificultando su crecimiento y posterior precipitación. También es conocido que el azúcar y los ácidos derivados de ésta pueden adsorberse en los sitios de nucleación de Ca(OH)_2 y CSH y envenenarlos. Es sabido además que el α -hidroxilo-carbonilo (HO-C-C=O), un grupo de adsorción activo, es responsable de la acción de retardo de muchos retardadores. Muchos azúcares contienen este grupo o se convierten fácilmente en ácidos sacarínicos que contienen este grupo en soluciones alcalinas (Weifeng et al., 2014, Jumadurdiyeva et al., 2005).

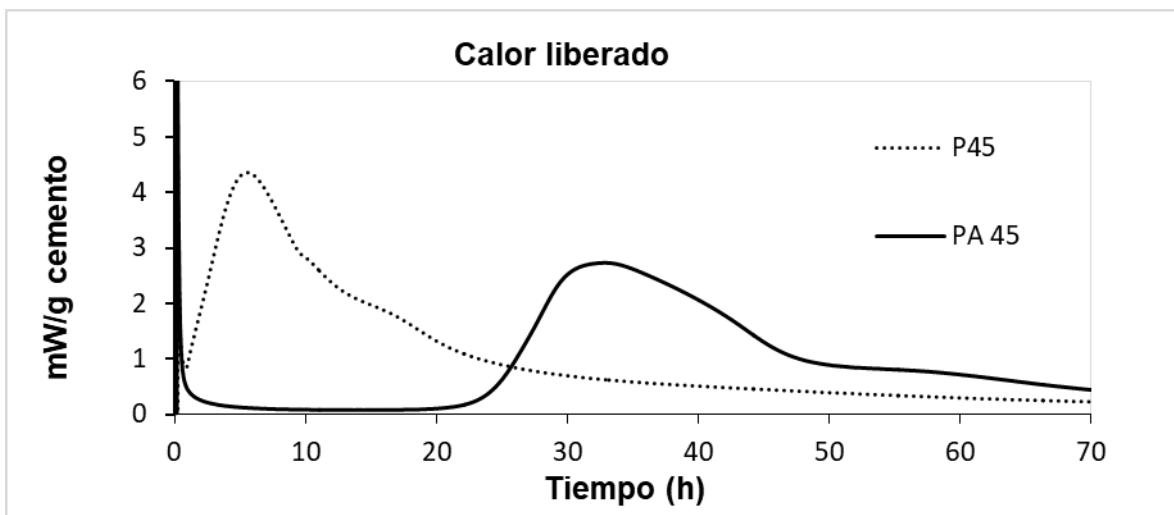
Además se observa en la gráfica 3.2 una sinérgia entre el efecto retardante del aditivo empleado y el contenido de agua, ya que, en presencia de aditivo se aprecia una significativa modificación en la hidratación del cemento portland, lo cual se expresa en un mayor período de inducción y una disminución en las pendientes de los períodos de aceleración y desaceleración, al igual que la intensidad del máximo principal. En la gráfica 3.5 de calor acumulado a las 72 h se aprecia como para las pastas con la relación a/c 0,40 el calor acumulado es mayor que en las pastas con relación a/c 0,45 debido a que en la relación a/c 0,40 hay una mayor cantidad de cemento, por lo que se obtienen más productos de hidratación y se libera más calor.

3.2 Influencia del aditivo superplastificante SikaPlast.

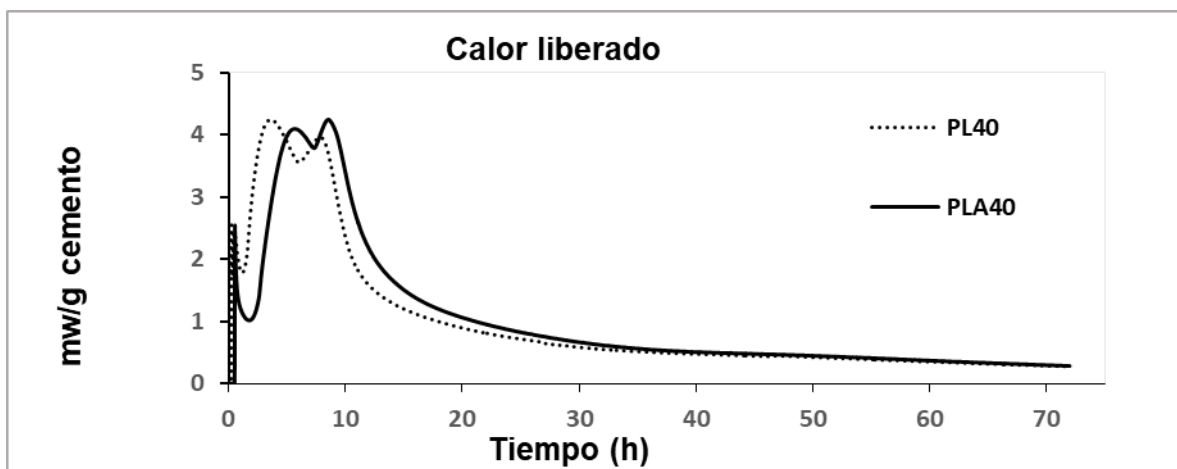
En las siguientes gráficas de calor liberado (gráficas 3.6 – 3.9) y calor acumulado (gráfica 3.10) se observa el efecto del aditivo superplastificante SikaPlast en la hidratación del cemento portland en las pastas preparadas.



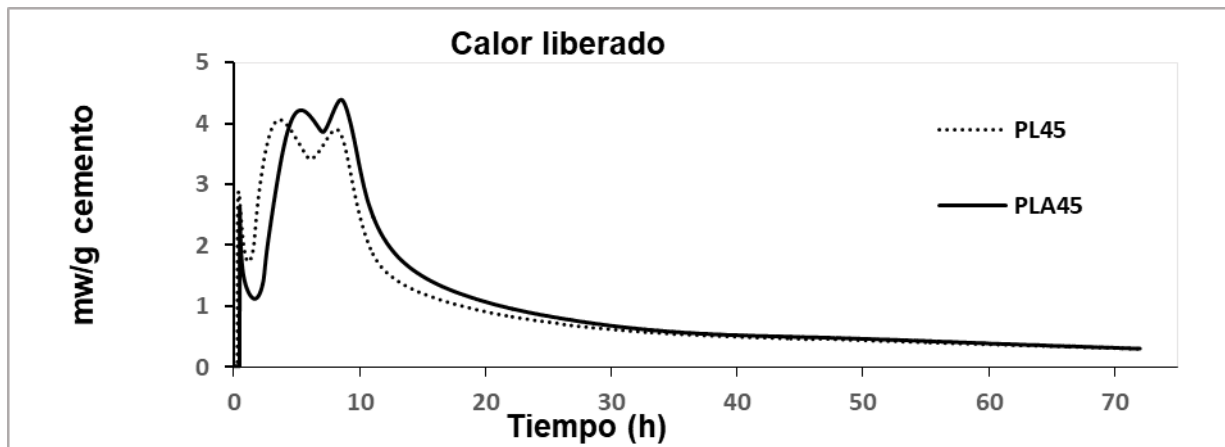
Gráfica 3.6 Curvas de calor liberado de las pastas P40 y PA40



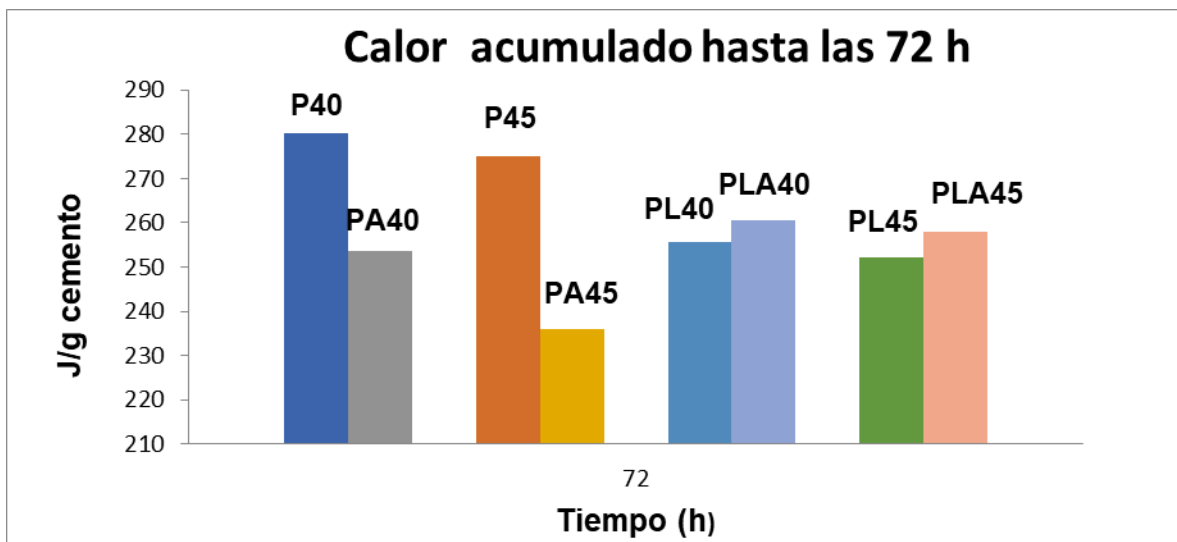
Gráfica 3.7 Curvas de calor liberado de las pastas P45 y PA45



Gráfica 3.8 Curvas de calor liberado de las pastas PL40 y PLA40



Gráfica 3.9 Curvas de calor liberado de las pastas P40 y P45



Gráfica 3.10 Influencia del aditivo superplastificante SikaPlast en el calor acumulado a las 72 h

En las gráficas se aprecia la presencia de dos efectos. El primer efecto se aprecia en las gráficas 3.6 y 3.7 donde se observa el efecto retardante del aditivo superplastificante SikaPlast, el cual es provocado por la melazas que este contiene como se explicó en el epígrafe anterior. El segundo efecto se aprecia en las gráficas 3.8 y 3.9 para las pastas preparadas con cemento P35 y LC2 al 30 % con y sin la presencia del aditivo superplastificante SikaPlast, donde no se aprecian grandes diferencias en cuanto a la

hidratación del cemento portland. Este efecto se debe a que la adición mineral LC2 contiene arcilla calcinada la cual tiene una elevada superficie específica e incrementa la adsorción de las melazas por la adición mineral, provocando que no se aprecie el efecto retardante. En la gráfica del calor acumulado hasta las 72 horas de hidratación se aprecia de forma general como para las pastas preparadas con cemento P35 y con el aditivo utilizado, el calor acumulado es menor que para las pastas preparadas con cemento P35 sin la adición del aditivo. Esto ocurre por el efecto retardante de las melazas presentes en el aditivo superplastificante SikaPlast, ya que al retardarse el proceso de hidratación se forman menos productos de hidratación liberándose menos calor, mientras que para las pastas preparadas con cemento P35 y LC2 al 30 % con la adición del aditivo superplastificante SikaPlast se observa que el calor acumulado es mayor que para las pastas preparadas con cemento P35 y LC2 al 30 % sin la adición del aditivo. Esto se debe a que el aditivo empleado favorece la dilución de las fases aluminatos provocando que se formen más productos de hidratación de fases aluminatos, los cuales son los responsables de la mayor liberación de calor en la hidratación del cemento portland según la **tabla 3.1**, donde se aprecia el ΔH_f° en kJ/mol para las fases de los hidratos de cemento

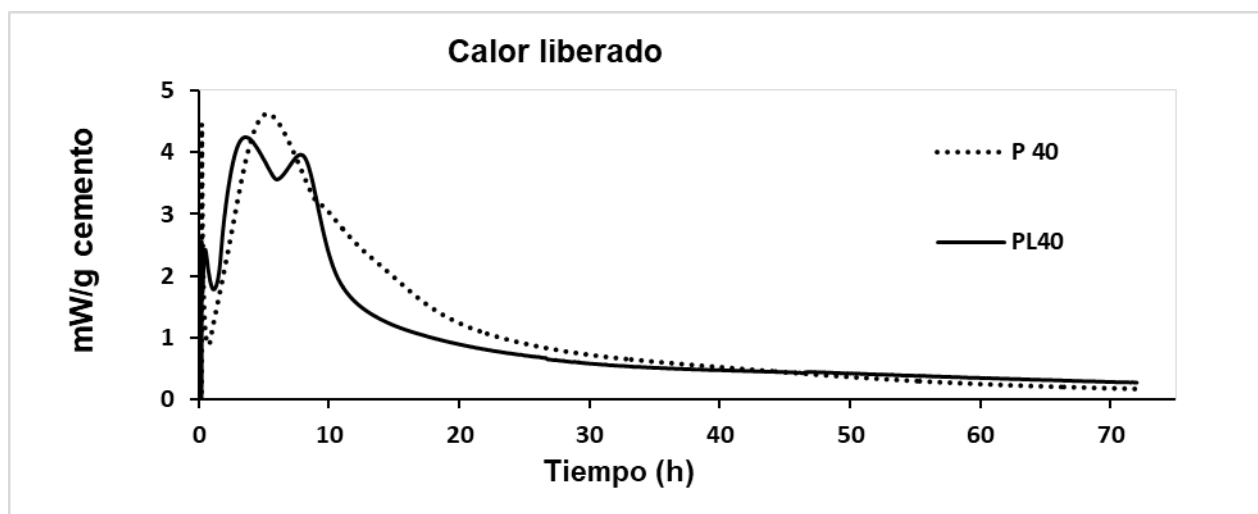
Tabla 3.1 Propiedades termodinámicas molares estándar de los hidratos de cemento a 25 °C y 1 bar. Tomado de Lothenbach et al. (2008)

Fases	ΔH_f° (kJ/mol)
(Al-)ettringita	-17 535
Tricarboaluminato	-16 792
Fe-ettringita	-16 600

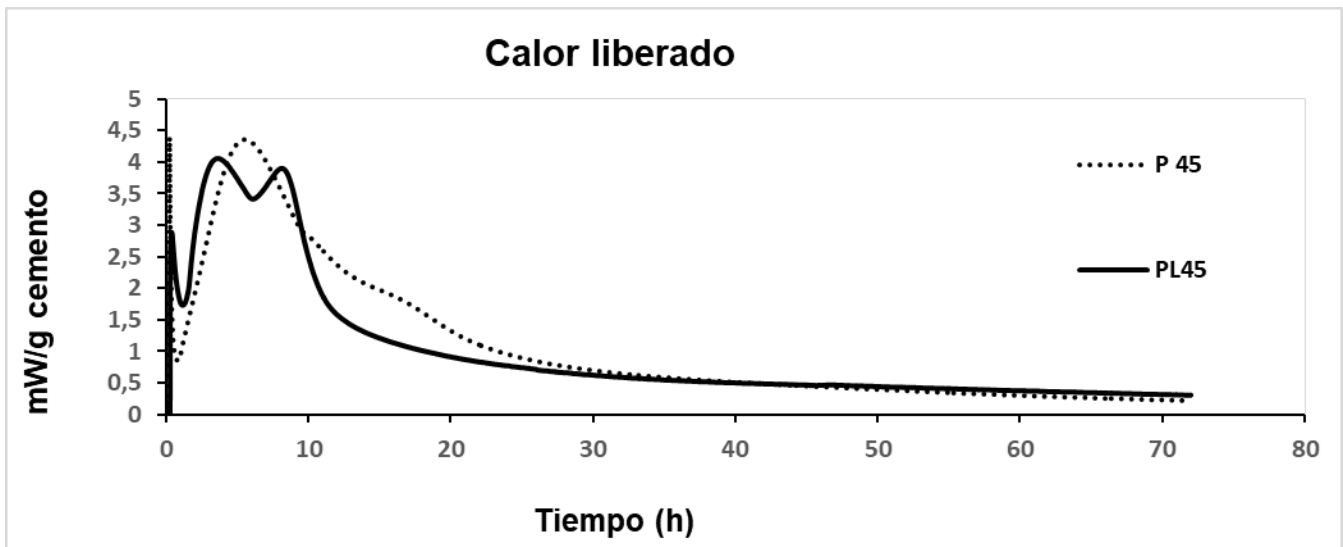
$C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ (hemicarboaluminato)	-8 270
$C_4F\bar{C}_{0.5}H_{12}$	-7 637
$C_{1.67}SH_{2.1}$ (jennita)	-6 289
$C_{0.83}SH_{1.3}$ (tobermorita)	-2 723

3.3 Influencia de la adición mineral LC2.

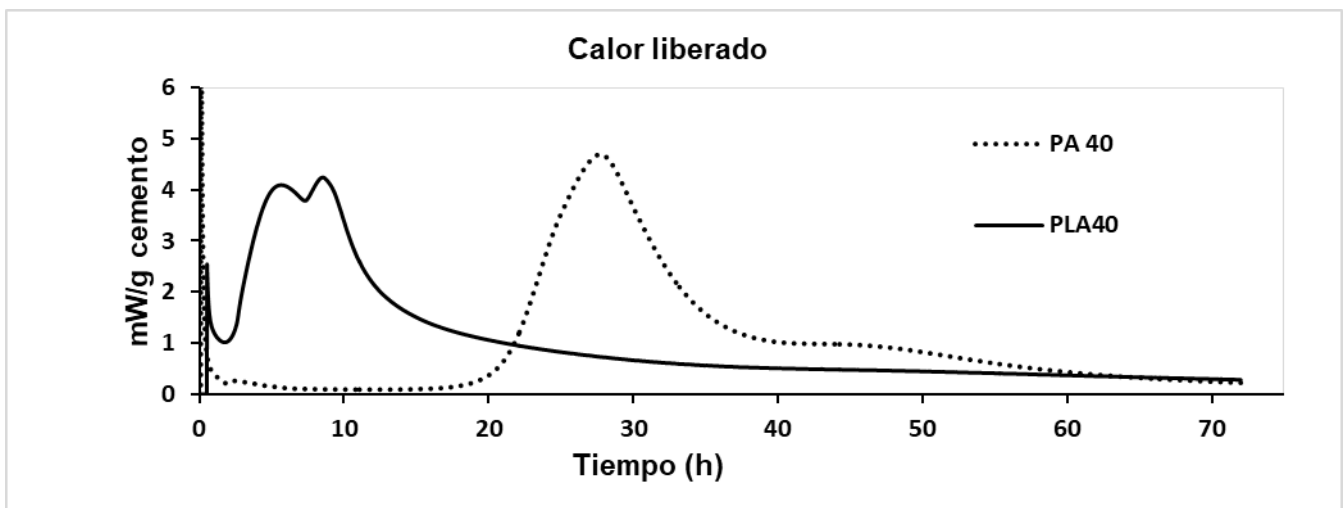
En las siguientes gráficas de calor liberado (gráficas 3.11 – 3.14) y calor acumulado (gráfica 3.15) se puede apreciar el efecto de la adición mineral LC2 sobre la hidratación del cemento portland en las pastas preparadas.



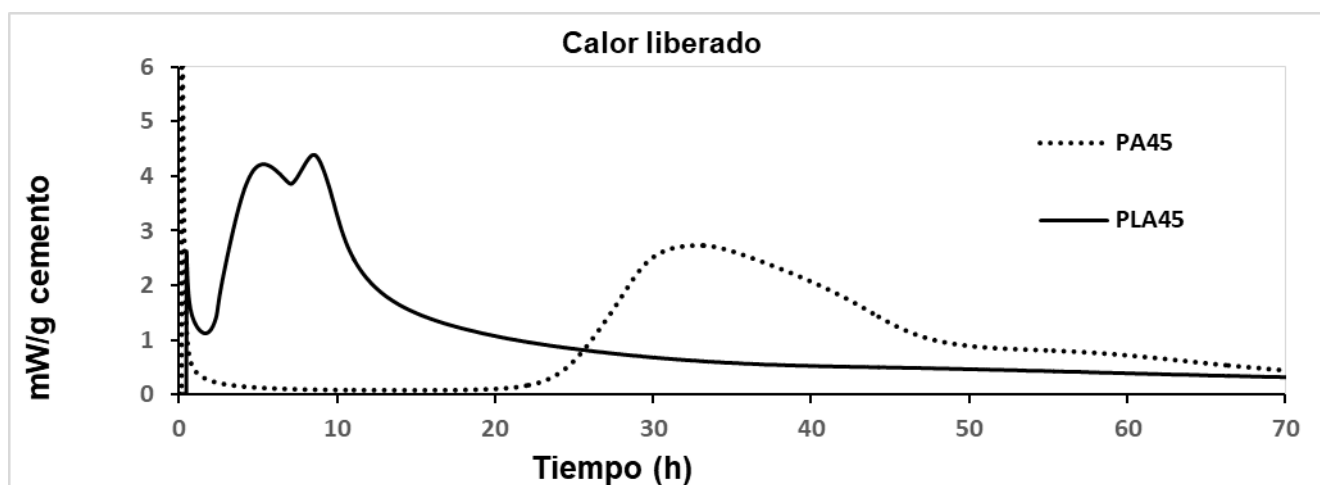
Gráfica 3.11 Curvas de calor liberado de las pastas P40 y PL40



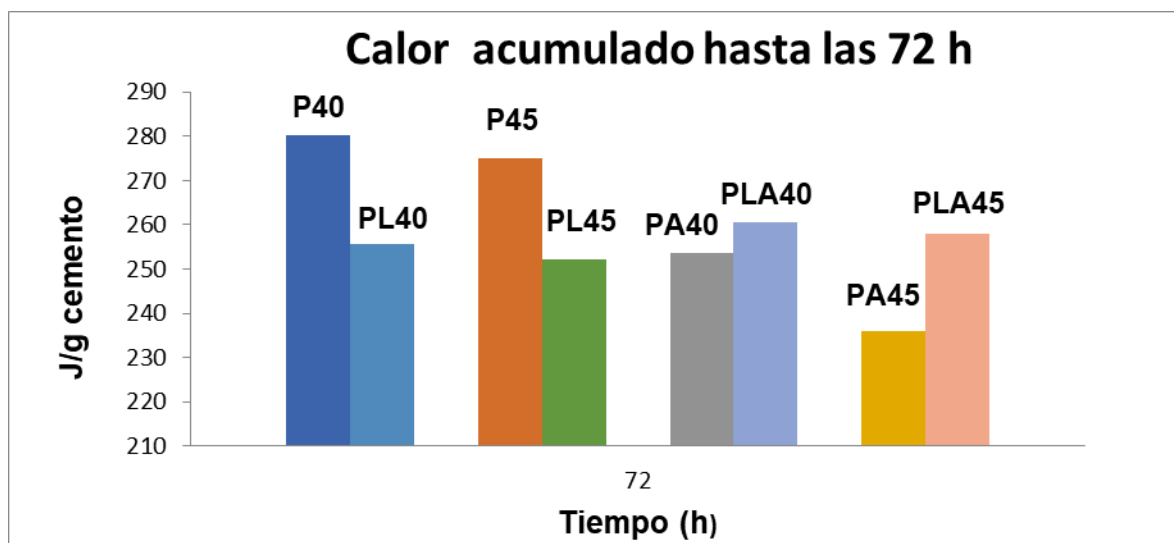
Gráfica 3.12 Curvas de calor liberado de las pastas P45 y PL45



Gráfica 3.13 Curvas de calor liberado de las pastas PA40 y PLA40



Gráfica 3.14 Curvas de calor liberado de las pastas PA40y PLA40



Gráfica 3.15 influencia del LC2 al 30 % en el calor acumulado a las 72 h

Como se puede observar en las gráficas, para las pastas que contienen cemento P35 y la adición mineral LC2 al 30 % se aprecia una disminución del período de inducción y un aumento en la pendiente durante el período de aceleración obteniéndose el primer máximo a edades más tempranas y la presencia de un segundo máximo. Es conocido que las adiciones minerales como el LC2 mejoran la hidratación del cemento, esto se debe a que en los cementos mezclados los materiales cementicios suplementarios (MCS) no reaccionan

apreciablemente antes del primer día, por lo que van a predominar los efectos físicos. La aceleración se puede atribuir al extra cizallamiento por la presencia de partículas filler. El efecto filler puede atribuirse a dos factores principales. El primero, cuando los granos de MCS sustituyen los granos de clínker hay relativamente más espacio disponible para que se formen los hidratos. En segundo lugar la superficie de los granos de MCS actúa como sitios para la precipitación y crecimiento de hidratos (Scrivener et al., 2015). El segundo máximo proviene de la disolución exotérmica de las fases aluminatos y la formación continuada de ettringita utilizando el sulfato previamente adsorbido por el CSH (Berodier, 2015).

En la gráfica de calor acumulado hasta las 72 h se aprecia como para las pastas con cemento P35 se obtiene un calor acumulado mayor que para las pastas con cemento P35 y LC2 al 30 %, esto se debe a que en las pastas con LC2 hay una menor cantidad de cemento y la adición mineral no comienza a reaccionar hasta las 24 h provocando un menor calor acumulado. También se observa que para las pastas con P35, la adición mineral LC2 y el aditivo superplastificante se aprecia un mayor calor acumulado que para las pastas con cemento P35 y LC2 debido a la presencia del aditivo SikaPlast el cual favorece la disolución de las fases que contiene aluminatos, aportadas por el LC2, por lo tanto se van a formar más productos de hidratación con fases aluminatos, los cuales liberan una gran cantidad de calor como se puede apreciar en la tabla 3.1.

Conclusiones

1. Para las relaciones a/c utilizadas no se aprecian grandes diferencias en la hidratación del cemento portland con y sin la adición mineral LC2. Sin embargo, cuando hay aditivo superplastificante SikaPlast 200 se aprecia una sinergia entre la cantidad de agua y el aditivo.
2. La presencia del aditivo SikaPlast 200 tiene un efecto retardante sobre la hidratación del cemento portland. Este efecto retardante se reduce apreciablemente en presencia de la adición mineral LC2 al 30 %.
3. La adición mineral LC2 al 30 % acorta el período de inducción y el tiempo entre el inicio del período de aceleración y el período de desaceleración. Además, promueve la formación de ettringita adicional lo cual se refleja en la aparición de un segundo máximo en las curvas calorimétricas.
4. Se obtiene un menor calor acumulado para las pastas con un mayor contenido de agua y la presencia del aditivo superplastificante favorece el aumento del calor acumulado hasta las 72 h con la adición mineral LC2.

Recomendaciones

1. Realizar estudios con otras adiciones minerales con diferentes composiciones químicas y mineralógicas y emplear otros tipos de aditivos superplastificantes con funcionalidades diferentes.

Bibliografía

1. ALMENARES, R. 2017. *Potencialidades de arcillas caoliníticas cubanas para la obtención de materiales cementicios suplementarios*. Tesis de Doctorado, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
2. ANTONI, M. 2013. *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone*. Tesis de Doctorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
3. ARIKAN, M., SOBOLEV, K., ERTÜN, T., YEĞİNOBALI, A. y TURKER, P. 2009. Properties of blended cements with thermally activated kaolin. *Construction and Building Materials*, 23, 62–70.
4. ASTM INTERNATIONAL 2014. *Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement*. West Conshohocken: ASTM.
5. BAZZONI, A. 2014. *Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy*. Tesis de Doctorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
6. BERODIER, E. M. J. 2015. *Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration*. Tesis de Doctorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
7. CENTRO DE INVESTIGACIONES Y DE DESARROLLO DE ESTRUCTURAS Y MATERIALES, C. 2019. *Prueba Industrial de Producción de Cemento de Bajo Carbono LC3*. Santa Clara
8. CLAY MINERALS SOCIETY. 2015. *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project* [En línea]. Disponible: <http://www.clays.org/GLOSSARY/ClayTermsApril2015.pdf> [Accedido 9 de Noviembre de 2015].
9. CYR, M., LAWRENCE, P. y RINGOT, E. 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36, 264 – 277.
10. DÍAZ, A. A. 2010a. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. tesis de Doctorado Doctorate Thesis, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
11. DÍAZ, A. A. 2010b. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis de Doctorado, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
12. DÍAZ, A. A., FERNÁNDEZ, R., QUINTANA, R., SCRIVENER, K. L. y MARTIRENA, F. 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108, 94–101.
13. DUAN, P., SHUI, Z., CHEN, W. y SHEN, C. 2012. Influence of metakaolin on pore structure-related properties and thermodynamic stability of hydrate phases of concrete in seawater environment. *Construction and Building Materials*, 36, 947–953.
14. FERNÁNDEZ, R., MARTIRENA, F. y SCRIVENER, K. L. 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41, 113–122.
15. HEWLETT, P. C. 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science & Technology Books.

16. JUMADURDIYEVA, A., OZKULA, M. H., SAGLAMB, A. y PARLAKB, N. 2005. The utilization of beet molasses as a retarding and water-reducing admixture for concrete. *Cement and Concrete Research*, 35, 874–882.
17. KOCAK, Y., TASCİ, E. y KAYA, U. 2013. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. *Construction and Building Materials*, 47, 720–727.
18. LOTHENBACH, B., MATSCHEI, T., MÖSCHNER, G. y GLASSER, F. P. 2008. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38, 1–18.
19. NELSON, E. B. y GUILLLOT, D. 2006. *Well Cementing*, Sugar Land, Texas, Schlumberger Educational Services.
20. PANE, I. y HANSEN, W. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 35, 1155–1164.
21. SCRIVENER, K. L., FÜLLMANN, T., GALLUCCIA, E., WALENTA, G. y BERMEJO, E. 2004. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34, 1541–1547.
22. SCRIVENER, K. L., JUILLAND, P. y MONTEIRO, P. J. M. 2015. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, 38–56.
23. SIDDIQUE, R. y KLAUS, J. 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43, 392–400.
24. STATISTA. 2019. *Países líderes en la producción de cemento* [En línea]. Disponible: <https://es.statista.com/estadisticas> [Accedido 18/2/19 2019].
25. TAYLOR, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry*, London, Thomas Telford Publishing.
26. TURANLI, L., UZAL, B. y BEKTAS, F. 2005. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 35, 1106–1111.
27. VALIPOUR, M., PARGAR, F., SHEKARCHI, M. y KHANI, S. 2013. Comparing a natural pozzolan, zeolite, to metakaolin and silica fume in terms of their effect on the durability characteristics of concrete: A laboratory study. *Construction and Building Materials*, 41, 879–888.
28. VIZCAÍNO, L. 2014. *Cemento de bajo carbono a partir del sistema cementicio ternario clínquer- arcilla calcinada- caliza*. Tesis de Doctorado. Santa Clara, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
29. WEIFENG, L., SUHUA, M. y SHENGBIAO, S. X. 2014. Physical and chemical studies on cement containing sugarcane molasses. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 32, 149–207.
30. YLMÉN, E. R. 2013. *Early Hydration of Portland Cement - An Infrared Spectroscopy Perspective Complemented by Calorimetry and Scanning Electron Microscopy*. Tesis de Doctorado, Chalmers University of Technology.
31. ZAMORANO, L. Y., GUILLÉN, G. G. y DÁVILA, J. L. 2015. Estudio de la hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolín: efecto del empleo de dos aditivos superplastificantes. *ALCONPAT*, 5, 203 – 218.
32. ZHANG y V.M. MALHOTRA 1995. Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete. 25, 34–89.

