



Universidad Autónoma de Querétaro
 Facultad de Ingeniería
 Maestría en Construcción

PROCESOS DE DISPERSIÓN DE ARCILLAS EN AGREGADOS FINOS PARA MEJORAR SU COMPORTAMIENTO FÍSICO Y QUÍMICO

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
 Maestro en Ciencias (Construcción)

Presenta:

Ing. David Uriel Pacheco Olalde

Dirigido por:

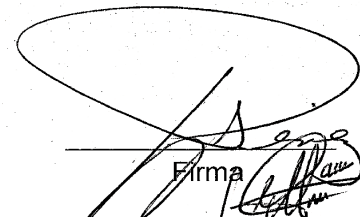
Dra. María de la Luz Pérez Rea


Co-dirigido por:

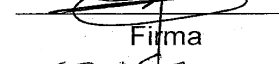
Dra. Ana Laura Martínez Hernández

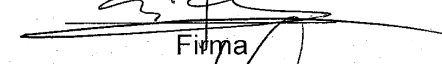
SINODALES


- Dra. María de la Luz Pérez Rea
Presidente
- Dra. Ana Laura Martínez Hernández
Secretario
- Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza
Vocal
- Dr. Miguel Ángel Pérez Lara y Hernández
Suplente
- Dr. Walther López González
Suplente



Firma

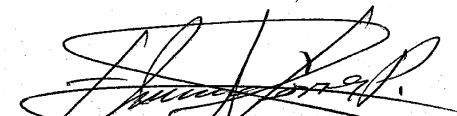

Firma


Firma


Firma


Firma


 Dr. Aurelio Domínguez González
 Director de la Facultad


 Dr. Irineo Torres Pacheco
 Director de Investigación y Posgrado

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de una investigación experimental que evalúa los efectos negativos de las arcillas contenidas en los agregados finos de las arenas. Se usaron fluidificantes para mejorar el comportamiento de las pastas cementicias y de las pastas de arena. La caracterización de las arenas se hizo mediante Difracción de Rayos X (DRX) para identificar el material arcilloso contenido en ellas. Se modificaron las arcillas con 3 procesos de dispersión: Sonicación, Radiación Gamma y Solución de Aminas; para provocar que adquieran un carácter inerte o en caso contrario inhibir el efecto que tienen las arcillas sobre los materiales cementicios y al ser evaluadas las mezclas mediante pruebas de pastas cementicias y pastas de arena se observa reducción de agua, aumento de fluidez y de trabajabilidad. Así mismo, este trabajo busca ahondar en el conocimiento acerca de la interacción de las pastas agua-cemento y de las pastas agua-arena, ambas con la presencia de aditivos como fluidificantes y analizar su relación en cuanto al comportamiento de fluidez, trabajabilidad y reducción de agua, para establecer su efecto conjunto con parámetros micro estructurales tales como: características de la matriz del compuesto, el tamaño y concentración de los agregados, entre otros. Finalmente, se exponen la eficacia y limitaciones de los procesos de dispersión, dando como resultado materiales más económicos y con propiedades de fluidez y trabajabilidad validadas de acuerdo a las normas de prueba ASTM, con el fin de obtener reproducibilidad.

Palabras clave: arcillas, arena, radiación gamma, aminas, sonicación, fluidez, trabajabilidad

SUMMARY

This work presents the results of an experimental study that evaluates the negative effects of the clays contained in the fine aggregate of sand. Superplasticizers were used to improve the behavior of the cementitious paste and sand pastes. The characterization of the sand was made by X-ray diffraction (XRD) to identify the clay material contained in them. Clays were modified with 3 scattering processes: Sonication, Gamma Radiation and solution of amines, to cause to acquire a inert character or otherwise inhibit the effect of clays and cementitious materials to be evaluated by testing mixtures cementitious paste and sand pastes water reduction is observed, higher free flow and workability. Also, this work seeks increase knowledge about the interaction of water-cement pastes and pasta water, sand, both in the presence of additives such as fluidizing and analyze their relationship in terms of flow behavior, workability and reduction water, to establish their combined effect with micro structural parameters such as characteristics of the matrix composite, the size and concentration of aggregates, among others. Finally, the efficiency and the limitations of dispersion processes, resulting in more economical materials and flow properties and workability validated according to ASTM test standards, in order to obtain reproducibility.

Keywords: clay, sand, gamma radiation, amines, sonication, free flow, workability.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis representa un trabajo muy enriquecedor porque si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación en toda mi experiencia universitaria en el posgrado y la conclusión del trabajo de tesis, ha habido personas que merecen las gracias porque sin su valiosa aportación no hubiese sido posible este trabajo su finalización sin su cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y también hay quienes las merecen por haber plasmado su huella en mi camino, muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

A mis Padres, Leonardo Pacheco y Cecilia Olalde, les agradezco su apoyo, su guía y su confianza en la realización de mis sueños. Soy afortunado por contar siempre con su amor, comprensión, ejemplo y sobre todo sus consejos que me enseñaron a ser siempre humilde y a ver mas allá de donde la vista me permite. Esta tesis es suya.

Doy gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis directores de tesis la Dra. María de la Luz Pérez Rea y la Dra. Ana Laura Martínez Hernández, por su apoyo incondicional y tener la confianza en mí desde los primero días de iniciar mi carrera; así como a los sinodales de esta tesis el Dr. Juan Boco Hernandez Zaragoza y el Dr. Miguel Angel Perez Lara y Hernandez, personas a

las que respeto mucho profesionalmente y me han brindado su amistad, así como su apoyo académico y emocional, que gracias a éste he sabido sobresalir y ser siempre perseverante.

Al Dr. Waltter Lopez Gonzalez de la empresa Sika Mexicana así como a todo el personal del Centro de Excelencia para la Construcción Sustentable, por su paciencia y sus siempre atinados consejos y recomendaciones, ya que han sido un pilar fundamental en el desarrollo técnico y científico gracias a la vinculación que me han ofrecido de trabajar con otras instituciones me ha permitido complementar el desarrollo y la culminación de este trabajo.

De igual manera mi más sincero agradecimiento al personal del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por su apoyo institucional dentro de las instalaciones del laboratorio por permitirme utilizar sus equipos de caracterización.

Así también agradezco a cada uno de mis profesores por su empeño, dedicación y profesionalismo para mi formación académica y humana, tal que he encontrado en ellos algo más que una relación de profesor - alumno, sino un amigo en quien confiar y saber que siempre estarán ahí para apoyarme.

Al CONACYT por haber financiado en su totalidad la realización del proyecto “Procesos De Dispersión De Arcillas En Agregados Finos Para Mejorar Su Comportamiento Físico Y Químico” (Núm. de CVU: 348974/ núm. de beca 238281), del cual se desprende esta tesis.

ÍNDICE

	Página
Resumen.....	i
Summary.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Índice.....	v
Índice de cuadros.....	ix
Índice de figuras.....	x
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 <i>Hipótesis</i>	4
1.2 <i>Objetivo General</i>	4
1.3 <i>Objetivos Específicos</i>	4
1.4 <i>Metas y Limitaciones</i>	5
2 REVISIÓN DE LA LITERATURA	6
2.1 <i>La Industria del Cemento</i>	6
2.1.1 <i>Fabricación</i>	6
2.1.2 <i>Impacto Ambiental</i>	7
2.1.3 <i>Composición del Cemento</i>	8
2.2 <i>Clasificación de Suelos</i>	8
2.2.1 <i>Análisis Fundamental del Sistema Unificado</i>	10
2.2.2 <i>Suelos Expansivos</i>	11

2.2.3	Arcillas.....	14
2.2.3.1	Estructura de las Arcillas.....	14
2.2.3.2	Clasificación de las arcillas.....	17
2.2.3.3	Propiedades fisicoquímicas de las Arcillas.....	18
2.3	<i>Componentes de una Pasta</i>	24
2.3.1	Agregados.....	24
2.3.1.1	Tipos y clases de agregados.....	25
2.3.1.2	Propiedades y características fundamentales de los agregados.....	26
2.3.1.3	Arena que pasa la malla Tyler 200.....	27
2.3.2	Aditivos.....	28
2.3.2.1	Tipos y Clases de Aditivos.....	29
2.3.2.2	Usos de los Aditivos.....	29
2.3.3	Química de las pastas cementicias.....	30
2.3.4	Propiedades de las pastas Cementicias.....	32
2.3.4.1	Relación Agua – Cemento.....	32
2.3.4.2	Reología de las pastas de Cemento.....	33
2.4	<i>Antecedentes Científicos</i>	33
2.5	<i>Técnicas propuestas para los procesos de dispersión</i>	41
2.5.1	Radiación Gamma.....	41
2.5.1.1	Cobalto 60.....	43
2.5.2	Sonicación.....	45
2.5.2.1	Mecanismo para la sonicación	45
2.5.2.2	Mezcla ultrasónica de pastas cementicias.....	46
2.5.3	Solución de Aminas.....	46

2.5.3.1	Propiedades físicas y químicas de las Aminas.....	47
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1	<i>Preparación de Pastas Cementicias y Pastas de Arena.....</i>	49
3.2	<i>Arenas.....</i>	51
3.2.1	Método de muestreo por cuarteo ASTM C-702.....	52
3.2.2	Granulometría de Arenas ASTM C-136.....	53
3.3	<i>Cementos.....</i>	53
3.3.1	Consistencia normal del cemento ASTM C-187.....	54
3.4	<i>Aditivos.....</i>	57
3.4.1	Determinación de la densidad de aditivos ASTM D-854.....	57
3.4.2	Determinación de Sólidos Totales en aditivos.....	58
3.5	<i>Diseño de dosificaciones de las pastas.....</i>	58
3.6	<i>Mezcla de Pastas Cementicias y de Arena.....</i>	59
3.6.1	Porcentaje de fluidez.....	59
3.6.2	Porcentaje de trabajabilidad.....	60
3.7	<i>Procesos de Dispersión.....</i>	60
3.7.1	Radiación Gamma.....	61
3.7.2	Sonicación.....	63
3.7.3	Solución de Aminas.....	65
3.8	<i>Caracterización de agregados.....</i>	65
3.8.1	Difracción de Rayos X	68
3.8.1.1	El estado cristalino.....	70
3.8.1.2	Producción de rayos X.....	70

3.8.1.3	Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia.....	71
3.8.1.4	Dispersión (“scattering”) de los rayos X.....	72
3.8.2	Resonancia Magnética Nuclear	75
3.8.2.1	Giro al ángulo mágico	78
3.8.3	Superficie Específica	82
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	86
4.1	<i>Granulometría de Arenas ASTM C-136</i>	86
4.2	<i>Preparación de Pastas Cementicias</i>	89
4.3	<i>Preparación de Pastas de Arena</i>	94
4.4	<i>Preparación de Pastas de Arena modificada</i>	97
4.4.1	Porcentaje de fluidez.....	98
4.4.2	Porcentaje de trabajabilidad.....	102
4.5	<i>Difracción de Rayos X</i>	104
4.6	<i>Análisis Elemental</i>	110
4.6.1	Análisis de fases mineralógicas por difracción de rayos X.....	110
4.6.2	Termoanálisis.....	111
4.7	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	113
4.8	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	115
4.9	<i>Superficie Especifica por Absorción de Azul de Metileno</i>	117

5	CONCLUSIONES	119
----------	---------------------	------------

6	REFERENCIAS	121
----------	--------------------	------------

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
Cuadro 1	Clasificación de las arcillas.....	18
Cuadro 2	Origen Geográfico de las arenas evaluadas.....	51
Cuadro 3	Tipos de cemento utilizados para la preparación de pastas cementicias.....	54
Cuadro 4	Dosificaciones de Octadecilamina utilizadas a diferentes tiempos de exposición.....	66
Cuadro 5	Granulometría de arenas correspondiente a la malla 100 y a la malla 200 Tyler.....	87
Cuadro 6	Porcentaje de reducción de agua para los morteros.....	93
Cuadro 7	Densidad de Pastas de Arena.....	101
Cuadro 8	Minerales presentes en las Arenas por Difracción de Rayos X...	104
Cuadro 9	Porcentaje de minerales para Arena LPM sin modificar e irradiada a 150 KGy.....	110
Cuadro 10	Termoanálisis de la Arena LPM sin modificar.....	111
Cuadro 11	Termoanálisis de la Arena LPM irradiada a 150 KGy.....	111
Cuadro 12	Porcentaje de fases mineralógicas para Arena LPM sin modificar e irradiada a 150 KGy.	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
Figura 1	Comportamiento geomecánico afectado por la interacción entre las diferentes fases en el suelo.....	9
Figura 2	Sistema Unificado de Clasificación de Suelos.	11
Figura 3	Zonas potenciales de suelos expansivos en la Republica Mexicana.....	13
Figura 4	Estructura característica de las arcillas (filosilicatos).....	16
Figura 5	Representación de la Radiación Ionizante.	42
Figura 6	Clasificación de las Aminas.	47
Figura 7	Metodología experimental para la preparación de los diferentes materiales y la preparación de mezclas.....	49
Figura 8	Metodología experimental de los procesos de dispersión de arcillas.....	50
Figura 9	LG1-01 Transelektro: irradiador en que se determinan las dosis de radiación gamma.	62
Figura 10	Mezclador UIP1000hd (20kHz, 1000W) de Hielscher.....	64
Figura 11	Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.....	70
Figura 12	Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X.	71
Figura 13	Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia.....	72
Figura 14	Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.	73
Figura 15	Esquema de un espectrómetro de RMN.	76

Figura 16	Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN de muestras en polvo.....	80
Figura 17	Superficie específica teórica para distintas geometrías.....	82
Figura 18	Estructura del catión de azul de metileno, correspondiente al Cloruro azul de metileno + Cl ⁻	84
Figura 19	Curva Granulométrica para la Arena 4. Arena Andesita	88
Figura 20	Curva Granulométrica para la Arena 10. Arena de Río	88
Figura 21	Comparación del porcentaje de fluidez para los aditivos a) Sikament 410 , b) Sikaplast 92 , c) PC2 y d)MR1.....	91
Figura 22	Resistencia a la Compresión a dosificaciones de 0.15% (base seca) a 1, 3, 7 y 28 días de curado.	92
Figura 23	Pastas cementicias de Cemex-Xalostoc CPC 40 a una relación agua/cemento de 0.36.....	94
Figura 24	Pastas para la Arena andesita con aditivos Sika a una relación agua/finos de 0.37.....	96
Figura 25	Pastas para la Arena 10. Arena de río LPM con Aditivos Sika a una relación agua/finos de 0.51.....	97
Figura 26	Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el Sikament 410 a una relación agua/finos de 0.51.....	98
Figura 27	Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el Sikament 410 a una relación agua/finos de 0.51.....	99
Figura 28	Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el PC2 a una relación agua/finos de 0.51.....	100
Figura 29	Trabajabilidad para los aditivos Sikament 410, Sikaplast 92 y	103

	PC2 con arena Sika LPM a una relación agua/finos de 0.51.....	
Figura 30	Difracción de Rayos X para la Arena 4. Arena andesita.....	105
Figura 31	Difracción de Rayos X para la Arena 10. Arena de río LPM.....	106
Figura 32	Difracción de Rayos X para la Arena de Río LPM modificada con Octadecilamina.....	107
Figura 33	Difracción de Rayos X para la Arena de Río LPM irradiada con Gamma.....	108
Figura 34	Micrografía TEM para la Arena sin irradiar.....	114
Figura 35	Espectro de RMN ²⁹ Si para a) Arena Testigo, c) Arena con Octadecilamina y c) Arena irradiada a 150 KGy.....	115
Figura 36	Espectro de RMN ²⁹ Si para a) Arena Testigo, b) Arena con Octadecilamina y c) Arena irradiada a 150 KGy.	117
Figura 37	Prueba de absorción de Azul de Metileno para la Arena Testigo, Arena con Octadecilamina y Arena irradiada a 150 KGy.	118

1. INTRODUCCIÓN

Una de las áreas con mayor demanda de avances tecnológicos es la relacionada al estudio de los materiales utilizados para la fabricación del cemento, los cuales han sido desarrollados y modificados a lo largo del tiempo, (González, 1994) no solo por el hombre sino por la naturaleza misma.

Hoy en día, la realidad de los cementos mexicanos hace necesario desarrollar trabajos que mejoren su desempeño, ya que debido a su naturaleza de preparación, los cementos mexicanos usan una menor cantidad de Clinker (60%), en comparación con Estados Unidos (90%) y Europa (75%); esto causa que los aditivos diseñados no funcionen de la misma forma, por lo que se debe encontrar el principal efecto fisicoquímico que tienen los cementos sobre los aditivos plastificantes (Aitcin, 1987) o retardantes que se usan actualmente en las empresas constructoras. En la Industria de la construcción mundial, el efecto de los agregados finos (< 200 malla Tyler, equivalente a 0.074 mm de diámetro) sobre las propiedades finales de los morteros y concretos se ha visto afectada sin que hasta el momento se haya hecho algún trabajo que intente evitar ese efecto (IMCyC, 2009).

Para asegurar una buena trabajabilidad de las pastas cementicias y del concreto a baja relación a/c se utilizan, plastificantes y superplastificantes. Estos aditivos químicos reducen la demanda de agua en los concretos para tener una buena trabajabilidad y en función de su eficacia, son conocidos como agentes reductores de

agua (plastificantes) y agentes reductores de agua de alto rango (superplastificantes). Algunos de ellos también pueden introducir aire debido a su naturaleza anfifílica (Colleparidi, 2006).

El uso de superplastificantes se ha incrementado en los últimos años para mejorar el comportamiento de las pastas cementicias. Plank, establece que para garantizar una buena trabajabilidad del concreto con una baja relación a/c, es conveniente utilizar plastificantes y superplastificantes, principalmente Policarboxilatos (Plank, 2009)

Normalmente el porcentaje de superplastificante o plastificante que se añade a la mezcla es del 2%. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la mayoría de los superplastificantes disponibles en el comercio vienen disueltos en agua, por lo cual al añadirlo a la mezcla también se está añadiendo un porcentaje de agua (IMCyC, 2009). Añadir una cantidad excesiva de superplastificante puede dar lugar a que el concreto presente segregación, lo cual no es aconsejable. Estos aditivos químicos reducen la demanda de agua del concreto en la trabajabilidad. Por esta razón, y en función de su eficacia, es que se conocen como agentes reductores de agua (plastificantes). Entre los agentes reductores de agua más efectivos están los superplastificantes y los Policarboxilatos (Plank, 2009).

Las arcillas expansivas son materiales de interés científico y tecnológico muy conocido, que tiene amplias aplicaciones en diversos campos (De Pablo, 2002). La presencia de arcillas en agregados finos como las arenas, ha tenido un impacto

ambiental, estructural y arquitectónico basado en el uso de las materias primas que en su momento, se encontraban alrededor de las construcciones, y que poco a poco mejoraron su aplicación gracias a la implementación de mejores métodos por la generación de conocimientos sobre las propiedades que dichos materiales tienen y adquieren al ser mezclados entre ellos (Fityus, 2004).

Hasta ahora, las investigaciones se han centrado en la interacción de los aditivos con las mezclas de concretos (Banfill et al, 2007), pero no se ha hecho un estudio en las pastas cementicias ni en las pastas de arena porque que otros componentes como la arena y la grava en la mezclas de concreto han sido considerados como inertes (Yamada et al, 2000).

El uso de normas para la separación de finos (NMX-C-084-2006) mediante el método de lavado ha limitado la propuesta de nuevas metodologías para la eliminación e inhibición de los efectos negativos causados por la presencia de arcillas expansivas en las propiedades físicas y químicas de los materiales cementicios.

Por lo anterior, este trabajo se enfoca en el estudio de la interacción entre los aditivos fluidificantes y el cemento y la arena por separado, mediante la preparación de pastas, a las cuales se les determina el porcentaje de fluidez y el porcentaje de trabajabilidad, como una forma de evaluar la interacción y observar su desempeño.

1.1 Hipótesis

El tratamiento de arcillas expansivas en agregados finos mediante el uso de ultrasonido in situ de baja frecuencia, radiación Gamma o solución de aminos permite eliminar los efectos negativos que causan una disminución en la fluidez, en la trabajabilidad y en la resistencia a la compresión en los concretos y morteros. Así el ultrasonido in situ a bajas frecuencias ocasiona la fragmentación de las estructuras de las arcillas, el uso de la radiación Gamma genera un cambio superficial en la estructura de estas provocando un comportamiento anfifílico y el uso de solución de aminos provoca un carácter inerte y las arcillas pierden su reactividad al interactuar con el agua y los aditivos en las mezclas.

1.2 Objetivo General

Estudiar el uso del ultrasonido in situ, radiación Gamma y solución de aminos como técnicas de dispersión de arcillas expansivas para disminuir sus efectos negativos en concretos y morteros, relacionando los cambios en las propiedades físicas y químicas de pastas cementicias y pastas de arena, así mismo se enfoca este proyecto bajo un esquema de sustentabilidad, que impacte en los factores social, ecológico y económico.

1.3 Objetivos Específicos

Estudiar el efecto de la radiación gamma, ultrasonido y aplicación de una solución de aminos en la interacción con pastas de arena, mediante el análisis morfológico, estructural y de las propiedades de fluidez y trabajabilidad.

Estudiar el efecto de los aditivos plastificantes y superplastificantes en pastas de arena modificadas con las técnicas de dispersión propuestas mediante pruebas de fluidez y trabajabilidad.

Identificar el tipo de arena mas adecuado para el estudio dependiendo de su caracterización mineralógica por difracción de rayos X.

1.4 Metas y Limitaciones

Se plantea concientizar en el cuidado del medio ambiente a través de la sustentabilidad que propicia la reducción de agua en la preparación de mezclas cementicias.

En el ámbito social, se motivará a las empresas a reciclar y dar un valor agregado a los agregados con presencia de finos al ser sometidos a procesos de eliminación.

Se busca evitar los cambios en los diseños de obra que en la actualidad se tienen que hacer debido a la presencia de arcillas en los agregados finos.

En cuanto a las limitaciones, se espera que las técnicas de dispersión propuestas no funcionen del todo con los finos debido a la estructura y naturaleza de éstos, por otro lado, este proyecto depende del apoyo de otras instituciones dentro del ámbito industrial para la utilización del equipo de síntesis y caracterización.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

Hoy en día el cemento es el "conglomerante" más barato que se conoce, capaz de tomar las más variadas formas con unas prestaciones mecánicas a compresión muy importantes (ANIQ, 1999).

2.1 La Industria del Cemento

El cemento se inventó hace aproximadamente 2000 años por los romanos, cuando se hizo fuego en un agujero recubierto de piedras, permitiendo la deshidratación y descarbonatación parcial de las rocas calcáreas. El polvo producido se depositó entre las piedras. Después bajo la acción del agua de lluvia se fue uniendo entre sí. Desde ese momento, el cemento cobro gran importancia en la vida humana, siendo el motor para la innovación tecnológica y un mejor confort de vida utilizado para un sinfín de aplicaciones (CANACEM, 2010).

2.1.1 Fabricación

Se utilizan hornos giratorios en donde se someten los materiales a temperaturas de 1400 °C. Las materias primas principales son piedra caliza, arena de sílice, arcilla, esquisto, marga y óxidos de tiza. La sílice, aluminio y hierro existen en la arena, arcilla, bauxita, esquisto, mineral de hierro y escoria de alto horno. Usualmente la industria del cemento se ubica cerca de las canteras de piedra caliza, a fin de reducir los costos de transporte de materia prima (LCEA, 1996).

2.1.2 Impacto Ambiental

Impactos ambientales positivos: Son muy apropiados para la reutilización o destrucción de una variedad de materiales residuales, incluyendo algunos desperdicios peligrosos.

Impactos ambientales negativos: Ocurren en las áreas del proceso, específicamente en el manejo y almacenamiento de los materiales (partículas), molienda (partículas), y emisiones durante el enfriamiento del horno y la escoria (partículas o polvo del horno), gases de combustión que contienen monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO₂), hidrocarburos, aldehídos, cetonas y óxidos de sulfuro y nitrógeno (MPQI, 2000).

La industria del cemento tiene un impacto ambiental negativo importante para la salud, aunque en México este sector es el único certificado como “Industria Limpia” por la PROFEPA y se estima que desde su inicio, la Industria ha invertido más de \$1,500 millones de dólares en equipo ambiental (CANACEM, 2010). Asimismo, desde hace algunos años se han estado aplicando tecnologías para la reducción de emisiones acorde al protocolo de Kioto y se han suscrito convenios con la SEMARNAT para la disminución de residuos contaminantes y tiraderos de llantas (las cuales se coprocesan y se utilizan como combustible para los hornos).

2.1.3 Composición del Cemento

Los componentes principales en el cemento son: calcio (Ca) y monóxido de silicio (SiO) y los componentes secundarios son: óxido de aluminio (AlO), óxido ferroso (FeO) y yeso ($\text{SOCa}-\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Además de elementos en pequeña proporción: álcalis, que suelen provenir de las impurezas feldespáticas de las arcillas; magnesia calcinada (MgO), aportado por arcilla o la caliza, y peligroso por encima de cierto límite (legalmente un 5%) por la lentitud con que se hidrata la magnesia calcinada y la dilatación que la acompaña; cal libre (CaO), que provoca problemas cuando hay exceso en la dosificación, o defecto de cocción o enfriamiento lento de Clinker, que también hacen que el cemento se expanda (CANACEM, 2010).

Una técnica para cuantificar el porcentaje de elementos en el cemento, es a través de ataque con ácido clorhídrico (HCl), el cual disuelve a los cationes y deja un residuo de SiO; en el líquido se determinan Fe, Al, C, Mg y S, también se valora el “residuo insoluble” que queda después de atacar el cemento con HCl y extraer el residuo de sílice (de los silicatos cálcicos) con sosa al 5% (IMCyC, 2009).

2.2 Clasificación de Suelos

El comportamiento de los suelos es complejo debido a la naturaleza granular y a la coexistencia de partículas sólidas con fluido intersticial el cual generalmente está compuesto por más de un fluido (agua, contaminantes orgánicos e inorgánicos, gases como aire o metano, etc.). El entendimiento actual del comportamiento de los suelos ha evolucionado a través del siglo XX, incluyendo esfuerzos efectivos, coloides y arcillas,

dilatación en corte y estado crítico, fase fluida mixta y suelos no saturados (Santamarina, 2001). Una nueva etapa se anticipa actualmente con el estudio de la geo-química mediada por microorganismos (Figura 1).

Las distintas clasificaciones de los suelos intentan capturar y describir este complejo material considerando aplicaciones específicas, con sus correspondientes necesidades: construcción de caminos y pavimentos, agricultura, minería o geomecánica. Las diferentes clasificaciones incluyen:

- 1) el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos SUCS,
- 2) el sistema de la American Association of State Highway & Transportation Officials AASHTO,
- 3) el método propuesto por la Food and Agriculture Organization FAO,
- 4) el sistema de US Department of Agriculture USDA, y
- 5) la taxonomía del Eurocódigo del Soil Taxonomy, entre otros.

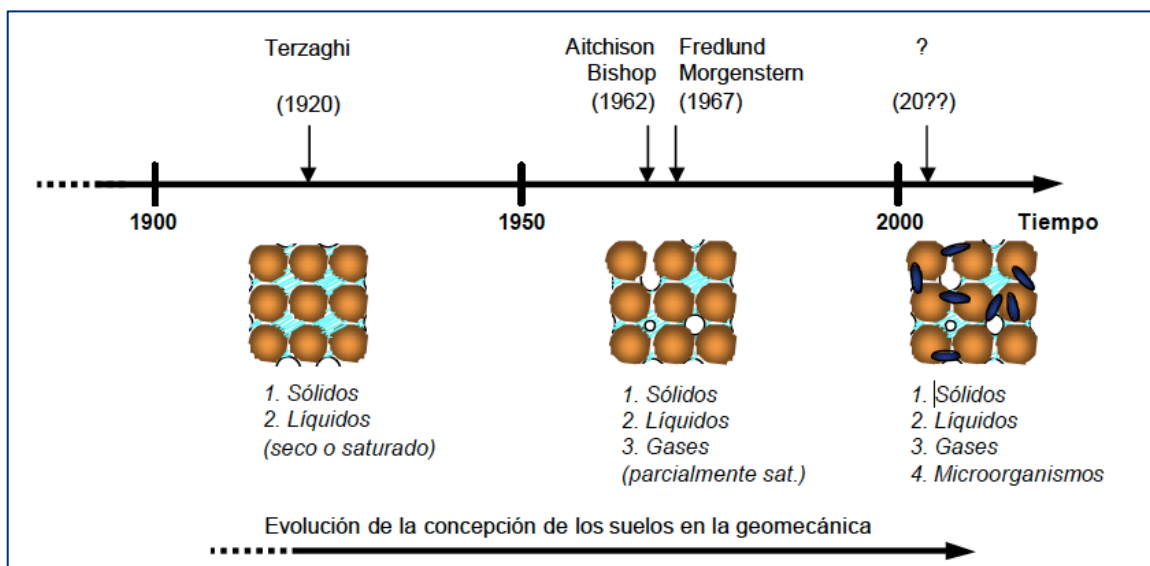


Figura 1. Comportamiento geomecánico afectado por la interacción entre las diferentes fases en el suelo. (Santamarina, 2011)

2.2.1 Análisis Fundamental del Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS)

El Sistema Unificado de Clasificación de Suelos, SUCS (IRAM 10509 y ASTM D 2487 y 2488) es el de uso más extendido en la práctica geotécnica. Está basado en el análisis granulométrico y en los límites de Atterberg (límites de consistencia) de los suelos.

La primera y más importante clasificación está dada por el contenido de finos, definido como el correspondiente a partículas de diámetro equivalente menor a 0.074 mm, pasante de la malla Tyler No. 200. Si menos del 50% en peso del suelo pasa la malla Tyler No. 200, entonces el suelo es “grueso” y se subclasifica en arena o grava usando el la malla Tyler No. 4. De otro modo, el suelo es “fino” y se subclasifica en limo o arcilla, usando los límites de plasticidad (Casagrande, 1948).. La Figura 2 presenta un esquema simplificado del SUCS (Casagrande, 1948)

En el SUCS, el tamaño de las partículas determina la naturaleza de las fuerzas que gobiernan el comportamiento de los suelos. Fuerzas de naturaleza eléctrica (fuerzas atractivas y repulsivas de Van der Walls) predominan en partículas menores a 0.074 mm.

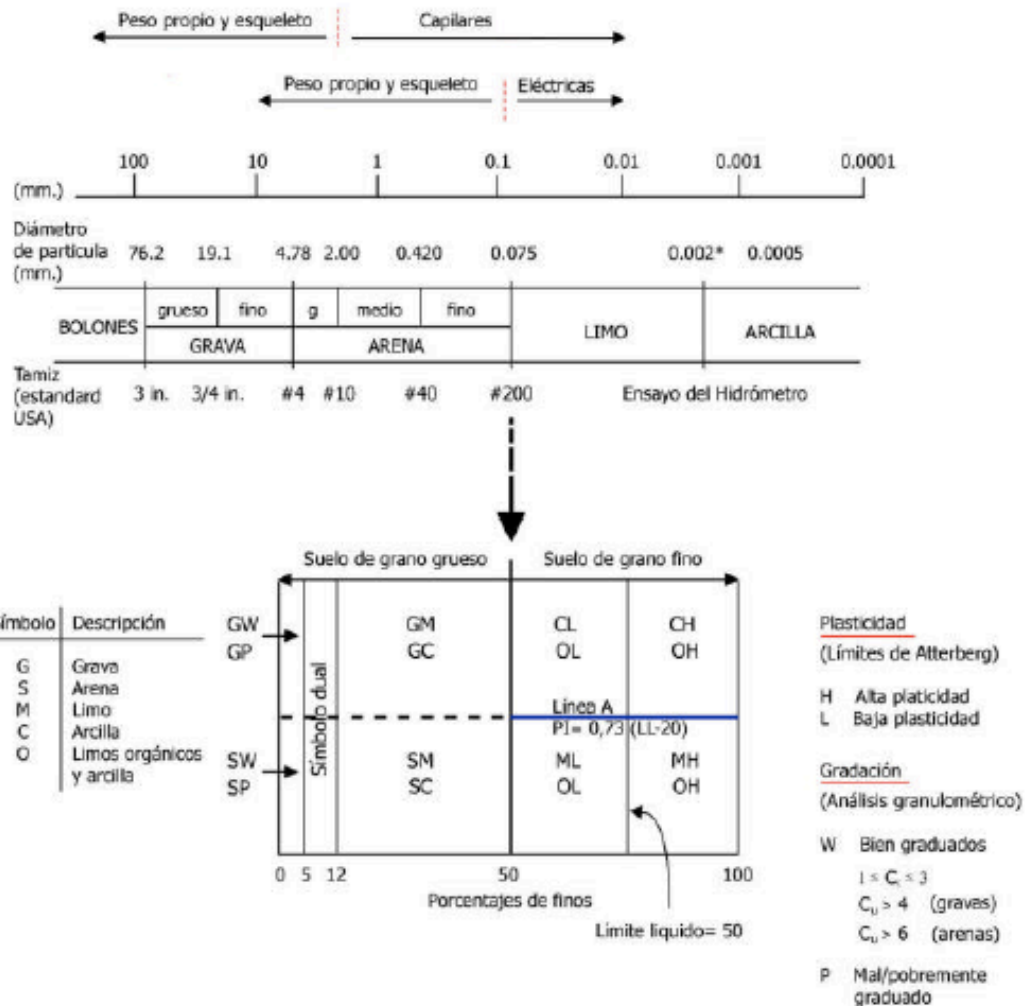


Figura 2: Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (Casagrande, 1948).

2.2.2 Suelos Expansivos

En las clasificaciones de suelos de la "FAO" y del "Soil Taxonomy", un vertisol es aquel suelo en donde hay un alto contenido de arcilla expansiva conocida como montmorillonita que forma profundas grietas en las estaciones secas. Las expansiones y contracciones alternativas causan "auto-mulching", donde el material del suelo se mezcla consistentemente entre sí.

Los vertisoles se forman típicamente de rocas altamente básicas tales como basalto en climas estacionalmente húmedos o sujetos a sequías erráticas y a inundación. Dependiendo del material parental y del clima, pueden oscilar del gris o rojizo al más familiar negro. Los vertisoles se hallan entre los 50° N a 45° S del ecuador terrestre.

La contracción y expansión de las arcillas de vertisol dañan construcciones y carreteras, obligando a costosas realizaciones y mantenimientos. Esa actividad intensa de la arcilla forma rápidas compactaciones (Fernández, 1982).

Los vertisoles que pueden generar problemas a la construcción cubren alrededor del 12% de la superficie de la República Mexicana y del 20% del estado de Querétaro (Figura 3). El valle de la ciudad de Querétaro y sobre todo la zona metropolitana está conformado por vertisoles.

De acuerdo a algunas estimaciones llevadas a cabo se tiene que los daños por suelos expansivos exceden al promedio anual de aquellos causados por inundaciones, huracanes, sismos y tornados; en el estado de Querétaro, las estimaciones que se han hecho revelan que aproximadamente el 60% de las casas nuevas presentan daños, principalmente agrietamientos en paredes, en el primer año después de la construcción (Zepeda, 1992).

Los suelos expansivos son aquellos que en contacto con el agua, sufren aumentos de volumen y sin ésta, presentan contracciones bruscas acompañadas de agrietamientos (Leonards, 1950).

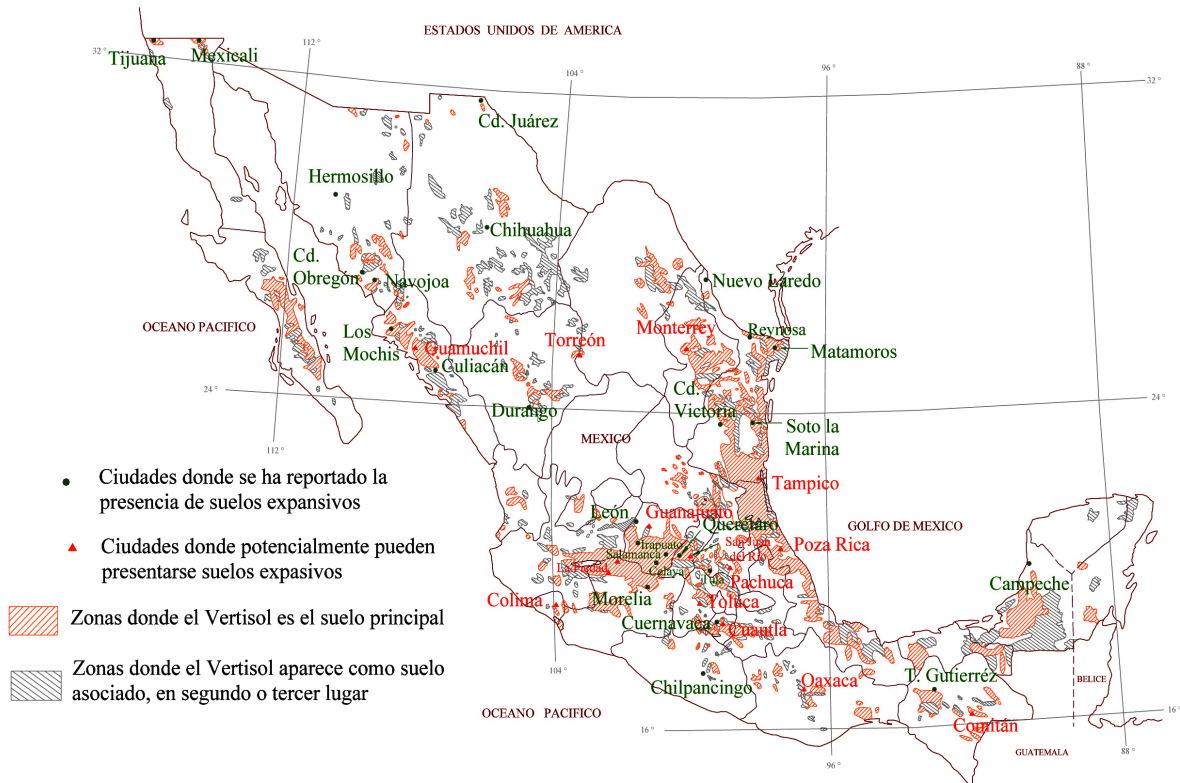


Figura 3. Zonas potenciales de suelos expansivos en la Republica Mexicana. (Zepeda, 1992)

Por otro lado, la expansión de suelos también puede aparecer como resultado de un alivio de esfuerzos, como el que provoca una excavación. Estos suelos expansivos suelen estar distribuidos en todo el mundo en regiones de climas semiáridos, la característica principal que define su comportamiento es su estructura mineralógica, que es la que al final de cuentas influye en su comportamiento fisicoquímico y mecánico (Nelson, 1992).

2.2.3 Arcillas

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados: desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 0.02 mm).

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 0.02 mm. Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 0.02 mm.(Callejas, 1969)

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

2.2.3.1 Estructura de las Arcillas

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn (Figueras, 1988).

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 4).

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina.

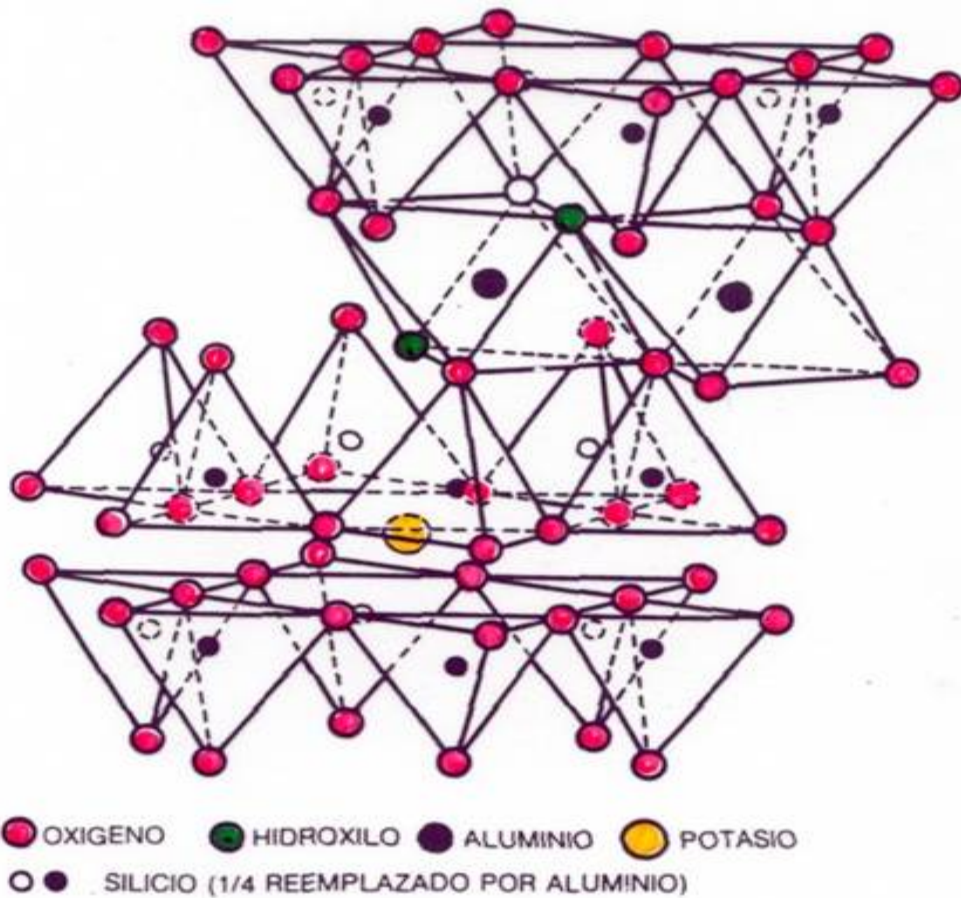


Figura 4. Estructura característica de las arcillas (filossilicatos) (Benett, 1986)

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

En algunos filossilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas, etc.) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta

carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca) (Benett, 1986)

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles (tipo Van der Waals) que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

2.2.3.2 Clasificación de las Arcillas

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Cuadro 1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas (Jimenez, 1975).

	<i>DIOCTAÉDRICOS</i>		<i>TRIOCTAÉDRICOS</i>	
BILAMINARES	CANDITAS	Caolinita	SERPENTINA	Antigorita
T:O		Nacrita		Crisotilo
1:1		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
	Pirofilita		Talco	
TRILAMINARES		Montmorillonita		Saponita
T:O:T	ESMECTITA	Beidellita	ESMECTITA	Hectorita
		Nontronita		
2:1	Vermiculitas		Vermiculitas	
	Illitas			
		Moscovita		Biotita
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita
				Lepidolita

Cuadro 1. Clasificación de las arcillas. (Benett, 1986).

2.2.3.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

* Su tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a 2 mm)

* Su morfología laminar (filosilicatos)

* Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas (Newman, 1987).

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de una multitud de aplicaciones industriales.

Las características mas importantes que definen a las arcillas se describen a continuación:

a) Superficie específica: La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en

el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Halloisita hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$
- Illita hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Montmorillonita $80\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sepiolita $100\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$
- Paligorskita $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$

b) Capacidad de Intercambio catiónico: Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- * Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- * Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- * Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina. A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

- Caolinita: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50
- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200
- Montmorillonita: 80-200
- Sepiolita-paligorskita: 20-35

c) Capacidad de absorción: Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminaar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción

(cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de absorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

c) Hidratación e hinchamiento: La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el

contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

d) Plasticidad: Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una cubierta envolvente sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (límite líquido, límite plástico y límite de contracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Tixotropía: La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico. (Jiménez, 1975).

2.3 Componentes de una pasta

2.3.1 Agregados

De acuerdo a la Norma ASTM C33M, los agregados son también denominados áridos, inertes o conglomerados y son fragmentos o granos que constituyen entre un 70% y 85% del peso de la mezcla, sus finalidades específicas son abaratar los costos de la mezcla y dotarla de ciertas características favorables dependiendo de la obra que se quiera ejecutar. Sus componentes comprenden los materiales de peso ligero, como escoria, vermiculita y piedra pómez, que se emplean en enlucidos y concretos ligeros. Sin embargo, no incluye la piedra o la arena finamente pulverizado que se suelen usar en combinación con el cemento. Su función es darle resistencia al concreto.

Las propiedades de la pasta depende del tipo de trabajo, de la riqueza de la mezcla y el tamaño máximo del agregado grueso. En mezclas mas pobres, o cuando se emplean agregados gruesos de tamaño pequeño, la granulometría que más se

aproxime al porcentaje máximo que pasa por cada criba resulta lo más conveniente para lograr una buena trabajabilidad.

2.3.1.1 Tipos o clases de agregados

a) Agregados gruesos: los aglomerados gruesos son la porción de aglomerado que no pueden pasar a través de la malla Tyler No. 3/8 (9.5 mm) y es retenido en la malla No 4 (4.75 mm). El aglomerado grueso normal consta de grava de mina o grava triturada. Los agregados gruesos son de consistencia fuerte y durable, propicios para la elaboración del concreto.

b) Agregados finos: el aglomerado fino es la porción de un aglomerado que si pasa a través de la malla Tyler No. 4 (4.75 mm) y es retenido en la malla Tyler No. 200 (0.075mm), el aglomerado fino suele ser arena, el producto de la desintegración y abrasión natural de las rocas. Las cantidades de agregado fino que pasan las mallas Tyler No. 50 (0.30 mm) y la malla Tyler No. 100 (0.15 mm), afectan la trabajabilidad, la textura superficial y el sangrado del concreto. El módulo de finura (FM) del agregado grueso o del agregado fino se obtiene, sumando los porcentajes acumulados en peso de los agregados retenidos en una serie especificada de mallas y dividiendo la suma entre 100.

El módulo de finura es un índice de la finura del agregado entre mayor sea el módulo de finura, mas grueso será el agregado. El módulo de finura del agregado fino

es útil para estimar las proporciones de los agregados finos y gruesos en las mezclas de concreto.

Los agregados finos son esenciales para el acabado suave y dotado de textura lisa.

2.3.1.2 Propiedades y características fundamentales de los agregados (áridos)

De acuerdo a la Norma ASTM C-125, la composición, forma y tamaño de los agregados influyen sobre la resistencia y calidad del concreto. Su influencia viene determinada indirectamente por la cantidad de agua que es necesario añadir a la mezcla para obtener la docilidad y compactación necesarias.

Cuanto más pequeño sea el tamaño del agregado tanto mayor será su superficie específica, se debe por tanto, intentar alcanzar un tamaño máximo de árido, tan elevado como sea posible, e ir disminuyendo el tamaño para que los huecos comprendidos entre el agregado grueso se vayan llenando con la mínima cantidad de agregado fino. Para dosificar los agregados hay que separar el agregado grueso en diferentes tamaños, para luego mezclarlo en las proporciones convenientes. El agregado fino se suele combinar según los tipos de arena.

En general, si la relación agua – cemento se mantiene constante y la relación de agregado fino a grueso se elige correctamente, se puede hacer uso de un amplio rango de granulometría sin tener un efecto apreciable en la resistencia. Entre mas uniforme sea la granulometría, mayor será la economía, sin embargo una granulometría

uniforme demanda una gran cantidad de cemento y ocasiona una reducción de la resistencia a la compresión .

Estas especificaciones permiten que los porcentajes mínimos (en peso) del material que pasa las mallas Tyler No. 50 (0.30 mm) y la malla No. 100 (0.15 mm) sean reducidos a 15% y 0%, respectivamente, siempre y cuando:

1): El agregado que se emplee en un concreto que contenga mas de 296 Kg de cemento por metro cubico cuando el concreto no tenga inclusión de aire.

2): Que el modulo de finura no sea inferior a 2.3 ni superior a 3.1, el agregado fino se deberá rechazar a menos que se hagan los ajustes adecuados en las proporciones el agregado fino y grueso.

2.3.1.3 Arena que pasa la malla Tyler 200

Este tipo está representado por limo, arcilla y materia orgánica, se considera perjudicial para el concreto, en las obras convencionales se acepta hasta un cinco por ciento de este material y en las exigentes hasta un tres por ciento, pero entre menos cantidad de arena que pasa la malla Tyler No. 200 (0.075 mm) exista será mejor la mezcla. La importancia del tamiz No. 200 (0.074 mm) se hace evidente cuando se analizan las fuerzas dominantes sobre las partículas, incluyendo las de peso propio, las fuerzas debidas a los esfuerzos efectivos, fuerzas eléctricas y fuerzas capilares. La Figura 2 muestra la correlación existente entre el tamaño equivalente de las partículas y la naturaleza de las fuerzas gobernantes. Nótese en la figura 2 que los tamices No. 200 y No. 4 logran capturar estos límites.

Desde el punto de vista del diseño, la velocidad de disipación del exceso de presión de poros discrimina entre análisis en condiciones “drenadas” o en condiciones “no drenadas”. Típicamente, las condiciones de carga “drenadas” están asociadas a suelos de grano grueso, en tanto que las de carga “no drenadas”, a suelos de grano fino. Sin embargo, un suelo de grano grueso pero con la presencia de sólo ~10% de finos ve afectada grandemente su permeabilidad, haciendo que su valor cambie en órdenes de magnitud. Consecuentemente, el SUCS tiene un rango del 5% al 12% de contenido de finos que modifica la clasificación de suelos.

2.3.2 Aditivos

Los aditivos son aquellas sustancias o productos (inorgánicos o orgánicos) que, incorporados al concreto antes del fraguado en una proporción no superior al 5% del peso del cemento, producen la modificación deseada, en estado fresco o endurecido, de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento.

Debe demostrarse que el aditivo es capaz de mantener esencialmente la misma composición y comportamiento en todo proceso, para establecer las proporciones del concreto. Los aditivos utilizados en el concreto que contenga cementos expansivos deberán ser compatibles con el cemento y no producir efectos nocivos.

2.3.2.1 Tipos o Clases de Aditivos

Existen tres tipos o clases de aditivos: Plastificantes, Fluidificantes y Superfluidificantes, que se describen a continuación:

a) Plastificantes: éstos son los aditivos sólidos disueltos en H₂O, sus propiedades permiten más trabajabilidad, disminuyen la relación entre el agua y el cemento y disminuyen la segregación cuando el transporte es muy largo o cuando hay grandes masas de concreto. Estos pueden ser usados inyectados, proyectados o pretensados.

b) Fluidificantes: éstos son formulaciones orgánicas líquidas, al igual que la anterior, sus propiedades permiten más trabajabilidad, disminuye la relación entre el agua y el cemento. Estos pueden ser utilizados en concretos bombeados, largos transportes u hormigones proyectados con armaduras.

Se Clasifican en:

- 1ª Generación – 70% Rendimiento cementicio.
- 2ª Generación – 75% Rendimiento cementicio.
- 3ª Generación – 100% Rendimiento cementicio.

c) Superfluidificantes: éstos son formulaciones orgánicas líquidas que pertenecen a la tercera generación de los fluidificantes. (Viano, 2007)

2.3.2.2 Usos de los Aditivos

Como ya se menciona los aditivos se clasifican por su sustancia base y su capacidad de fluidificar pastas respecto a su relación agua-cemento y agua-arena.

Modificadores de fraguado: Retardador o acelerador de fraguado – modificar solubilidad.

Aceleradores de fraguado: Cloruros CaCl_2 (más eficaz), NaCl , AlCl , FeCl , hidróxidos, carbonatos, silicatos.

Retardadores de fraguado: Existen dos tipos: inorgánicos (ZnO , PbO , PO_4H_3 , BO_4H_3) y orgánicos (ácido orgánico, glicerina). Estos dependen del tipo, cantidad de cemento, dosificación y la relación entre el agua y el cemento. Su acción consiste en reacciones químicas en las que aparece una película alrededor del cemento, impidiendo que se hidrate.

Aceleradores de endurecimiento: son los que modifican la resistencia mecánica, éstos a su vez pueden producir efectos secundarios: bajan la resistencia final y puede originar retracciones.

- la inclusión menor de 2.5% de aditivo a la mezcla acelera el fraguado.
- la inclusión mayor de 2.5% de aditivo a la mezcla retarda el fraguado.

Modificadores de contenido de gases: son los que facilitan la correcta distribución del aire ocluido (Viano, 2007)

2.3.3 Química de las pastas cementicias

Una vez que el agua y el cemento se mezclan para formar la pasta cementicia, se inicia una serie de reacciones químicas que, de manera global, se designan como hidratación del cemento. Estas reacciones se manifiestan inicialmente por la rigidez

gradual de la mezcla, que culmina con su fraguado, para dar lugar al endurecimiento y adquisición de resistencia mecánica.

Aún cuando la hidratación del cemento es un fenómeno sumamente complejo, existen simplificaciones que permiten interpretar sus efectos en el concreto.

En términos prácticos se conoce que los silicatos de calcio (3CaO , SiO_2 y 2CaO , SiO_2) son los compuestos más deseables, porque al hidratarse forman los silicatos B hidratados de calcio (S-H-C) que son responsables de la resistencia mecánica y otras propiedades del mortero.

Normalmente, 3CaO , SiO_2 , conocido como alita, aporta resistencia a corto y mediano plazo, y el 2CaO , SiO_2 , conocido como belita, a mediano y largo plazo, es decir, se complementan para que la resistencia mecánica tenga valores estables.

El aluminato tricálcico (3CaO , Al_2O_3) es, tal vez, el compuesto que se hidrata con mayor rapidez y por ello, propicia mayor velocidad en el fraguado y en el desarrollo de calor de hidratación en el concreto. Así mismo, su presencia en el cemento hace al concreto más susceptible de sufrir daño por efecto del ataque de sulfatos.

Finalmente, el aluminoferrito tetracálcico (4CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), conocido como celita, es un compuesto relativamente inactivo pues contribuye poco a la resistencia del concreto. Su presencia es útil como fundente durante la calcinación del Clinker y favorece la hidratación de los otros compuestos.

Otro aspecto importante relativo a la composición química del Clinker (y del cemento Portland) se refiere a los álcalis, óxidos de sodio (Na_2O) y de potasio (K_2O), cuyo contenido suele limitarse para evitar reacciones dañinas entre cemento y ciertos agregados en el concreto (González, 1994).

Esto ha dado motivo para el establecimiento de un requisito químico opcional, aplicable a todos los tipos de cemento Portland, que consiste en ajustar el contenido de álcalis totales, expresados como Na_2O , a un máximo de 0.6 %, cuando se requiere emplear el cemento junto con agregados reactivos.

2.3.4 Propiedades de las Pastas de Cemento

2.3.4.1 Relación Agua – Cemento

La relación del agua al cemento afecta el comportamiento del concreto. Debe agregarse una cantidad mínima limitante de agua a éste para asegurar que todo experimente la reacción de hidratación. Contenidos de agua pequeños causan una resistencia baja. Mientras que una proporción relación de agua – cemento mejora la trabajabilidad del cemento, es decir, la facilidad con la que la pasta aguada de éste puede llenar todos los espacios del molde. Las burbujas de aire o la porosidad causada por una mala trabajabilidad reducen la resistencia y la durabilidad de estructuras de concreto.

Si se incrementa la relación agua-cemento más allá del mínimo requerido se reduce la resistencia a la compresión del concreto y aumenta la concentración de esfuerzos durante el fraguado creando riesgo de agrietamiento (McCormick, 2001).

2.3.4.2 Reología de las Pastas Cementicias

El comportamiento reológico de las mezclas de cemento es un fenómeno que se ha explicado sólo hipotéticamente. Por ejemplo, la pérdida de asentamiento se debe a la velocidad a la cual las diferentes fases minerales del cemento Portland fijan las moléculas de agua, impidiendo que puedan actuar como agentes fluidificantes (Artelt, 2008), o bien, a la velocidad a la cual los plastificantes pueden ser fijados por los nuevos compuestos de hidratación que se forman.

El fenómeno de la reactividad reológica del cemento es la rapidez con la cual el cemento dado consume moléculas de agua en los primeros instantes que siguen a su mezcla con el agua (McCormick, 2001). Reactividad que se establece también entre el cemento y un superplastificante, que señala la cantidad de moléculas del aditivo que son consumidas durante los instantes que siguen a la mezcla del cemento con el agua (González, 1994).

2.4 Antecedentes Científicos

El concreto es un material con propiedades sobresalientes que se utiliza para diferentes aplicaciones en el área de la construcción tales como puentes, casas habitación, pavimentos, etc y debido a que se trabaja en su forma líquida,

prácticamente puede adquirir cualquier forma. Posee elevadas propiedades mecánicas a la compresión y a la tensión, así como un elevado modulo elástico.

Sin embargo, se ha mencionado que a pesar de estas propiedades sobresalientes y múltiples usos, dicho material presenta algunas desventajas, tales como su gran rigidez, la cual provoca que se propague la ruptura de manera rápida y que presente agrietamientos constantemente que, en algunas aplicaciones, pueden ocasionarle su falla. Por lo anterior, se ha intentado adicionarle diferentes aditivos que le proporcionen propiedades versátiles y ciertas características plásticas que mejoren aún más sus propiedades mecánicas (Gonzalez, 1994)

Por otro lado, Aitcin et al (1987), mencionan que la compatibilidad del cemento con un superplastificante se refiere a la cantidad de moléculas del aditivo que son consumidas durante los instantes que siguen a la mezcla del cemento con el agua.

Para asegurar una buena trabajabilidad de las pastas cementicias y del concreto a baja relación a/c se utilizan, plastificantes y superplastificantes (Collepari, 2006). Partículas más finas que el cemento se introducen para llenar el espacio intergranular. Así, el espacio ya no tiene que ser llenado de agua. Esto reduce enormemente la demanda de agua.

Hernández et al, (2006) establecen que en la interface cemento-agregado, denominada "aureola de transición", se presenta una zona débil, en razón que la pasta

presenta una mayor porosidad y alta proporción de hidróxido de calcio en forma de plaquetas apiladas con orientación preferente. Es en esta zona donde se advierte una microfisuración previa al estado de carga, originada por la contracción de la pasta alrededor del agregado, lo que origina un primer punto de falla.

Muchas clases de minerales de la arcilla como la bentonita, caolín, talco, mica, etc. se han utilizado como materiales de relleno inorgánicos de los compuestos de polímeros convencionales para reducir el costo o para darles propiedades especiales tales como resistencia, estabilidad térmica, aislamiento eléctrico, engrosamiento, la opacidad y el brillo. Sin embargo, la diferencia de la energía de superficie y la elasticidad entre los materiales disímiles induce la disminución de otras propiedades como la dureza, rigidez, resistencia, etc.

Lee, (2004) utilizó una metodología que consiste en separar la arcilla rica en montmorillonita de la bentonita. Los minerales de arcilla son tratados con agentes de acoplamiento para reducir la tensión interna en la interfaz, los productos deben elaborarse en un tamaño más pequeño en la medida de lo posible, así mismo nos indica que polímeros nanocompuestos con arcillas de tamaño nanométrico también se han estado desarrollando.

Un tema de alta relevancia en la actualidad es la sustentabilidad, por lo que la reducción gradual en el uso del agua es de vital importancia,

Hoy en día el uso de aditivos plastificantes y superplastificantes han generado un gran interés sobre todo en el tema de la sustentabilidad y cuidado del medio ambiente, puesto que éstos disminuyen la relación agua/cemento, que de acuerdo con la Ley de Abrahams es un efecto benéfico ya que esta ley nos indica que la relación a/c es inversamente proporcional a la resistencia de los materiales cementicios.

La naturaleza anfifílica de los plastificantes es de gran importancia ya que al tener comportamiento hidrofóbico e hidrofílico generan que exista una mayor compatibilidad con las pastas cementicias y por ende existe sinergia.

El uso de copolímeros genera que las mezclas de ambos polímeros al ser probados en el cemento, proporcionen una dispersión significativamente mejor que con un solo polímero. Plank (2009), establece que para garantizar una buena trabajabilidad del concreto con una baja relación a/c, es conveniente utilizar plastificantes y superplastificantes. Estos aditivos químicos reducen la demanda de agua del concreto en la trabajabilidad. Por esta razón, y en función de su eficacia, es que se conocen como agentes reductores de agua (plastificantes). Algunos de ellos también introducen el aire debido a su naturaleza anfifílica. Entre los superplastificantes más eficaces se encuentran los copolímeros combinados que consisten en una red troncal aniónica y cadenas laterales no cargadas. Plank sintetizó el éster de metacrilato, así como bases de alietar policarboxilatos (PCE), para plastificar las pastas de cemento y “sílica fume” con una relación a/c de 0.22. Los copolímeros de éster de metacrilato se utilizaron para dispersar el cemento, así, mientras que los copolímeros alietares son más efectivos con “sílica fume”. Las investigaciones mecanicistas que Planck utilizó revelan que en la

solución de cementos porosos, la carga superficial de la “sílica fume” se vuelve positiva por la adsorción de Ca^{2+} en grupos negativamente cargados. De esta manera, la adsorción de copolímeros de policarboxilatos para dispersar a los granos de sílice y de gases, al parecer, las superficies de hidratación del cemento y “sílica fume” son muy diferentes en cuanto a su composición química. Por lo tanto, PCE's con diferentes arquitecturas moleculares están obligados a facilitar la coordinación máxima con átomos de calcio presentes en estas superficies.

Por otra parte, la sonicación es una de las tecnologías de dispersión más avanzadas para desaglomeración y dispersión de los materiales de tamaño micro y nanométrico de los líquidos. La sonicación usa fuerzas cavitacionales de cizallamiento que son más eficaces en la mezcla de materiales de tamaño fino que los convencionales de los mezcladores y agitadores rotativos de rotor y estator. La sonicación mejora el rendimiento de estos materiales, ya que mejora la distribución de las partículas y el contacto con el agua.

Durante la hidratación, la reacción del cemento con el agua forma fases de crecimiento -C-S-H- en forma de estructuras de aguja. En la pasta de cemento ultrasonificado las fases C-S-H- son casi de 500 nm de largo, mientras que en la pastas sin sonicar las fases C-S-H- son alrededor de 100 nm, solamente.

La modificación de arcillas con diferentes tipos de iones líquidos nos permite establecer un panorama más amplio sobre el comportamiento que tendrán estas sobre cada familia de aditivos, ya sean lignosilicatos, carboxílatos o glucosas entre otras

familias, ya que cada una trabaja de manera diferente dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de cada arcilla.

Otro factor importante es la separación interlaminar de las arcillas, su determinación es muy importante para así poder predecir el tipo de interface que éstas tendrán con las pastas cementicias, ya que en materiales compuestos el área de contacto que tenga la fase continua con la fase discontinua es elemental para el análisis de la sinergia. Neung (2006), describe el procedimiento y el desarrollo de nanoarcillas funcionalizadas con diferentes estructuras heterocíclicas aromáticas para nuevas aplicaciones. Primeramente está la montmorillonita de sodio, una arcilla catiónica y líquidos iónicos basados principalmente en imidazolio. Hoy en día se encuentran todo tipo de arcillas en el mercado sin funcionalizar, en el trabajo de Neung (2006), fueron tratadas en condiciones diferentes con soluciones acuosas de tres líquidos iónicos: 1) piridinio N-etil tetrafluoroborato, 2) 1-etil bromuro de 3-metil imidazolio y 3) 1-hexil cloruro de 3-metil-IMI dazolium. Es bien interesante mencionar los métodos de caracterización en este trabajo los cuales fueron métodos tanto cualitativos como cuantitativos, estos fueron: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termo Gravimétrico (TGA), Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y análisis elemental. El resultado de la investigación de Neung consiste en el aumento general de la separación interlaminar como resultado de un intercambio de cationes de sodio con los cationes de los líquidos iónicos y la estabilidad térmica mejorada contra las nanoarcillas comercialmente modificadas con cadenas largas de sales cuaternarias de amonio. Los efectos dependen del tipo de líquido iónico.

Por otra parte Vargas, et al.(2008), describen la caracterización mediante métodos químicos, fisicoquímicos y espectroscópicos de la composición mineral, química, estructural y morfológica de una montmorillonita natural colectada en Cuencamé, Durango. La composición de las capas tetraédricas y octaédricas fue analizada por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al . Los resultados obtenidos por Vargas et al, indican que la arcilla analizada es una montmorillonita sódica con una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas, cuyos átomos de Si en la estructura del filosilicato presentan diferente composición. El 3.3% de los átomos de Al correspondientes a la estructura se encuentran sustituyendo a los de Si en la capa. Se exhibe la presencia de tres fases cristalinas que son: montmorillonita, cristobalita y cuarzo. Los datos de ese estudio indican un alto grado de cristalinidad para la montmorillonita que concuerdan con los del difractograma del estándar. Este estudio es muy importante para conocer las características mineralógicas y fisicoquímicos de las arcillas de una zona de nuestro país, pues así se puede hacer una comparación entre esas zonas y los suelos ubicados en nuestra región (Bajío). Ya que el tipo de suelo si importa, pues se puede determinar si son arcillosos y/o granulares y sobre todo para establecer un estudio previo sobre la caracterización estructural de los suelos mexicanos en general.

Las nanoarcillas son unos de los materiales que más se han desarrollado en la última década, por lo que surge por la necesidad de evaluar el comportamiento de los agregados finos (<200 Tyler a 1×10^{-9} m), ya que los materiales a esta escala tienen un comportamiento muy diferente al que presentan a nivel macroscópico.

A la fecha no hay estudios profundos que indiquen el desempeño negativo o positivo de los agregados finos en el concreto, es por eso que es importante evaluar el desempeño de tales finos. Apolo et al, (2004), determinaron la metodología óptima para la obtención de nanoarcillas, para que a futuro se pueda implementar su producción a nivel industrial. En ese artículo se estudian tres variables que son: la cantidad de agua/etanol utilizada para disgregar la arcilla, el tiempo de mezclado entre la solución de arcilla y la solución de sal de alquilamonio, y la concentración de sal de alquilamonio, para determinar cuál de ellas influye en el aumento de las intercapas de la nanoarcilla. El espacio entre las intercapas lo midieron por medio de Difractometría de Rayos X (DRX). La única variable que influye significativamente en el aumento del espacio de intercapas de la nanoarcilla es la concentración de sal de alquilamonio. Con la metodología optimizada encontrada en esta investigación se puede obtener una nanoarcilla con un espacio entre intercapas de 34.1 Å y con un costo 20 % menor comparado al de obtener la nanoarcillas utilizando la metodología antes de ser optimizada.

Vineeta (2004), ha demostrado que a 50% de humedad ambiental, la montmorillonita sódica posee una simple capa de agua, siendo el valor de $d = 12,4 \text{ \AA}$. por lo que se puede inferir que fue exitoso el intercambio catiónico y que efectivamente se trata de una arcilla montmorillonita sódica. El procedimiento para la obtención de la nanoarcilla está basado en dos trabajos científicos realizados por Lee (2004) y Vineeta (2004), bajo el principio de intercambio catiónico, con el cual se obtuvieron resultados bastante buenos.

2.5 Técnicas propuestas para los procesos de dispersión

Para este proyecto se establece el uso de tres técnicas para dispersar las arcillas contenidas en los agregados finos de las arenas. La elección de estas técnicas se hizo a través de la revisión de la literatura, ya que son procesos que no se han considerado en alta demanda y poco se ha estudiado respecto al efecto que tienen en materiales arcillosos.

2.5.1 Radiación Gamma

Los rayos gamma proceden de las materias radiactivas. Son los que tienen frecuencias más altas y las longitudes de onda más cortas de todas las ondas electromagnéticas. Son los más penetrantes.

El rayo gamma es una radiación electromagnética que emiten ciertos núcleos atómicos al pasar de un estado excitado a otro que lo está menos. La interacción de los rayos gamma con la materia se puede efectuar de tres maneras:

- Por absorción fotoeléctrica.
- Por efecto Compton (Difusión de los rayos X por un electrón) producido por los electrones atómicos.
- Por producción de parejas electrón y positrón (partícula de masa y carga igual al electrón, pero de signo positivo).

El método más usado para medir la energía de una radiación gamma consiste en la determinación de la longitud de onda utilizando un cristal como red de difracción. Se puede decir entonces, que los rayos gamma son ondas electromagnéticas de gran energía, muy parecidos a los rayos X y en ciertas ocasiones se presentan cuando

ocurre una desintegración de partículas beta (electrón emitido por los núcleos de átomos radiactivos), o bien una emisión de positrones. Por lo tanto, la radiación gamma no posee carga eléctrica y su naturaleza ondulatoria permite describir su energía en relación con su frecuencia de emisión. La radiación gamma es energía en forma de ondas electromagnéticas, tal como lo es la luz, las microondas, las ondas de radio o los rayos X. Estas formas de energía pueden ser controladas y usadas para cubrir importantes necesidades de los seres humanos, y son de hecho utilizadas cotidianamente en un amplio espectro de aplicaciones, tales como telecomunicaciones, hornos de microondas, diagnóstico y tratamientos de enfermedades o para el procesamiento de productos y sustancias que requieren un medioambiente libre de microorganismos.

Los procesos de irradiación emplean esta forma particular de ondas electromagnéticas, o sea la radiación Gamma, que se conoce también como radiación ionizante o "energía ionizante" (Figura 5). Este término es utilizado para describir estas ondas, puesto que ellas provocan en el material que contactan la formación de partículas cargadas eléctricamente, llamadas "iones".

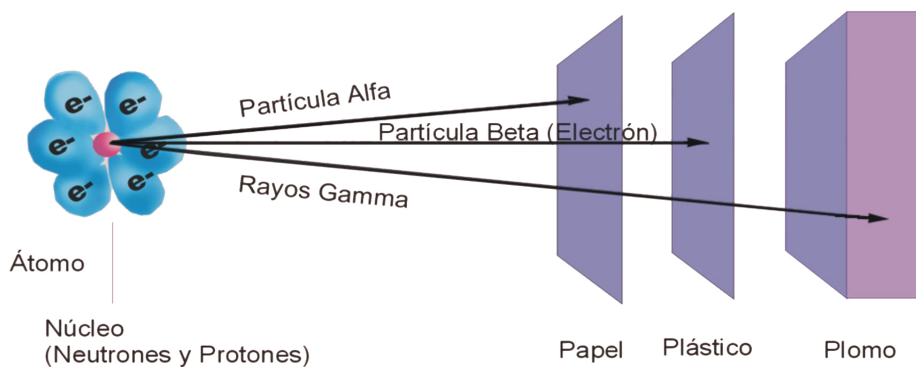


Figura 5. Representación de la Radiación Ionizante. (Pedraza, 2009)

Las partículas alfa son débiles, no pueden atravesar el papel, las partículas beta atraviesan el papel, pero no el metal delgado ni el plástico. En cambio, el rayo gamma es capaz de atravesar incluso el metal duro.

2.5.1.1 Cobalto 60

Es un metal que se caracteriza por emitir energía en forma de rayos gamma. Se lo obtiene a partir del Cobalto en su estado natural, llamado Cobalto 59, cuando es expuesto a un flujo de alta velocidad de partículas muy pequeñas llamadas neutrones. Estos neutrones son parte constitutiva de los átomos que componen la materia.

El tratamiento con radiaciones ionizantes es un método físico utilizado para lograr la esterilización de materiales empleados en el cuidado de la salud, para la descontaminación de alimentos, de materias primas y productos industriales, además de sus aplicaciones en otros campos, como veremos más adelante en el caso de las arenas. El proceso implica la exposición de los productos o sustancias, ya sea en su envoltorio final o a granel, a la energía ionizante. Esto se lleva a cabo en un recinto especial, llamado cámara de irradiación, por un período de tiempo específico para cada caso en particular. Estas ondas penetran totalmente en los productos expuestos, incluidos aquellos embalados en capas múltiples. Al igual que las microondas que se utilizan para la cocción de los alimentos, o los rayos X que se utilizan para el control del equipaje en los aeropuertos, no imparten radioactividad al material tratado, o por lo que este proceso se considera inocuo tanto para los productos y sustancias como para los consumidores de los mismos.

Esencialmente, la energía simplemente pasa a través del material expuesto, pero a diferencia de los tratamientos químicos, no deja ningún tipo de residuo. Además, no se requiere la "cuarentena" del material luego del procesamiento, por lo que el mismo puede ser liberado para la venta inmediatamente después de terminada la aplicación.

La fuente más comúnmente utilizada de rayos Gamma es el Cobalto 60. Los diversos productos y sustancias son tratados con energía ionizante emitida por Cobalto 60 en una instalación conocida como irradiador o planta de irradiación. En ella, el material es cargado en un dispositivo de transporte que lo conduce a lo largo de la planta, y en su recorrido circula por la cámara de irradiación, donde, como vimos, es expuesto a la energía ionizante. Dicha cámara se mantiene aislada del exterior mediante paredes de hormigón armado, el que sirve como blindaje para los rayos Gamma (Ferrer-Giménez, 2004). La energía suministrada por la planta de irradiación se mide en gray (ecuación 1)

$$1 \text{ Gy} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

J = Joules; Kg = Kilogramos; m = metros; s = segundos

En el SI un Gray (1000 Gy = 1 KGy) es la unidad de dosis de radiación absorbida de radiación ionizante y se define como la absorción de un joule de radiación ionizante por un kilogramo de la materia (Burcham, 1974).

2.5.2 Sonicación

La sonicación es el acto de aplicación de sonido de energía para agitar las partículas de una muestra, para diversos fines. En el laboratorio se aplica generalmente con un baño de ultrasonido o una sonda de ultrasonidos, coloquialmente conocido como un baño de ultrasonidos. La sonicación tiene numerosos efectos, tanto químicos como físicos (Suslick, 1990).

Los efectos químicos tienen que ver con la comprensión del efecto de las ondas sonoras en sistemas químicos, no provienen de una interacción directa con las especies moleculares, surge de la cavitación acústica: la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en un líquido (Flannigan, 2008). Se puede utilizar para acelerar la disolución, al romper las interacciones intermoleculares. Es especialmente útil cuando no es posible mezclar la muestra. También puede ser utilizado para proporcionar la energía necesaria para ciertas reacciones químicas para proceder.

Se utiliza comúnmente en la nanotecnología para la dispersión de las nanopartículas de manera uniforme en los líquidos, también se puede utilizar para iniciar los procesos de cristalización e incluso controlar cristalizaciones polimórficas. Se utiliza para ayudar a mezclar y aislar pequeños cristales. Es el mecanismo utilizado en la limpieza para aflojar partículas adheridas a las superficies (Keneth, 1989).

2.5.2.1 Mecanismo para la sonicación

Una corriente eléctrica transmite su energía a un sistema mecánico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Los ultrasonidos generan, a su vez, vibraciones en el material objetivo. Si contiene líquidos,

se generarán millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir su energía a otros materiales. Este fenómeno se llama cavitación.

2.5.2.2 Mezcla ultrasónica de pastas Cementicias

La mezcla de pasta de cemento por ultrasonido ofrece grandes beneficios para el moldeo de elementos prefabricados, drycast y plantas de concreto. Esto incluye: reducción del tiempo de fraguado inicial y final, menor dosis de superplastificante, más rápido y una hidratación más rápida y completa, así como mayor resistencia a la compresión.

Las tecnologías tradicionales de mezcla de concreto, proporcionan una acción de mezclado suficiente para dispersar a los aglomerados de partículas de cemento y otros materiales cementosos, como cenizas volantes o de sílice. Mientras que las partículas externas de los aglomerados son expuestas al agua, las superficies de las partículas internas permanecen secas. Esto se traduce en la hidratación lenta e incompleta (Neville, 1998)

2.5.3 Solución de Aminas

Las aminas son compuestos orgánicos derivados del amoníaco (NH_3), y son producto de la sustitución de los hidrógenos que componen al amoníaco por grupos alquilo o arilo. Se clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno en aminas primarias, aminas secundarias y terciarias (Marcano, 1982).

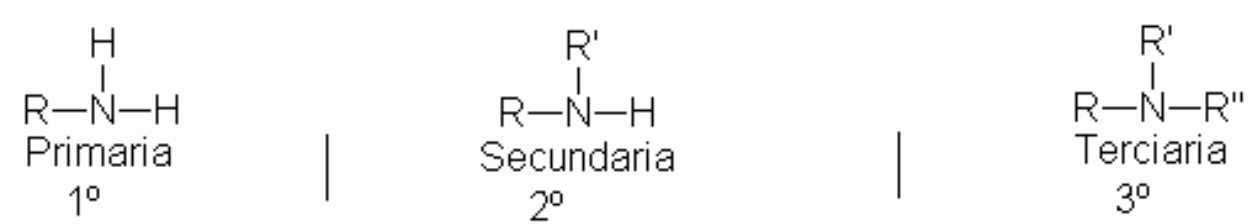


Figura 6. Clasificación de las Aminas. (Barbery, 1993)

2.5.3.1 Propiedades físicas y químicas de las Aminas

Propiedades físicas: las aminas son compuestos incoloros que se oxidan con facilidad lo que permite que se encuentren como compuestos coloreados. Los primeros miembros de esta serie son gases con olor similar al amoníaco. A medida que aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, el olor se hace similar al del pescado.

Las aminas aromáticas son muy tóxicas se absorben a través de la piel. El punto de ebullición de las aminas es más alto que el de los compuestos apolares que presentan el mismo peso molecular de las aminas. El nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, esto hace que los puentes de hidrógeno entre las aminas se den en menor grado que en los alcoholes lo cual ocasiona que el punto de ebullición de las aminas sea más bajo que el de los alcoholes del mismo peso molecular.

Propiedades Químicas. Las aminas se comportan como bases. Cuando una amina se disuelve en agua, acepta un protón formando un ión alquilamonio. Se obtienen tratando derivados halogenados o alcoholes con amoniaco.

Solubilidad: Las aminas primarias y secundarias son compuestos polares, capaces de formar puentes de hidrógeno entre sí y con el agua, esto las hace solubles en ella. La solubilidad disminuye en las moléculas con más de 6 átomos de carbono y en las que poseen un anillo aromático (Requena, 2001).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de Pastas Cementicias y Pastas de Arena

En esta parte del trabajo, se muestra el desarrollo experimental para la preparación de los diferentes materiales y mezclas realizadas.

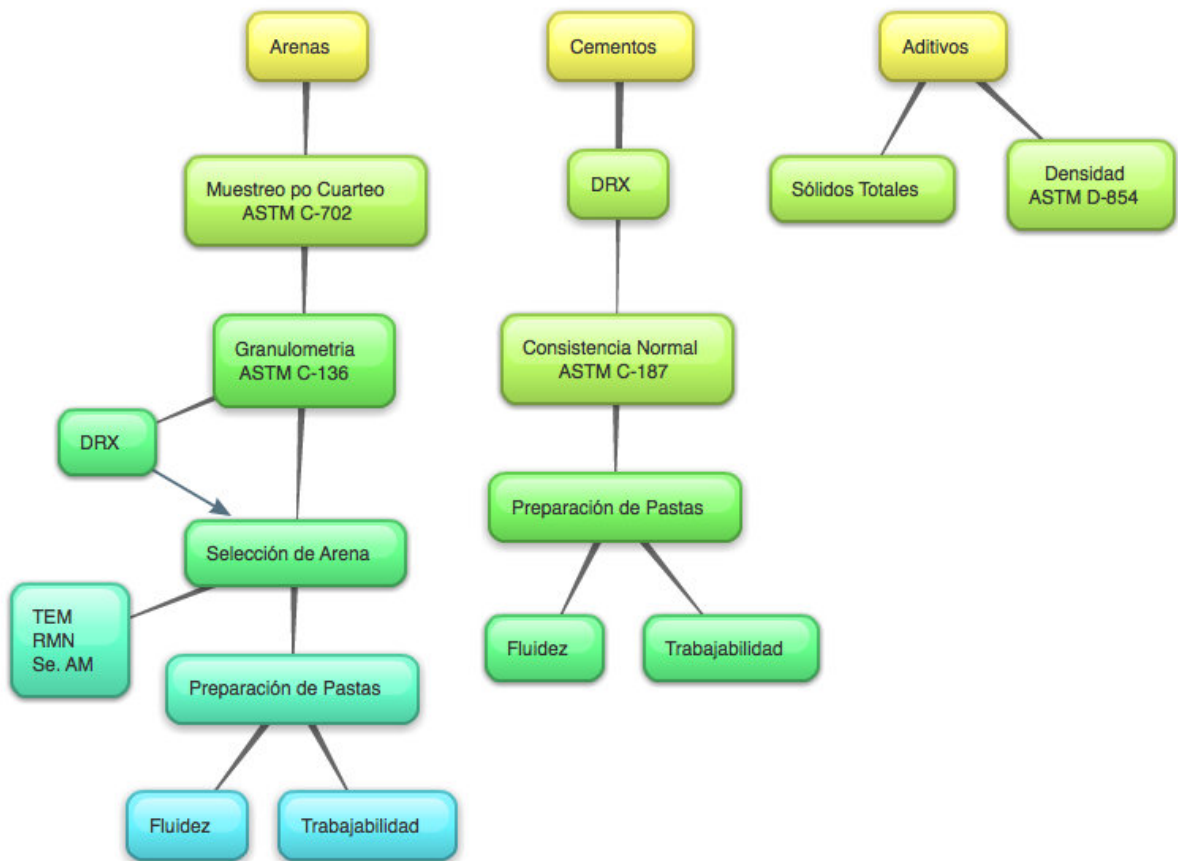


Figura 7. Metodología experimental para la preparación de los diferentes materiales y la preparación de mezclas.

Las pastas fueron evaluadas mediante pruebas de fluidez y trabajabilidad; el análisis superficial se realizó mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), así mismo, los cementos y las arenas utilizadas se evaluaron y

analizaron mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis de fases mineralógicas mediante Rietveld, y el uso de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Así mismo se muestran los procesos de dispersión de arcillas y los diferentes procedimientos tanto físicos como químicos en cada etapa de la experimentación.

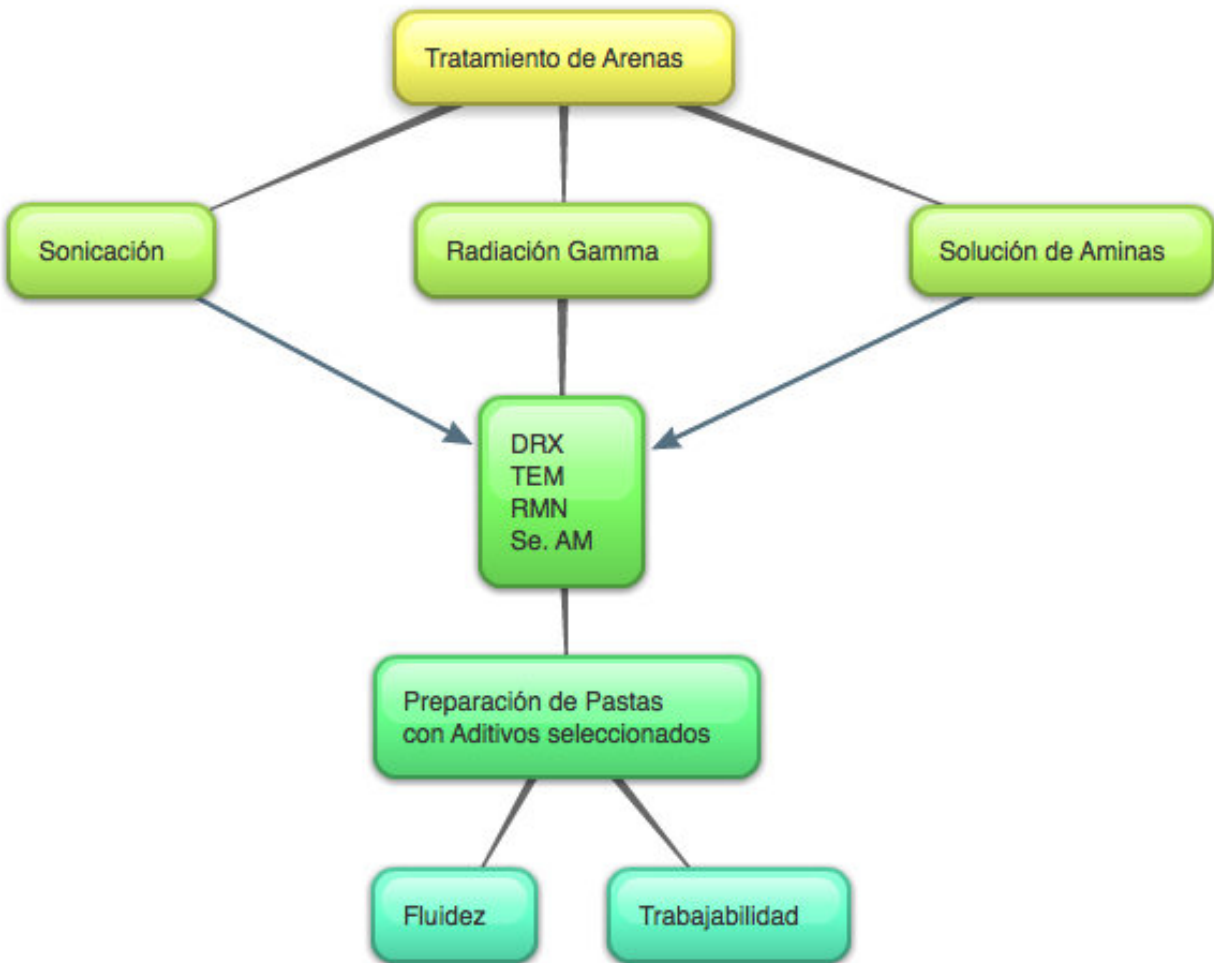


Figura 8. Metodología experimental de los procesos de dispersión de arcillas.

Los materiales que se utilizan para el proyecto son proporcionados por la empresa Sika Mexicana, por otro lado la caracterización mediante DRX se efectuó gracias a la colaboración que mantiene la Universidad Autónoma de Querétaro con el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM

3.2 Arenas

Las arenas son minerales finos comúnmente con un espesor del orden de 0.1 a 1.0 mm de diámetro. Con frecuencia contienen cierta cantidad de agua, que debe tomarse en consideración al preparar una mezcla de concreto. Las arenas ayudan a llenar los huecos entre agregados más gruesos, reducen la cantidad de porosidad, así como problemas de desintegración debido a congelamiento y descongelamiento repetido. Se evaluaron 12 tipos de arenas (Cuadro 2), la mayoría provenientes del área metropolitana de la ciudad de México para verificar qué arenas tienen presencia de arcillas en sus finos y posteriormente preparar pastas de finos de arena con los aditivos seleccionados en los resultados de pastas cementicias y así poder comparar resultados.

Clave	Nombre	Plaza	Banco
Arena 1	Arena Mina	Irapuato	Del Valle
Arena 2	Arena Volcánica	Irapuato	Huanímaro
Arena 3	Polvo Trituración	Veracruz	Chichicaxtle
Arena 4	Arena Andesita	Metropolitana	San Vicente
Arena 5	Arena Río	Veracruz	Limonos
Arena 6	Arena Natural	Apasco	Apasco
Arena 7	Arena Roja	Veracruz	Tricosur
Arena 8	Arena Natural	Coatzacoalcos	Corecta
Arena 9	Arena Andesita	Metropolitana	Huixquilucan
Arena 10	Arena Rio	Querétaro	Dolores H.
Arena 11	Arena Blanca	Veracruz	Nicolás
Arena 12	Arena Estándar	Veracruz	Chichicaxtle

Cuadro 2. Origen geográfico de las arenas evaluadas.

3.2.1 Método de muestreo por cuarteo ASTM C-702

El cuarteo se realiza con el objeto de obtener de una muestra, porciones representativas de tamaño adecuado para efectuar las pruebas de laboratorio que se requieran.

En este método se mezcla todo el material de la muestra disgregada hasta que presente un aspecto homogéneo, traspaleándolo de un lugar a otro aproximadamente cuatro veces, sobre una superficie sensiblemente horizontal, lisa y limpia, de preferencia cubierta con una lona.

Si se utiliza una lona ahulada, el material se deposita sobre ella y se mezcla levantando simultáneamente dos vértices opuestos de la lona, haciendo rodar la muestra sin que resbale y evitando que el material se salga de ella. Se repite la misma operación con los otros dos vértices y así sucesivamente, hasta lograr la mezcla homogénea del material. Una vez homogeneizada la muestra, se forma un cono, depositando con la pala el material en el vértice del mismo, para que se acomode por sí solo y procurando a la vez que la distribución se haga uniformemente.

Se forma un cono truncado, encajando la pala en el vértice del cono original y haciéndola girar alrededor de su eje con el fin de ir desalojando el material hacia la periferia, hasta dejarlo a una altura de 15 a 20 cm. Enseguida, el cono truncado se separa en cuadrantes sensiblemente iguales con la ayuda de una regla de dimensiones adecuadas al volumen de la muestra.

3.2.2 Granulometría de arenas ASTM C-136

Este ensayo consiste en dividir y separar, mediante una serie de tamices, un material en varias fracciones granulométricas de tamaño decreciente. La metodología consiste en acomodar las mallas en forma descendente (3/8, 4, 8, 16, 30, 50, 100, 200, 325) y se le coloca una charola al final, ésta retiene los finos que pasen. Se procede a agregar aproximadamente 500 gr de material e ir agitando la hilera de malla que se formó en un agitador automático por un periodo de 10 minutos, ya cuando se agito el cilindro que se forma, se pesan los residuos que se fueron quedando en cada malla y se anotan formando una tabla se deberán graficar los datos en las gráficas de la ASTM y en la de Bureau of Reclamation, al graficarla se observa si la arena es bien o mal graduada.

Para poder trabajar con los diferentes aditivos, se determinan las propiedades índice, tales como la densidad y el contenido de sólidos totales, éstos, con la finalidad de poder hacer el ajuste de la reducción del agua necesaria en base a la relación agua/arena o agua/cemento, es decir, la cantidad de agua en peso que se va sustituir por el aditivo adicionado.

3.3 Cementos

Se evaluaron 5 tipos de cemento hidráulico de diferentes plantas principalmente de la zona metropolitana, con la finalidad de preparar pastas cementicias con diferentes aditivos de la empresa Sika Mexicana así como otros de la competencia los cuales por cuestiones de confidencialidad no se presentan.

<i>Clave</i>	<i>Nombre</i>	<i>Tipo</i>
Cemento 1	Moctezuma	CPC 30
Cemento 2	Cemex-Xalostoc	CPC 40
Cemento 3	Cruz Azul-Veracruz	CPC 40
Cemento 4	Moctezuma	CPC 40
Cemento 5	Holcim-Apasco	CPC 40

Cuadro 3. Tipos de cemento utilizados para la preparación de pastas cementicias

De esta manera se pretendió evaluar el comportamiento que tienen estos aditivos en los cementos para así seleccionar los que producen mejores resultados en cuanto a las propiedades de fluidez y trabajabilidad para posteriormente escalarlos a morteros y así determinar su resistencia a la compresión.

3.3.1 Consistencia normal del cemento ASTM C-187

Esta prueba es una de las más importantes, dado que proporciona la cantidad estequiométrica óptima que necesita el cemento para hidratarse. Tiene por objeto establecer el método de ensayo para determinar la consistencia normal del cemento hidráulico mediante el aparato de Vicat o determinar la cantidad de agua requerida para preparar pastas de cemento hidráulico, de consistencia normal, para su posterior ensayo.

Aparato de Vicat.: el aparato de Vicat consiste en un soporte que tiene un vástago móvil, que pesa 300 g. Uno de sus extremos, el de sondeo, tiene 10 mm de

diámetro y una longitud mínima de 50 mm; el otro extremo tiene una aguja de 1 mm de diámetro y 50 mm de longitud. El vástago es reversible; puede sostenerse en la posición deseada por medio de un tornillo y tiene un índice ajustable que se mueve sobre una escala graduada en milímetros, rígidamente unida al soporte. El aparato de Vicat también puede estar construido con vástago no reversible, pero en este caso debe tener un dispositivo de compensación de su peso que permita cambiar el émbolo por la aguja. Las secciones terminales de la aguja y del émbolo deben ser planas y perpendiculares al eje del vástago.

El molde en el cual se coloca la pasta debe ser de forma tronco-cónica y su base mayor debe reposar sobre una placa de vidrio. El molde debe ser de material no absorbente que resista física y químicamente al ataque de las pastas de cemento.

La temperatura ambiente en la sala de trabajo, así como la de las herramientas y materiales, excepto el agua, debe mantenerse entre 20 y 27.5°C. La temperatura del agua de mezcla debe ser de $23 \pm 1.7^\circ\text{C}$. La humedad relativa en el laboratorio no debe ser menor de 50%.

El procedimiento para la determinación de esta prueba es el siguiente:

a) Preparación de la pasta de cemento.- Sobre una superficie pulida y no absorbente se coloca una muestra de 500 g en forma de cono y se le hace un hoyo en el centro. Se vierte en el hoyo una cantidad medida de agua destilada y luego, con ayuda del palustre, se pasa al hoyo el cemento seco que lo rodea exteriormente, empleando en esta operación 30 segundos. Durante los siguientes 30 segundos,

mientras se permite la absorción del agua, el cemento que aún permanece seco en el exterior del cono debe mezclarse suavemente mediante el palustre con la pasta húmeda para reducir las pérdidas por evaporación y facilitar la completa absorción. Luego se termina la operación mezclando y amasando con las manos, continúa y vigorosamente durante 90 segundos. En este último paso y en el siguiente, el operador debe usar guantes de caucho bien ajustados.

b) Llenado de moldes.- La pasta de cemento preparada se moldea con las manos dándole forma esférica y se lanza 6 veces de una mano a otra a través de una distancia de unos 150 mm. Con la muestra que permanece en una mano se llena completamente por la base mayor el molde, sostenido en la otra, quitando el exceso en esta base con un solo movimiento de la palma de la mano. Se coloca la placa de vidrio sobre la base mayor, se voltea el conjunto y con ayuda de un palustre se quita el exceso en la base menor. Finalmente, el conjunto se sacude suavemente. Durante estas operaciones se debe tener cuidado de no comprimir la muestra.

c) Determinación de la consistencia normal.- El conjunto constituido por la placa, la pasta y el molde se lleva al aparato y se centra debajo del vástago, se hace descender el mismo hasta que el extremo del émbolo haga contacto con la superficie de la pasta y se fija en esta posición por medio del tornillo. Se lee la posición inicial del índice en la escala o se desplaza el índice hasta que coincida con el cero superior; 30 segundos después de terminada la mezcla, se suelta el vástago cuidando que el aparato no esté sometido a ninguna vibración durante el ensayo. Se considera que la pasta tiene consistencia normal cuando el émbolo penetra 10 ± 1 mm, 30 segundos después de haber sido soltado. Si no se obtiene la consistencia

normal en el primer ensayo, debe repetirse toda la operación, variando la cantidad de agua, hasta obtenerla; cada vez hay que emplear cemento nuevo.

La cantidad de agua requerida para obtener una pasta de consistencia normal debe calcularse como un porcentaje en peso del cemento seco, con aproximación del 0.1% y reportarse con aproximación del 0.5%. Los resultados de dos ensayos obtenidos, no diferirán en más de 1.0%

3.4 Aditivos

Se probaron aditivos a los cuales como trabajo previo se les hizo la determinación de la densidad y la determinación de sólidos totales, pruebas necesarias para la formulación de la dosificación para las pastas de arena.

3.4.1 Determinación de la densidad de aditivos por Picnómetro ASTM D-854

La densidad de los líquidos se mide de una manera similar a como se mide la densidad de los sólidos. En este caso se emplea el del picnómetro. Es necesario tener en cuenta la temperatura porque ésta influye en el valor de la densidad: a medida que aumenta la temperatura, la densidad del líquido se hace ligeramente menor.

Un picnómetro es un pequeño cilindro metálico de volumen exacto y conocido (V_p). Se pesa vacío (w_p), luego se llena completamente (incluida la tapa) con el líquido cuya densidad se desea determinar y finalmente se pesa (w_{pl}). Con estos datos se puede calcular la densidad del líquido. Se usará el picnómetro para medir la densidad de cada

aditivo. Enjuague primero el picnómetro con un poco del líquido de interés antes de llenarlo. La densidad se calcula por medio de la ecuación

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Ecuación 2

Donde:

ρ = densidad; m = peso del líquido (gr); V =Volumen del picnómetro (ml)

3.4.2 Determinación de sólidos totales en aditivos mediante el uso de termobalanza.

Para poder obtener el porcentaje de sólidos totales que contiene cada aditivo fue necesario calcular la humedad aproximada de éstos y así poder ajustar la cantidad de material solido que incluye. La muestra fue depositada en un soporte de aluminio dentro de la termobalanza tomando 2-5 g de aditivo. Los resultados de esta determinación, así como los resultados de la densidad solo fueron utilizados para el diseño de las dosificaciones y no se discuten en el Capitulo de resultados.

3.5 Diseño de dosificación de las pastas

Dadas las pequeñas proporciones (en cuanto a cantidad de material requerido por mezcla), limitado principalmente por la dificultad de obtener la cantidad de finos necesaria para las mezclas, las dosificaciones fueron hechas de la forma más representativa posible.

Para esto los cálculos de la dosificación de los aditivos utilizados fueron realizados tomando en cuenta sólo la proporción de material activo de las sustancias. Se usó una termobalanza que determina la proporción de material sólido. La determinación del porcentaje de aditivo en solución fue de forma arbitraria. Así, para la determinación del porcentaje de sólidos totales en “base seca” se hace uso de la ecuación 3:

$$\% \text{ base seca} = \% \text{ aditivo en solución} \left(\frac{\% \text{ sólidos totales}}{100} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

3.6 Mezcla de Pastas Cementicias. Proceso interno de SIKA NMX-057-1997-ONNCE

Este método es un procedimiento que se ajustó por la empresa SIKA basado en la norma mencionada. Se prepara en una mezcladora Caframo de 2000 RPM

Se pesa el agua y aditivo en el vaso, y se mezcla 15 segundos a velocidad de 250 RPM, en seguida se vacía el cemento o arena dentro del vaso con la propela en movimiento a velocidad de 250 RPM durante 20 segundos y se detiene el equipo para poder bajar el material de las paredes del vaso en cuanto termine se cambia la velocidad del equipo a 2000 RPM y se mezcla durante 2 minutos

3.6.1 Porcentaje de fluidez

La pasta se debe vaciar en un molde cilíndrico de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura sin importar que excedamos el límite del molde ya que, a continuación, se procede enrazar y retirar la pasta excedente. En seguida se deposita el molde en la

mesa de fluidez y se levanta para dejar que caiga por gravedad la mezcla y se mide el flujo libre en milímetros.

3.6.2 Porcentaje de trabajabilidad (permanencia)

Se repite el mismo procedimiento usado para determinar el porcentaje de fluidez cada 30 minutos hasta llegar a 90 minutos.

3.7 Procesos de dispersión

Desde el punto de vista químico y estructural, el grado de hidrofiliidad o hidrofobicidad de los filosilicatos puede ser controlado por factores como: el tipo de grupo funcional, la estructura química de la unidad repetitiva y por la configuración. Factores que han permitido la búsqueda de nuevos materiales que, a través de la funcionalización o de ciertos grupos reactivos permitan tener propiedades específicas para compatibilizar con otro material.

La funcionalización consiste en modificar la estructura química de un material mediante procesos, los cuales, le añaden propiedades activas o “funcionales” a estos materiales convencionales. La idea consiste en crear afinidad entre dos o más materiales y, con ello la elaboración del composito, es decir obtener compatibilidad entre la matriz y el agregado.

3.7.1 Radiación Gamma

Las radiaciones gamma carecen de carga eléctrica, por lo tanto, no sufren desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. Tales características permiten que la radiación gamma sea capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar indirectamente las sustancias que encuentra en su recorrido (Burcham, 1974). Un rayo gamma es capaz de sacar un electrón de su órbita atómica. El electrón arrancado producirá ionización en nuevos átomos circundantes, lo que volverá a suceder hasta que se agote toda la energía de la radiación gamma incidente.

La irradiación gamma constituye un proceso eficiente para eliminar bacterias y esterilizar diversos productos como alimentos deshidratados, materiales desechables de uso médico y quirúrgico, productos herbolarios, envases diversos, medicamentos y cosméticos, entre otros artículos.

En México, el proceso de irradiación gamma se lleva a cabo desde 1980 en la Planta de Irradiación Gamma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en La Marquesa, Estado de México. Se trata de un proceso de sanitización de productos efectivo e inocuo, que en el ININ opera bajo la certificación ISO 9001: 2000. La dosis es la cantidad de radiación que recibe el producto, previamente determinada de acuerdo a las características físicas de cada caso. Las radiaciones gamma son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz pero de mayor energía y poder de penetración. Debido a que el material radiactivo (cobalto 60) está contenido en recipientes herméticos de acero inoxidable de doble pared, el producto nunca entra

en contacto con él, solamente recibe la energía de los rayos gamma, de manera similar a un foco cuyo filamento incandescente nunca está en contacto con el medio ambiente, pero su luz atraviesa el bulbo que lo contiene (ININ, 2010). Se irradiaron los finos que contienen moscovita y montmorillonita en un irradiador gamma de Cobalto 60 (Figura 9) a dosificaciones de 100 y 150 KGy. Posteriormente se elaboran las pastas de arena siguiendo la misma metodología de preparación utilizada.



Figura 9. LGI-01 Transelektro: irradiador en que se determinan las dosis de radiación gamma a dosis de 0.249 kGy/h

El método propuesto está basado en la radiación gamma; con la cual ya se han modificado materiales inorgánicos (Cökeliler, 2005), su elección se basó principalmente por su poco impacto ambiental. Aunque es un método ligeramente costoso, se cuenta con el apoyo institucional de la Universidad Autónoma del Estado de México en colaboración con la UNAM para llevarlo a cabo. De acuerdo a la literatura, para este método se utilizan dosis de radiación gamma en el rango de 100-150 KGy (Martínez-Barrera, 2006)

3.7.2 Sonicación

La sonicación es el acto de aplicación de la energía del sonido (generalmente ultrasonidos) para agitar las partículas de una muestra. El sonicador es el dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía mecánica. Este equipo genera ondas ultrasónicas por la oscilación de los transductores piezoeléctricos con una frecuencia aproximada de 20 kHz. En general, un aparato de ultrasonido incluye un recipiente, lleno de agua, que puede transmitir las ondas que se emiten por los transductores. Los sonicadores se utilizan en el campo de los materiales para optimizar los procesos de mezcla, homogeneización y desintegración.

Una corriente eléctrica transmite su energía a un sistema mecánico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Los ultrasonidos generan, a su vez, vibraciones en el material objetivo. Si contiene líquidos, se generarán millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir su energía a otros materiales. En el caso de la pasta de cemento y arena, la hidratación se inicia después de la exposición al ultrasonido.

Por lo tanto, para este proyecto se utilizó el mezclador UIP1000hd (20kHz, 1000W) de Hielscher que es un dispositivo ultrasónico potente y adaptable para pruebas de laboratorio y procesamiento industrial de líquidos y pastas. Se utiliza para aplicaciones, tales como emulsionantes, dispersión y molienda fina de partículas.

El UIP1000hd combina la flexibilidad y facilidad de manejo requeridas en la investigación y desarrollo con una destacada actuación en la operación de servicio pesado. Por esta razón, este dispositivo solo se utiliza para probar la viabilidad a escala de laboratorio, optimización de procesos.



Figura 10. Mezclador UIP1000hd (20kHz, 1000W) de Hielscher.

Las corridas ultrasónicas deben ser hechas en línea, como la pasta de cemento no se pueden almacenar por largos períodos. En un paso siguiente, el agregado, ya sea arena o grava se mezcla con la pasta de cemento. Como las partículas de cemento ya están bien dispersas en esa etapa, la pasta de cemento se mezcla bien con el agregado. El concreto está listo para ser llenado en moldes prefabricados o para el transporte. Un tanque de ruptura al lado de la mesa de mezclas de ultrasonido puede ser utilizado para procesar de manera más continua en el caso de la demanda de concreto inestable.

El corporativo de Sika en Suiza cuenta con este equipo y fue ahí donde se prepararon las pastas de arena para este proyecto.

Utilizando un único dispositivo para pruebas de laboratorio, esta unidad cubre la más amplia gama de posibles configuraciones de ultrasonidos, por ejemplo, en términos de amplitud y de la presión.

3.7.3 Solución de Aminas

Con el fin de proporcionar una referencia para la determinación del espesor de la película adsorbida, se siguieron dos tipos de protocolos de inmersión.

En el primer protocolo, la arena se sumergió totalmente en la solución de Octadecilamina (ODAMIN), mientras que en el segundo protocolo, la arena fue sólo parcialmente sumergido en una solución de ODAMIN con una parte de la muestra expuesta al aire por encima de la interface aire-solución.

Se preparó una solución 0.015 molal y 0.1 molal de Octadecilamina ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-CH}_3$; Fluka > 99,9%) utilizando cloroformo como disolvente (Aldrich, el 99,9%, EE.UU.) La arena recién cribada por la malla 100 se introduce en la solución en condiciones ambientales (25° C, humedad relativa del 35-40%) inmersa en una vaso de precipitados de vidrio con tiempos de inmersión que variaban desde 30 hasta 900 s.

Después de la exposición a la solución de Octadecilamina, las muestras (sin enjuagar) se mantuvieron directamente en un desecador hermético de vacío durante 72 h. Después de la eliminación de la solución, al observar las muestras no queda rastro de las gotas de solvente, lo que indica que la adsorción se produce sólo durante la inmersión.

<i>Octadecilamina</i>	<i>Cloroformo</i>	<i>Finos (<100 Tyler)</i>	<i>Tiempo</i>
0.015 molal	250 ml	600 gr	30, 90, 300, 900 seg
0.1 molal	250 ml	600 gr	30, 90, 300, 900 seg

Cuadro 4. Dosificaciones de Octadecilamina utilizadas a diferentes tiempos de exposición.

3.8 Caracterización de agregados

En la actualidad existe una gran diversidad de técnicas analíticas que están usando los mineralogistas en sus investigaciones. Al mismo tiempo se puede decir que todas estas técnicas se delimitan sólo con algunos aspectos de la caracterización de minerales. En otras palabras, son los métodos y técnicas de la observación y determinación que permiten obtener la información objetiva y precisa sobre la composición química, estructura cristalina y diferentes propiedades de los minerales. Estos métodos permiten determinar y caracterizar cuantitativamente las particularidades cristalológicas y las propiedades de los minerales.

Para emplear una técnica analítica de forma adecuada y eficiente es fundamental conocer sus características analíticas, especialmente los mecanismos de excitación y la respuesta del sistema de detección. Muchas de las técnicas de estudio de minerales emplean una amplia variedad de fenómenos físicos. Estas técnicas se

basan en principios diferentes, pero tienen un objetivo común: producir una señal que se pueda medir y esté relacionada con la concentración de sus constituyentes. A continuación se describen brevemente sólo las principales técnicas analíticas de una amplia variedad de técnicas empleadas actualmente en el estudio y caracterización de minerales. Entre ellas se puede señalar las siguientes:

- Análisis químicos: análisis elemental por fluorescencia de rayos X (XRF), Análisis de absorción atómica (AAA),
- Análisis cristalográfico: difracción de rayos X; Técnicas Espectrométricas: Espectrometría óptica, Infrarrojo y Raman;
- Microscopía electrónica de barrido y transmisión;
- Otras técnicas analíticas en la investigación de minerales: efecto Mössbauer (γ -espectrometría), resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia paramagnética electrónica (RPE), luminiscencia, análisis térmico.

Para este trabajo se utilizaron el análisis de fases cristalográficas por Fluorescencia de Rayos X mediante la técnica de Rietveld, difracción de rayos X, resonancia magnética Nuclear y determinación de la superficie específica mediante la absorción de azul de metileno (Se AAM).

3.8.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que

parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

3.8.1.1 El estado cristalino

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X (Hammond, 1990).

En función del tipo de fuente de partículas empleada se puede hablar de difracción de rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones. De éstas, la difracción de rayos X es, sin duda, la técnica de aplicación más general y la más ampliamente utilizada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas, etc.

3.8.1.2 Producción de rayos X.

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X (Willard, 1991).

Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la figura 9.

Los elementos básicos de este tipo de tubos (figura 11) son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío. El filamento que hace de cátodo suele estar rodeado de una pantalla metálica llamada focalizador, abierta sólo en la dirección de salida de los electrones hacia el ánodo y mantenida a potencial negativo con objeto de repeler los electrones que van en otras direcciones y dirigirlos hacia el ánodo.

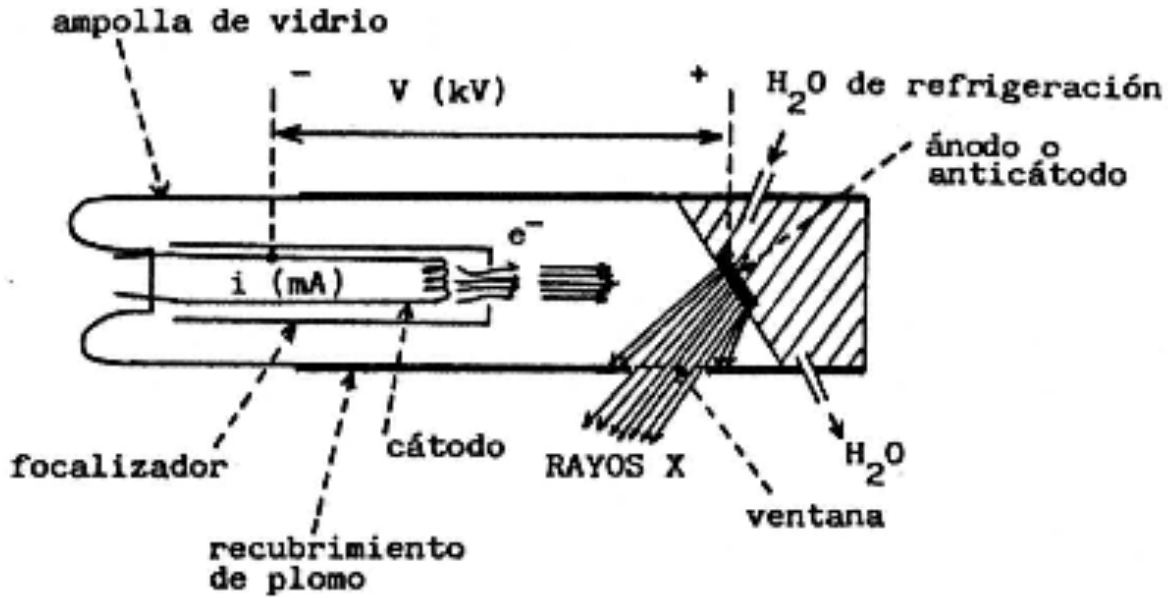


Figura 11. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.

El espectro de rayos X emitido por estos tubos está constituido (figura 10) por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral (espectro continuo, no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen unos máximos de intensidad que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

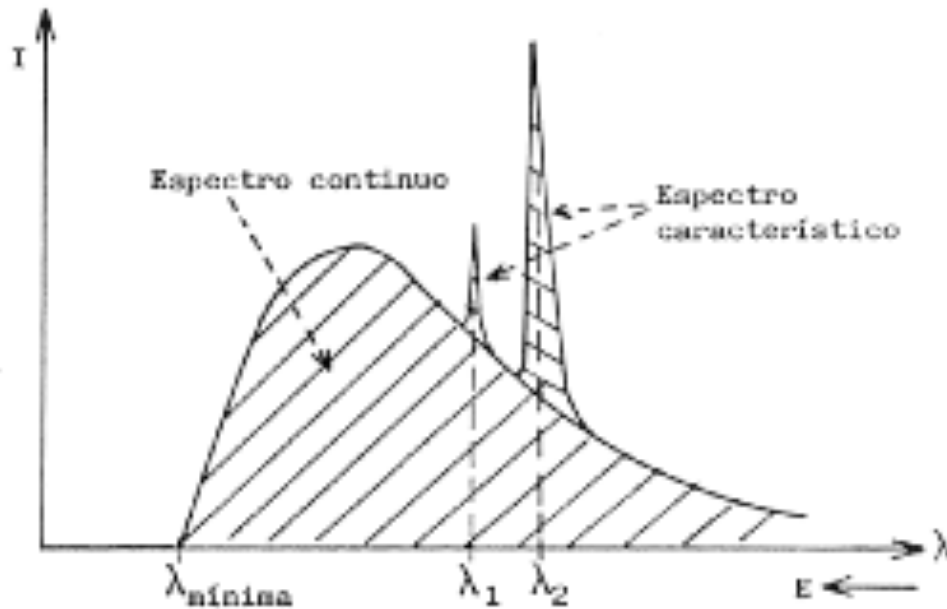


Figura 12. Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X. (Albella, 1993)

La posición de la longitud de onda mínima sólo depende de la diferencia de potencial aplicada al tubo, mientras que su intensidad total sólo depende de la diferencia de potencial y de la intensidad de corriente aplicada.

3.8.1.3 Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia

Cuando los rayos X inciden sobre la materia ocurren diferentes fenómenos de interacción como absorción, fluorescencia, emisión de fotoelectrones y dispersión de rayos X, identificados en la figura 13.

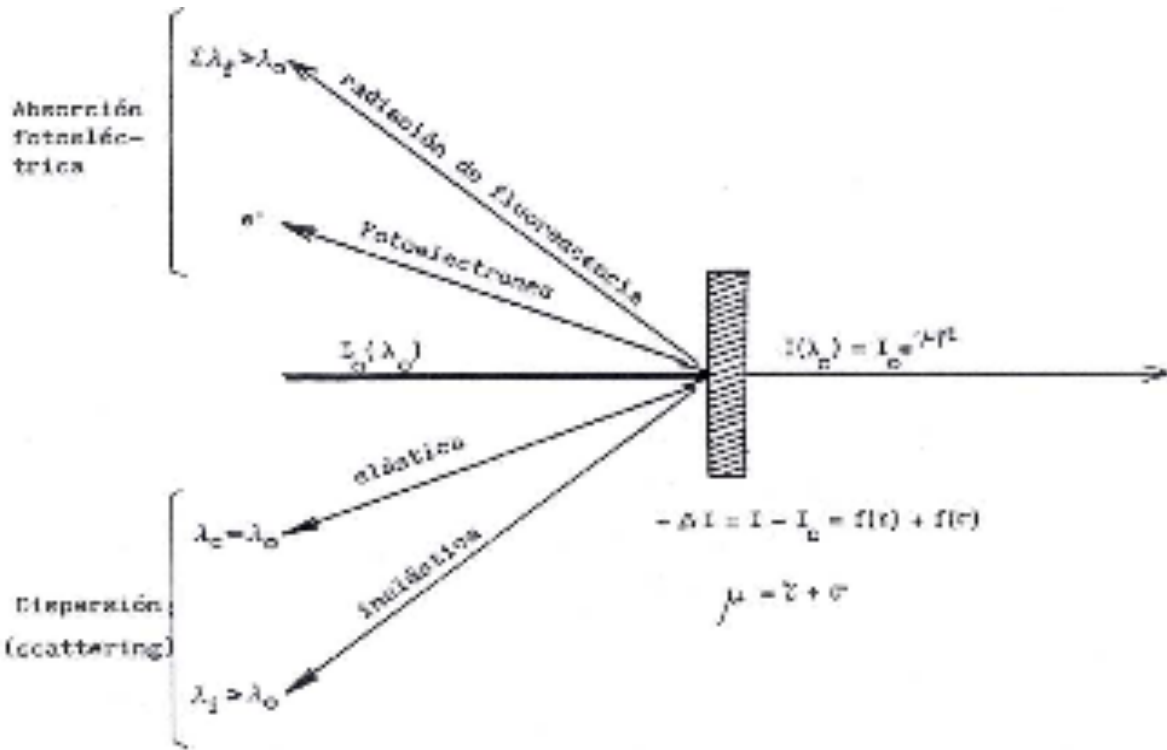


Figura 13. Fenómenos de interacción de los rayos X con la materia. (Albella, 1993)

3.8.1.4 Dispersión (“scattering”) de los rayos X

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón (figura 13). En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X de los cristales.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Una red cristalina es una

estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre átomos. Los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la figura 14 y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle). La figura 14 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así tenemos

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 4}$$

Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma.

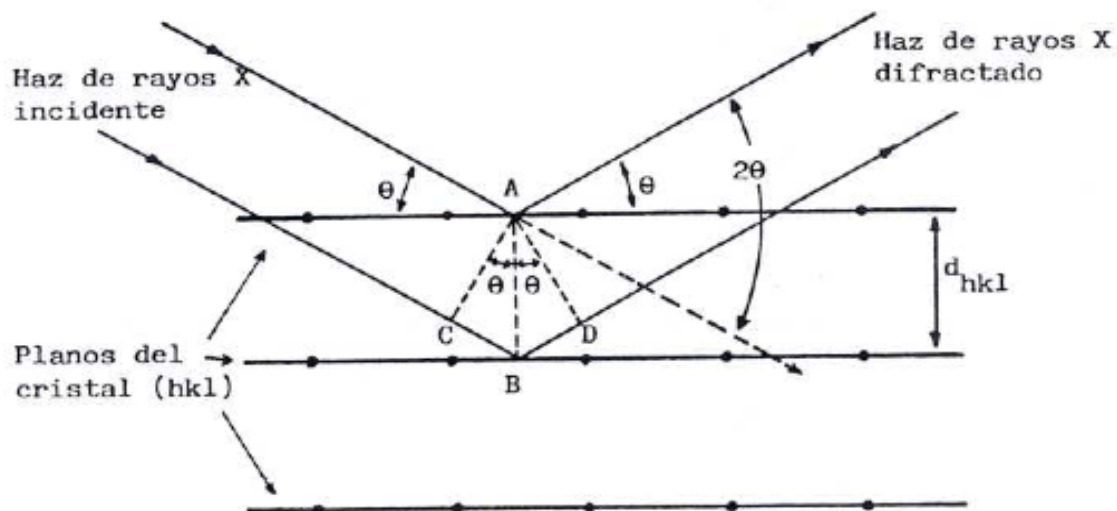


Figura 14. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal. (Albella, 1993)

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan (Albella, 1993).

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se dice que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

En algunos casos, es interesante realizar el estudio de la evolución térmica de los difractogramas (termodifractometría) para conocer la evolución de la cristalinidad de la muestra, caracterizar los procesos de descomposición térmica, los cambios de fase que tienen lugar, etc.

En este trabajo, la DRX fue utilizada para evaluar la estructura cristalográfica de los compuestos formados en las diferentes composiciones de los finos de arenas utilizadas. Se encontró que las muestras presentan principalmente dos filosilicatos potencialmente precursores de las malas propiedades en los morteros y concretos, la montmorilonita y la moscovita.

3.8.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es un método espectrofotométrico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos y en su aplicación más común, en las propiedades del núcleo de hidrógeno. Así mismo los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, a través de procesos que se detallarán posteriormente, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas.

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β .(Herrmann, 1996)

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Como se observa en la Figura 15, el espectrómetro de RMN consiste esencialmente en:

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Una computadora y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

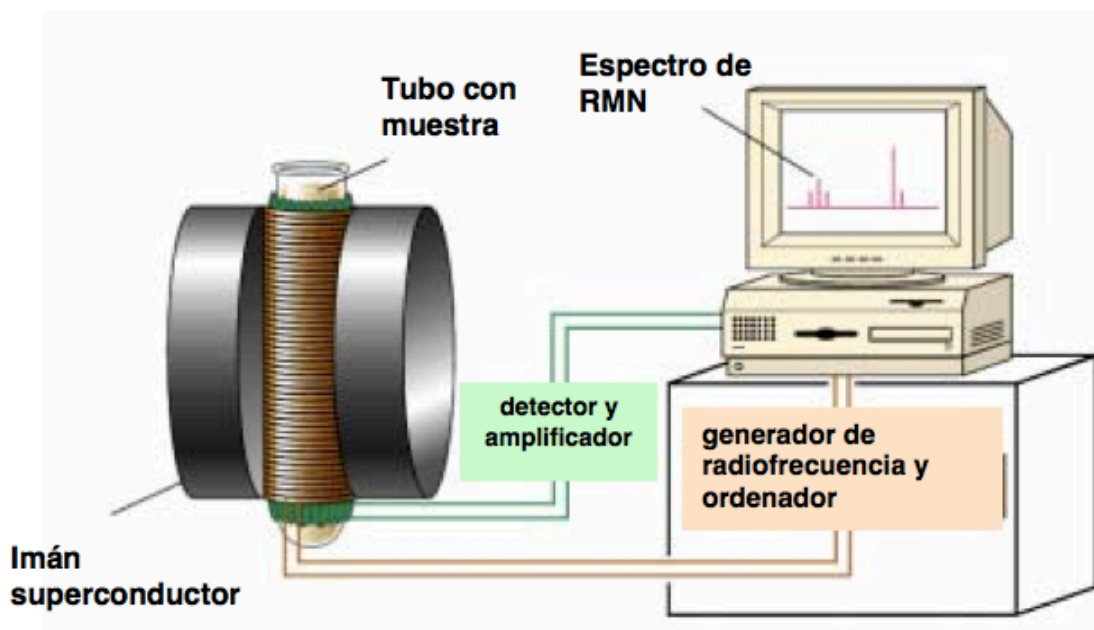


Figura 15. Esquema de un espectrómetro de RMN. (Morrison, 1992)

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Una computadora captura los datos de la intensidad con respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN). Un espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando menos de 5 mg de muestra.

Cuando una muestra que contiene núcleos, por ejemplo protones, dotados de ciertas propiedades magnéticas, es colocada entre los dos polos de un imán y sometida al campo de radiofrecuencia (rf) del emisor, es capaz de absorber energía de rf (es lo que se llama entrar en resonancia). Para relaciones bien determinadas entre la fuerza

del campo magnético B_0 y la frecuencia del emisor ν , una señal es detectada por el receptor.

Un espectro de RMN convencional de un líquido o una disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz, lo que impide la obtención de información de manera fácil. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el ^{13}C (1.1 %). La diferencia en la forma de línea de sólidos y líquidos proviene de la diferente movilidad de las moléculas. En estado líquido o en disolución, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropas, que están presentes en muestras sólidas. De este modo, la obtención de espectros de alta resolución de sólidos exige la aplicación de técnicas especiales.

Sí una muestra sólida se gira suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de 54.7° con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución (Medek, 1999).

3.8.2.1 Giro al ángulo mágico (MAS)

El giro al ángulo mágico, o MAS (por sus siglas en ingles), se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de estado sólido. El objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la

anulación de las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear.

Cuando el vector internuclear forma un ángulo $\theta=54.74^\circ$, el ángulo mágico, con el campo estático, el término $(3\cos^2\theta-1)=0$ y las interacciones dipolares heteronucleares se anulan. Asimismo, también se anulan la anisotropía de desplazamiento químico cuando el eje principal z de la molécula forma el ángulo mágico con el campo estático B_0 .

Si rotamos la muestra en torno a un eje inclinado a un ángulo θ_R con respecto al campo aplicado, el ángulo θ que describe la orientación del tensor interacción fijo en una molécula de la muestra varía con el tiempo.

Rotando una muestra policristalina rápidamente se hace que el eje principal del elipsoide se alinee con el eje de rotación; el efecto es eliminar la anisotropía. Así pues, si la velocidad de rotación es suficientemente rápida comparada con la anisotropía de la interacción, ésta se promedia a cero. Cuando una muestra gira, la orientación de los cristales varía, y por lo tanto los valores de todos los cristallitos se hacen dependientes del tiempo.

Para que el giro al ángulo mágico reduzca un espectro de una muestra en polvo a una única línea al desplazamiento químico isótropo, la velocidad de giro de la muestra debe ser rápida comparada con la interacción anisótropa; un factor de alrededor 3 o 4. Cuando la velocidad de giro es menor, el espectro contiene unas líneas finas que

aparecen a números enteros de la velocidad de rotación con respecto a la señal isotrópica, y que se denominan bandas de rotación

La línea “isotrópica” no es necesariamente la más intensa, pero se puede identificar porque es la única que no modifica su posición cuando se varía la velocidad de giro de la muestra (Figura 16). Las bandas de rotación siempre aparecen en fase en un sólido perfecto, pero pueden aparecer también en antifase cuando existe orientación preferente de los cristales en la muestra. Hay que destacar que la anisotropía de desplazamiento químico en unidades de frecuencia es proporcional a B_0 , y por lo tanto, al trabajar a campos mayores, se hace más difícil eliminar esta anisotropía (se requieren mayores velocidades de giro).

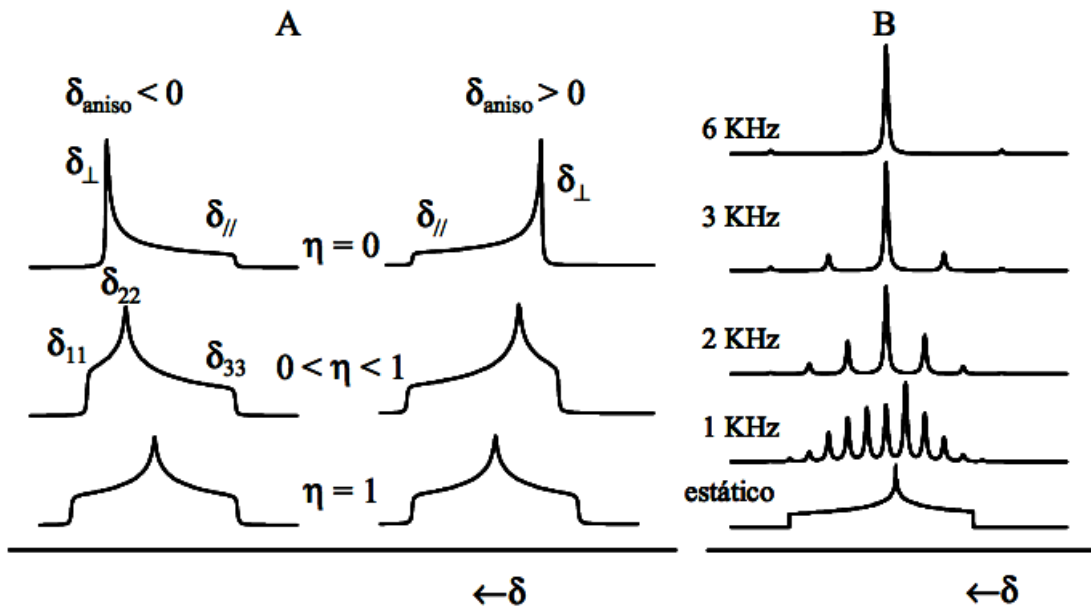


Figura 16: Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN de muestras en polvo: A) en estático, y B) girando al ángulo mágico a distintas velocidades. (Medek, 1999).

Los tres valores principales del tensor desplazamiento químico se expresan frecuentemente en función de la frecuencia isotropica δ_{iso} , la anisotropía δ_{aniso} , y el parámetro de asimetría η .




A partir de las ecuaciones que describen el acoplamiento dipolar homonuclear, se desprende que esta interacción también depende del factor geométrico ($3\cos^2\theta^{-1}$), y por lo tanto se anula con la rotación de la muestra al ángulo mágico, si la velocidad es rápida comparada con la anchura de línea producida por el acoplamiento dipolar homonuclear. Actualmente, existen sondas comerciales que permite alcanzar velocidades de 30 kHz, y es posible girar la muestra hasta 50 kHz. Estas velocidades son suficientemente rápidas para producir espectros de alta resolución de ^1H en muchos sólidos orgánicos cuyo ensanchamiento de línea por acoplamiento dipolar homonuclear, normalmente del orden de 20-50 kHz.

A velocidades de rotación mucho menores que la anchura dipolar homonuclear, el giro al ángulo mágico tiene muy poco efecto en el espectro de RMN, y la señal ancha que se observaría en ausencia de giro al ángulo mágico se altera muy poco. A velocidades de giro intermedias (entre la cuarta parte y la mitad de la anchura de línea dipolar), aparecen líneas de rotación, pero presentan un carácter muy diferente a las que aparecen debido a la eliminación incompleta de la anisotropía de desplazamiento químico o las interacciones dipolares heteronucleares; las primeras son anchas y las segundas estrechas. En el caso de acoplamiento dipolar homonuclear el estado del sistema de spines cambia en la escala de tiempo de rotación de la muestra, lo que

impide que se promedie completamente la interacción dipolar en el sistema de spines. (Medek, 1999).

3.8.3 Superficie Específica (S_e) Mediante Absorción de Azul de Metileno

La superficie específica (S_e) es definida como la relación entre la superficie de una partícula A_p y su masa m . Resulta una medida independiente y complementaria al análisis granulométrico (Santamarina et al. 2001). Su valor determina el balance entre fuerzas capilares, eléctricas y gravimétricas actuantes sobre las partículas, afecta la permeabilidad, y controla la adsorción y retardación durante la difusión química.

Forma o Geometría	Dimensiones	Ejemplos	Superficie específica
Esferas y cubos 	Diámetro (o lado) D	Alofanas	$S_e = \frac{6}{D \cdot \rho_w \cdot G_s}$
Cilindros y primas 	Diámetro (o lado) D , largo L (con $L \gg D$)	Haloisita, Imogolita	$S_e = \frac{4}{D \cdot \rho_w \cdot G_s}$
Formas aplanadas 	Espesor t , ancho D , y largo L (con $t \gg L \gg D$)	Montmorillonita, Caolinita, Mica	$S_e = \frac{2}{t \cdot \rho_w \cdot G_s}$

ρ_w = densidad del agua, G_s = gravedad específica, S_e = superficie específica

Figura 17. Superficie específica teórica para distintas geometrías. (Santamarina, 2001)

La figura 17 muestra la superficie específica teórica para diferentes geometrías. Las ecuaciones en esta tabla confirman que la S_e está controlada por la menor dimensión de las partículas.

Los límites de Atterberg, son una expresión de la superficie específica de los suelos. Efectivamente, para una capa de agua absorbida de espesor h el contenido de humedad w para partículas aplanadas es:

$$w = h \cdot S_e \cdot \rho_w \quad \text{Ecuación 5}$$

siendo ρ_w la densidad del agua. Evidencia experimental confirma que el límite líquido (LL) se relaciona con la S_e (Farrar; Coleman, 1967):

$$S_e \left[\frac{m^2}{gr} \right] = 1.8 \cdot LL[\%] - 3.4 \quad \text{Ecuación 6}$$

Existen diferentes técnicas para la determinación de la S_e :

- 1) absorción de moléculas de una solución - método aconsejado en suelos expansivos;
- 2) absorción de moléculas en estado gaseoso, como por ejemplo nitrógeno, vapor de agua o CO_2 .
- 3) otras técnicas basadas en propiedades termodinámicas, en difusividad de los patrones de difracción de rayos X, o en propiedades eléctricas.

La técnica de absorción de azul de metileno corresponde al primer grupo. Es una técnica sencilla, económica y conveniente para cualquier laboratorio. El catión de Azul de Metileno (AM), tiene forma prismática de dimensiones $17\text{Å} \times 7.6\text{Å} \times 3.25\text{Å}$. La superficie máxima cubierta por un catión de AM es $\sim 130 \text{Å}^2$, aunque puede ser menor

dependiendo de la orientación del catión con respecto a la superficie de la arcilla que lo absorbe.

Los cationes de una solución acuosa de cloruro de azul de metileno (peso molecular 319.87 g/mol, (Figura 16) son absorbidos por las cargas negativas de la superficie de las arcillas. La Se es computada con la cantidad del AM absorbido. Los pasos a seguir en la técnica de absorción de AM utiliza capilaridad en papel de filtro para detectar exceso de catión AM:

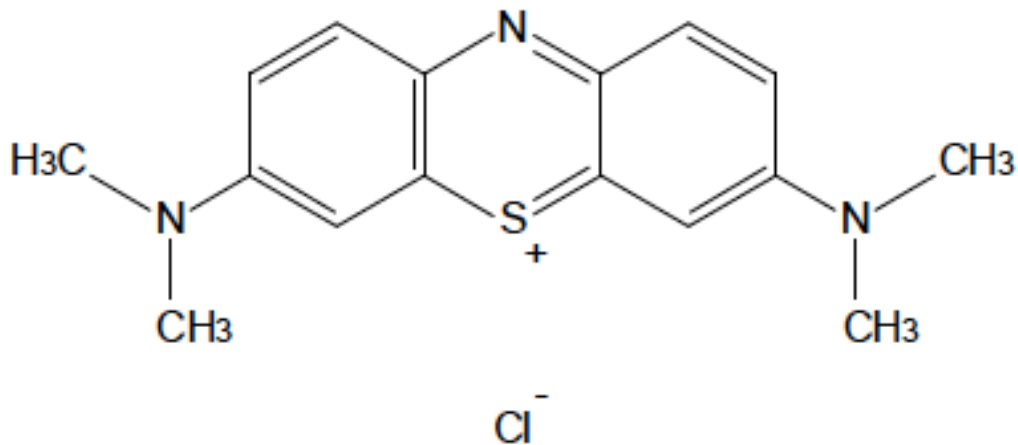


Figura 18. Estructura del catión de azul de metileno, correspondiente al Cloruro azul de metileno + Cl^-

El procedimiento de preparación del azul de metileno se describe a continuación:

1. Preparar la solución acuosa de AM mezclando 1.0 gr. de polvo seco de AM con 200 mL de agua deionizada.
2. Preparar una suspensión de suelo mezclando 10.0 gr. de suelo secado a horno con 30 mL de agua deionizada.

3. Agregar la solución de AM a la suspensión de suelo en incrementos de 0.5 mL.
4. Mezclar la suspensión durante un minuto para dar tiempo al catión AM de ser absorbido sobre la superficie mineral, reemplazando los cationes en la capa difusa.
5. Colocar una gota de la suspensión sobre papel de filtro tipo P5 (~95 g/m², ~4 mL/min de flujo; por ejemplo Fisherbrand P5). La gota se absorbe por capilaridad formando una marca circular.
6. Terminar el ensayo cuando un halo azul claro se forma concéntricamente alrededor de la gota sobre el papel. Este “punto final” indica exceso de AM en el fluido, es decir, saturación de la superficie mineral.
7. Registrar el numero N de incrementos de 0,5 mL de AM necesarios para alcanzar el “punto final” y computar la S_e como:

$$S_e = \frac{1gr}{319gr/mol} \cdot \frac{1}{200mL} \cdot (N \cdot 0.5mL) \cdot N_{Av} \cdot A_{AM} \cdot \frac{1}{10gr} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde:

$N_{Av} = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol es el Número de Avogadro y

A_{AM} es el área cubierta por un catión de AM, asumida generalmente en 130 Å².

4 . ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el inicio de este trabajo y conocer mejor el comportamiento que se tiene al realizar pastas cementicias y pastas de arena con los aditivos,

Para cada uno de los aditivos se determino su densidad y porcentaje de solidos totales.

4.1 Granulometría de Arenas ASTM C-136

Este ensayo consiste en dividir y separar, mediante una serie de mallas Tyler, un material en varias fracciones granulométricas de tamaño decreciente 3/8, 4, 8, 16, 30, 50, 100 y 200. Después de realizar la homogeneización de la arena mediante el método de muestreo por cuarteo (ASTM C-702) Se realizó la granulometría para 12 arenas de varias partes del país principalmente del área metropolitana. En el cuadro 6, se incluye la información de % de finos para cada tipo de arena.

De las cuales solo dos tipos de arena fueron consideradas para la experimentación de pastas:

Arena 4: arena tipo andesita proveniente de San Vicente con un porcentaje de 17.36% de finos y que por análisis de DRX no se detecta la presencia de arcillas.

Arena 10: arena de río LPM proveniente de Dolores Hidalgo con un porcentaje de 7.26% de finos y que por análisis de DRX se identifica la presencia de arcillas principalmente la Montmorillonita.

Clave	Nombre	% finos	% finos
		(malla <100 Tyler)	(malla <200 Tyler)
Arena 1	Arena Mina	10.86	4.59
Arena 2	Arena Volcánica	19.25	10.21
Arena 3	Polvo Trituración	10.43	4.21
Arena 4	Arena Andesita	17.36	9.99
Arena 5	Arena Río	27.09	10.59
Arena 6	Arena Natural	29.69	16.28
Arena 7	Arena Roja	18.54	12.23
Arena 8	Arena Natural	11.37	3.06
Arena 9	Arena Andesita	4.73	1.33
Arena 10	Arena Rio	7.26	1.72
Arena 11	Arena Blanca	24.65	8.34
Arena 12	Arena Estándar	18.21	9.17

Cuadro 5. Granulometría de arenas correspondiente a la malla 100 y a la malla 200 Tyler.

El resultado del estudio granulométrico muestra que el porcentaje de finos que pasa la malla 100 Tyler es de 17.36% y 9.99 % en la malla 200 Tyler para la arena 4, lo cual nos indica una alta cantidad de finos presentes en esta arena, lo cual se puede corroborar en la siguiente curva granulométrica.

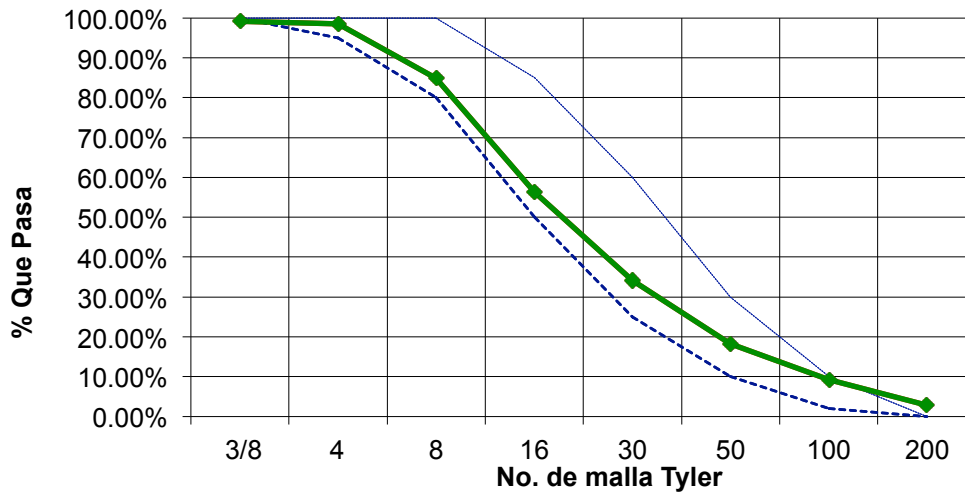


Figura 19. Curva Granulométrica para la arena 4: arena andesita

Para la arena 10, el resultado del estudio granulométrico muestra que el porcentaje de finos que pasa la malla 100 Tyler es de 7.26% y 1.72 % en la malla 200 Tyler, lo cual caso contrario a la arena 4, nos indica una baja cantidad de finos presentes en esta arena, lo cual se puede corroborar en la siguiente curva granulométrica.

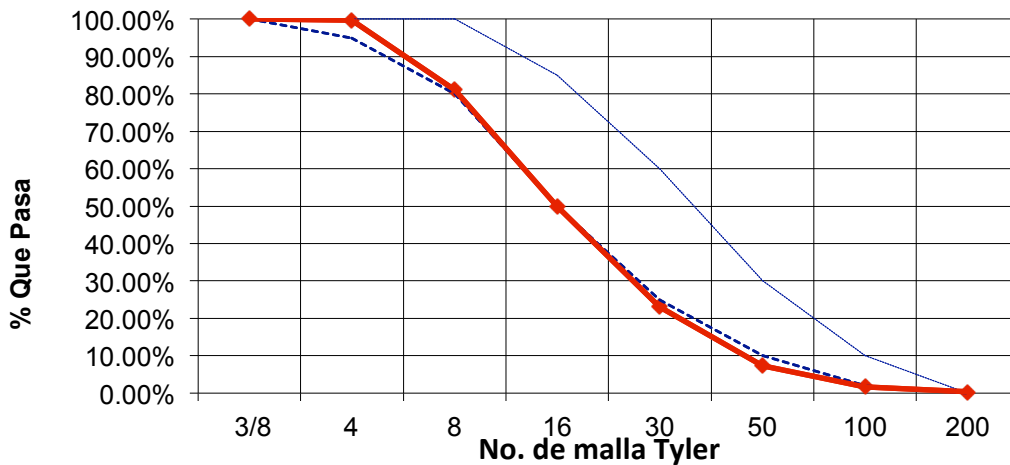


Figura 20 Curva Granulométrica para la arena 10. arena de río LPM

4.2 Preparación de Pastas Cementicias

Este método se ajustó por la empresa Sika Mexicana de acuerdo a la norma NMX-057-1997-ONNCE. Se utilizó para preparar pastas cementicias y pastas de arena con una mezcladora Caframo, esta mezcladora fue elegida porque su fuerza de corte simula mejor las condiciones de mezclado y las fuerzas de rozamiento que ocurren cuando las pastas de cemento se preparan en un mezclador convencional (Farrington, 2007).

Para la realización de pastas cementicias se probaron 5 tipos de cemento los cuales fueron: Monterrey CPC 30, Monterrey CPC 40, Holcim Apasco CPC 40, Cemex CPC 40 y Cruz Azul CPC 40. Para cada uno de los cementos se prepararon pastas como muestras testigo para poder hacer la comparación con cada aditivo utilizado. Se prepararon pastas cementicias a 3 dosificaciones de aditivo diferentes, de las cuales se computaron la fluidez vs control en base a un testigo para cada cemento. La relación a/c utilizada fue de 0.36 la cual se determinó en pruebas preliminares de acuerdo a un proceso interno de SIKA en base a la norma NMX-057-1997-ONNCE.

De esos resultados se eligieron 4 aditivos correspondiente a bases diferentes que tuvieron mejor resultado en cuanto al porcentaje fluidez vs control y trabajabilidad, siendo estos de 3 familias de aditivos diferentes, los aditivos MR1 y PC2 son polycarboxilatos, el aditivo Sikament 410 de la familia de los plastificantes y el Sikaplast 92 de los superplastificantes.

Trabajos previos han demostrado que usando poco superplastificante se pueden tener buenos resultados de fluidez (Schröfl et al, 2008). Se observa en la Figura 21 los diferentes porcentajes de fluidez de cada aditivo para cada tipo de cemento, dando valores iniciales arriba del 10% de fluidez y llegando a valores superiores a 200% a dosificaciones promedio de 0.25% de aditivo (base seca), lo cual indica que los aditivos utilizados en cementos tienen buen comportamiento como Superfluidificantes siendo plastificantes y reductores de agua.

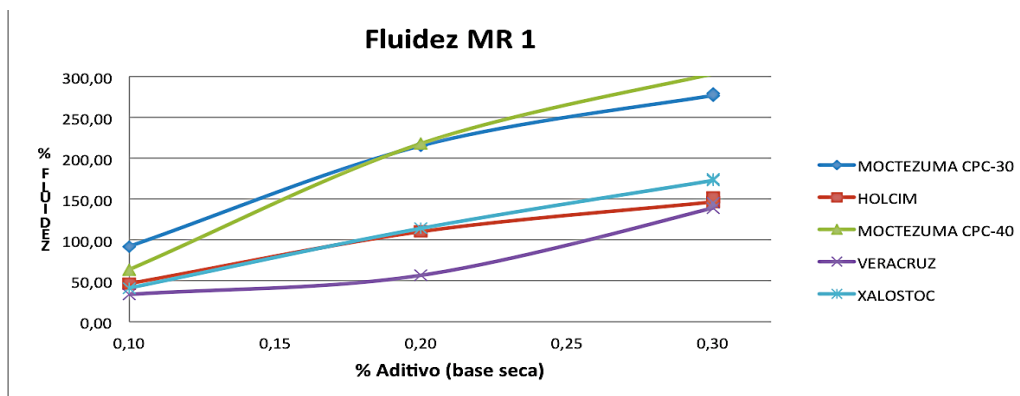
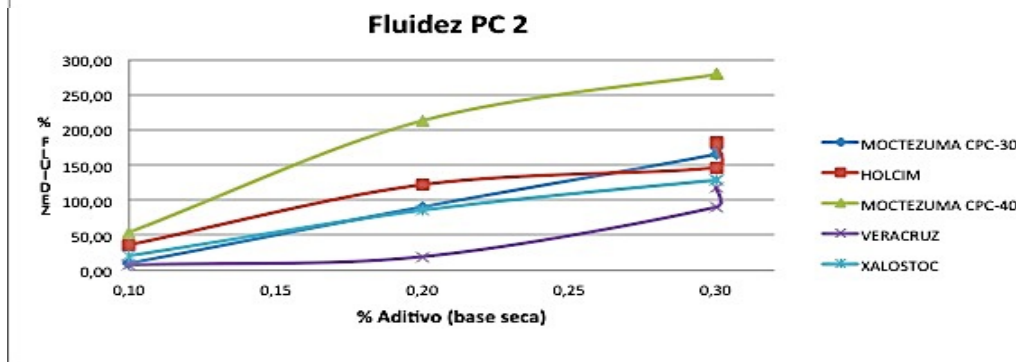
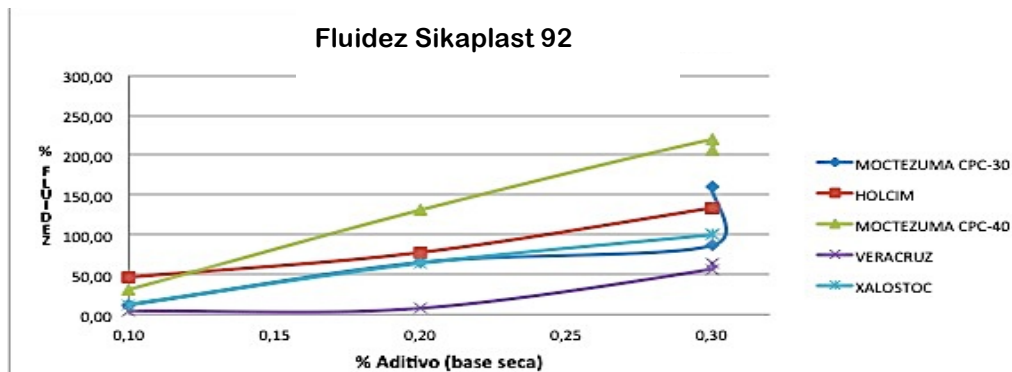
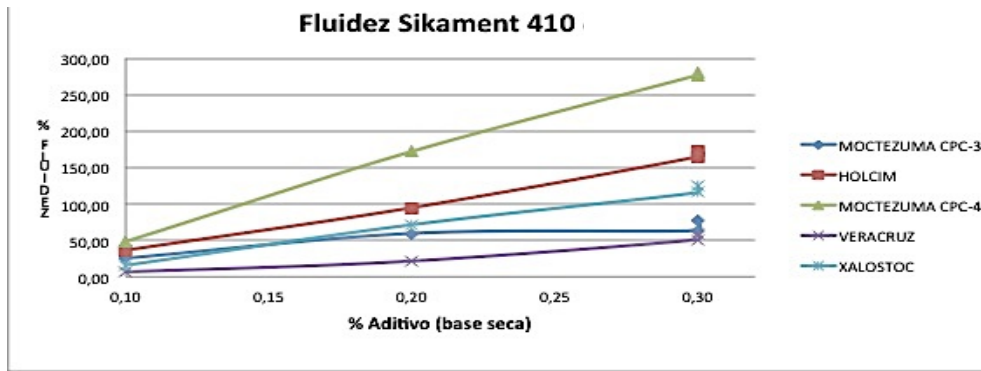


Figura 21. Comparación del porcentaje de fluidez para los aditivos a) Sikament 410 , Sikaplast 92 , PC2 y MR1, para cada tipo de cemento a una relación agua/cemento de 0.36

En general, el aditivo MR1 alcanza los mayores valores de % de fluidez (mas del 300% con 0.3% de aditivo). Los aditivos Sikament 410 y PC2 presentan máximos similares (mas del 250% con 0.3% de aditivo). El Sikaplast 92 presenta los mejores porcentajes de fluidez (210% aproximadamente).

Se observa que el cemento que mejor se comporta es el Moctezuma CPC-40, sin embargo, el que se usa para este proyecto es el Xalostoc CPC-40 debido a que es el cemento que mas se utiliza en la empresa Sika y el de mayor volumen de producción en la zona metropolitana de la ciudad de México además de que es el cemento que tiene un comportamiento de fluidez similar en todos los cementos evaluados. Así, este cemento fue elegido para trabajar posteriormente con muestras de mortero utilizando la dosificación menor de los aditivos probados en pastas cementicias es decir, 0.15 % de aditivo (base seca) par analizar su comportamiento en cuanto a resistencia a la compresión para 1, 3, 7 y 28 días de acuerdo a la norma NMX-C-021-ONCCE-2004, utilizando una relación agua/cemento de 0.51 con el Cemento Moctezuma CPC 40.

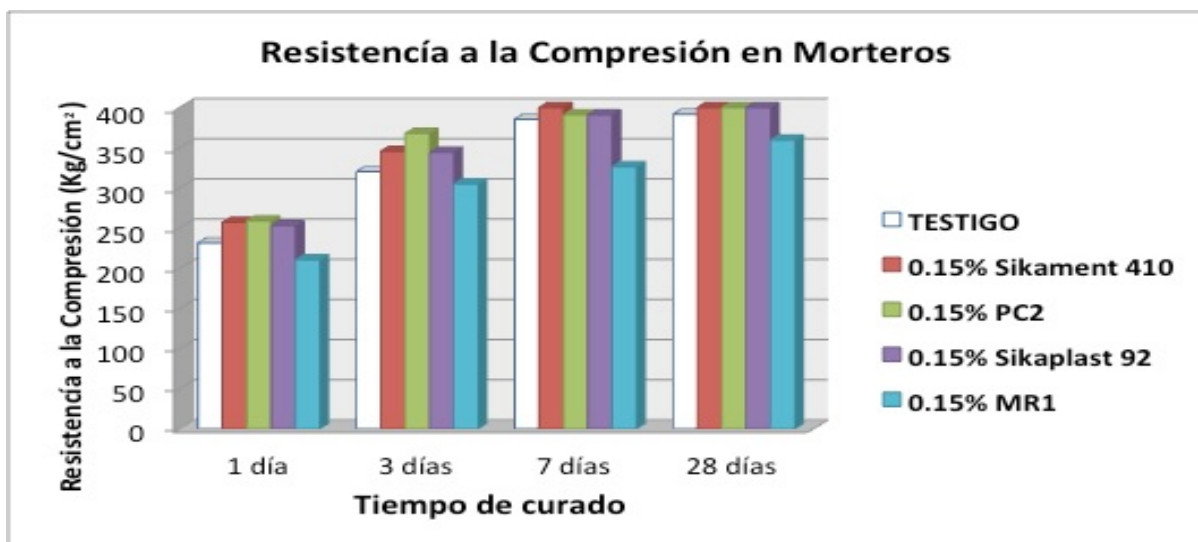


Figura 22. Resistencia a la Compresión a dosificaciones de 0.15% (base seca) a 1, 3, 7 y 28 días de curado.

Se observa en la figura 22 que la adición de los aditivos Sikament 410, PC2 y Sikaplast 92 aumentan la resistencia a la compresión de los morteros en comparación con el testigo, solamente el aditivo MR1 disminuye, por lo tanto se excluye de los análisis siguientes.

La reducción de agua también se presenta debido a la adición de los aditivos

Muestra	Agua (ml)	Fluidez (mm)	Relación a/c	% Reducción Agua
Testigo	380	110	0.514	0
CPC 40 @ 0.15% Sikament 410	355	114.5	0.480	-6.58
CPC 40 @ 0.15% PC2	360	114	0.486	-5.26
CPC 40 @ 0.15% Sikaplast 92	368	111	0.497	-3.16
CPC 40 @ 0.15% MR1	360	109	0.486	-5.26

Cuadro 6. Porcentaje de reducción de agua para los morteros.

En la Figura 23, se grafican los resultados de porcentaje de fluidez para los 4 aditivos usando el Cemento Cemex-Xalostoc CPC-40. Se observa que para el Sikament 410 la fluidez tiene ligeros incrementos en cuanto a la adición de aditivos llegando a resultados de 20% al 45 % de fluidez, siendo este el comportamiento normal para este tipo de aditivos que se utilizan en la industria cementera, los policarboxilatos PC2 y MR1 tienen un comportamiento lineal de fluidez en relación a la adición de aditivo llegando a valores superiores al 140% respecto al testigo y para el Sikaplast 92 a dosis pequeñas no se observa ningún efecto, la fluidez comienza a verse afectada del rango de 0.09 a 0.115% de aditivo pasando de 0 a 85%, del rango 0.125 a 150% de

aditivo la curva se comporta sin cambio alguno en la fluidez permaneciendo constante en 90% de fluidez haciendo creer que este será su comportamiento conforme se agrega mas aditivo, sin embargo a partir de 0.160% de aditivo la fluidez se incrementa exponencialmente llegando a valores de 315% de fluidez, haciendo de este aditivo un excelente fluidificante.

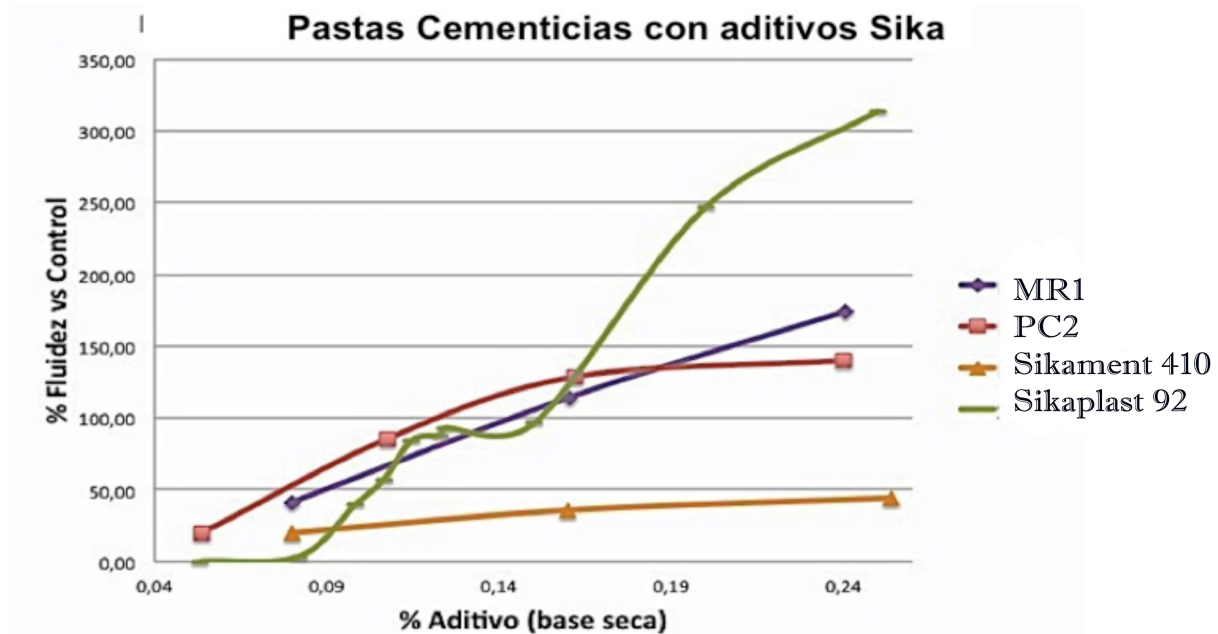


Figura 23. Pastas cementicias de Cemex-Xalostoc CPC 40 a una relación a/c de 0.36

4.3 Preparación de Pastas de Arena

El objetivo principal de este proceso es analizar el efecto que tienen los aditivos en pastas de arena y evaluar su comportamiento de fluidez.

Se utilizó la misma metodología que para las pastas cementicias, en este caso usó la arena andesita y la arena de río LPM. Para cada arena se prepararon pastas como muestras testigo para poder hacer la comparación con cada aditivo utilizado.

La relación agua/arena utilizada es de 0.37 para la arena Andesita y de 0.51 para la arena LPM, ésta relación se determinó a partir de la consistencia normal de arena, es decir la cantidad de agua que se necesita para fluir 70 mm en la mesa de fluidez. Solamente se usaron los mismos 4 aditivos empleados en las pastas cementicias para así poder comparar resultados en base a las características de buen desempeño que mostraron.

En la Figura 24, se grafican los resultados de fluidez vs control para los 4 aditivos usando la arena andesita, se observa que para el Sikaplast 92 se mantiene sin aumento de fluidez usando dosificaciones de 0.080 hasta 0.63% indicando que el efecto que está haciendo este aditivo es negativo computando valores inferiores a la muestra testigo. Físicamente se puede apreciar lo anterior en la consistencia de la pasta ya que esta se contrae debido que se pierde humedad dado que los poros de la arena son muy pequeños formando agrietamientos y meniscos, el mismo efecto se observa para el MR1 en el rango de 0.14 a 0.35% y para el PC2 en el rango de 0.1 a 0.25%, sin embargo a dosificaciones superiores para ambos policarboxilatos la fluidez aumenta exponencialmente llegando a porcentajes de fluidez vs control superiores a 150 con dosificaciones cercanas a 0.60% de aditivo. Mediante DRX se demostró que esta arena tiene presencia de sílice principalmente cristobalita y cuarzo que tienen estructura de forma redondeada, recientemente, se ha demostrado que este tipo de forma de las partículas puede aumentar significativamente la dosis de Policarboxilato (PCE) (Kakinuma et al, 2008). En cuanto al Sikaplast 92 a dosis muy pequeñas desde 0.005 a 0.15% existe un aumento considerable del porcentaje de fluidez dando valores de 100 a 150% y a dosis más altas permanece constante ese valor.

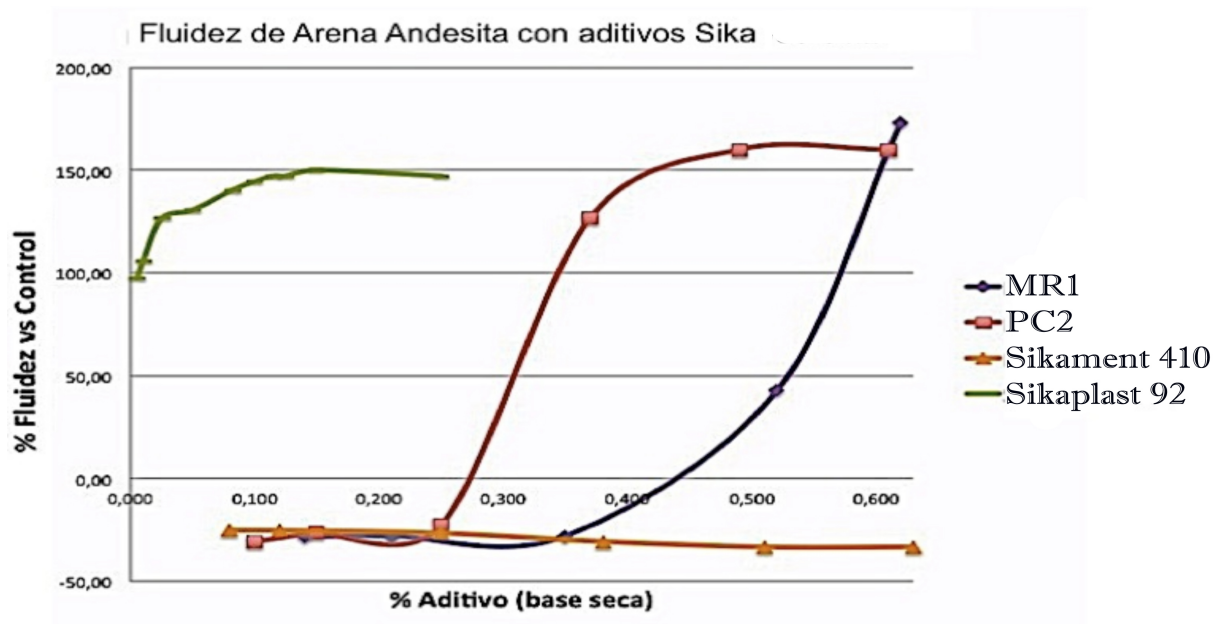


Figura 24. Comportamiento de porcentaje de fluidez de pastas de arena andesita con aditivos Sika a una relación agua/finos de 0.37

En la Figura 25, se observa que el Sikament 410 y el PC2 sufren contracción en todo el rango de dosificaciones usadas provocando que la fluidez sea inferior al testigo, en el Sikaplast 92 se observa un pequeño aumento en el porcentaje de fluidez vs control llegando a un valor de 25% usando una dosis de 0.51%, respecto al MR1 a dosis pequeñas de 0.2% se tiene un aumento en el porcentaje de fluidez del 10% llegando a un máximo del 50% para dosis de 0.14%, la fluidez se mantiene constante en el rango de 0.21 a 0.52% comenzando a disminuir considerablemente llegando a valores por debajo del testigo, provocando la contracción de la pasta debido a la saturación del aditivo dado que la cantidad de solidos totales es mayor a la cantidad de agua necesaria para que la consistencia sea buena evitando la fluidez.

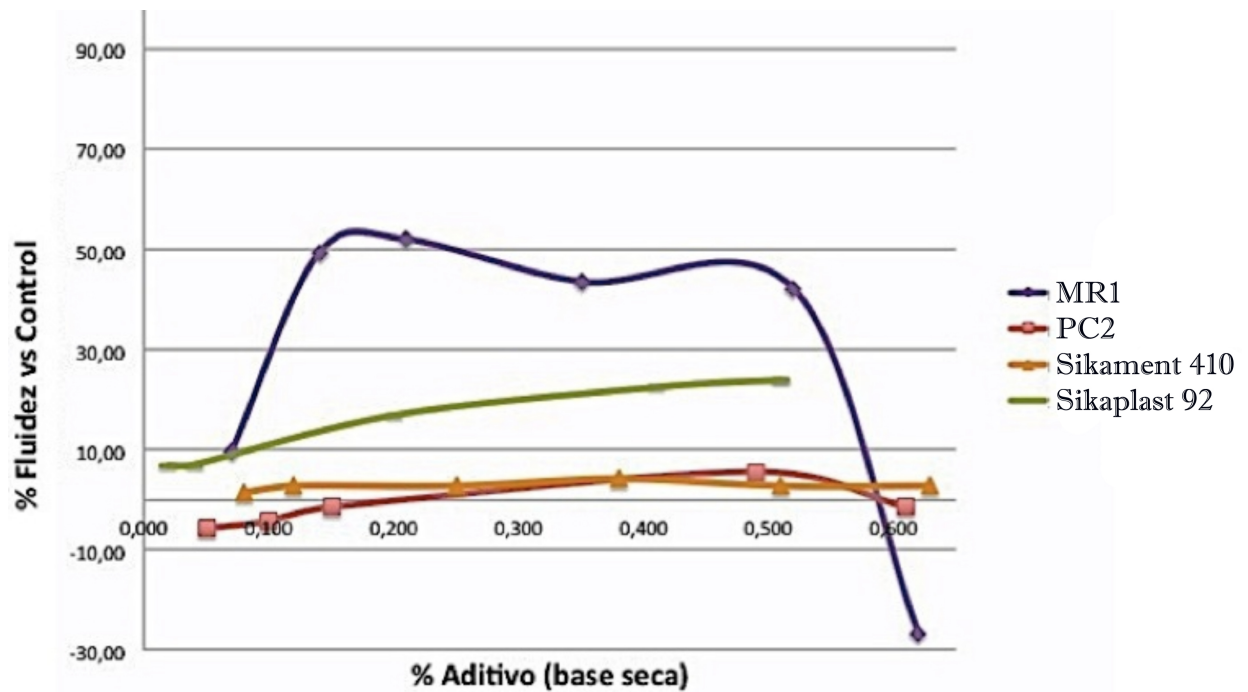


Figura 25. Pastas para la Arena 10: arena de río LPM con Aditivos Sika a una relación agua/finos de 0.51

Por DRX se observó la presencia de material arcilloso en esta arena, específicamente la montmorilonita, debido a la estructura laminar de ésta, tiene la capacidad de absorber las moléculas de agua y del mismo aditivo, es por eso que la fluidez se ve afectada y la relación agua/cemento se incrementa en comparación con la arena Andesita Cemex que no tiene presencia de arcilla.

4.4 Preparación de Pastas de Arena Modificada

Una vez analizado el comportamiento de pastas cementicias y pastas de arena sin modificación se prepararon pastas de arena modificada con los procesos propuestos para así evaluar y comparar el comportamiento que estas pastas presentan.

4.4.1 Porcentaje de fluidez

Se observa claramente en la figura 26 que el porcentaje de fluidez para las arenas irradiadas a 100 y 150 KGy aumenta considerablemente a 35 y 65% respectivamente en comparación a las pastas preparadas con el Sikament 410 para la arena sin ningún tipo de modificación.

En el caso de la arena modificada con solución de aminas a 0.015 molal se observa que al adicionarle el Sikament 410 el porcentaje de fluidez incrementa llegando a valores del 55% y para 0.1 molal el porcentaje de fluidez se mantiene constante en 68% para dosificaciones de 0.5 a 0.8 % de aditivo (base seca).

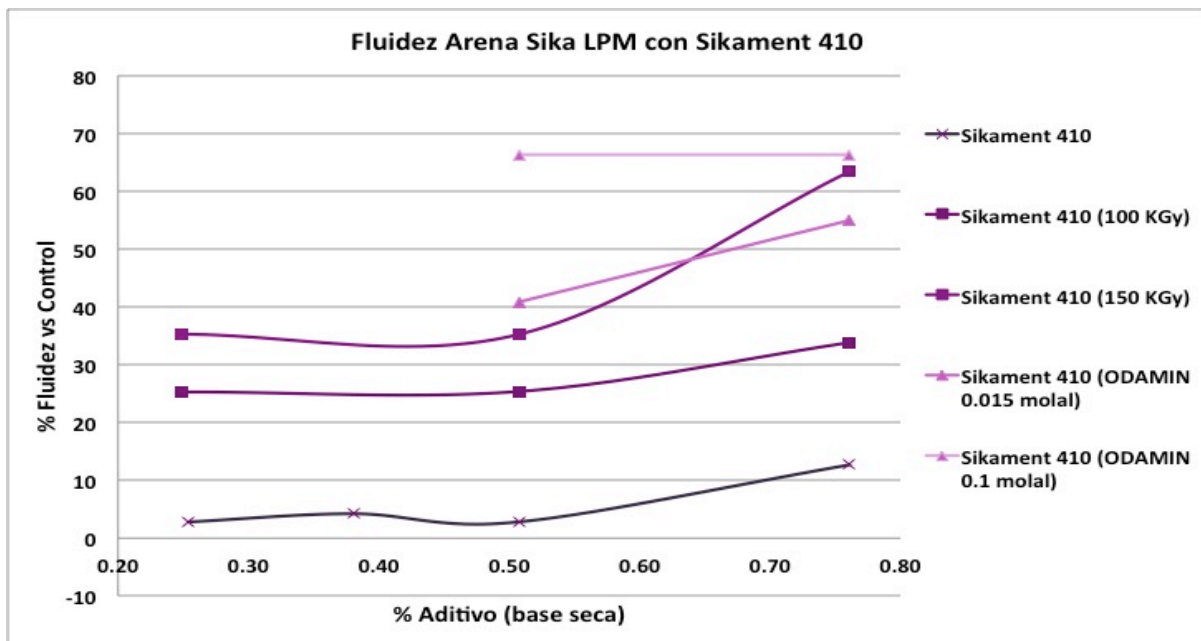


Figura 26. Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el Sikament 410 a una relación agua/finos de 0.51

En la figura 27 ocurre un fenómeno diferente, para la arena sin modificar ocurre un aumento de fluidez de hasta 28%, sin embargo el porcentaje de fluidez de las pastas

con arena irradiada a 100 KGy disminuye llegando a un valor máximo de 12% pero el porcentaje de fluidez de las pastas de arena irradiadas a 150 KGy aumenta hasta 38% todas a dosificaciones de 0.61% de Sikaplast 92

Se observa que las pastas de arena modificadas con solución de aminos a 0.015 molal, al adicionarle el Sikaplast 92 el porcentaje de fluidez incrementa de 21 a 33% y para las pastas de arena modificadas con solución de aminos a 0.1 m el porcentaje de fluidez se también incrementa hasta 60 % teniendo un pequeña disminución de 4% a mayor dosificación de aditivo.

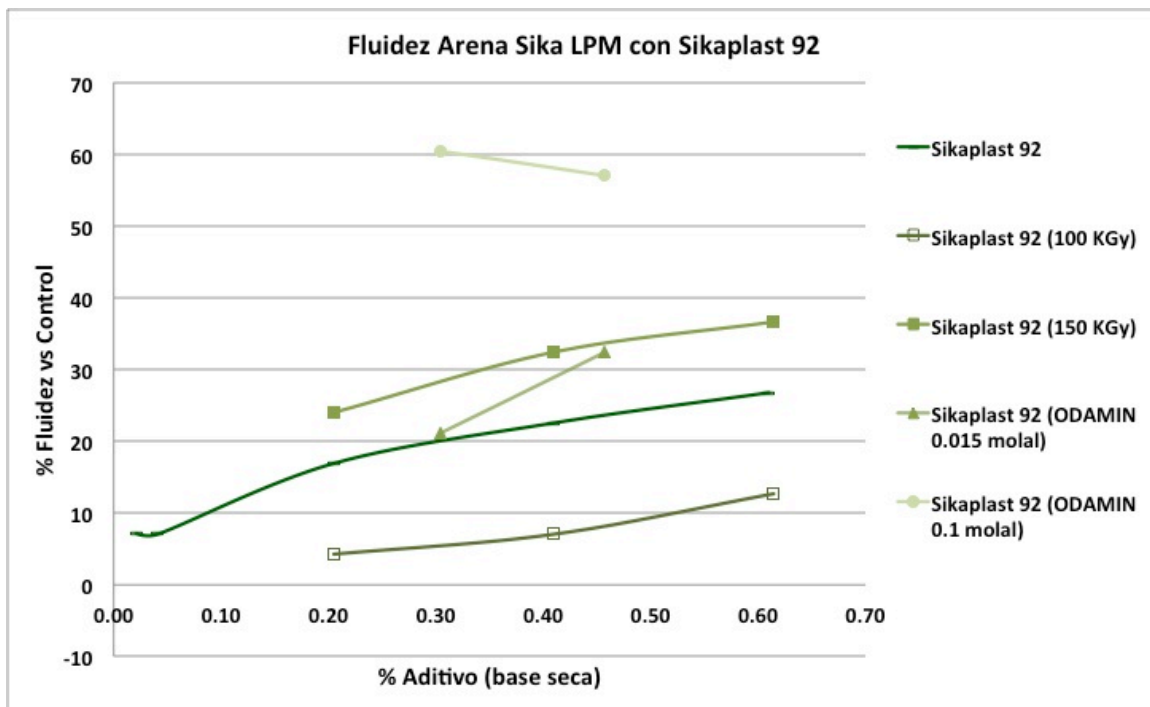


Figura 27. Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el Sikaplast 92 a una relación agua/finos de 0.51

El porcentaje de fluidez del PC2 mostrado en la figura 28 no es tan efectivo en pastas de arena en comparación al buen desempeño ocurrido en pastas cementicias,

se observa que tanto las pastas de arena sin modificar como las irradiadas a 100 y 150 KGY el porcentaje de fluidez esta por debajo del 10%. Sin embargo, para las pastas de arena modificadas con solución de aminos a 0.015m y 0.1 m el porcentaje de fluidez se incrementa considerablemente dando porcentajes de 38 a 48 % para 0.015 m y de 60 a 65 % para 0.1 m.

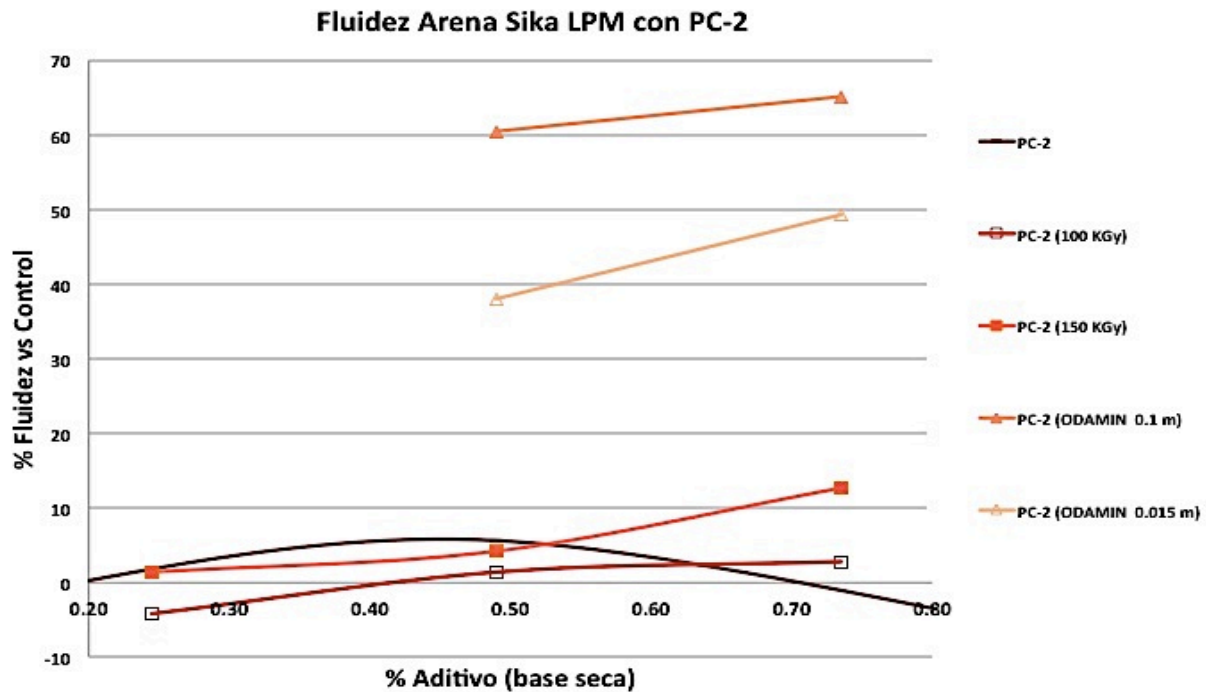


Figura 28. Porcentaje de fluidez para las pastas de arena LPM con el PC2 a una relación agua/finos de 0.51

Se observa en las figuras anteriores que las pastas de arena modificada con Octadecilamina (ODAMIN) a 0.015 m y 0.1 m presentaron porcentajes de fluidez bastante buenos en comparación con los resultados para las pastas de arena irradiada con Gamma. Para comprender este comportamiento se determino la densidad de cada una de las pastas evaluadas, se observa en la tabla 7 que para las pastas de arena modificadas con Octadecilamina la densidad disminuye en un rango de 8 a 12% en

comparación con la pasta testigo mientras que las pastas de arena irradiadas mantienen una densidad semejante a la pasta testigo.

Un menor valor en la densidad indica que la Octadecilamina está generando “clusters” de arena encapsulando e inhibiendo el efecto de las arcillas, provocando que la inclusión de aire esté presente al mezclar las pastas, además de presentar alto contenido de burbujas y segregación ligera.

<i>Pasta de Arena</i>	<i>Densidad (gr/ml)</i>				<i>Porcentaje</i>
	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>	<i>Promedio</i>	
Testigo	1.282	1.279	1.282	1.281	0.00
Octadecilamina 0.015 molal	1.179	1.175	1.181	1.178	-8.01
Octadecilamina 0.1 molal	1.124	1.131	1.126	1.127	-12.02
Irradiada 100 KGy	1.288	1.284	1.282	1.285	0.29
Irradiada 150 KGy	1.279	1.275	1.281	1.278	-0.21

Cuadro 7. Densidad de Pastas de Arena

Estos resultados se comprueban mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX) y la prueba de Superficie Especifica mediante absorción de azul de Metileno (Se AAM).

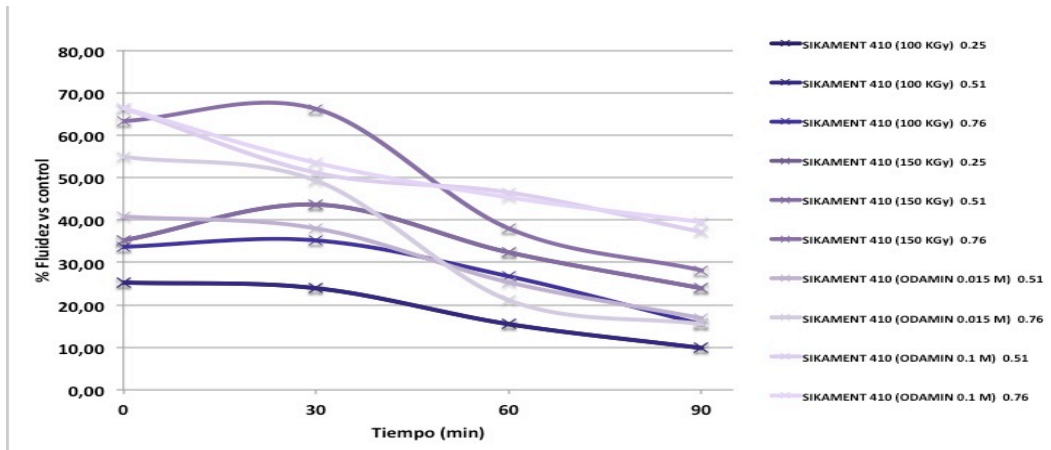
También se observa que el comportamiento de la curvas de fluidez para los aditivos Sikament 410 y Sikaplast 92 cumple con la hipótesis de este proyecto al mejorar el porcentaje de fluidez en comparación a los resultados obtenidos por la pasta testigo.

4.4.2 Porcentaje de trabajabilidad

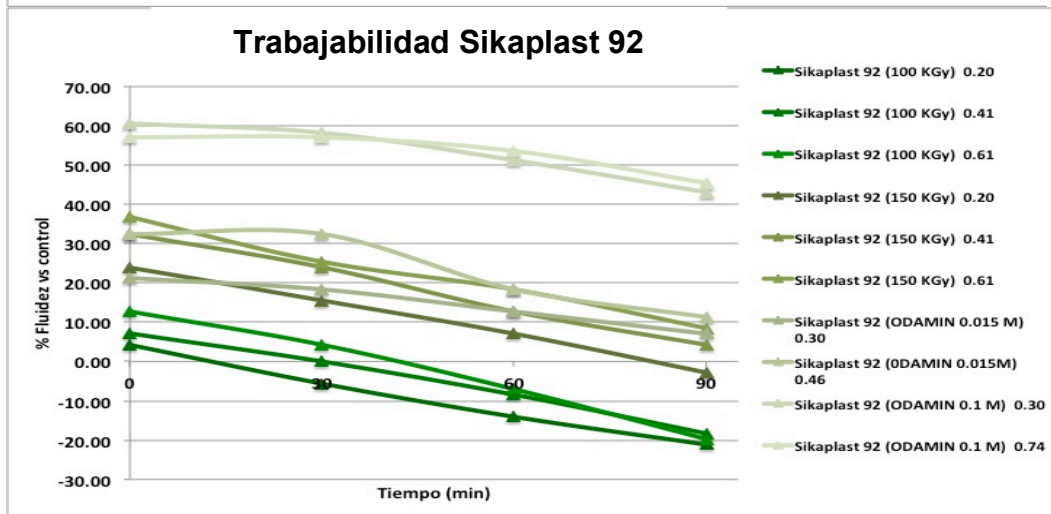
En la figura 29, se observan las graficas de trabajabilidad de las pastas de arena para cada uno de los aditivos utilizados. Donde solamente las pastas de arena LPM sin modificar evaluadas con el Sikaplast 92 y PC2 que no tuvieron buena trabajabilidad mostrando valores por debajo del testigo a partir de 60 minutos, sin embargo el las pastas de arena LPM sin modificar evaluadas con el Sikament 410 presentaron buena trabajabilidad arriba del 10% para 90 minutos.

La trabajabilidad o permanencia para las pastas de arena modificadas con solución de Octadecilamina y las pastas de arena irradiada con Gamma indican un buen comportamiento para 60 y 90 minutos ya que a pesar de los decrementos de fluidez que presentan para estos tiempos, la pasta todavía es fluida y se puede mezclar en comparación a las pastas cementicias probadas en trabajos previos con los mismos aditivos. Además, visualmente la pasta no presenta evidencias de sangrado ni segregación en las pastas.

Trabajabilidad Sikament 410



Trabajabilidad Sikaplast 92



Trabajabilidad PC2

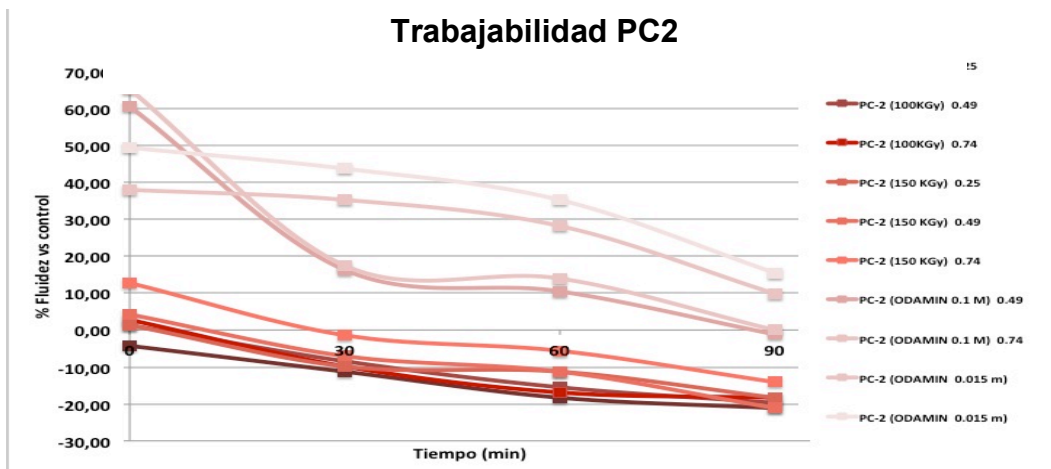


Figura 29. Trabajabilidad para los aditivos Sikament 410, Sikaplast 92 y PC2 con arena Sika LPM a una relación agua/finos de 0.51

4.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que para la granulometría se realizó la Difracción de Rayos X para 12 arenas de varias partes del país principalmente del área metropolitana de la ciudad de México.

<i>Clave</i>	<i>Nombre</i>	<i>Albita</i>	<i>Anhortita</i>	<i>Cristobalita</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Montmorillonita</i>	<i>Moscovita</i>	<i>Margarita</i>	<i>Calcita</i>
Arena 1	Arena Mina	X	X						
Arena 2	Arena Volcánica	X	X						
Arena 3	Polvo Trituración	X	X						
Arena 4	Arena Andesita	X	X	X					
Arena 5	Arena de Río	X	X						
Arena 6	Arena Natural		X				X	X	X
Arena 7	Arena Roja								
Arena 8	Arena Natural				X				
Arena 9	Arena Andesita	X	X						
Arena 10	Arena de Río	X	X	X	X	X			
Arena 11	Arena Blanca								
Arena 12	Arena Estándar		X					X	

Cuadro 8. Minerales presentes en las Arenas por Difracción de Rayos X

De las cuales solo la arena 4 y la arena 10 fueron consideradas para el presente estudio, ya que estas son dos arenas que se toman como referencia en la empresa

Sika Mexicana además por DRX se observa para la Arena 10 la presencia de Montmorillonita y para la Arena 4 no se observa presencia de arcillas.

El espectro de DRX de la Arena 4, mostrado en la figura 22 exhibe la presencia de tres picos característicos correspondientes a las fases cristalinas: Anhortita, Cristobalita y Albita.

Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la Albita y Cristobalita que concuerdan con los del difractograma estándar. Sin embargo no se observa la presencia de material expansivo o algún tipo de arcilla.

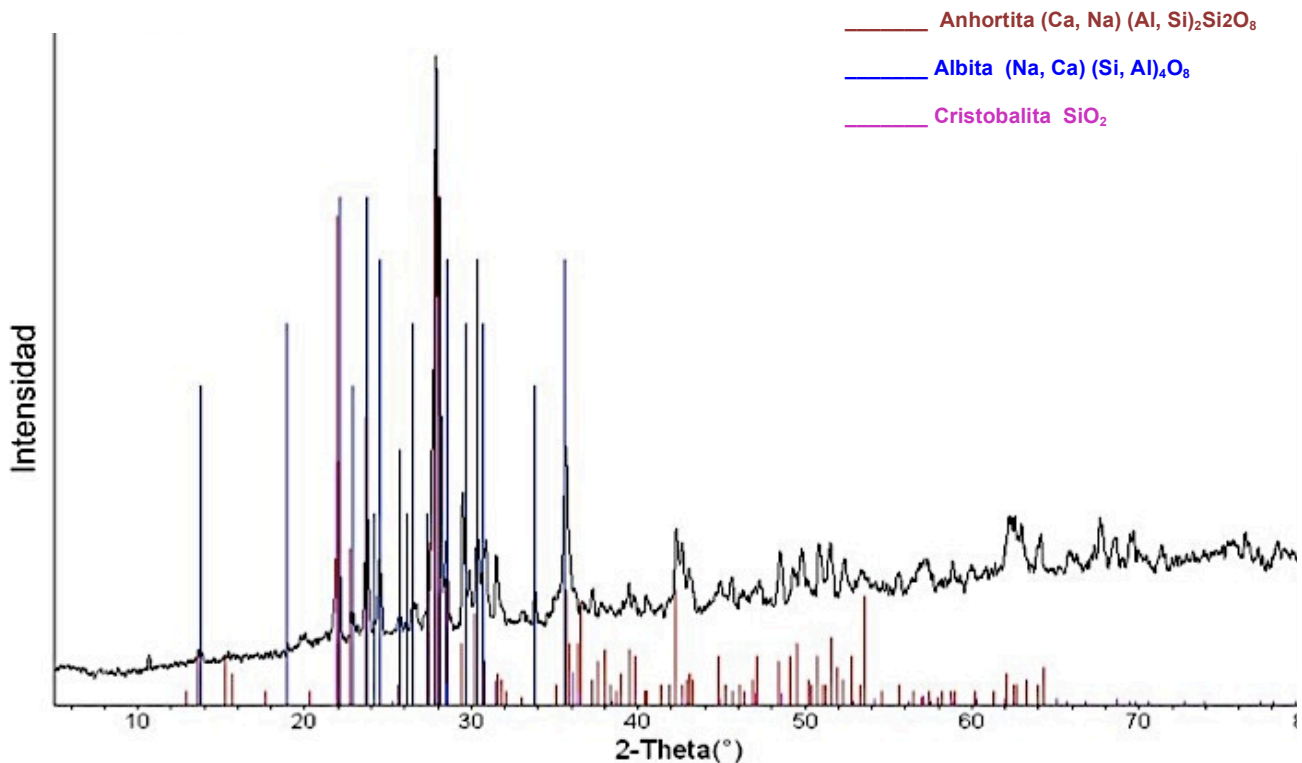


Figura 30. Difracción de Rayos X para la Arena 4: arena andesita

El espectro de DRX de la Arena 10, exhibe la presencia de cinco fases cristalinas que son: Anhortita, Albita, Montmorillonita, Cristobalita y Cuarzo.

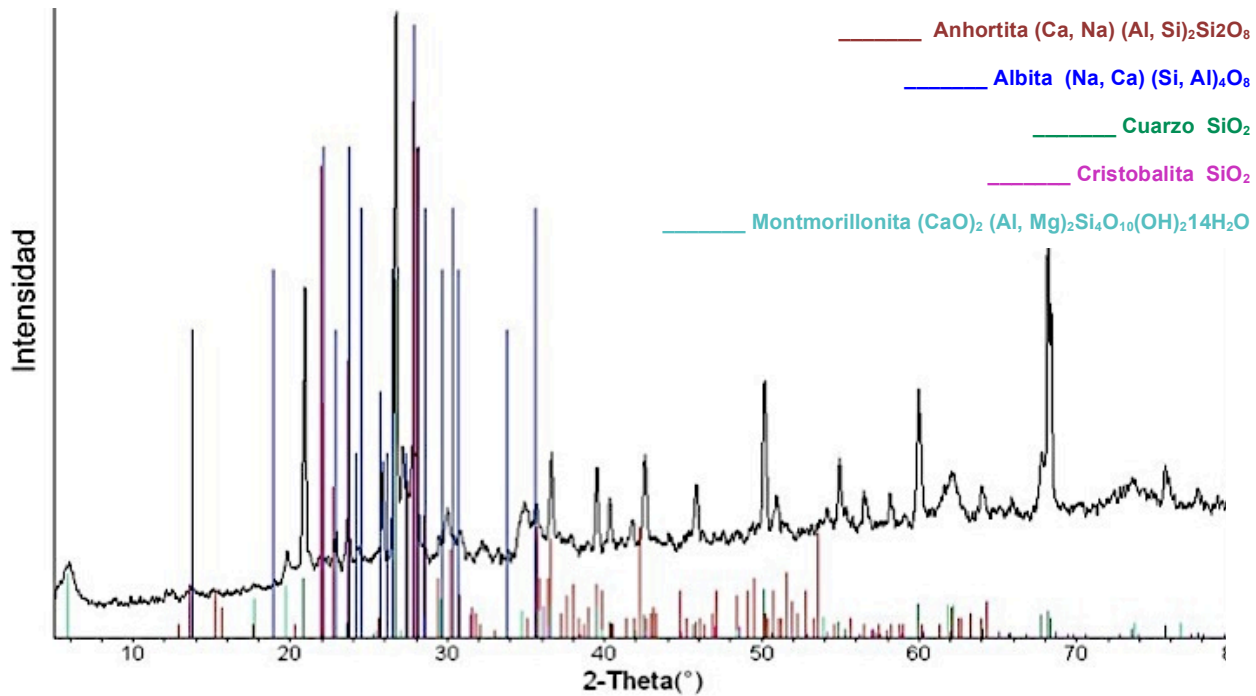


Figura 31 Difracción de Rayos X para la Arena 10: arena de río LPM

Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la Cristobalita y Albita que concuerdan con los del difractograma del estándar, Así mismo se observa un pico intenso en 6° dentro de 2-Theta que representa la cristalinidad correspondiente a la montmorillonita, material expansivo y objeto de estudio de este trabajo. Los minerales arcillosos del tipo montmorillonita, comunes en suelos y sedimentos, se presentan con iones sodio, calcio, magnesio o combinación de estos. En la zona metropolitana de la ciudad de México, la especie dominante es la montmorillonita sódica baja en calcio y muy expansible (De Pablo–Galán, 1990).

Los resultados indican que el primer pico correspondiente a la Montmorillonita, con intensidad visible en 6° , se asigna para d_{001} ; con un valor de 12.30 \AA típico de montmorillonitas que presentan una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas.

La cristobalita se identificó con los picos de reflexión d_{101} (4.044 \AA), d_{111} (3.121 \AA), d_{102} (2.55 \AA) y d_{112} (2.481 \AA) y para el cuarzo con las reflexiones en d_{100} (4.296 \AA), d_{101} (3.346 \AA), d_{110} (2.481 \AA), d_{112} (1.819 \AA), d_{211} (1.544 \AA), que corresponden a los estándares.

En la figura 32 se observa el difractograma correspondiente a la arena modificada con la solución de Octadecilamina.

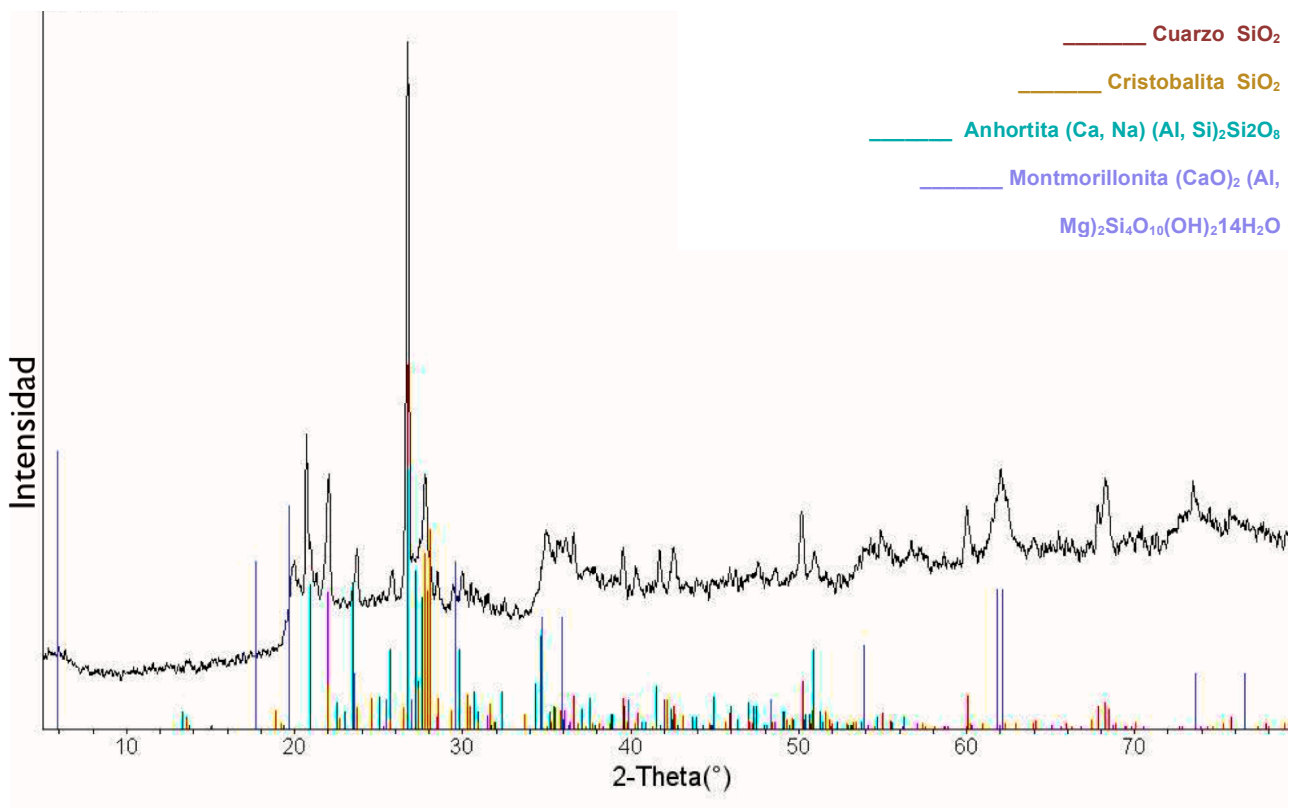


Figura 32. Difracción de Rayos X para la Arena de Río LPM modificada con Octadecilamina

El pico en 6° correspondiente a la montmorillonita aparece al igual que los picos característicos para el cuarzo y la cristobalita, lo que indica que estructuralmente esta técnica no modificó el material, sin embargo esta ocurriendo otro tipo de fenómeno, la inhibición de los efectos de las arcillas mediante el encapsulamiento de partículas de arena, dado los resultados de porcentaje de fluidez y porcentaje de trabajabilidad obtenidos.

La figura 33 muestra el difractograma correspondiente a la arena modificada con Radiación Gamma a 100 y 150 KGy.

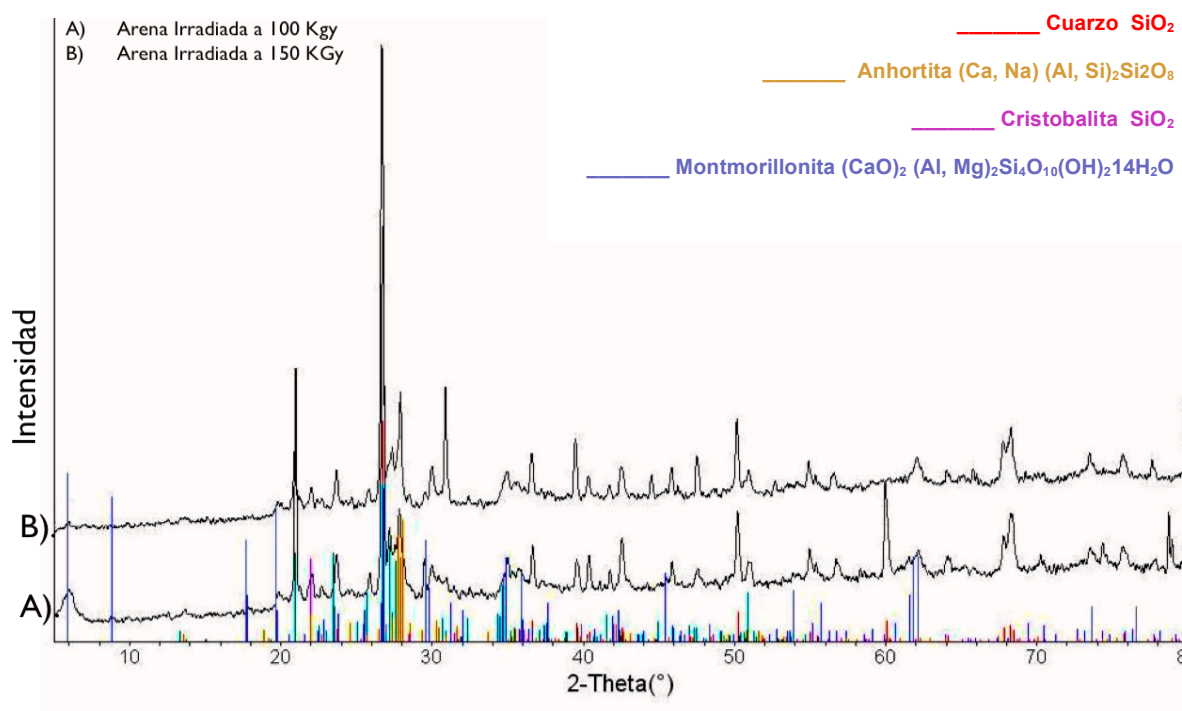


Figura 33. Difracción de Rayos X para la Arena de Río LPM, A) irradiada a 100 KGy, B) irradiada a 150 KGy

Para la arena de Rio LPM modificada a 100 KGy no se observa ningún cambio estructural importante en la arena, sin embargo en el difractograma B se observa que

los picos a 6° y a 60° correspondiente a la montmorillonita y al cuarzo desaparecen. Debido a que a la intensidad de la radiación Gamma es muy alta con frecuencias de 1020 Hz y longitud de onda de 10^{-12} m, es capaz de romper los enlaces del material arcilloso presente y esto es comprensible conociendo que las arcillas están unidos por fuerzas de van der Waals que enlaces débiles.

TEM es una técnica que emite temperaturas muy elevadas y por esta razón se explica que el pico del cuarzo a 60° cambia de fase, de estructura cristalina trigonal a la fase α de la cristobalita con estructura cristalina tetragonal (siendo al mismo tiempo pseudocúbica, por lo que podría ser cristobalita β). Esto explica el comportamiento de la fluidez especialmente para el aditivo Sikaplast 92 que molecularmente es más pequeño que los otros aditivos utilizados, en este caso los resultados para la arena de Rio LPM modificada a 100 KGy estuvo por debajo del testigo, entendiendo que al ser irradiada la arena, las arcillas no se separaron completamente pero si provocó que existiera una abertura más grande, provocando que el efecto de la absorción de moléculas tanto de agua como de aditivo fuera mayor disminuyendo así la capacidad de fluidez de la pasta, lo cual no ocurrió en las pastas de arena irradiadas a 150 KGy, ya que se rompieron los enlaces de la estructura de la montmorillonita, ocasionando que los efectos negativos de esta ya no interactúen con las moléculas tanto de agua como de aditivo, propiciando un aumento en la fluidez y en la trabajabilidad de las pastas. Mas adelante se explica por análisis elemental el efecto causado por la radiación Gamma a 150 KGy, en el porcentaje mineralógico.

4.6 Análisis Elemental

Mediante el análisis elemental se obtiene información sobre los diferentes compuestos y sus fases cristalinas presentes en las muestras de arena irradiada a 150 KGy y así reforzar los resultados obtenidos por DRX.

4.6.1 Análisis de fases mineralógicas por difracción de rayos X

Las fases identificadas en la arena LPM sin modificar son: mineral arcilloso tipo esmética, probablemente montmorillonita, feldespato tipo plagioclasas , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Cuarzo, SiO_2 .

Fases probables: Minerales tipo mica y arcilla.

Fases identificadas en la arena LPM Irradiada a 150 KGy: Feldespato tipo plagioclasas (albita) con probable ortoclasa, Mineral tipo anfibola con probable mineral tipo piroxeno, Cristobalita, SiO_2 .

Fases probables: cuarzo, cristobalita, magnetita, hematita.

Componente (%)	Arena de rio LPM	Arena de rio LPM 150 KGy
SiO ₂	68.5	59.0
Al ₂ O ₃	12.6	17.0
CaO	3.6	6.7
MgO	1.5	4.3
Na ₂ O	2.5	5.3
K ₂ O	5.0	2.8
Fe ₂ O ₃	4.4	4.4
Ppc 950 ° C	2.0	0.6
TOTAL	100.1	100.1

Cuadro 9. Porcentaje de minerales para Arena de rio LPM sin modificar e irradiada a 150 KGy.

4.6.2 Termoanálisis

La técnica de Termoanálisis proporciona gran cantidad de información sobre la estructura y composición del material. Se utiliza para conocer si las muestras de arena contienen presencia de material arcilloso u otras materias inorgánicas, a través de las reacciones que estas tienen al incrementar la temperatura.

Se realizó el Termoanálisis para complementar la identificación de fases de los minerales presentes en las muestras de arena testigo y la arena irradiada a 150 KGy.

<i>Intervalo de Temp. °C</i>	<i>Reacción</i>	<i>Temp. Max. DTA</i>	<i>%Perdida producto</i>	<i>Interpretación</i>
30-94	Endotérmica	51	2.1	Deshidratación muestra
94-191	Endotérmica	142	0.5	Desorción de agua superficial esmectita
191-319	Pequeña Endotérmica	263	0.3	Probable deshidratación SiO ₂ – H ₂ O
319-543	Endotérmica	495	0.7	Probable deshidratación illita y/o halloysita
543-717	Endotérmica	570	0.5	Deshidroxilación esmectita, descomposición de carbonatos y cambio de fase de cuarzo
717-857	Sin reacción	--	0.1	Deshidroxilación mica
857-1050	Sin reacción	--	0	Residuo

Cuadro 10. Termoanálisis de la Arena de río LPM sin modificar.

<i>Intervalo de Temp. °C</i>	<i>Reacción</i>	<i>Temp. Max. DTA</i>	<i>%Perdida producto</i>	<i>Interpretación</i>
24-65	Sin reacción	--	0.2	Deshidratación muestra
65-383	Sin reacción	--	0.2	Desorción de agua superficial esmectita
383-543	Endotérmica	434	0.2	Probable deshidroxilación halloysita y/o esmectita
543-1050	Endotérmica	--	-0.17	Aumento de peso en feldspatos

Cuadro 11. Termoanálisis de la Arena LPM irradiada a 150 KGy.

Se observa en la tabla 12 que a través del análisis de fases mineralógicas por DRX que existe una eliminación casi total del porcentaje de montmorillonita cálcica de 11.5% al 2% y en el caso de la Mica una eliminación total, dado que la Radiación Gamma fue capaz de romper los enlaces de van der Waals que unen las estructuras de este tipo de materiales.

% Fase Mineralógica	Arena de río LPM	% Fase Mineralógica	Arena LPM 150 KGy
Montmorillonita Cálcica	11.5	Montmorillonita Cálcica	2.0
Material Caolinizado	5.0	Material Caolinizado	-
Mica	2.0	Mica	-
Ortoclasa	27.3	Ortoclasa	16.2
Albita	19.1	Albita	44.1
Silicato de Calcio	6.3	Silicato de Calcio	14.1
Silicato de Magnesio	1.5	Silicato de Magnesio	10.5
Hematita	4.4	Alúmina Libre	4.4
Cuarzo	23.0	Cuarzo	-
		Cristobalita	4.0
TOTAL	100.1	TOTAL	100.1

Cuadro 12. Porcentaje de fases mineralógicas para Arena de río LPM sin modificar e irradiada a 150 KGy.

Así mismo se observa que el porcentaje de cuarzo (23%) que se encontraba presente en la arena LPM sufre un cambio de fase a cristobalita, esto se observa claramente en el espectro DRX (Figura 31), el pico que se encontraba a 70° correspondiente al cuarzo desaparece completamente haciéndose más notorio el pico a 20° correspondiente a la cristobalita. En el caso de los feldespatos potásicos, que son la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la ortoclasa (KAlSi_3O_8), existe un aumento y una disminución en sus porcentajes. Esto se explica ya que son materiales feldespáticos y estos

generalmente contienen compuestos orgánicos, que no pueden identificarse fácilmente por DRX pero al ser expuestos a la Radiación Gamma el material orgánico se está eliminando y al mismo tiempo se genera un ordenamiento en su estructura.

Así mismo se observa que para la Arena de río LPM irradiada a 150 KGy existe 4.4% de Alúmina libre, esto se debe a la descomposición de la mica y de montmorilonita, al romperse los enlaces Al-Si, en la deshidratación del $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y en la deshidroxilación debido a la radiación para formar agua química.

4.7 Microscopia Electrónico de Transmisión (TEM)

Para entender el comportamiento en cuanto al porcentaje de fluidez de la arena irradiada a 100 KGy así como para la arena irradiada a 150 KGy se realizó un análisis mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM), en donde se comparan con la arena sin ningún tipo de modificación, así mismo este estudio sirve para complementar los resultados obtenidos por análisis elemental.

Se observa de una manera muy clara en la figura 34 A y B que la arena sin irradiar contiene placas laminares del orden de 50 nm correspondientes al material arcilloso, la mica y/o montmorillonita rodeando los cristales de la arena posiblemente cuarzo, cristobalita o albita, anteriormente analizados por absorción atómica.

En la figura 34 C, para la arena irradiada a 100 KGy desaparece considerablemente la presencia de esas placas y en la figura 34 D para la arena irradiada a 150 KGy desaparecen completamente.

Este efecto se debe a la radiación gamma que es capaz de romper la estructura laminar de los minerales correspondientes a las arcillas, y es debido a este proceso que la fluidez aumenta, dado que ya no hay presencia de arcillas evitando que haya absorción tanto de agua como de aditivo.

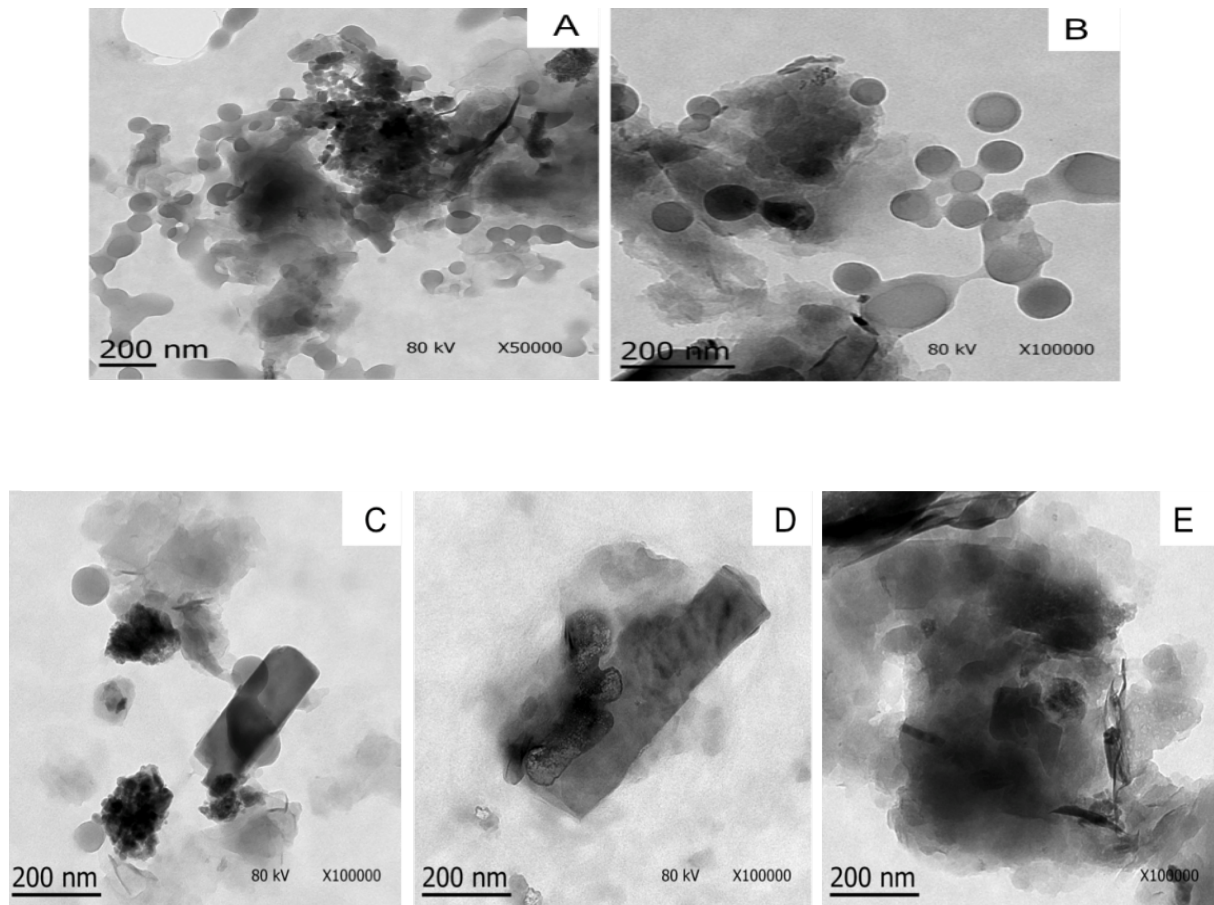


Figura 34. Micrografía TEM para la Arena sin irradiar A) 50,000 X y B) 100,000 X, para la Arena Irradiada a, C) 100 KGy a 100,000 X y D) 150 KGy a 100,000 X, y E) Arena en Solución DODAL 0.1 molal a 100,000 X

En el caso de la arena modificada con solución de aminos, en la figura 34 E se observa un encapsulamiento del material arcilloso con finos de arena incluidos, debido a esto los resultados de fluidez aumentan considerablemente dado que primeramente si

se esta inhibiendo el efecto de las arcillas, pero además se están encapsulando finos de arena provocando que esta no interactúe en el mezclado y que se presente la inclusión de aire, el cual también es responsable del alto porcentaje de fluidez. Comprobando con esta técnica lo analizado por DRX y Análisis Elemental.

4.8 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la figura 35 se observa el espectro de RMN ^{29}Si . En estos espectros se presenta una resonancia ancha en -84.38 para la Arena Testigo, -85.49 ppm para la Arena con Octadecilamina y 87.15 para la Arena irradiada a 150 KGy.

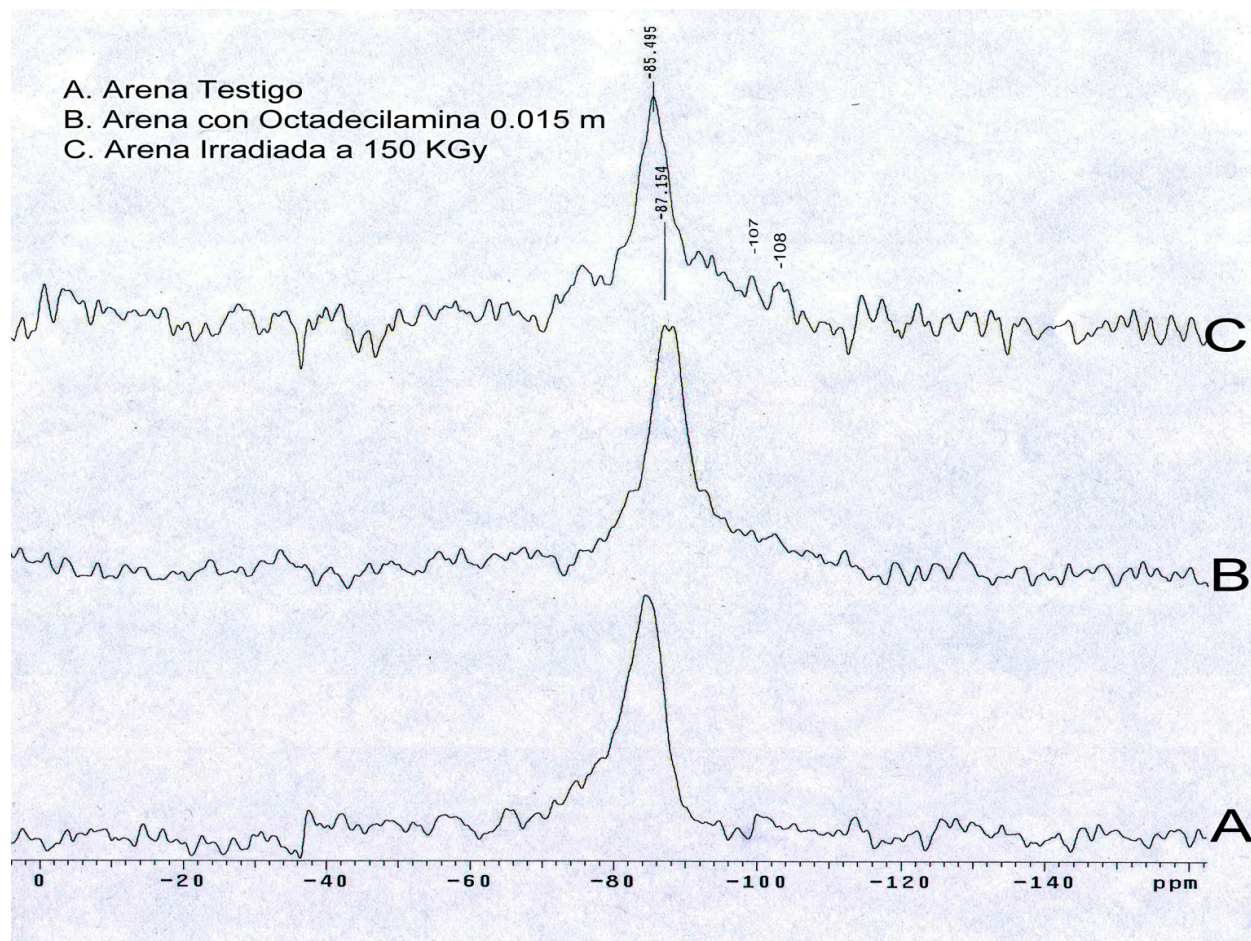


Figura 35 Espectro de RMN ^{29}Si para A) Arena Testigo, B) Arena con Octadecilamina y C) Arena irradiada a 150 KGy

Estas señales son asignadas al silicio con estructura de filosilicato (Weiss et al., 1987). Existen, además, en el espectro ^{33}C dos pequeñas resonancias en -107 y -108 ppm asignadas a sílice y son característica para sus formas polimórficas de cuarzo y cristobalita (Lippmaa et al., 1980).

La figura 36 muestra el espectro de RMN ^{27}Al y se observa que hay una señal en +55.0 ppm asignada al aluminio tetraédrico (Ohkubo et al., 2003), correspondiendo a los átomos de aluminio que sustituyen a los de silicio en la capa.

Se observa que en la imagen 36A existe una señal en +2 ppm típica para el aluminio del filosilicato pero en la Imagen 36C esa señal se desplaza a 0.1 ppm, ocurriendo una ruptura en la estructura de las arcillas corroborando los resultados por DRX la ausencia del pico a 6° correspondiente a la Montmorilonita y se comprueba con Análisis Elemental que solo queda alúmina y el cuarzo cambia de fase a cristobalita.

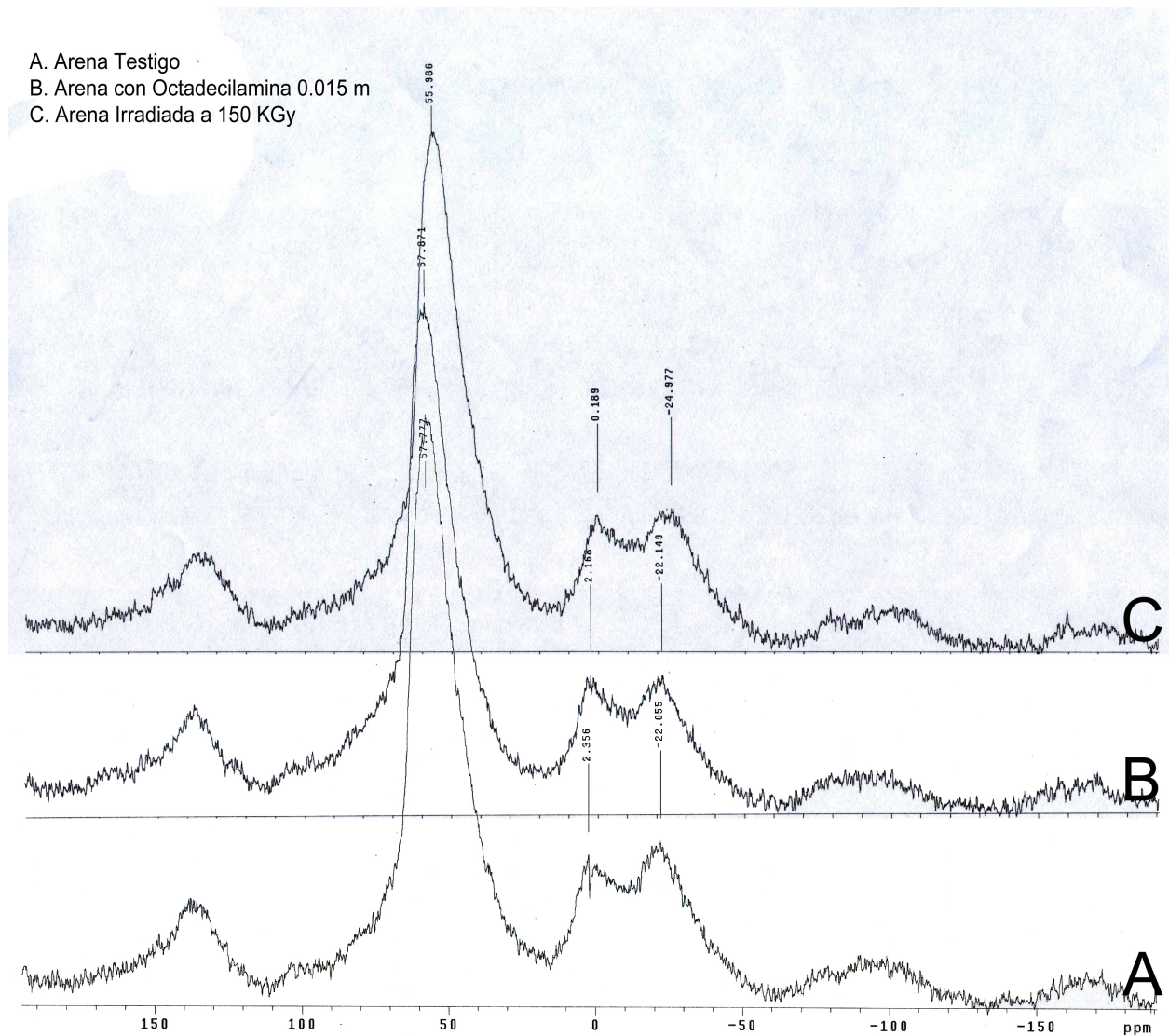


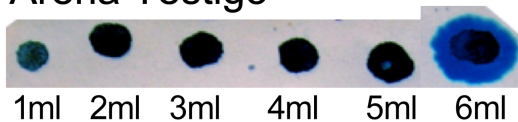
Figura 36. Espectro de RMN ^{29}Si para A) Arena Testigo, B) Arena con Octadecilamina y C) Arena irradiada a 150 KGy.

4.9 Superficie Especifica por Absorción de Azul de Metileno

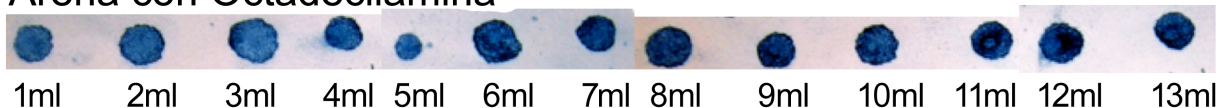
Mediante esta técnica se puede comprobar el efecto de la radiación y de la solución de aminas en la superficie de los finos de arena y sobre todo en la superficie específica del material arcilloso ya que éste se caracteriza por tener reactividad y permite el intercambio catiónico.

Se observa en la Figura 35 el resultado para la arena testigo, a 6 ml de solución de Azul de Metileno (AM) ocurre un intercambio del ión Cloro (Cl^-) ocasionando que se presente la generación del halo azul, ya que al perder ese ion la molécula de AM cambie la coloración, en el case de la arena modificada con solución de Octadecilamina se expuso a una solución de hasta 13 ml y en ningún momento se presenta el halo azul, indicando que no existe ningún intercambio catiónico dado que la superficie especifica pierde su reactividad haciéndola inerte debido al encapsulamiento provocado por la amina. Igualmente se observa que para la arena irradiada a 150 KGy expuesta a una solución de hasta 15 mL no se presenta el halo azul, indicando que no existe intercambio catiónico en este caso debido a que ya no existe presencia de material arcilloso.

Arena Testigo



Arena con Octadecilamina



Arena irradiada a 150 KGy

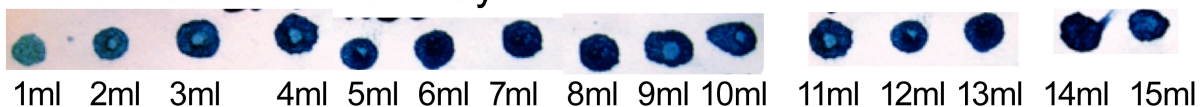


Figura 37. Prueba de absorción de Azul de Metileno para la Arena Testigo, Arena con Octadecilamina y Arena irradiada a 150 KGy.

5. CONCLUSIONES

La modificación de arena mediante radiación Gamma a 150 KGy logra mejorar el porcentaje de fluidez en pastas hasta un 38% utilizando el Sikaplast 92 y utilizando el Sikament 410 se obtienen valores del 65%.

Mediante la solución de Octadecilamina el porcentaje de fluidez también aumento obteniendo mejoras del 60% utilizando el Sikaplast 92 y 68% con el Sikament 410, para este proceso las pastas evaluadas con el PC2 también mejoraron el porcentaje de fluidez hasta un 68% por encima del testigo.

El aumento en el porcentaje de fluidez para las pastas con solución de Octadecilamina se entiende debido al decremento de la densidad de la pasta de un 8 a 12% ocasionando la inclusión de aire debido al efecto inhibidor que tiene la Octadecilamina provocando encapsulamiento de partículas de arena evitando el efecto higroscópico de las arcillas.

El uso de estos procesos disminuye la relación agua/finos, disminuye la cantidad de aditivo utilizado y por consecuencia de acuerdo a la ley de Abrahams se espera mejorar la resistencia en morteros y concretos.

El costo de radiación gamma por metro cúbico de arena y el uso de Octadecilamina, es menor, comparado a la cantidad de agua utilizada en la prueba de perdida por lavado utilizada para separar finos, además de que contribuye con el principio de sustentabilidad siendo un proceso mas ecológico

El uso de la sonicación a nivel industrial no es recomendable dado que el calentamiento por el ultrasonido ocasiona la perdida de agua durante la mezcla.

A través de la DRX se comprueba la ruptura de las estructuras de la montmorillonita eliminando el material arcilloso y solo obteniendo alúmina libre en los finos de arena además de que se logra cambiar la fase del cuarzo a cristobalita haciéndola una estructura mas estable.

Mediante DRX y Análisis Elemental, se puede garantizar la eliminación de material arcilloso en los finos de arena, evitando el ajuste del diseño en obra.

Se discutió la ruptura de enlaces debido a la radiación gamma mediante el análisis de RMN ^{29}Si y ^{27}Al ; y se confirmo la eliminación de las arcillas definiendo el entorno químico del silicio debido a la sustitución de aluminio por silicio en la capa.

Se propone la prueba de superficie específica mediante azul de metileno como técnica de control de calidad in situ como alternativa para verificar la reactividad de las arenas y así determinar la presencia de arcillas.

6. REFERENCIAS

- Aitcin, P.; Sarkar, S.; Regourd, M.; Volant, M. 1987. Retarding effect of superplasticizer on different cement fraction. *Cement and Concrete Research*. 24:995.
- Albella, J; Cintas, M; Miranda, T. 1993. *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización*. Textos Universitarios No. 20, C.S.I.C., Madrid, España.
- ANIQ. 1999. (Asociación Nacional de la Industria Química, AC). *Anuario estadístico de la industria química mexicana*. México. ANIQ.
- Apolo, A; Paredes, C; Cornejo, M. 2006. *Optimización de una metodología para la obtención de nanoarcillas a partir de arcillas pertenecientes a la Península de Santa Elena (PSE)*. Tesis Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
- Artelt, C; García, A. 2008. Impact of superplasticizer concentration and of ultra-fine particles on the rheological behavior of dense mortar suspensions. *Cement and Concrete Research*. 38:633-642.
- Banfill, P; Bowen, P; Flatt, R. 2007. Improved superplasticizers for high performance concrete: the superplast Project. Abstract of the Twelfth international congress on the chemistry of cement, Montreal, Canada 8-13 July.
- Barberi, E. 1993. *El Pozo Ilustrado I y II*. Ediciones PDVSA. Venezuela.
- Bennett, H; Hulbert, M. 1986. *Clay Microstructure*. Published by D. Reidel Publishing Company. 161 pp.
- Burcham, W. 1974. *Física Nuclear*. Ed. Reverte. España.
- Callejas J. 1969. *Las Puzolanas*. Monografía del IETCC. España.
- CANACEM. 2010. (Camara Nacional del Cemento). www.canacem.org.mx

Casagrande, A. 1948. Classification and identification of soils. American Society of Civil Engineers. 113:901-991.

Cökeliler, D.; Erkuþ, S. et al. 2007. Modification of glass fibers to improve reinforcement: A plasma polymerization technique, Dental Materials. 23:335.

Colleparði, M. 2006. The new Concrete. Castrette di villova: Grafiche tintoretto.

De Pablo, L. 1990. Diagénesis of Oligocene Miocene vitric tuffs to montmorillonite and K-feldspar deposits. Clays and Clay Minerals, 38:426-436.

Farrar, M; Coleman, J. 1967. The correlation of surface area with other properties of nineteen British clays, Journal of Soil Science, 18:118-124.

Farrington, S. 2007. Evaluating the effect of mixing method on cement hydration in the presence of a carboxylate high-range water reducing admixture by isothermal conduction calorimetry. Abstract of the Twelfth international congress on the chemistry of cement, Montreal, Canada 8-13 July.

Fernández, C. 1982. Mejoramiento y Estabilización de suelos. Ed. Limusa. México.

Ferrer-Gimenez, C. 2004. Tecnología de Materiales. Ed. Universidad Politecnica de Valencia, España.

Figueras, F. 1988. Pillared Clays as Catalysis. Catal. Rev. Sci. Eng, 30:457-499.

Fityus, Stephen; Buzzy, Oliver. 2004. The place of expansive clays in the framework of unsaturated soil mechanics. Applied Clay Science, 43:150-155.

Flannigan, D. 2008. Inside a Collapsing Bubble, Sonoluminescence and Conditions during Cavitation. Annual Rev. Phys. Chem, 59:659-683.

Gonzalez, M. 1994. Los cementos y las pastas cementicias en los concretos de alto performance. V Coloquio de Química del Cemento. Lima, Perú.

Hammond, C. 1990. Introduction to Crystallography. Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks 19. Oxford Science Publications. Oxford, England.

Herrmann, W. 1966 Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Thieme,

Hernández, G. Medina, E. et al. 2006. Thermomechanical and Rheological Asphalt Modification Using Styrene-Butadiene Triblock Copolymers with Different Microstructure, Energy & Fuels. 20:2623-2626.

ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares); www.inin.mx

IMCyC. 2009. (Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto). www.imcyc.com

- Jiménez, J; ALPAÑES, L. 1975. Geotécnica y Cimientos Vol. I. Propiedades de los Suelos y de las Rocas. 2da Edición. Editorial Rueda, España.
- Kakinuma, Y. 2008. Relation between the powder properties of silica fume and the fluidity of ultra high strength cement paste. International Symposium on ultra high performance concrete, Tokyo, Japan 27-29 October.
- Kenneth, S. 1989. The Chemical Effects of Ultrasound. Scientific American. 62: 62-68.
- LCEA. 1996. (Libro de Consulta para Evaluación Ambiental), Volumen I; II y III. Trabajos Técnicos del Departamento de Medio Ambiente del Banco Mundial.
- Lee, J; Lee, H. 2004. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. Materials Chemistry and Physics. 85:410–415.
- Leonards, G. 1950. Description and identification of soils: The engineering significance of descriptive soil terminology. Purdue University.
- Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A.1980. Structural studies of silicates by solid state high resolution ^{29}Si NMR spectroscopy: Journal of the American Chemical Society, 102: 4889-4893.
- Marcano, D; Cortes, L. 1982. Química Orgánica. Ed. Reverte. Madrid, España.
- Martínez-Barrera, G; Menchaca, B. et al. 2006. In situ high-temperature Raman study of crystalline nylon 6, 12 fibers gamma-irradiated in argon atmosphere. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 67:2111-2118.
- McCormick, J. 2001. Diseño de Concreto Reforzado. Alfa Omega. 4ta Edición. México.
- Medek, A; Frydman, L. 1999. Multiple Quantum Magic Angle Spinning NMR: A new Technique for Probing Quadrupolar Nuclei in Solids”, Journal Brazilian Chemical Society. 10:263-269.
- Morrison, B. 1992. Organic Chemistry. Prentice-Hall. 6^a ed.

MPIQ. 2000. (Manual de Procesos Químicos en la Industria). Editorial Mc. Graw Hill.

Nelson, J; Miller, D. 1992. Expansive Soils, Problems and Practice in Foundation and Pavement Engineering. John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

Neung, K; Sanjay, M; Marino, X. 2006. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. Microporous and Mesoporous Materials. 96: 29–35.

Neville, A. 1988. Tecnología del concreto, Tomo II, IMCYC, Editorial Limusa, México.

Newman, A; Brown, G. 1987. Chemistry of Clay Minerals. Mineralogical Society Monograph No. 16. Longman Scientific & Technical Mineralogical society. London.

Ohkubo, T., Kanehashi, K., Saito, K. 2003 Observation of two 4-coordinated Al sites in montmorillonite using high magnetic field strength ^{27}Al MQMAS NMR: Clays and Clay Minerals, 51: 513-518.

Pedraza, S. 2009. Radiología Esencial Tomo 1. Ed. Medica Panamericana. Argentina.

Plank, J. 2009. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume. Journal of Advanced Concrete Technology. 7:5-12.

Requena, L. 2001. Química Orgánica. Ed. ENEVA. Caracas, Venezuela.

- Santamarina, J; Cho, G. 2001. Determination of critical state parameters in sandy soils - Simple procedure. *Geotechnical Testing Journal*, 24:185-192.
- Schöfl, C. 2008. Structure performance relationship of polycarboxilate superplasticizers based on methacrylic acid esters in ultra high performance concrete. Second International Symposium on ultra high performance concrete, Kassel, Germany 5-7 March.
- Suslick, K. 1990. Sonochemistry. *Science*. 247:1439-1445.
- Vargas, Y; Gomez, V; Vázquez, E. 2008. Spectroscopic, chemical and morphological characterization and superficial properties of a Mexican montmorillonite. *Revista mexicana de ciencias geológicas*. 25:17-22,
- Viano, V. 2007. *Materiales de construcción Vol. 2*. Ed. Ceac. España.
- Vineeta, Nigam. Epoxy-Montmorillonite clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*. 93:2201-2205, 2004.
- Weiss, C., Altane, S., Kirkpatrick, R., 1987, High resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates: correlation among chemical shifts, structure distortions and chemical variation: *American Mineralogist*, 72: 935-942.
- Yamada, K; Takahashi, T; Hanehar, S. . 2000. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxilate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*. 30:197-207.
- Zepeda, J; Castañeda, H. 1992. Distribución de suelos expansivos en la República Mexicana. *Curso Internacional de Mecánica de Suelos Arcillosos*. UAQ, Querétaro, México.