FELIPE JAIME DAVILA

FORMACIÓN TARDÍA DE ETRINGITA EN FIBROCEMENTO

São Paulo

2016

FELIPE JAIME DAVILA

FORMACIÓN TARDÍA DE ETRINGITA EN FIBROCEMENTO

Disertación de maestría presentada a la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo para obtención del título de Magister en Ingeniería

Área de concentración:
Ingeniería de Construcción Civil y Urbana

Orientador:
Prof. Dr. Vanderley M. John

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Davila, Felipe Jaime
FORMACIÓN TARDÍA DE ETRINGITA EN FIBROCEMENTO / F. J. Davila -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
123 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Fibrocimento 2.Difração de raios X 3.Termogravimetria 4.Termodinâmica química (Simulação) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Dedicado a Carol, Antonia, Samuel, Alfonsina, Bolita y Oliver.

AGRADECIMIENTOS

Es con mucho sentimiento que quiero registrar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que se solidarizaron conmigo a la hora de empezar con este proyecto para el mejoramiento de mi vida profesional.

A mi familia la destaco por su infinito amor y paciencia que me sirvieron como apoyo y motivación constante.

A mis profesores, que con su profesionalismo y experiencia me enseñaron a escoger el camino correcto para identificar la naturaleza de un trabajo decente vinculando la parte profesional con la humana y es aquí donde quiero destacar la excepcional labor como orientador y ser humano del profesor Vanderley John; de igual manera, la profesora María Alba Cincotto contribuyó como nadie podría haberlo hecho mejor y con quien aprendí a reconocer el valor de la excelencia, su carácter siempre será para mí una inspiración para trabajar en el mejoramiento continuo de mi vida académica; de manera muy especial hago mención a la profesora Silvia Selmo por su asesoría y bondad permanentes tan necesarias durante las primeras etapas de mi maestría con lo que me motivó a iniciar mi investigación; al profesor Paulo Helene do Lago haberme dado la oportunidad de trabajar en su empresa; al profesor Alejandro Salazar por haberme mostrado el camino hacia Brasil; finalmente quiero reconocer la participación de todo el cuerpo docente del departamento de Ingeniería civil quienes lograron enriquecer mis conocimientos con sus aulas y experiencias.

Por otra parte y de igual importancia, quiero agradecer a todo el cuerpo administrativo y técnico que siempre me brindaron asistencia con competencia y con el valor agregado de la amistad.

A mis amigos que me hicieron sentir en casa constantemente.

Al soporte brindado por Imbralit e Infibra a manos de los señores Luiz Fernando Marchi Júnior y João Batista Cargnin quienes me transmitieron su experiencia siempre de manera cordial.

Al profesor Holmer Savastano por su humildad única, donde radica su gran sabiduría que invita a integrar la ciencia con la vida diaria.

A los miembros de la banca de defensa: profesora Ana Paula Kirchheim y profesor Sandro Marden Torres, por la contribución al mejoramiento de este trabajo.

Por último, agradezco a cada uno de los brasileros, pues han contribuido con mi manutención y educación por medio de la CAPES y de la USP, y le han enseñado a un

extranjero como yo, que vale la pena invertir en todas las personas olvidando las nacionalidades y las fronteras.

RESUMEN

La temperatura de curado, utilizada por la industria de fibrocemento como catalizador en la hidratación del cemento para lograr alta resistencia inicial en sus productos, genera la hipótesis de expansión causada por formación tardía de etringita. Para el planteamiento de dicha hipótesis, el siguiente estudio contempló dos grupos de muestras con el objetivo de estudiar aisladamente su comportamiento químico y físico: uno de los grupos conformado por pasta cementicia con 35% de sustitución de calcario, y el otro conformado por fibrocemento con incorporación de PVA y celulosa. Por calorimetría isotérmica se observó la cinética de reacción de dos pastas, una de ellas curada a 23 ºC y la otra a 85 ºC donde esta última experimentó un efecto catalizador en sus reacciones. Ensayos de DRX y DTG/TG mostraron la presencia de etringita a 23 °C durante todas las edades de hidratación exhibiendo una tendencia de aumento en la intensidad de los picos y en la cantidad, respectivamente, en función del tiempo; sin embargo, a 85 ºC la presencia de esta fase fue inconstante durante las primeras edades de hidratación, a partir de mes de hidratación mostró aumento en cada una de las siguientes medidas realizadas mensualmente; a 85 °C hubo una menor formación de portlandita en comparación con los resultados obtenidos a 23 °C. Utilizando el método Rietveld y análisis químico fueron determinadas las cantidades y las composiciones químicas, respectivamente, de las fases del cemento anhidro y del calcario para alimentar el programa GEMS y simular la hidratación de la pasta estudiada en laboratorio para un tiempo infinito bajo la influencia de la temperatura. Simulaciones de la hidratación de la pasta se aproximaron a los resultados reportados por la revisión bibliográfica permitiendo predecir la presencia de fases en función de la estabilidad termodinámica. Resultados de porosimetría por inyección de mercurio mostraron una mayor concentración de poros, asociados a defectos, en muestras curadas a 85 °C con respecto a las de 23 °C. Finalmente, medidas de variación longitudinal para muestras de fibrocemento elaboradas en laboratorio y en fábrica presentaron dispersión en los resultados de expansión para cada uno de los escenarios sin poder correlacionar todos los datos con el aumento de masa exhibido por cada una de las muestras; no obstante, se resalta el riesgo de deterioro del fibrocemento por el aumento de defectos causado por la temperatura así como la creación de todas las condiciones necesarias que favorecen la formación tardía de etringita a partir del proceso de fabricación empleado para este producto.

Palabras Claves: Formación tardía de etringita, Termodinámica, Método Rietveld, DTG/TG, GEMS.

ABSTRACT

The curing temperature using by the fibercement industry as a catalyst in the hydration of cement, hypothesizes expansion caused by delayed ettringite formation. To approach this hypothesis, this study looked at two groups of samples in order to study its chemical and physical behavior individually. One group was composed of cement paste with 35% substitution of limestone filler, and the other by fibercement with addition of PVA and cellulose. In the isothermal calorimetry test was observed the kinetics reaction of both pastes, one cured at 23 °C and the other at 85 °C, the latter showed a catalytic effect in his reactions. XRD and DTG/TG showed the presence of ettringite at 23 °C for all hydration ages exhibiting a trend of increase in the peak intensity and amount, respectively in function of time, however, at 85 °C the presence of this phase was unstable during early ages of hydration until completing one month hydration where showed an increase in each of the following measurements monthly performed. At 85 °C there was a lower formation of portlandite when it was compared with results obtained at 23 °C. Using the Rietveld quantitative method analysis and chemical analysis were determined amounts and chemical compositions, respectively, of the phases of cement anhydrous and limestone filler to feed the GEMS software and simulate the hydration of paste studied in the laboratory for an infinite time under the influence of temperature. Simulations of paste hydration approached the reported data in literature allowing predicting the presence of phases according to thermodynamic stability. Additionally, results of mercury intrusion porosimetry showed a higher concentration of pores associated with defects, in samples cured at 85 ° C compared to 23 °. Finally, were taken measures of length offset of fibercement samples produced in laboratory and factory which had incorporation of PVA fibers and cellulose; they presented dispersion in the results of expansion for each of the scenarios unable to correlate with the mass gain exhibited by each sample. However, the risk of deterioration of the fibercement is highlighted by the increase of defects caused by temperature and the creation of all necessary conditions to favor the late formation of ettringite from the manufacturing process used for this product.

Keywords: Delayed ettringite formation, Termodinamic, Rietveld method, DTG/TG, GEMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de reacción para las fases de un cemento convencional (adaptado de TAYLOR, 1997; BONAVETTI et al., 2013). 5

Figura 2 – Perfil típico de flujo de calor durante las reacciones de hidratación de un cemento Portland común: I – Periodo de disolución; II – Periodo de inducción o nucleación; III – Periodo de aceleración; IV – Periodo de desaceleración; V – Periodo de difusión (adaptado de QUARCIONI, 2008). 11

Figura 3 – Influencia de la cantidad de adición de sulfatos en el tiempo de hidratación de las fases C_3A y C_3S (adaptado de QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). 18

Figura 4 – Evolución de la hidratación inicial de las fases con adición apropiada de gipsita (4,1%) para un sistema polifásico, determinado por DRX *in situ* (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). 19

Figura 5 – Estructura cristalina de etringita proyectada en el plano (0001). Columnas de $Ca_6[Al_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O]_6^+$ yacen paralelas al eje *c* con moléculas de sulfato y agua en los canales entre las columnas. Átomos de Ca están representados por círculos azules, átomos de oxígeno en rojo, átomos de aluminio en azul claro, sulfato tetraédrico en amarillo y átomos de hidrogeno en gris (CLARK et al., 2008). 20

Figura 6 – Imagen de electrones secundarios de la fractura de un mortero cemento-cal-calcita, ilustrando el efecto de nucleación del filer calcario en la precipitación del C-S-H: luego de 24 horas y luego de 28 días (CINCOTTO, 2011). 24

Figura 7 – Patrones de difracción para pastas de cemento hidratadas sin calcario (curva PC) y con 4% en peso de adición de calcario (curva PC4) a diferentes edades de hidratación (LOTHENBACH et al., 2008). 26

Figura 8 - Curva de pérdida de masa de la etringita -TG; 10 °C/min. (TAYLOR, 1997). 29

Figura 9 – Comparación entre la expansión de un mortero curado a 20ºC y otro curado a 100ºC durante las primeras doce horas (YANG et al., 1999). 31

Figura 10 - Diseño esquemático del proceso Hastschek (WILDEN, 1986; SOUZA, 2013). .. 35

Figura 12 – Granulometro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed ver. 2.19, utilizado para caracterización de la distribución de los diámetros de partículas. 44

Figura 13 – Retazo de manta fresca de fibrocemento, recolectado para la extracción de las muestras utilizadas en el estudio (SOUZA, 2013). 48

Figura 14 – Muestras de fibrocemento elaboradas en fábrica y laboratorio. 49

Figura 15 - Fibras de PVA de 6mm (A) antes de la dispersión, en paquetes, y (b) después del procedimiento de dispersión con aplicación de aire comprimido (SOUZA, 2013). 50
Figura 16 – Dispersión de las fibras de PVA (SOUZA, 2013). 51
Figura 18 - Aparato para moldeo de las placas cuadradas de fibrocemento, por filtración. 53
Figura 20 – Secuencia de actividades realizadas en el ensayo de calorimetría isotérmica. (A) colocación de la pasta cementicia en el recipiente de vidrio; (B) cierre hermético del recipiente; (C) colocación del recipiente con la muestra y de recipiente de vidrio vacía, en el interior del calorímetro. 56
Figura 21 – (A) Instrumento utilizado para realización de análisis térmico, Netzsch, modelo TASC414/4 acoplado a una termobalanza - STA409EP; (B) porta muestras (Fotos: Mario S. Takeashi). 58
Figura 22 – Molienda manual para las muestras de pasta descritas en el ítem 2.2.2.1. 59
Figura 23 – Etapas para la preparación de la muestra de cemento: (1) Kit para preparación de la muestra, (2) Colocación del polvo seco, (3) Prensado manual del polvo, (4) Nivelación de la muestra, (5) Fijación del porta muestra, (6) Muestra lista para el ensayo (Fotos: Cesar Romano). 59
Figura 25 – Fragmentos de las muestras (23°C: 1mes y 6 meses; 85 °C: 1 mes y 6 meses) fijados en soporte espacial para observación en microscopio electrónico, listos para recibir recubrimiento de la platino. 62
Figura 27 - Ensayo termogravimétrico para una muestra de cemento anhidro tipo CPV-ARI, indicando el rango de temperatura donde ocurre la descomposición de fases. 68
Figura 28 – Refinamiento Rietveld para el cemento CP V-ARI en estado anhidro. 72
Figura 29 – Distribución del tamaño de partículas del calcario, comparado con el cemento CPV-ARI. 74
Figura 30 – Solubilidad de las fases hidratadas de la pasta en función de la temperatura. 75
Figura 31 – Comparación de la liberación de calor entre las pastas curadas a 23 ºC y 85 ºC. En detalle, los tiempos de hidratación escogidos para cada una de las pastas. 78
Figura 32 – Calor acumulado para una pasta curada a 23 °C y 85 °C. 79
Figura 33 – Difractogramas de pastas curadas inicialmente a 23 ºC y 85 ºC. 82
Figura 34 – Difractogramas de pastas curadas inicialmente a 23 ºC y 85 ºC. En detalle, región ente 8,8 – 9,5 °2θ donde aparece la fase etringita. 83
Figura 35 – Cantidad de agua combinada en la portlandita curada a 23ºC y 85ºC. 86
Figura 36 – Cantidad de CO_2 combinado en la calcita, medida por TG para pastas curadas a 23 ºC y 85 ºC. 87

Figura 37 – Interacción entre la cantidad de $CaCO_3$ y la cantidad de agua combinada con AFt, AFm, C-S-H. A formación de carboaluminatos en un periodo de hidratación de cinco meses reduce el teor de CaCO3. 88
Figura 38 – Cantidad de agua combinada, volátil en el intervalo de temperatura ambiente y el inicio de la descomposición de la portlandita. 89
Figura 39 – Dependencia del agua para formar AFt, AFm y C-S-H, en un periodo de hidratación de cinco meses. 89
Figura 40 – Volumen de poros acumulados, determinado por inyección de mercurio, para muestras de fibrocemento curadas a 23°C y 85°C. 91
Figura 41 – Medida de la porosidad total en función del tiempo de hidratación para cada una de las temperaturas de curado. 92
Figura 42 – Resultados de distribución de poros, determinados por inyección de mercurio, para muestras de fibrocemento curadas a 23°C y 85°C. 96
Figura 43 – Medición de prueba, de la humedad y la temperatura dentro de la cámara húmeda para posterior ensayo de hidratación constante durante 6 meses. 97
Figura 44 - Medida de expansión y aumento de masa para todas las muestras de fibrocemento. Cada curva representa una muestra. 100
Figura 45 - Correlación entre la expansión vs aumento de masa para todas las muestras de fibrocemento durante 6 meses de hidratación. Cada curva representa una muestra. 101
Figura 46 – Productos de hidratación localizados preferencialmente dentro de los poros de las muestras curadas a 23 ºC y a 85 ºC. El borde rojo delimita un probable poro. A) Destaque para la muestra curada a 23 ºC. B) Espectro de EDS referente a las agujas de etringita. 103
Figura 47 – Productos de hidratación localizados preferencialmente dentro de los poros de las muestras curadas a 23 ºC y a 85 ºC. El borde rojo delimita un probable poro. 105
Figura 48 – Imagen de electrones retrodispersados de la superficie de las muestras. A) Agujas de etringita y fibras poliméricas. B) En detalle agujas de etringita. C) Espectro de EDS referente a las agujas de etringita. 106

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 – Especies químicas constituyentes del cemento Portland sin adiciones (CINCOTTO, 2011). 8
Tabla 2 – Composición típica de las fases del cemento Portland, % en masa (TAYLOR, 1997, p. 117). 9
Tabla 3 – Formulación de la pasta para las muestras. 47
Tabla 4 – Formulación de las muestras fibrocemento. 54
Tabla 5 – Condiciones instrumentales para la colecta de los difractogramas. 60
Tabla 6 – Resultados de análisis químicos para el cemento CPV-ARI. 66
Tabla 7 – Composición del cemento Portland tipo CPV-ARI establecida por norma brasilera. 67
Tabla 8 – Valores de sulfatos presentes en el cemento tipo CPV-ARI (Banco de datos del *Programa do Selo da Qualidade ABCP, ABRIL 2014*). 68
Tabla 9 – Fases aisladas del cemento anhidro tipo CP V-ARI en la termogravimetría. 71
Tabla 10 – Cantidad de fases calculas por el método Rietveld. 73
Tabla 11 – Comparación de valores de calcita entre calculo Rietveld, termogravimetría y análisis químico. 73
Tabla 12 – Cantidad en porcentaje para cada fase del cemento CPV-ARI y del filer calcario. 73
Tabla 13 – Temperatura de descomposición de las fases AFt y AFm, calculada por simulación termodinámica para un intervalo de temperatura entre 20 °C y 85 °C. 76
Tabla 14 – Informaciones utilizadas en los difractogramas para identificación de fases. 81
Tabla 15 - Clasificación del diámetro de poros en pastas de cemento hidratado (BENTUR; MINDESS, 2006). 94

LISTA DE SIGLAS

Abreviaciones utilizadas en la teoría de la química del cemento:

C	CaO
S	SiO_2
A	Al_2O_3
F	Fe_2O_3
H	H_2O
M	MgO
N	Na_2O
$\overline{S}$	SO_3
C	CO_2
N	Na_2O
K	K_2O

Fórmulas abreviadas de los compuestos del cemento:

C_3S	$3CaO \cdot SiO$	Silicato tricálcico
C_2S	$2CaO \cdot SiO$	Silicato dicálcico
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	Aluminato tricálcico
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	Ferroaluminato tetracálcico
CH	$Ca(OH)_2$	Portlandita (hidróxido de cálcio)
C-S-H	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$	Silicato de cálcio hidratado

CONTENIDO

CAPÍTULO 1 ..... **4**

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA **4**

1.1 Matriz de cemento Portland y su hidratación a temperatura ambiente **4**

1.1.1 Composición de la matriz cementicia *6*

1.1.2 Cinética de hidratación de un cemento Portland convencional *9*

1.1.3 Control de la hidratación mediante adiciones de sulfatos *17*

1.1.4 Etringita como producto de hidratación *19*

1.1.5 Efecto de la adición de filer calcario *24*

1.2 Matriz de cemento Portland y su hidratación a altas temperaturas **26**

1.2.1 Temperatura y Estabilidad de la etringita *27*

1.3 Mecanismos de expansión por formación tardía de etringita **31**

1.4 Fibrocemento y etringita secundária **34**

1.4.1 Producción *34*

1.4.2 Desempeño mecánico y durabilidad *38*

CAPÍTULO 2 ..... **41**

2 METODOLOGÍA **41**

2.1 Justificación **41**

2.2 Método experimental **42**

2.2.1 Caracterización de los materiales *43*

2.2.2 Elaboración e hidratación de las muestras *46*

2.2.3 Calorimetría de conducción isotérmica para la pasta cementicia *55*

2.2.4 Liofilización de las muestras de pasta y fibrocemento *57*

2.2.5 Termogravimetría para las muestras de pasta *57*

2.2.6 Difracción de Rayos X y el método Rietveld para las muestras de pasta *58*

2.2.7 Medida de la variación longitudinal y variación de masa para las muestras de fibrocemento *60*

2.2.8 Porosidad de las muestras de fibrocemento *61*

2.2.9 Microscopia Electrónica de Barrido para las muestras de fibrocemento *62*

2.2.10 Simulación termodinámica para la hidratación de la pasta *63*

CAPÍTULO 3 ..... **64**

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES **64**

3.1 Caracterización de los materiales **64**

3.1.1 Filer calcario *64*

3.1.2 Cemento CPV-ARI *65*
3.1.3 Distribución granulométrica del cemento y del calcario *74*
3.2 Influencia de la temperatura en la hidratación de la pasta cementicia 74
3.2.1 Previsión de la formación por simulación termodinámica *74*
3.2.2 Cinética de hidratación por calorimetría isotérmica *77*
3.2.3 Evolución de las fases por DRX *79*
3.2.4 Cantidad de portlandita y calcita por TG *84*
3.3 Variación en la porosidad de muestras curadas a 23 °C y 85 °C 90
3.3.1 Volumen acumulado de poros y porosidad total *90*
3.3.2 Distribución de poros *93*
3.4 Medida de la variación longitudinal y pérdida de masa 97
3.4.1 Condiciones ambientales en la cámara de hidratación para todas las muestras *97*
3.4.2 Muestras de laboratorio *97*
3.4.3 Muestras de fábrica *98*
3.5 Evaluación de la microestructura en función del tiempo de hidratación por Microscopia Electrónica de Barrido 102
3.5.1 Muestras de laboratorio – 1 mes de hidratación *102*
3.5.2 Muestras de laboratorio – 6 meses de hidratación *104*
CONCLUSIONES 107
BIBLIOGRAFIA 109
ANEXO A – RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRÍA 113
ANEXO B – DIFRACTOGRAMAS DE PASTAS CURADAS INICIALMENTE A 23 ºC Y 85 ºC 121

INTRODUCCIÓN

Siendo de gran interés para la industria de la construcción civil, el conocer las causas de fisuración en piezas de cemento Portland con el fin de aumentar la vida útil de un producto, se han realizado diversos estudios que permitieron verificar la existencia de compuestos expansivos dentro de su estructura. Sin embargo, la preocupación existente frente a estos compuestos radica en entender las condiciones que puedan retardar el tiempo en formarse y no su comportamiento expansivo como tal, es decir, cuando la expansión ocurre en el estado plástico, esta no representa un problema gracias a que la disipación de esfuerzos asociada a dicha expansión no conlleva a deformaciones permanentes. No obstante, en el estado endurecido puede ocurrir lo contrario comprometiendo la durabilidad de la pieza cementícia (WANG; LIU, 2011; WEERDT et al., 2012).

Un ejemplo de un material expansivo es la etringita, un producto hidratado del cemento cuya formación tardía puede darse dentro de un sistema endurecido a partir de la hidratación de los aluminatos del clínquer y en presencia de sulfatos propios de la gipsita, la cual es utilizada como controlador del fraguado prematuro. Cuando el curado de la pasta, desde las primeras edades, es realizado en temperaturas superiores a los 70ºC la formación de etringita en el estado plástico no es posible desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, después del fraguado y cuando el sistema se ha enfriado abajo de los 70ºC, la formación de etringita se torna posible siempre que exista agua disponible. Esto sucede dentro de los poros del sistema ocasionando tensiones internas (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; COLLEPARDI, 2003).

Por otra parte, la creciente demanda de fibrocemento sin asbesto ha motivado la implementación de fibras alternativas como las de celulosa y las sintéticas. Sin embargo, esta nueva tecnología ha dado origen a diversos problemas técnicos en el producto terminado, un ejemplo es la fisuración en el borde de las tejas de fibrocemento. Teniendo en cuenta que las piezas elaboradas con fibrocemento poseen un alto contenido de poros, además de estar conformado principalmente por pasta cementícia, la formación de etringita se hace posible y motiva a esta investigación a estudiar las condiciones necesarias que pueden representar un riesgo de fisuración cuando la temperatura de procesamiento pueda alcanzar valores críticos.

La fisuración en el borde de las tejas de fibrocemento es un problema importante enfrentado en todo el mundo, que proviene del secado de los componentes en las pilas de almacenaje (DIAS; JOHN; SAVASTANO JÚNIOR, 2006). La hipótesis de este trabajo es que también puede ocurrir fisuración por formación tardía de etringita distribuida de manera

heterogénea en el interior de las tejas de fibrocemento, debido a un diferencial de temperatura de curado durante el estado plástico. Estas condiciones permiten la formación de etringita dentro de los poros del sistema ya endurecido ocupando un volumen superior al de sus reactivos, lo que podría causar tensiones internas en los bordes y una consecuente fisuración.

El presente trabajo estudia los efectos de la formación tardía de etringita en fibrocemento moldado tanto en laboratorio como en fábrica (muestras tomadas de los residuos de producción), intentado de esta manera, encontrar una solución a la fisuración en el borde de tejas.

OBJETIVO

Caracterizar el comportamiento de la formación de etringita en temperaturas de curado por encima y por debajo de su punto de estabilidad termodinámica y así determinar las condiciones necesarias que podrían generar fisuración en elementos de fibrocemento.

CAPÍTULO 1

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El fenómeno de la formación tardía de etringita, en materiales de base cementicia, supone un riesgo de expansión que genera la preocupación de una posible fisuración a causa de este fenómeno. Esta formación tardía de etringita cumple con unas características que son citadas a continuación:

- Presencia de agua en el sistema.
- Hidratación de las fases del clínquer en presencia de sulfatos.
- Presencia de espacios en el sistema.
- Temperaturas superiores a 70 °C.

En el siguiente capítulo dichas características serán evaluadas frente a la literatura mostrando una descripción detallada de la hidratación del cemento Portland y el origen de la etringita como producto de dicha hidratación, siendo el cemento el principal componente en la matriz del fibrocemento. Este proceso será ilustrado en dos escenarios: uno a temperatura ambiente y otro a una temperatura próxima a la utilizada por la industria del fibrocemento (>80 °C). Además, serán resaltados los riesgos de expansión que puede representar la formación de etringita cuando está asociada a un curado térmico elevado (>70 °C) (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007).

1.1 Matriz de cemento Portland y su hidratación a temperatura ambiente

El concepto de hidratación es definido por la interacción entre una especie química y el agua que al entrar en contacto, el uno con el otro, generan un producto llamado de hidrato ya que el agua entra a formar parte de la estructura molecular del producto de reacción. En el caso del cemento, este fenómeno es complejo por implicar reacciones químicas que superan la simple conversión de fases anhidras en hidratos correspondientes (HEWLETT, 2003)

En el cemento Portland, la fase que más afecta la cinética de hidratación en los primeros días es C_3S cuando la adición de sulfato de calcio es la apropiada. En un caso contrario, cuando no hay adición de sulfato o dicha adición es insuficiente, las fases aluminatos pasan a gobernar

la cinética de reacción durante las primeras etapas causando un fraguado acelerado. Este comportamiento acelerado es indeseable, en materiales de matriz cementicia, cuando se requiere un período de trabajabilidad que permita su colocación. Por esta razón se añade una fuente de sulfato al cemento para controlar la reacción de las fases aluminatos, cuya reactividad es mayor en comparación con las otras fases del clínquer (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

En la secuencia de solubilidad de las fases que componen el clínquer, se tiene al C_3A como la más soluble en comparación con las otras fases, seguido por C_3S, C_4AF y C_2S. La adición de sulfato reemplaza la reacción rápida del C_3A por unas más lentas, que se desarrollan según una secuencia en la que existen variaciones de velocidad y que dependen de la solubilidad de las fases que componen el sistema (BULLARD et al., 2011).

La Figura 1 muestra un esquema de la interacción entre el agua y las fases del clínquer y la gipsita, junto con un criterio cualitativo de la tasa de reacción para cada uno de los productos hidratados y su correspondiente característica dentro del sistema de fases contemplado en una pasta cementicia.

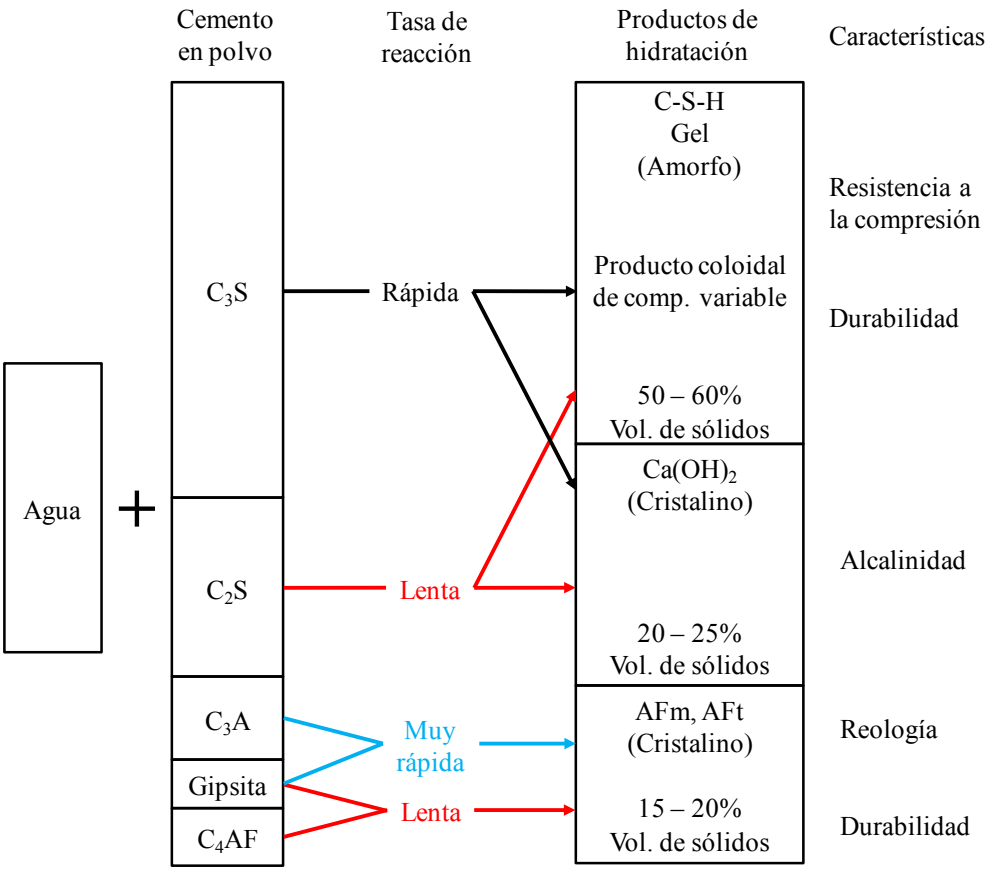


Figura 1 – Esquema de reacción para las fases de un cemento convencional (adaptado de TAYLOR, 1997; BONAVETTI et al., 2013).

1.1.1 Composición de la matriz cementicia

El cemento Portland al ser mezclado con agua produce un material denominado como pasta cementicia. La función de las pastas cementicias es ligar partículas mediante la formación de productos de hidratación, acompañado de un aumento en la resistencia mecánica. Se diferencia fácilmente, como un material continuo que envuelve partículas en una mezcla heterogénea, donde dichas partículas podrían ser agregados o fibras, por ejemplo, dando origen al concreto y al fibrocemento, respectivamente. Para estos casos, la pasta cementicia es definida como matriz.

Entendiendo al cemento como el principal componente de la matriz, en términos de concentración y actividad química, se hace necesario entender su composición y el comportamiento que caracteriza a cada uno de sus elementos, de tal manera que se pueda entender aisladamente a cada uno de los componentes sin interferencia entre ellos. Por lo tanto, de modo general son explicados dos tipos de cementos Portland: Cemento Portland Común, conformado de clínquer y sulfato de calcio; y Cemento Portland Compuesto, el cual difiere del Común al tener adición o sustitución de clínquer por materiales como: filer calcario, puzolanas (ceniza volante, sílice activa, arcilla calcinada) y escoria de alto horno.

Definido el clínquer como un componente del cemento Portland, se prosigue a observar su composición donde se encuentran varias fases, clasificándolo como un material polifásico. Este material presenta alto contenido de C_3S (alita), C_2S (belita), C_3A (aluminato) y C_4AF[1](ferrita) característicos para cada productor ya que los yacimientos de donde se extrae la materia prima siempre serán diferentes entre ellos. Típicamente, el clínquer tiene una composición de aproximadamente 67% CaO, 22% SiO_2, 5% Al_2O_3, 3% Fe_2O_3 y 3% de otros componentes, distribuida mayoritariamente en sus cuatro fases principales: alita, belita, aluminato y ferrita (TAYLOR, 1997, p. 1). Considerando ese conjunto y adicionada cierta cantidad de gipsita, estarán disponibles para reaccionar con el agua cinco constituyentes en el Cemento Portland Común y seis constituyentes en el Cemento Compuesto, formando un sistema complejo, una vez que cada constituyente tiene una participación particular en esa interacción.

La hidratación del cemento Portland es un sistema complejo, pues, aunque cada fase tenga una reacción característica con el agua, la concentración relativa en que están presentes tiene efecto sobre la evolución de la hidratación como un todo. Muchas variables están

---

[1] Notación simplificada utilizada en química del cemento donde: C = CaO; S = SiO_2; A = Al_2O_3; F = Fe_2O_3 y $\overline{S}$ = SO_3.

envueltas dependiendo de las condiciones de clinquerización (dimensión del cristal, morfología, textura, concentración de los sustituyentes, polimorfismo) de enfriamiento y molienda (densidad de defectos resultante del enfriamiento brusco). Otro parámetro a considerar es la actividad iónica de la solución en que las reacciones de hidratación se procesan, resultante de la concentración y de la valencia de los iones suministrados por las especies químicas solubles y de la relación agua/cemento (a/c). La reacción de hidratación es dinámica y, hasta que se complete, la composición de los productos hidratados se modifica en el sentido de alcanzar la forma más estable (CINCOTTO, 2011).

A cada cemento se le puede evaluar el grado de hidratación, determinado por diferentes técnicas, con base en: a) cuantificación de la cantidad de agua químicamente combinada en la transformación de las especies químicas anhidras en hidratadas; b) cuantificación de los productos hidratados; c) determinación de la evolución del calor de reacción en función del tiempo y temperatura máxima alcanzada; c) evolución del endurecimiento por la determinación de las propiedades mecánicas en pasta, teniendo en cuenta que otros parámetros interfieren en el resultado si la determinación es realizada en mortero o concreto.

Por lo tanto, se hace necesario el conocimiento de las especies químicas anhidras que definirán, luego de entrar en contacto con el agua, los productos hidratados que conformaran el nuevo sistema. La Tabla 1 muestra los elementos sustituyentes y las fases componentes del cemento Portland incluyendo una clasificación de solubilidad. La Tabla 2 muestra la composición típica del cemento Portland incluyendo los elementos sustituyentes. Ya que las materias primas se encuentran en fusión incipiente en la clinquerización, los constituyentes formados no son puros, razón por la cual dichos constituyentes contienen elementos sustituyentes en su estructura, alterando así su composición. Un ejemplo de este proceso son los silicatos dicálcico y tricálcico, denominados respectivamente como belita y alita.

También, existen clínqueres con una mayor relación entre elementos alcalinos con respecto al contenido de sulfatos (TAYLOR, 1999), por lo tanto, después de producido el clínquer, el sulfato formado principalmente es alcalino. K_2SO_4 es una fase independiente en el clínquer que no se mezcla con la masa fundida, es la última en solidificar la cual cubre la alita y otros minerales del clínquer con una capa delgada. Estos sulfatos alcalinos se disuelven inmediatamente en contacto con el agua.

Tabla 1 – Especies químicas constituyentes del cemento Portland sin adiciones (CINCOTTO, 2011).

Especies químicas	**Composición,en óxidos**	**Representación**	**Óxidos sustituyentes**	**Solubilidad**
Alita Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	α-C_3S	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	Elevada
Belita Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	β-C_2S	Al_2O_3, Fe_2O_3,SO_3, K_2O, MgO	Baja
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	K_2O, Na_2O,Fe_2O_3, SiO_2	Elevada; la cantidad de álcalis, Na o K alteran la tasa de disolución
Ferroaluminato tetracálcico	Serie(x = 0 – 1)$Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$	C_4AF (x= 0,5)	MgO, SiO_2, TiO_2	Aumenta con la relación Al/Fe
Periclásio Óxido demagnesio	MgO	M	-	Lenta
Cal libre Óxido decalcio	CaO	C	-	Lenta
Arcanita Sulfato depotasio	K_2SO_4	$K\bar{S}$	-	Soluble
Tenardita Sulfato desodio	Na_2SO_4	$N\bar{S}$	-	Soluble
Langbeinita cálcica Sulfato doble de potasio y calcio	$K_2O.2CaO.3SO_3$	$KC_2\bar{S}_3$	-	Soluble
Aftitalita Sulfato doble de potasio y sodio	$3K_2O.Na_2O.SO_3$	$K_3N\bar{S}_4$	-	Soluble
Gipsita o Anhidrita	$CaSO_4.2H_2O$ o $CaSO_4$	$C\bar{S}H_2$ o $C\bar{S}$	-	Soluble

Notación simplificada utilizada en química del cemento donde: C = CaO; S = SiO_2; A = Al_2O_3; F = Fe_2O_3 y $\bar{S}$ = SO_3.

Tabla 2 – Composición típica de las fases del cemento Portland, % en masa (TAYLOR, 1997, p. 117).

Fases del clínquer	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3
Alita*	0,1	1,1	1,0	25,2	0,1	0,1	0,1	71,6	0,0	0,0	0,7
Belita*	0,1	0,5	2,1	31,5	0,1	0,2	0,9	63,5	0,2	0,0	0,9
Aluminato cúbico*	1,0	1,4	31,3	3,7	0,0	0,0	0,7	56,6	0,2	0,0	5,1
Aluminato ortorrómbicoɣ	0,6	1,2	28,9	4,3	0,0	0,0	4,0	53,9	0,5	0,0	6,6
Aluminato (bajo hierro)ɤ	0,4	1,0	33,8	4,6	0,0	0,0	0,5	58,1	0,6	0,0	1,0
Ferroaluminato de calcio*	0,1	3,0	21,9	3,6	0,0	0,0	0,2	47,5	1,6	0,7	21,4
Ferroaluminato (bajo aluminio)ɥ	0,4	3,7	16,2	5,0	0,0	0,3	0,2	47,8	0,6	1,0	25,4

* Valores típicos para un clínquer común con 1,65% de MgO, 3,1% de Fe_2O_3 y relación molar $SO_3/(Na_2O+K_2O)$ < 1,0. Para clínqueres fuera de esta condición, la composición de las fases puede diferir significativamente de los datos de esta tabla.

ɣ Forma ortorrómbica presente en clínqueres con elevada cantidad de álcalis. La relación N/K varía con el clínquer.

ɤ Composición aproximada de la fase aluminato en cemento blanco (citado para comparación con el cemento Portland común).

ɥ Cantidades de la fase ferroaluminato del clínquer de un cemento resistente a sulfatos (M = 2,1%; A = 3,8%, F = 4,7%).

1.1.2 Cinética de hidratación de un cemento Portland convencional

El cemento, al entrar en contacto con el agua, inicia la solubilización de todas sus fases y los iones formados contribuyen a la alcalinidad y actividad iónica de la suspensión acuosa. La hidratación inicia y continúa de manera controlada por diversos fenómenos que actúan en momentos diferentes a lo largo de su evolución: la difusión de las fases del cemento en solución, la nucleación de los primeros productos hidratados, la difusión de los reactivos a los núcleos de reacción y el crecimiento de los productos que puede ser limitado por el espacio disponible entre las partículas en suspensión acuosa. Las reacciones son simultaneas, pero cada una con

una cinética propia y energía correspondiente liberada. El acompañamiento de la evolución de esas reacciones y, principalmente, de la evolución del calor liberado en las primeras 72 horas es de importancia fundamental en tecnología de materiales cementicios (CINCOTTO, 2011).

A continuación, será descrito a detalle los fenómenos asociados a las reacciones de hidratación de algunas fases presentes en el cemento Portland y como estas reacciones son desarrolladas mediante un proceso fisicoquímico, donde ocurre una disolución y precipitación de las fases que dan origen a los productos de hidratación del cemento Portland. De esta manera, es posible comprender la cinética del proceso, lo que ayuda a predecir el tiempo necesario para definir los límites de cada una de las etapas de la hidratación.

Con el objetivo de ilustrar el proceso de hidratación de un cemento Portland convencional, la Figura 2 muestra un diagrama cinético simplificado de las reacciones de hidratación de las fases del clínquer bajo la influencia de una adición apropiada de sulfatos, representado por una curva calorimétrica dividida en etapas. Junto con este diagrama, también es ilustrada la evolución de la concentración de iones Ca^{2+} en la solución para cada una de las etapas, ilustrada por la calorimetría. A continuación son descritas las etapas de la hidratación de un cemento Portland común:

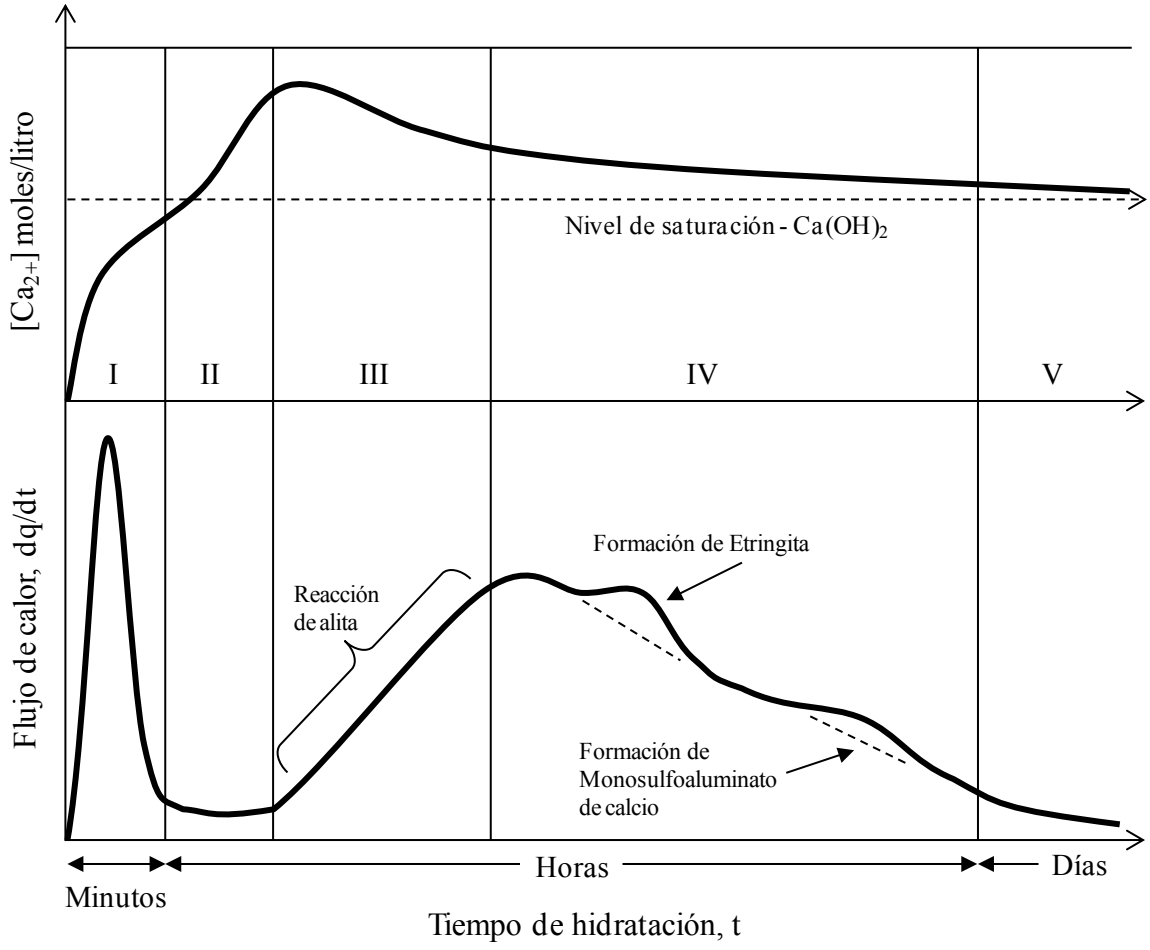


Figura 2 – Perfil típico de flujo de calor durante las reacciones de hidratación de un cemento Portland común: I – Periodo de disolución; II – Periodo de inducción o nucleación; III – Periodo de aceleración; IV – Periodo de desaceleración; V – Periodo de difusión (adaptado de QUARCIONI, 2008).

I. Periodo de disolución

El inicio de este periodo se da justo en el momento en que el agua entra en contacto con las partículas sólidas del sistema. Esta interacción genera, en pocos minutos, una reacción exotérmica la cual está representada por un pico en el flujo de calor el cual está bien definido y es de mayor magnitud en comparación con los picos de los otros periodos. La magnitud de este pico es atribuida a la concentración de defectos en la superficie de las partículas sólidas del sistema, separación de unidades iónicas a partir de dicha superficie, neutralización de las cargas eléctricas superficiales, solubilización del silicato, disolución de los álcalis e hidratación del sulfato de calcio hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, en el caso en que hubiera problemas en la producción) transformándolo en sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (TAYLOR, 1997).

Estas partículas del sistema obedecen al comportamiento de un sólido cristalino que al entrar en contacto con un solvente polar, como es el caso del agua, las fases anhidras son disueltas y las fases hidratadas son precipitadas definiendo al mecanismo de hidratación del cemento como un proceso de disolución y precipitación (LE SAOÛT et al., 2013).

La disolución ocurre, preferencialmente, en los defectos superficiales de las partículas del clínquer, en la gipsita adicionada al sistema y en los sulfatos alcalinos provenientes tanto del combustible usado durante la calcinación como de impurezas en las fases del clínquer. Estos materiales liberan cationes y aniones (K^+, Na^+, Ca^{2+} y SO_4^{2-}) en una concentración que depende de su solubilidad, a una temperatura dada. Los iones formados buscarán equilibrarse mediante la atracción de moléculas de agua en número característico para cada ion.

La disolución tendrá continuidad si uno de esos iones fuera retirado de la solución, por ejemplo, para formar otra especie química (insoluble o poco disociada) prosiguiendo hasta la disolución completa.

Las fases del clínquer se disuelven en el agua, cada una con una cinética propia. El agua es débilmente disociada en iones H^+ y OH^- y, siendo bases débiles, reaccionan con el ion H^+ liberando el ion OH^-, confiriendo alcalinidad a la solución (ver). La hidratación, se define entonces, como una reacción química de hidrólisis.

En la hidratación del cemento todas las fases en disolución contribuyen con iones para la saturación, dependiendo de su producto de solubilidad. De todos los iones presentes, irán a combinarse los que puedan formar una nueva fase la cual será menos soluble que la anhidra. En el caso del cemento, la precipitación de los primeros productos de hidratación se dará sobre la superficie de las partículas anhidras formando una capa alrededor de estas. A medida que esta capa está siendo formada, comenzará a dificultarse el intercambio iónico entre la solución y las partículas anhidras, disminuyendo drásticamente la tasa de disolución según lo observado en la Figura 2 luego de ser alcanzado el pico máximo de flujo de calor (JUILLAND et al., 2010).

El C_3A y la gipsita, por ser predominantes en solubilidad con respecto a las otras fases anhidras que componen las partículas del sistema, ellas se disuelven rápidamente en agua según las siguientes reacciones:

$$Ca_3Al_2O_6 + 2H_2O \leftrightarrow 3Ca^+ + 2AlO^{2-} + 4(OH)^- \qquad \text{Ecuación 1}$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \qquad \text{Ecuación 2}$$

Los iones liberados se combinan instantáneamente para formar cristales de etringita como es mostrado a continuación:

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \leftrightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32}$$ Ecuación 3

Este compuesto cristalino se observa fácilmente al microscopio óptico, apareciendo en forma de agujas muy finas, sin embargo, esta geometría depende de la disponibilidad volumétrica para el crecimiento del cristal (HEWLETT, 2003).

Estos cristales, durante este periodo, no tienen el tamaño suficiente para actuar como puentes entre las partículas de cemento, permaneciendo móviles unas con relación a otras dentro de la pasta formada, quedando ésta en estado plástico durante un tiempo determinado por el periodo de aceleración. Cuando el contenido de C_3A es elevado, el entrelazado de los cristales puede conducir a que la pasta se vuelva rígida. Estos cementos tienen, en general, un tiempo de fraguado más corto que los cementos con menor contenido en C_3A. Sin embargo, es necesario remarcar que la velocidad de reacción aumenta de forma significativa, en el transcurso del periodo de formación del C-S-H (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

De la disolución del C_3S, ocurre la precipitación de los productos hidratados C-S-H y portlandita. En la Ecuación 5 se tiene que un mol de C_3S libera un mol de hidrosilicato ($H_2SiO_4^{2-}$) y tres moles de calcio (Ca^{2+}), estableciéndose el equilibrio representado por las siguientes ecuaciones:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$ Ecuación 4

$$Ca_3SiO_5 + 3H^+ + 3OH^- \leftrightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^-$$ Ecuación 5

El consumo de uno de los iones, sea de calcio o silicato, o de ambos, rompe el equilibrio que es restaurado por la disolución de un mol adicional y así sucesivamente hasta disolver completamente el C_3S. El ion Ca^{2+} liberado es inmediatamente adsorbido por las partículas anhidras, aglomerándolas e iniciando la consolidación de la suspensión cuando la concentración alcanza 10 mmol/L (SCRIVENER; NONAT, 2011). En la secuencia de la disolución, alcanzando el producto de solubilidad del C-S-H, se forman núcleos de cristales que se desarrollan en la solución y próximo a las partículas que, creciendo, promueven la unión entre ellas. La concentración crítica para la precipitación del C-S-H es de 5,5 mmol de CaO y de 1,7

mmol de SiO_2. Lo que caracteriza al C-S-H es la relación C/S, que varía entre 0,66 y 2 cuando la concentración de calcio varía de 2 a 30 mmol/L; ese rango de variación es encontrado también en estudios de la influencia de la relación agua/C_3S; de modo general, el C-S-H puede ser representado por la fórmula $xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$, estable en solución saturada de calcio (GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999).

A medida que el ion silicato es precipitado son consumidos como máximo dos iones de calcio; en consecuencia, su concentración disminuye mientras la del calcio aumenta. Aunque la concentración de calcio aumenta hasta la supersaturación (con 35 mmol/L), a partir de 21mmol/L logra alcanzar el pS de la portlandita y su precipitación se inicia, junto con el C-S-H (ver Ecuación 6). Consecuentemente, la relación C/S solamente puede ser determinada antes de la precipitación de la portlandita.

$$Ca^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Ca(OH)_2 \qquad \text{Ecuación 6}$$

Ignorando el efecto de la temperatura, la cinética de la hidratación depende de la solubilidad del C_3S, de la tasa de nucleación del C-S-H y de la velocidad de su crecimiento alrededor de los núcleos formados.

Por otro lado, el agua continua siendo consumida durante la formación de los hidratos disminuyendo la cantidad disponible para dar continuidad a la disolución de los anhidros. La capacidad disolvente del agua disminuye con el aumento de su actividad iónica, para la cual contribuyen los iones de sulfato, sodio y potasio. El sistema es dinámico, con varias fases disolviéndose (anhidros) y otras formándose (hidratos) o transformándose por no ser estables (Aft, Afm, etc)[2] (KLIEGER; HOOTON, 1990), en un conjunto de reacciones que se dan en secuencia o en paralelo, siendo compleja la comprensión del mecanismo del conjunto, lo que motivó el estudio de las fases de manera individualizadas.

II. Periodo de inducción o nucleación

Este es un periodo de reacción lenta caracterizado por tener la menor tasa de flujo de calor a lo largo de todos los periodos ilustrados en la Figura 2. Durante este periodo se forman

---

[2] Aft y Afm: Conjunto de fases conformado por sulfoaluminatos de cálcio tanto estables como inestables, donde la etringita y el monosulfoaluminato de calcio son las más estables. En presencia de filler calcario, los monocarboaluminatos de calcio entrarían a participar de este conjunto.

los primeros precipitados a partir de puntos de nucleación donde la etringita será uno de esos precipitados, sin embargo, estará presente en menor concentración en comparación con la precipitación del C-S-H. La etringita, siendo rica en sílice y aluminio con presencia de iones de calcio y sulfato, su precipitación al igual que la del C-S-H formarán una capa en forma de gel amorfo alrededor de la superficie de las partículas de cemento creando una barrera entre las fases anhidras y la solución acuosa. Esta solución presentará un aumento en la concentración de los iones de K^+, Na^+, SO_4^{2-}, OH^- y Ca^{2+}, donde este último ion pasa por la saturación hasta alcanzar la súper saturación y la capa de gel que recubre las partículas de cemento se desintegra o se torna más permeable a la difusión iónica, ubicando así, el final de este periodo (HEWLETT, 2003).

La duración de este segundo periodo depende de la cantidad de aditivos utilizados en la formulación de la pasta, de adiciones que modifiquen la tasa de nucleación, del control de la temperatura y de la cantidad de defectos superficiales de las partículas del clínquer. La gipsita es un ejemplo de adición y su eficiencia estará definida por la capacidad de suministrar iones sulfato a la mezcla. Una vez disueltas las irregularidades superficiales de las partículas del sistema, la tasa de disolución disminuye, así como el aumento en la concentración de calcio. El grado de saturación de la solución tiene, por lo tanto, influencia crítica en la tasa de disolución de la alita (JUILLAND et al., 2010).

III. Periodo de aceleración

Predomina el mecanismo de disolución y precipitación, el inicio de este periodo está indicado donde la solución adquiere un estado máximo de súper saturación de calcio y la reactividad lenta finaliza. Aquí ocurre la precipitación de la portlandita, juntamente a la precipitación del C-S-H, donde la tasa de reacción es acelerada y el flujo de liberación de calor son proporcionales al área superficial específica total, mientras que la concentración de los iones Ca^{2+} es gradualmente disminuida. Este proceso involucra un rápido aumento en la temperatura por causa de la nucleación y posterior precipitación de las fases hidratadas. La finalización de este periodo coincide luego de alcanzar el segundo pico máximo de liberación de calor (CINCOTTO, 2011).

Otra característica de este periodo es el fenómeno de fraguado, el cual se genera a lo largo de todo el periodo, en el que los silicatos pasan a hidratarse rápidamente hasta alcanzar la máxima tasa de hidratación al final de este periodo, que corresponde al máximo de calor liberado. También es precipitada la etringita, no obstante, la tasa de hidratación es controlada

por la formación de C-S-H y por el área de especifica del clínquer (MOSTAFA; BROWN, 2005).

IV. Periodo de desaceleración

Alcanzado el segundo pico máximo de liberación de calor y el consumo de la gipsita ha sido total, se inicia este siguiente periodo y pocas horas después, la formación de etringita alcanza su pico máximo siguiendo el mecanismo de la Ecuación 3.

Se caracteriza este periodo por la disminución en la velocidad, de manera gradual, de las reacciones presentes. Esto está relacionado con la reducción en la concentración de los iones de calcio y sulfato en la solución, y del agua disponible para hidratar; esto significa que la solución estará sub saturada frente a la etringita precipitada causando la disolución de esta y convirtiéndola en una nueva fuente de iones de sulfato. Con el aluminato presente, formará un nuevo compuesto denominado monosulfoaluminato de calcio (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Esta formación estará representada por un pico que aparece horas después de haber formado el pico de la etringita y su mecanismo es descrito en la Ecuación 7.

$$2C_3A + C_6A\overline{S}_3H_{32} + 4H \leftrightarrow 3C_4A\overline{S}H_{12} \qquad \text{Ecuación 7}$$

Esta fase presenta una geometría plana y delgada con forma de placas hexagonales. Su reacción provoca una rápida disolución del C_3A anhidro, que alimentan de iones aluminato a la solución. En los cementos se observa igualmente durante este periodo que el C_4AF también reacciona dando origen a la formación de fases similares a las obtenidas mediante la hidratación de C_3A, con la diferencia de la sustitución parcial del aluminio por el hierro con composiciones químicas variables, pero con estructuras similares a las de etringita y monosulfoaluminato de calcio (TAYLOR, 1997).

V. Periodo de difusión

Con el crecimiento de los productos de hidratación son llenados, gradualmente, los espacios ocupados que inicialmente estaban ocupados por el exceso de agua, la cual fue establecida por la relación a/s[3] para la mezcla. Esto se ve reflejado en un aumento en la densidad

[3] Se refiere a la relación entre la cantidad de agua (*a)* y la cantidad de sólidos (*s)* utilizados durante la preparación de la pasta cementícia.

de la pasta a causa de las reacciones de hidratación, que aún continúan, a una velocidad mucho más lenta donde sus fases internas estarán en estado sólido dando lugar a un mecanismo de reacción de naturaleza topoquímico (TAYLOR, 1997).

1.1.3 Control de la hidratación mediante adiciones de sulfatos

Las adiciones de sulfato (por ejemplo anhidrita, hemidrato, gipsita) al clínquer pueden presentar dos escenarios que dependen de la cantidad adicionada, la cual define la capacidad de controlar la cinética de hidratación de las fases aluminatos, en presencia de las otras fases del clínquer (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). La Figura 3 muestra un diagrama cinético para un sistema con fases sintéticas individualmente en laboratorio, su hidratación en diferentes concentraciones de gipsita fue realizada para ilustrar el rol que cumple la adición de sulfatos durante la hidratación de cementos. Dicho sistema, compuesto por gipsita, agua, C_3S y C_3A, ilustra la evolución de la hidratación de la fase silicato (S) y la fase aluminato (A), bajo la influencia de diferentes concentraciones de adición de gipsita. El comportamiento de esta adición durante la hidratación de S y A, está indicado por un subíndice que lo denota como: apropiado (S_a y A_a) e insuficiente (S_i y A_i).

La alteración en la duración del periodo de inducción es la influencia ejercida por los sulfatos en la hidratación del C_3S. Cuando la cantidad de adición es insuficiente, la reacción de C_3S es desacelerada durante la formación de C-S-H cuando es comparada con el escenario donde la cantidad de adición es apropiada. La razón de esto es la presencia de aluminio en solución, proveniente de las fases aluminato, que inhibe la reacción de C_3S en los primeros minutos de hidratación dando prioridad a la hidratación de C_3A (GARRAULT et al., 2011), como lo indica el segundo pico de la curva con adición de 2% de gipsita en la Figura 3.

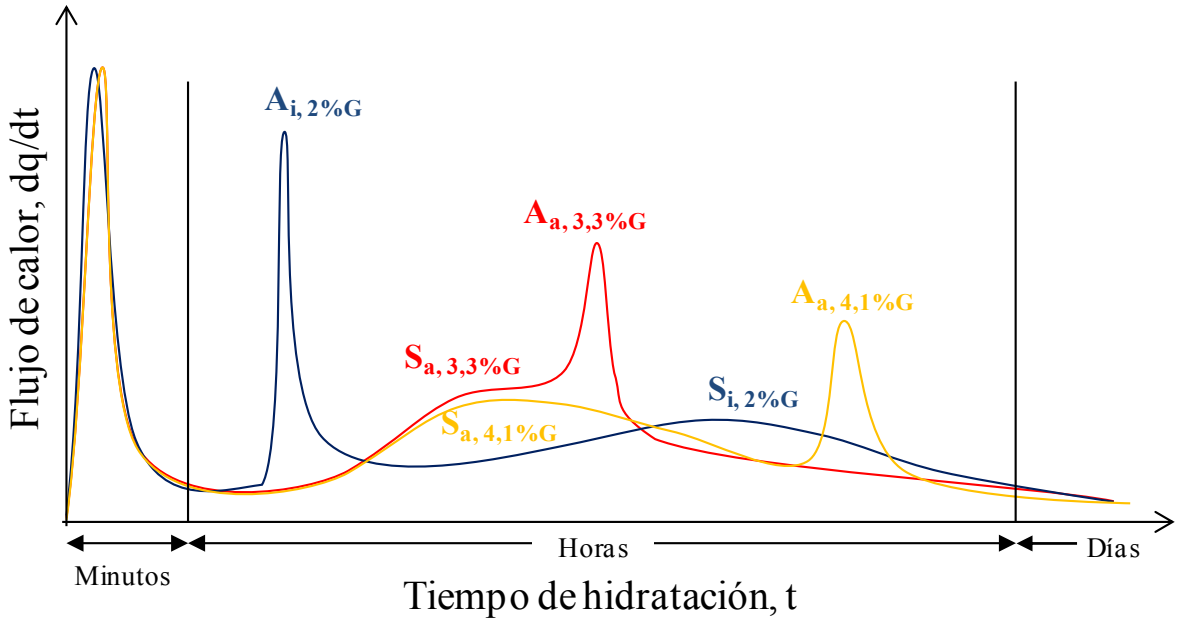


Figura 3 – Influencia de la cantidad de adición de sulfatos en el tiempo de hidratación de las fases C_3A y C_3S (adaptado de QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

Cuando las adiciones de sulfatos son 3,3% o 4,1% de gipsita, la cinética de hidratación de C_3S es acelerada, donde el aluminio en solución absorbe en su superficie iones de sulfato para generar fases hidratadas del tipo sulfoaluminato, retardando de esta manera la disolución de la fase aluminato hasta acabar el contenido de sulfato (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

La Figura 4 muestra la evolución de la hidratación de este sistema por calorimetría isotérmica junto con una observación *in situ* determinada por DRX. Es evidente que la reacción de alita es acelerada en comparación con la reacción de aluminato, mostrando un pico característico correspondiente al valor de 4,1% de adición de gipsita, en un tiempo aproximado de 6 horas.

Posterior a este proceso, la gipsita es disuelta casi en su totalidad y el consumo de C_3A se hace acelerado para iniciar su reacción con la etringita formada y dar origen a monosulfoaluminato de calcio. Nótese que la reacción de etringita es acelerada a partir del mismo momento en que inició la formación de monosulfoaluminato de calcio en un tiempo de 6 horas aproximadamente. Sin embargo, para un tiempo aproximado de 10 horas, la etringita comienza a desestabilizarse acompañada de un aumento en la cantidad de monosulfoaluminato de calcio. Luego de un par de horas, este aumento se mantiene casi proporcional al consumo de C_3A hasta el final del gráfico.

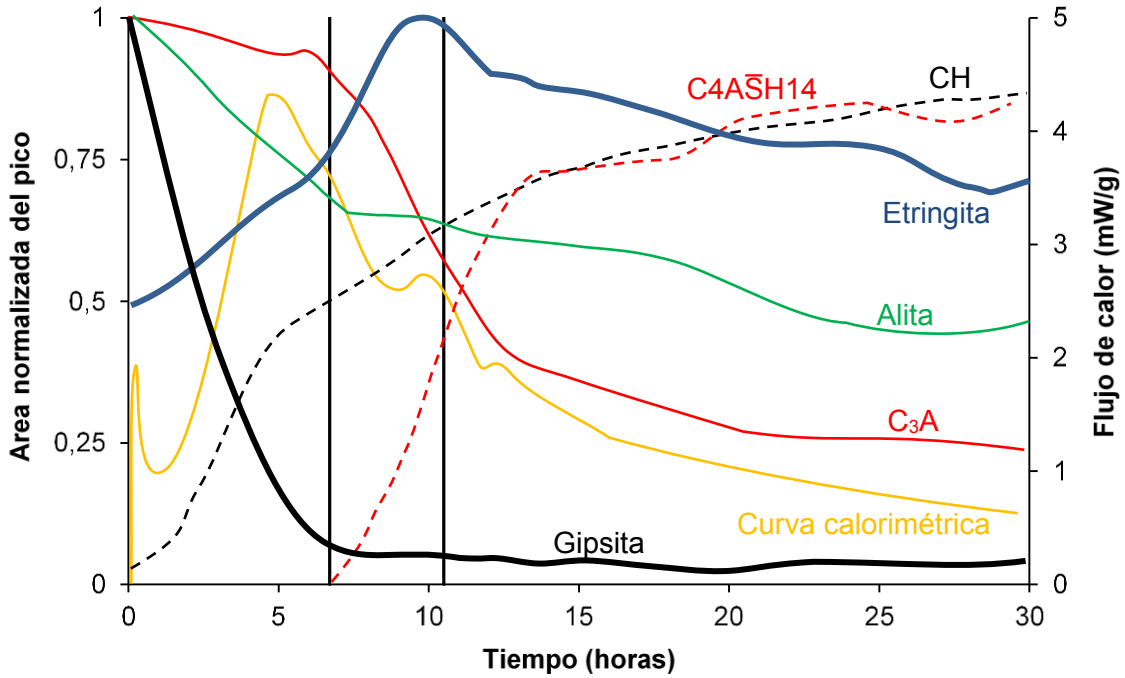


Figura 4 – Evolución de la hidratación inicial de las fases con adición apropiada de gipsita (4,1%) para un sistema polifásico, determinado por DRX *in situ* (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

1.1.4 Etringita como producto de hidratación

La etringita es un importante componente cristalino del cemento Portland y puede constituir el principal representante del grupo de los sulfoaluminatos en la matriz cementicia. Su estructura cristalina tiene la forma de un prisma con sección hexagonal, cuya extremidad configura una pirámide, que también puede presentarse en la forma acicular (aguja). Su estructura está detallada en la Figura 5.

Esta fase también es conocida en la literatura como trisulfoaluminato de calcio hidratado, su mecanismo de formación ha sido denominado de diferentes maneras, por diversos autores, dependiendo de la influencia de la temperatura de curado en el tiempo de formación y el origen de las fuentes de sulfatos. Estas denominaciones serán mencionadas a continuación:

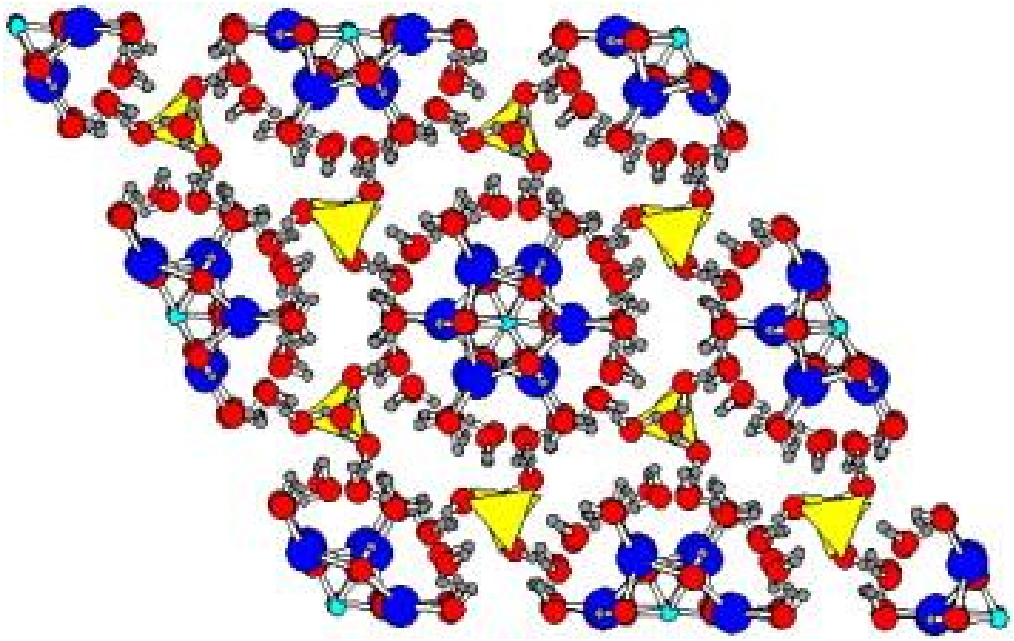


Figura 5 – Estructura cristalina de etringita proyectada en el plano (0001). Columnas de $Ca_6[Al_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O]_6^+$ yacen paralelas al eje *c* con moléculas de sulfato y agua en los canales entre las columnas. Átomos de Ca están representados por círculos azules, átomos de oxígeno en rojo, átomos de aluminio en azul claro, sulfato tetraédrico en amarillo y átomos de hidrogeno en gris (CLARK et al., 2008).

I. Formación de etringita primaria

La rápida solubilidad de la gipsita, los sulfatos alcalinos del clinquer y la elevada reactividad del C_3A favorecen la formación de la etringita durante las primeras etapas de la hidratación del cemento. Este proceso hace posible el control de la velocidad de fraguado de la pasta mediante la adsorción de iones de sulfato sobre las partículas de cemento, lo cual disminuye la solubilidad del C_3A. Este mecanismo corresponde al primer pico en la curva de calor de hidratación. En esta etapa disminuye la velocidad de formación de los aluminatos y la concentración de sulfatos en la solución es saturada. Posteriormente comienza la disolución de los silicatos de calcio para formar C-S-H, alcanzado el máximo pico correspondiente a esta formación, comienzan a aparecer los sulfoaluminatos causando la disminución de sulfatos en la solución y consecuentemente reactivando la solubilidad de las fases aluminatos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). El producto obtenido bajo estas condiciones es denominado como etringita primaria y aparece de manera uniforme dentro de todo el sistema cuando la pasta cementicia se encuentra en estado plástico, lo que evita una acumulación de esfuerzos dentro de su estructura. Cabe resaltar que su comportamiento expansivo en el estado plástico, presenta ventajas al contrarrestar la contracción química durante el endurecimiento (COLLEPARDI, 2003).

Los materiales que participan en la formación de etringita son los aluminatos y sulfatos (combustibles), propios del clínquer; sulfatos, provenientes de la gipsita adicionada al clínquer; y agua para la mezcla. Sin embargo, además de la etringita, también es formado un conjunto de fases denominado AFt, que significa: Alúmina - Óxido férrico – Trisulfato (Al_2O_3 - Fe_2O_3 - tri). Esto representa un grupo de sulfoaluminatos de calcio cuya ecuación general es la siguiente:

$$[Ca_3(Al, Fe)\ (OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot nH_2O \qquad \text{Ecuación 8}$$

El hierro (Fe) puede substituir el aluminio (Al) y X representa una fórmula unitaria de doble carga, que puede ser SO_4^{2-}, CO_3^-, OH^- o Cl^-. La etringita es el miembro más común e importante de este grupo de fases. Otras fases AFt también pueden existir (Ecuación 9), en las cuales los iones Al^{3+} e Ca^{2+} pueden ser sustituidos por otros cationes, como es el caso de la taumasita (TAYLOR, 1997).

$$Ca_3[Si(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot CO_3 \cdot SO_4 \qquad \text{Ecuación 9}$$

Bajo condiciones de temperatura ambiente, la formación de esta fase estará gobernada por un sistema donde todos sus componentes parten del estado anhidro y su mecanismo de reacción está ilustrado en la Ecuación 10.

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \leftrightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32} \qquad \text{Ecuación 10}$$

II. Formación de etringita secundaria

También conocida como formación tardía de etringita es resultante de un aporte de sulfato desde un medio externo o de un exceso de sulfato interno (poco frecuente) y que puede ser bloqueada por la temperatura (>70 °C). Este fenómeno causa expansión por la formación masiva de etringita en la pasta de cemento endurecida (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001).

Otra forma de etringita secundaria es producida debido a la recristalización de la etringita primaria en los espacios vacíos como poros, fisuras o en la interface pasta-agregado, a partir de la solución intersticial. Este tipo de etringita no posee carácter expansivo, sin embargo puede conducir otros fenómenos expansivos, en los cuales ella se disuelve y recristaliza en las

fisuras formadas, razón por la cual se resalta el riesgo de expansión asociado a esta recristalización en un sistema con condición prefisurada. Es consecuente de altas temperaturas, ella se distingue de la primera por su complejo proceso de formación que involucra descomposición térmica (o no formación) de la etringita primaria y (re)precipitación de microcristales de etringita en la pasta de cemento endurecida, causando su expansión y fisuración. Cuando esta formación es ajena a una fuente externa de sulfatos, se relaciona a un tipo de ataque interno de sulfatos que podría ocurrir a partir de la liberación de iones de sulfato desde la gipsita, utilizada como adición en cementos. Estos iones migrarán a través de los poros del sistema saturados de agua para reaccionar con otros iones como Ca^{2+} y aluminatos para formar etringita como fue ilustrado en la Ecuación 10 (COLLEPARDI, 2003).

En resumen, son presentadas a continuación las características de la Formación Tardía de Etringita (DEF[4]):

- Su formación ocurre heterogéneamente dentro de los poros del sistema luego de alcanzar la estabilidad termodinámica, pudiendo demorar meses e incluso años.
- La consiguiente expansión puede producir fisuras ya que se produce dentro de un sistema endurecido y rígido propenso a acumular tensiones.
- Su efecto perjudicial está relacionado con una fuente de sulfatos interna o externa que exceda los límites de concentración recomendados (ataque de sulfatos).

En resumen, son presentadas a continuación las características de DEF a partir de una liberación interna de sulfatos:

- Ocurre dentro de un ambiente externo libre de sulfatos, siendo la gipsita su única fuente y su incorporación al sistema se hace como adición al cemento.
- Esta favorecida por la existencia de fisuras o porosidad donde puede ocurrir la formación de cristales de etringita.
- Es necesaria la presencia de agua donde es posible la difusión de iones sulfato, calcio y aluminato a través de los poros saturados de agua.

---

[4] Sigla en inglés: Delayed Ettringite Formation.

Existen numerosos trabajos relacionados con la formación tardía de etringita (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007; SKALNY et al., 2010). Sin embargo, no existe consenso entre los autores lo que evidencia que el conocimiento disponible sobre los mecanismos de formación de esta fase en condición tardía y de los mecanismos de expansión relacionados con ataques por sulfatos es incompleto.

Algunas investigaciones (SKALNY et al., 2010) afirman que la formación tardía de etringita puede ser causada por:

- Incremento del contenido de sulfatos en los cementos Portland.
- Incremento del contenido de sulfatos en los clínqueres actuales.
- Presencia de sulfatos poco solubles (por ejemplo el sulfato cálcico o anhidrita) en los clínqueres.
- Uso de combustibles portadores de sulfatos en la producción de clínquer.
- Exceso de calor durante el curado de la pasta cementicia.
- Exposición de la pasta cementicia, una vez endurecido, a altas temperaturas ambientales.

Por otra parte (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001), la formación tardía de etringita es ocasionada por inestabilidad térmica de la etringita durante el proceso de fraguado. El sulfato a partir de la gipsita que no logró reaccionar con los componentes anhidros del clínquer para formar etringita, podría ser absorbido por el C-S-H para ser liberado posteriormente a medida que avanza la hidratación y por lo tanto estaría disponible para la formación tardía de etringita en la pieza cementicia ya endurecida sin ningún suministro externo de sulfato.

En concretos y morteros, la formación tardía de etringita ha sido identificada como una causante de problemas de expansión, pues al endurecer el cemento se crea una interface entre la matriz cementicia y los agregados, dicha interface favorece espacios donde podría precipitar cristales de etringita como el producto de la interacción entre los sulfatos, a partir de la liberación posterior de por parte del C-S-H, y las fases aluminatos. De esta manera, las características químicas de los agregados juegan un papel importante durante la formación tardía de etringita, pues los agregados con base sílice interactúan con los álcalis del cemento preferencialmente en dicha interface matriz-agregado sumado a la precitación de la etringita (BOUZABATA et al., 2012).

1.1.5 Efecto de la adición de filer calcario

Varios estudios de la hidratación del cemento han sido realizados para bajas adiciones de calcario (BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001; TREZZA; LAVAT, 2001; DE WEERDT et al., 2011) mostrando que dicha adición participa de las reacciones de hidratación desde el inicio, favoreciendo la cristalización de carboaluminatos de calcio en lugar del monosulfoaluminato de calcio y consecuentemente estabilizando la formación de etringita.

Con la reducción del tamaño de partícula del filer calcario, se favorece la nucleación y crecimiento de los cristales de C-S-H los cuales son densificados con la evolución de la hidratación. La Figura 6 muestra micrografías del efecto nucleador de las partículas de filer calcario, donde se aprecia la precipitación del C-S-H sobre la superficie de las partículas de calcita.

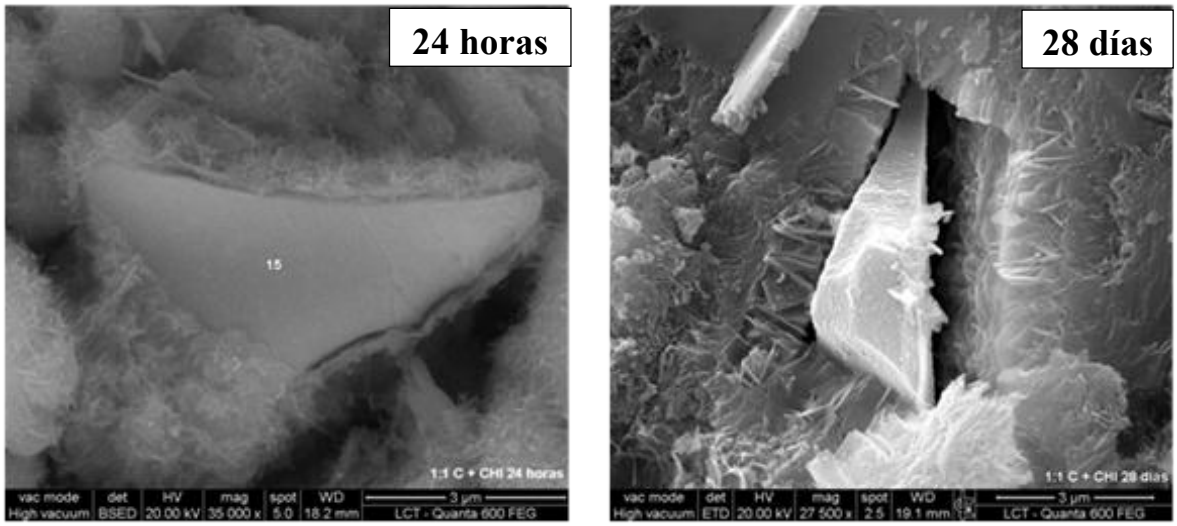


Figura 6 – Imagen de electrones secundarios de la fractura de un mortero cemento-cal-calcita, ilustrando el efecto de nucleación del filer calcario en la precipitación del C-S-H: luego de 24 horas y luego de 28 días (CINCOTTO, 2011).

Además, el filer calcario interacciona con el aluminato de calcio modificando la composición de los productos hidratados según es ilustrado por el mecanismo de la Ecuación 11:

$$3[C_3A.CaSO_4.12H_2O] + 2Ca^{2+} + 2CO_3^{2-} + 2OH^- + 19H_2O$$

$$\downarrow \qquad \text{Ecuación 11}$$

$$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 2C_3A \cdot 0{,}5CaCO_3 \cdot 12H_2O$$

Se observa que para cada tres moles de monosulfoaluminato una se descompone para formar etringita y dos moles, por intercambio iónico, forman inicialmente hemicarbonato de calcio hidratado, una fase de carácter metaestable. Esta última fase, luego que pasa a su estado de mayor estabilidad, el monocarboaluminato, inhibe la formación del monosulfoaluminato propiciando la acumulación de etringita que aumenta el volumen de hidratos, disminuyendo así la porosidad de la pasta. El filer calcario compite con el sulfato de calcio en el retardo de la hidratación del C_3A y, dependiendo del contenido de sulfato, él puede ser sustituido en hasta 25% por el filer (KLIEGER; HOOTON, 1990).

Este proceso de reacción sucede en la superficie de las partículas de cemento durante los primeros minutos de hidratación, sin embargo, los iones de sulfato provenientes de la gipsita presentan mayor control sobre la cinética de reacción al tener mayor solubilidad, produciendo fases estables sulfatadas dependiendo de la temperatura de curado establecida.

Por la diferencia de solubilidades entre los posibles productos de hidratación de este sistema, el equilibrio de fases esperado seria en el siguiente orden:

Etringita > Monocarboaluminato de calcio > Monosulfoaluminato de calcio

Ensayos de difracción de rayos X muestran la presencia de estas fases. La Figura 7 muestra una sección del difractograma realizado a pastas de cemento con y sin adición de calcario. Esta región del diagrama presenta los picos de mayor intensidad que representan las fases hidratadas influenciadas por la presencia de filer calcario. Se percibe que para el primer día de hidratación, la etringita permanece estable gracias a la reacción con el $CaCO_3$, para las siguientes edades se aprecia que la transformación de etringita a monosulfoaluminato de calcio es retardada por el intercambio de iones de sulfato por iones de carbonato (IRASSAR, 2009).

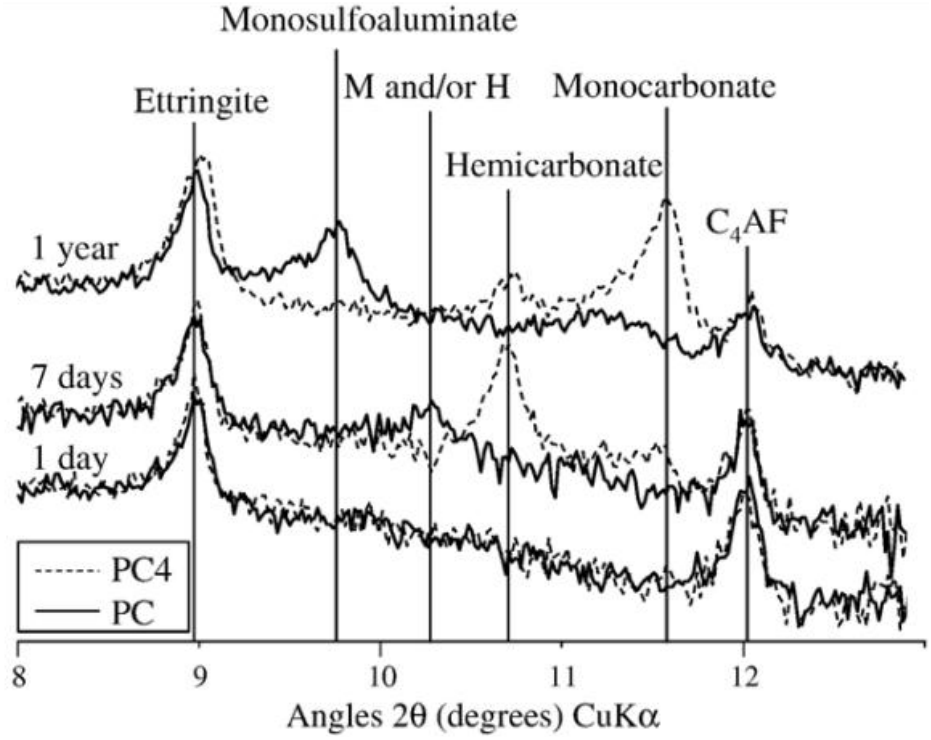


Figura 7 – Patrones de difracción para pastas de cemento hidratadas sin calcario (curva PC) y con 4% en peso de adición de calcario (curva PC4) a diferentes edades de hidratación (LOTHENBACH et al., 2008).

1.2 Matriz de cemento Portland y su hidratación a altas temperaturas

Sumándose a la complejidad de la cinética de hidratación del cemento, la temperatura participa de manera importante haciendo necesario describir los límites donde aparecen diferencias significativas. Esto se entiende al observar la influencia de la temperatura en la cinética de reacción de las fases cementicias, la cual varia de una para otra y en algunos casos hasta puede bloquear la formación de algunas otras.

En ensayos de calorimetría isotérmica para las primeras edades de hidratación, se observa claramente el efecto acelerador que ejerce el aumento de la temperatura en la cinética de las reacciones. Este efecto se ve reflejado en una rápida hidratación de las fases anhidras y una subsecuente aceleración en la precipitación de los productos de dicha hidratación, lo que conduce a una alta resistencia mecánica inicial. Sin embargo, luego de alcanzar el estado endurecido, la resistencia alcanzada para edades prolongadas es menor cuando es comparada con aquella que fue alcanzada por cementos hidratados a temperatura ambiente. Esto es una consecuencia de una distribución más heterogénea de los productos de hidratación lo que

favorece un desorden microestructural, traducido también como un aumento en la cantidad de defectos (WEERDT et al., 2012).

1.2.1 Temperatura y Estabilidad de la etringita

La estabilidad de una fase hidratada, como es el caso de la etringita, está definida en términos de temperatura, presión y las actividades de sus componentes, incluyendo la del agua donde la cual estará influenciada por la presencia de componentes disueltos como los álcalis (TAYLOR, 1999; COLLEPARDI, 2003; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007; DAMIDOT et al., 2011). Es decir, la etringita puede ser estable en altas temperaturas siempre que los compuestos que la conformen sean reingresados al sistema (el agua, por ejemplo) gracias a una atmosfera húmeda durante el curado térmico o bien, mantener estable las posiciones moleculares gracias al efecto de una presión externa. El agua también tiene un papel importante en la estabilidad de la etringita ya que involucra varias moléculas dentro de su estructura sólida en comparación con los otros elementos que la componen como fue visto en la Ecuación 10 y en la Figura 5.

Otra atribución para el término *estabilidad* de la etringita es la de referirse a la capacidad de incorporar otras fases dentro de su estructura puesto que dicha fase ha demostrado ser estable en un amplio rango de temperaturas (DAMIDOT; GLASSER, 1992; FU et al., 1995; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007). Sin embargo, el término *estabilidad* se utiliza con frecuencia y de forma abreviada para referirse a la compatibilidad con otras fases.

Además, también se discuten algunos aspectos de la persistencia de la etringita (a diferencia de la estabilidad), por ejemplo, la formación de “metaetringita” una fase que conserva la estructura columnar de la etringita, pero tiene menor contenido de agua de etringita en sí. Cuando la etringita es curada a 25 °C es detectable por DRX luego de unas pocas horas. Sin embargo, a 60 °C los picos de esta fase comienzan a apreciarse después de 15 minutos, y arriba de esta temperatura (~70 °C) la etringita pierde mucha agua pudiendo pasar de 32 moléculas de agua para 10. Esta pérdida se ve reflejada en una transformación amorfa de la etringita cristalina que comienza a hacerse evidente cuando el agua molecular pasa debajo de 18, la desintegración total de los cristales sucede después de llegar debajo de 6 moléculas (DAY, 1992, p. 22).

También se ha visto que la etringita (DAY, 1992, p. 22) se hace más resistente a la temperatura cuando es hidratada desde una temperatura inicial elevada pudiendo perder 20 moléculas cuando es hidratada desde 25 °C y pasa después a 58 °C en atmosfera seca; cuando

es hidratada desde 60 °C la perdida de agua es de 18 moleculas. De manera similar, presiones altas también estabilizan la descomposición térmica de la etringita.

Se hace una distinción entre la estabilidad de la etringita y la cantidad de la sustancia dentro del rango de estabilidad de la etringita. La presencia de componentes solubles adicionales, por ejemplo las sales, pueden alterar las cantidades de etringita presente, pero esto no es una prueba concluyente de que la etringita sea intrínsecamente inestable. No obstante, se cree que la etringita no se forma o es destruida durante el curado a temperaturas entre 70 ºC y 100 ºC, pues las fases sulfoaluminatos son difícilmente detectadas por DRX en pastas curadas en estas temperaturas. Sin embargo, la no formación o descomposición de la etringita depende también de la presencia de álcalis en el sistema (TAYLOR, 1997).

Al estudiar la estabilidad térmica de la etringita (SHIMADA; YOUNG, 2004) en solución de NaOH hasta una concentración de 1 mol/L, a la temperatura de 80 ºC por 12 horas, fue constatado que en la ausencia de C_3S, la etringita se convierte en la fase "U", la cual es una fase AFm con sodio como sustituyente, cuando la concentración es mayor o igual a 0,25 mol/L. La conversión es directamente proporcional a la concentración de álcalis, sin embargo limitada a 40%. La presencia do C_3S inhibió la formación de la fase "U", resultando en una completa conversión de la etringita en monosulfato para concentraciones mayores a 0,5 mol/L. Los iones sulfatos originarios de la descomposición de la etringita permanecieron en solución, no obstante algunos fueron incorporados al C-S-H, probablemente por adsorción, juntamente con los cationes (Na^+ o Ca^{2+}). Durante el almacenamiento en temperatura ambiente por tres meses o más, la mayoría del monosulfato se convirtió nuevamente en etringita.

Sobre cualquier condición, el pH alto favorece la presencia del monosulfato frente a la etringita, así como cantidades relativamente altas de sulfato en la solución del poro o adsorbidas por el C-S-H (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001). La reducción de la alcalinidad (pH), ya sea propiciada por lixiviación durante el almacenamiento en ambiente con alta humedad, o por la reacción álcali-agregado (BROWN; BOTHE, 1993) favorece la formación y estabilidad de la etringita. Esto explica, en parte, la necesidad de alta humedad durante la etapa de exposición (o almacenamiento) y los casos de ocurrencia simultanea de formación tardía de etringita y reacción álcali-agregado. Además, es sabido que las altas temperaturas también aceleran el proceso de reacción álcali-agregado. No obstante, cuando la reducción de la alcalinidad es atribuida a un proceso de carbonatación, la etringita se presenta inestable frente al curado térmico descomponiéndola en sus constituyentes iniciales según la concentración de humedad y podrán ser detectados por DRX: cuando la carbonatación sucede en atmosfera húmeda, la descomposición de la etringita pasa a formar carbonato de calcio, gipsita e hidróxido

de aluminio; cuando sucede en condiciones secas, son identificados el carbonato de calcio, gipsita y cristales de etringita con deficiente concentración de aluminio (GROUNDS; G MIDGLEY; V NOVELL, 1988)

En el análisis por DRX (TAYLOR, 1997), la etringita es identificada por sus picos en bajo ángulo de 0,973 nm (1010) y 0,561 nm (1120), sin embargo la determinación de su cantidad en la muestra es difícil, ya que su cristalinidad puede ser perjudicada por la molienda durante la preparación para el ensayo. Estos picos característicos también pueden desaparecer con el calentamiento o secado intenso a temperatura ambiente, una vez que la etringita pierde agua con facilidad, tornándose casi amorfa. Sobre condiciones normales de humedad, la etringita comienza a deshidratarse en temperaturas superiores a 50ºC, como lo ilustra la . Sin embargo, la deshidratación de la etringita a una temperatura constante de 50 °C durante 40 horas, afecta su cristalinidad exhibiendo una transición desde un estado cristalino a uno amorfo. Esta variación en la cristalinidad es la respuesta a la perdida de moléculas de agua y radicales hidroxilo que conllevan a modificar el parámetro de red de la microestructura de una fase que continua siendo etringita (HARTMAN et al., 2006).

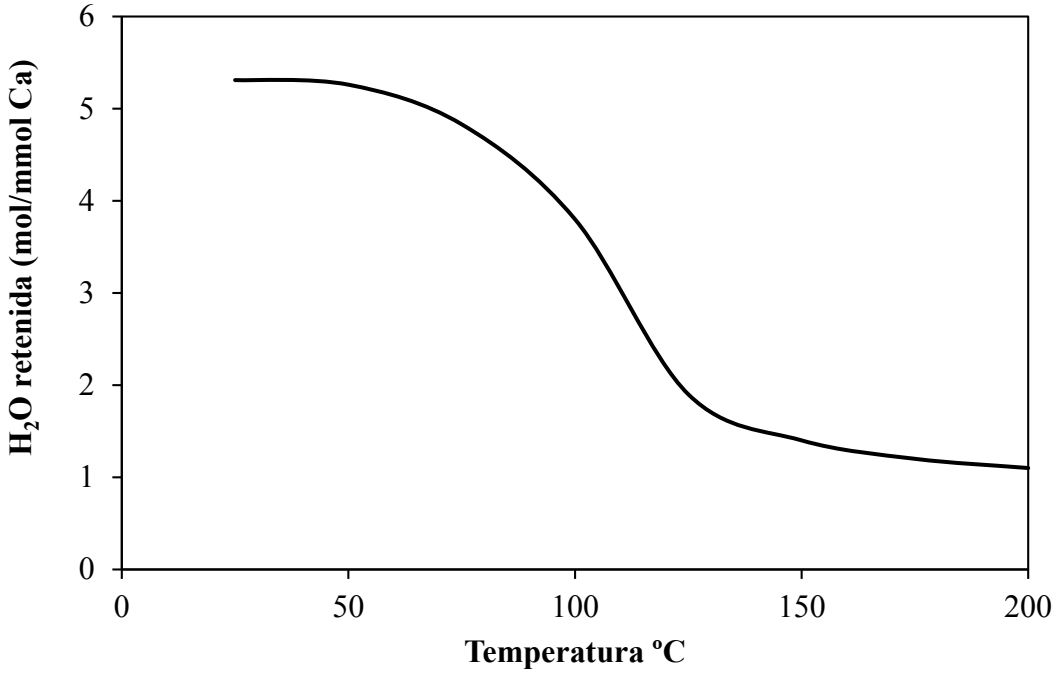


Figura 8 - Curva de pérdida de masa de la etringita -TG; 10 °C/min. (TAYLOR, 1997).

Los casos anteriores correspondían a la formación de etringita a partir de sus componentes esenciales sintetizados en laboratorio, en contraste, se indica que la

descomposición térmica de la etringita puede ocurrir en concretos sometidos a un curado térmico a altas temperaturas (80-90 °C) (COLLEPARDI, 2003). Esto es posible cuando la etringita es formada a partir de reacciones cementicias donde se involucran otras fases además de las esenciales para formar etringita. También, se cuenta con una adición de sulfatos controlada que caracteriza el proceso de fabricación del cemento utilizado en concretos y morteros, donde dicho sulfato también es absorbido por otras fases como por ejemplo el C-S-H, limitando de esta manera un suministro suficiente para mantener el equilibrio de la etringita.

Sin embargo, en sistemas cementicios con alto contenido de sulfatos, la etringita puede formarse en elevadas temperaturas (65-85 °C) (FU et al., 1995). Este proceso involucra el consumo de sulfatos en solución, dentro de una pasta hidratada, el cual es esquematizado en dos situaciones que suceden de manera competitiva según el mecanismo de las siguientes ecuaciones:

CASO 1: Consumo de sulfato por C-S-H

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \qquad \text{Ecuación 12}$$

$$nSO_4^{2-} + mC\text{-}S\text{-}H \leftrightarrow mC\text{-}S\text{-}H \cdot nSO_4^{2-} \qquad \text{Ecuación 13}$$

CASO 2: Sulfo-aluminato para formar etringita

$$C_4AH_{13} + 3SO_4^{2-} + 2CH + 17H \leftrightarrow C_3A \cdot 3C\overline{S} \cdot H_{32} \qquad \text{Ecuación 14}$$

En este caso, donde las reacciones fueron estudiadas en una pasta hidratada, el consumo de sulfatos se hace de manera posible para ambos casos siendo que para el primero la cinética es mayor al ser comparado con el segundo caso y se acelera por influencia de la temperatura, mientras que la formación de etringita es limitada. Luego que el equilibrio ha sido alcanzado en el primer caso y la concentración de sulfatos en el C-S-H se aproxima a la saturación, la reacción de formación de etringita toma control del sistema luego de que ha retornado al punto de estabilidad térmica. Los sulfatos pueden ser suministrados continuamente a partir de la liberación de los mismos por la fase $mC\text{-}S\text{-}H \cdot nSO_4^{2-}$ durante el proceso de formación de etringita y la tasa de crecimiento está controlada por la difusión de los sulfatos a partir del C-S-

H. Esta condición es mantenida hasta que el sulfato esté completamente liberado y reaccionado, y puede demorar largos periodos dependiendo de la velocidad de difusión y de las características microestructurales de la pasta de cemento endurecida.

1.3 Mecanismos de expansión por formación tardía de etringita

El mecanismo expansivo generado por la formación tardía de etringita es el punto de mayor controversia que existe en torno a este tema. Dos son las principales teorías planteadas: una atribuye la expansión a la presión de cristalización causada por el crecimiento de la etringita en espacios disponibles (los poros) y la otra supone una expansión uniforme de la pasta de cemento.

En el caso de una pieza cementicia endurecida bajo condiciones de alta temperatura que inhiba la formación de etringita y puesta posteriormente en contacto con agua a temperatura ambiente, la etringita se formará. Este proceso puede demorar meses e incluso años, razón por la cual se denomina este proceso como formación tardía de etringita (SKALNY et al., 2010).

La expansión típica que exhiben los datos de muestras prismáticas que han sido sometidas a un curado térmico obedece a un comportamiento descrito en la Figura 9.

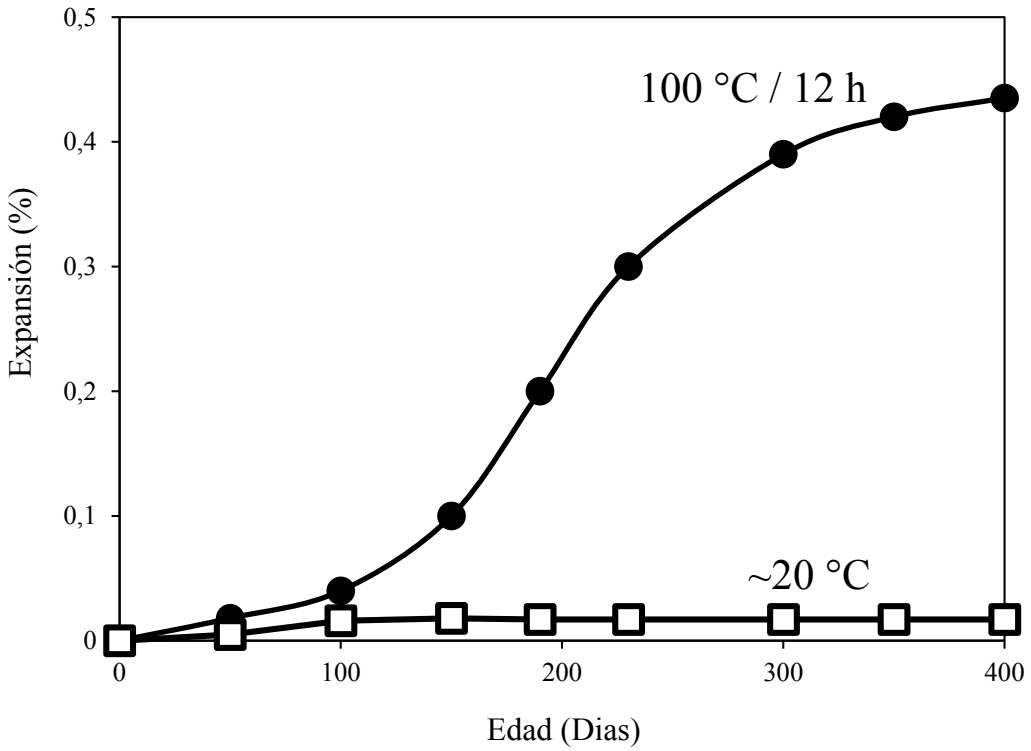


Figura 9 – Comparación entre la expansión de un mortero curado a 20ºC y otro curado a 100ºC durante las primeras doce horas (YANG et al., 1999).

1.3.1.1 Teoría de expansión por crecimiento de cristales macroscópicos

Esta teoría plantea que la presión ejercida por el crecimiento de cristales macroscópicos de etringita, en micro fisuras o espacios que se encuentran dentro de la matriz, provocan tensiones expansivas contra las restricciones que ejercen los elementos microestructurales. Esto provocaría un crecimiento de estas fisuras o espacios y la consecuente expansión de la pasta. Algunos trabajos afirman que un grado pequeño de sobresaturación de etringita es suficiente para provocar la expansión (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001). De acuerdo a esta hipótesis, se espera que la mayoría de los cristales presentes en las estructuras deterioradas participen en el proceso expansivo, solo con la excepción de cristales depositados en espacios parcialmente llenos y abiertos.

En estudios realizados mediante utilización de microscopios electrónicos, se impulsa la teoría que plantea que los enlaces creados entre las partículas de la pasta, a partir de la formación de etringita, son parte de una red continua de grietas distribuidas a lo largo de toda la matriz, siendo esto incompatible con una expansión uniforme de la pasta (DIAMOND, 1996; MARCHAND; ODLER; SKALNY, 2003). Además, se sabe que la denominada presión de cristalización durante la precipitación de un compuesto cristalino desde una disolución, requiere condiciones termodinámicas especiales en que la fase precipitada debe encontrarse bajo presión y el producto de las actividades de dicha fase debe ser mayor en la disolución en comparación con la supersaturación. Si existen cristales sin presencia de presión, estos crecerán hasta que el producto de las actividades descienda alcanzando los valores correspondientes a una solución saturada, o en el caso en que se mantenga constante la supersaturación hasta que los cristales afecten la pasta que los rodea (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001).

En sistemas como pastas de cemento, morteros y concretos, es muy improbable mantener disoluciones supersaturadas y evitar nucleaciones homogéneas, por lo que es difícil entender que en el concreto, siendo un material muy heterogéneo, pudieran prevalecer durante largo tiempo las condiciones para el desarrollo de la presión de cristalización (SKALNY et al., 2010).

1.3.1.2 Teoría de expansión homogénea de la pasta de cemento

Esta teoría plantea que la hidratación de la pasta de cemento se desarrolla dejando espacios, y posteriormente hay recristalización de la etringita que llena rápidamente estos

espacios. Este proceso no contribuirá directamente con la expansión final (SKALNY et al., 2010).

Dentro de la microestructura de la pasta de cemento se muestra, luego de un tratamiento térmico, al monosulfoaluminato de calcio finamente mezclado con el gel de C-S-H. Bajo las condiciones que provocan la transformación de monosulfoaluminato a etringita, dicha transformación posterior, quedará también finamente mezclada con este gel. Esta condición, sumada a la evidencia que muestra que una presión de cristalización considerable sea más probable en espacios confinados con alta supersaturación, respalda la teoría de expansión homogénea de la pasta. Para el caso del fenómeno de formación tardía de etringita, se plantea que el tamaño de los poros en los que se darían estas condiciones está en el rango de aproximadamente 50 - 100 nm (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001).

Una vez comenzado el proceso expansivo, condiciones de alta humedad favorecen un proceso continuo de disolución de los pequeños cristales de etringita y su posterior recristalización en espacios disponibles. Esta formación de etringita no participa en el mecanismo expansivo sino que es una consecuencia de este proceso. La etringita responsable de la expansión es solo una porción de la etringita detectable en una estructura deteriorada (KELHAM, 1996).

De acuerdo al mecanismo de expansión que plantea esta teoría, desde el punto de vista de la influencia sobre la velocidad de expansión y su resultado final, son considerados dos factores básicos que interfieren en este proceso:

– La química, que determinará la cantidad de etringita formada.
– La microestructura del sistema endurecido, que determinará las tensiones provocadas por la formación de etringita.

Por lo tanto, el fenómeno expansivo dependerá del valor relativo entre las fuerzas expansivas y las que mantienen la estructura en su estado original, por lo que una pasta débil o deteriorada previamente, será más susceptible a sufrir daños por la acción expansiva del fenómeno de formación tardía de etringita.

1.4 Fibrocemento y etringita secundaria

Gran parte de las referencias bibliográficas que mencionan este fenómeno están dirigidas al comportamiento del cemento dentro del concreto, con contenido de pasta cementicia alrededor del 30% en volumen, al ser comparada esta concentración con la que posee la matriz de fibrocemento cuyo valor esta alrededor del 95%, es posible comprender el orden de grandeza que llega a tener la formación de etringita cuando su impacto depende del volumen de los reactivos que la originan. Se conoce además, que la porosidad de la matriz de fibrocemento es elevada al compararla con otros materiales de base cementicia y está en función del proceso productivo que involucra prensado y succión por vacio como será descrito a continuación.

1.4.1 Producción

El proceso de Hatschek[5] ha sido catalogado como el más adecuado tanto en términos de costo como en términos tecnológicos (COUTTS, 1984; DIAS; JOHN; SAVASTANO JÚNIOR, 2006; DIAS, 2011; SOUZA, 2013). Este proceso consiste en producir monopelículas de fibrocemento a través de filtración formadas a partir de una suspensión acuosa de materiales cementicios y fibras, luego, estas monopelículas son sobrepuestas y prensadas hasta la obtención del espesor final deseado para formar manta fresca de fibrocemento que pasará posteriormente al moldeo de piezas comercializables como tejas y tanques de agua. La Figura 10 muestra las etapas de producción de fibrocemento mediante el proceso Hatschek.

La producción de fibrocemento involucra una relación a/s bastante elevada característica del proceso de producción. Por lo tanto, son varias las razones que impulsan a desarrollar un estudio enfocado al fibrocemento del cual no existe una revisión bibliográfica profunda que relacione la formación de etringita con fenómenos expansivos. Sin embargo, a partir de algunos trabajos previos citados más adelante, serán mencionados los parámetros más relevantes en cuanto a la producción de fibrocemento y como ellos podrían favorecer la formación tardía de etringita dentro de este tipo de productos.

[5] Proceso de fabricación de fibrocemento patentado por Ludwig Hatschek en el año 1900.

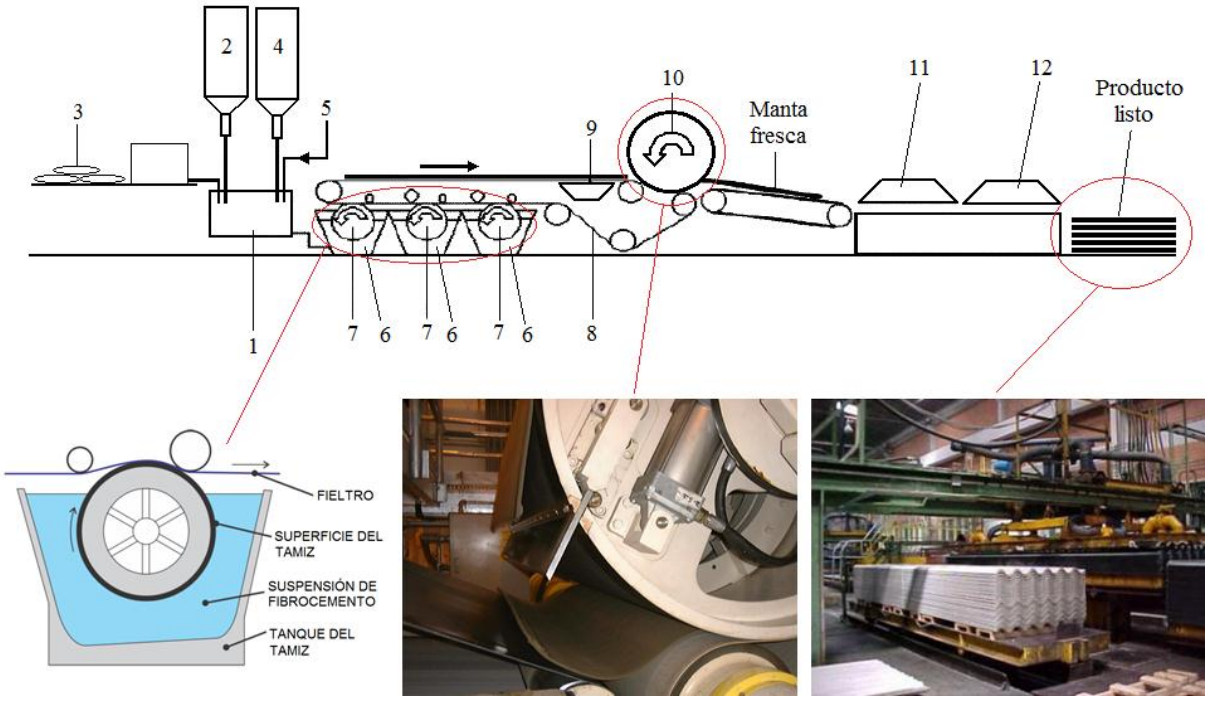


Figura 10 - Diseño esquemático del proceso Hastschek (WILDEN, 1986; SOUZA, 2013).

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PRODUCTIVO (Figura 10**):**

- **Mezcla de la suspensión de fibrocemento**
- Preparación de la suspensión en el mezclador (1), que consiste en mezclar en proporciones adecuadas el material sólido en agua, en una baja concentración de sólidos (~20%).
- La mezcla inicial es por lotes.
- La suspensión es homogenizada en un deposito tipo pulmón.

- **Preparación de las materias primas**
- Refinamiento de fibras de celulosa (2).
- Dispersión de fibras de refuerzo (3).
- Cemento (4).
- Agua (5).

- **Filtración de la suspensión reactiva a través de la superficie del tamiz cilíndrico para la formación de la monopelícula**
- Filtración continua en el tanque del tamiz (6), donde el exceso de agua es filtrada y los sólidos hidratados quedan adheridos en la superficie del tamiz.
- Transferencia tamiz-fieltro.
- El giro del tamiz (7) transfiere el fibrocemento, que queda adherido, al fieltro (8). Una maquina Hatschek típicamente tiene 4 tamices. Cada tamiz transfiere aproximadamente una monopelícula de 0,25mm. Con 4 tanques de tamices sobre el fieltro es formada la monopelícula de aproximadamente 1mm de espesor.

- **Compactación y sobreposición de las monopelículas hasta la obtención del espesor final**
- Transferencia por vacío (9) fieltro – rollo formador (10).
- La monopelícula es una manta continua, de modo que la cantidad de vueltas dadas por el rollo formador equivale al número de monopelículas sobrepuestas para la formación de la manta fresca.

- **Corte (11)**
- Ancho variable de acuerdo con el producto.

- **Conformación**
- Transferencia de la manta fresca (y flexible) sobre el molde metálico (plano o corrugado).

- **Curado (12)**
- Revestimiento del producto con película plástica para conservar humedad.
- El producto entra en una cámara tipo túnel siguiendo una fila de anteriores lotes de producción. La alimentación constante de producto dentro de la cámara genera una acumulación de calor gracias a la hidratación del cemento, elevando la temperatura hasta 65 °C – 85 °C y bloqueando la formación de etringita primaria durante esta etapa.
- Hidratación acelerada del cemento, dentro del producto, por acción de la temperatura dentro de la cámara de curado causando resistencia mecánica adecuada para manipulación posterior del producto.
- Tiempo de curado a alta temperatura, típico de 16 horas.

- **Almacenamiento y curado húmedo a temperatura ambiente**
- Retirada del molde metálico al producto final con elevada temperatura (>80 °C) y humedad relativa saturada.
- Material embalado y almacenado en pila de 100 piezas a temperatura ambiente y humedad relativa saturada.

Al final del proceso, las placas de fibrocemento son apiladas, cubiertas con película plástica y curadas en cámara de curado cuya actuación es impedir que la humedad del fibrocemento sea evaporada y permitir que su endurecimiento sea acelerado para facilitar las operaciones de manipulación.

Debido a la gran masa de fibrocemento curada al mismo tiempo, se crea una condición semiadiabática en la cámara de curado, que impide parcialmente la disipación del calor generado por el cemento debido a las reacciones de hidratación. De esta forma, las condiciones de curado ofrecen un ambiente con humedad saturada y temperatura cercana a los 85 ºC, esto favorece un gradiente de temperatura dentro del producto final donde las partes cercanas a los bordes registran temperaturas cercanas a 65 °C y aquellas cercanas al núcleo registran temperaturas cercanas a 85 °C. Los productos fabricados por este proceso son placas planas, o placas corrugadas para coberturas, además de las piezas especiales de concordancia, como crestas, tapajuntas, etc.

El proceso Hatschek posee muchas particularidades en comparación con otros procesos de fabricación de compuestos cementicios: como la formación de placa plana por filtración, la

formación de placas de fibrocemento por sobreposición de capas y la baja concentración de sólidos de la suspensión reactiva, que gira en torno de 20% (SAVASTANO JR., 1992). Además, otras particularidades del proceso Hatschek lo tornan selectivo, por ejemplo, las fibras. Éstas necesitan atender las diversas variables del proceso de producción como: no sedimentar o aglomerar cuando son mezcladas con el cemento y adiciones en suspensión acuosa; ser capaces de retener finos durante la etapa de filtración; no deteriorar los fieltros; y no deben ser respirables o presentar otros riesgos a la salud de los trabajadores y usuarios. Además de eso, las fibras deben permitir la producción de componentes con desempeño y durabilidad adecuados. Las fibras sintéticas como las de polipropileno y poli(vinil-alcohol) (PVA) no poseen capacidad de retención de finos por lo que se hace necesario usarlas conjuntamente con fibras de celulosa, que poseen mayor capacidad de retención. La utilización conjunta de estas fibras se ha mostrado como una alternativa potencial para sustituir el asbesto en este tipo de productos (KALBSKOPF et al., 2002).

Algunas industrias en Brasil ya utilizan las fibras de celulosa y las fibras sintéticas para la producción de fibrocemento. Sin embargo, se hace necesario ampliar el conocimiento ya acumulado sobre la durabilidad de productos fabricados con esta tecnología frente a la formación tardía de etringita, particularmente cuando son donde las frecuentes lluvias pueden garantizar una condición de humedad necesaria para dicha formación tardía. El conocimiento sobre la durabilidad de los productos de fibrocemento es extremadamente importante, como por ejemplo, si las tejas de baja vida útil son colocadas en el mercado, dadas las características del producto, probablemente el problema será percibido solamente después de 10 o 15 años aproximadamente. Teniendo en cuenta que una máquina Hatschek produce cerca de 250 toneladas/día de chapas de fibrocemento, la cantidad de tejas colocadas en el mercado será muy superior a la capacidad de solucionar oportunamente las quejas relacionadas con el control de calidad. Las indemnizaciones probablemente llevarían a las empresas fabricantes a la quiebra y millares de consumidores quedarían desprotegidos. Desde el punto de vista ambiental, tanto la destinación de los residuos como la reposición de los productos representarían un impacto significativo.

1.4.2 Desempeño mecánico y durabilidad

Un parámetro importante a considerar es la porosidad donde esta se encuentra entre 30 y 45% para el caso del fibrocemento, teniendo el mismo orden de grandeza de los morteros, que varían de 30% a 50% y bastante superior al de los concretos, que poseen en torno a 15%

(SOUZA, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Esta porosidad está en función, principalmente, del proceso de prensado y filtrado en vacio durante la producción.

Por otra parte, los fibrocementos son constituidos de tres fases distintas: matriz, fibra y zona de interface fibra/matriz (SAVASTANO JR., 1992). Las propiedades de cada una de las fases influencian el comportamiento mecánico del fibrocemento. La matriz de cemento Portland tiene comportamiento frágil, baja resistencia a la tracción y baja tenacidad, por si sola sería incapaz de soportar los esfuerzos a los cuales el fibrocemento es sometido, razón por la cual se utilizan fibras como refuerzo.

La contribución de la matriz en las propiedades del compuesto es determinante cuando la matriz aún no está fisurada (condición prefisura), o sea, en propiedades como la rigidez (módulo de elasticidad) y la tensión en el límite elástico. Suponiendo que la adherencia entre las fibras y la matriz sea perfecta y considerando que el volumen de la matriz corresponde a cerca de 85 a 90 % del volumen de los fibrocementos normalmente utilizados en la fabricación de tejas, la matriz es determinante en el comportamiento del estado prefisura donde puede sufrir degradación y las alteraciones más significativas se darán en las propiedades relacionadas a éste estado.

Las fibras utilizadas en la producción de fibrocementos, por su parte, tienen resistencia mecánica elevada comparada a la de la matriz, pudiendo tener alto o bajo módulo de elasticidad. Las fibras unen partes de la matriz separadas por fisuras, sirviendo como puentes de transferencia de tensión. Ellas también disminuyen la velocidad de propagación de las fisuras, preservando en el componente, alguna capacidad del fibrocemento de consumir más energía en la fractura debido al arrancamiento y ruptura de las fibras. Este mecanismo promueve el aumento de la tenacidad.

La temperatura influye fuertemente en la pasta cementicia, pues su efecto en la hidratación de las fases constituyentes afecta la microestructura interna del sistema. En el caso en el que la temperatura es elevada, ocurre una aceleración en su cinética de reacción dando origen a una rápida disolución en sus fases anhidras y una consecuente precipitación acelerada en sus productos de hidratación. Este efecto catalizador en las reacciones de disolución y precipitación contribuyen a la obtención de una resistencia mecánica elevada en las primeras edades de hidratación. No obstante, la distribución de estos productos de hidratación dentro de la matriz se hace heterogénea y los poros presentan mayor volumen (WEERDT et al., 2012).

De esta manera, la resistencia mecánica de la pasta a edades prolongadas de hidratación, es menor cuando es comparada con pastas hidratadas a temperatura ambiente cuya hidratación lenta favorece el tiempo de difusión de los iones disueltos antes de que precipiten los hidratos

conduciendo así a una distribución más uniforme y a una porosidad reducida (LOTHENBACH et al., 2007).

Por otra parte, las fibras vegetales son susceptibles a la mineralización y a la degradación de sus componentes debido a la alta alcalinidad de la matriz de cemento Portland, con un pH de aproximadamente 13. Dicha mineralización de las fibras de celulosa es causada por los iones libres de la disolución de las fases de cemento Portland que penetran en la cavidad de la fibra (lumen) y conducen a la recristalización de etringita/monosulfato e hidróxido de calcio en la fibra. Esta recristalización de sólidos en los huecos de la fibra induce a la fragilización de las fibras de celulosa. La baja durabilidad de las fibras de celulosa dentro de la matriz de cemento disminuye las prestaciones mecánicas del fibrocemento debido a la mineralización de la fibra y a la pérdida de adhesión entre la fibra y la matriz (DIAS; JOHN; SAVASTANO JÚNIOR, 2006)

A partir de la anterior revisión bibliográfica, se entiende entonces que la etringita podría representar un problema de expansión cuando su formación ocurre tardíamente, es decir, dentro de una estructura endurecida donde el volumen de la etringita precipitada, si fuera suficiente, podría generar una acumulación de esfuerzos con riesgo a desencadenar en fisuras como mecanismo de liberación de energía de dichos esfuerzos. Piezas cementicias con temperaturas de curado arriba de 70 ºC presentan mayor riesgo de presentar este fenómeno de formación. La precipitación de esta fase ocurre preferencialmente en poros y fisuras, donde cabe mencionar que el fibrocemento presenta mayor concentración de poros al ser comparado con otros productos cementicios como el concreto o el mortero, por ejemplo.

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGÍA

2.1 Justificación

El presente trabajo fue realizado en conjunto con las empresas Infibra e Imbralit[6] y el LME[7] del Departamento de Ingeniería de Construcción Civil de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo.

Infibra e Imbralit, en su búsqueda por eliminar las fibras de asbesto en la formulación de sus productos, han optado por sustituirlas con fibras poliméricas. Sin embargo, las características de estas nuevas fibras han traído diversos desafíos que han motivado a varios estudios para intentar superarlos. Para el caso particular de esta investigación, el desafío que se ha propuesto a estudiar es el comportamiento de la etringita bajo el efecto de la temperatura de curado como posible causante de fisuración en productos de fibrocemento.

Teniendo en cuenta que la temperatura alcanzada por las piezas de fibrocemento es elevada (65 °C – 85 °C), siendo la hidratación de las fases cementicias su única fuente de calor, y sumado al método de curado utilizado por la fábrica se genera un efecto catalizador en las reacciones del sistema facilitando así la manipulación final del producto gracias al endurecimiento en las primeras edades y a su consecuente resistencia mecánica. No obstante, estas temperaturas pueden disolver o alterar algunas fases cementicias durante las primeras horas de hidratación evitando su formación cuando el sistema aún presenta plasticidad y ese es el caso de la fase etringita. Su formación posterior será inevitable dentro de un sistema ya endurecido cuando el sistema ha alcanzado la temperatura ambiente y el contacto con el agua ha sido garantizado. Esto supondrá un riesgo de fisuración en las piezas de fibrocemento a causa de la acumulación de tensiones que genere este fenómeno bajo las condiciones necesarias para favorecerlo.

A través de una investigación, como producto de esta disertación de maestría, se estableció una metodología para evaluar el comportamiento expansivo de una fase hidratada denominada etringita, para sistemas que han experimentado un curado térmico durante su estado plástico y cómo su formación posterior, luego de alcanzar la temperatura ambiente,

---

[6] Empresas brasileras fabricantes de fibrocemento.

[7] Laboratorio de Microestructura y Ecoeficiencia.

puede generar un aumento en las tensiones internas del sistema a raíz de esta formación tardía en un sistema endurecido.

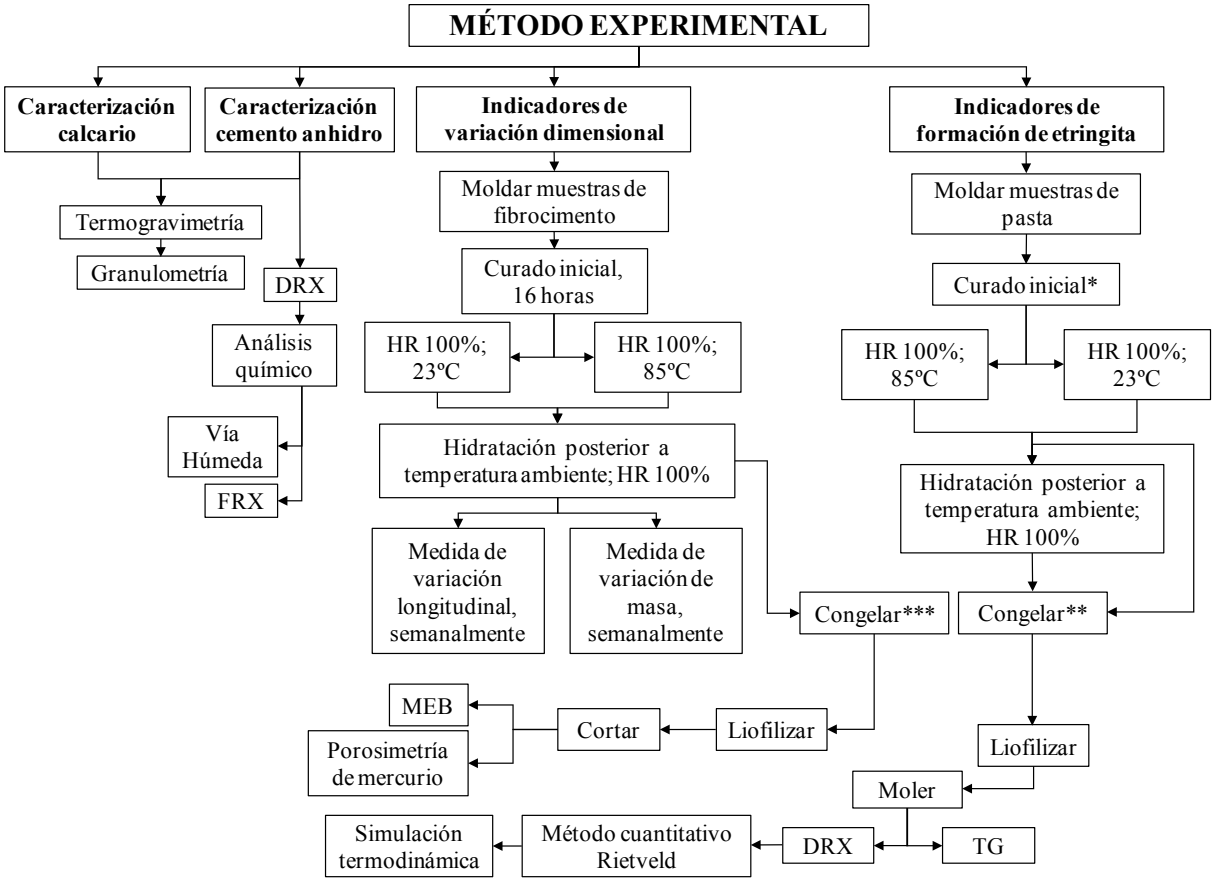
Es de vital importancia resaltar la influencia de las altas temperaturas (>70ºC) durante las primeras edades y un suministro constante de agua hasta edades prolongadas de hidratación que hacen posible apreciar la formación tardía de etringita definiendo así su denominación.

2.2 Método experimental

Fue estudiada la formación de etringita en fibrocemento y en pasta bajo la influencia de la temperatura de curado utilizada en fábrica (~85 °C), dicha formación fue comparada con la obtenida a temperatura ambiente (~23 °C). Para este fin fueron moldados en laboratorio dos grupos de muestras de pasta: uno de ellos fue hidratado a una temperatura de 23 °C y el otro fue hidratado a 85 °C, todas estas muestras fueron sometidas a condiciones de humedad saturada durante 16 horas (tiempo de curado utilizado en la fábrica). Posteriormente, ambos grupos de muestras fueron colocados en una cámara a temperatura ambiente con humedad relativa saturada gracias al efecto de una neblina creada en su interior. El tiempo de hidratación de las muestras fue interrumpido con nitrógeno líquido para observar de manera estratégica la evolución de los precipitados de la matriz cementicia. Los tiempos de hidratación a ser interrumpidos fueron determinados por calorimetría isotérmica para las primeras edades y para las edades prolongadas fue interrumpido mensualmente. El tiempo de hidratación total para las muestras fue de seis meses.

También, fue comparada la variación longitudinal y de masa bajo la influencia de las temperaturas ya mencionadas. En esta parte del estudio fueron utilizadas muestras de fibrocemento moldadas en laboratorio y en fábrica. Las muestras de laboratorio fueron divididas en dos grupos: uno de ellos curado a 23 °C y el otro curado a 85 °C, todos durante 16 horas. Las condiciones de hidratación para las edades prolongadas, luego del curado inicial, fueron las mismas utilizadas para las muestras de pasta. Las mediciones de variación longitudinal y de masa fueron realizadas semanalmente hasta completar seis meses.

Mediante un diagrama de flujo, la Figura 11 muestra con detalle la programación experimental utilizada para el método propuesto en este trabajo de investigación.



* Tiempo definido por calorimetría.
** Tiempo definido por calorimetría y por interés del estudio (mensualmente).
*** Tiempo definido por interés del estudio (mensualmente).

Figura 11 – Diagrama de flujo propuesto para el método experimental.

Observase una secuencia de experimentos con los que se pretende determinar las condiciones necesarias para retardar la formación de etringita y cómo puede este fenómeno generar un aumento en el volumen de las muestras utilizadas en los experimentos. Esta secuencia de pasos fue aplicada a dos grupos de muestras: pasta y fibrocemento; los cuales serán detallados a continuación. El tiempo escogido de 16 horas para el proceso de curado térmico está sustentado en simular las condiciones reales utilizadas en la fábrica.

2.2.1 Caracterización de los materiales

2.2.1.1 Distribución granulométrica del cemento y del calcario

La distribución granulométrica de las materias primas fue cuantificada en un granulometro a laser de la marca Malvern, modelo Mastersizer S long bed ver. 2.19, con un rango de detección de 0,05 a 555 µm, conforme es presentado en la Figura 12.

El análisis de distribución granulométrica fue realizado a través de la técnica de dispersión de luz láser de bajo ángulo mediante el equipo Mastersizer S, marca Malvern. Cada muestra fue previamente dispersa en alcohol isopropílico para la realización del análisis.

Figura 12 – Granulometro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed ver. 2.19, utilizado para caracterización de la distribución de los diámetros de partículas.

Cerca de 5 g de muestra en polvo seco fue adicionada a un Becker con 200 mL de agua destilada, luego la suspensión fue homogenizada. Esta suspensión fue colocada en el porta muestras del granulometro, ya conteniendo agua destilada, hasta que el oscurecimiento apreciado estuviera en la franja de 10 a 15 %. Con la ayuda de ultrasonido, las partículas fueron desaglomeradas por dos minutos.

Luego de ese tiempo, fueron iniciados los ensayos de curva granulométrica de los finos.

2.2.1.2 Análisis químico del cemento

Por medio de dos técnicas fue realizado el análisis químico de una muestra de cemento CP V-ARI, una de ellas por vía húmeda mediante la descomposición de la muestra en sus partes y la otra mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Una vez identificados los constituyentes de la muestra se prosigue a la cuantificación de todos de manera complementaria entre las técnicas de análisis utilizadas, mediante una reconstitución por cálculo.

– *FRX*

Los valores presentados fueron determinados por análisis cuantitativo en muestra fundida con tetraborato de litio anhidro, por comparación con materiales certificados de referencia en las calibraciones de cementos TBL, en espectrómetro de fluorescencia de rayos X Axios Advanced, marca PANalytical. Pérdida al fuego (PF) efectuada a 1.050 °C por una hora.

– *Vía húmeda*

Este ensayo fue realizado en el IPT[8], siguiendo los procedimientos estipulados por las normas técnicas brasileras NBR y por las normas internacionales ASTM como es descrito a continuación:

- Perdida al fuego: NBR-NM 18/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Determinación de perdida al fuego", ítem 5.1 (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-001, Método A y Método B).

  Nota 1: La presencia de sulfato es detectada mediante ensayo cualitativo con acetato de plomo.
- Anhídrido silícico (SiO_2): NBR-NM 11-2/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Método optativo para determinación de óxidos principales por complejometría – Parte 2: Método ABNT", ítem 5.1.2, NBR-NM 22/12 "Cemento Portland con adiciones de materiales puzolánicos – Análisis Químico - Método arbitrario". (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-003, Método A y Método B).
- Óxido férrico (Fe_2O_3): NBR-NM 11-2/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Método optativo para determinación de óxidos principales por complejometría – Parte 2: Método ABNT", ítem 5.2.1. (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-005, Método A y Método B).
- Óxido de aluminio (Al_2O_3): NBR-NM 11-2/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Método optativo para determinación de óxidos principales por complejometría – Parte 2: Método ABNT", ítem 5.2.2 (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-006, Método A y Método B.

---

[8] Por sus siglas en portugués, Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

- Óxido de calcio (CaO): NBR-NM 11-2/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Método optativo para determinación de óxidos principales por complejometría – Parte 2: Método ABNT", ítem 5.2.3 (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-007, Método B).
- Anhídrido sulfúrico (SO_3): NBR-NM 16/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Determinación de anhídrido sulfúrico" (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-009).
- Óxido de sodio (Na_2O) y óxido de potasio (K_2O): NBR-NM 17/12 "Método arbitrario para determinación de óxido de sodio y óxido de potasio por fotometría de llama – Método arbitrario". (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-053 y CT-OBRAS-LMCC-Q -PE-061).
- Óxido de calcio libre (CaO libre): NBR-NM 13/12 "Cemento Portland – Análisis químico – Determinación de óxido de calcio libre por etilenglicol" (CT-OBRAS-LMCC-Q -PE-010).
- Residuo Insoluble: NBR-NM 22/12 "Cemento Portland con adiciones de materiales puzolánicos – Análisis químico – Método arbitrario", ítem 6.7. (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-002, Método A y Método B).
- Anhídrido carbónico (CO_2): NBR-NM 20/12 "Cemento Portland y sus materias primas – Análisis químico – Determinación de dióxido de carbono por gasometría", Anexo B (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-011).
- Óxido de sodio (Na_2O) y óxido de potasio (K_2O) solubles en agua: Procedimiento CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-061 "Determinación de metales por espectrometría de absorción atómica – Procedimiento de lectura" con base en las directrices generales de la ASTM C 114/05 "Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement" y NBR 13810/97 "Determinación de metales – Método de Espectrometría de Absorción Atómica". (CT-OBRAS-LMCC-Q -PE-061).

2.2.2 Elaboración e hidratación de las muestras

Con el objetivo de comprender mejor los fenómenos asociados a la formación tardía de etringita en el fibrocemento, se optó por moldar dos grupos de muestras: uno de ellos fue hecho con pasta para estudiar la formación de los productos de hidratación de origen cementicio que conforman la matriz, sin la interferencia de las fibras; el otro grupo fue hecho con fibrocemento para estudiar la variación longitudinal y de masa del sistema como un todo.

Para ambos grupos de muestras, fue utilizado el cemento Portland tipo CP V-ARI por el hecho de no tener adiciones además del contenido de gipsita y calcario establecidos por la normativa brasilera NBR 5733. La importancia de mantener bajo el contenido de adición (o nulo) para este estudio, radica en centrar la atención en el comportamiento químico de las fases del clínquer y cómo es afectado por la influencia de la temperatura de curado durante la hidratación, sin la interferencia de otras fases aptas para ser adicionadas.

2.2.2.1 Muestras de pasta

Con una relación agua/sólidos de 0.5, fueron elaboradas las muestras cuyos componentes están expresos en la Tabla 3:

Tabla 3 – Formulación de la pasta para las muestras.

Material	**Formulación (%)**
Cemento CP V-ARI	65
Calcario	35

Siguiendo la secuencia de la Figura 11, tanto los materiales citados en la Tabla 3 como las herramientas utilizadas para la mezcla de las pastas, fueron calentados durante una hora dentro de una cámara climática para alcanzar una temperatura próxima a 85 ºC, de igual manera fue realizado el mismo proceso a 23 ºC. Luego, fueron mezclados los componentes de la pasta dentro de la cámara climática con el fin de disminuir las pérdidas de calor y garantizar unas condiciones de moldeo próximas a las utilizadas en la fábrica. Finalmente se realizó la conformación y almacenaje de las muestras dentro de esta cámara climática durante 16 horas. Aproximadamente fueron colocados 50 gramos de pasta en vasos desechables de poliestireno para conformar una sola muestra.

2.2.2.2 Muestras de fibrocemento

Para este grupo de muestras, algunas fueron fabricadas en laboratorio[9] y las otras fueron recolectadas en una fábrica productora de fibrocemento en São Paulo. Esto con el fin de

[9] Laboratorio de Microestructura y Ecoeficiencia (LME), Universidade de São Paulo.

hacer un estudio comparativo intentado simular las condiciones reales reflejadas en el grupo de muestras recolectado en la fábrica; y un caso extremo de condición crítica reflejado en el grupo de muestras fabricado en laboratorio.

2.2.2.2.1 Muestras recolectadas en fábrica

Fue utilizado un procedimiento estándar de recolección de estas muestras con el objetivo de no causar daños en el fibrocemento en su manipulación y garantizar una alta humedad de la manta. Este procedimiento consistió en:

a) Recolecta

Fue realizada a partir de la manta de fibrocemento aún en estado fresco, en la etapa final de producción por el proceso Hatschek. Después del corte de la manta en las dimensiones de la teja a ser producida, sobran unos retazos en los laterales de la misma que regresan al proceso, para incorporarse de nuevo a la suspensión de fibrocemento. Las muestras de interés fueron recolectadas a partir de estos retazos (Figura 13) con el cuidado de no deformarlas, pues aún se encuentran maleables y sin resistencia mecánica.

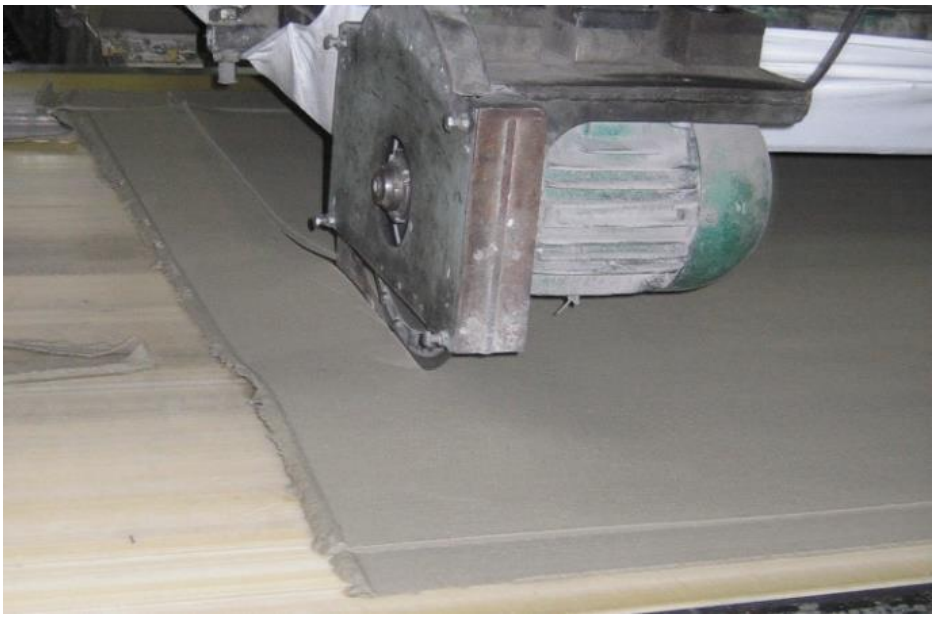


Figura 13 – Retazo de manta fresca de fibrocemento, recolectado para la extracción de las muestras utilizadas en el estudio (SOUZA, 2013).

b) Curado térmico

Luego de ser cortado el retazo de la manta fresca, fue colocado inmediatamente en una cámara térmica de laboratorio a 85 °C y con humedad saturada durante 16 horas. Este proceso de laboratorio, a pesar de no hacer parte del proceso productivo de la fábrica, se optó para garantizar una temperatura homogénea durante el curado de estas muestras y evitar la variabilidad de temperatura que posee la cámara de curado de la fábrica. Finalmente, las muestras fueron cortadas en dimensiones de 160x40x6 mm como es ilustrado en la Figura 14.

Figura 14 – Muestras de fibrocemento elaboradas en fábrica y laboratorio.

2.2.2.2.2 Muestras moldadas en laboratorio

El proceso Hatschek es bastante complejo, y posee innumerables variables de proceso que interfieren en las características del producto final producido. Como ejemplo, son algunas de las variables independientes los parámetros de proceso como presión de vacío en el fieltro, velocidad del fieltro, concentración de sólidos en las diferentes etapas del proceso, periodicidad de limpieza del fieltro, entre otros. Estos parámetros influencian un segundo nivel de variables, llamadas de intervinientes, que son la densidad de la manta, humedad de la monopelícula, entre otros, que se reflejan en las propiedades del producto final.

Con el objetivo de reproducir al máximo el proceso productivo adoptado por la fábrica, las muestras de fibrocemento producidas en laboratorio siguieron el método de moldeo descrito por Savastano Jr. (SAVASTANO JR.; WARDEN; COUTTS, 2005), cuyo principio de formación de la placa plana de fibrocemento es el mismo que fundamenta al proceso Hatschek: filtración y compactación. Este proceso también garantiza la dispersión de las fibras y, consecuentemente, la homogeneidad del fibrocemento. El procedimiento de mezcla y moldeo fue el siguiente:

a) Dispersión de las fibras

Las fibras sintéticas (PVA) se encuentran aglomeradas en pequeños paquetes antes de la utilización (Figura 15-A). La dispersión de estas fibras es un procedimiento crítico en la producción de fibrocemento en laboratorio, una vez que la energía de mezcla de los agitadores mecánicos comunes no es eficiente en la dispersión de estos paquetes de fibras, más todavía por la tendencia de aglomeración de las fibras cuando están húmedas, debido a la afinidad de estas con el agua. En el proceso Hatschek, además de la utilización de aditivos dispersores, la gran cantidad de energía de mezcla envuelta en el proceso garantiza la dispersión de las fibras, sin embargo, en laboratorio la solución encontrada para la desagregación de los paquetes de fibras fue la dispersión a seco con aplicación de chorros de aire comprimido en las fibras aglomeradas (Figura 16), con presión y tiempo de aplicación estandarizados (Figura 15-B).

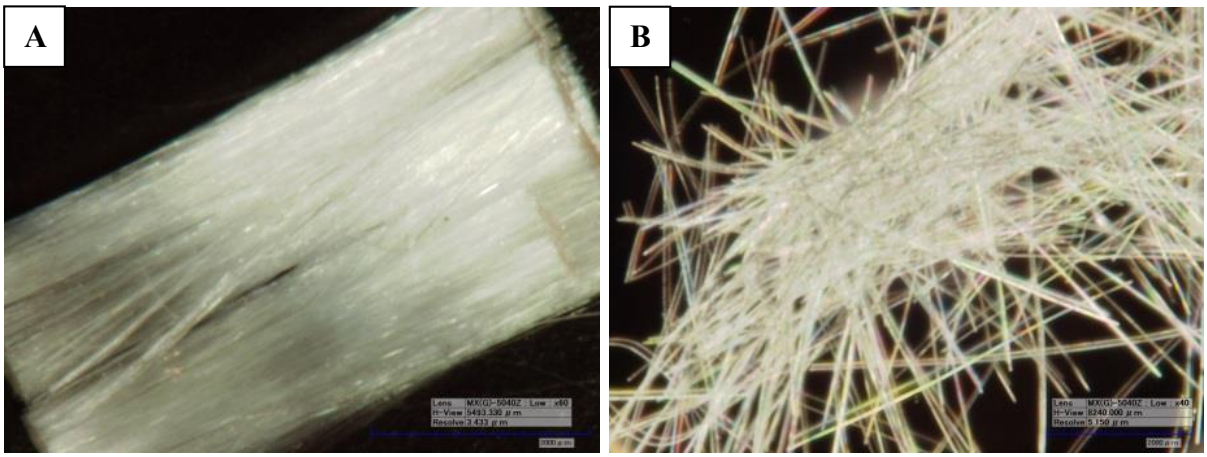


Figura 15 - Fibras de PVA de 6mm (A) antes de la dispersión, en paquetes, y (b) después del procedimiento de dispersión con aplicación de aire comprimido (SOUZA, 2013).

Las fibras de celulosa pasan por un proceso de refinamiento para su uso en el proceso Hatschek, formando una pulpa celulósica dispersa, y con la superficie de las fibras tratadas de modo que adquieran una retención de finos adecuada al proceso de fabricación del fibrocemento (ISAIA, 2007). Para la utilización en laboratorio, las fibras cortas de celulosa utilizadas en la producción de fibrocemento, se encuentran en la forma de hojas. Debido a la limitación en la infraestructura del laboratorio, al no poseer los refinadores de disco similares a los de la fábrica, las fibras de celulosa fueron desagregadas para el uso utilizándose un equipo dispersor, cuyo principio de funcionamiento es la recirculación de la mezcla de fibras y agua hasta su completa dispersión (Figura 17).

Dispersión de las fibras de PVA con aplicación de aire comprimido:

- Período: 2 minutos.

Figura 16 – Dispersión de las fibras de PVA (SOUZA, 2013).

Desagregación de las fibras de celulosa en dispersor por recirculación:

- Frecuencia de la bomba: 3.000 rpm
- Período: 3 minutos.

Figura 17 – Dispersión de las fibras de celulosa (SOUZA, 2013).

b) Mezcla de los materiales

La mezcla de la suspensión reactiva con todas las materias primas del fibrocemento, sumada a la circulación de esta suspensión en el proceso Hatschek, es eficiente al punto de mantener las partículas dispersas, sin ocurrencia de sedimentación.

Para realizar en laboratorio una mezcla eficiente de la suspensión con baja concentración de sólidos, fue utilizado el mismo dispersor de la Figura 17, cuyo principio de mezcla es la recirculación de la suspensión, donde el paso de los materiales por la bomba juntamente con la turbulencia dentro de las tuberías, son responsables por la mezcla homogénea de toda la masa. Con el dispersor siempre encendido, la secuencia de mezcla fue la siguiente:

1. Desagregación y dispersión de las fibras de celulosa, como fue descrito anteriormente (Figura 17);
   - Período de desagregación: 3 minutos.

2. Adición de los polvos (cemento y adiciones) previamente homogenizados, a la suspensión de celulosa y agua, con el dispersor encendido;
   - Prehomogenización de los polvos secos, con agitación en saco plástico.
   - Adición lenta de los polvos a la suspensión en circulación (1 minuto).
   - Período de mezcla: 3 minutos.
3. Adición de las fibras poliméricas dispersas a la suspensión reactiva (celulosa + cimento + adiciones + agua), con el dispersor encendido;
   - Adición lenta de las fibras a la suspensión en circulación (1 minuto).
   - Período de mezcla: 3 minutos.

En un mismo lote, fue mezclada la cantidad de material suficiente para el moldeo de varias placas de fibrocemento. Con el dispersor en funcionamiento, fueron realizadas recolectadas de la cantidad de suspensión necesaria para la producción de una única placa, siendo está controlada por la determinación de la masa en balanza digital (precisión 0,01 g). De esta forma, después de terminar la mezcla, el dispersor continuó encendido en la misma velocidad hasta que todas las recolectas de suspensión reactiva fueran realizadas, para evitar la separación de las fases por sedimentación de la suspensión en reposo.

c) Moldeo de las placas de fibrocemento

El proceso Hatschek comprende la formación continua de una película de fibrocemento, por la filtración de la suspensión reactiva a través de la superficie del tamiz. Una vez que el tamiz es un cilindro, su movimiento (giro) infiere una orientación preferencial de las fibras de refuerzo en la dirección del movimiento, tornando al fibrocemento un material anisotrópico.

En el moldeo en laboratorio, el proceso es por lotes, también por filtración, sin embargo, sin orientación preferencial de las fibras. El moldeo de las placas cuadradas de fibrocemento fue realizada basada en el método presentado por (SAVASTANO JR.; WARDEN; COUTTS, 2005), a través de filtración de la suspensión cementicia; para eso fue utilizado un molde cuadrado de 20 cm de lado, con una placa acrílica perforada como base, con una hoja de papel

filtro de 80 g/m² (Figura 18). La suspensión reactiva fue vertida en el molde, y enseguida fue iniciada la filtración forzada por bomba de vacío, con una succión de 200 mmHg (26,7 kPa).

Figura 18 - Aparato para moldeo de las placas cuadradas de fibrocemento, por filtración.

Cada placa de fibrocemento fue moldada en 4 capas, siendo cada una filtrada separadamente, y después sobrepuestas para la formación de la placa de fibrocemento con el espesor deseado.

d) Compactación de las placas moldadas

Después del moldeo, cada capa individualmente, y finalmente la placa de fibrocemento aun en estado fresco, fueron compactadas en prensa electromecánica universal, de la marca Instron, modelo 3365, con célula de carga de 50 kN, por período de tiempo aproximado de 2 minutos. Esta operación fue realizada con el objetivo de retirar el exceso de agua remanente en las muestras y para simular la compactación ocurrida en la fábrica al término del proceso de fabricación de fibrocemento; en el mismo procedimiento fue realizado el ensayo de squeeze-flow en dos etapas, como forma de caracterización de la placa en estado fresco: en la primera etapa la carga de compactación fue aumentando a partir de cero, hasta alcanzar 40 kN (o 20 kN para el caso de la compactación de las capas individualmente), con velocidad de 3 mm/s; en la

segunda etapa la célula de carga de la prensa no se dislocó, y el equipo recolectó la reducción de la carga de compresión debido al escurrimiento lateral de la muestra.

e) Formulación de la mezcla y dimensiones las muestras

La Tabla 4 presenta la formulación utilizada para la mezcla de fibrocemento utilizada tanto en las muestras de laboratorio como en la fábrica. A diferencia de la fábrica, donde no hay control de adición de agua debido a las características del proceso, en laboratorio fue utilizada una relación agua/polvos de 0,5 con el objetivo de estandarizar el proceso. Finalmente, luego de someter las muestras al proceso de curad, estas fueron cortadas en dimensiones de 160x40x6 mm. La Figura 14 presenta una representación de las muestras utilizadas para los experimentos en fibrocemento.

Tabla 4 – Formulación de las muestras fibrocemento.

Material	**Formulación (%)**
Cemento CP V-ARI	61,6
Calcario	33,5
Fibra PVA	1,9
Fibra celulosa	3,0

2.2.2.3 Cámara húmeda para hidratación de las muestras

Al igual que las muestras de pasta, las muestras de fibrocemento fueron expuestas a las mismas condiciones ambientales de precalentamiento para su posterior fabricación. Una vez terminadas y curadas a la temperatura correspondiente durante 16 horas, todas las muestras utilizadas en esta investigación permanecieron almacenadas en una cámara húmeda hasta alcanzar el tiempo de hidratación definido por la calorimetría para las primeras edades o el tiempo definido por el interés de este estudio para las edades prolongadas. Para detener la hidratación en los tiempos definidos, las muestras fueron congeladas por inmersión en nitrógeno líquido.

Con el propósito de garantizar un ambiente controlado y automatizado para la hidratación de las muestras, fue utilizada una cámara húmeda con humedad relativa saturada.

Esta cámara fue fabricada en el LME[10] por el autor de esta disertación y su esquema de operación está ilustrado en la Figura 19.

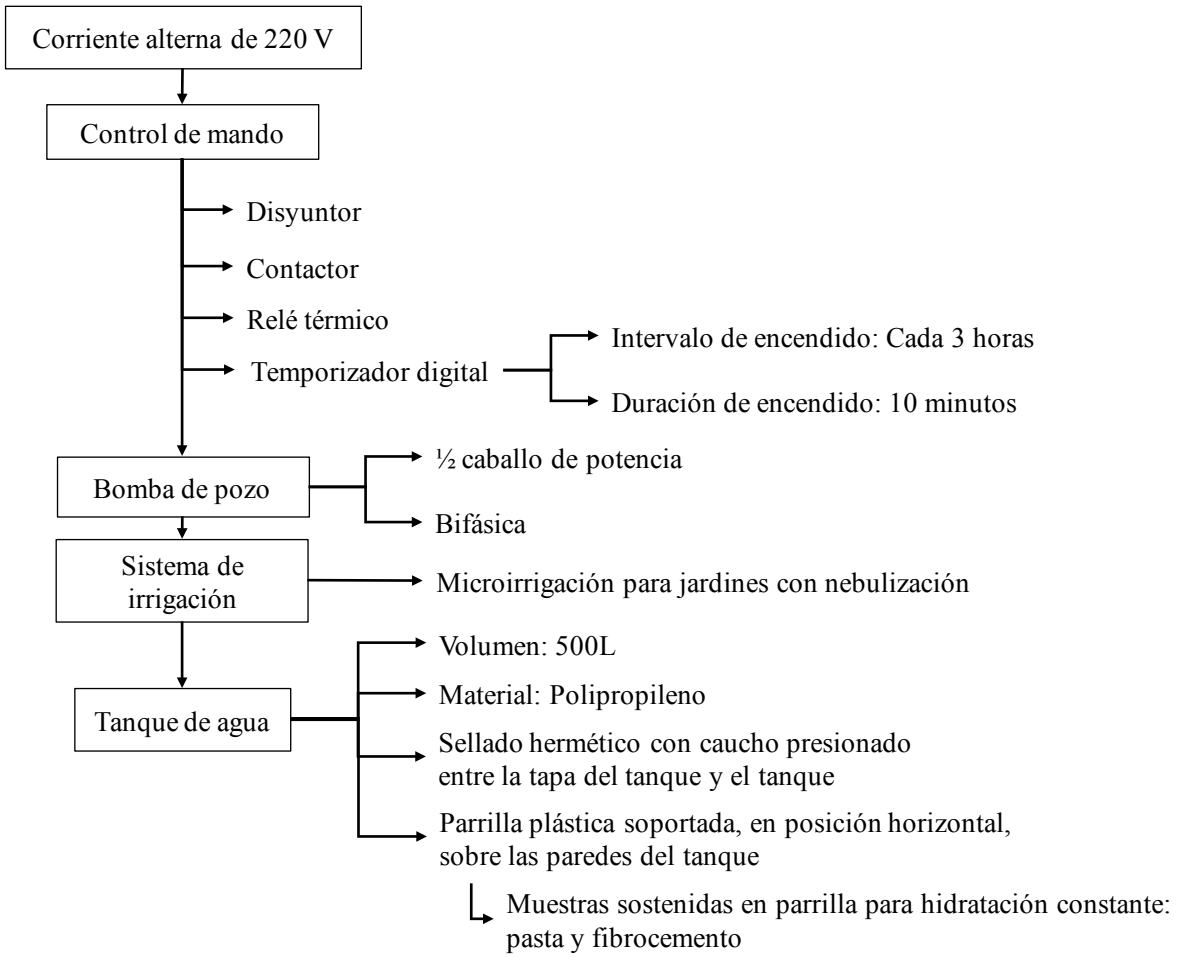


Figura 19 – Esquema de operación de la cámara húmeda, para la hidratación controlada de las muestras.

2.2.3 Calorimetría de conducción isotérmica para la pasta cementicia

Fue utilizado un calorímetro de conducción isotérmica de la marca TA Instruments, modelo TAMAir con control preciso para las temperaturas de 23 °C y 85 °C. Estas temperaturas fueron escogidas a partir del criterio termodinámico según las simulaciones.

El objetivo fue diferenciar la cinética de hidratación de la pasta estudiada bajo la influencia de la temperatura durante un tiempo que permitiera apreciar el comportamiento de la mayoría de las reacciones de hidratación, el tiempo escogido fue de 24 horas. Esta técnica

[10] Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência.

consiste en la medida del calor generado en la muestra debido a las reacciones químicas exotérmicas de hidratación del cemento. Esta técnica analítica es bastante sensible a las alteraciones en la cinética de hidratación, por lo que el equipo utilizado en estos experimentos posee gran precisión.

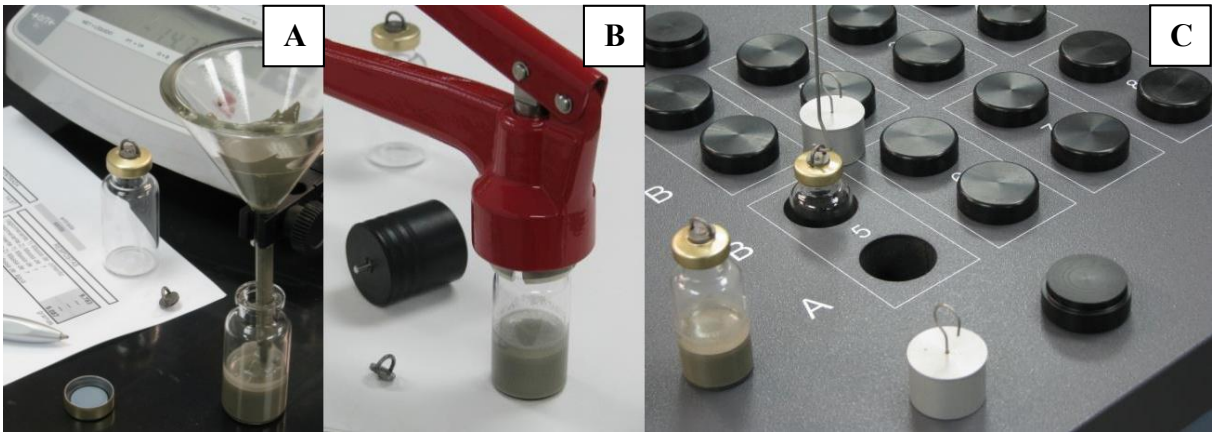


Figura 20 – Secuencia de actividades realizadas en el ensayo de calorimetría isotérmica. (A) colocación de la pasta cementicia en el recipiente de vidrio; (B) cierre hermético del recipiente; (C) colocación del recipiente con la muestra y de recipiente de vidrio vacía, en el interior del calorímetro.

El procedimiento de ensayo adoptado consistió en mezclar manualmente, con espátula flexible, los polvos con el agua por un período de 3 minutos. Una cantidad entre 4 y 20 gramos de pasta cementícia fue colocada, con auxilio de un embudo, en el recipiente de vidrio específico para este ensayo (Figura 20-A), y la masa de la muestra fue determinada en balanza analítica. El recipiente de vidrio fue cerrado herméticamente con una herramienta específica, según es mostrado en la Figura 20-B. Completados 4 minutos desde el instante en que el agua entró en contacto con el cemento, el recipiente con la muestra, y otro recipiente idéntico vacío, fueron colocados en el interior del calorímetro (Figura 20-C), y el ensayo fue iniciado usando el programa de computadora LabAssistant.

A partir del resultado de este ensayo, fueron escogidos varios puntos de manera estratégica que permitieran obtener una representatividad de las principales etapas de la hidratación de la pasta. Los puntos escogidos para cada temperatura de curado determinaron el tiempo que debían permanecer las muestras en hidratación. Finalmente, la hidratación fue interrumpida con nitrógeno líquido y las muestras fueron almacenadas a -28 °C para posterior liofilización.

2.2.4 Liofilización de las muestras de pasta y fibrocemento

Esta operación fue dividida en dos etapas:

1. Congelamiento: En la primera etapa, todas las muestras descritas en el ítem 2.2.1 fueron congeladas por inmersión en nitrógeno líquido. Con este procedimiento se interrumpió la hidratación de las muestras para cada uno de los tiempos descritos por los resultados de calorimetría en el ítem 3.2.2 y por los tiempos escogidos en función del interés del estudio. En seguida, estas muestras fueron almacenadas en un congelador a una temperatura de (-28°C) hasta el inicio del ensayo.

2. Sublimación: Luego de reunidas las cantidades de muestras suficientes para llenar la cámara del liofilizador, se procedió a realizar la segunda etapa. Este proceso de sublimación consiste en el cambio de estado sólido al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido con el fin de retirar toda el agua contenida en las muestras sin hidratarlas posteriormente. Finalmente, las muestras fueron almacenadas en desecadores hasta el momento de los ensayos propuestos para este trabajo.

2.2.5 Termogravimetría para las muestras de pasta

La técnica consiste en calentar progresivamente una muestra en una termobalanza, en atmosfera definida y a una tasa de calentamiento fija, registrando continuamente la variación de masa del material. El equipo consiste en un horno y una balanza que permite el pesado continuo de la muestra durante el calentamiento.

La termobalanza utilizada fue de la marca Netzsch modelo TG 409-PC, ilustrada en la Figura 21. Fue colocado 1g de muestra aproximadamente, en un crisol de alúmina, la tasa de calentamiento fue de 10 °C/min en ambiente de nitrógeno a una razón de 60 ml/min hasta alcanzar 1.000 °C. Los datos recolectados fueron analizados con el programa Proteus Analysis ver. 4.8.2.

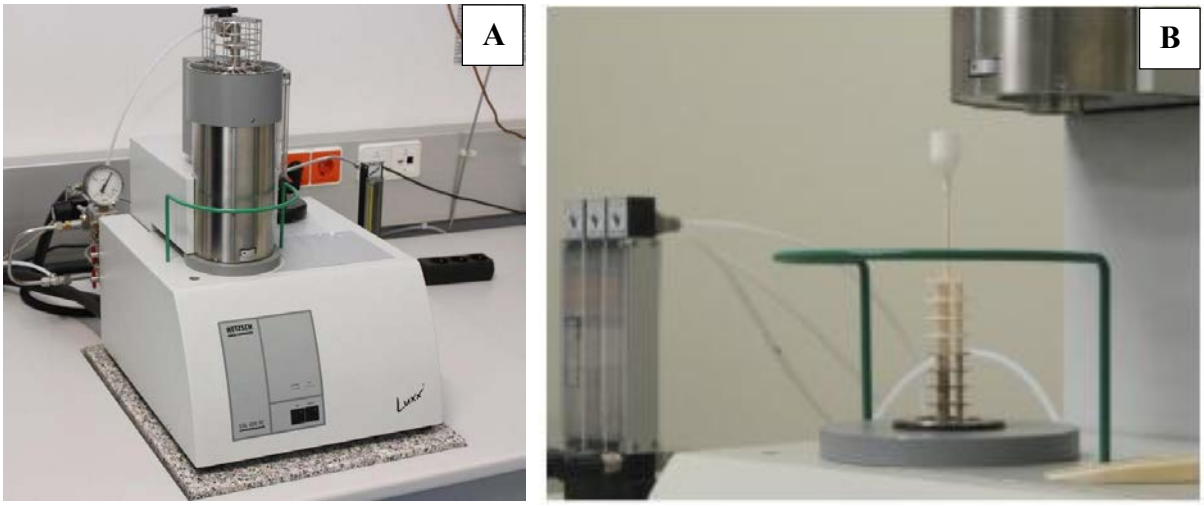


Figura 21 – (A) Instrumento utilizado para realización de análisis térmico, Netzsch, modelo TASC414/4 acoplado a una termobalanza - STA409EP; (B) porta muestras (Fotos: Mario S. Takeashi).

2.2.6 Difracción de Rayos X y el método Rietveld para las muestras de pasta

Por medio de esta técnica son identificadas las fases cristalinas de la muestra de cemento CP V-ARI en estado anhidro e hidratado, lo que facilita observar la evolución de la hidratación a partir de la disolución de las fases anhidras mientras aumenta la precipitación de las fases hidratadas.

Este ensayo fue efectuado a través del método de polvo compactado, el cual fue obtenido mediante molienda manual de las muestras descritas en el ítem 2.2.2.1 con mortero de ágata (Figura 22). Solamente fue utilizado el material pasante en el tamiz de malla 200 *mesh*, tamaño que garantiza una microestructura sin mayores impactos que podrían causar amorfismo. Además permite la compactación de la muestra molida mediante el procedimiento de la Figura 23.

Luego de la preparación de la muestra, se empleó un difractómetro de rayos X de la marca PANalytical X-pert PRO con detector X´Celerator para la identificación de las fases cristalinas por comparación del difractograma de la muestra con los bancos de datos PDF2 del ICDD y PAN-ICSD. El espectro fue recolectado bajo las condiciones instrumentales citadas en la Tabla 5.

Figura 22 – Molienda manual para las muestras de pasta descritas en el ítem 2.2.2.1.

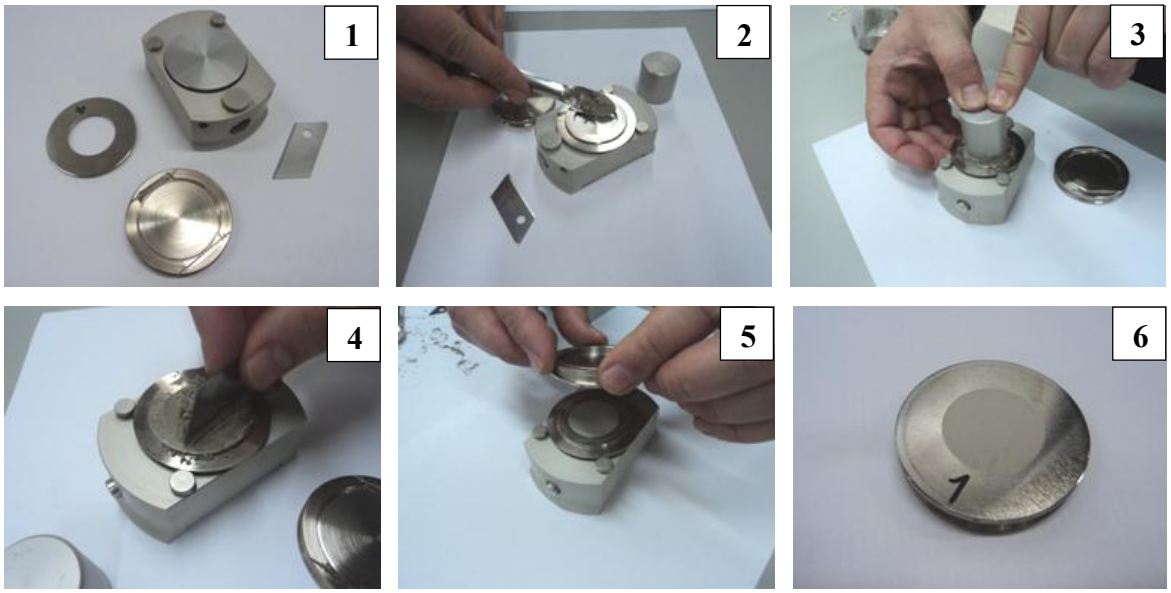


Figura 23 – Etapas para la preparación de la muestra de cemento: (1) Kit para preparación de la muestra, (2) Colocación del polvo seco, (3) Prensado manual del polvo, (4) Nivelación de la muestra, (5) Fijación del porta muestra, (6) Muestra lista para el ensayo (Fotos: Cesar Romano).

Tabla 5 – Condiciones instrumentales para la colecta de los difractogramas.

Radiación	CuKa (l = 1,54186Å)
Tubo	Foco largo fino (LFF)
Ángulo de take off	6º
Voltaje en el tubo	40 kV
Corriente en el tubo	40 mA
Spinner	1 revolución/s
Rendija Soller	2,5°
Rendija de divergencia	FDS de ½º; ADS (10 mm)
Rendija de dispersión	1º (para FDS)
Ángulo inicial (º2θ)	5
Ángulo final (º2θ)	70
Tiempo/paso angular (s)	20 y 60s
Paso angular (º2θ)	0,03º
Tiempo de colecta	10 y 20 minutos
Alimentación de la muestra	Por el frente
Radio del goniómetro	280 mm
Filtro monocromador	Ni
Bragg-Bretano	Theta-theta
Porta muestras	Giratorio

2.2.7 Medida de la variación longitudinal y variación de masa para las muestras de fibrocemento

Siguiendo un procedimiento adoptado en el LME, fueron realizadas medidas de longitud y masa para las muestras descritas en 2.2.2.2. El procedimiento de medición consiste en colocar una muestra en el dispositivo ilustrado en la Figura 24, posteriormente, se registra la medida luego. Después, luego de retirar superficialmente la humedad de la muestra con un paño absorbente, se procedió a registrar la medida de masa utilizando una balanza.

Por limitaciones de espacio dentro de la cámara de humedad, no fue posible hacer las mediciones dentro de ella. Estas mediciones fueron realizadas al lado de la cámara llevando aproximadamente 30 segundos por muestra para realizar ambas mediciones. Finalmente, las muestras regresan inmediatamente a la cámara húmeda descrita en el ítem 2.2.2.3 para continuar indefinidamente el proceso de hidratación. Estas informaciones son registradas semanalmente para hacer un seguimiento oportuno del comportamiento expansivo de las muestras mediante un análisis de la variación diferencial de los datos.

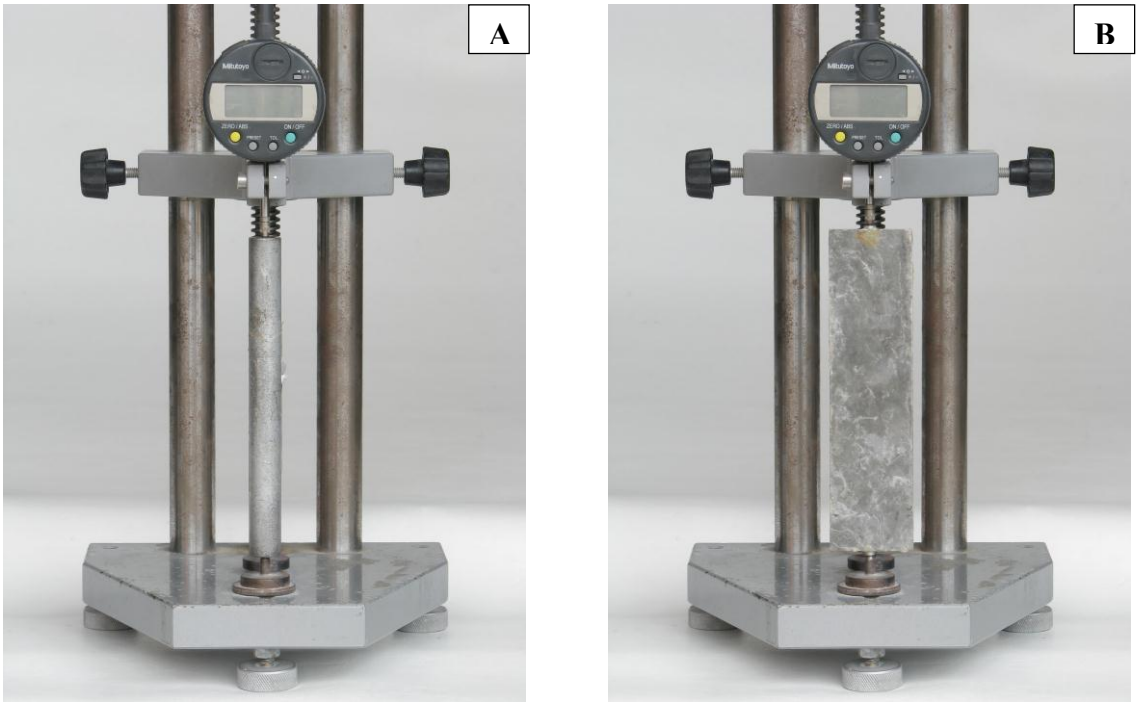


Figura 24 – Dispositivo para medición de variación longitudinal: (A) Calibración mediante una barra de referencia de 160mm de longitud; (B) Medición de la muestra luego de realizar la calibración.

2.2.8 Porosidad de las muestras de fibrocemento

A través de un porosímetro de inyección de mercurio de la marca MICROMERITICS (modelo Auto Pore III), fue caracterizada la distribución de poros en las muestras de fibrocemento. Los ensayos fueron realizados en muestras de aproximadamente 1,0±0,2 g, retiradas de placas de fibrocemento moldadas en laboratorio con disco diamantado de precisión. Las muestras fueron extraídas de una región próxima al centro de las placas para evitar zonas fisuradas. Antes del ensayo, las muestras fueron retiradas mensualmente de la cámara de hidratación y secadas mediante el proceso de liofilización citado en el ítem 2.2.4.

Para los cálculos, fueron utilizados valores de ángulo de contacto igual a 130° y tensión superficial del mercurio igual a 485×10^{-3} N/m. Aunque algunos trabajos (DIAMOND, 2000) consideran la porosimetría de mercurio inapropiada para medir la distribución del tamaño de los poros de materiales cementicios, otros autores emplean esa técnica de forma eficiente en la comparación de la estructura de poros (JOHN, 1995; GIORDANO, 2011).

2.2.9 Microscopia Electrónica de Barrido para las muestras de fibrocemento

Para la observación de las muestras, retiradas de la cámara de hidratación mensualmente, se optó por el análisis de la superficie de fractura.

Esta técnica de preparación prevé la fractura de la muestra en pequeños fragmentos y en seguida la fijación cuidadosa de ellos para que la superficie, una vez expuesta, quede intacta. Este cuidado hace que las características de interés queden preservadas.

Como los fragmentos son irregulares, la fijación es realizada con cinta de carbono y masa de carbono (Figura 25) para dar apoyo y evitar que los fragmentos queden inestables durante el análisis, hecho que impediría la captación de imágenes. Después de la adecuada fijación, las muestras recibirán recubrimiento de una película de platina (Coater MED-020 Baltec); este recubrimiento fue realizado con rotación y translación de las muestras dentro de la cámara de recubrimiento (40mA; 100seg; atmosfera de Argón).

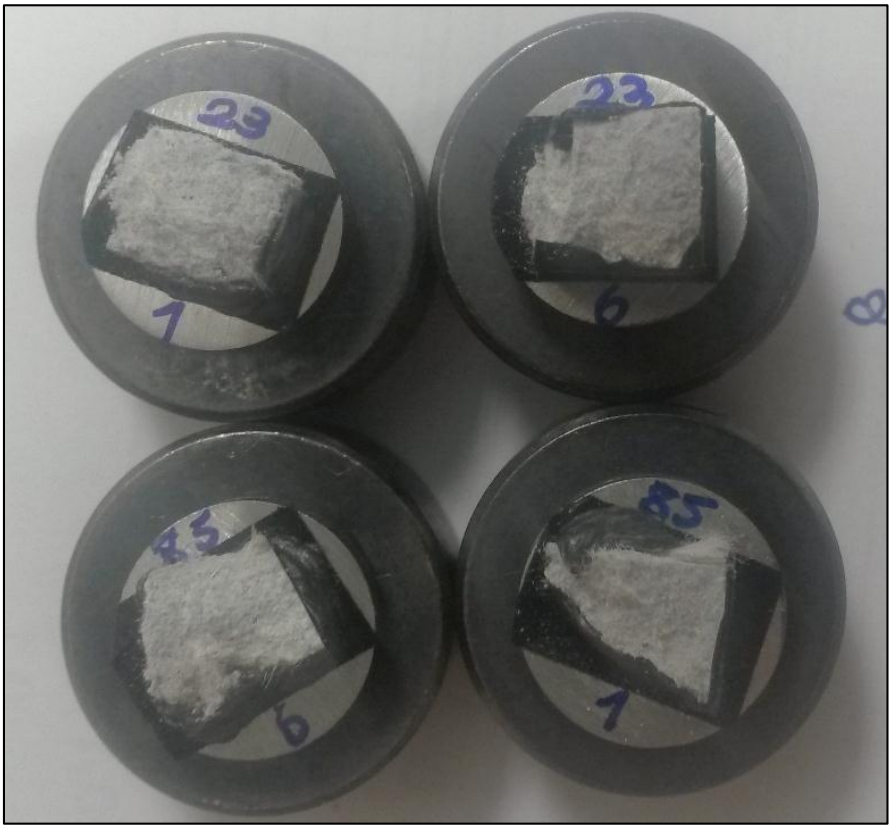


Figura 25 – Fragmentos de las muestras (23°C: 1mes y 6 meses; 85 °C: 1 mes y 6 meses) fijados en soporte espacial para observación en microscopio electrónico, listos para recibir recubrimiento de la platino.

2.2.10 Simulación termodinámica para la hidratación de la pasta

Con el fin de identificar el rango de temperaturas de estabilidad e inestabilidad de la etringita, fueron realizadas simulaciones termodinámicas de la hidratación de las fases de la pasta cementicia mediante la utilización del programa GEMS[11]. También fue posible simular la hidratación de las fases cementicias influenciadas por las diferentes adiciones utilizadas para este trabajo. Para alimentar el programa se utilizó: un rango de temperaturas que pueda representar riesgo de formación tardía de etringita desde 20 ºC hasta 85 ºC (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001; BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007); y la cantidad de los componentes anhidro de la pasta, determinada por el método Rietveld.

[11] Programa de simulación termodinámica desarrollado en el instituto Paul Scherrer localizado en Suiza. http://gems.web.psi.ch/GEMS3/index.html.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de los materiales

3.1.1 Filer calcario

El filer calcario utilizado como adición en la formulación de las muestras de pasta y fibrocemento fue analizado por termogravimetría según lo ilustra la Figura 26.

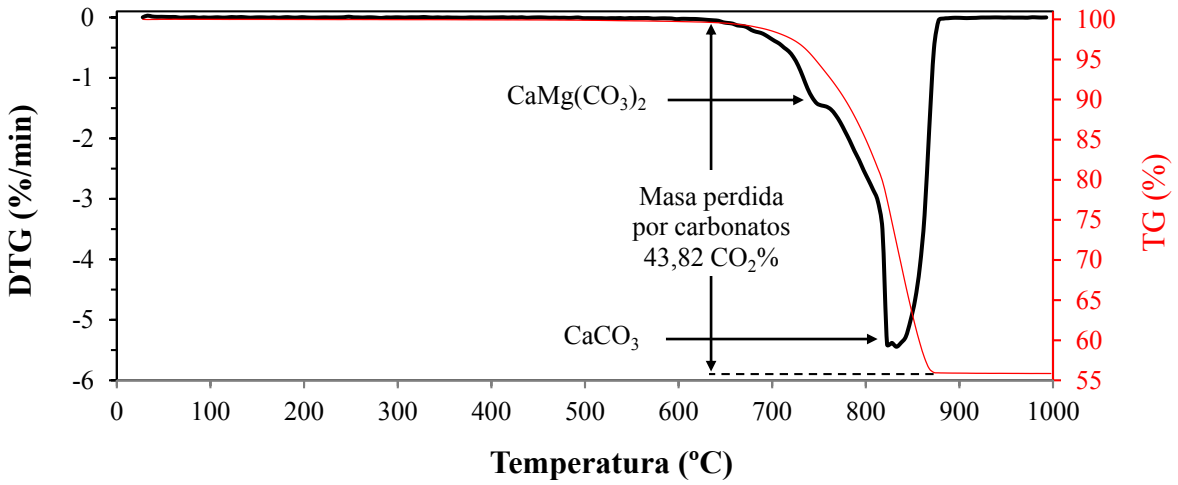


Figura 26 - Ensayo termogravimétrico para una muestra de filer calcario, indicando la diferencia de masa en la curva TG.

La muestra de calcario presentó dos picos en la curva DTG referentes a la descomposición de los carbonatos calcítico y dolomítico. La descomposición de la dolomita está representada por un discreto hombro en la curva DTG a 750 ºC; para el caso de la calcita, es un pico que aparece a 832 ºC. La intensidad del pico de la dolomita no presentó límites bien definidos puesto que su cantidad es reducida en comparación con la del carbonato calcítico. Esta condición se ve reflejada en la dificultad de diferenciar los límites de los picos de ambos carbonatos para la contabilización aislada de las fases volátiles correspondientes, razón por la cual se asumió el cálculo para un filer calcario netamente calcítico.

Considerando el cálculo de la Ecuación 15, la pureza de este calcario presenta un valor de 99,74%, razón por la cual no fue considerado otro ensayo de evaluación química.

$$CaCO_3 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \times CO_2 = \frac{100g}{44g} \times 43{,}82\% = 2{,}27 \times 43{,}82\% = 99{,}47\%$$ Ecuación 15

$CaCO_3$ = Cantidad del carbonato de calcio (%);

M_{CaCO_3} = Masa molecular del carbonato de calcio (100,09g);

M_{CO_2} = Masa molecular del anhídrido carbónico (44g);

CO_2 = Perdida de CO_2 referente a la descomposición del carbonato de calcio (43,82%).

3.1.2 Cemento CPV-ARI

Es de vital importancia el conocimiento de la naturaleza de las materias primas a nivel químico, pues permite cuantificar los elementos disponibles que participarán en las reacciones de hidratación. Es por este motivo que fueron utilizadas varias técnicas de manera complementaria, las cuales difieren en precisión y costo a la hora de arrojar los resultados.

3.1.2.1 Análisis químico

Este ensayo fue realizado por dos técnicas y sus resultados son comparados en la Tabla 6.

Tabla 6 – Resultados de análisis químicos para el cemento CPV-ARI.

Determinaciones	Vía Húmeda (%)	FRX (%)
Pérdida al fuego (PF)	4,11	5,25
Anhídrido silícico (SiO_2)	18,70	18,01
Oxido de aluminio (Al_2O_3)	4,70	4,60
Oxido férrico (Fe_2O_3)	2,51	2,22
Oxido de calcio (CaO)	61,90	60,50
Oxido de magnesio (MgO)	1,85	4,63
Anhídrido sulfúrico (SO_3)	4,05	3,84
Oxido de sodio (Na_2O)	0,38[12]	0,27
Oxido de potasio (K_2O)	1,01	0,76
Equivalente alcalino (en Na_2O)	1,04[13]	-
Oxido de sodio (Na_2O) soluble en agua	0,01	-
Oxido de potasio (K_2O) soluble en agua	0,06	-
Oxido de calcio libre (CaO)	1,69	-
Residuo insoluble (RI)	0,35	-
Anhídrido carbónico (CO_2)	2,39	-
Oxido de titanio (TiO_2)	-	0,25
Pentoxido de fósforo (P_2O_5)	-	0,10
Oxido de manganeso (MnO)	-	<0,10
Oxido de estroncio (SrO)	-	0,18

Los resultados reportados por ambas técnicas mostraron mínimas diferencias en sus valores además de presentar magnitudes dentro de los límites permisibles para clasificarlos dentro de la composición establecida por la normativa brasilera (Tabla 7). Sin embargo, nótese que ambas técnicas presentaron una diferencia destacable con respecto al oxido de magnesio,

[12] Fue determinado por absorción atómica.

[13] Equivalente alcalino (en Na_2O) = $\%Na_2O + 0,658 \times \%K_2O$.

siendo superestimado por FRX. El MgO, al presentar una medida confiable por disolución selectiva, solo será considerado el valor medido por el método de vía húmeda, pues el principio de detección por FRX puede ser ineficiente ya que depende de varios criterios que podrían llevar a una falta de precisión en los resultados:

- Todos los elementos deben estar uniformemente distribuidos en la muestra.
- La intensidad fluorescente característica es generalmente proporcional a la concentración.
- La intensidad fluorescente de rayos X proveniente de la muestra es dependiente de la configuración del equipo y de las condiciones de medida.

De esta forma, la intensidad fluorescente teórica es calculada por medio de relaciones matemáticas que llevan en cuenta varias variables las cuales están en función tanto del equipo como las propiedades de la materia de la muestra (SITKO; ZAWISZ, 2012). Partiendo desde la anterior afirmación, es posible pensar que el cemento presenta todas las características que dificultan la precisión en la medición de la cantidad de sus componentes utilizando FRX, no obstante, sigue siendo una técnica de gran utilidad por presentar resultados con una aproximación razonable a la realidad como lo reveló la Tabla 6 al comparar todas las fases.

Tabla 7 – Composición del cemento Portland tipo CPV-ARI establecida por norma brasilera.

Tipo de cemento Portland	**Sigla**	**Composición (% en masa)**		**Norma Brasilera**
		Clínquer + Gipsita	**Material carbonatico**	
Alta resistencia inicial	CP V-ARI	100-95	0-5	NBR 5733

La Tabla 8 presenta los valores en porcentaje de masa de sulfatos presentes en el cemento tipo CPV-ARI, referentes al promedio de 20 muestras ajenas a este estudio. Estos cálculos fueron realizados por la ABCP[14]. Al comparar los valores de la Tabla 8 con los de la

[14] Por sus iniciales en portugués: Associação Brasileira do Cimento Portland.

Tabla 6 se puede determinar que el cemento utilizado para esta investigación se encuentra dentro los límites definidos por la normativa brasilera y por la ABCP.

Tabla 8 – Valores de sulfatos presentes en el cemento tipo CPV-ARI (Banco de datos del *Programa do Selo da Qualidade ABCP, ABRIL 2014*).

Resultados	**SO_3**
Promedio	3,43
Desviación estándar	0,51
Valor máximo	4,33
Valor mínimo	1,63

3.1.2.2 Cuantificación por termogravimetría

El análisis termogravimétrico para una muestra de cemento anhidro tipo CP V-ARI está representado por la Figura 27.

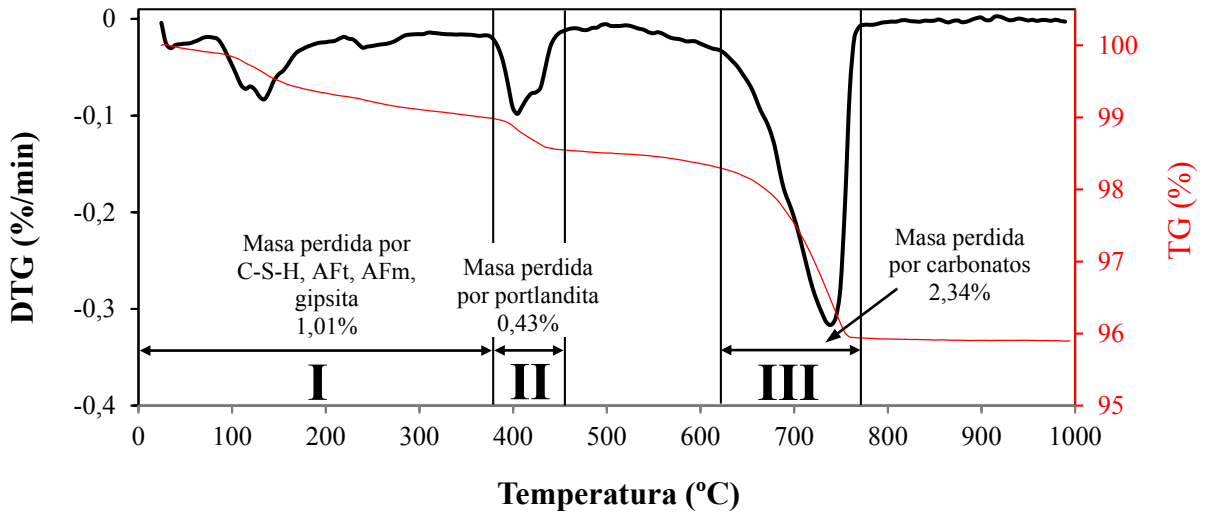


Figura 27 - Ensayo termogravimétrico para una muestra de cemento anhidro tipo CPV-ARI, indicando el rango de temperatura donde ocurre la descomposición de fases.

Los resultados del análisis muestran la cuantificación de pérdida de masa de las fases que componen la muestra, representada por la curva TG[15], y la evolución de la degradación de

[15] Termogravimetría.

dichas fases por el efecto del aumento en la temperatura, representado por la curva DTG[16]. La interpretación de estos resultados destaca tres regiones en el gráfico de pérdida de masa:

I. Temperatura ambiente – 365 °C: Representa la descomposición de la gipsita, C-S-H, de las fases aluminatos y de los compuestos de magnesio.
II. 365 °C – 448 °C: Representa la descomposición de la portlandita.
III. 620 °C – 768 °C: Representa la descomposición de los carbonatos de calcio y magnesio.

Las dos primeras regiones muestran la pérdida de masa a causa del agua químicamente combinada como compuestos hidratados. La tercera región muestra la pérdida de masa asociada al anhídrido carbónico de los carbonatos. Todos los picos mostrados por la curva DTG son atribuidos, principalmente, a la máxima tasa de descomposición de las fases que componen la muestra. En la primera región es difícil diferenciar los picos correspondientes a cada una de las fases que componen dicha región por el hecho de presentar superposición entre ellos. No obstante, en la segunda y tercera región no existe esa limitación, pues las fases que se descomponen en esos intervalos de temperatura están distantes entre ellas y es posible apreciar sus picos de manera aislada. No obstante, cuando existe presencia de dolomita, algunas veces es limitada la capacidad de aislar su pico cuando se presenta como un hombro sutil en la región de la calcita graficado en la curva DTG. Esto dificulta la cuantificación de dicha fase por termogravimetría.

Para el caso de una muestra de cemento 100% anhidro, la existencia de picos en la curva DTG está justificada por la interacción de la muestra de cemento con la humedad ambiental y la existencia de sulfatos hidratados como adición para el control del fraguado. Esta afirmación es coherente con la cantidad de agua combinada en la portlandita medida por esa técnica de ensayo. La Ecuación 16 relaciona la masa molecular de la portlandita y la masa molecular del agua para determinar la cantidad formada como producto de hidratación.

[16] Termogravimetría derivada.

$$Ca(OH)_2 = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} H_2O = \frac{74g}{18g} \times 0{,}43\% = 4{,}11 \times 0{,}43\% = 1{,}76\%$$ Ecuación 16

$Ca(OH)_2$ = Cantidad de portlandita (%);

$M_{Ca(OH)_2}$ = Masa molecular de la portlandita (74g);

M_{H_2O} = Masa molecular del agua (18g);

H_2O = Perdida de agua referente a la descomposición de la portlandita (0,43%).

Este valor de 1,76 % correspondiente a la portlandita sugiere que posiblemente es proveniente de la interacción entre la cal libre dentro del cemento y la atmosfera durante su almacenamiento; como también podría ser originada por las condiciones de proceso durante la molienda del clínquer junto con la gipsita, que buscan disminuir la temperatura dentro del molino con pequeñas adiciones de agua y evitar la deshidratación de la gipsita.

Con respecto al pico de la tercera región, éste se sustenta en las condiciones de fabricación de cementos utilizadas por la industria brasilera pudiendo ser contemplado hasta un 5% de adición de calcario dentro de la formulación para el cemento tipo CP V-ARI según fue expresado en la Tabla 7. El cálculo de la cantidad de carbonato en la muestra fue realizado a partir de la Ecuación 17 y el valor de 5,31 % muestra una cantidad superior a la estipulada por la norma brasilera, lo que sugiere un posible aumento de calcario dentro de la formulación por parte del fabricante, como también, podría considerarse una posible carbonatación durante su manipulación.

$$CaCO_3 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \times CO_2 = \frac{100g}{44g} \times 2{,}34\% = 2{,}27 \times 2{,}34\% = 5{,}31\%$$ Ecuación 17

$CaCO_3$ = Cantidad del carbonato de calcio (%);

M_{CaCO_3} = Masa molecular del carbonato de calcio (100,09g);

M_{CO_2} = Masa molecular del anhídrido carbónico (44g);

CO_2 = Pérdida de CO_2 referente a la descomposición del carbonato de calcio (2,34%).

La Tabla 9 resume los resultados de las cantidades de las fases aisladas en la curva DTG. Nótese que la cantidad referente a las fases de la primera región no fue reportada debido a la

falta de precisión en el momento de seleccionar los límites de descomposición térmica de las fases en la curva DTG debido a que los picos que representan a estas fases presentan sobreposición en este intervalo de temperaturas.

Tabla 9 – Fases aisladas del cemento anhidro tipo CP V-ARI en la termogravimetría.

Fases mineralógicas	**Masa molecular (g/mol)**	**Pérdida de masa (%)**	**Cantidad (%)**
Portlandita	74,078	0,43	1,77
Calcita	100,09	2,34	5,31
Masa residual (%)	95,9		

3.1.2.3 Identificación de fases por DRX y cuantificación de la composición por refinamiento Rietveld

La Figura 28 muestra el refinamiento Rietveld realizado al cemento anhidro utilizado en este trabajo. Este resultado presentó un margen de error próximo al 10% como es mostrado en la parte inferior de la Figura 28, sin representar una magnitud relevante que impida realizar un cálculo cuantitativo de las fases presentes. El indicador estadístico utilizado para este refinamiento presento un valor elevado, GOF[17]=19,44, siendo que el recomendado para las condiciones de refinamiento utilizadas en este trabajo debería estar por debajo de 15. Esta discrepancia está reflejada principalmente por la falta de ajuste entre la curva calculada y la curva observada para la fase calcita donde esta puede influir cuando su porcentaje de adición de relativamente bajo (5%) (GOBBO, 2009). También se resalta la dificultad de obtener un ajuste próximo al ideal para un material de naturaleza polifásica como lo es el caso del cemento Portland cuya naturaleza química involucra muchos componentes de distinta naturaleza cristalina y que exige condiciones de precisión elevadas. Esta característica del cemento hizo que fuera necesario utilizar más de una ficha cristalográfica para el cálculo de una misma fase y así poder aumentar la precisión de dicho calculo como puede ser constatado para las fases Alita, Belita y Brownmilerita.

[17] Del inglés, Goodness of fit. Hace referencia a lo bien que se ajusta un conjunto de observaciones.

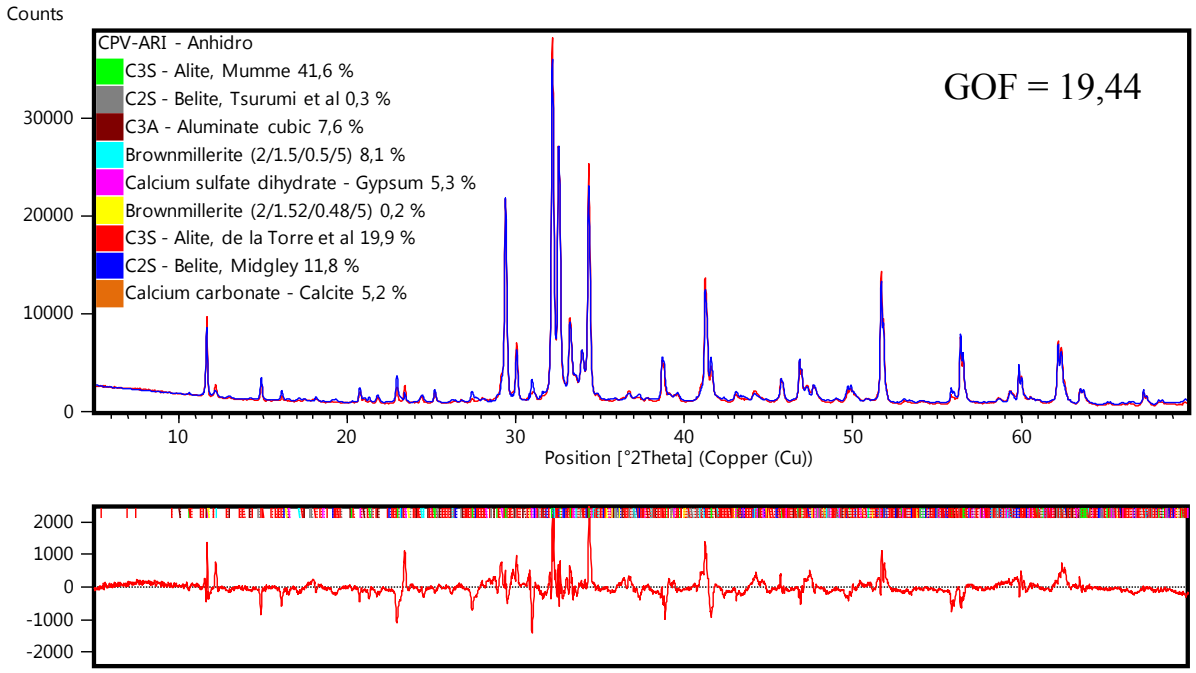


Figura 28 – Refinamiento Rietveld para el cemento CP V-ARI en estado anhidro.

Con motivo de simplificar la lectura de las cantidades de las fases calculadas con el refinamiento Rietveld, la Tabla 10 presenta una lista con el nombre de la fase y su respectiva cantidad. Para el caso donde fueron usadas más de una ficha cristalográfica para la misma fase, se reportó la sumatoria de las cantidades como valor total de dicha fase.

Recopilando la información en común obtenida por tres técnicas diferentes, la Tabla 11 muestra una comparación de la cantidad de calcita detectada por el Análisis Químico Vía Húmeda (AQVH) y la termogravimetría. La diferencia que ofrece el cálculo Rietveld frente a las dos técnicas no es relevante, por lo cual ofrece una aproximación cercana a la realidad de la composición de las fases cristalinas de la muestra.

Tabla 10 – Cantidad de fases calculas por el método Rietveld.

Fase	Cantidad (%)
Alita	61,56
Belita	12,14
Aluminato cúbico	7,59
Brownmilerita	8,25
Calcita	5,15
Gipsita	5,31

Tabla 11 – Comparación de valores de calcita entre calculo Rietveld, termogravimetría y análisis químico.

AQVH[18]	Termogravimetría
5,43	5,31

Finalmente, al considerar los resultados reportados por las técnicas que se destacan por la precisión en la detección de ciertas fases, la Tabla 12 resume los resultados de cantidad para las fases que tienen más relevancia en los experimentos adoptados en la metodología experimental de esta investigación.

Tabla 12 – Cantidad en porcentaje para cada fase del cemento CPV-ARI y del filer calcario.

Materiales	Fases mineralógicas	Técnica de detección	Cantidad (%)
Cemento CPV-ARI	Portlandita	TG/DTG	1,8
	Calcita	TG/DTG	5,3
	Gipsita	Rietveld	5,3
	Alita	Rietveld	61,6
	Belita	Rietveld	12,1
	Aluminato cúbico	Rietveld	7,6
	Brownmilerita	Rietveld	8,3
Filer calcario	Calcita	TG/DTG	99,5

[18] Análisis químico vía húmeda.

3.1.3 Distribución granulométrica del cemento y del calcario

La adición de calcario finamente molido (finura próxima a la del cemento) es efectuada para disminuir el porcentaje de vacios, mejorar la trabajabilidad y el acabamiento, además puede hasta elevar la resistencia inicial del cemento gracias al efecto nucleador que este ofrece para los precipitados del cemento (ISAIA, 2007).

Dicha adición de calcario utilizada en todas las muestras presentó un tamaño medio de partícula de 100 µm, un valor mayor en comparación con el tamaño medio de partícula del cemento el cual fue de 35 µm según es mostrado en la Figura 29.

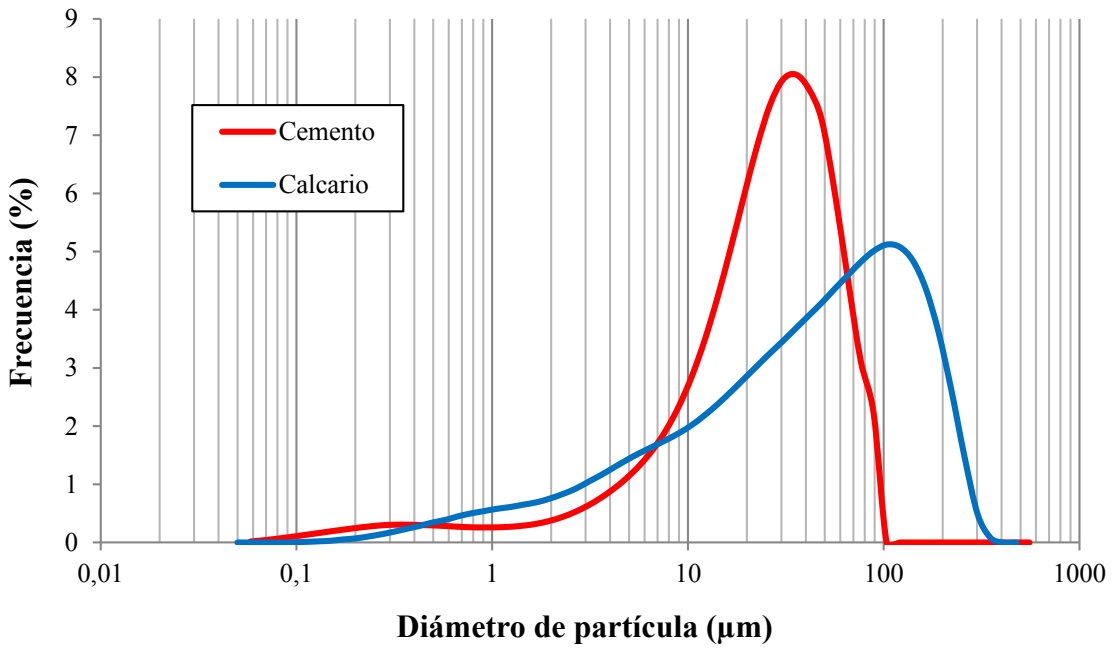


Figura 29 – Distribución del tamaño de partículas del calcario, comparado con el cemento CPV-ARI.

3.2 Influencia de la temperatura en la hidratación de la pasta cementicia

3.2.1 Previsión de la formación por simulación termodinámica

La Figura 30 muestra una simulación termodinámica de la hidratación de las fases de la pasta cementícia (Datos tomados de la Tabla 12) en función de la temperatura de curado. Esta simulación fue elaborada a partir de un programa experimental con el fin de compararla con la información reportada por la literatura respecto a la influencia de la temperatura en la hidratación de las fases cementicias. De esta manera se pretende obtener una aproximación a

los límites de estabilidad de la etringita para realizar, posteriormente, los ensayos en las pastas hidratadas.

Según la simulación, la solubilidad de la etringita y el monocarboaluminato de calcio presentan un aumento con el incremento de la temperatura hasta lograr su capacidad máxima cerca a los 65 ºC y 50 ºC, respectivamente. Por encima de esta temperatura se aprecia la transformación de la etringita en monosulfoaluminato de calcio acompañado de una reducción del volumen ocupado. Con la disminución de la temperatura de curado y en presencia de agua, la inestabilidad de la etringita se hace reversible exhibiendo su presencia. En la Tabla 13 está reportado el intervalo de temperaturas para las fases que presentaron variación en su solubilidad.

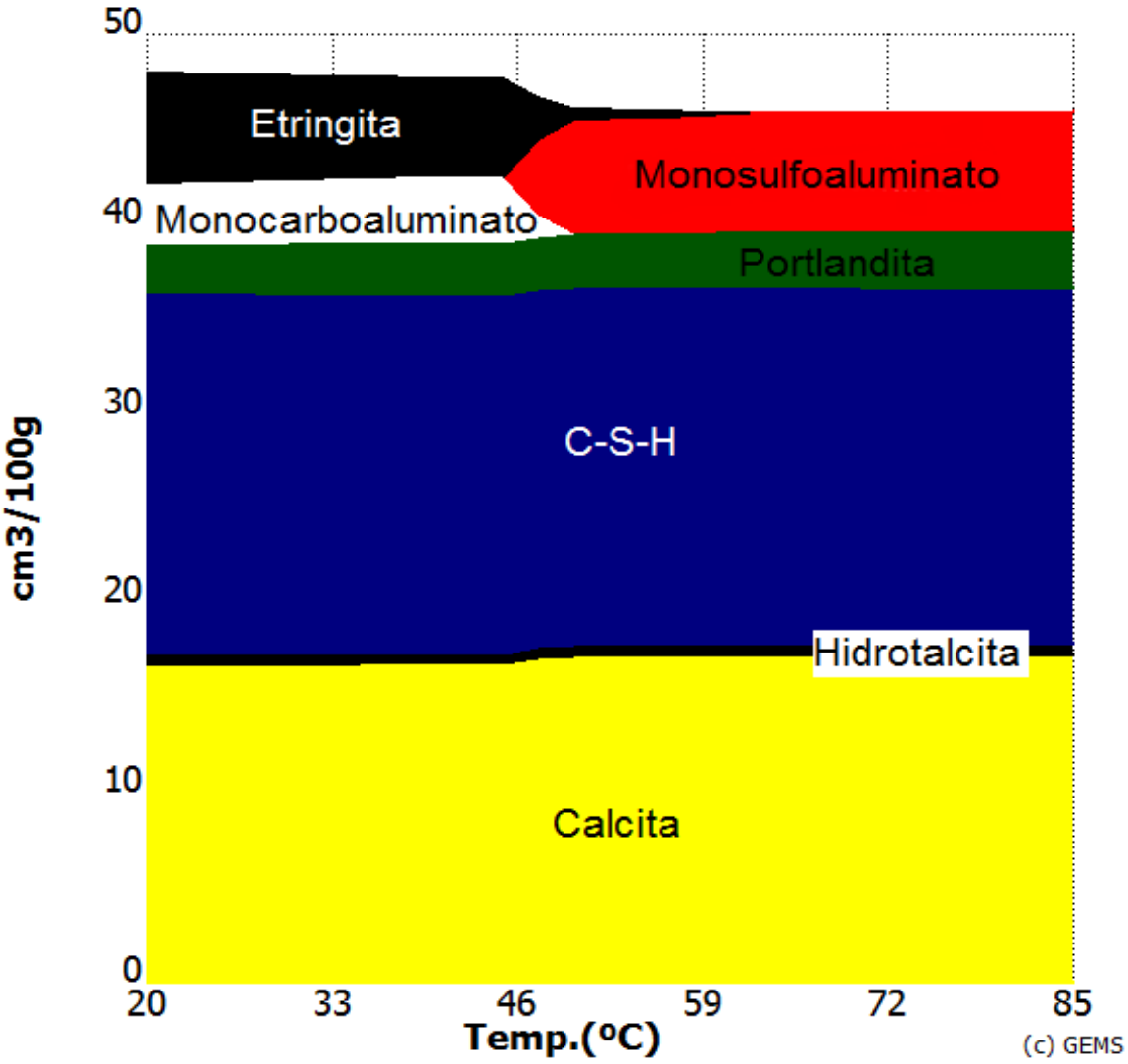


Figura 30 – Solubilidad de las fases hidratadas de la pasta en función de la temperatura.

Datos experimentales (BARBARULO; PEYCELON; LECLERCQ, 2007) argumentan que este fenómeno podría ser posible debido a la liberación de iones de sulfato y aluminio a la solución, estos serían absorbidos posteriormente por la fase C-S-H los cuales estarían disponibles para ser liberados más adelante para dar origen a la formación tardía de etringita explicando de esta manera la reversibilidad de esta reacción, evidenciando así un cambio de fase donde el sistema busca retomar el equilibrio termodinámico.

Tabla 13 – Temperatura de descomposición de las fases AFt y AFm, calculada por simulación termodinámica para un intervalo de temperatura entre 20 °C y 85 °C.

FASES	**INTERVALO DE TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN(°C)**	
	Inicio	**Fin**
Etringita	46	65
Monocarboaluminato de calcio	46	53
Monosulfoaluminato de calcio	65	46

Este modelo obedece al comportamiento teórico de un sistema que contempla un tiempo de hidratación infinito para todas las fases características de un cemento Portland CPV-ARI con alto porcentaje en masa de adición de filer calcario (30%). También, es ignorada otra variable física como la granulometría de los materiales la cual influye en el grado de hidratación de los componentes anhidros y su cinética, puesto que influye en la cantidad de material anhidro remanente en el sistema. Estos resultados difieren de la realidad puesto que el tiempo de hidratación juega un papel determinante en la concentración de precipitados; la estabilidad de las fases hidratadas depende de otros factores además de la temperatura como lo son la presión y las actividades de sus componentes, incluyendo la del agua donde la cual estará influenciada por la presencia de componentes disueltos como los álcalis. Por lo tanto, esta simulación abre un panorama que promueve el uso complementario de otros estudios para definir las condiciones de estabilidad en las fases cementicias cuando son utilizados sistemas polifásicos como lo es el caso del fibrocemento.

3.2.2 Cinética de hidratación por calorimetría isotérmica

La Figura 31 muestra una comparación del efecto de la temperatura en las reacciones de hidratación de las fases de la pasta para las primeras edades. Dicha comparación entre las dos curvas calorimétricas muestra una clara diferencia en la cinética de reacción cuando la temperatura influye. La pasta con alta temperatura de curado (85 ºC) mostró un efecto catalizador en las reacciones al disminuir los tiempos en que sucedieron los fenómenos asociados a las etapas de la hidratación. Los cinco puntos mostrados en ambas curvas, correspondientes a las dos temperaturas de curado, fueron seleccionados estratégicamente para evidenciar la evolución de las fases en función del tiempo de hidratación, que posteriormente serian referenciados en los diferentes ensayos descritos a lo largo de este trabajo.

En la Figura 31 se aprecia que a elevadas temperaturas, el pico máximo correspondiente a la formación de C-S-H se hace evidente en un tiempo menor al ser comparado con los resultados de la pasta curada a 23 ºC. Durante los primeros minutos de reacción, todas las partículas liberan calor al entrar en contacto con el agua debido a la rápida disolución e interacción de las partículas con mayor solubilidad. Se nota fácilmente el efecto catalizador de la temperatura al disminuir el tiempo necesario para culminar el periodo de inducción y luego dar lugar al inicio del periodo de aceleración. Este proceso involucra una pequeña formación de cristales de etringita y monosulfoaluminato de calcio, iones de sulfato precipitaran dificultando así la disolución posterior de C_3A (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). No obstante, la cinética de reacción está gobernada por la formación y precipitación del C-S-H cuya concentración será predominante en comparación con las demás fases.

El comportamiento exhibido es estable hasta consumir todo el sulfato de la solución dando inicio al periodo de aceleración donde la formación de C-S-H se intensifica alcanzando un pico máximo. Todo esto lleva a una posterior desaceleración en la cinética de reacción reflejada en la disminución del flujo de calor liberado, donde éste llega a un nivel mínimo sin llegar a cero.

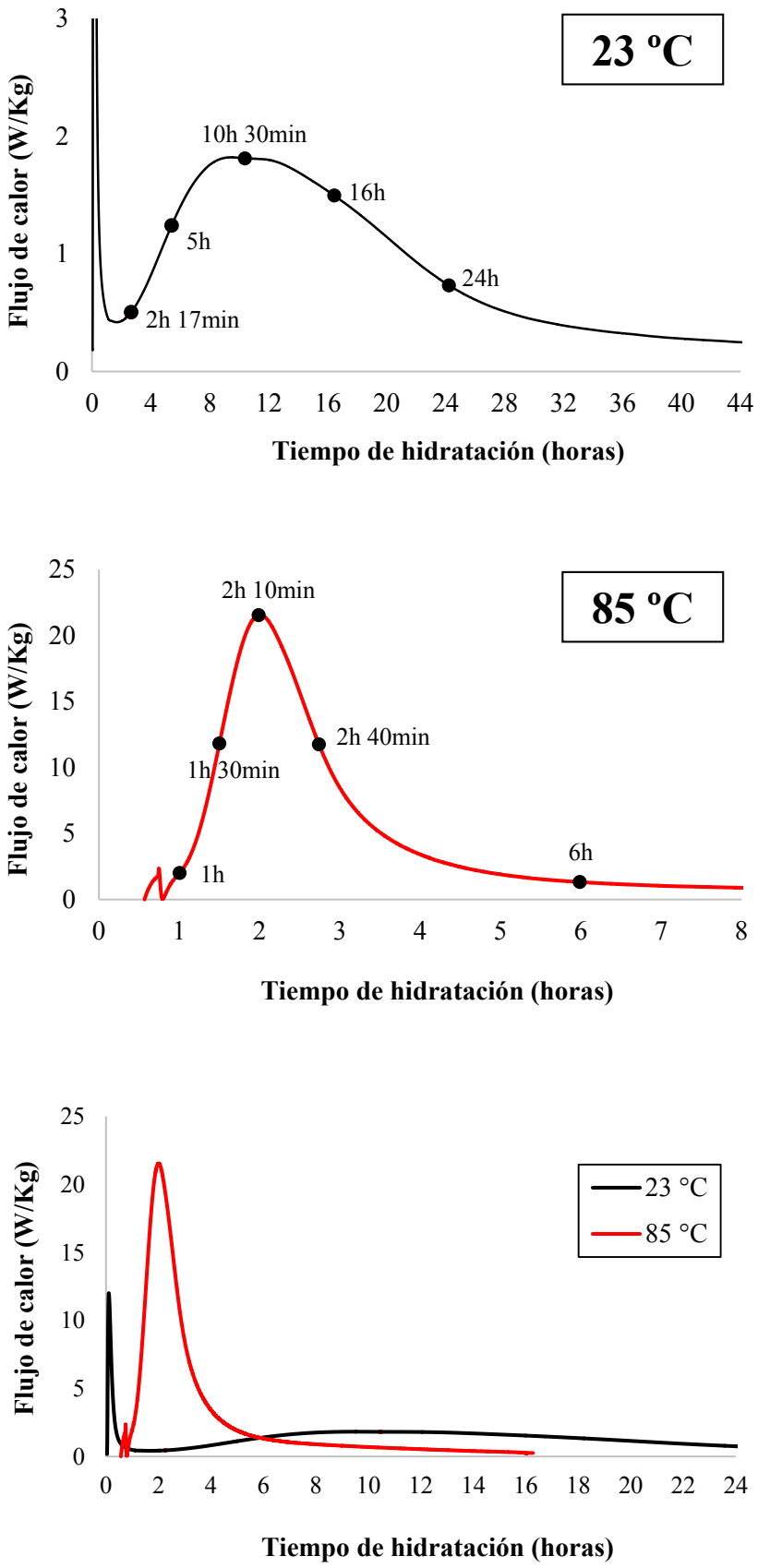


Figura 31 – Comparación de la liberación de calor entre las pastas curadas a 23 ºC y 85 ºC. En detalle, los tiempos de hidratación escogidos para cada una de las pastas.

La elevada temperatura de curado proporcionó energía adicional al sistema la cual está reflejada tanto en la aceleración de la cinética de hidratación para las primeras edades como en el aumento del calor acumulado durante las primeras 23 horas como lo muestra la Figura 32. Pasadas 23 horas de hidratación, ocurre lo opuesto y este comportamiento se observa en la pasta con curado a 23 ºC. Una hipótesis para esta disminución en el calor acumulado sugiere el hecho de la inhibición de las reacciones de la etringita y el monocarboaluminato a 85 °C durante este periodo y su contribución al valor del calor acumulado es mínima. Pasadas las 23 horas de hidratación, la contribución de calor acumulado por parte de las fases restantes que tienen mayor solubilidad a los 85 ºC no alcanza a ser suficiente para superar el valor de calor acumulado mostrado por la curva de 23 ºC.

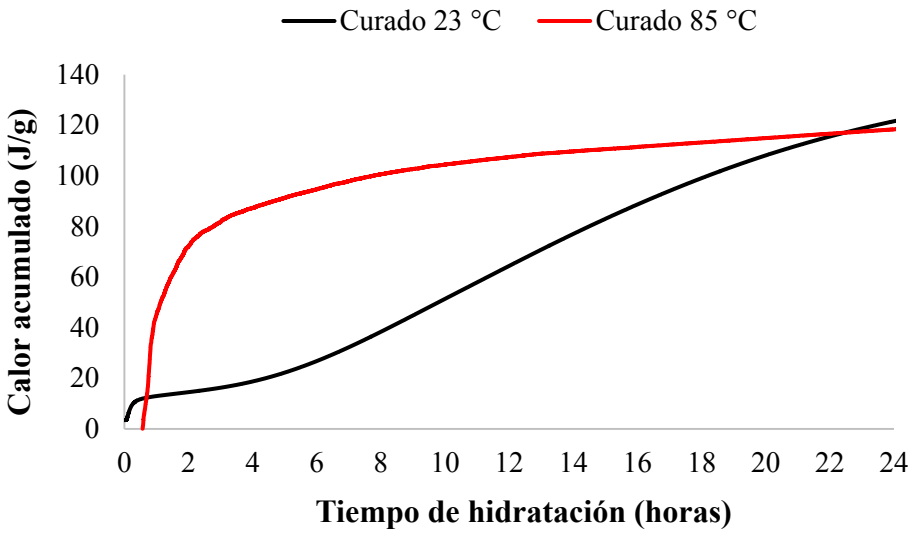


Figura 32 – Calor acumulado para una pasta curada a 23 °C y 85 °C.

3.2.3 Evolución de las fases por DRX

Las reacciones químicas en presencia de sulfatos generan alteraciones en las fases hidratadas del cemento, dichas alteraciones se ven reflejadas en el consumo de algunas fases para la formación de nuevos compuestos. A través de la difracción de rayos X es posible identificar los compuestos cristalinos producidos por estas alteraciones, siempre que la concentración esté por encima de 5% (GOBBO, 2009). La identificación de las fases se hace posible por la aparición de un pico característico en el difractograma para cada estructura cristalina correspondiente a una determinada fase. Sin embargo, esta técnica tiene algunas limitaciones para la interpretación de los resultados de una muestra cementicia debido a la

existencia de superposición de picos en el difractograma de una muestra polifásica como lo es el cemento.

Con esta técnica, fueron analizadas las alteraciones de la portlandita, sulfoaluminatos y carboaluminatos debido a que presentan un pico aislado y sin interferencia de otras fases en el difractograma generado por la difracción de rayos X. La cuantificación por Rietveld de las fases sulfoaluminatos y carboaluminatos podría estar comprometida a causa de su susceptibilidad a sufrir alteraciones en la microestructura pudiendo disminuir su cristalinidad (LOTHENBACH et al., 2008).

Para la interpretación de los resultados, representados por difractogramas, fueron utilizadas las informaciones indicadas en la Tabla 14 para las fases identificadas. En algunos casos fue necesaria la utilización del pico secundario ya que este no presentaba superposición con los picos de otras fases como lo fue el caso de la portlandita.

Tabla 14 – Informaciones utilizadas en los difractogramas para identificación de fases.

Código ICDD	**Fase**	**Formula química**	**Posición del pico (°2θ)**	
			Primario	**Secundario**
41-1451 / 09-0414	Etringita	3CaO · Al2O3 · 3CaSO4 · 32H2O	9,1	15,73
38-1429	Aluminato de calcio hidratado	4CaO · Al2O3 · 13H2O	11,0	
42-0062	Monosulfoaluminato de calcio	3CaO · Al2O3 · CaSO4 · 12H2O	9,8	
14-0083	Monocarboaluminato de calcio	C3A · 3CaSO4 · 32H2O + 2C3A · 0,5CaCO3 · 12H2O	11,6	
33-0311	Gipsita	CaSO4 · 2H2O	11,6	20,7
81-2027 / 24-0027	Calcita	CaCO3	29,41	39,42
24-0034	C2S	2CaO · SiO2	32,1	
49-0442	C3S	3CaO · SiO2	32,1	32,25
30-0226 / 42-1429	C4AF	2CaO · Al1,38O2,07 · Fe0,62O0,93	33,2	12,2
44-1481	Portlandita	Ca(OH)2	34,1	18,01

Los difractogramas realizados para cada muestra son presentados en la Figura 33. Estos revelaron presencia de etringita y monocarboaluminato de calcio para ambas temperaturas, sin embargo, se observan picos más definidos y con mayor intensidad a 23 ºC. Como fue mencionado en la primera parte de este trabajo, numerosas investigaciones han sido realizadas para pastas con bajas adiciones de calcario, a diferencia de esta investigación donde el

porcentaje de adición es elevado. No obstante, la presencia de monocarboaluminato de calcio ha sido notoria cuya estabilidad es mayor frente a las demás fases que componen el grupo de carboaluminatos (KLIEGER; HOOTON, 1990).

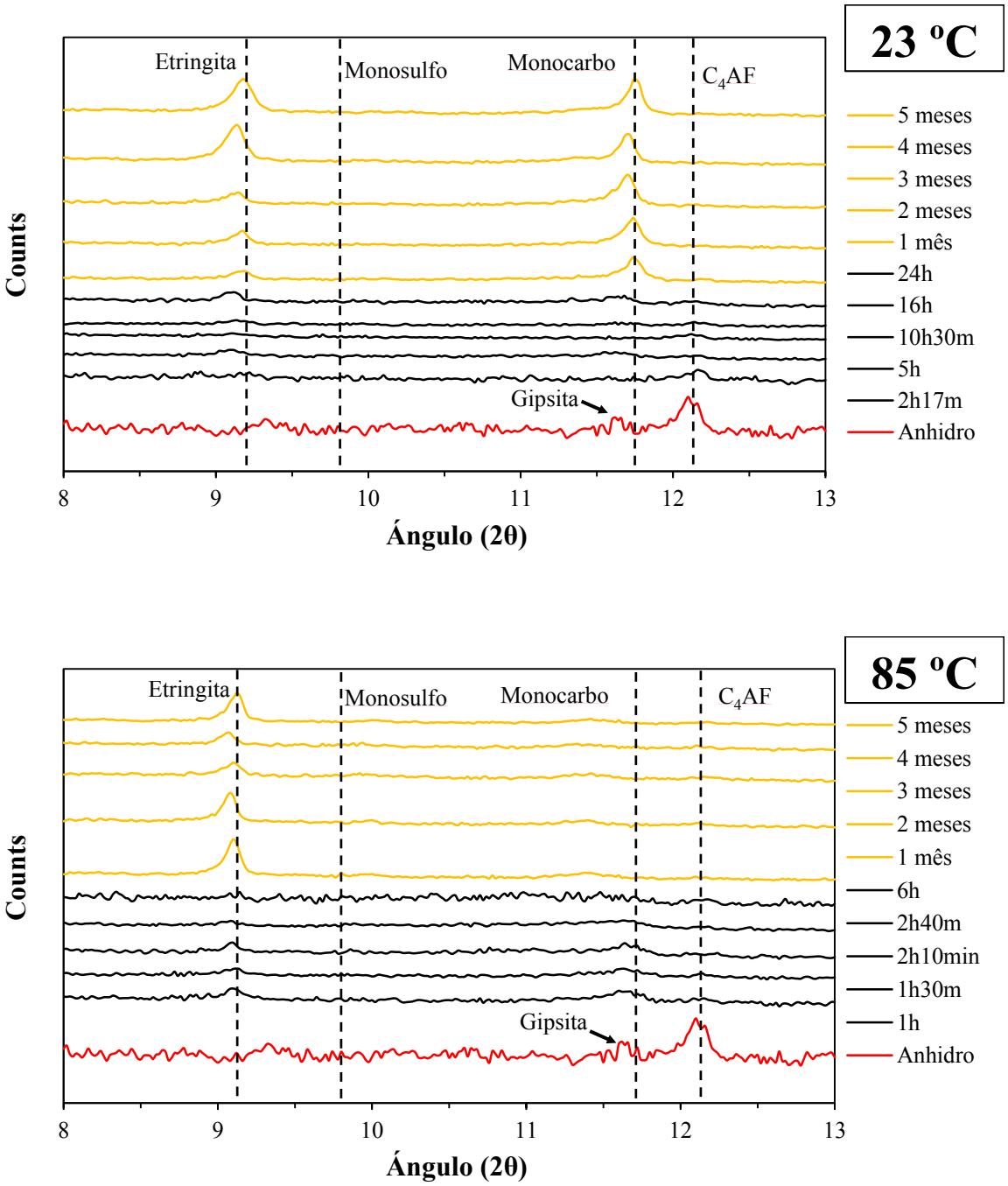


Figura 33 – Difractogramas de pastas curadas inicialmente a 23 ºC y 85 ºC.

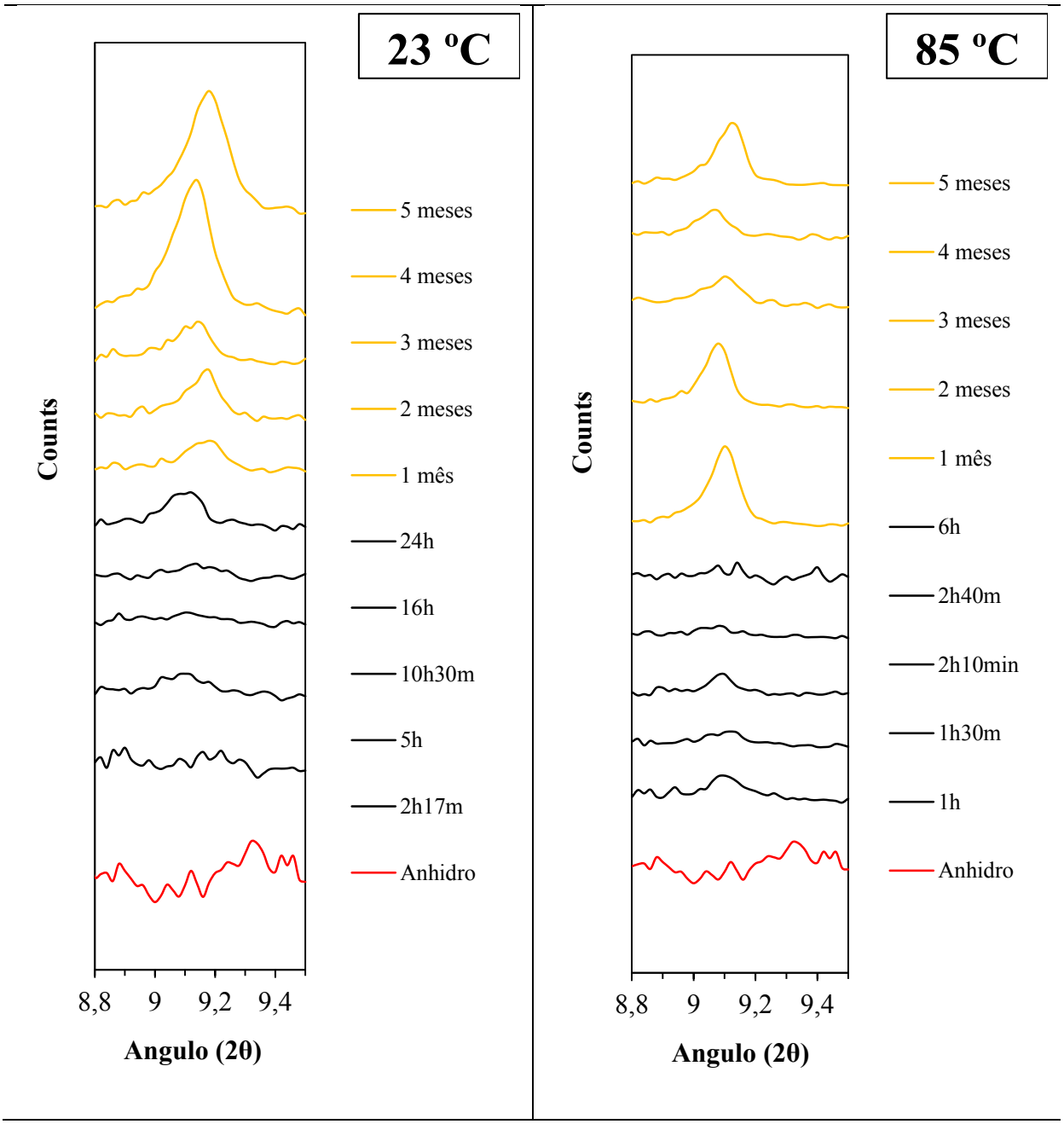


Figura 34 – Difractogramas de pastas curadas inicialmente a 23 ºC y 85 ºC. En detalle, región ente 8,8 – 9,5 °2θ donde aparece la fase etringita.

Nótese en la Figura 33 que a 23 °C la intensidad del pico que representa al monocarboaluminato se hace más definida en comparación con el grafico de 85 °C que es muy baja además de presentar un dislocamiento en el pico correspondiente. Esto podría estar relacionado con la cantidad de masa de las fases difractadas que han podido precipitar bajo las condiciones de curado sugiriendo una mayor cantidad para el caso de las muestras curadas a 23 °C. Esta intensidad también puede estar relacionada con el grado de cristalinidad del material dificultando la cuantificación por el método Rietveld si esta llegara a ser muy baja.

Para el caso de la etringita, en la Figura 34 es posible apreciar una tendencia de aumento en la intensidad de los picos correspondientes a esta fase. Puesto que no se observó ningún pico en la posición 16 °2θ según es mostrado en el Anexo A, se optó por analizar la posición 9,2 °2θ donde fue posible observar de manera aislada el pico correspondiente a la etringita. Se observa a 23 °C el primer pico pasadas 24 horas y el aumento continua siendo observado hasta completar cinco meses de hidratación. Con respecto a 85 °C, el primer pico es observado luego de completar una hora de hidratación y desaparece después de completar dos horas y diez minutos coincidiendo con el final del periodo de aceleración mostrado por la calorimetría isotérmica. Finalmente, su aparición retorna luego de completar un mes de hidratación exhibiendo su presencia hasta completar cinco meses de hidratación. Las lecturas hechas por estos difractogramas podrían sugerir la hipótesis de recristalización de la etringita como fue abordada previamente, en donde ella cristaliza aceleradamente por efecto de la temperatura (solo una cierta cantidad) y por efecto de la misma se inhibe aquella cantidad que no pudo formar. Finalmente, posterior a la etapa de curado térmico representada por los difractogramas amarillos, sucede la recristalización de manera tardía con una cinética de reacción mucho menor en comparación con la formación inicial ocurrida durante el estado plástico donde el sulfato en solución que no formó etringita inicialmente, pudo ser absorbido por el C-S-H para dejarlo disponible después, durante la formación de etringita, denominando a esta formación como tardía.

A pesar que la simulación termodinámica reveló estabilidad por parte del monosulfoaluminato de calcio a 85 ºC, ningún resultado de DRX presentó algún pico que representase esta fase. Este comportamiento corrobora el efecto estabilizador de la adición de calcario frente a la formación de etringita y monocarboaluminato de calcio en vez de monosulfoaluminato de calcio.

3.2.4 Cantidad de portlandita y calcita por TG

Otra técnica que permite estimar cuantitativamente la presencia de fases es la termogravimetría, TG[19], la cual cuantifica la materia que puede ser volatilizada en una temperatura característica para cada fase a lo largo de un calentamiento controlado de la muestra alcanzando una temperatura máxima. El resultado presentado por esta técnica muestra una

[19] Por sus siglas en inglés, Thermogravimetric analysis.

curva que ilustra la pérdida de masa a lo largo del calentamiento realizado desde la temperatura ambiente hasta 1.050 °C, según fue mostrado por la Figura 26 y la Figura 27.

En los resultados que serán presentados más adelante, el término "pérdida de masa" se refiere a la cantidad de materia volátil perdida en el ensayo de termogravimetría a causa del calentamiento de la muestra. En esta técnica, la pérdida de masa medida hasta la temperatura de 650 °C, aproximadamente, representa el agua que ha sido combinada químicamente con la estructura de los compuestos cementicios (TAYLOR, 1997).

La derivada de la curva de termogravimetría, DTG[20], caracteriza cada intervalo de temperatura de descomposición, ya que este cálculo permite graficar un pico correspondiente a la máxima temperatura de pérdida de masa para cada fase de la muestra. De igual manera que en DRX, esta técnica presenta limitaciones cuando existe sobreposición de estos picos correspondientes a las diferentes fases que componen a la muestra, como es el caso de la descomposición de los productos hidratados del cemento: silicatos, aluminatos, sulfatos, sulfoaluminatos y carboaluminatos. No obstante, la portlandita y la calcita presentan un pico aislado y bien definido favoreciendo la exactitud de la medición. Cabe resaltar que la portlandita tiene un leve aporte a la formación de C-S-H y por lo tanto puede tener una sobrestimación.

Los resultados de TG confirman lo observado por DRX con mayor detalle, ya que esta técnica mide la pérdida de materia volatilizable del compuesto y, por estequiometria, permite calcular la cantidad de dicho compuesto en la muestra ensayada. Como los valores de pérdida de masa medidos por TG fueron corregidos para la base de no volátiles, en el análisis de la variación de la portlandita los valores de los gráficos siguientes son referentes a CaO (no volátil) combinado como portlandita.

---

[20] Diferencial Thermogravimetric analysis.

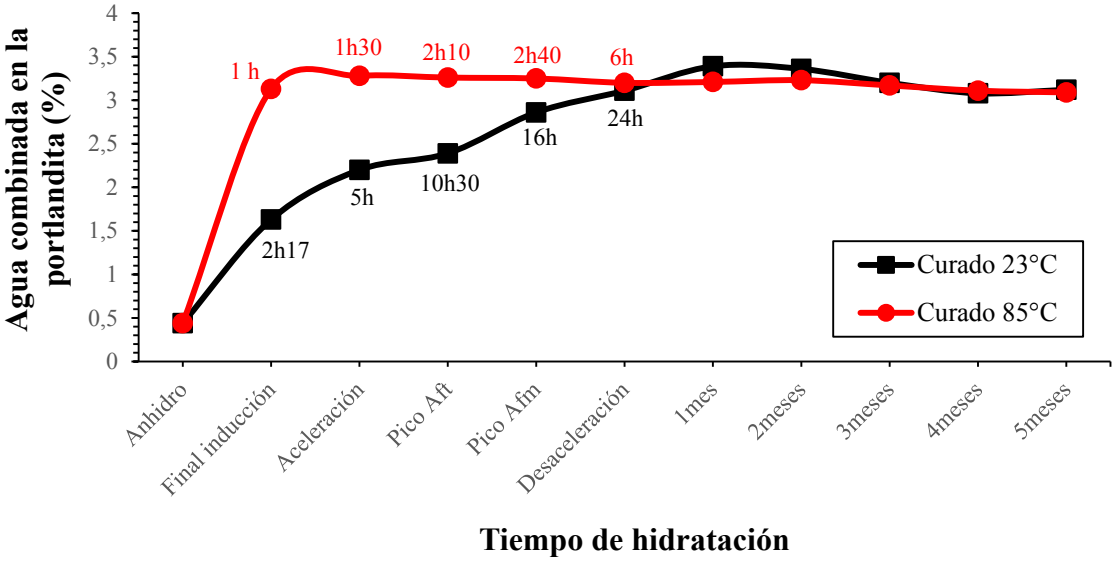


Figura 35 – Cantidad de agua combinada en la portlandita curada a 23ºC y 85ºC.

Las muestras curadas a 23 ºC mostraron un aumento paulatino de la portlandita en función del tiempo de hidratación. Al comparar esta cantidad con las muestras curadas a 85 ºC, su magnitud es menor durante las primeras 24 horas a causa de que su cinética de hidratación también es menor. Después de 24 horas de hidratación este comportamiento se invierte.

A 85 ºC se observa una disminución de la fase portlandita luego de haber alcanzado su máximo pico después del periodo de inducción, esta disminución se mantiene hasta la última medida realizada en el quinto mes. Su explicación puede ser atribuida al aumento de la concentración de sulfatos en solución por efecto de la temperatura como se observa en la . Estos sulfatos consumen portlandita para equilibrar el medio durante las primeras edades de la hidratación, para edades posteriores, éste consumo está relacionado con la formación tardía de etringita según el mecanismo de la Ecuación 15.

En pastas que contienen $CaCO_3$ como adición mineral, la transformación de la etringita en monosulfoaluminato de calcio es tardía, mientras que el monocarboaluminato de calcio es preferiblemente formado en vez del monosulfoaluminato de calcio incluso en edades iniciales (KAKALI et al., 2000). En ausencia de calcario, los aluminatos remanecientes reaccionan con la etringita para formar monosulfoaluminato de calcio (DE WEERDT et al., 2011).

La calcita, al tener Ca^+ en su composición, puede ser susceptible a la presencia de sulfato. Esto es evidenciado cuando es realizada la adición de calcario, la cual favorece la cristalización del monocarboaluminato de calcio sobre el monosulfoaluminato de calcio, estabilizando la etringita inclusive con la disminución de la concentración de monosulfoaluminato de calcio, como consecuencia aumentando la cantidad de etringita

(LOTHENBACH et al., 2008). En los ensayos de termogravimetría ilustrados en la Figura 36, a una temperatura de descomposición próxima a los 870 °C, las pastas curadas a ambas temperaturas presentaron una disminución en la concentración de calcita para las mayores edades de hidratación, siendo más evidente a 23 ºC.

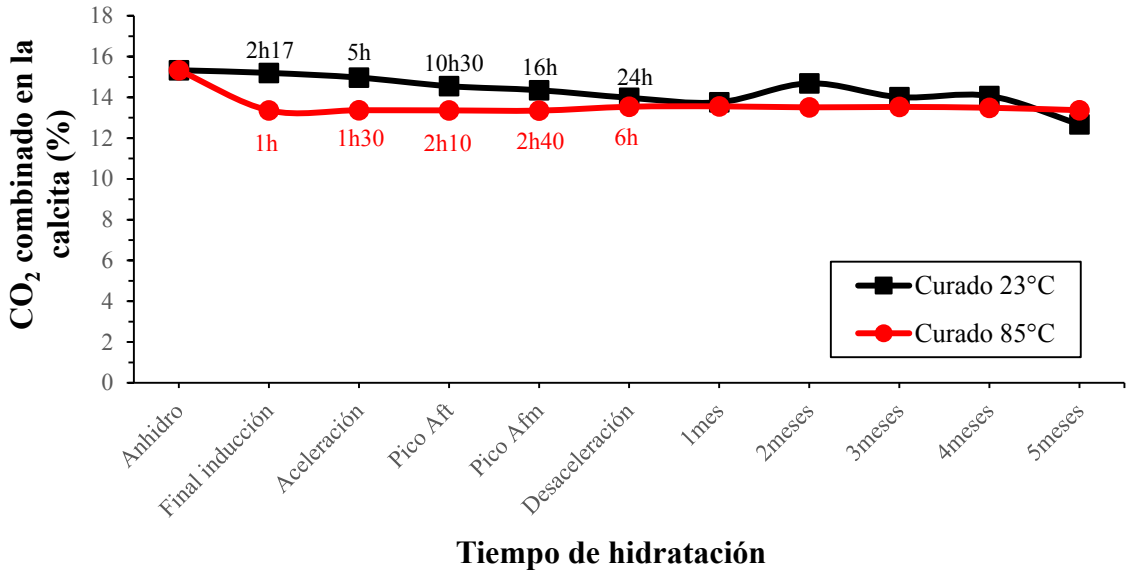


Figura 36 – Cantidad de CO_2 combinado en la calcita, medida por TG para pastas curadas a 23 ºC y 85 ºC.

Pese a que los valores presentados en la Figura 36 mostraron una leve decadencia en los valores de las curvas para ambas temperaturas de curado, es revelada una fuerte interacción entre el $CaCO_3$ y las fases AFt, AFm y C-S-H para formar otros compuestos como fue visto en los resultados de DRX. Cabe resaltar que esta interacción se aplica solo a las muestras curadas a 23 °C, pues a 85 °C el consumo de $CaCO_3$ fue acelerado solamente para el final de la inducción y se mantuvo casi constante hasta completar los cinco meses de hidratación. A pesar que el consumo a 85 ºC fue muy bajo en comparación con la pasta curada a 23 °C, hubo una interacción suficiente para estabilizar la formación de monocarboaluminato de calcio y etringita evitando la formación de monosulfoaluminato de calcio como fue visto en la Figura 33.

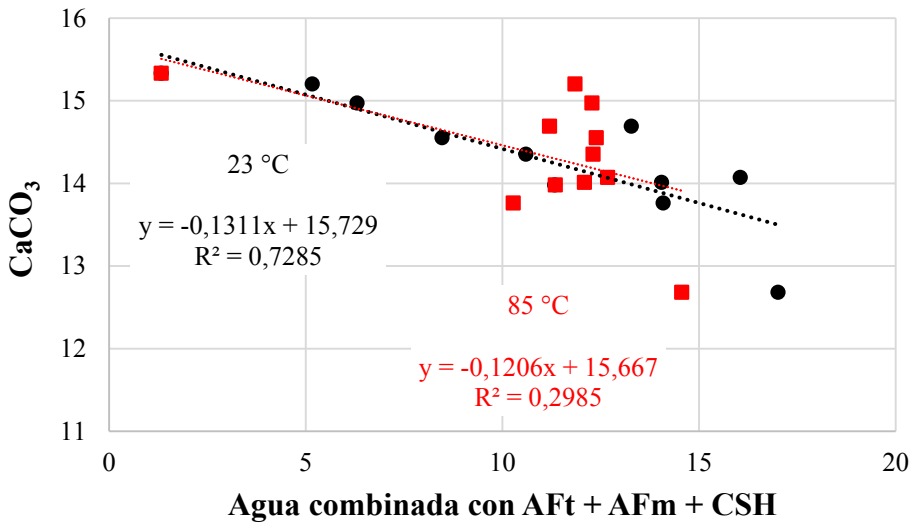


Figura 37 – Interacción entre la cantidad de $CaCO_3$ y la cantidad de agua combinada con AFt, AFm, C-S-H. A formación de carboaluminatos en un periodo de hidratación de cinco meses reduce el teor de CaCO3.

En el análisis termogravimétrico, la gipsita, las fases AFt y AFm, carboaluminatos y silicatos pierden agua combinada en el intervalo entre la temperatura ambiente hasta el inicio de la descomposición de la portlandita. Esto hace difícil el análisis separado de estas fases por variación de pérdida de masa ya que es difícil su identificación de manera aislada en la curva DTG. Sin embargo, es posible analizar de manera conjunta el comportamiento de todas estas fases a partir de la Figura 37.

Mientras el aumento total o parcial de este conjunto de fases es observable a lo largo de todas las medidas a 23 ºC, para la pasta curada a 85 ºC su aumento solamente es observable hasta el final del periodo de inducción el cual es rápido durante la primera hora de hidratación, luego se estabiliza y se mantiene casi constante durante las primeras edades. Para el final del periodo de desaceleración, se observa una disminución alcanzando su mínimo cuando es completado un mes de hidratación. Las siguientes medidas exhiben un aumento el cual está relacionado con la posible recristalización del monocarboaluminato y la etringita cuya secuencia en esta formación es denominada de tardía.

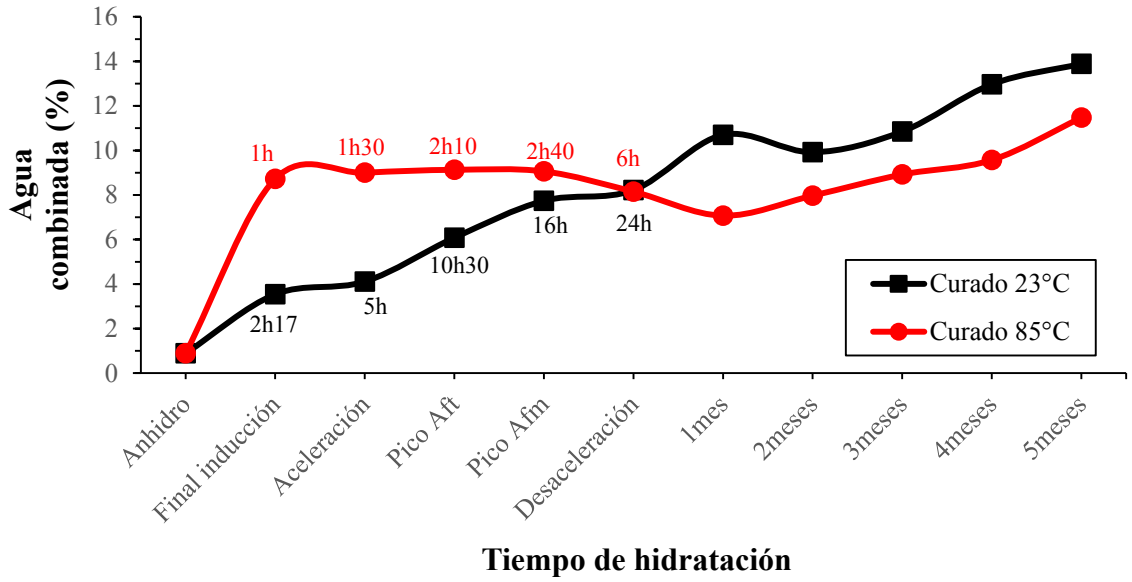


Figura 38 – Cantidad de agua combinada, volátil en el intervalo de temperatura ambiente y el inicio de la descomposición de la portlandita.

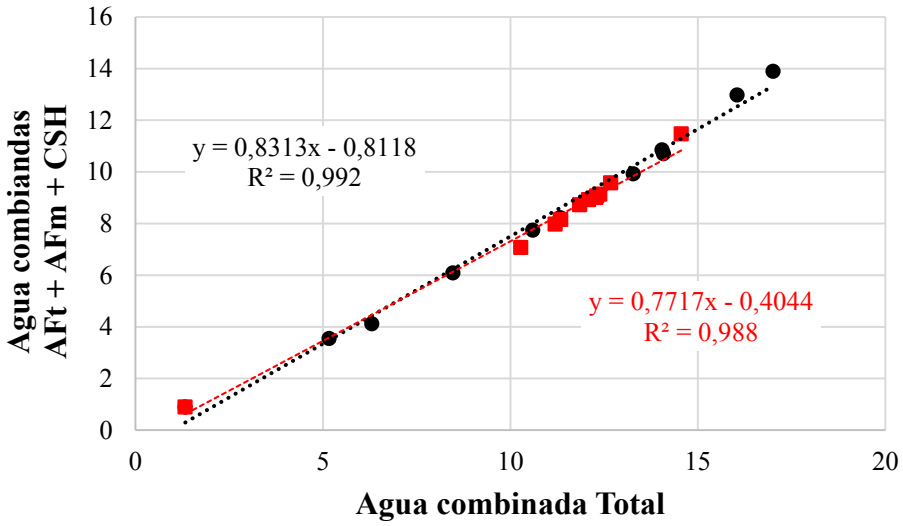


Figura 39 – Dependencia del agua para formar AFt, AFm y C-S-H, en un periodo de hidratación de cinco meses.

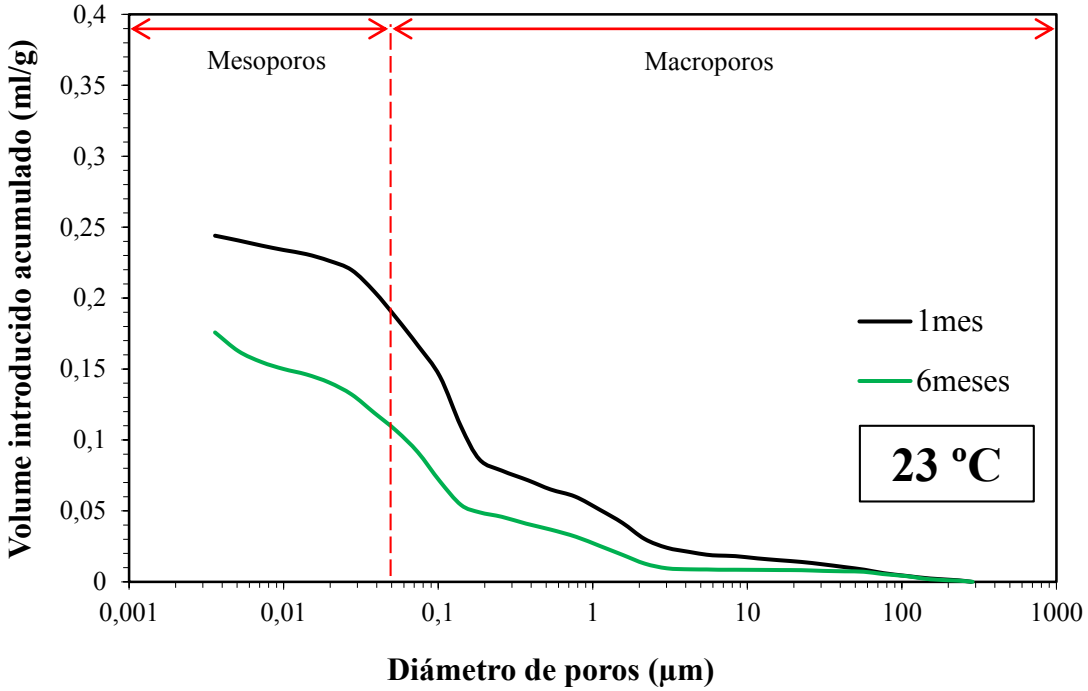
Al correlacionar el agua combinada con las fases AFt, AFm y C-S-H, se muestra una fuerte dependencia por el agua para dar lugar a las reacciones a lo largo de toda la hidratación. Esta dependencia fue observable para ambas temperaturas de curado representado por una correlación de 99,2% para las muestras curadas a 23 °C y de 98,8% para las muestras curadas a 85 °C. (Figura 38). Estos resultados son coherentes con la estequiometría de las especies

químicas según fue mostrado en la Ecuación 15, pues la proporción de agua es elevada en el consumo relacionado con las reacciones de hidratación.

3.3 Variación en la porosidad de muestras curadas a 23 °C y 85 °C

3.3.1 Volumen acumulado de poros y porosidad total

La alteración en la porosidad de ambos grupos de muestras en función del tiempo de hidratación es mostrada en la Figura 40. Conforme avanza el tiempo de hidratación se observa una disminución de volumen de mercurio introducido dentro de los poros del sistema, esto se interpreta como un refinamiento en la porosidad de la matriz del sistema conforme son precipitados los productos de hidratación dentro de los espacios de la microestructura. Para ambas temperaturas de curado se mostró este comportamiento, con la diferencia que a 85 °C la porosidad inicial fue mayor (un mes de hidratación). Como fue mostrado por la calorimetría, la temperatura tiene un efecto catalizador en las reacciones al acelerar la formación de precipitados, no obstante, esta precipitación acelerada no permite una organización definida de las fases que componen la estructura contribuyendo a un aumento en la porosidad del sistema lo que también es interpretado como aumento en la concentración de defectos (WEERDT et al., 2012).



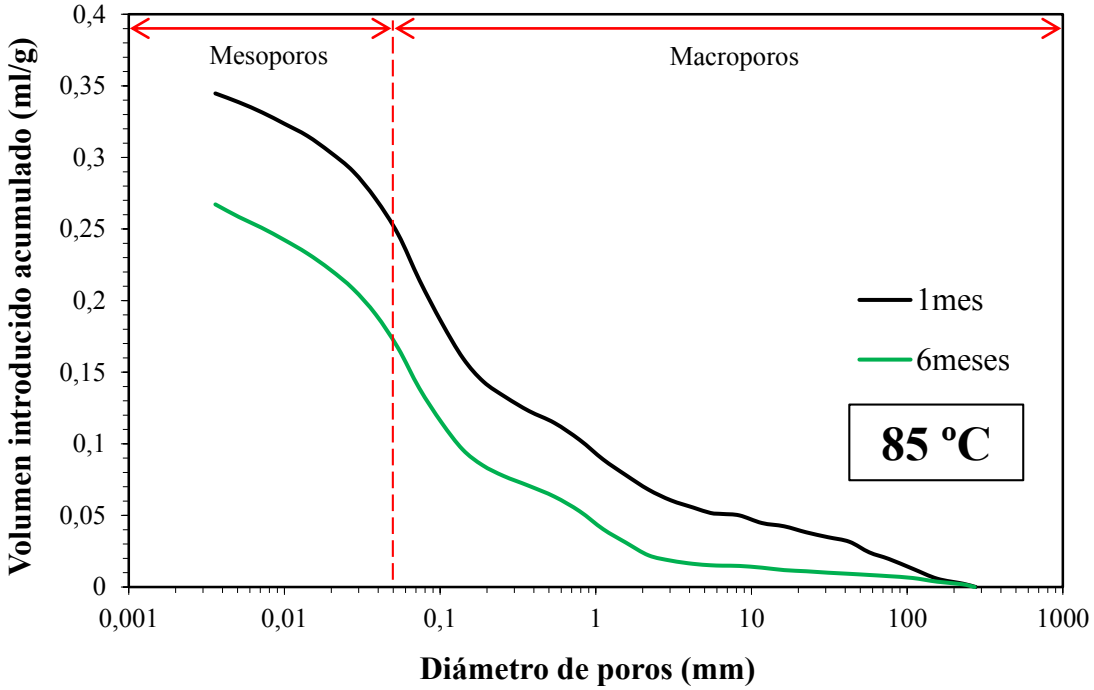


Figura 40 – Volumen de poros acumulados, determinado por inyección de mercurio, para muestras de fibrocemento curadas a 23°C y 85°C.

Una comparación de la porosidad total a lo largo del tiempo para ambas pastas es mostrada en la

Figura 41. Aquí es revelada la correlación existente entre el refinamiento en la porosidad y el tiempo de hidratación. Sin embargo, al comparar las pendientes de las líneas de tendencia

para ambas temperaturas de curado, se observa que la diferencia es sutil y su intersección posiblemente será después de algunos de años de hidratación teniendo en cuenta que las medidas fueron tomadas a partir de un mes de hidratación. Esto lleva a pensar que la formación tardía de etringita podría haber tenido lugar antes de completar un mes de hidratación y su variación volumétrica es relevante a partir de ese tiempo. Otra posibilidad es que no hubo formación de etringita o la que pudo haber formado no es relevante, creando así una condición de expansión muy semejante para ambos grupos de muestras curados en las dos temperaturas de 23 °C y 85 °C.

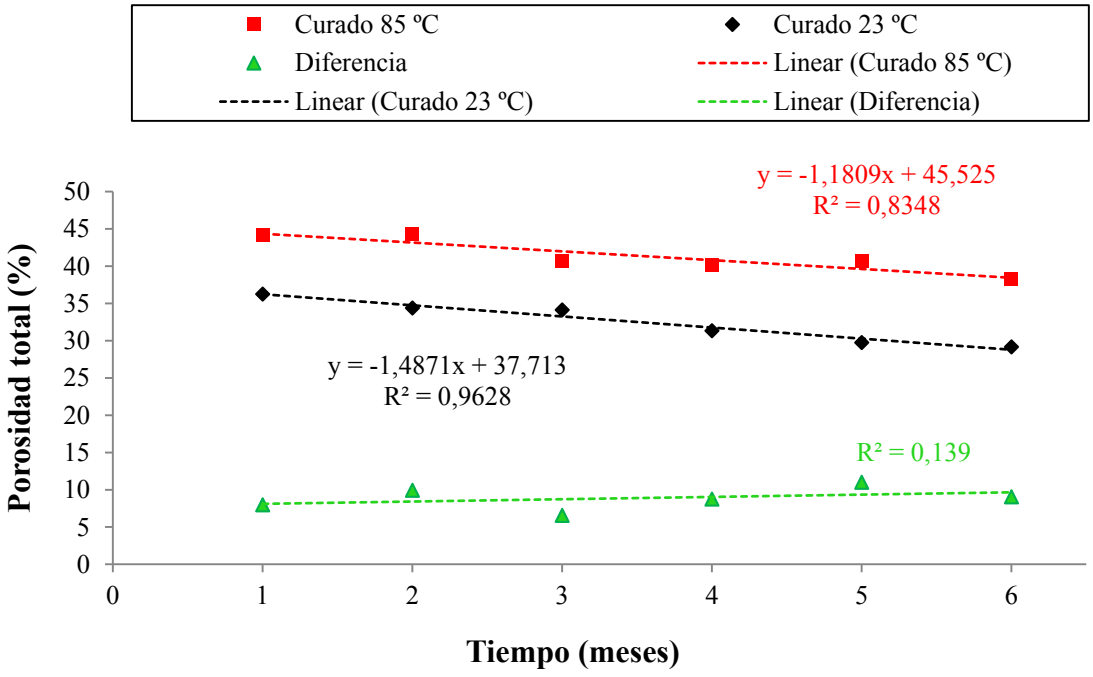


Figura 41 – Medida de la porosidad total en función del tiempo de hidratación para cada una de las temperaturas de curado.

La porosidad total del fibrocemento (Figura 41) se encuentra entre 30 y 45% teniendo el mismo orden de grandeza de los morteros que varían de 30% a 50% y bastante superior al de los concretos, que poseen en torno a 15% (SOUZA, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Esta condición de alta porosidad que caracteriza a este tipo de productos de base cementicia, como fue mencionado en el Ítem 1.4.1, brinda una condición que promueve mayor cantidad de espacios disponibles para la localización de precipitados en comparación con los otros tipos de productos de base cementicia como el concreto o los morteros. Teniendo en cuenta esta condición de alta porosidad se genera la preocupación de que dichos precipitados podrían generar una acumulación de tensiones internas si su volumen fuera superior al de los espacios

disponibles. Para el caso contrario, cuando el volumen de precipitados es menor al de los espacios disponibles, los poros del sistema serán llenados parcialmente sin generar tensiones internas y la condición de curado térmico dificultaría aún más el llenado de dichos espacios por el aumento de defectos asociado a la temperatura, de esta manera se garantiza una condición de porosidad con un volumen posiblemente inalcanzable para la cantidad disponible de precipitados cuando el origen de estos se limita a un suministro de fuentes internas, como es el caso de la formación tardía de etringita contemplado en este trabajo. Por lo tanto, la observación de la expansión de las muestras a causa de una formación tardía de etringita estaría dificultada a partir de los resultados de la porosidad total, siendo necesario analizar el refinamiento en la distribución de tamaños de los poros y ver si el volumen de precipitados podría acumularse en cierta región de poros menores hasta generar una acumulación de tensiones internas y su posterior influencia en la red de poros total.

3.3.2 Distribución de poros

La distribución del tamaño de poros común en pastas cementicias puede ser clasificada conforme está en la Tabla 15, donde los rangos de poros de gel y mesoporos generan fuerzas capilares capaces de resultar en retracción en escala macroscópica en los compuestos producidos.

Tabla 15 - Clasificación del diámetro de poros en pastas de cemento hidratado (BENTUR; MINDESS, 2006).

Denominación	Diámetro	Descripción	Función del agua	Propiedad de la pasta afectada
Poros Capilares	10 µm – 0,05 µm	Capilares grandes (macroporos)	Se comporta como agua de relleno	Resistencia mecánica Permeabilidad
	0,05 µm – 0,01 µm	Capilares medios (mesoporos)	Genera moderadas fuerzas de tensión superficial	Resistencia mecánica Permeabilidad Retracción en humedades elevadas
Poros de Gel	0,01 µm – 2,5 nm	Capilares pequeños (gel)	Genera fuertes fuerzas de tensión superficial	Retracción en humedad relativa de 50%
	2,5 nm – 0,5 nm	Microporos	Fuerte adsorción de agua sin formación de meniscos	Retracción Fluencia
	< 0,5 nm	Microporos interlaminares	Agua unida por puentes de hidrogeno	Retracción Fluencia

En fibrocemento, el rango de poros entre 0,2 y 10 µm está asociado al lumen de la celulosa y a los productos de hidratación del cemento Portland. Los poros que están por encima de 10 µm están relacionados con la concentración de defectos (SOUZA, 2013).

La Figura 42 muestra picos dentro del rango de 0,05 – 10 µm y 10 – 300 µm, estos están relacionados con los poros dentro de la interface entre las fibras y la matriz cementicia (fases hidratadas), y con los defectos en la matriz, respectivamente. Para el primer mes de hidratación, estos picos mostraron ser muy próximos entre las muestras que fueron curadas en ambas temperaturas para la región correspondiente a la interface entre las fibras y la matriz cementicia. No obstante, existe una diferencia localizada en la región correspondiente a los defectos de la matriz. Se observa que a 23 ºC la cantidad de poros relacionados a los defectos es menor en comparación a 85 ºC y su evolución en la hidratación no representa mayores cambios en el refinamiento de poros, pues la precipitación de fases se vio favorecida donde había mayor

cantidad de espacios correspondiente a la región de la interface al alcanzar 6 meses de hidratación. Para las muestras curadas a 23 °C, la ocupación de los poros también se concentró en la región correspondiente a los mesoporos, donde el principal responsable para esta ocupación es el C-S-H (TAYLOR, 1997). La diferencia frente a las muestras curadas a 85 ºC se debe al efecto catalizador de la temperatura explicado previamente, pues a 23 ºC la precipitación de fases obedeció a una cinética de reacción que permite observar la precipitación de fases a lo largo de varios meses como se observa al comparar las muestras con un mes de hidratación y seis meses de hidratación. Para el caso de las muestras curadas a 85 ºC, el refinamiento de poros en la región de mesoporos, fue imperceptible puesto que la precipitación de fases correspondiente al llenado de estos poros fue alcanzado durante las primeras edades de hidratación. Puesto que la mayor concentración de poros para las muestras curadas a 85 ºC estuvo localizada en la región correspondiente a los defectos, se observa una notable disminución en la porosidad debido a la subsecuente hidratación de la matriz cementicia en contraste se observó lo contrario a 23 ºC. Una explicación puede ser atribuida a la precipitación de los productos hidratados donde había una mayor concentración de espacios, comportamiento característico de la formación tardía de etringita (COLLEPARDI, 2003).

Vale la pena resaltar que para este ensayo la estadística de las medidas no fue confiable, puesto que la cantidad de muestras utilizadas para cada medida realizada fue insuficiente.

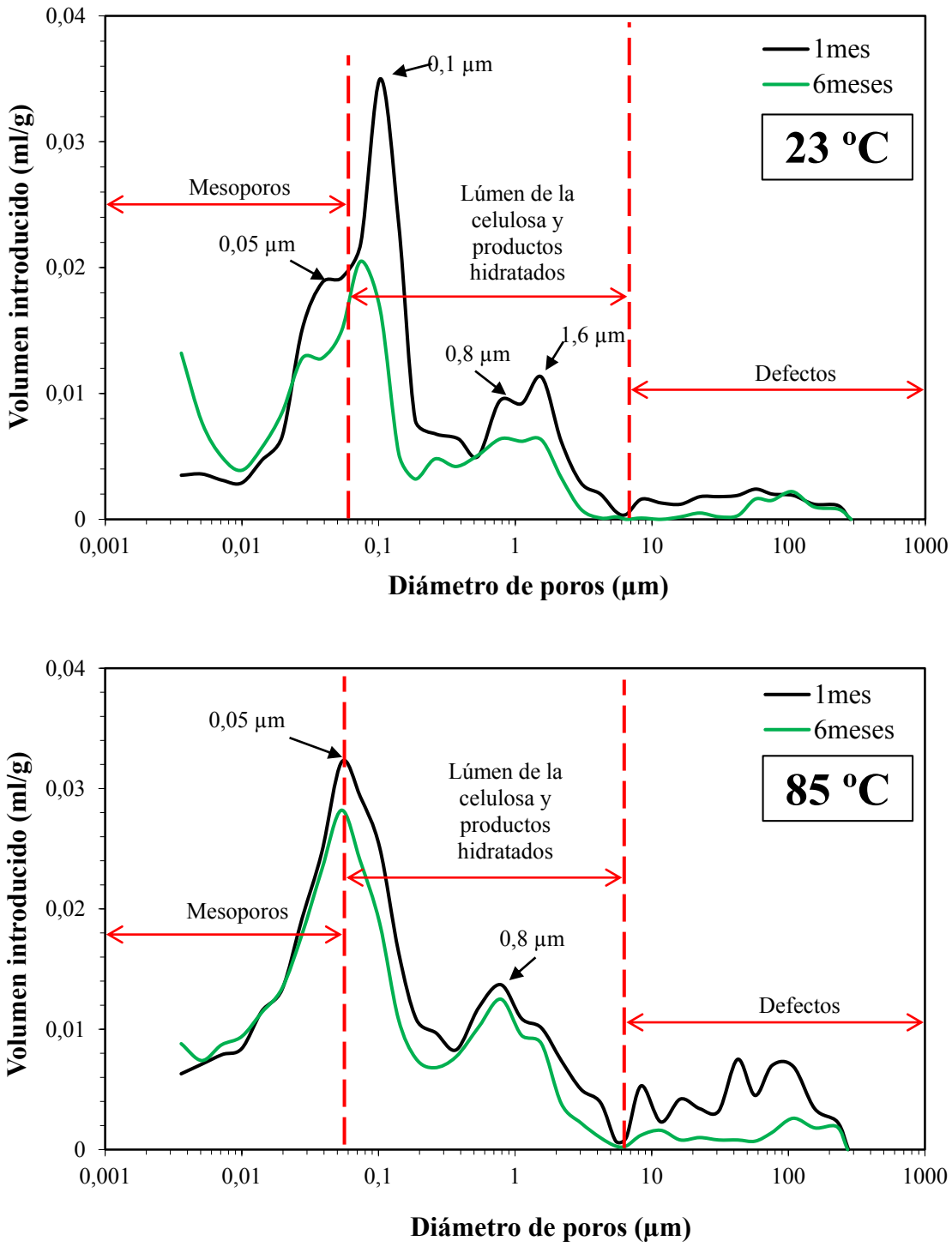


Figura 42 – Resultados de distribución de poros, determinados por inyección de mercurio, para muestras de fibrocemento curadas a 23°C y 85°C.

3.4 Medida de la variación longitudinal y pérdida de masa

3.4.1 Condiciones ambientales en la cámara de hidratación para todas las muestras

Rescatando lo mencionado en el ítem **Error! Reference source not found.**, la ormación de etringita tendrá lugar siempre que el sistema presente agua y que la temperatura esté dentro de los límites de estabilidad termodinámica. La Figura 43 muestra medidas de humedad relativa y temperatura dentro de la cámara húmeda a lo largo de un periodo de 24 horas. Se observa que el ambiente está controlado para dar lugar a la hidratación de las fases cementicias dentro de las muestras.

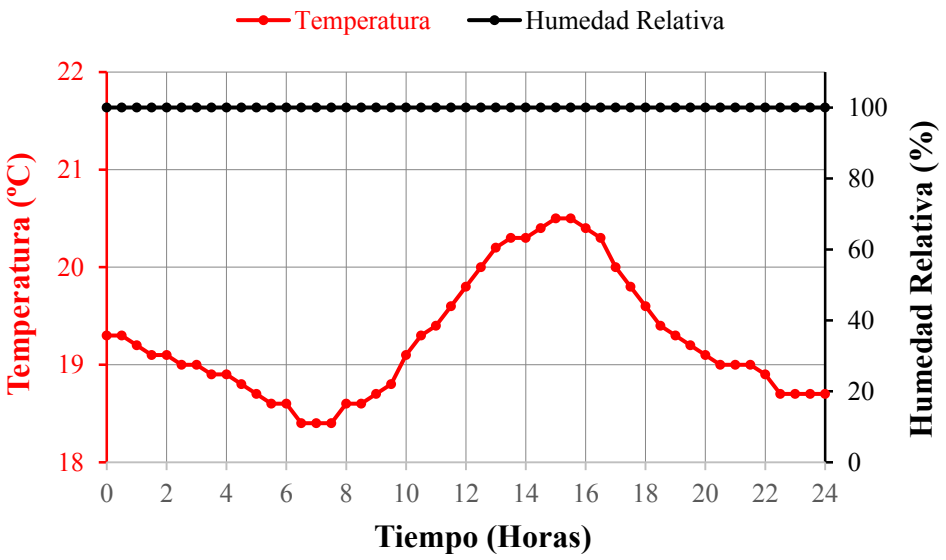


Figura 43 – Medición de prueba, de la humedad y la temperatura dentro de la cámara húmeda para posterior ensayo de hidratación constante durante 6 meses.

3.4.2 Muestras de laboratorio

Comparando las medidas de variación de masa para las muestras curadas a 23 °C y 85 °C, la Figura 44, reveló un aumento acelerado durante la primera semana de hidratación. A partir de la segunda semana se observa una desaceleración en el aumento de agua exhibiendo una tendencia de estabilización a partir de 60 días de hidratación aproximadamente.

Por el evidente aumento de masa asociado a la absorción de agua, se crean dos escenarios donde uno de ellos muestra el comportamiento típico de un material poroso que absorbe agua acumulándola dentro de su estructura aumentando de esta manera la masa de la muestra; y otro donde el agua entra en reacción con las fases del sistema creando así, productos

de hidratación dentro de los poros de la estructura. Para este último escenario, ensayos de porosimetría de mercurio se hacen necesarios para visualizar la distribución de poros dentro de la estructura de la muestra y revelar la variación de estos poros en función del tiempo de hidratación luego de que las muestras han sido sometidas a un proceso de liofilización, de esta manera se descarta la influencia del agua mencionada en el primer escenario.

Medidas de variación longitudinal mostradas en la Figura 44, exhibieron expansión para todas las muestras hasta la última medida realizada, sin llegar a alcanzar un valor igual al que se midió inicialmente, revelando que no hubo una retracción por insuficiencia de agua.

Al comparar los resultados en la , las muestras curadas a 23 °C presentaron menor variabilidad en comparación con las otras muestras curadas a 85 °C. Una posible razón es su hidratación bajo condiciones cinéticas estables que permitieron una distribución organizada, dentro de la estructura de la muestra, de todas las fases que fueron precipitadas como productos de hidratación de la pasta.

A esta temperatura, el aumento de masa fue mayor en comparación con los resultados de las muestras curadas a 23 °C, sin embargo, no todas las muestras tuvieron este comportamiento resaltando en algunos casos un aumento de masa casi nulo hasta la última medida. La Figura 45 muestra una inexistente correlación entre el aumento de masa y la expansión para estas muestras, evidenciando un sistema fuera de control. No obstante, se resalta un fuerte impacto en la cantidad de defectos dentro de la estructura de las muestras, como fue visto en los resultados de porosidad, generado por el aumento en la temperatura, lo que podría favorecer una condición idónea para la precipitación de productos de hidratación con formación tardía.

3.4.3 Muestras de fábrica.

Finalmente, las muestras tomadas de la fábrica presentaron un comportamiento similar al de las muestras curadas a 85 °C, resaltando un mayor grado de variabilidad. La Figura 45 muestra también una inexistencia de correlación entre el aumento de masa y la expansión.

Esta gran variabilidad presentada por los resultados de las muestras con curado térmico, sugiere la siguiente hipótesis: la microestructura de las muestras, donde serían depositados los precipitados cementicios, podría mantenerse sin sufrir alteraciones cuando el volumen de dichos precipitados sea menor al volumen ocupado por los espacios dentro de las muestras y por consiguiente la expansión de la muestra sería nula a pesar de experimentar un aumento de masa (Figura 44) típico de un material que presenta succión capilar.

Por otra parte, al existir una distribución de poros heterogénea en la estructura de las muestras y sumada la posibilidad de no formar una red interconectada entre los poros, la formación tardía de precipitados con volumen mayor al de los poros que ocupan podría provocar una expansión de las muestras sin dependencia del aumento de masa (Figura 45) ya que la cantidad de espacio disponible para ubicar el agua absorbida estará limitada por la falta de conexión entre los espacios disponibles, que hacen posible la succión capilar, y el agua que se encontraba dentro de los poros de la estructura se une químicamente con los compuestos cementicios formando fases hidratadas sin reponer aquella agua ubicada inicialmente dentro de la estructura.

También, cabe resaltar la tendencia a generar una mayor porosidad en las muestras curadas térmicamente ya que es acelerada la precipitación de las fases cementicias, por el efecto catalizador de la temperatura, lo que justifica la pérdida de resistencia asociada al aumento en la concentración de defectos. Al presentar disminución en la resistencia de la estructura por causa de los defectos, los precipitados que ocupan espacios de volumen menor podrían acumular tensiones internas en una estructura debilitada por el aumento en la concentración de defectos, de esta manera, la cantidad de energía necesaria para liberar dichas tensiones internas será menor al compararla con las muestras curadas a 23 °C cuyas muestras presentaron menor concentración de defectos al tener una menor cinética de precipitación de sus fases. Por lo tanto, al aumentar la heterogeneidad en la estructura interna de las muestras curadas térmicamente, podría ser justificada una mayor variabilidad en la medición de variación longitudinal sin correlación con el aumento de masa asociado a la absorción de agua como fue observado en la Figura 45.

Debido a que el fenómeno de formación tardía de etringita supone un riesgo de fisuración en elementos con condición previa de defectos, estos resultados apuntan a la existencia de un riesgo de fisuración, pues el proceso de fabricación utilizado en el fibrocemento involucra curado térmico el cual es causante de defectos en la matriz cementicia y pertenece a un listado de otros causantes de defectos según ha sido documentado en otras investigaciones (SAVASTANO JR., 1992; SAVASTANO JR.; WARDEN; COUTTS, 2005; DIAS; JOHN; SAVASTANO JÚNIOR, 2006; SOUZA, 2013) que podrían generar una sinergia como causante de una patología.

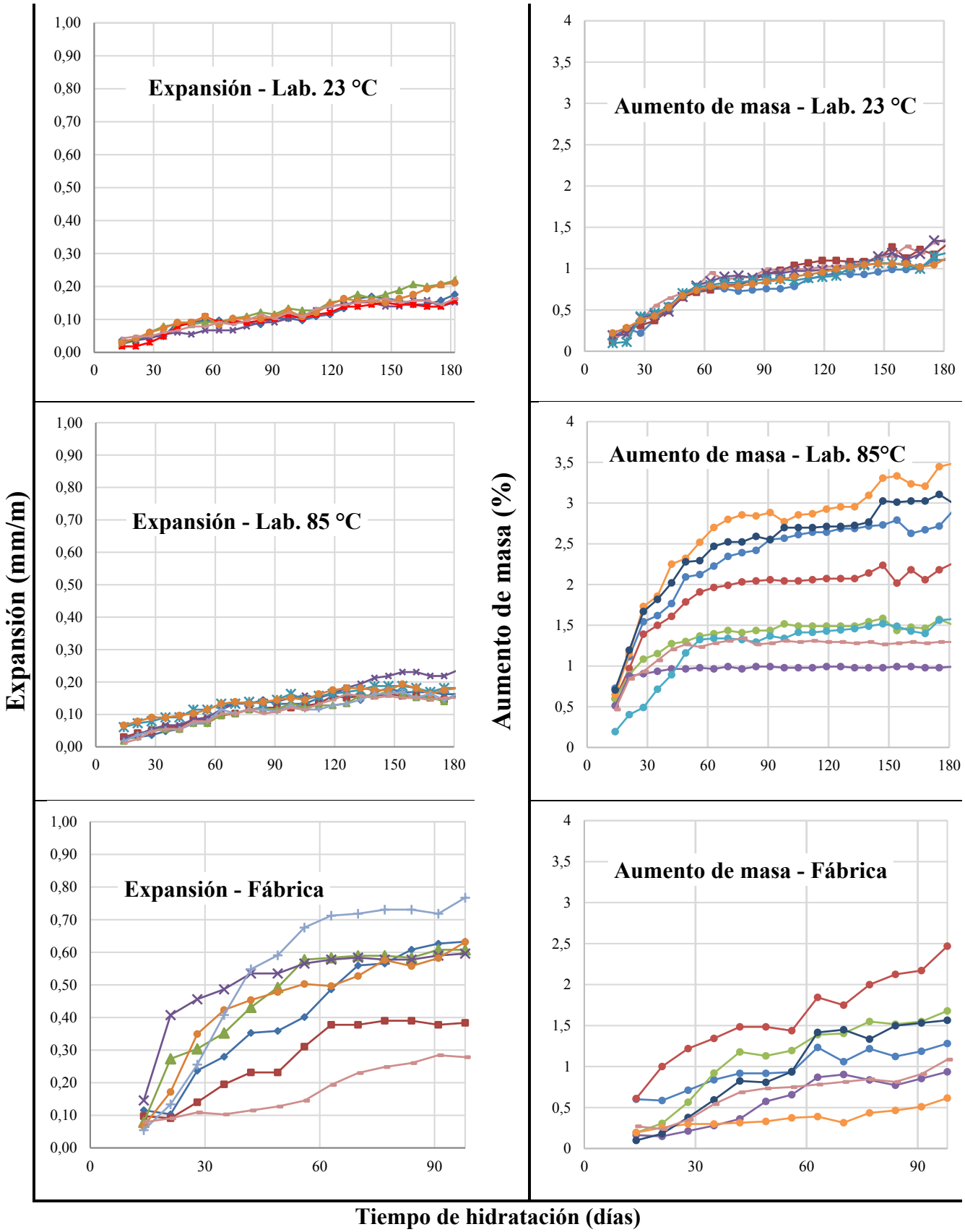


Figura 44 - Medida de expansión y aumento de masa para todas las muestras de fibrocemento. Cada curva representa una muestra.

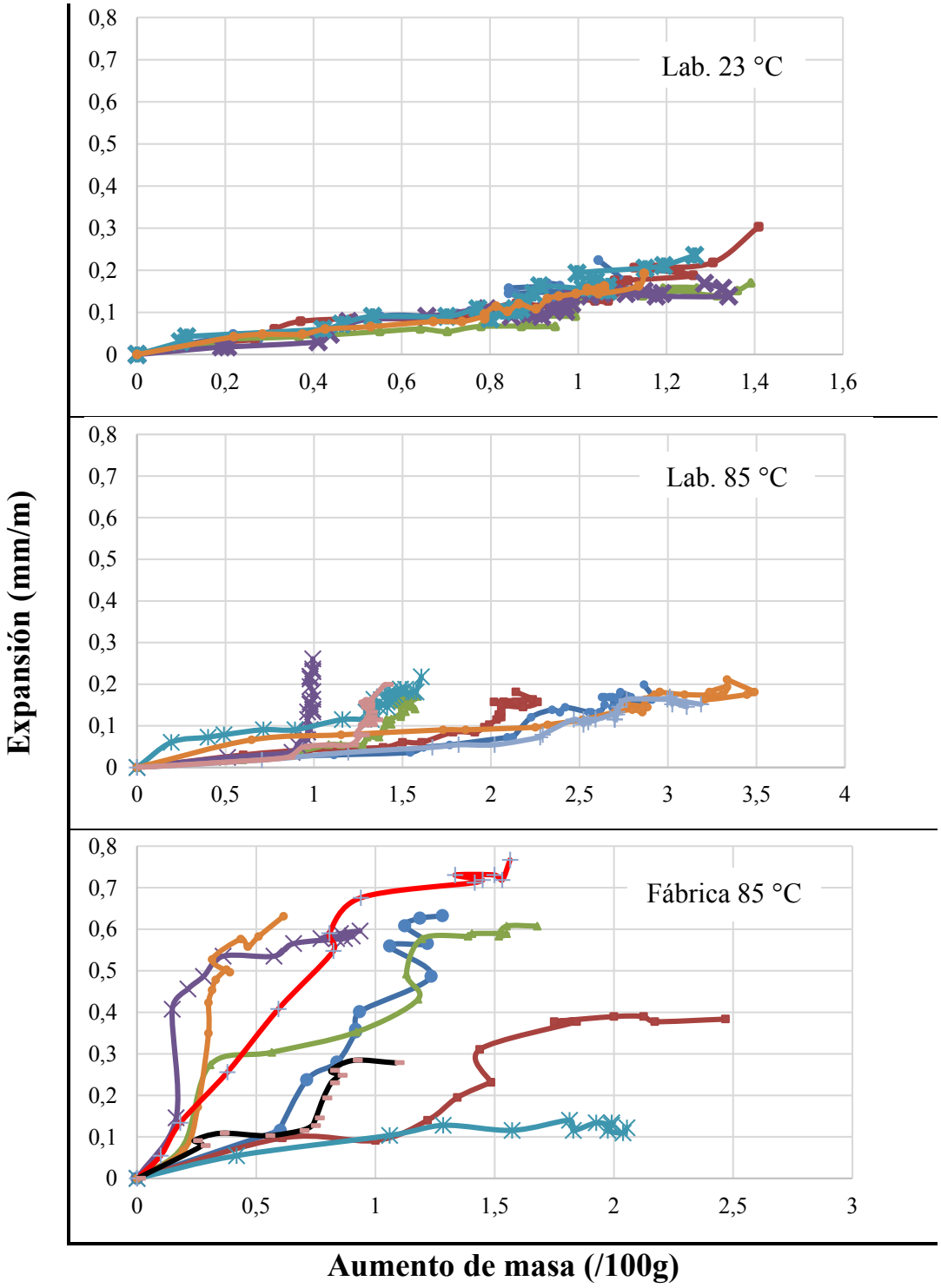


Figura 45 - Correlación entre la expansión vs aumento de masa para todas las muestras de fibrocemento durante 6 meses de hidratación. Cada curva representa una muestra.

3.5 Evaluación de la microestructura en función del tiempo de hidratación por Microscopia Electrónica de Barrido

Los resultados son imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y espectros de EDS. En el orden en que fueron analizadas las cuatro muestras (23 °C – 1mes, 23 °C – 6 meses, 85 °C – 1 mes y 85 °C – 6meses), se percibe un nítido aumento en el tamaño de las agujas de etringita y de la cantidad presente en las muestras.

3.5.1 Muestras de laboratorio – 1 mes de hidratación

Las agujas de etringita tienen en torno de 1µm para las muestras curadas a 23 ºC y 10µm para las muestras curadas a 85 ºC (Figura 46). Estas agujas aparecen de forma discreta en la superficie de fractura ocupando espacios relacionados con la porosidad del sistema y fisuras. Se aprecia que dichos espacios tienen mayor ocupación por parte de estas agugas para todas las muestras y se hace más notorio para aquellas curadas a 85 ºC exhibiendo una estructura similar a la de un nido de ave.

La Figura 46– B muestra un análisis químico por EDS referente a los cristales con geometría acicular, los resultados arrojados coinciden con la fase etringita. Se debe resaltar que pocos puntos donde fue realizado el análisis químico por EDS generaron buenos resultados. Superficies de fractura no son adecuadas para análisis químico por EDS: el haz de electrones sufre bastante interferencia debido al relieve de la superficie, promoviendo diferentes intensidades de la señal que llega al detector de EDS, generando así, espectros que pueden no ser confiables y que no son comparables entre sí. Delante de este cuadro, los espectros colectados son solamente indicativos de la composición química de aquellos puntos analizados, teniendo siempre que ser evaluados con mucha cautela y entendimiento de la técnica.

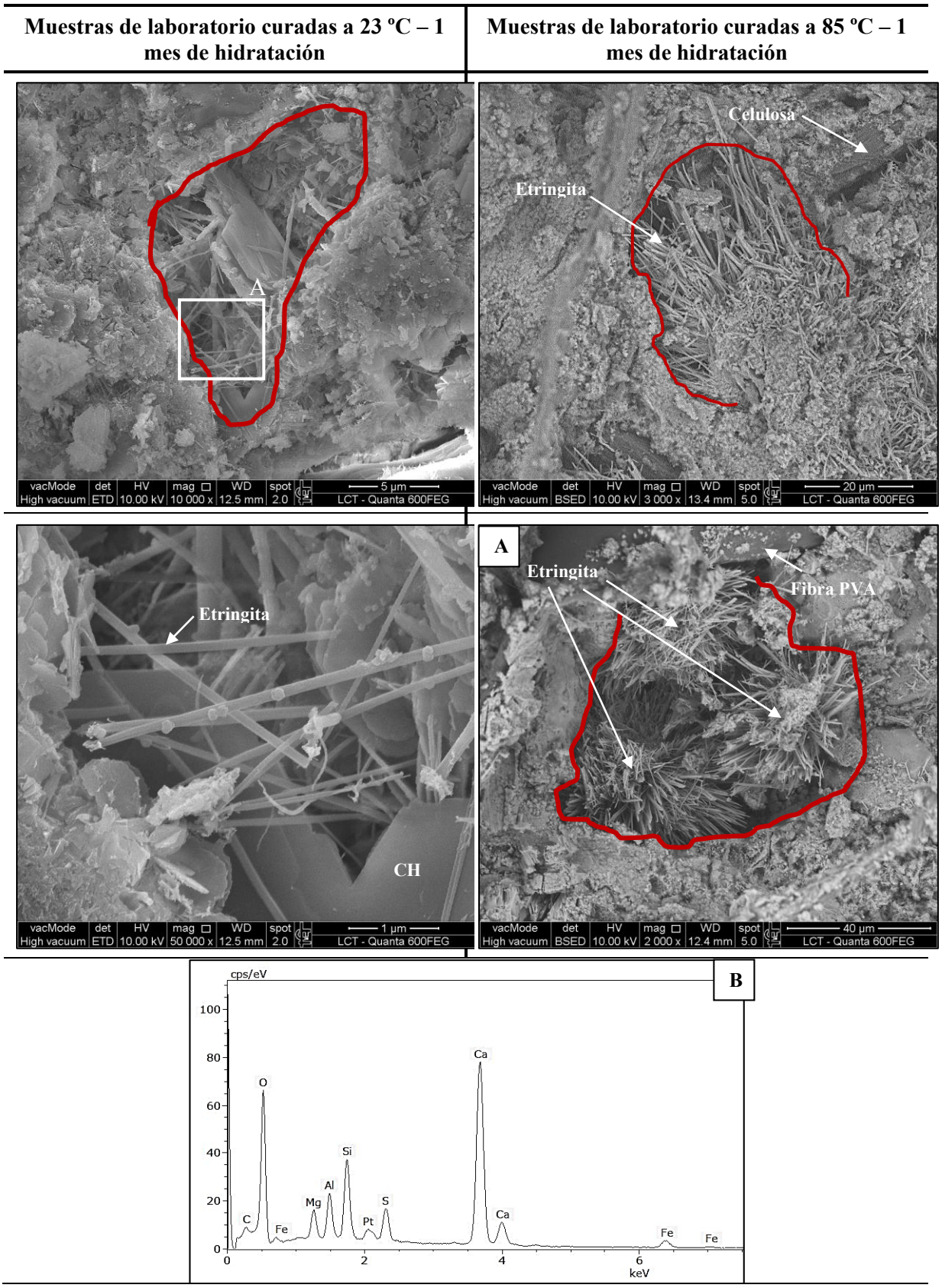


Figura 46 – Productos de hidratación localizados preferencialmente dentro de los poros de las muestras curadas a 23 ºC y a 85 ºC. El borde rojo delimita un probable poro. A) Destaque para la muestra curada a 23 ºC. B) Espectro de EDS referente a las agujas de etringita.

3.5.2 Muestras de laboratorio – 6 meses de hidratación

Las agujas son mayores en comparación con las muestras que tuvieron un mes de hidratación y aparecen frecuentemente en la superficie de la muestra, no obstante, la Figura 47 sugiere una mayor concentración de esta fase en las muestras curadas a 85 ºC mostrando nuevamente esa estructura semejante a un nido de ave. No se percibe en ninguna imagen que la formación de etringita esté causando fisuración ya que las fisuras presentes obedecen más a un comportamiento característico de fractura por impacto necesario para la preparación de las muestras.

Para este periodo de seis meses de hidratación, las agujas de etringita parecen ocupar un área mayor en comparación con las muestras de un mes de hidratación, lo que sugiere una estabilización de la etringita a lo largo de esos seis meses de hidratación y evitando así su disolución para formar monosulfoaluminato. Este comportamiento es atribuido a la presencia de calcario en el sistema como fue corroborado por los resultados de DRX.

Para las muestras curadas a 23 ºC, el crecimiento de estas agujas que inicialmente presentaban un tamaño en torno a 1µm, preferencialmente se observa dentro de fisuras y poros. Esto apunta a que los precipitados de etringita y posiblemente también los carboaluminatos (detectados por DRX) estén rellenando los espacios denominados como mesoporos como fue visto en ensayos de porosidad por inyección de mercurio.

Para las muestras curadas a 85 ºC el crecimiento de las agujas de etringita con tendencia a una estructura similar a un nido de ave, sugiere un proceso de formación a partir de una recristalización con mínimas restricciones para su crecimiento. Esto podría ser favorecido por el volumen de los poros donde tiene lugar dicha formación, el cual podría ser superior al volumen de los precipitados facilitando así su libre formación. Según los resultados de porosimetría por inyección de mercurio, la disminución de la porosidad en función del tiempo de hidratación fue resaltada en el intervalo denominado como mesoporos, siendo coherente con la anterior afirmación.

Muestras de laboratorio curadas a 23 ºC – 6 meses de hidratación	Muestras de laboratorio curadas a 85 ºC – 6 meses de hidratación

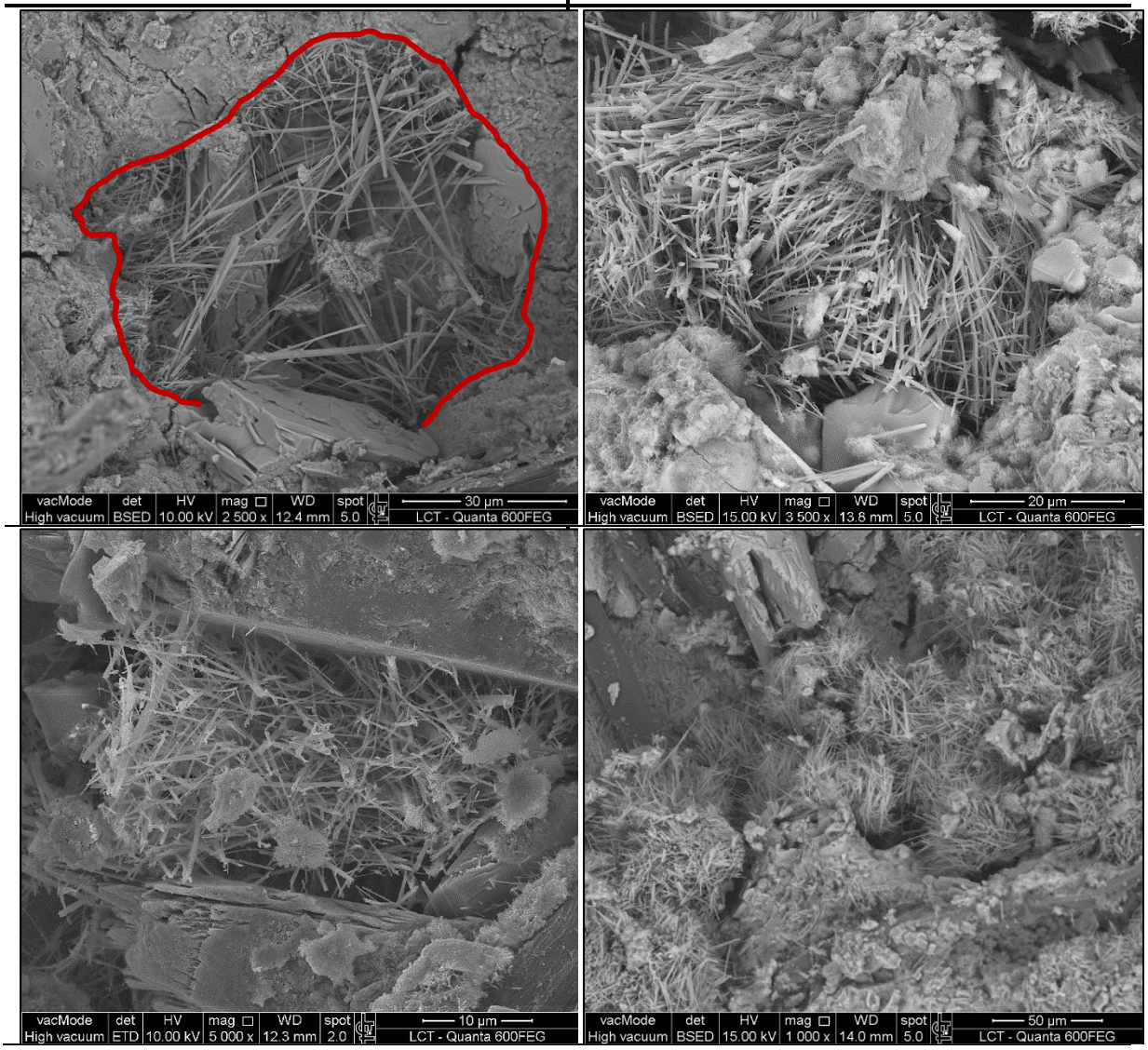


Figura 47 – Productos de hidratación localizados preferencialmente dentro de los poros de las muestras curadas a 23 ºC y a 85 ºC. El borde rojo delimita un probable poro.

La Figura 48 destaca la superficie de fractura de las muestras curadas en ambas temperaturas, además se observa el predominio de la estructura de nido de ave.

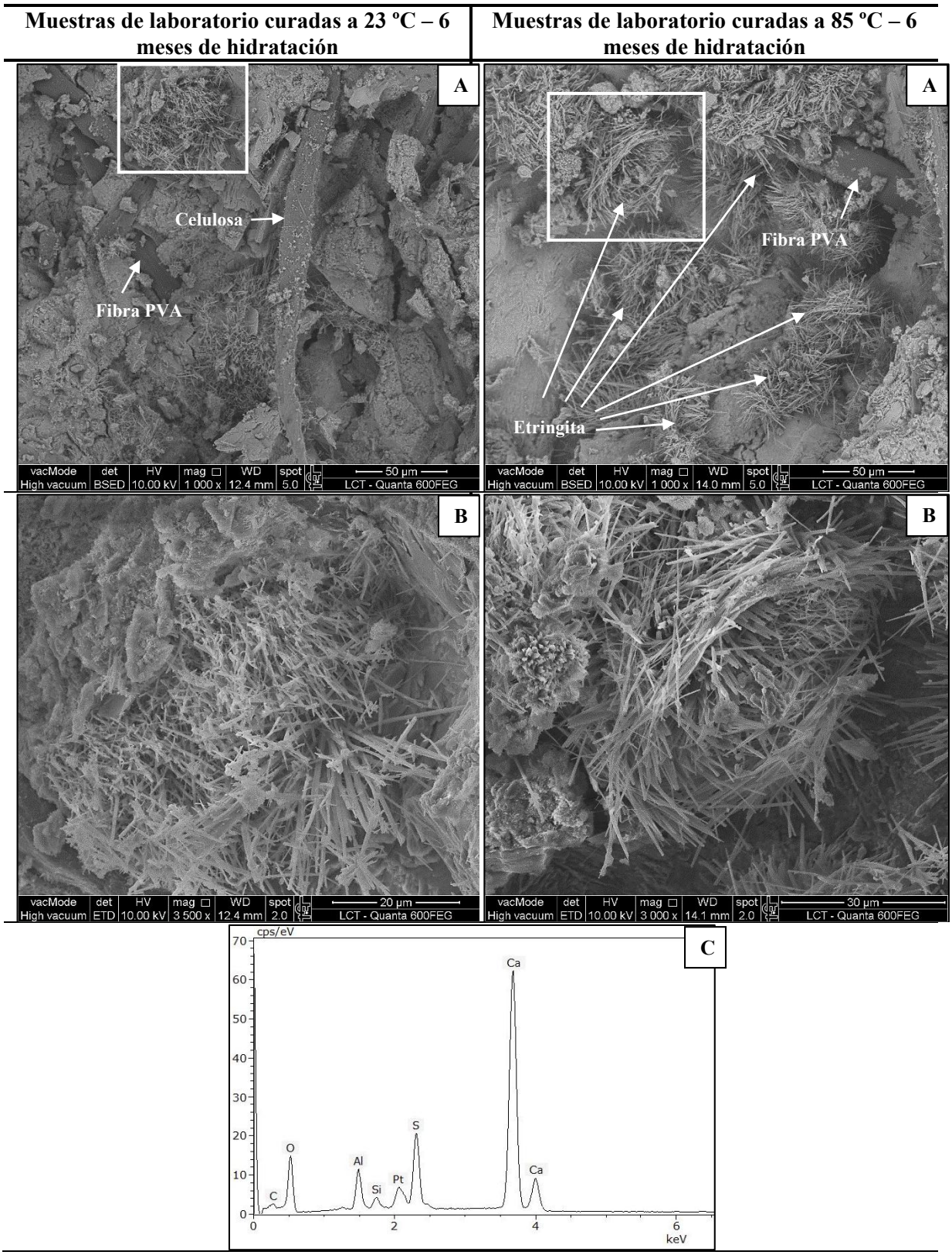


Figura 48 – Imagen de electrones retrodispersados de la superficie de las muestras. A) Agujas de etringita y fibras poliméricas. B) En detalle agujas de etringita. C) Espectro de EDS referente a las agujas de etringita.

CONCLUSIONES

La formación tardía de etringita pudo ser constatada por DRX en muestras curadas a 85 °C después de ser medidas al completar un mes de hidratación, exhibiendo un aumento en la intensidad de los picos de dicha formación a lo largo del subsecuente tiempo de hidratación. Esta formación fue resaltada en edades de hidratación posteriores a las etapas descritas en la calorimetría, sin embargo, también se evidenció esta formación durante el periodo de inducción y aceleración.

Este fenómeno de formación tardía podría representar una preocupación en cuanto a expansión si el fraguado fuera realizado bajo un curado térmico por encima de 70ºC ya que para posteriores edades de hidratación, cuando el sistema ya se ha enfriado, retorna el equilibrio termodinámico de la etringita y su formación se hace posible dentro de un sistema endurecido y consecuentemente rígido, y con gran concentración de defectos según fue mostrado por los resultados de porosimetría por inyección de mercurio para las pastas curadas a 85 °C.

Ensayos de calorimetría revelaron un efecto catalizador en las reacciones de hidratación de las muestras por efecto de la temperatura, presentando una mayor velocidad de reacción para las muestras curadas a altas temperaturas. La temperatura también influyó en la cantidad de defectos asociado a un desorden microestructural por una precipitación acelerada de los productos de hidratación.

Para obtener resultados confiables de la cantidad de fases cristalinas por el método Rietveld, fue necesario usar otras técnicas de manera complementaria que ofrecen información basada en medidas como lo son el análisis químico por vía húmeda y la termogravimetría. Las fases AFt, AFm y carboaluminatos presentaron modificaciones en el área del pico que las representa en el difractograma sugiriendo una posible modificación en su cristalinidad y pudiendo así comprometer su cuantificación por esta técnica.

Resultados de TG/DTG mostraron una disolución de fases dentro del rango de temperaturas entre la ambiental y aquella donde comienza la descomposición de la portlandita. Un mes después en hidratación constante, estas fases disueltas recristalizaron exhibiendo un aumento en el área de la curva DTG hasta la última medida registrada. La cuantificación de estas fases se tornó inviable por esta técnica debido a la sobreposición de picos representativos en la curva DTG.

Todas las muestras presentaron expansión, sin embargo, solo aquellas con curado a 23 °C presentaron una correlación aceptable entre el aumento de masa y la expansión. Las muestras curadas a temperatura elevada presentaron variabilidad en sus resultados sin poder

correlacionarlos con el aumento de masa. La falta de correlación entre la expansión y el aumento de masa, es atribuida al gran volumen de poros asociado a defectos que favorecieron la heterogeneidad en la estructura interna de las muestras, por lo que se concluye que la expansión en las muestras curadas a elevada temperatura fue localizada y heterogénea.

El uso de una cámara húmeda para la hidratación de las muestras fue justificado con la idea de simular las condiciones de hidratación de las piezas producidas y almacenadas en fábrica, no obstante, se recomienda para futuras etapas en la continuidad de este estudio sumergir las muestras buscando disminuir la variabilidad en las medidas de expansión y pérdida de masa.

Imágenes de microscopia electrónica de barrido mostraron áreas de las muestras con mayor ocupación por cristales de etringita en función del tiempo de hidratación, con formación preferencial en espacios disponibles para las muestras curadas en ambas temperaturas. Para el caso de las muestras con curado a 85 °C, esta ocupación fue más relevante exhibiendo una estructura diferente a la mostrada por las muestras curadas a 23 °C.

Se sugiere realizar un refinamiento de la estructura cristalina para evaluar el grado de cristalinidad de la etringita, de esta manera se espera evaluar la variación del parámetro de red cristalino que sustenta la descomposición de la estructura por efecto de la temperatura.

Se recomienda una mayor cantidad de muestras para el ensayo de porosidad por inyección de mercurio con el fin de mejorar la estadística en los resultados.

Estudios de expansión llevados a edades de hidratación prolongada (años) podrían revelar riesgos de crear una patología más evidente relacionada con la expansión producida por formación tardía de etringita en estructuras con mayor concentración de defectos asociados al curado térmico.

BIBLIOGRAFIA

BARBARULO, R.; PEYCELON, H.; LECLERCQ, S. Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 8, p. 1176–1181, ago. 2007.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites, second edition**. 2ª. ed. [s.l.] CRC Press, 2006.

BONAVETTI, V. L.; CASTELLANO, C. C.; DONZA, H. A.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. El modelo de Powers y los límites del contenido de adición de material calcáreo en los cementos portland. **Concreto y cemento. Investigación y desarrollo**, v. 5, n. 1, p. 40–51, dez. 2013.

BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 853–859, maio 2001.

BOUZABATA, H.; MULTON, S.; SELLIER, A.; HOUARI, H. Swellings due to alkali-silica reaction and delayed ettringite formation: Characterisation of expansion isotropy and effect of moisture conditions. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 3, p. 349–356, mar. 2012.

BROWN, P. W.; BOTHE, J. V. The stability of ettringite. **Advances in Cement Research**, v. 5, n. 18, p. 47–63, 1 abr. 1993.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2011. 1p. 381–413.

CLARK, S. M.; COLAS, B.; KUNZ, M.; SPEZIALE, S.; MONTEIRO, P. J. M. Effect of pressure on the crystal structure of ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 1, p. 19–26, jan. 2008.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5, p. 401–407, maio 2003.

COUTTS, R. S. P. Autoclaved beaten wood fibre-reinforced cement composites. **Composites**, v. 15, n. 2, p. 139–143, abr. 1984.

DAMIDOT, D.; GLASSER, F. P. Thermodynamic investigation of the CaO□Al2O3□CaSO4□H2O system at 50°C and 85°C. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 6, p. 1179–1191, 1 nov. 1992.

DAMIDOT, D.; LOTHENBACH, B.; HERFORT, D.; GLASSER, F. P. Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 679–695, jul. 2011.

DAY, R. **The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete: a literature analysis**. Calgary, Alberta, Canada: Portland Cement Association, 1992.

DE WEERDT, K.; HAHA, M. B.; LE SAOUT, G.; KJELLSEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279–291, mar. 2011.

DIAMOND, S. Delayed ettringite formation — Processes and problems. **Cement and Concrete Composites**, Delayed Ettringite Formation. v. 18, n. 3, p. 205–215, 1996.

DIAMOND, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1517–1525, out. 2000.

DIAS, C. M. R. **Fibrocimentos com gradação funcional**. 2011. Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-31052011-164232/pt-br.php>.

DIAS, C. M. R.; JOHN, V. M.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Metodologia de avaliação dos efeitos do envelhecimento nas propriedades dos fibrocimentos. In: Florianópolis, SC. **Anais**... In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Florianópolis, SC: ANTAC, 2006.

FU, Y.; GU, P.; XIE, P.; BEAUDOIN, J. J. A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 63–70, jan. 1995.

GARRAULT-GAUFFINET, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3–4, p. 565–574, abr. 1999.

GARRAULT, S.; NONAT, A.; SALLIER, Y.; NICOLEAU, L. On the origin of dormant period of cement hydration.pdf. In: Madrid. **Anais**... In: 13TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Madrid: 2011.

GIORDANO, B. L. **Controle da fissuração em compósitos com fibras orgânicas aplicando conceito de materiais com gradação funcional.** 2011. Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-20092012-182239/>.

GOBBO, L. de A. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland**. 2009. Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44137/tde-23072009-144653/>.

GROUNDS, T.; G MIDGLEY, H.; V NOVELL, D. Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide. **Thermochimica Acta**, v. 135, p. 347–352, out. 1988.

HARTMAN, M. R.; BRADY, S. K.; BERLINER, R.; CONRADI, M. S. The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 1259–1272, abr. 2006.

HEWLETT, P. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2003.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 3, p. 241–254, mar. 2009.

ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais**. [s.l.] IBRACON, 2007.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.

KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; AGGELI, E.; BATI, M. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO3. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1073–1077, jul. 2000.

KALBSKOPF, R.; DE LHONEUX, B.; VAN DER HEYDEN, L.; ALDERWEIRELDT, L. Durability of fiber-cement roofing products. **Proceeding of Inorganic-bonded Wood and Fiber Composites Material**, v. 8, p. 347–353, 2002.

KELHAM, S. The effect of cement composition and fineness on expansion associated with delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Composites**, Delayed Ettringite Formation. v. 18, n. 3, p. 171–179, 1996.

KLIEGER, P.; HOOTON, R. D. **Carbonate additions to cement**. [s.l.] ASTM International, 1990.

LE SAOÛT, G.; LOTHENBACH, B.; HORI, A.; HIGUCHI, T.; WINNEFELD, F. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 81–94, jan. 2013.

LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848–860, jun. 2008.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483–491, abr. 2007.

MARCHAND, J.; ODLER, I.; SKALNY, J. P. **Sulfate attack on concrete**. [s.l.] CRC Press, 2003.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 4ª. ed. [s.l.] IBRACON, 2014.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber–cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1240–1251, jul. 2006.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 435, n. 2, p. 162–167, 15 set. 2005.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - estudo em pasta.** 2008. Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-15092008-153909/>.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C3A–gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, jul. 2012.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46–54, fev. 2013.

SAVASTANO JR., H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito**. 1992. Universidade São Paulo, 1992.

SAVASTANO JR., H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Natural fibre reinforced cement composites. v. 27, n. 5, p. 583–592, maio 2005.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SHIMADA, Y.; YOUNG, J. F. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 12, p. 2261–2268, dez. 2004.

SITKO, R.; ZAWISZ, B. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: SHARMA, S. K. (Ed.). **X-Ray Spectroscopy**. [s.l.] InTech, 2012.

SKALNY, J.; JOHANSEN, V.; THAULOW, N.; PALOMO, A. DEF: Una forma de ataque por sulfatos. **Materiales de Construcción**, v. 46, n. 244, p. 5–29, 15 out. 2010.

SOUZA, R. B. de. **Estudo da retração em fibrocimento reforçado com fibra polimérica.** 2013. Universidade de São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-22102014-095743/>.

TAYLOR, H. F. .; FAMY, C.; SCRIVENER, K. . Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 5, p. 683–693, maio 2001.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2ª. ed. [s.l.] Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, H. F. W. Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1173–1179, ago. 1999.

TREZZA, M. A.; LAVAT, A. E. Analysis of the system 3CaO·Al2O3–CaSO4·2H2O–CaCO3–H2O by FT-IR spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 869–872, maio 2001.

WANG, P.; LIU, X. Effect of Temperature on the Hydration Process and Strength Development in Blends of Portland Cement and Activated Coal Gangue or Fly Ash. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 12, n. 2, p. 162–170, 4 fev. 2011.

WEERDT, K. D.; HAHA, M. B.; SAOUT, G. L.; KJELLSEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. The Effect of Temperature on the Hydration of Composite Cements Containing Limestone Powder and Fly Ash. **Materials and Structures**, v. 45, n. 7, p. 1101–1114, 1 jul. 2012.

WILDEN, J. **A guide to the art of asbestos cement**. London: Taylor & Partners Translations, 1986.

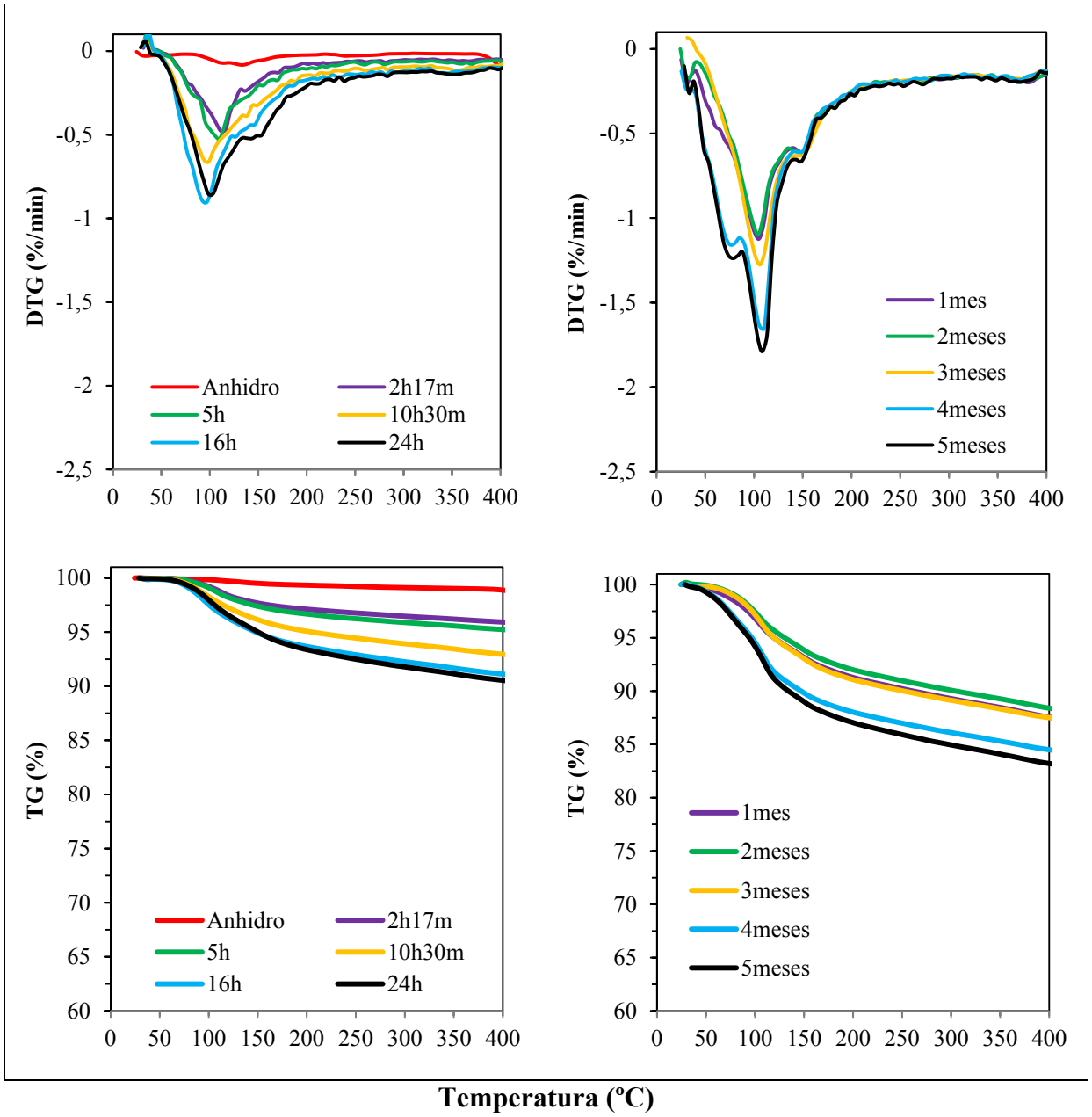
YANG, R.; LAWRENCE, C. D.; LYNSDALE, C. J.; SHARP, J. H. Delayed ettringite formation in heat-cured Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 17–25, jan. 1999.

ANEXO A – RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRÍA

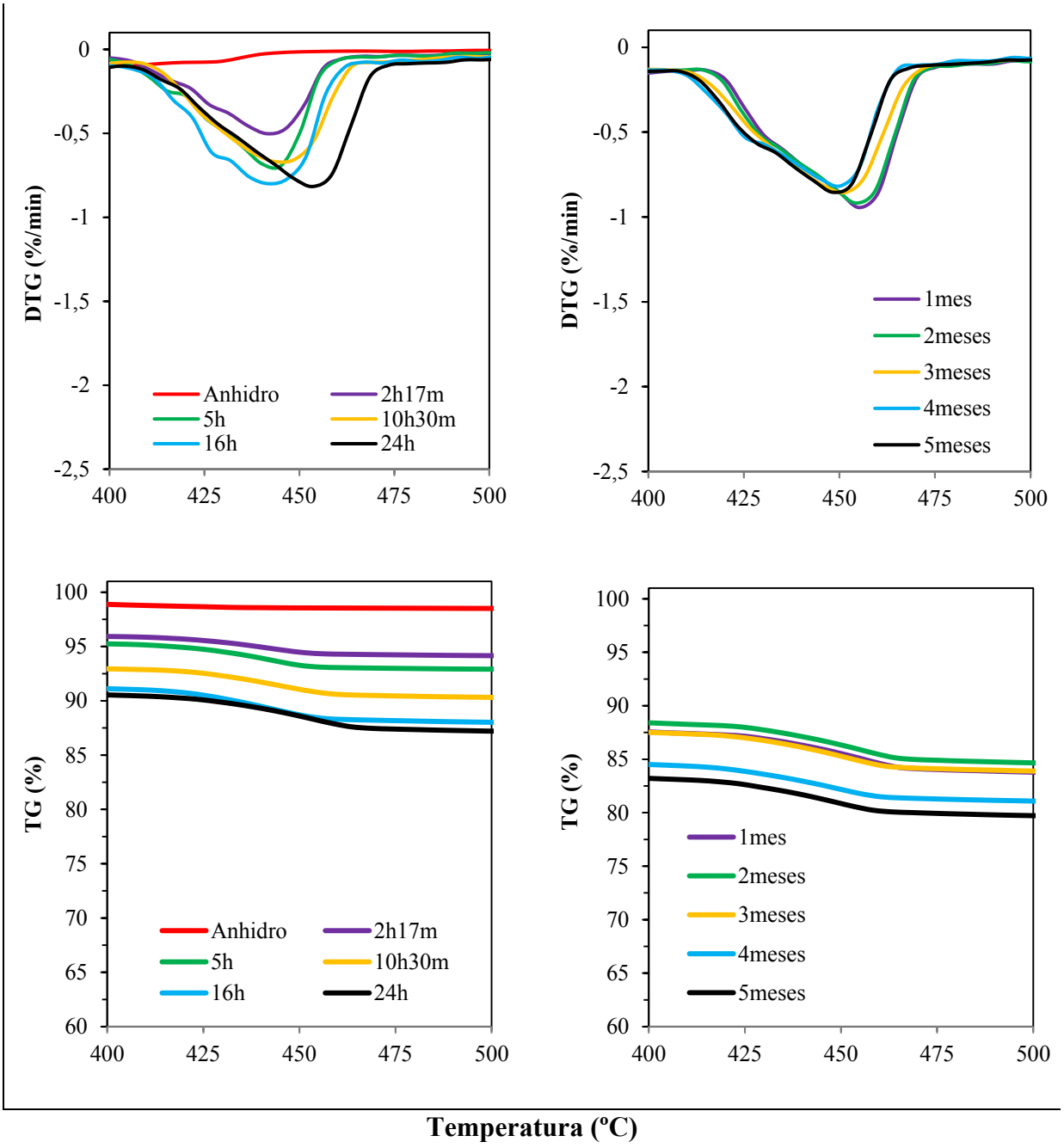
Tabla A1 – Pérdida de masa para muestras curadas a 23 ºC (%)

Fases	Anhidro	Final inducción	Aceler	Pico Aft	Pico Afm	Desaceler	1 mes	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses
Aft Afm CSH H_2O	0,89	3,54	4,11	6,08	7,74	8,22	10,7	9,92	10,85	12,97	13,89
$Ca(OH)_2$	0,44	1,63	2,2	2,39	2,86	3,11	3,39	3,36	3,2	3,08	3,12
$CaCO_3$	15,33	15,2	14,97	14,55	14,35	13,98	13,76	14,69	14,01	14,07	12,68
Masa residual (%)	95,9	77,81	76,86	73,91	72,01	71,48	68,1	68,4	68,36	66,84	67,02

Intervalo de temperatura: Tem. Ambiente – 400 ºC



Intervalo de temperatura: 400 ºC – 500 ºC



Intervalo de temperatura: 600 ºC – 900 ºC

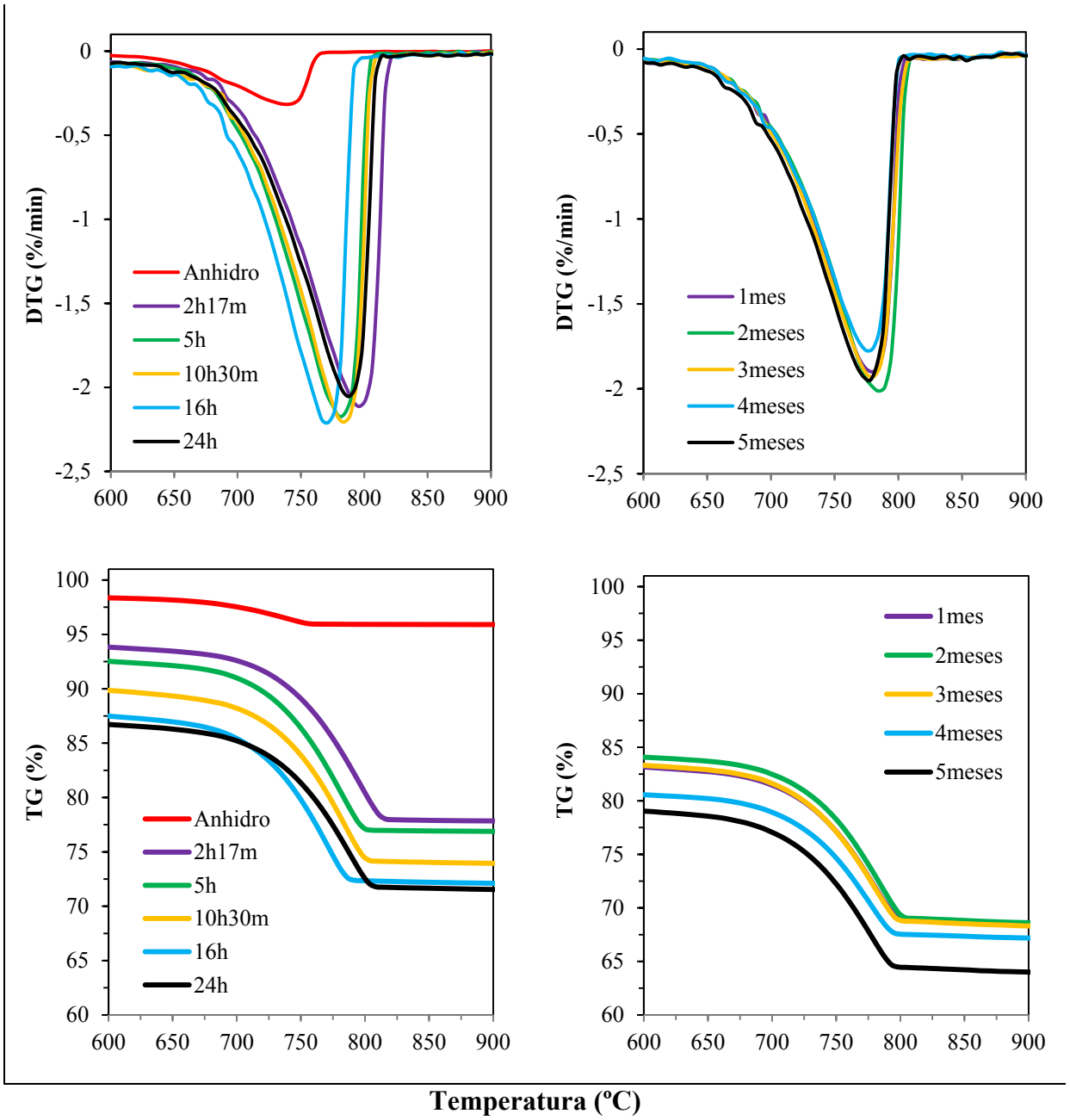
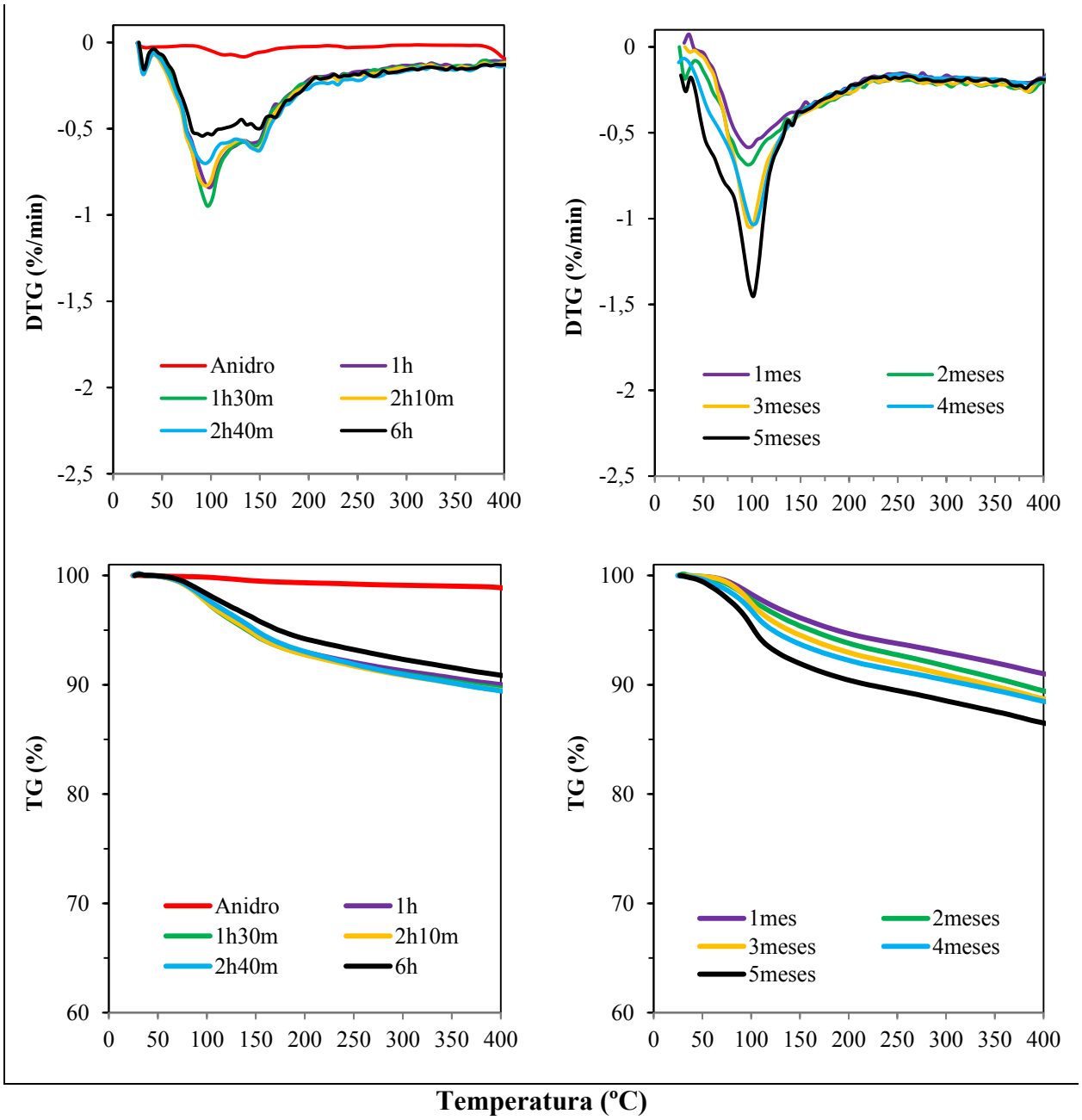


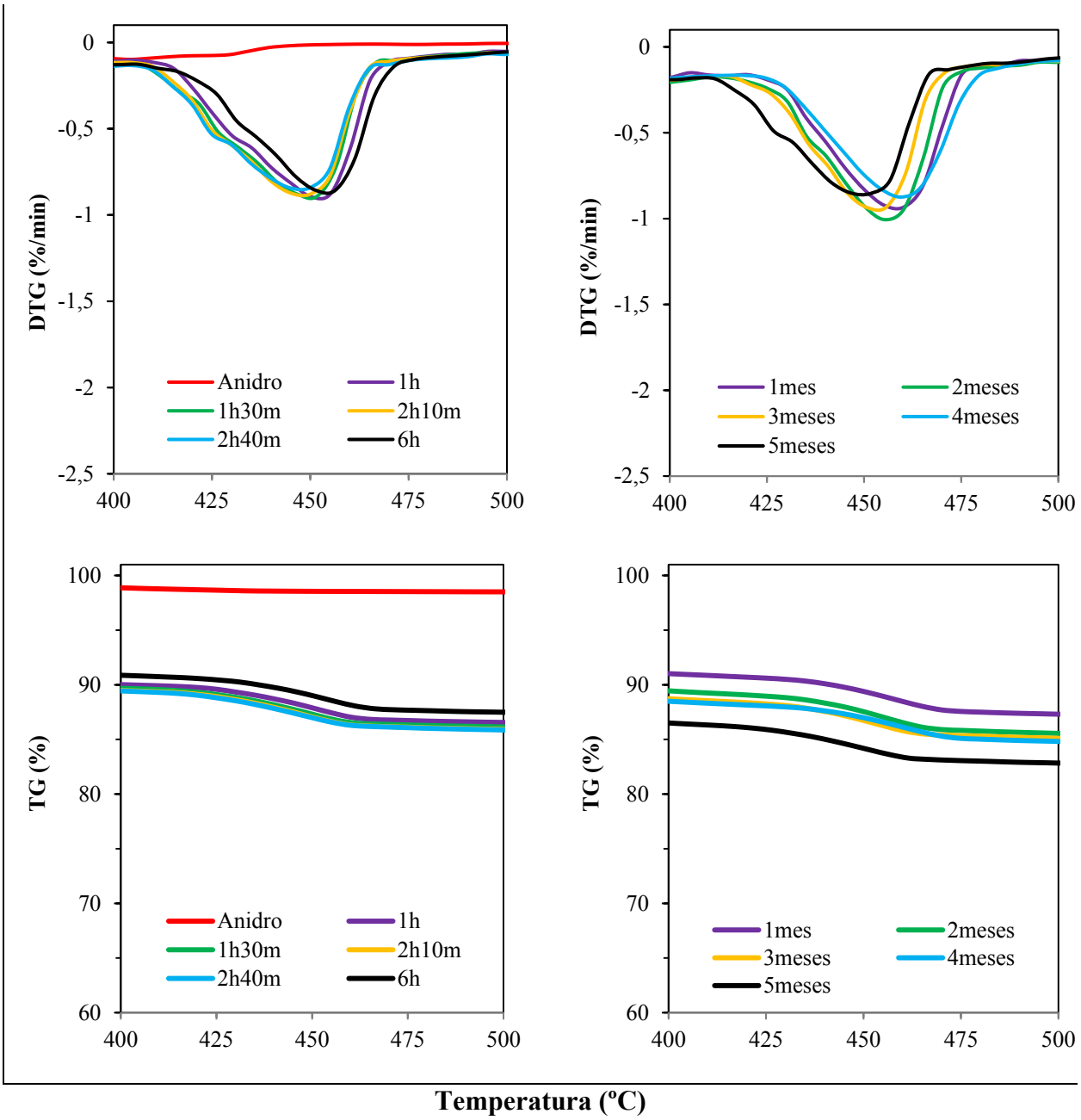
Tabla A2 – Pérdida de masa para muestras curadas a 85 ºC (%)

Fases	Anhidro	Final inducción	Aceler	Pico Aft	Pico Afm	Desaceler	1 mes	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses
Aft Afm CSH H_2O	0,89	8,72	9,00	9,13	9,06	8,15	7,07	7,97	8,92	9,57	11,47
$Ca(OH)_2$	0,44	3,13	3,28	3,26	3,25	3,20	3,21	3,23	3,17	3,11	3,09
$CaCO_3$	36,36	13,36	13,37	13,36	13,35	13,54	13,56	13,51	13,53	13,49	13,37
Masa residual (%)	55,86	71,56	71,12	70,97	70,75	70,92	70,93	70,02	68,44	68,57	67,61

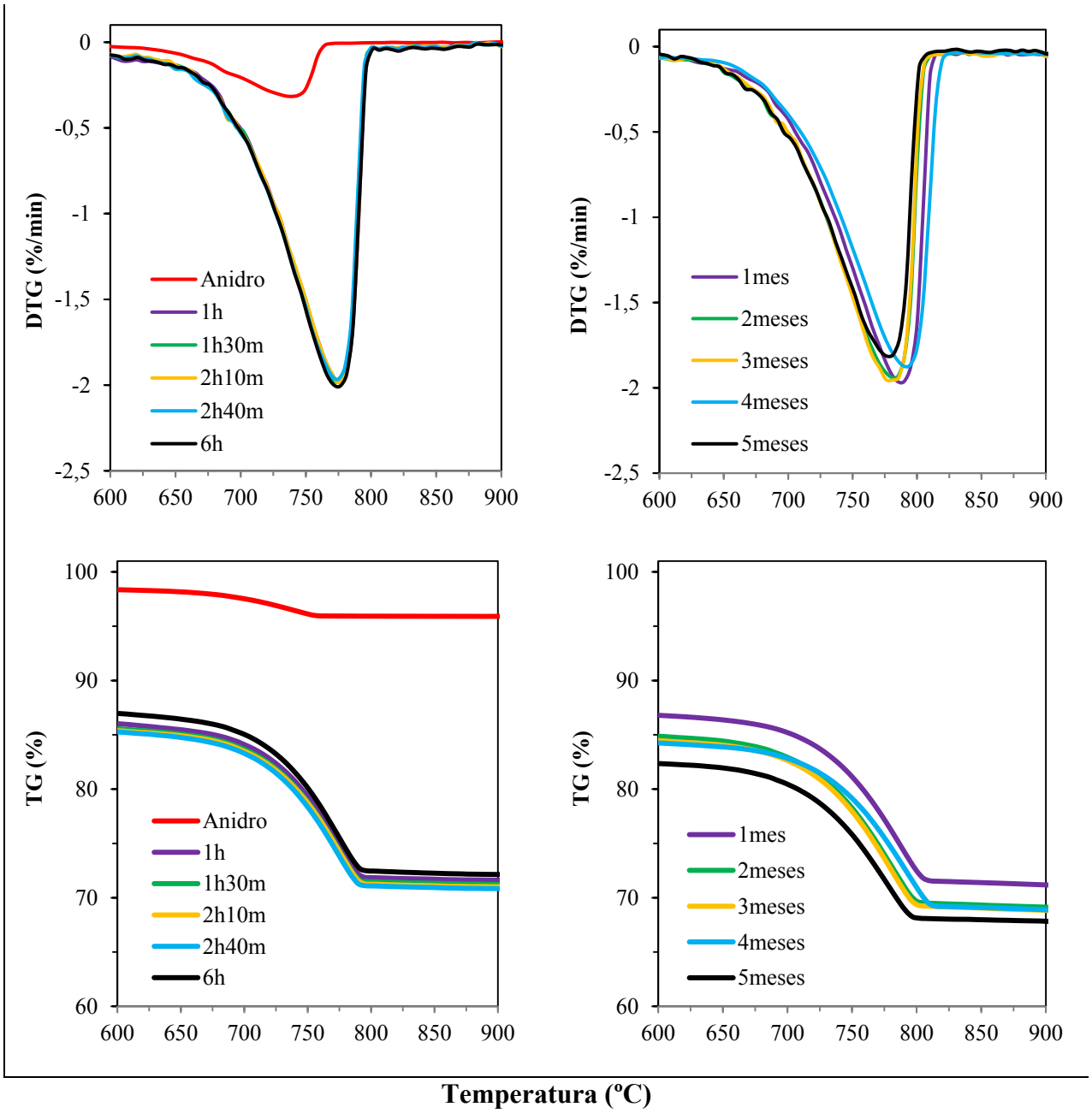
Intervalo de temperatura: Tem. Ambiente – 400 ºC



Intervalo de temperatura: 400 ºC – 500 ºC



Intervalo de temperatura: 600 ºC – 900 ºC



ANEXO B – DIFRACTOGRAMAS DE PASTAS CURADAS INICIALMENTE A 23 ºC Y 85 ºC

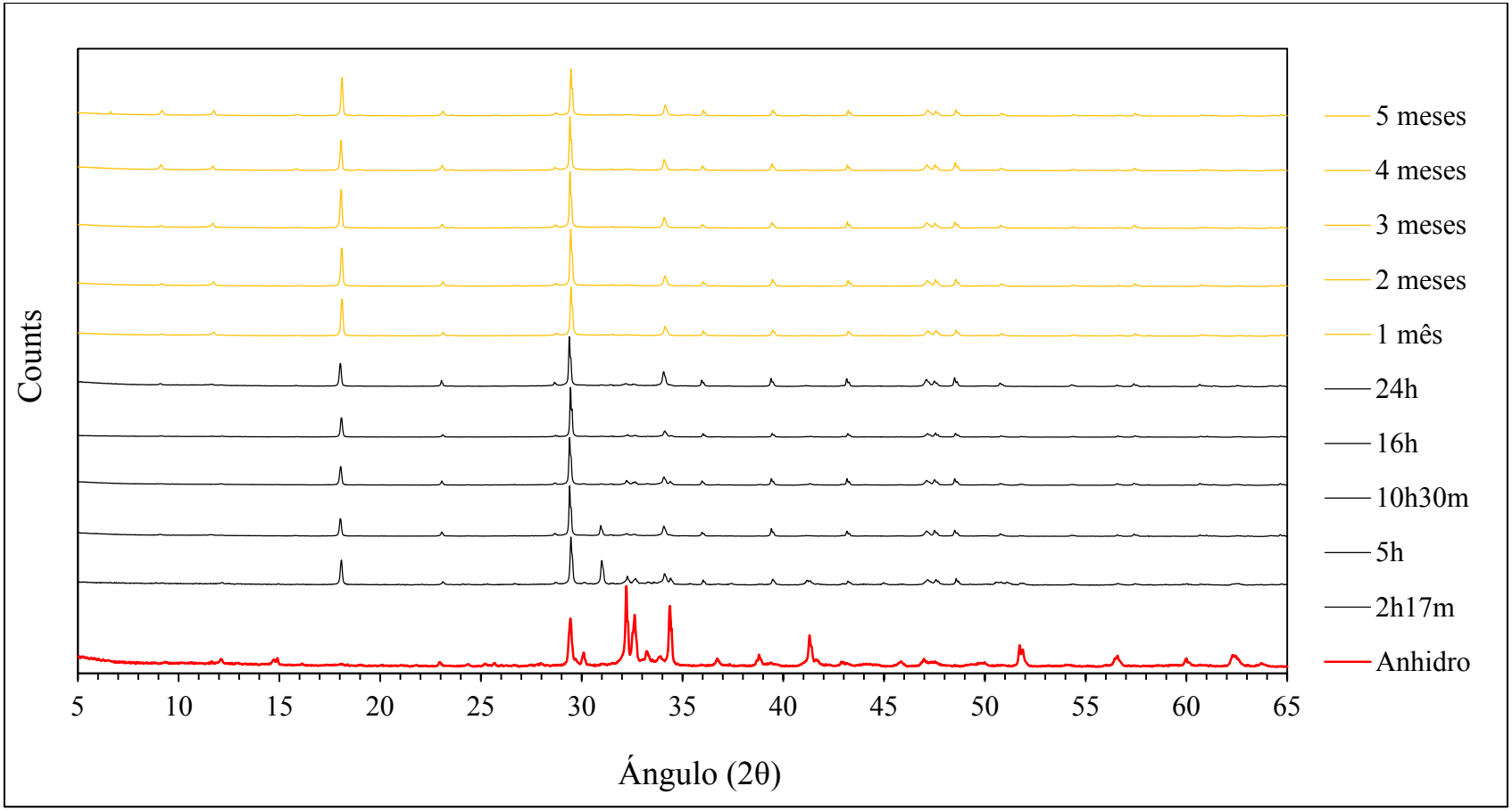


Figura B1 – Pasta curada inicialmente a 23 °C.

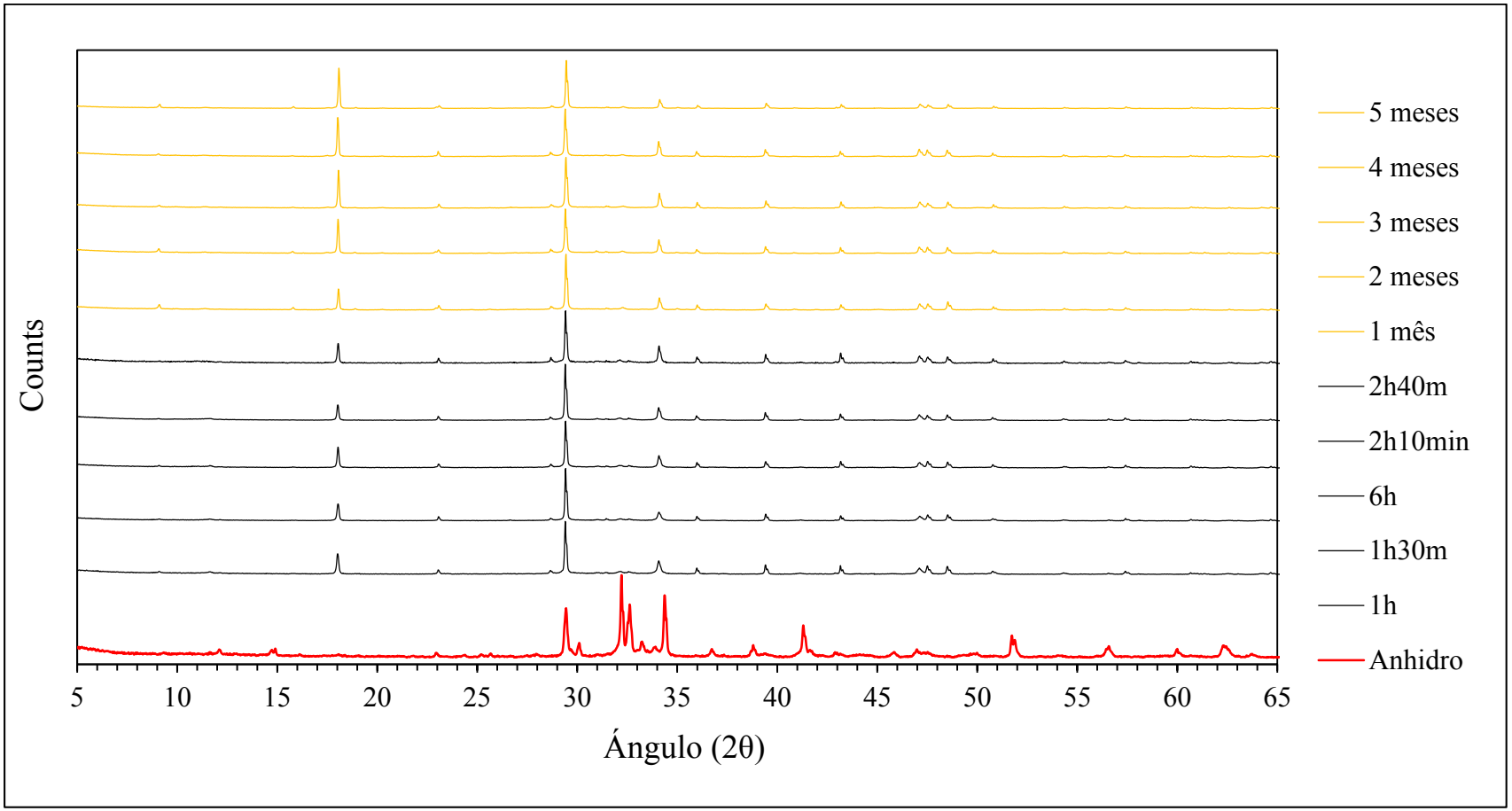


Figura B1 – Pasta curada inicialmente a 85 °C.