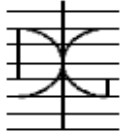



NUEVOS MATERIALES CONGLOMERANTES A PARTIR DE TIERRAS DE DIATOMEAS DE DISTINTO ORIGEN: REACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Por:

Ricardo Antonio Carranza Terreros

Marzo 2017

Autor / Author: Ricardo Antonio Carranza Terreros		Fecha / Date: Marzo 2017
Título / Title NUEVOS MATERIALES CONGLOMERANTES A PARTIR DE TIERRAS DE DIATOMEAS DE DISTINTO ORIGEN: REACTIVIDAD PUZOLÁNICA		
Directores del trabajo / Supervisores: Pr. Dra. Dña. Lourdes Soriano Martínez PhD. José María Monzó Balbuena	Código / Code: CST/MIH	Nº páginas / Pages: 118
Departamento / Department: INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL		
Universidad / University: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA		
Palabras clave / Keywords: Cemento, tierra de diatomea, reactividad puzolánica, propiedades mecánicas		
Código Unesco: 3305.05 Tecnología del Hormigón 3312.02 Aglomerantes 3313.04 Material de Construcción 3312.08 Propiedades de los Materiales		

A mi papa y a mi mama, que los amo más que cualquier cosa, por inculcarme sus valores y por apoyarme siempre, ni 1,000 años me ajustarían para poder retribuirles todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos Roberto, Marcela e Isis, a mi familia y amigos de Honduras que a pesar de la distancia siempre han tomado su tiempo para estar pendientes de mí.

A Lour, por guiarme desde el primer día en todos los pasos que conllevaron la realización de este trabajo. Por enseñarme que por más ocupado que se esté, siempre hay tiempo para una taza de café. ¡VIVA JÉRICA!

A Vicky y Pepe por dedicarle, a pesar de todas sus obligaciones, parte de su tiempo en la mejora continua de este documento. Sin su apoyo este trabajo no sería el mismo.

A Jordi por haberme permitido realizar la tesis sobre un tema relacionado a una región de cerca de mi país con el grupo GIQUIMA.

A Alba y Manolo, por su compañerismo en el tiempo que estuve laborando esta investigación.

Al grupo GIQUIMA en general, por haberme abierto la oportunidad de trabajar en un tema muy interesante, como lo es la química en el hormigón, del cual desconocía y espero poder seguir ligado a dicha área en el futuro.

A mis amigos de la maestría, Avaro, Daniel, Pablo, Vicent, Debora, Rebecca, Ariel, Juan José, Víctor, Pedro, Jorge y Penélope y que, por medio de ellos, conocí a personas como Betzhaida, Jackie, Dani, Phillip, Ricardo, Diego y José. Son las mejores personas con las quien pude haber compartido esta experiencia

RESUMEN

La tierra de diatomeas proviene de un alga unicelular llamada diatomea. Cuando el alga muere, el esqueleto de sílice, se almacena en el fondo del océano formando fósiles. Después de millones de años, estas paredes celulares fosilizadas se convierten en tierra de diatomeas, que está compuesta fundamentalmente de nano partículas de sílice amorfa

El presente trabajo de investigación propone la utilización de las tierras de diatomeas tanto de origen natural como residual, para su uso como materiales puzolánicos en matrices de cemento, por lo cual se estudiará el comportamiento de los distintos materiales al emplearlos como sustituto del cemento Portland en porcentajes del 10% y 25%.

Las tres tierras de diatomeas escogidas son de origen natural y residual. Las primeras son derivadas de un producto comercializado por la empresa JJ Minerals y otra tierra de diatomea proveniente de un yacimiento de Guatemala suministrado por la Universidad San Carlos de Guatemala. La tierra de diatomea que denominamos residual proviene del uso para filtrado en una bodega de vinos en Utiel. A esta última, también se le somete a un proceso de calcinación para mejorar sus propiedades puzolánicas.

Previamente a los estudios de reactividad, se procedió en primer lugar a caracterizar física, química y mineralógicamente a las tres muestras elegidas. En segundo lugar, y para corroborar la el carácter puzolánico de estas tierras de diatomeas se realizaron análisis de conductividad y pH, en suspensión acuosa cal/puzolana, estudios termogravimétricos en pastas de cal y cemento y por último se fabricaron morteros de cemento con sustitución del 10 y 25% por diatomitas, para la medida de resistencias a compresión, según la norma UNE 196-1. cal y de cemento.

En base al índice de actividad resistente calculado a partir de los datos de resistencia a compresión, tomando como base la norma UNE EN 450-1, se considera que las tierras de diatomeas de tipo JJ, Guatemala y Bodega previamente calcinada

pueden ser utilizadas con resultados a compresión satisfactorios en morteros con sustituciones de hasta un 25%. En la bibliografía sin embargo, se menciona que después del 5% o 10% de reemplazo, la resistencia se reduce significativamente.

Los estudios de reactividad puzolanica de pH y conductividad y de termogravimetría también indican que los tres tipos de tierras de diatomeas presentan una importante reactividad puzolánica, si bien la puzolana residual al contener materia orgánica tiene un comportamiento algo menor que los otros dos tipos. Su calcinación, soluciona el problema y facilita una mejora importante de reactividad.

En resumen, se demuestra en este trabajo la viabilidad de uso de este tipo de muestras de origen natural como adiciones puzolanicas de reactividad puzolánica, al menos similar a las cenizas volantes.

ABSTRACT

The diatomaceous earth comes from a single-celled algae called a diatom. When the algae die, the silica skeleton, is stored in the bottom of the ocean forming fossils. After millions of years, these fossilized cell walls become diatomaceous earth, which is composed essentially of amorphous silica particles

The present work proposes the use of diatomaceous earth, both of natural and residual origin, to be used as pozzolanic materials in cement matrix, by which the behavior of the different materials will be studied by using them as a substitute for Portland cement in Percentages of 10% and 25%.

The three selected diatomaceous earths are from natural and residual origin. The former is derived from a product marketed by JJ Minerals and another diatomaceous earth from a Guatemalan deposit provided by the San Carlos University of Guatemala. The so called residual diatomaceous earth was used as a filter in a wine cellar in Utiel. This last one is also subjected to a calcination process to improve its pozzolanic properties.

Prior to the reactivity studies, we proceeded in the first place to characterize physically, chemically and mineralogically the three chosen samples. Secondly, and to confirm the pozzolanic character of these diatomaceous earths, conductivity and pH analyzes were performed in aqueous slurry lime / pozzolan, thermogravimetric studies in lime and cement pastes and finally cement mortar was made with substitution of 10 and 25% by diatomite, to measure the compression strength, according to UNE 196-1. Lime and cement.

According to the index of resistant activity calculated from the data of resistance to compression, based on the UNE EN 450-1 spec, it is considered that the diatomaceous earth of type JJ, Guatemala and Bodega previously calcinated can be used with satisfactory compression results in mortars with substitutions up to 25%. However, in the

biography, some authors mentioned that after the 5% or 10% replacement, the resistance is significantly reduced.

The pH and conductivity studies of pozzolanic reactivity and thermogravimetry also indicates that the three types of diatomaceous earth have an important pozzolanic reactivity, although the residual pozzolan which contains organic matter has a slightly lower behavior than the other two types. Its calcination, solves the problem and facilitates a significant improvement of reactivity.

In summary, we demonstrate in this work the viability of using this type of natural source samples as pozzolanic additions of pozzolanic reactivity, at least similar to fly ash.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	17
1.1 INTRODUCCIÓN	17
1.2 ANTECEDENTES	19
1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	21
1.3.1 ENUNCIADO DEL PROBLEMA	22
1.3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	22
1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO	23
1.4.1 OBJETIVO GENERAL	23
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
1.5 JUSTIFICACIÓN	23
CAPITULO II MARCO TEÓRICO	25
2.1 CEMENTO PORTLAND.....	25
2.1.1 TIPOS DE CEMENTO PORTLAND.....	27
2.2 PUZOLANAS	30
2.2.1 PUZOLANAS NATURALES.....	32
2.2.2 TIERRA DE DIATOMEAS.....	35
CAPITULO III METODO EXPERIMENTAL	44
3.1 MATERIA PRIMA.....	44
3.1.1 CEMENTO.....	44
3.1.2 TIERRAS DE DIATOMEAS	44
3.1.3 HIDRÓXIDO DE CALCIO	45
3.1.4 ARENA	46
3.1.5 AGUA	46
3.1.6 ADITIVO	46

3.2 EQUIPOS.....	46
3.2.1 GRANULOMETRIA POR DIFRACCION LASER (ADL)	46
3.2.2 CONDUCTIVIDAD Y PH.....	48
3.2.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO	51
3.2.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).....	52
3.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM).....	53
3.2.6 PERDIDA AL FUEGO.....	54
3.2.7 PROCESO DE CALCINACION	55
3.2.8 PREPARACION DE PASTAS.....	56
3.2.9 EQUIPO DE AMASADO	57
3.2.8.1 MOLDES	59
3.2.8.2 EQUIPO DE COMPACTACIÓN	60
3.2.8.3 CURADO.....	61
3.2.9 RESISTENCIAS MECÁNICAS	61
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LAS TIERRAS DE DIATOMEAS	63
4.1.1 GRANULOMETRIA POR DIFRACCION LASER (ADL)	63
4.1.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).....	64
4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	65
4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM).....	67
4.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	72
4.2 ESTUDIOS DE REACTIVIDAD PUZOLANICA.....	75
4.2.1 CONDUCTIVIDAD Y PH.....	76
4.2.2 ACONDICIONAMIENTO DE TIERRA DE DIATOMEA DE TIPO BODEGA ..	84

4.2.2.1 MOLIENDA.....	84
4.2.2.2 CALCINACION.....	86
4.2.2.3 CONDUCTIVIDAD Y PH DE NUEVAS MUESTRAS DE TIERRA DE DIATOMEA BODEGA	86
4.2.3 ANALISIS DE PASTAS	88
4.2.3.1 PASTAS DE CAL	89
4.2.3.2 PASTAS DE CEMENTO	95
4.2.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM) EN PASTAS.....	102
4.2.4 ESTUDIO EN MORTEROS	107
CAPITULO V: CONCLUSIONES.....	113
CAPITULO VI. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	115
BIBLIOGRAFÍA	116

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Diagrama de Patente sobre cementos con tierra de diatomea	20
Ilustración 2: Esquema ilustrativo de porcentaje de valores de resistencias a compresión, según la norma UNE 450 para morteros con adiciones puzolánicas.....	22
Ilustración 3: Clasificación general de las puzolanas	31
Ilustración 4: Cal fijada para diversos materiales naturales de origen volcánico.....	34
Ilustración 5: Cal fijada para diversos materiales naturales no volcánicos.....	34
Ilustración 6: Calor de Hidratación vs tiempo: morteros preparados con diferentes adiciones (cemento: tasa adición, 70:30).....	35
Ilustración 7: Diatomea marina.....	36
Ilustración 8: Comparación de mezclas de cemento con tierras de diatomeas de Hungría, Rumania y Grecia.....	38
Ilustración 9: Comparación de mezclas de cemento portland con diversas tierras de diatomeas de Grecia	39
Ilustración 10: Resistencias a Compresión Morteros con Diatomea original y calcinada	41
Ilustración 11: Resistencias a Compresión de Mezclas de Morteros con porcentajes de 5%, 10% y 15% de Tierra de Diatomea	42
Ilustración 12: Hidróxido de calcio.....	45
Ilustración 13: Equipo de granulometría laser	48
Ilustración 14: Representación esquemática del ensayo de conductividad eléctrica y pH	49
Ilustración 15: pHmetro, conductímetro y baño térmico con agitación	50
Ilustración 16: Maquina para sellar crisoles y Equipo de termogravimetría.....	52
Ilustración 17: Espectrómetro de rayos X.....	53
Ilustración 18: Equipo de microscopia electrónica microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)	54
Ilustración 19: Mufla Carbolite.....	55
Ilustración 20: Amasadora.....	59
Ilustración 21: Moldes de probetas 4x4x4 cm	60
Ilustración 22: Equipo de compactación y programador de golpes	60

Ilustración 23: Prensa mecánica para ensayo de resistencia a compresión	62
Ilustración 24: Curvas Granulométricas de Tierras de Diatomeas	64
Ilustración 25: Curva TGA y DTGA de las tierras de diatomea a) JJ; b) Guatemala; c) Bodega; d) Bodega calcinada	67
Ilustración 26: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos	68
Ilustración 27: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 2000 aumentos b) 3000 aumentos	68
Ilustración 28: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 5000 aumentos b) Microscopia a 7000 aumentos	68
Ilustración 29: Tierra de diatomea Guatemala a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos	69
Ilustración 30: Tierra de diatomea Guatemala a) Microscopia a 5000 aumentos; b)Microscopia a 7000 aumentos	69
Ilustración 31: Tierra de diatomeas Guatemala a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 1000 aumentos	70
Ilustración 32: Tierra de diatomeas Bodegas a) Microscopia a 500 aumentos y 2,000 aumentos	70
Ilustración 33: Tierra de diatomea Bodega a) Microscopia a 3,000 aumentos b) y 7000 aumentos	70
Ilustración 34: Bodega calcinada a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos	71
Ilustración 35: Bodega calcinada a) Microscopia a 2000 aumentos; b) Microscopia a 300 aumentos	71
Ilustración 36: Bodega Calcinada a) Microscopia a 5000; b) Microscopia a 7000x aumentos	71
Ilustración 37: Difractograma de tierra de diatomea JJ	72
Ilustración 38: Difractograma de Tierra de Diatomea Tipo Guatemala	73
Ilustración 39: Difractograma de tierra de diatomea Bodega	74
Ilustración 40: Difractograma de tierra de diatomea bodega calcinada.....	75

Ilustración 41: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de Guatemala, Bodega, JJ a) relación 1:9; b) relación 2:8.....	78
Ilustración 42: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de Guatemala, Bodega, JJ a) relación 3:7; b) relación 4:6.....	79
Ilustración 43: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones con relación 5:5 de Guatemala, Bodega, JJ	79
Ilustración 44: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de JJ, Guatemala, Bodega a) relación 1:9; b) relación 4:6	81
Ilustración 45: Perdida de Conductividad en suspensiones de Guatemala, JJ y Bodega a) relación 1:9; b) relación 2:8.....	83
Ilustración 46: Perdida de Conductividad en suspensiones de Guatemala, JJ y Bodega a) relación 3:7; b) relación 4:6.....	83
Ilustración 47: Perdida de Conductividad en Relaciones 5:5 de Guatemala, JJ y Bodega	83
Ilustración 48: Plantilla para clasificar la reactividad de las puzolanas.	84
Ilustración 49: Curvas Granulométricas de Tierras de Diatomea Bodega molida a diferentes tiempos	85
Ilustración 50: Perdida de Conductividad en Bodega Calcinada / Molida 30 min, Bodega molida 30 min, Bodega Calcinada a) relación 1:9; b) relación 2:8	87
Ilustración 51: Ejemplo de Curva DTG cal-tierra de diatomea a 28 días.....	90
Ilustración 52: Curvas DTG de pastas CH: Tierra de diatomea a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días.....	91
Ilustración 53: Porcentaje de fijación de cal de las pastas cal: tierras de diatomeas	94
Ilustración 54: Porcentajes de agua asociada a los hidratos de las pastas cal: tierra de diatomea	95
Ilustración 55: Curva TGA y DTG de pastas de cemento.....	96
Ilustración 56: Curvas DTG de pastas de cemento control y de cemento/tierra de diatomeas con un porcentaje del 10%. a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días	98

Ilustración 57: Curvas DTG de pastas de cemento control y de cemento/tierra de diatomeas con un porcentaje del 25%. a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días	98
Ilustración 58: Porcentajes de fijación de cal de las pastas cemento: Tierra de diatomea con relaciones de 10% y 25% a 7 y 28 días.....	100
Ilustración 59: H ₂ O asociado con los hidratos en pastas cemento: tierra de diatomea con 10% y 25% de sustitución a 7 y 28 días.	101
Ilustración 60: Micrografías de la pasta de cal/JJ para 28 días de curado a 20°C. a) CH/JJ a 2000 aumentos; b) CH/JJ a 7000 aumentos	102
Ilustración 61: Micrografías de la pasta de cal/GUAT para 28 días de curado a 20°C. a) CH/GUAT a 1500 aumentos; b) CH/GUAT a 3000 aumentos.....	103
Ilustración 62: Micrografías de la pasta de cal/BOD CALC para 28 días de curado a 20°C. a) CH/BOD CALC a 2000 aumentos; b) CH/BOD CALC a 5000 aumentos	103
Ilustración 63: Micrografías de la pasta de control para 28 días de curado a 20°C. a) Control a 2000 aumentos; b) Control a 9000 aumentos.....	104
Ilustración 64: Micrografías de la pasta con 25% de JJ para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% JJ a 6000 aumentos; b) Pasta con 25% JJ a 20000 aumentos	105
Ilustración 65: Micrografías de la pasta con 25% de GUATEMALA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% GUAT a 3000 aumentos; b) Pasta con 25% GUAT a 6000 aumentos	105
Ilustración 66: Micrografías de la pasta con 25% de BODEGA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% BODEGA a 5000 aumentos; b) Pasta con 25% BODEGA a 3000 aumentos	106
Ilustración 67: Micrografías de la pasta con 25% de BODEGA CALCINADA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% BODEGA CALC a 5000 aumentos; b) Pasta con 25% BODEGA CALC a 9000 aumentos.....	107
Ilustración 68: Resistencias a Compresión de Mezclas de morteros con 10% y 25% de sustitución de tierra de diatomea	109
Ilustración 69: Índice de actividad resistente de muestras con diatomeas JJ, Guatemala y Bodega Calcinada	111

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Componentes minerales principales del Clinker.....	25
Tabla 2: Propiedades de los constituyentes del Clinker	26
Tabla 3: Tipos de adiciones	28
Tabla 4: Los 27 productos de la familia de los cementos comunes	29
Tabla 5: Composición química del cemento utilizado	44
Tabla 6: Diámetro medio y parámetros de distribución del cemento utilizado.....	44
Tabla 7: Dosificación de pastas CEM: Puzolana.....	56
Tabla 8: Dosificación de pastas de Cal: Puzolana	57
Tabla 9: Dosificación de morteros	58
Tabla 10: Diámetros medios y parámetros de distribución de las tierras de diatomeas	63
Tabla 11: Composición química de tierras de diatomeas.....	65
Tabla 12: Porcentaje de pérdida de masa de las tierras de diatomeas en termogravimetría	67
Tabla 13: Compuestos principales de tierra de diatomea JJ.....	73
Tabla 14: Compuestos principales de tierra de diatomea Guatemala.....	74
Tabla 15: Componentes de tierra de diatomea Bodega	74
Tabla 16: Componentes de tierra de diatomea bodega calcinada	75
Tabla 17: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea JJ	77
Tabla 18: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea de Guatemala.....	77
Tabla 19: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea de tipo Bodega	78
Tabla 20: Resultados de pH de tierra de diatomea de JJ.....	80
Tabla 21: Resultados de pH de tierra de diatomea de Guatemala.....	80
Tabla 22: Resultados de pH de tierra de diatomea de Bodega.....	81
Tabla 23: Diámetros medios y parámetros de distribución de la tierra de diatomea bodega molida a diferentes tiempos	85
Tabla 24: Resultados de porcentajes de perdida de conductividad de la bodega molida por 30 minutos	87
Tabla 25: Resultados de porcentajes de perdida de conductividad de la bodega calcinada y molida por 30 minutos	87

Tabla 26: Resultados de porcentajes de pérdida de conductividad de la bodega calcinada	87
Tabla 27: Valores de pérdida total, deshidroxilación, porcentaje de cal fijada y agua combinada de hidratos para las mezclas cal: puzolana con relación 1:1 a 7 y 28 días curadas a 20°C	93
Tabla 28: Valores de pérdida total, % de cal fijada y H ₂ O de hidratos para las mezclas CEM/TD con sustituciones del 10% y 25% a 7 y 28 días.....	99
Tabla 29: Dosificación de morteros con tierras de diatomeas.....	108
Tabla 30: Resultados de Resistencias a Compresión en MPa del mortero control y morteros con 10% de sustitución de JJ, Guatemala, Bodega, Bodega Calcinada	108
Tabla 31: Índice de actividad resistente de las muestras con 25% de tierras de diatomeas.....	111

CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente proyecto de investigación se propone la utilización de tierras de diatomeas tanto de origen natural como residual para su uso como materiales puzolánicos en matrices de cemento. Este hecho conlleva la reducción del contenido de cemento en morteros, utilizando la tierra de diatomea como sustituto parcial del mismo. En este primer capítulo, se establecen las generalidades de la investigación, se plantea una breve introducción sobre el tema escogido, los antecedentes del problema asociados a la utilización del cemento, la definición del mismo, los objetivos buscados y finalmente la justificación del presente trabajo final de máster.

1.1 INTRODUCCIÓN

En la industria de la construcción a nivel mundial, el cemento es un producto esencial que cubre la demanda de la sociedad. Pero existe un problema asociado a la creciente producción del cemento y es el problema medioambiental, que supone la fabricación del mismo.

La producción de cemento representa el sector, que a nivel mundial genera mayor cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero, dado el alto consumo energético requerido por unidad de producción. Se estima que comprende el 5% de las emisiones totales de CO₂. [1]

Cada vez existe una mayor conciencia medioambiental a nivel mundial y el sector de la industria cementera debería contribuir a la reducción en el consumo de los recursos naturales, mediante la reutilización de materiales residuales procedentes de otros sectores como los industriales o agrícolas entre otros. Esta reutilización contribuye al desarrollo sostenible y beneficia al medio ambiente. [2]

En las décadas recientes, las consideraciones ambientales y los requisitos sobre eficiencia energética han impulsado a los investigadores a fijarse en el desarrollo sostenible. La producción de una tonelada de cemento equivale aproximadamente a una

tonelada de emisiones de CO₂. Por lo tanto, la aplicación de cementos alternativos con sustitución del cemento Portland, está creciendo rápidamente, lo cual genera grandes beneficios a la vez de producir mejoras en las propiedades del hormigón. [3]

Entre las alternativas potenciales que existen actualmente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero del cemento portland, está la utilización de puzolanas como sustituto el cemento Portland, ya sea como adición, sustituyendo parte de este último o añadiéndolas directamente en el proceso de fabricación del cemento, produciendo así los denominados cementos puzolánicos. Otra de las alternativas es la investigación de nuevos materiales conglomerantes que sustituyan totalmente al cemento portland como material de construcción; estos nuevos materiales son entre otros, los denominados cementos de activación alcalina o geopolímeros.

El principal propósito de esta investigación es determinar el comportamiento de tres materiales de distintos orígenes, pero todos ellos pertenecientes a la familia de las denominadas tierras de diatomeas. Las tierras de diatomeas tienen propiedades puzolánicas por lo cual se estudiará el comportamiento de los distintos materiales al emplearlos como sustituto del cemento Portland con porcentajes en peso del 10% y 25%. Las tres tierras de diatomeas escogidas son de distintos orígenes: natural y residual. La diatomea natural proveniente de la empresa JJS Minerals es usada principalmente en la industria como filtrante. Además se estudia una diatomita natural proveniente de un yacimiento en Guatemala, que ha sido suministrada por la Universidad de San Carlos de Guatemala. Por último, la diatomea residual proviene del residuo generado en el procesamiento de vinos de Bodegas Gandia en Utiel (Valencia). Una cuarta muestra se ha generado cuando esta última tierra de diatomeas residual, se ha sometido a un proceso de calcinación a 500°C, para eliminar la materia orgánica procedente de este procesamiento, a fin de mejorar sus propiedades puzolánicas.

En general podemos decir que la tierra de diatomeas también conocida como Diatomita y Kieselguhr, es un mineral de origen vegetal que está constituido por fósiles de algas unicelulares microscópicas que se formaron hace millones de años. La tierra de diatomea está compuesta de nano partículas de sílice amorfa, y contiene entre un 87 –

91% de SiO_2 y una pequeña cantidad de alúmina (Al_2O_3) así como de óxido de hierro (Fe_2O_3). [2]

La tierra de diatomea se considera un material químicamente similar al humo de sílice, con relativamente altos contenidos de sílice amorfa. Mezclado con el cemento Portland, es una potente puzolana, sin embargo, su mayor tamaño de partícula podría producir que no se obtuviera el mismo efecto de filler ni puzolánico que en el humo de sílice ni por tanto, el mismo incremento de resistencia. [4]

Una desventaja que ha restringido de alguna manera el uso de la tierra de diatomeas en el hormigón de cemento portland es la tendencia de dicho material a absorber agua, lo que vuelve la mezcla más seca que cuando se utiliza únicamente cemento.[5]

Debido a sus características; en las que se incluye contar con una estructura porosa, tener un alto contenido de sílice, baja densidad y resistencia térmica, la tierra de diatomea es ampliamente utilizada como filtro, soporte catalítico, soporte biológico, relleno funcional y adsorbente. [2]

1.2 ANTECEDENTES

En 1950, Charles A. Frankenhoff presentó la patente de fabricación de un cemento con adiciones de tierra de diatomeas. En dicha patente, el inventor aseguró haber descubierto un método que eliminaba la absorción indeseada de agua de la tierra de diatomeas y hacía posible el abastecimiento de dicho material sin necesidad de maquinaria de procesamiento costosa. [5]

Según Charles A. Frankenhoff, su invención proveía además un método de enfriamiento rápido del Clinker del cemento después de ser descargado de los hornos de calcinación, y al mismo tiempo secaba la tierra de diatomea húmeda, así como la molienda hasta cierto punto en el enfriador. Su invención determinaba la inclusión de la

tierra de diatomeas, de una manera que su absorción de agua se veía reducida aproximadamente a la mitad, con respecto a la tierra de diatomea convencional. [5]

En resumen, el invento comprende la introducción de tierra de diatomeas húmeda en granos u de otra forma en el Clinker caliente dentro de los hornos de cemento rotatorios. Luego este material es volteado en un enfriador rotatorio de Clinker ordinario. Una vez que el material se enfría, el producto es molido. El procedimiento es explicado en la ilustración 1. [5]

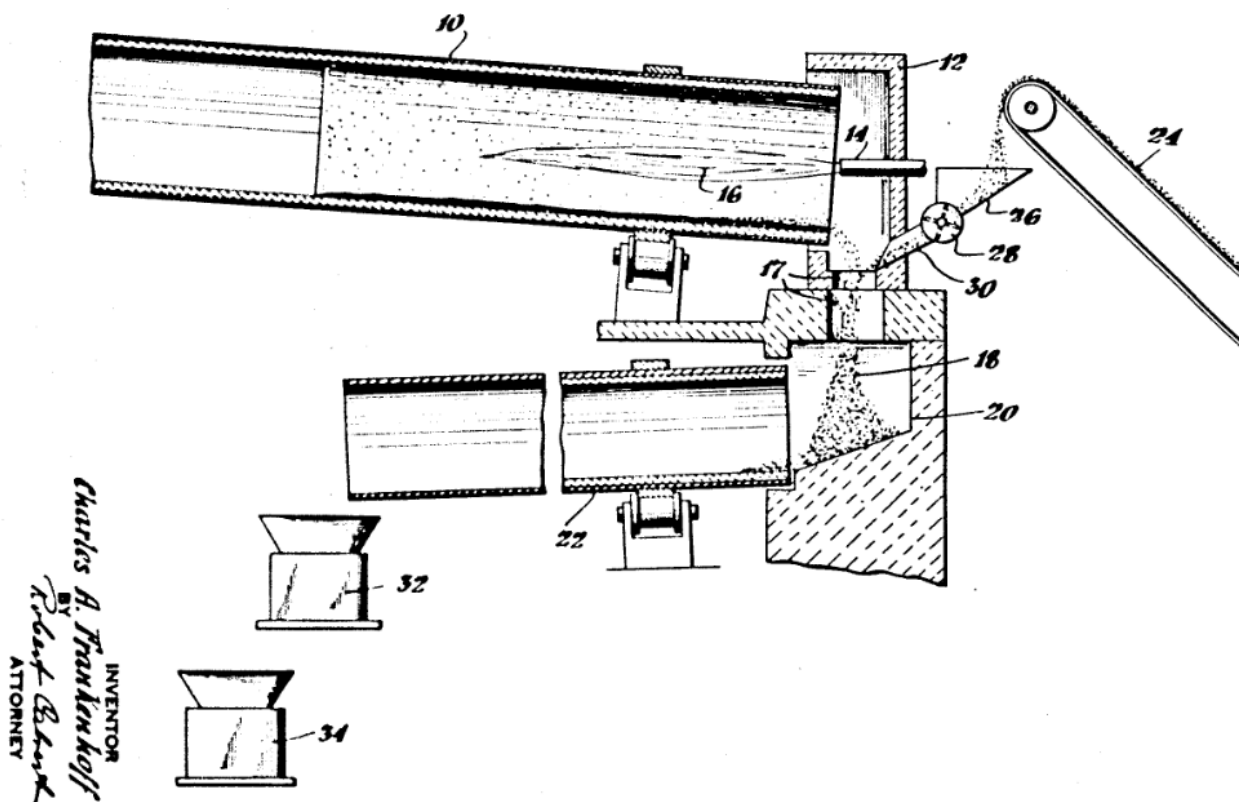


Ilustración 1: Diagrama de Patente sobre cementsos con tierra de diatomea

Fuente: Frankenhoff Charles A [5]

En la ilustración 1 se observa un horno rotatorio de cemento con su cabeza de fuego (12), su quemador (14), y flama (16) con la abertura (17), por la cual el Clinker cae (18) dentro de la tolva (20) y es enviado al enfriador rotatorio de Clinker (22). [5]

La banda transportadora (24) envía la tierra de diatomeas a una tolva (26) con su dispositivo medidor (28) y es descargada (30) en el chorro del Clinker que pasa a través de la abertura (17). Debajo del enfriador de Clinker está colocado el molino (32) y debajo de éste, la maquinaria para realizar una molienda con mayor finura (34). [5]

En la operación ocurren los siguientes pasos: [5]

- Los componentes del cemento son calcinados de la manera usual en el horno (10).
- Son descargados en el enfriador del Clinker y mezclados con la tierra de diatomea proveniente de la banda transportadora (24).
- La mezcla se mantiene en contacto mientras pasa a través del enfriador (22), hasta que la tierra de diatomea es mezclada y secada por el calor del Clinker caliente.
- La mezcla enfriada se reduce en tamaño con la maquinaria (32) y (34) a la finura requerida.
- Preferiblemente, antes de ser mezclada con el Clinker, la tierra de diatomea debe ser triturada o tamizada a un tamaño que pase por las mallas 30 hasta la 100

De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada para este trabajo, sobre el uso de la tierra de diatomeas en morteros y hormigones, existen diversos argumentos contradictorios en lo que respecta el efecto que ocasiona la diatomea en las propiedades de la pasta del cemento. Esta recopilación bibliográfica se recoge en el apartado 3.1.2 Tierra de Diatomeas.

1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

En la presente sección se describen las generalidades de la situación problemática existente, así como también se plantean las preguntas de investigación, la importancia de la misma y se definen los objetivos.

1.3.1 ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Se requieren cumplir los estándares de resistencia mecánica que solicitan las normas internacionales para poder plantear el uso de la tierra de diatomea como sustituto parcial del cemento Portland. Entre los estándares a considerar, está la norma UNE 450-1.

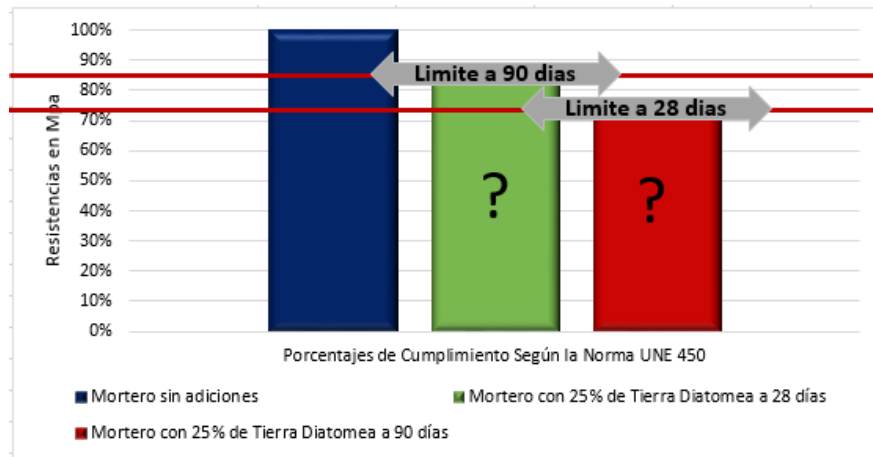


Ilustración 2: Esquema ilustrativo de porcentaje de valores de resistencias a compresión, según la norma UNE 450 para morteros con adiciones puzolánicas

En la ilustración 2 se observa un esquema ilustrativo con la intención de representar lo que menciona la norma UNE 450-1. Dicha especificación menciona que un mortero con una adición puzolánica del tipo ceniza volante, con el 25% debe alcanzar a los 28 días una resistencia del 75% con respecto a al mortero sin adiciones. Además, a los 90 días, la resistencia debe ser igual o mayor al 85%, para considerar el cumplimiento de la norma. [6] En esta investigación se confirmará si las tierras de diatomeas en estudio, logran estas especificaciones de la norma.

1.3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La principal motivación del trabajo es el estudio de la posible utilización de diferentes tierras de diatomeas como sustitutos en ciertos porcentajes de cemento Portland.

1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el uso potencial de tres tipos de tierra de diatomea como puzolanas en matrices de cemento portland.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Definir las propiedades químicas y físicas de las tierras de diatomeas elegidas.
2. Realizar un estudio experimental con el fin de conocer la factibilidad de estas tierras de diatomea como puzolana.
3. Analizar futuras líneas de investigación en la utilización de la tierra de diatomea.

1.5 JUSTIFICACIÓN

La principal utilidad de la investigación es conocer la posibilidad de utilizar la tierra de diatomea, como un material puzolánico que actúe como sustituto parcial del cemento Portland, sin que afecte de manera cuantitativa los estándares de resistencia a compresión de dicho material.

Al reducir el contenido de cemento en los hormigones se podría disminuir la cantidad de emisiones de CO₂ generados por el proceso de fabricación de dicho cemento. Además, por una parte, el uso de una tierra de diatomeas natural de Guatemala podría abrir la posibilidad de su uso en el entorno del yacimiento del cual procede, lo que supondría para este país un ahorro económico y medioambiental y un uso alternativo de sus recursos naturales. Por otra parte, el posible uso de una diatomita residual, procedente de la industria vinícola, supondría también un ahorro económico y medioambiental y una valorización del residuo, que de otra manera tendría que ir a un vertedero controlado.

El evaluar tres tipos de tierras de diatomeas procedentes de diferentes lugares representa una oportunidad para obtener más información sobre sus propiedades

mecánicas y físico-químicas. Su comparación permitirá tener una idea de en qué estado es más probable la viabilidad del uso de la tierra de diatomea en el campo de la construcción.

El conocimiento del potencial que representan las tierras de diatomeas permitiría fijar umbrales en las propiedades de dicho material, para mantener la calidad del producto final, el cual podría llegar a ser la fabricación de un cemento puzolánico.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

2.1 CEMENTO PORTLAND

El cemento portland es producido al calentar a una temperatura de 1450°C una mezcla de cal y arcilla u otros materiales de composición similar y suficiente reactividad. De esta manera se obtiene el Clinker. El Clinker es mezclado con yeso para controlar la velocidad de fraguado. [7]

Por lo general, el Clinker contiene una composición aproximada del 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y un 3% de otros componentes; además contienen normalmente cuatro fases principales llamadas alita, belita, aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico . Otras fases como sulfatos alcalinos y oxido alcalinos están presentes en cantidades menores. [7]

Los componentes minerales principales del Clínker son resultado de la combinación de dos o más óxidos principales y forman compuestos mixtos, los cuales se muestran en la tabla 1: [8]

Denominación	Formula Química	Sigla
Silicato tricálcico	SiO · 3CaO	C ₃ S
Silicato bicálcico	SiO ₂ · 3CaO	C ₂ S
Aluminoferrito tetracálcico	Fe ₂ O ₂ · Al ₂ O ₃ · 4CaO	C ₄ AF
Aluminato tricálcico	Al ₂ O ₃ · 3CaO	C ₃ A
Ferrito dicálcico	Fe ₂ O ₃ · 2CaO	C ₂ F

Tabla 1: Componentes minerales principales del Clinker

Fuente: Oscar Mauricio Sierra Acuña [8]

Cada uno de estos constituyentes del Clinker tienen propiedades únicas, la cuales se detallan en la tabla 2:

Propiedades	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	C ₂ F
Velocidad de hidratación	Grande	Pequeña	Grande	Instantánea	Grande
Calor de hidratación	Grande	Pequeña	Pequeña	Grande	Pequeña
Resistencias mecánicas	Grande	Grande	Escasa	Escasa	Escasa
Resistencias químicas	Aceptable	Buena	Buena	Muy mala	Buena

Tabla 2: Propiedades de los constituyentes del Clinker

Fuente: Oscar Mauricio Sierra Acuña [8]

La hidratación se produce cuando un compuesto anhidro reacciona con agua y se obtiene un compuesto hidratado. El proceso de hidratación del cemento Portland y la cinética de reacción dependen de: [8]

- Composición de las fases en el cemento y de la presencia de otros iones.
- Finura del cemento, en particular de su distribución de tamaño de partículas y su superficie específica.
- Relación agua/cemento.
- Temperatura de curado.
- Presencia de adiciones.

La hidratación del cemento es función de las reacciones entre los constituyentes del cemento C₃S, C₂S, C₃A y C₄AF y el agua, además de la presencia de yeso. De manera general, se producen las siguientes reacciones: [8]

- Alita C₃S: Reacciona rápidamente formando CSH o Tobermorita y Ca(OH)₂ o portlandita
- Belita C₂S: Reacciona más lentamente
- Formación de etringita: Reacción del aluminato tricalcico más agua en presencia de sulfato cálcico.
- Formación de Aluminato cálcico hidratado

La alita o silicato tricálcico, es el constituyente más importante del Clinker del cemento portland, que constituye entre un 50% - 70%. Reacciona relativamente rápido con el agua y en los cementos Portland es la fase constituyente más importante para el desarrollo de la resistencia. [7]

La Belita o silicato bicálcico constituye un 15% - 30% del Clinker en los cementos Portland. Reacciona lentamente con el agua, por lo tanto, contribuye poco a la resistencia durante los primeros 28 días, pero aporta sustancialmente al incremento de la resistencia que ocurre posteriormente. Al cabo de un año, las resistencias obtenidas por la hidratación de la alita y belita pura son casi las mismas bajo condiciones similares. [7]

El aluminato tricálcico constituye el 5% - 10% de los Clinker en el cemento Portland ordinario. Reacciona rápidamente con el agua y puede causar fraguados rápidos indeseables a menos que se agregue un agente controlador, el cual suele ser el yeso. De esta manera forma etringita, que más tarde se transforma en monosulfoaluminato. El ferroaluminato tetracálcico suele constituir el 5 – 15% de los Clinker de cemento portland. [7]

La relación con la cual reacciona el cemento portland con el agua aparentemente es variable, posiblemente debido a las diferencias en la composición u otras características, pero en general su reacción es alta e intermedia entre la de alita y belita a edades posteriores. [7]

2.1.1 TIPOS DE CEMENTO PORTLAND

La gran mayoría de los cementos Portland en el mundo son diseñados para uso general en la construcción. Las especificaciones que dichos cementos deben cumplir es similar, pero no idéntica, en todos los países. [7]

Las especificaciones están, por lo general, basadas parcialmente en la composición química o en las propiedades físicas y mecánicas, como la superficie específica, el tiempo de fraguado o su resistencia a compresión en condiciones normalizadas. El

contenido de MgO usualmente está limitado a 4 – 5%, ya que un exceso de estas cantidades en un 2% aproximadamente podría producir expansiones en el hormigón endurecido. [7]. La cal libre puede comportarse de manera similar y por ello también se fija un límite. Un exceso de contenido de SO₃ puede conllevar también a una expansión retardada y usualmente se imponen límites entre un 2.5 – 4% en SO₃. [7]

Los álcalis pueden provocar reacciones expansivas con ciertos agregados y algunas especificaciones nacionales limitan su contenido a un 0.6% de Na₂O equivalente . Otros límites superiores utilizados en las especificaciones se relacionan con el residuo insoluble y la pérdida al fuego. [7]

La norma UNE 197-1 coloca designaciones a las adiciones autorizadas para ser utilizadas como componentes del cemento. Dichas puzolanas pueden ser utilizadas en diferentes cantidades y partiendo de dicho valor se crean los subtipos de cemento. En la tabla 3 se presentan las designaciones de los tipos de adiciones según la UNE 197-1. [8]

Adiciones	
Elemento	Designaciones
Escoria de alto horno	S
Humo de sílice	D
Puzolana natural	P
Puzolana natural calcinada	Q
Ceniza volante silicea	V
Ceniza volante Calcareo	W
Esquistos calcinado	T
Caliza L	L
Caliza LL	LL

Tabla 3: Tipos de adiciones

Fuente: UNE 197-1 [9]

De este modo, los tipos y subtipos de los cementos, en función de las adiciones que contengan, quedan constituidos, con sus respectivas denominaciones y designaciones [8]. De acuerdo a la norma UNE 197-1, existen 27 diferentes productos de la familia de los cementos comunes y su designación. Dichos productos se agrupan

en cinco tipos principales: CEM I Cemento Portland, CEM II Cemento Portland con adición, CEM III Cemento con escorias, CEM IV Cemento puzolánico, CEM V Cemento compuesto. La composición de cada uno de los productos de la familia de los cementos comunes debe estar de acuerdo con la tabla 4: [9]

Tipos principales	Designación y denominación de los 27 productos (tipos de cementos comunes)		Composición (proporción en masa ^a)										Componentes minoritarios adicionales	
			Componentes principales									Caliza		
			Clinker	Escoria de horno alto	Humo de sílice	Puzolana		Ceniza volante		Esquisto calcinado				
						natural	natural calcinada	silíceas	calcáreas					
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con esquisto calcinado	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Cemento Portland compuesto ^c	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5	
CEM II/B-M		65-79	<----- 21-35 ----->									0-5		
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico ^c	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Cemento compuesto ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->			-	-	-	-	0-5	

^a Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales.
^b La proporción de humo de sílice está limitada al 10%.
^c En los cementos Portland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en los cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en los cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clinker se deben declarar en la designación del cemento (véanse los ejemplos en el capítulo 8).

Tabla 4: Los 27 productos de la familia de los cementos comunes

Fuente: EN 197-1 [9]

2.2 PUZOLANAS

Originalmente el termino puzolana se aplicaba a la toba volcánica encontrada a los pies del Monte Vesubio. En la actualidad, es utilizado para definir a los materiales, que, a pesar de no ser cementantes, tienen constituyentes que al combinarlos a temperatura ambiente con cal y agua forman compuestos de naturaleza similar a los formados en la hidratación del cemento portland El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ requerido para la reacción puzolanica puede venir directamente de la cal hidratada o de la hidratación de un cemento portland . [10]

Las puzolanas naturales han sido utilizadas desde hace 6000 – 7000 años atrás. Malinowski y Frifelt (1993) reportaron que el ejemplo más antiguo de un conglomerante hidráulico es de 5000 -4000 años antes de Cristo. Dicho hormigón era una mezcla de cal y puzolana natural, más concretamente se trataba de una tierra de diatomea del Golfo Pérsico. El siguiente reporte del uso de puzolanas ocurrió en la región mediterránea. La puzolana utilizada fue la ceniza volcánica producida por dos erupciones volcánicas entre 1600 y 1500 años antes de Cristo. [3]

La ceniza volante, la escoria granulada de alto horno, el humo de sílice (sílice activa, microsílíce) y las puzolanas naturales con o sin calcinar, tales como esquistos calcinados, arcilla calcinada o metacaolin, son materiales que, cuando son usados conjuntamente con el cemento portland contribuyen a la mejoría de las propiedades del hormigón endurecido, debido a sus propiedades hidráulicas, puzolánicas o ambas. [11]

La investigación en las especificaciones y métodos de prueba de las puzolanas empezaron en los años 30 cuando la ceniza volante fue usada en el cemento para la preparación de hormigones. La primera clasificación de las puzolanas naturales, basada en los constituyentes puzolánicos, fue introducida en los años 50. Además, las investigaciones sobre el rendimiento del humo de sílice en el hormigón empezaron en los países escandinavos alrededor también de 1950. [10]

En cuanto a las normas utilizadas en Estados Unidos, las escorias granuladas de alto horno de hierro se presentan en la ASTM C989 (ASASHTO M302) y se subdividen en escorias con bajo, moderado y alto índice de actividad (Grado 80, 100 y 120 respectivamente).

Las cenizas volantes y puzolanas naturales se encuentran en la ASTM C618 (AASHTO M295) y se subdividen en clase N para las puzolanas naturales o calcinadas, clase F para cenizas volantes con bajo contenido en cal y con propiedades puzolánicas y clase C para las cenizas volantes con alto contenido en cal y con propiedades puzolánicas y hidráulicas. El humo de sílice se agrupa en la ASTM C1240. [11]

Franco Mazza, clasifica los diferentes tipos de puzolanas de la siguiente manera:[12]

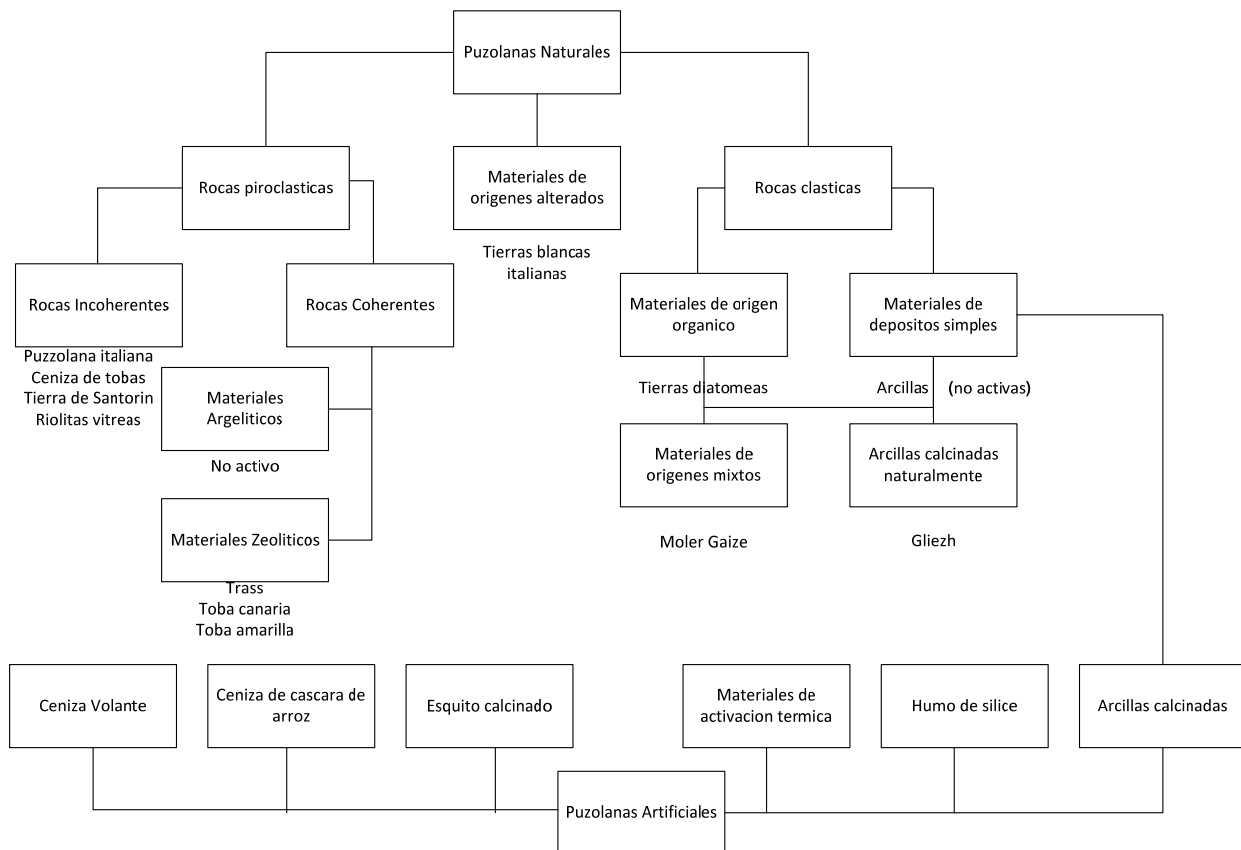


Ilustración 3: Clasificación general de las puzolanas

Fuente: Franco Mazza [13]

2.2.1 PUZOLANAS NATURALES

Las puzolanas naturales se usan desde hace siglos. El término “puzolana” viene de una ceniza volcánica extraída en Pozzuoli, un pueblo de Nápoles, Italia. Esta ceniza fue resultado de la erupción del Monte Vesubio, en 79 d.C, sin embargo, el empleo de la ceniza volcánica y de la arcilla calcinada en otras culturas data de 2000 a. C. o tal vez antes. Muchas de las estructuras romanas, griegas, indianas y egipcias, producidas con conglomerantes que incluyen puzolana, se las pueden visitar aún hoy, comprobando la buena durabilidad que poseen estos materiales. [11]

Las puzolanas naturales más comúnmente empleadas hoy, suelen someterse a procesos de calcinación para mejorar sus propiedades. Son los materiales procesados, los cuales se tratan por altas temperatura en los hornos y después se muelen hasta que se transformen en un polvo fino. Estos materiales incluyen arcillas calcinadas, esquistos calcinados, metacaolín y tierras de diatomeas. Las puzolanas naturales se clasifican por la ASTM C618 (AASHTO M 295) como puzolana Clase N. [11]

El origen de las puzolanas naturales puede ser puramente mineral u orgánico, sin embargo, se pueden encontrar algunos materiales mixtos. Cuando son de origen mineral, las puzolanas usualmente son materiales ubicados en las proximidades de volcanes. Dependiendo de su viscosidad, tasa de enfriamiento, y contenido de gas, el magma original genera ceniza, piedra pómez o escorias. [14]

Los materiales no volcánicos provienen de rocas que fueron simplemente depositados, como arcilla, o tienen un origen orgánico como la tierra de diatomea, la cual contiene restos de esqueletos silíceos de los microorganismos que fueron depositados por el agua de mar. Algunas puzolanas pueden estar compuestas de arcilla o arena, como la que se encuentra en Dinamarca. En España, se encuentran los depósitos de puzolanas no volcánicas más grandes en las provincias de Albacete y Jaén. Igualmente, en Salamanca y Zamora se encuentran materiales sedimentarios conocidos como rocas opalinas, cuyo componente principal es sílice no cristalina. [14]

De acuerdo a la literatura, no existe diferencia sustancial en la composición química de los diferentes tipos de puzolanas naturales. Todas son altamente ácidas, con predominio de óxidos de sílice, aluminio y hierro, los cuales generalmente aportan el 70% del peso total; sin embargo, en algunos casos la sílice puede llegar a ser el 90%. Los valores de pérdida al fuego entre las tierras de diatomeas tienden a estar entre 7-15%. [14]

La composición mineralógica, la cual es determinante para la actividad del material, varía ampliamente de una puzolana a otra. Así, por ejemplo, el principal componente cristalino de la piedra pómez es la augita, un piroxeno, constituyente mayoritario en las rocas eruptivas. Los constituyentes predominantes en las tobas volcánicas son las zeolitas y los feldespatos. La tierra de diatomea suele contener calcita, cuarzo y en menor medida cristobalita y tridimita. [14]

Revisando la bibliografía, podemos comentar el estudio que presenta M.I. Sánchez de Rojas Gómez, donde analizaron la fijación de cal de varias puzolanas naturales volcánicas y no volcánicas. Para ello, utilizaron un método químico acelerado el cual, aplicado a sistemas de puzolanas/hidróxido de calcio, propone una escala de puzolanidad de las muestras. Las tasas de fijación de cal en las puzolanas naturales varían dependiendo de su origen. [14]

En la ilustración 4 se muestran los valores de cal fijada a 7 y 28 días para las siguientes puzolanas volcánicas: piedra pómez de la Ciudad Real, piedra pómez de Girona, tobas de las islas Canarias, tobas de Murcia, tobas de Huelva y tobas de Almería. [14]

De igual manera, en la ilustración 5 se evaluó las siguientes puzolanas no volcánicas: roca opalina de Salamanca, roca opalina de Zamora y tierra de diatomea de Sevilla, Jaén y Albacete. [14]

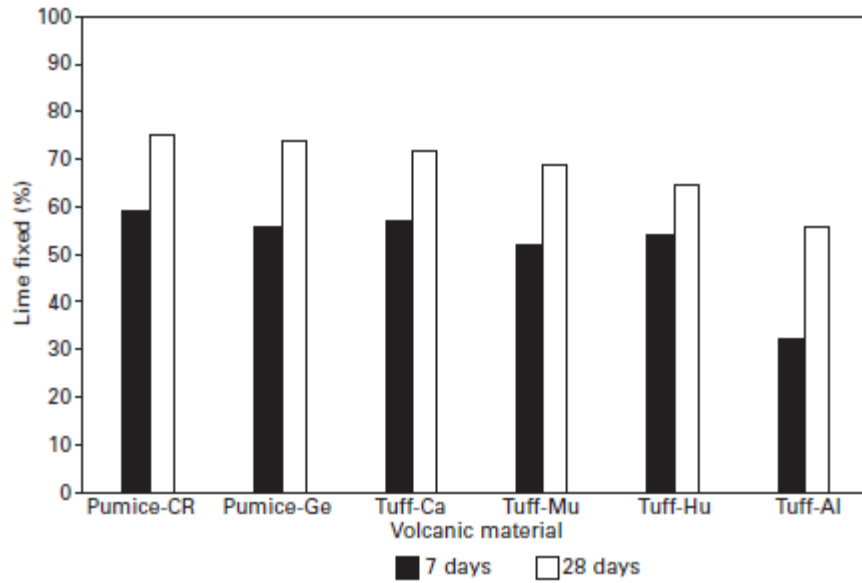


Ilustración 4: Cal fijada para diversos materiales naturales de origen volcánico

Fuente: M.I. Sánchez de Rojas Gómez [14]

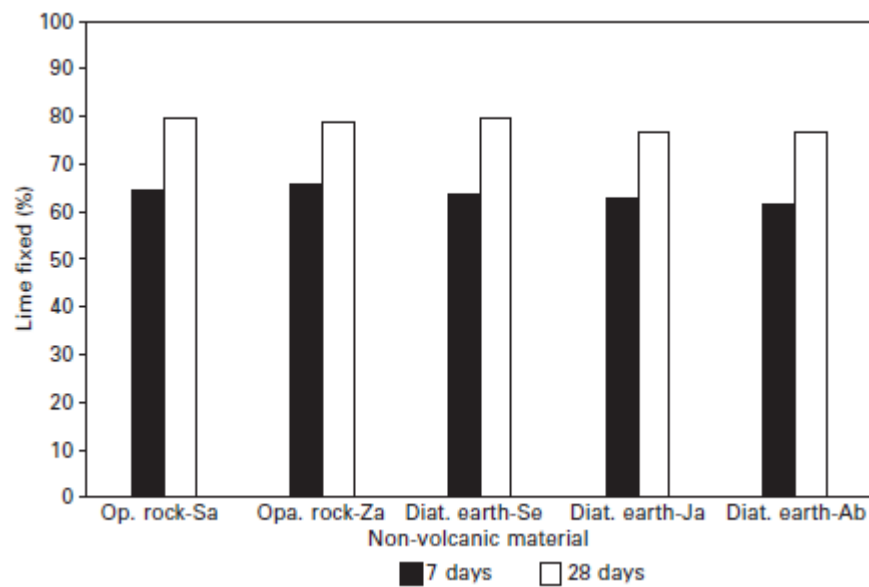


Ilustración 5: Cal fijada para diversos materiales naturales no volcánicos

Fuente: M.I. Sánchez de Rojas Gómez [14]

De acuerdo a estos gráficos, la opalina es la puzolana más activa, seguido por la tierra de diatomea, piedra pómez y tobas. De las tobas, los mejores rendimientos fueron presentados por los materiales de las Islas Canarias. [14]

El uso de puzolanas en el cemento reduce el calor de hidratación del hormigón, sin embargo, la reacción cal/puzolana también genera calor, lo cual explicará por qué la disminución de este parámetro no es proporcional a la cantidad de clinker reemplazado. [14]

La ilustración 6 presenta el calor de hidratación generado por morteros con diferentes tipos de puzolanas, con una relación cemento- puzolana de 70:30. [14]

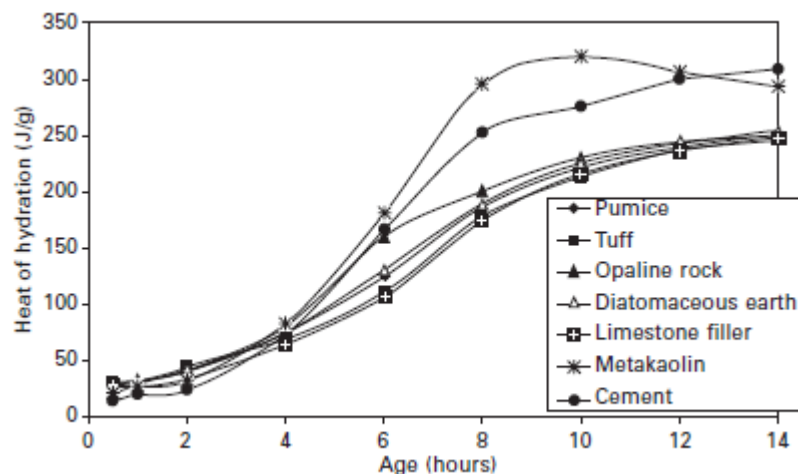


Ilustración 6: Calor de Hidratación vs tiempo: morteros preparados con diferentes adiciones (cemento: tasa adición, 70:30)

Fuente: M.I. Sánchez de Rojas Gómez [14]

2.2.2 TIERRA DE DIATOMEAS

La diatomita es una roca sedimentaria silíceo fina, suave y muy pulverizable; usualmente de color claro. Es porosa, con muy baja densidad y químicamente inerte a la mayoría de líquidos y gases. La tierra de diatomeas es su nombre común, pero es más apropiado para el sedimento menos consolidado. [15]

Los depósitos resultan de la acumulación de paredes celulares de diatomeas muertas en los océanos y aguas dulces, las cuales son ricas en sílice. Las diatomeas son algas microscópicas unicelulares, contienen un esqueleto silíceo el cual consta de dos válvulas y se acoplan como una pastilla. [15]

Los restos de diatomeas fosilizadas van variando en tamaño desde menos de 1 micrómetro hasta más de 1 milímetro en diámetro, pero típicamente miden de 10 μm a 20 μm transversalmente. Contienen una amplia variedad de formas, desde esferas a cilindros, discos, escaleras, plumas y agujas. Cada depósito tiene características de ensamblaje que han servido para identificar el origen del material para propósitos de clasificación. [15]

Entre especies extintas y vivas de diatomeas, existen más de 10,000 especies, algunas de ellas pueden vivir en el hielo y en primaveras calientes, así como en pantanos o incluso en cortezas húmedas, pero son más abundantes en aguas claras, ya sea salada o dulce. [15]

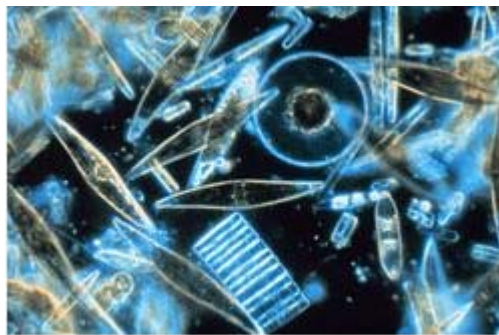


Ilustración 7: Diatomea marina

Fuente: The Diatoms: Biology & Morphology of the Genera.

Como se ha comentado anteriormente, la tierra de diatomea está compuesta mineralógicamente principalmente de calcita y cuarzo, y de manera minoritaria de cristobalita y tridimita, Las reservas mundiales de diatomea están estimadas en unas 800 millones de toneladas métricas. Este dato es 400 veces más elevado que el consumo mundial anual, el cual anda en 1,95 millones de toneladas. Aproximadamente, de los 800 millones de toneladas métricas, 250 se encuentran en los Estados Unidos. [15]

En la antigüedad, la diatomea era utilizada por los griegos como un abrasivo y para hacer bloques y ladrillos livianos. En el año 535 A.C, los bloques de tierra de diatomea fueron usados en un domo de 30 metros de diámetro de la iglesia de Santa Sofía en Constantinopla. Uno de los primeros usos de la diatomita fue como bloques y ladrillos para el aislamiento del calor. Hoy en día, la diatomea es utilizada principalmente en filtros, pero también es usado como un absorbente de derrames industriales, un filler en una variedad de productos que van desde pinturas a químicos secos, un material aislante en las aserradoras, un abrasivo templado en pulidos y como adición en el cemento. [15]. En agricultura también es usado como fertilizante e insecticida en tierras para cultivo, ya que, al ser un producto natural, es inocuo y no presenta riesgos para la salud o contaminación.

La tierra de diatomeas ha sido evaluada en relación a la tecnología del hormigón. Las diatomeas son altamente reactivas con cal, debido a su alto contenido de sílice amorfa y su gran superficie específica. Sin embargo, el uso de diatomeas en el hormigón está obstaculizado por la forma de su partícula, la cual tiene un efecto desfavorable en la consistencia de la pasta y ocasiona que la demanda de agua por parte del hormigón aumente. Por otro lado, la tierra de diatomea ha sido sugerida para ser utilizada en el proceso de curado interno. Según K. Kovler et al., la capacidad de absorción de agua de las tierras de diatomeas, permite hidratar el hormigón internamente durante su tiempo de curado, actuando como una fuente de agua para el curado interno. [16]

En el 2003, se investigó sobre la influencia de rocas biogénicas ricas en micro sílice sobre las propiedades de cementos mixtos. En este estudio se analizaron rocas diatomitas de zonas diferentes. La materia prima se recolectó en Hungría, Rumania y Grecia. [17]

Los investigadores Stamatakis, Fragoulis, Csirik, Bedelea, y Pedersen recolectaron tierras de diatomeas de Hungría, Rumania y Grecia para analizarlas como sustitutos parciales de cemento Portland. Las mezclas fueron realizadas acorde a la norma UNE 196-1. [17]

En la ilustración 8 se presentan los resultados obtenidos donde todas las mezclas con porcentajes de sustitución de tierras de diatomeas superan a la muestra de control. De acuerdo a dicho estudio, la efectividad de la tierra de diatomea como puzolana, depende del contenido de sílice reactiva que tenga dicho material. [17]

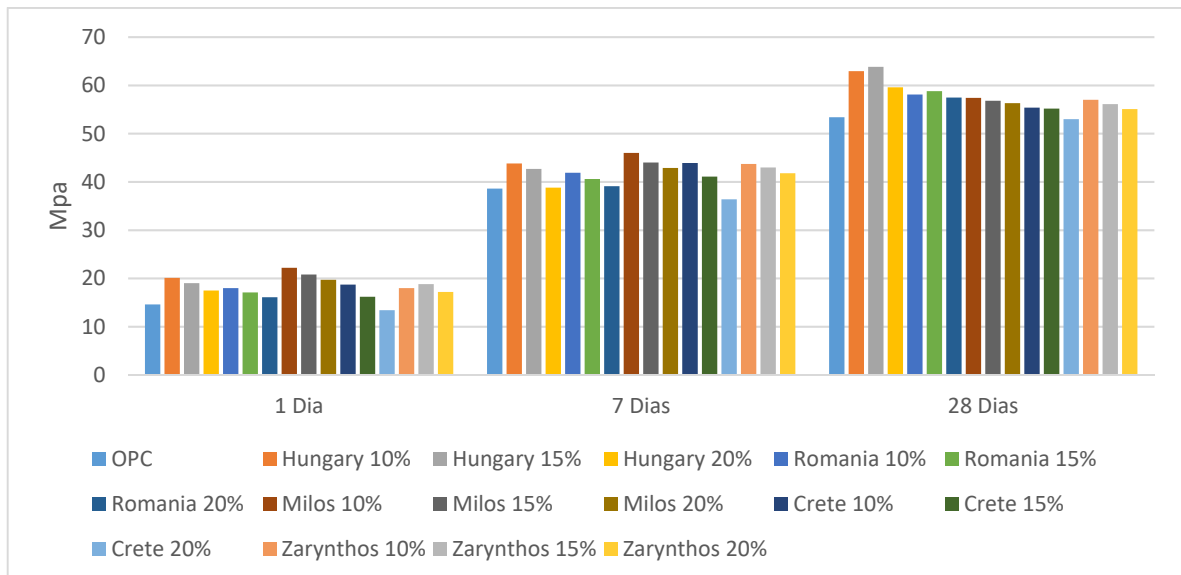


Ilustración 8: Comparación de mezclas de cemento con tierras de diatomeas de Hungría, Rumania y Grecia

Fuente: Stamatakis et al. [17]

Según el artículo, el uso de las rocas de tierra de diatomeas como adiciones al cemento tiene inconvenientes por su mayor demanda de agua, pero las resistencias a compresión de los cementos producidos en laboratorio exhibieron valores más altos que los de solo cemento portland. Los valores de resistencias a compresión más altos se obtuvieron con las rocas de diatomeas de Hungría, lo cual coincide con su mayor contenido en sílice reactiva. En dicho estudio recomiendan que la mayor demanda de agua puede ser superada con el uso de superplastificantes. [17]

En el 2005, D Fragoulis et al. presentaron un estudio llamado “The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures”. El objetivo de este estudio era evaluar rocas diatomitas como un material puzolánico. Para ello se usaron cuatro tipos de tierra de diatomeas, obtenidos de dos lugares diferentes con respecto a una puzolana estándar (MILOS) utilizada en

dicho país en la producción de cemento. Las proporciones de las mezclas fueron realizadas de acuerdo a la UNE 196-1. [18]

Los resultados a compresión se presentan en la ilustración 9, donde se puede observar que la mezcla con el 15% de tierra de diatomeas, llamada Giannota fue la que presentó resistencias a compresión más elevadas a los 28 días. Además, las mezclas con sustituciones de tierra de diatomea tipo Kazani, sobrepasaron las resistencias a los 28 días de la muestra control, en todos los porcentajes de reemplazo realizados. Es importante resaltar, que en general existe una reducción de resistencias en las mezclas cuando existen porcentajes de reemplazo del 20%.

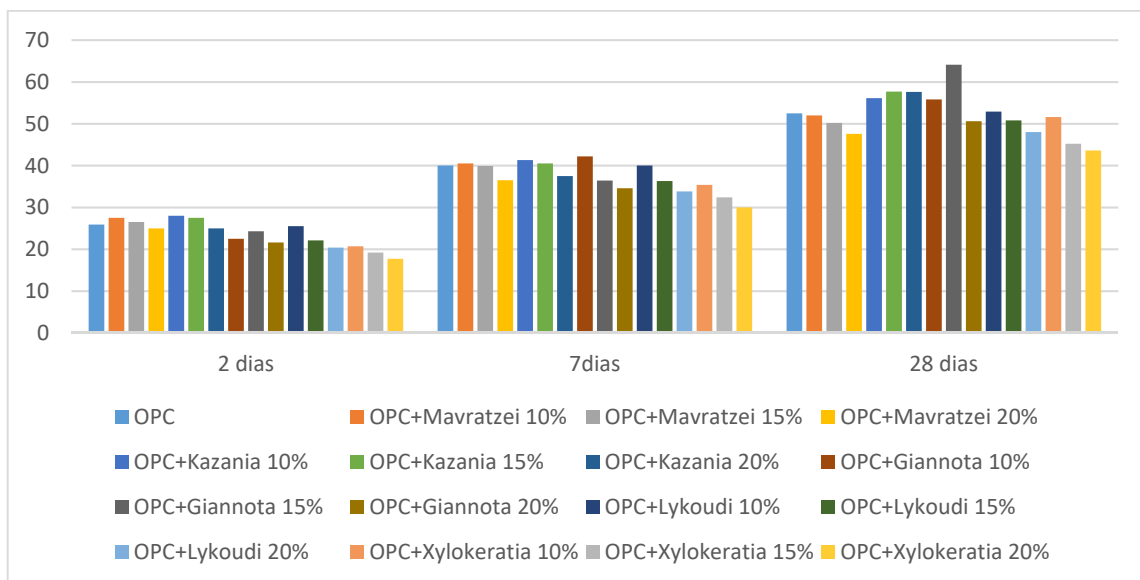


Ilustración 9: Comparación de mezclas de cemento portland con diversas tierras de diatomeas de Grecia

Fuente: Fragoulis et al. [18]

La adición de la diatomea en el cemento produjo un aumento drástico de la superficie específica. Las mezclas con diatomeas produjeron una mayor demanda de agua que el cemento portland ordinario, debido a su mayor superficie específica.

El tiempo inicial y final de fraguado aumentó con respecto a las muestras con cemento portland y con la puzolana MILO. En cuanto a la resistencia mecánica, los

cementos con tierras de diatomeas que excedían los 500 cm²/gr de finura presentaban mayores capacidades que el cemento portland y la toba puzolánica Milos [18].

En el 2007, A.C Aydin y R. Gul, investigaron el uso de materiales naturales como aditivos retardantes en la producción de hormigón en clima cálido. Se analizó la influencia de dos materiales naturales (piedra pómez y diatomita) actuando como aditivos, en el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas del hormigón.

En dicho estudio se realizaron nueve mezclas de hormigón en tres series con mezclas de control conteniendo 300 kg/m³ de cemento. Estas mezclas de control fueron modificadas con 1%, 2% y 4% de piedra pómez o diatomea en sustitución del cemento. [19]

Mientras el porcentaje de aditivo de diatomea aumentaba del 1%, 2% al 4%, el tiempo inicial de fraguado y su final aumentaba, sin embargo, el efecto de la tasa de adición en la resistencia a compresión y módulo de elasticidad variaba.

En las muestras con adiciones del 1% y 2% se produjo una reducción de la resistencia a compresión y el módulo de elasticidad. Sin embargo, la resistencia aumentó en las muestras con el 4% de sustitución de dicha diatomea. [19]

En el 2008, Bulent Yilzmaz y Nezahat Ediz estudiaron el uso de diatomea cruda y calcinada en la producción del cemento. Se llevaron a cabo las pruebas físicas, químicas, mineralógicas y microestructurales de morteros preparados con cemento portland y adiciones del 5%, 10%, y 20% de diatomea cruda y calcinada. En la ilustración 10 se presentan los resultados. [20]

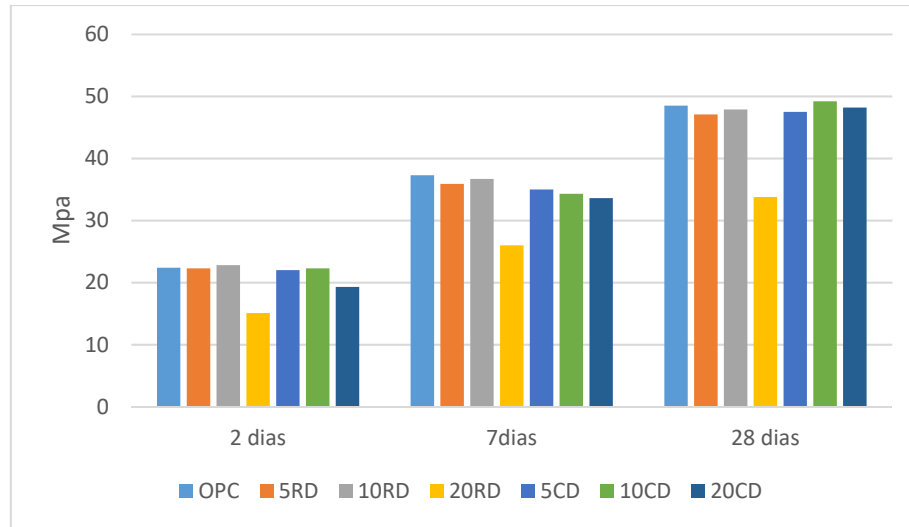


Ilustración 10: Resistencias a Compresión Morteros con Diatomea original y calcinada

Fuente: Bülent Yilmaz y Nezahat Ediz [20]

Primeramente, la adición de diatomea cruda hasta un porcentaje del 10% dio resultados positivos. Después de dicho valor, la resistencia disminuyó, según el artículo, principalmente por la absorción de agua de la diatomea. Sin embargo, en esta investigación concluyeron que el tratamiento de calcinación es una buena alternativa para reducir la absorción de agua y, por lo tanto, mejorar las propiedades mecánicas. [20]

En el 2009, N. Degirmenci y A. Yilmaz estudiaban el uso de diatomea como una sustitución parcial de cemento portland en morteros. La tierra de diatomea fue utilizada en un 0%, 5%, 10% y 15% de reemplazo. Se estudiaron las resistencias a compresión, flexión, resistencia a ciclos hielo-deshielo, resistencia a los sulfatos, absorción de agua y peso unitario seco de los morteros. [21]

En este análisis se utilizó un cemento CEM I 42.5 y la proporción de la mezcla es 1:3:0.5 siendo 1 la cantidad de cemento, 3 la de arena y 0.5 la relación de agua empleada. En base a estas proporciones, se obtuvieron los siguientes resultados a resistencias a compresión:

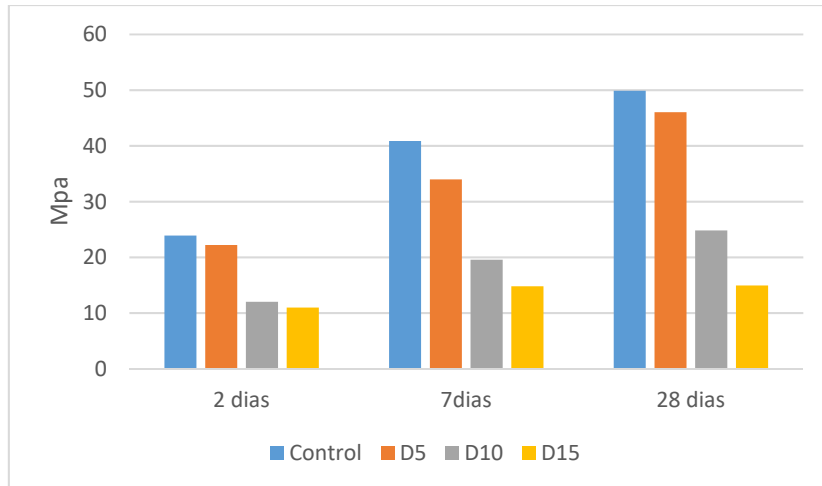


Ilustración 11: Resistencias a Compresión de Mezclas de Morteros con porcentajes de 5%, 10% y 15% de Tierra de Diatomea

Fuente: Nurhayat Degirmenci y Arin Yimaz [21]

De acuerdo a la investigación realizada por Nurhayat Degirmenci y Arin Yimaz, reemplazar la tierra de diatomea en más de un 5%, afecta significativamente las resistencias a compresión. [21]

Entre las conclusiones que se obtuvieron, destaca la reducción de la resistencia del mortero al aumentar el porcentaje de adición, sin embargo, después de ser sometidos a ciclos de hielo – deshielo la sustitución de diatomea aumentaba su resistencia a compresión frente a los morteros de solo cemento. Esto lo atribuyen posiblemente al efecto filler que ocasiona la diatomea en el mortero, que produciría matrices más compactas y resistentes. [21]

Otros datos interesantes que dejó esta investigación fue que el peso unitario seco de los morteros con adiciones de diatomea era menor al del control, debido a la mayor porosidad de la puzolana en comparación al cemento. La absorción de agua en los morteros disminuyó con el aumento del contenido de diatomea, dato contradictorio con otras investigaciones anteriormente comentadas. En forma general, la resistencia a los sulfatos fue mayor en los morteros con diatomea, especialmente los que contenían un 10% y 15% de sustitución. En dicho estudio se sugiere que la diatomea puede ser usada hasta un 5% de sustitución por cemento portland. Dicha sugerencia es debido a que con

porcentajes de reemplazo del 10%, la resistencia a 28 días bajó de 46.02 Mpa en morteros con 5% de diatomea a 24.83 Mpa en los morteros con el 10% de sustitución. [21]

En el 2011, A. Ergün publico un artículo llamado “Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete”, en él analizó las propiedades mecánicas de hormigones con sustituciones de tierra de diatomea y residuo de polvo de mármol. Dicha investigación concluyó que las resistencias a compresión aumentaron en los hormigones con sustituciones del 5% y 10%. Los autores sugieren que la diatomea sea usada hasta un 10% de sustitución. [22]

En el 2015, se presentó un artículo en el cual analizaban la influencia de varias cantidades de tierra de diatomea usada como sustituto de cemento en las propiedades mecánicas de la pasta de cemento. En el experimento se utilizó como conglomerante primario un cemento tipo I 42.5R y se evaluaron dos tipos de tierra de diatomeas (ENO3 y ENO7), en mezclas con sustituciones del 5%, 10%, 15% y 20%. La relación agua/conglomerante fue ajustada para todas las muestras con el fin de obtener una trabajabilidad similar para todas las pastas. [23]

Entre las principales conclusiones de dicho artículo se extrajo que el uso de tierra de diatomea conlleva a una mejora en la resistencia a flexión de las pastas. Por otra parte, con el aumento de diatomea utilizado, la resistencia a compresión se redujo sistemáticamente. [23]

CAPITULO III METODO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIA PRIMA

3.1.1 CEMENTO

Para la elaboración de pastas y morteros se ha utilizado el cemento portland tipo CEM I-52.5N suministrado por la empresa CEMENTVAL, de su sede en el Puerto de Sagunto (España). La composición química, además del diámetro medio y parámetro de distribución del tamaño de partículas de dicho cemento se especifica en las tablas 5 y 6:

Tipo de Cemento	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Cl	Otros	Na ₂ O	P.F
CEM I – 52.5 R	63.98	18.54	3.74	2.78	2.14	4.41	1.11	0.10	0.86	0.37	1.95

Tabla 5: Composición química del cemento utilizado

	d _{medio}	Parametros (µm)		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
CEM I – 52.5 R	19.424	39.458	16.054	4.685

Tabla 6: Diámetro medio y parámetros de distribución del cemento utilizado

3.1.2 TIERRAS DE DIATOMEAS

Las tierras de diatomeas utilizadas en esta investigación fueron obtenidas de tres localizaciones distintas. Una puzolana fue traída de un yacimiento en Guatemala, otra es una tierra de diatomeas comercial de la empresa JJS Minerals, S.L. a la que denominamos JJ, y la tercera es un residuo obtenido del filtrado de vinos, y ha sido suministrado por Bodegas Gandia (Utiel).

La tierra de diatomeas de Guatemala es un estrato de color blanco-beige, formado por cenizas, lapilli, bombas y bloques que afloran sobre una superficie de aproximadamente 15-25 metros. Dicha puzolana proviene del municipio de Tecpan, Departamento de Chimaltenango, Guatemala. El banco de material se encuentra a 2347

metros sobre el nivel del mar y sus coordenadas son N 14° 45' 23,7"; W 90° 58' 32,8". La muestra se sometió en Guatemala a un proceso de molienda hasta obtener una granulometría adecuada para su uso.

La tierra de diatomeas JJ es un material, cuyo nombre comercial es DIAGUARD® Control Natural de Insectos. Dicho material es distribuido por una empresa inglesa llamada JJS Materials y su uso original es para el control natural de insectos. Es un polvo de color blanco y su componente principal es SiO₂ amorfo.

La tierra de diatomea procedente de la bodega es un residuo proveniente del filtrado de vinos en Bodegas Gandia (Utiel) y dejada al aire una vez usada. Dicha puzolana es de un color naranja y se le realizó un pretratamiento de tamizado por el tamiz de 225 micras antes de realizarle las pruebas de reactividad puzolánica.

Una cuarta muestra fue obtenida por calcinación a 500°C durante una hora de la muestra de bodega anterior, para intentar eliminar los restos de materia orgánica.

3.1.3 HIDRÓXIDO DE CALCIO

Con el fin de evaluar la reactividad de las tierras de diatomeas, el hidróxido de calcio fue utilizado como reactivo para realizar los ensayos de medida de conductividad eléctrica, pH en suspensión acuosa y la preparación de pastas cal: tierra de diatomeas. El hidróxido de calcio utilizado en esta investigación fue suministrado por Panreac S.A, el cual tenía un grado de pureza superior al 95%.



Ilustración 12: Hidróxido de calcio

3.1.4 ARENA

Para preparar los morteros se utilizaron 3 tipos de arenas silíceas para obtener una mezcla con una granulometría de acuerdo a la norma 196-1. [24] La mezcla de arenas tiene un módulo de finura de (hablar con Lourdes)

3.1.5 AGUA

El agua de amasado utilizada en la preparación de las pastas y morteros es de la red de distribución de agua potable de la Universidad Politécnica de Valencia – UPV, España.

3.1.6 ADITIVO

Con el fin de obtener una trabajabilidad similar a la prueba control se utilizó superplastificantes en los morteros con sustitución de tierras de diatomeas. El aditivo utilizado fue SIKA ViscoCrete 20HE.

Dicho superplastificante fue añadido en un 0.4% del peso del cemento para los morteros con 10% y 1.2% en las muestras con 25%. El superplastificante SIKA ViscoCrete 20HE es una solución acuosa de policarboxilatos modificados y con un pH aproximado de 4.3. Se recomienda una dosis de 0.2% - 0.8% para una trabajabilidad media y 1% - 2% para una trabajabilidad alta.

3.2 EQUIPOS

3.2.1 GRANULOMETRIA POR DIFRACCION LASER (ADL)

El equipo de granulometría por difracción laser se empleó para medir los tamaños de partícula de las diatomeas empleadas, así como el cemento usado en esta tesina.

El Análisis de Distribución de Partículas por Difracción de Rayos Láser (ADL) es una técnica empleada para la determinación de la distribución del tamaño de partículas

de un material, comúnmente denominada granulometría láser. La técnica consiste en que cuando un frente de luz monocromática incide sobre la partícula que va a ser analizada se produce la dispersión del frente de luz, siendo ésta captada por detectores ópticos. La información obtenida es procesada aplicando una serie de modelos ópticos, que consideran las partículas como esferas, obteniéndose así, la distribución del tamaño de partículas.

Para determinar la distribución del tamaño de partículas fue utilizado el analizador de tamaño de partículas Mastersize 2000 de Malvern Instruments. Dicha maquinaria permite medir partículas en el rango de 0,02 a 2000 micras y tiene como principio de medición la dispersión de Fraunhofer y Mie.

El modelo Mastersizer 2000 cuenta con dos fuentes de luz. La roja es un láser de helio de neón que detecta la dispersión frontal, lateral, retro difracción y la azul detecta la dispersión de ángulo amplio frontal y retro dispersión.

El modelo Mastersizer 2000 puede suministrar información sobre la distribución del tamaño de partículas y sobre el diámetro medio de las partículas, además también se pueden calcular los percentiles del 10%, 50% y 90% del volumen de las partículas que se encuentran por debajo del tamaño indicado.

El equipo utilizado permite realizar medidas solamente en vía húmeda. El disolvente utilizado para las medidas de adiciones minerales fue el agua desionizada, mientras que para cementos se usó isopropanol. Además, el equipo cuenta con una fuente de ultrasonidos que puede ser utilizada para ayudar a dispersar las muestras en el medio líquido.



Ilustración 13: Equipo de granulometría laser

3.2.2 CONDUCTIVIDAD Y PH

El nuevo método de ensayo para evaluar la actividad de las puzolanas consiste en la monitorización de suspensiones acuosas cal/puzolana en distintas proporciones y temperaturas de ensayo a lo largo de 7 días, mediante medidas de conductividad eléctrica y de pH. [25]

A medida que transcurre el tiempo, el ensayo indica el avance de la reacción puzolánica, la cual puede llegar a producir la insaturación de la disolución respecto al hidróxido de calcio, dependiendo de la reactividad de la puzolana. La disminución en estos valores se debe a la reacción entre los iones Ca^{+2} y OH^- con las partículas de la puzolana, para formar compuestos cementantes. [25]

Inicialmente, la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido sin disolver hace que se mantengan relativamente constantes las concentraciones de este compuesto en la fase líquida (saturación), pero a medida que se consuman los iones en la disolución, se irá produciendo la solubilización del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en forma de sólido, hasta que se agote la reserva sólida. [25]

Esto se cumplirá hasta que se consuma todo el sólido, momento a partir del cual se podrá advertir un descenso significativo de los valores de pH y conductividad, puesto que el sistema estará insaturado con respecto al hidróxido cálcico. [25]

En la ilustración 14 se representa esquemáticamente el ensayo para evaluar la actividad puzolánica, por medio de la medición de pH y conductividad eléctrica.

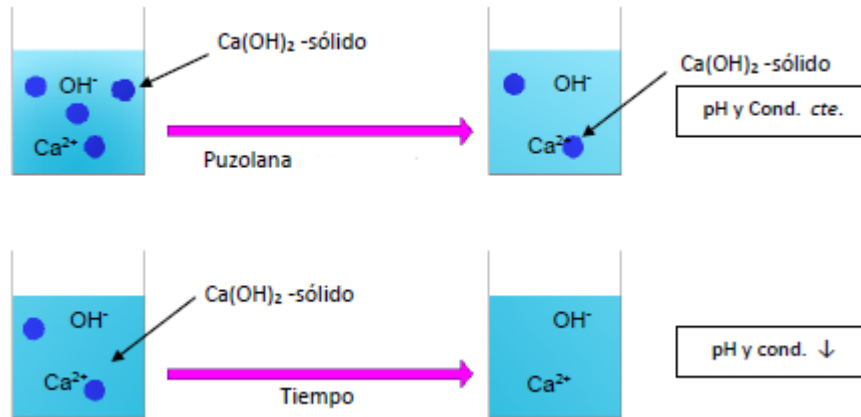


Ilustración 14: Representación esquemática del ensayo de conductividad eléctrica y pH

Fuente: Oscar Mauricio Sierra Acuña [8]

En este ensayo se debe cuantificar el aporte de iones proporcionados por la puzolana al medio acuoso saturado. Habitualmente aparecen tres tipos de resultados característicos que son:

- Aumento de pH y Conductividad: es un resultado atribuido a la presencia de sales solubles en la adición mineral. Esta particular característica es generada por la adición de puzolanas en medio acuoso sin presencia de hidróxido de calcio.
- pH y conductividad constante: es un resultado usual al inicio del experimento; se debe a un exceso de cal por lo que la puzolana adicionada no es capaz de insaturar por el momento la suspensión acuosa y es característico del medio acuoso saturado con cal sin presencia de puzolana.
- Disminución de pH y Conductividad: es un resultado habitualmente esperado en puzolanas reactivas, ya que se consume todo el hidróxido cálcico sólido de la suspensión acuosa, debido a la reacción puzolánica. Estos iones disueltos forman

nuevos compuestos hidratados tipo C-S-H; cuando esta pérdida es muy rápida se debe a la poca presencia de cal en el medio acuoso.

Las medidas de pH y conductividad se realizan para medir la posible reactividad puzolánica de las distintas tierras de diatomeas. El método está basado en la medida del cambio del pH y la conductividad de una disolución saturada de hidróxido de calcio a la cual se añade la tierra de diatomeas. [25]

En el caso de esta investigación, los ensayos de conductividad y pH de las muestras de tierra de diatomea se utilizó el siguiente equipo:

- Un modelo Julabo SW22 como baño agitador
- Un Crison microPH2001 para tomar las medidas de pH
- Un conductímetro Crison microCM2201 para medir la conductividad eléctrica.



Ilustración 15: pHmetro, conductímetro y baño térmico con agitación

3.2.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El análisis por termogravimetría se empleó como técnica para evaluar la reactividad puzolánica de las distintas tierras de diatomeas. Se realizaron análisis tanto para pastas cemento/puzolana como cal/puzolana.

La termogravimetria se utiliza para ver la variación de masa con la temperatura o con el tiempo a una temperatura dada y en atmosfera controlada. En nuestro caso sirve para ir monitorizando la fijación de cal y los procesos de formación de productos de hidratación.

La curva DTG es la representación gráfica de la derivada de la curva TG, y nos proporciona información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa con la temperatura o con el tiempo. Esta representación nos permite identificar con mayor facilidad las alteraciones de masa, especialmente cuando las pérdidas son muy pequeñas o bien cuando existen varios procesos con temperaturas de activación muy cercanas. Adicionalmente, la curva DTG nos permite por medio de la integración, evaluar saltos pequeños que resultan complejos de medir sobre la curva TG.

El equipo que se ha utilizado es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA). El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La micro balanza tiene una resolución de 0,1 µg. En la mayoría de los casos se utilizaron crisoles de aluminio de 100 µl con tapa sellable y microperforada.



Ilustración 16: Máquina para sellar crisoles y Equipo de termogravimetría

3.2.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de los materiales. Los analizadores de FRX determinan la composición química de una muestra al medir el rayo X fluorescente emitido de una probeta cuando es excitado por una fuente de rayos X de alta energía.

Cada uno de los elementos presentes en la muestra producen una serie de rayos fluorescentes característicos, el cual es único para cada componente. Se empleó un espectrómetro secuencial de rayos X Philips MAGIC PRO, modelo PW2400 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. Los análisis fueron realizados por los servicios generales de la Universidad de Alicante

El equipo está constituido por un espectro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del equipo son controlados por microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad.



Ilustración 17: Espectrómetro de rayos X

3.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

El aparato utilizado fue el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), el cual es un equipo que es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor que la microscopía electrónica de barrido (SEM).

El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. El modelo empleado es de la marca Zeiss, modelo ULTRA 55

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.



Ilustración 18: Equipo de microscopia electrónica microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

Las muestras destinadas al FESEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra. Para ello tenemos que las muestras se recubren de platino empleando un recubridor de alto vacío de la marca LEICA, modelo EM MED020

3.2.6 PERDIDA AL FUEGO

Los tratamientos térmicos por pérdida al fuego de las muestras originales se llevaron a cabo mediante el calentamiento a 900°C de alrededor de 1 gramo de las tierras de diatomeas durante 1 hora.

Para esta experiencia se utilizó la mufla modelo Carbolite-RHF 1500, que alcanza los 1200°C. La temperatura de calcinación escogida fue 900°C. La mufla utilizada puede apreciarse en la siguiente figura. Está equipada con un temporizador automático.



Ilustración 19: Mufla Carbolite

3.2.7 PROCESO DE CALCINACION

Debido a que las pruebas de conductividad y pH presentaban a la tierra de diatomeas residual de tipo bodega como una puzolana con baja reactividad, se decidió realizar un pretratamiento de calcinación, proceso que se realiza a muchas puzolanas naturales con el fin de aumentar su reactividad.

El proceso de calcinación fue realizado con el fin de eliminar la materia orgánica, y analizar si de esa manera se podía aumentar la reactividad de dicha puzolana.

Los tratamientos térmicos realizados a la tierra de diatomea fueron realizados en la misma mufla utilizada para los ensayos de pérdida al fuego. La temperatura de calcinación escogida fue de 500°C y se calentaban muestras de 40 gramos aproximadamente, repartidas en dos recipientes por un periodo de una hora.

3.2.8 PREPARACION DE PASTAS

El procedimiento para la preparación de las pastas que se estudian por termogravimetría y por microscopía electrónica de barrido fue el siguiente:

- Se mezcla perfectamente la cantidad de cemento o la cal con la tierra de diatomeas en un recipiente cilíndrico de plástico con cierre hermético.
- Se añade el agua indicada para la experiencia y se mezcla hasta obtener una pasta homogénea.
- Se cierra el recipiente y se mantiene en la cámara húmeda a temperatura ambiente
- A una determinada edad de curado se extrae una muestra y se muele en un mortero de ágata con acetona, para detener el proceso de hidratación. Esta muestra se filtra y se seca durante una hora en una estufa a 60°C.

En las tablas 7 y 8 se presentan las dosificaciones utilizadas en esta investigación de pastas cemento: tierra de diatomea y cal: tierra de diatomea, respectivamente.

No	Tipo de cemento	Cemento (g)	Tipo tierra diatomea	Puzolana (g)	a/mc	Agua (g)	Temperatura curado
1	CEM I 52.5R	10	-	0	0.5	5	20°C
2	CEM I 52.5R	9	Guatemala	1	0.5	5	20°C
3	CEM I 52.5R	9	JJ	1	0.5	5	20°C
4	CEM I 52.5R	9	Bodega	1	0.5	5	20°C
5	CEM I 52.5R	9	Bodega Calci.	1	0.5	5	20°C
6	CEM I 52.5R	7.5	Guatemala	2.5	0.5	5	20°C
7	CEM I 52.5R	7.5	JJ	2.5	0.5	5	20°C
8	CEM I 52.5R	7.5	Bodega	2.5	0.5	5	20°C
9	CEM I 52.5R	7.5	Bodega Calci.	2.5	0.5	5	20°C

Tabla 7: Dosificación de pastas CEM: Puzolana

No	Tipo de Cal	Cal (g)	Tierra de diatomea	Puzolana (g)	a/mc	Agua (g)	Temperatura curado
1	Ca(OH) ₂	5	Guatemala	5	1	10	20°C
2	Ca(OH) ₂	5	JJ	5	1	10	20°C
3	Ca(OH) ₂	5	Bodega	5	1	10	20°C
4	Ca(OH) ₂	5	Bodega calcinada	5	1	10	20°C

Tabla 8: Dosificación de pastas de Cal: Puzolana

Las edades de ensayo para los análisis termogravimétricos han sido 7 y 28 días, y para microscopía únicamente 28 días de curado.

3.2.9 EQUIPO DE AMASADO

El procedimiento para realizar el amasado de las probetas de mortero de cemento portland CEM 1-52.5R, con sustituciones del 10% y 25% de los tres diferentes tipos de tierra de diatomea fue el siguiente:

- Se pesan los componentes del mortero (cemento, tierra de diatomea, agregado, agua y aditivo)
- Se amasa durante 30 segundos a velocidad lenta el material cementante con el agua.
- Se vierte el agregado uniformemente durante los siguientes 30 segundos.
- Se amasa a velocidad rápida durante 30 segundos.
- Se deja reposar la mezcla durante 90 segundos, a la vez que se desprende el producto que ha quedado adherido en las paredes del recipiente, así como remover el fondo.
- Se amasa a velocidad rápida durante 60 segundos.
- Se rellenan los moldes de acero aproximadamente a la mitad de su capacidad.
- Se compacta el mortero con la mesa de golpes con un número de 60 golpes.
- Se rellenan los moldes de acero hasta su máxima capacidad.

- Se compacta el mortero con la mesa de golpes con un número de 60 golpes.
- Se enrasa la superficie del molde con una espátula y así eliminar el mortero excedente.
- Una vez enrasado el mortero, el molde se limpia con un trapo eliminando el mortero que haya quedado como consecuencia del enrasado, y se coloca sobre el molde una lámina de vidrio y se introduce en la cámara húmeda.
- Las probetas se desmoldarán entre las 20 y 24 horas después del amasado. Las probetas debidamente marcadas se colocarán bajo agua, y se mantendrán en la cámara húmeda hasta la edad de curado escogida.

Las dosificaciones utilizadas en las probetas de los morteros se presentan en la tabla 9:

No	Tipo tierra de diatomea	Cemento (g)	Puzolana (g)	Agua (g)	Aditivo (g)	Agregado		
						Fino	Medio	Grueso
1	Control	450	0	225	0	205.2	324	820.8
2	Guatemala	405	45	225	1.8	205.2	324	820.8
3	JJ	405	45	225	1.8	205.2	324	820.8
4	Bodega	405	45	225	1.8	205.2	324	820.8
5	Bodega calci.	405	45	225	1.8	205.2	324	820.8
6	Guatemala	337.5	112.5	225	5.4	205.2	324	820.8
7	JJ	337.5	112.5	225	5.4	205.2	324	820.8
8	Bodega calci.	337.5	112.5	225	6.75	205.2	324	820.8

Tabla 9: Dosificación de morteros

Las condiciones de ensayo de estos morteros fueron las siguientes:

- Temperatura en cámara húmeda: 23 C
- Humedad en cámara húmeda 98%
- Resistencias mecánicas: 3,7,28 y 90 días
- Tiempos de curado: 3,7,28 y 90 días

Los elementos utilizados en el proceso de amasado cumplen la norma UNE-EN 196-1. La amasadora cuenta con una pala de amasado y un recipiente de acero inoxidable, el cual cuenta con una capacidad de 5 litros. La amasadora presenta dos velocidades: lenta (140 ± 5 rpm) y rápida (285 ± 5 rpm).



Ilustración 20: Amasadora

3.2.8.1 MOLDES

El tipo de molde utilizado es el de cubicas de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$. El molde debe estar constituido de manera que se facilite el desmolde de las probetas sin dañarlas. Cada molde debe estar provisto de una placa base de acero o hierro fundido. El conjunto molde-ensamblado debe mantenerse rígidamente unido y fijado a la base. El ensamblado debe ser tal que permita que no se produzcan distorsiones y pérdidas de mortero. La placa base debe asegurar un contacto adecuado con la mesa de compactación.



Ilustración 21: Moldes de probetas 4x4x4 cm

3.2.8.2 EQUIPO DE COMPACTACIÓN

El equipo de compactación se compone de una mesa rectangular unida rígidamente por dos brazos ligeros a un eje de rotación, que dista 800 mm del centro de la mesa. Durante el funcionamiento, la mesa se levanta por una leva que le permite la caída desde una altura de $15,0 \pm 0,3$ mm, ente el martinete y el yunque.

Para realizar el compactado, las muestras fueron sometidas a 60 caídas entre el martinete y el yunque.



Ilustración 22: Equipo de compactación y programador de golpes

3.2.8.3 CURADO

El curado de las muestras se realizó bajo los estándares de la norma UNE-EN 12390-2. La cámara húmeda utilizada mantiene unas condiciones de 23°C al 100% de humedad relativa.

Una vez realizado el amasado, los moldes se colocan en la cámara húmeda por 24 horas. Posteriormente se desmoldan y las probetas se pesan y se sumergen en agua con cal para evitar la lixiviación de portlandita. Se conservan sumergidas durante su tiempo de curado.

3.2.9 RESISTENCIAS MECÁNICAS

Para obtener las medidas de resistencias mecánicas de las muestras se utilizó una prensa electromecánica Ibertest MUP-60. El equipo de ensayo para la determinación de la resistencia a compresión debe tener una capacidad adecuada al ensayo, con una precisión del $\pm 1\%$ de la carga registrada en las 4/5 partes del rango utilizado, verificando de acuerdo con la Norma ISO 7500-1. La velocidad de aumento de carga se controla manualmente. Para ello, cuenta con un indicador, construido de forma que el valor indicado en el momento de la rotura de la probeta permanezca indicado después de que el equipo descargue y anotar la medición.

La resistencia mecánica de morteros fue realizada en probetas cúbicas de dimensiones de 40x40x40mm³. Cabe mencionar que para cada edad de rotura fueron ensayadas 6 probetas, obteniéndose 6 valores de resistencia a compresión. A partir de estos datos fue calculado el promedio de dichos valores y el error es representado por la desviación estándar.



Ilustración 23: Prensa mecánica para ensayo de resistencia a compresión

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LAS TIERRAS DE DIATOMEAS

Para obtener la caracterización físico-química de las puzolanas fueron empleadas las siguientes técnicas instrumentales:

- Granulometría por difracción laser (ADL)
- Fluorescencia de rayos X (FRX)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM)
- Difracción de Rayos X

4.1.1 GRANULOMETRIA POR DIFRACCION LASER (ADL)

Tanto el equipo utilizado como la metodología experimental han sido descritas anteriormente en la sección III de esta tesina de master. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las tierras de diatomeas.

La tabla 10 contiene los diámetros medios y parámetros de distribución del tamaño de partículas de las tierras de diatomeas utilizadas en la fabricación de pastas y morteros. La tierra de diatomea de tipo bodega calcinada contiene el mismo diámetro de la de bodega ya que la calcinación no afecta a la granulometría.

TIERRA DE DIATOMEA	D _{MEDIO}	PARAMETROS (MM)		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
GUATEMALA	16.361	1.337	7.209	43.779
JJ	14.051	1.885	9.155	33.378
BODEGA	34.655	6.307	29.084	71.625

Tabla 10: Diámetros medios y parámetros de distribución de las tierras de diatomeas

Se puede observar que la tierra de diatomea de tipo Bodega es la que presenta el diámetro medio más alto, mientras que la de Guatemala y JJ presentan valores similares entre ellas y ambas por debajo de 20 micras.

A pesar de que el diámetro de la muestra de la bodega supera las 30 micras, se decidió continuar con dicha muestra sin someterla a un proceso de molienda, para comprobar su efectividad como puzolana, lo que añadiría una vía para valorizar la misma, entendiendo que su uso, tal cual se recibe de la bodega, es la mejor de las opciones.

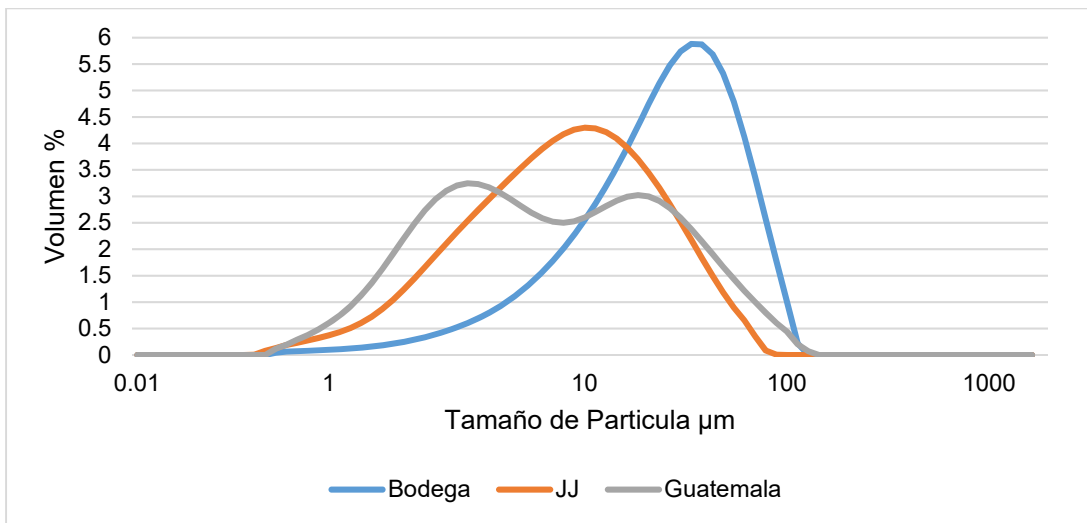


Ilustración 24: Curvas Granulométricas de Tierras de Diatomeas

En la ilustración 24 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula. Destacar que las muestras Bodega y JJ tienen una distribución unimodal con un máximo centrado a 54 y 10 µm, respectivamente. Sin embargo, la muestra de Guatemala, presenta una distribución bimodal.

4.1.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) se empleó para determinar la composición química en forma de óxidos de las tierras de diatomeas y del cemento utilizado.

En la tabla 11 se observan los componentes químicos de los tres tipos de tierra de diatomea.

Muestra	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Otros	TiO ₂	P.F
Guatemala	0.38	76.36	8.07	1.95	0.38	0	0.22	0.14	0.2	0.31	12.13%
JJ	0.3	82.97	2.83	0.95	0.34	0	0.51	0	0.13	0.16	11.82%
Bodega	1.2	71.89	6.95	1.77	0.26	1.89	2.58	1.33	0.69	0.45	10.99%
Bodega Ca	1.11	80.88	7.49	1.87	0.36	1.15	2.80	1.54	0.74	0.43	1.64%

Tabla 11: Composición química de tierras de diatomeas

Las muestras de tierras de diatomeas presentan un elevado contenido en SiO₂ (76.36%, 82.97% ,71.89 y 80.88), lo que podría indicar que podrían tratarse de puzolanas reactivas. También, la suma de los tres óxidos ácidos fundamentales (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) para la evaluación de la reactividad puzolánica para las muestras de las tierras de diatomeas Guatemala, JJ, Bodega y Bodega calcinada son 86.38, 86.75, 80.61, 80.61 y 90.24%, respectivamente. Estos valores suponen un contenido de óxidos potencialmente reactivos mayor del 75%.

Se realizaron los valores de pérdida al fuego para cada una de las tierras de diatomeas. Todos los valores obtenidos son similares a los encontrados en la bibliografía [14], donde se menciona que los valores de pérdida al fuego de las diatomeas se suelen situar en rangos del 7% al 15%. En el caso de la bodega calcinada, la pérdida al fuego es mucho menor, ya que previamente se le había realizado una calcinación a 500°C.

4.1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El método que se aplicó a las muestras de tierras de diatomeas originales sigue los siguientes parámetros:

- Intervalo de calentamiento de 35-1000°C.
- Velocidad de calentamiento de 20°C/min.
- Crisol de alúmina de 70 µL.
- Atmósfera aire seco.
- Flujo de aire de 75 mL/min.

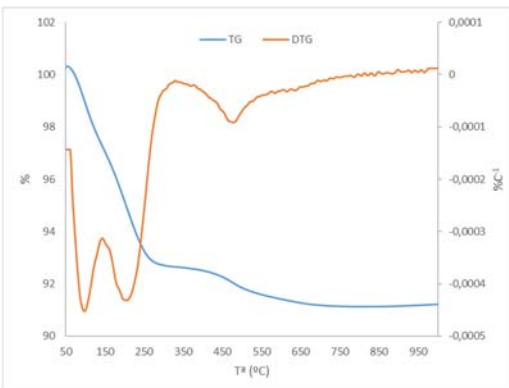
En la ilustración 25 se muestran las curvas TG y DTG de las muestras de diatomeas. En la ilustración 25a se recogen las obtenidas para la muestra JJ. Se puede

ver una pérdida de masa continua en el intervalo de temperaturas entre 100-300°C, probablemente debido a agua combinada con la sílice y a grupos -OH tipo silanol residuales, asociados a la sílice amorfa.

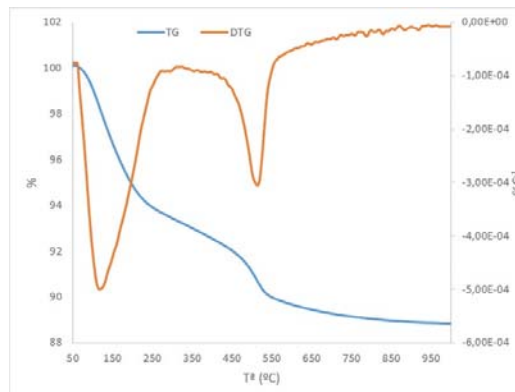
En la muestra Guatemala, ilustración 25b, se observa la misma pérdida de masa que en la muestra anterior (100-300°C), pero además se detecta una pérdida de masa alrededor de 500°C. Dicha pérdida podría ser debida a impurezas tipo filosilicato presentes en la muestra, como más tarde se comenta en el apartado de difracción de rayos X.

En el caso de la muestra de bodega, ilustración 25c, además de la pérdida de masa en el intervalo entre 100-300°C mostrada por los picos de la curva DTG, debido al agua asociada a la sílice presente, podemos observar otra pérdida alrededor de los 450-500°C. En ese intervalo, la curva SDTA nos muestra que se trata de un evento exotérmico, por lo que dicha pérdida se atribuye a la materia orgánica presente en dicha muestra residual.

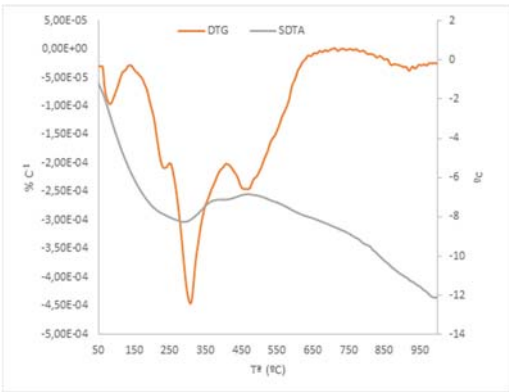
Por ultimo en la muestra de bodega calcinada, ilustración 25d, no se observa ningún tipo de variación pérdida de masa, apareciendo una curva DTG con mucho ruido debido a que apenas hay pérdida de masa ya que la muestra ha sido previamente calcinada.



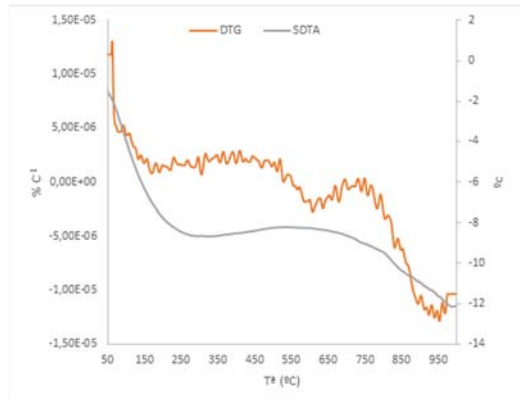
a)



b)



c)



d)

Ilustración 25: Curva TGA y DTGA de las tierras de diatomea a) JJ; b) Guatemala; c) Bodega; d) Bodega calcinada

En la tabla 12 se observan las pérdidas totales de masa en la curva TG. Las pérdidas son del mismo orden que los valores de pérdida al fuego obtenidos en la caracterización de las tierras de diatomeas., aunque ligeramente menores, ya que para realizar este análisis termogravimétrico, las muestras fueron secadas a 60°C durante 1 hora, para eliminar la posible humedad de las muestras.

Tierra de diatomea	Pérdida de masa %
Guatemala	11.30
JJ	9.09
Bodega	10.43
Bodega calcinada	0.27

Tabla 12: Porcentaje de pérdida de masa de las tierras de diatomeas en termogravimetría

4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

Se realizó microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para estudiar la forma, el aspecto y textura de las puzolanas. A continuación, se presentan algunas micrografías a distintos aumentos de las tierras de diatomeas de tipo JJ, Guatemala, Bodega y Bodega Calcinada. Las diatomeas presentan una variedad de diversos tamaños y formas geométricas en forma de cintas, filamentos, tubos, etc.

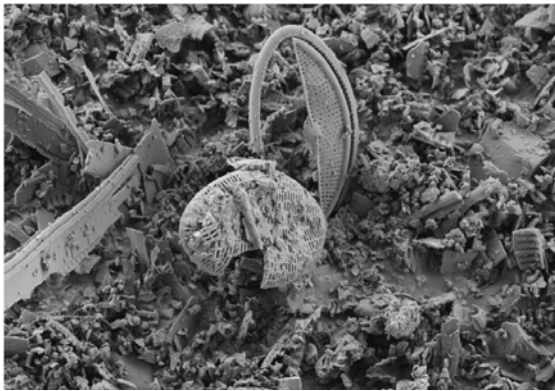


a)

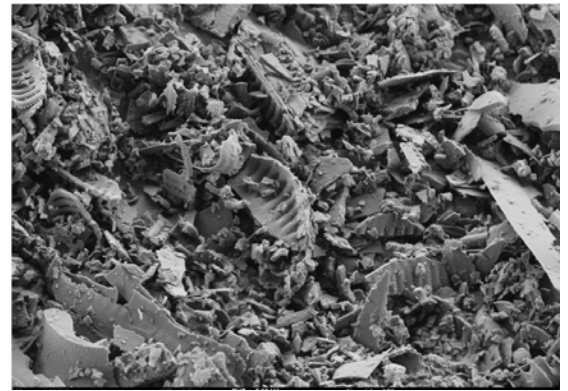


b)

Ilustración 26: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos

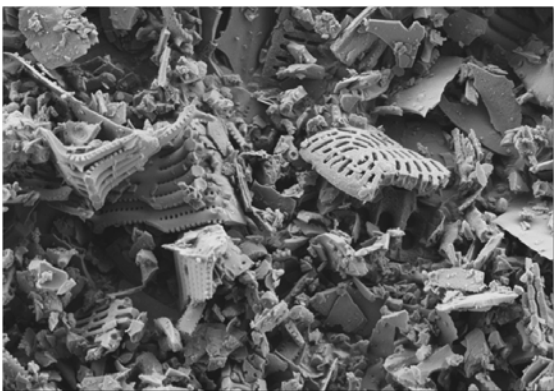


a)

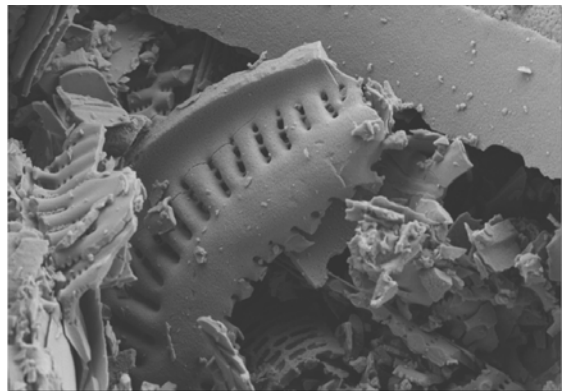


b)

Ilustración 27: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 2000 aumentos b) 3000 aumentos

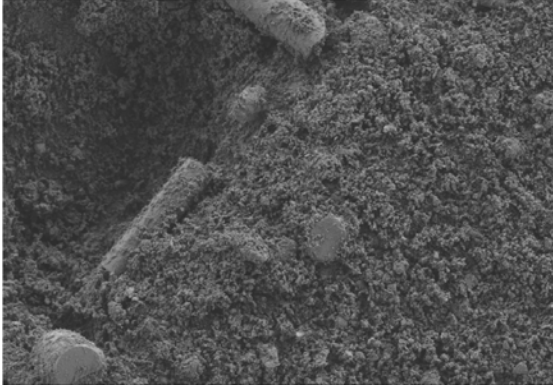


a)

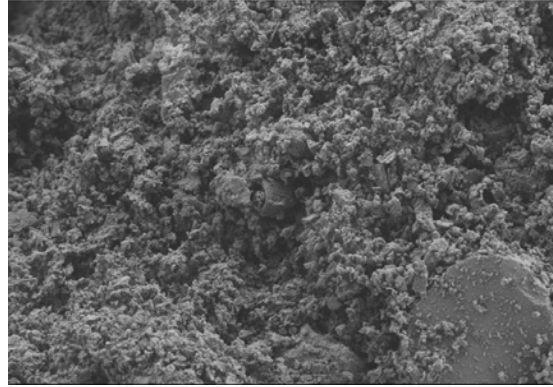


b)

Ilustración 28: Tierra de diatomea JJ a) Microscopia a 5000 aumentos b) Microscopia a 7000 aumentos

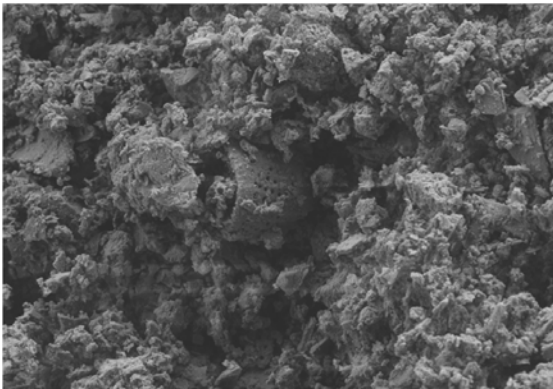


a)

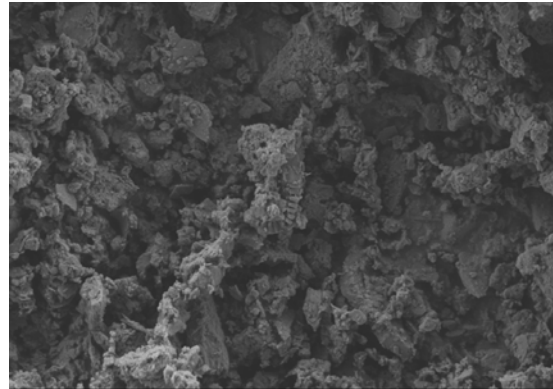


b)

Ilustración 29: Tierra de diatomea Guatemala a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos

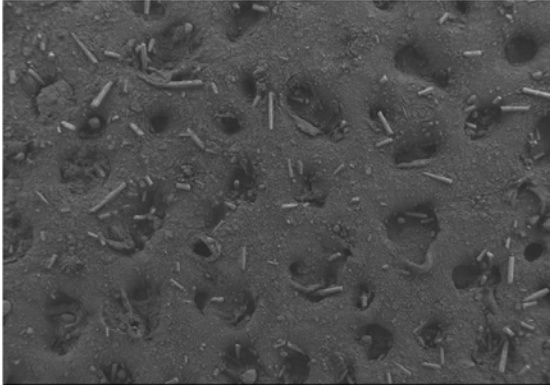


a)

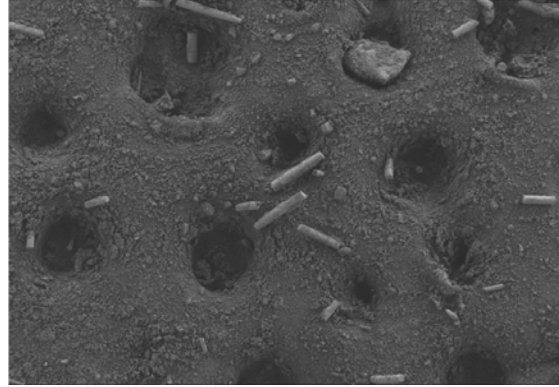


b)

Ilustración 30: Tierra de diatomea Guatemala a) Microscopia a 5000 aumentos; b) Microscopia a 7000 aumentos

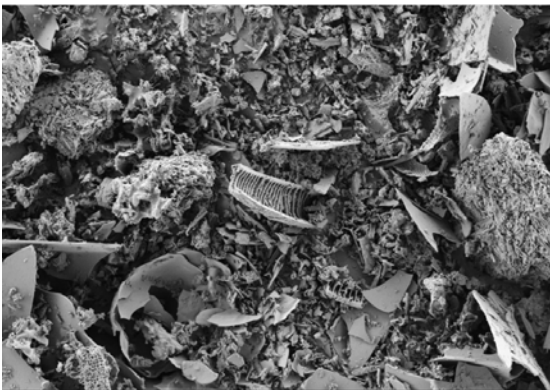


a)



b)

Ilustración 31: Tierra de diatomeas Guatemala a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 1000 aumentos

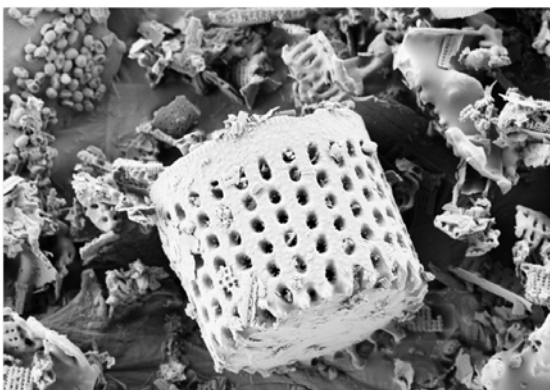


a)

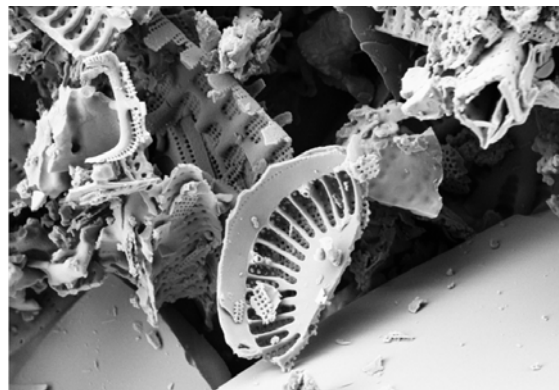


b)

Ilustración 32: Tierra de diatomeas Bodegas a) Microscopia a 500 aumentos y 2,000 aumentos

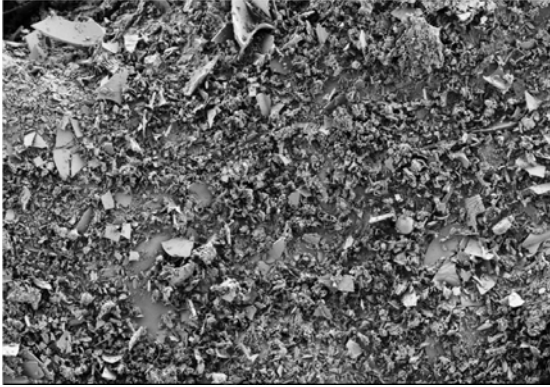


a)



b)

Ilustración 33: Tierra de diatomea Bodega a) Microscopia a 3,000 aumentos b) y 7000 aumentos



a)



b)

Ilustración 34: Bodega calcinada a) Microscopia a 500 aumentos; b) Microscopia a 2000 aumentos

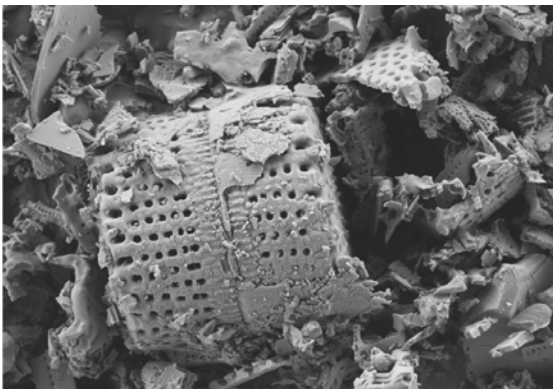


a)

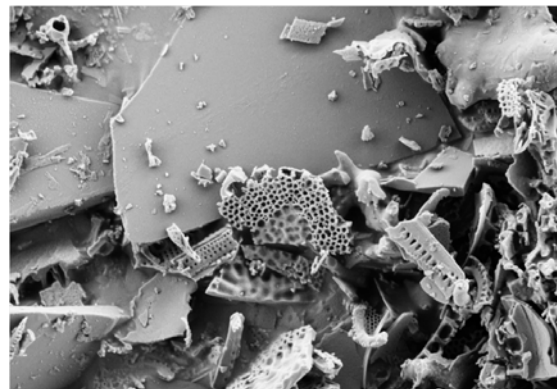


b)

Ilustración 35: Bodega calcinada a) Microscopia a 2000 aumentos; b) Microscopia a 300 aumentos



a)



b)

Ilustración 36: Bodega Calcinada a) Microscopia a 5000; b) Microscopia a 7000x aumentos

Como se puede apreciar en las micrográficas de las diatomeas, las muestras JJ, bodega y bodega calcinada presentan las formas típicas de las diatomeas en forma de tubos, discos y semiesferas con microporos en su estructura.

Por otra parte, la muestra de Guatemala aparece como un material más deshecho y no se observan las formaciones típicas observadas en las otras muestras; este hecho se debe a que la muestra fue sometida a un proceso de molienda en origen, que ha debido destruir las estructuras originales de la diatomea.

4.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En este apartado se analizan los difractogramas de las muestras de diatomeas de partida para conocer su carácter amorfo o cristalino. En la ilustración 37 se demuestra que la tierra de diatomea JJ es altamente amorfa. En su difractograma se destaca una gran desviación en la línea base entre 15-30 ° 2 θ . Como compuestos mineralógicos principales se detecta la sílice en sus tres formas cristalinas, siendo la mayoritaria la cristobalita, aunque se detectan como secundarios el cuarzo y en menor medida la tridimita. También se detectan como trazas minerales como la Analcima en su forma cálcica, un filosilicato como la Halloysita y feldespatos cálcicos como la anortita.

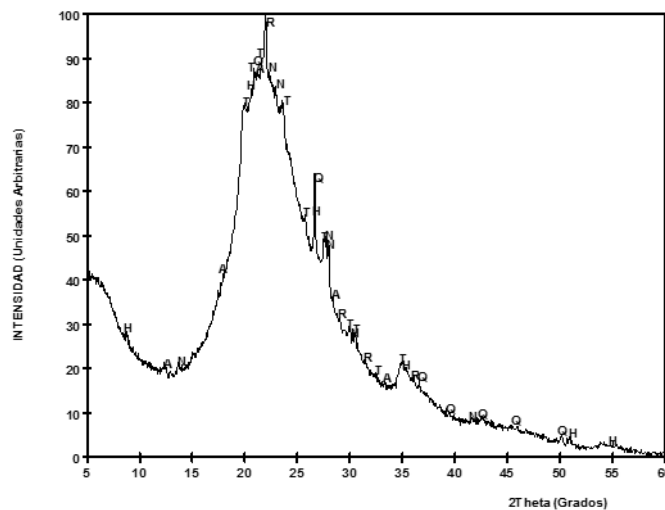


Ilustración 37: Difractograma de tierra de diatomea JJ

Clave: R Cristobalita; Q cuarzo; T Tridimita, A Analcima-C; H Halloysita; N Anortita

Clave	Nombre	Formula química	Pdfcard	observaciones
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Mayoritario
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Minoritario
T	Tridimita	SiO ₂	140260	Minoritario
A	Analcima-C	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ .6H ₂ O	150139	Trazas
H	Halloysita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ .2H ₂ O	291489	Trazas
N	Anortita	CaAl ₂ SiO ₈	411486	Trazas

Tabla 13: Compuestos principales de tierra de diatomea JJ

En la siguiente ilustración 38 se muestra el difractograma de la muestra Guatemala. Esta diatomea de origen natural, presenta un gran carácter amorfo, ya que se observa en su difractograma una fuerte desviación en su línea base en el intervalo de 2θ entre 15-30°.

Como compuestos mineralógicos principales se detectan los picos de cristobalita y cuarzo. También se detectan trazas de caolinita que podrían deberse a impurezas del suelo. Estos datos, corroboran los resultados obtenidos por termogravimetría

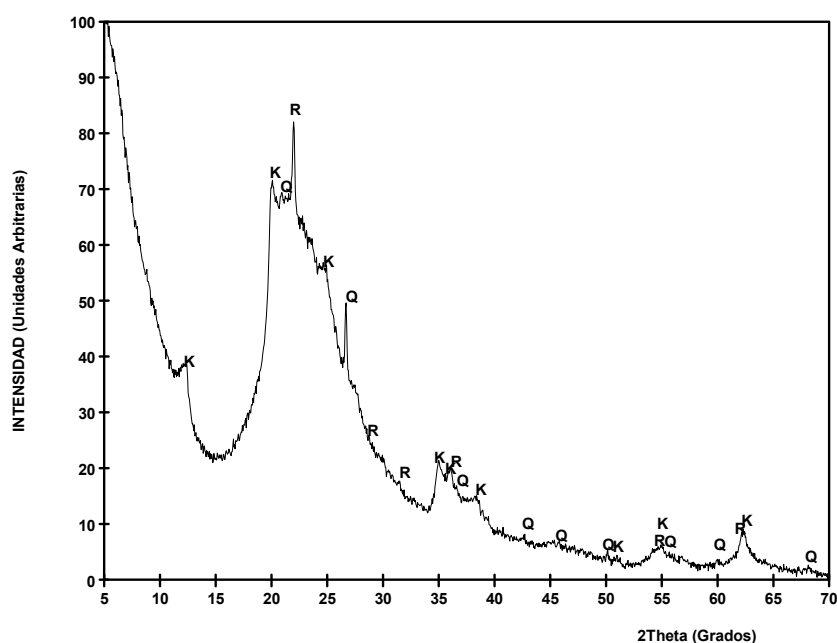


Ilustración 38: Difractograma de Tierra de Diatomea Tipo Guatemala

Clave	Nombre	Formula química	Pdfcard	observaciones
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Mayoritario
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Minoritario
K	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	291488	Trazas

Tabla 14: Compuestos principales de tierra de diatomea Guatemala

La tierra de diatomea residual llamada Bodega presenta también carácter amorfo, aunque menor que el de las dos diatomeas anteriores. Sus compuestos mineralógicos principales son sílice en forma de cristobalita y como minoritario también se detectan los picos de cuarzo. Como trazas se han encontrado picos correspondientes a calcita, que probablemente se deba a impurezas del suelo.

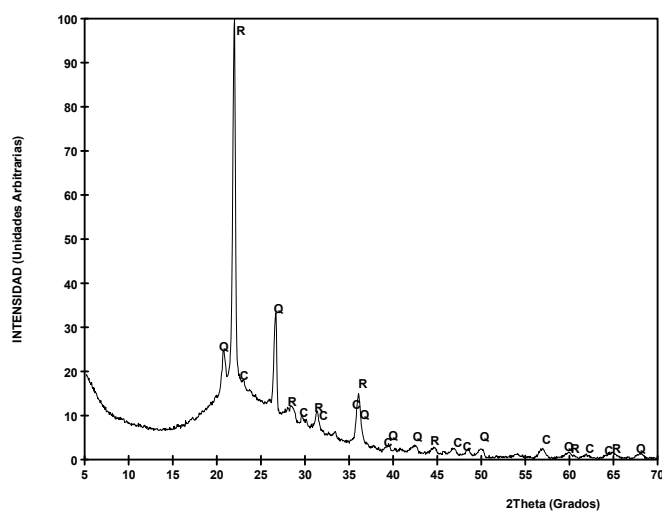


Ilustración 39: Difractograma de tierra de diatomea Bodega

Clave	Nombre	Formula química	Pdfcard	observaciones
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Mayoritario
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Minoritario
C	Calcita	CaCO ₃	050586	Trazas

Tabla 15: Componentes de tierra de diatomea Bodega

En el caso de la tierra de diatomea de bodega con previa calcinación, el difractograma de la muestra de la diatomea residual de la bodega, calcinada a 500°C,

presenta todavía un ligero carácter amorfo, ya que se sigue observando una desviación en la línea base, lo que significa que en el material sigue existiendo sílice amorfa.

Sobre dicho espectro se superponen los picos mineralógicos de sílice cristalina en forma mayoritaria de cristobalita y cuarzo como compuesto secundario. Al calcinar, la calcita ya no se detecta, y aparecen trazas de un feldespato cálcico; la anortita.

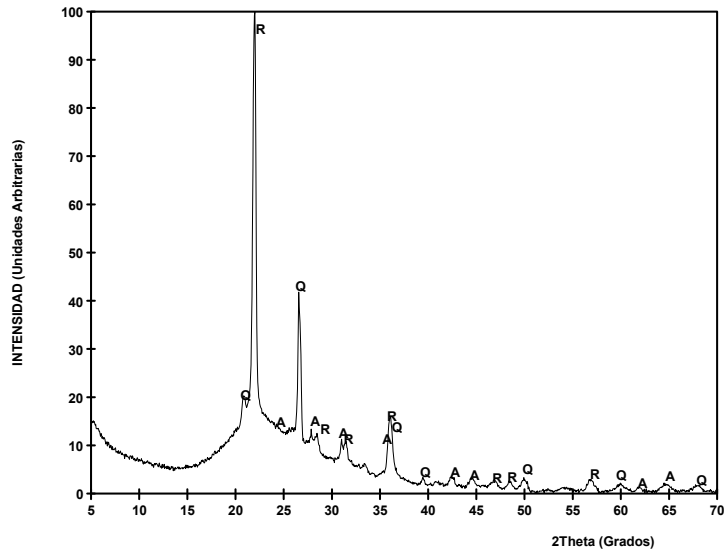


Ilustración 40: Difractograma de tierra de diatomea bodega calcinada

Clave	Nombre	Formula química	Pdfcard	observaciones
R	Cristobalita	SiO ₂	391425	Mayoritario
Q	Cuarzo	SiO ₂	331161	Minoritario
A	Anortita	CaAl ₂ SiO ₈	411486	CaAl ₂ SiO ₈

Tabla 16: Componentes de tierra de diatomea bodega calcinada

El carácter amorfo de las muestras junto con la cantidad elevada de óxido de silicio que contiene la muestra es un buen indicio para su posible utilización como puzolana en muestras con cemento y cal.

4.2 ESTUDIOS DE REACTIVIDAD PUZOLANICA

Para realizar los estudios de reactividad puzolánica hemos utilizado la medida de conductividad y pH en suspensiones acuosas de cal/puzolana. Dicho ensayo ya ha sido

publicado por Tashima et al. [24] en un artículo que lleva por título “New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime: pozzolan suspensions” y que fue publicado en el año 2014.

De acuerdo a dicho estudio, se propone un método simple basado en la monitorización de medidas de conductividad eléctrica y pH en suspensiones acuosas de hidróxido de calcio y puzolana, con el fin de valorizar la reactividad de dichas puzolanas. En estas suspensiones, el Ca(OH)_2 estaba inicialmente parcialmente disuelto en agua formando disoluciones saturadas. A estas disoluciones saturadas en hidróxido cálcico se le añade las tierras de diatomeas para estudiar su capacidad para fijar dicho hidróxido cálcico. La fijación de cal por parte de la puzolana conlleva una disminución en el pH y de la conductividad del medio.

4.2.1 CONDUCTIVIDAD Y PH

Como se ha comentado anteriormente se sigue el método propuesto por Tashima et al, [24] y se realizaron suspensiones acuosas cal/puzolana para las tierras de diatomea Guatemala, JJ y bodega, además de soluciones acuosas de control (una con cal y otra únicamente de puzolana).

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL; se agregan 50 mL de agua desionizada y las siguientes proporciones de cal/puzolana: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6 y 5:5. El total de la masa sólida corresponde a 1 g. [24]

Las suspensiones deben agitarse de manera continua por medio de un baño térmico con agitación, para facilitar los procesos de la reacción puzolánica. Los matraces se mantienen tapados para evitar cualquier tipo de alteración en el ensayo, como puede ser la carbonatación y la pérdida de agua por evaporación. [24]

Dichas muestras se colocaron a una temperatura de 60°C para activar la reacción puzolánica y se tomaron mediciones a 4 y 8 horas y luego cada 24 horas por un periodo de 7 días.

En las tablas y gráficos siguiente se presentan los datos de conductividad y pH obtenidos al finalizar los 7 días.

Conductividad mS/cm	Tierra de Diatomea tipo JJ								
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
Ctrl 1 (Cal)	10.64	10.56	10.59	10.51	10.42	10.28	10.28	10.34	10.39
Ctrl 2 (puzol.)	-	0.114	0.1284	0.1764	0.231	0.344	0.367	0.404	0.427
1:9	10.51	1.078	0.836	0.772	0.773	0.846	0.869	0.872	0.902
2:8	10.47	4.37	1.238	0.792	0.797	0.84	0.87	0.882	0.896
3:7	10.66	8.04	7.52	0.809	0.646	0.701	0.718	0.749	0.77
4:6	10.65	8.66	8.37	3.84	1.683	1.192	1.054	1.024	0.996
5:5	10.65	8.85	8.53	8.7	8.52	6.93	6.09	5.41	4.85

Tabla 17: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea JJ

Conductividad (mS/cm)	Tierra de Diatomea de tipo Guatemala								
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
Ctrl 1 (Cal)	10.33	10.58	10.64	10.54	10.57	10.55	10.67	10.79	10.9
Ctrl 2 (puzol.)	-	0.0984	0.1234	0.1971	0.201	0.29	0.436	0.543	0.711
1:9	9.23	6.4	3.37	0.816	0.707	0.7	0.708	0.716	0.686
2:8	10.5	8.97	8.56	5.23	3.01	1.971	1.799	1.6	1.422
3:7	10.42	9.03	8.72	6.24	3.57	2.38	2.14	2.02	1.893
4:6	10.44	9.18	8.9	7.43	5.64	3.79	3.39	3.1	2.85
5:5	10.41	9.3	8.96	7.75	6.45	5.25	4.9	4.68	4.34

Tabla 18: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea de Guatemala

Conductividad (mS/cm)	Tierra de Diatomea de tipo Bodega									
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas	
Ctrl 1 (Cal)	10.22	10.24	10.54	10.52	10.47	10.41	10.43	10.55	10.91	
Ctrl 2 (puzol.)	-	2.93	2.97	3.02	3.04	3.04	3.06	3.06	3.11	
1:9	10.02	8.81	8.76	8.48	8.09	7.65	7.53	7.38	7.25	
2:8	10.45	10.03	10.18	10.15	9.87	9.43	9.45	9.48	9.41	
3:7	10.47	10.63	10.64	10.61	10.44	10.69	11.06	11.23	11.36	
4:6	10.47	10.72	10.86	10.64	10.7	11.33	11.57	11.82	11.98	
5:5	10.31	10.55	10.62	10.77	10.85	11.37	11.72	11.87	11.76	

Tabla 19: Resultados de Conductividad de tierra de diatomea de tipo Bodega

Para una mejor visualización de los datos en las ilustraciones siguientes (41, 42 y 43) se muestran algunos datos comparativos.

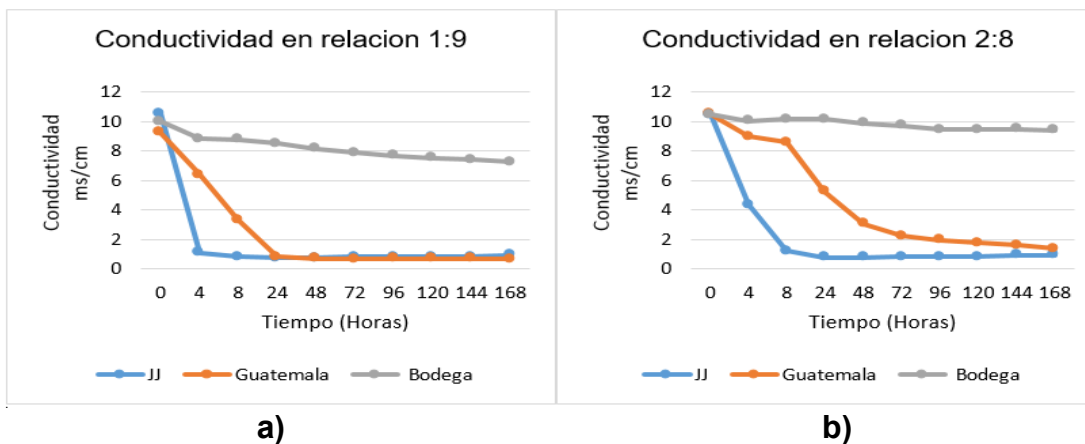


Ilustración 41: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de Guatemala, Bodega, JJ a) relación 1:9; b) relación 2:8

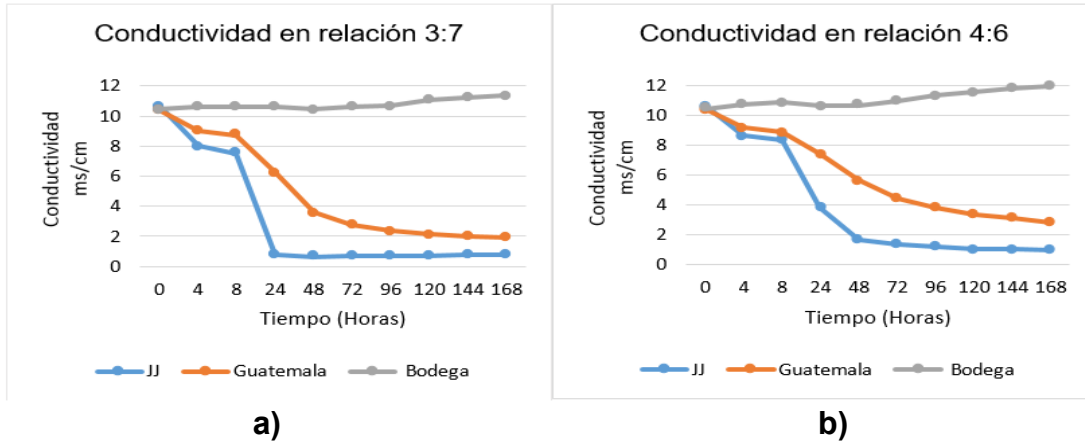


Ilustración 42: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de Guatemala, Bodega, JJ a) relación 3:7; b) relación 4:6

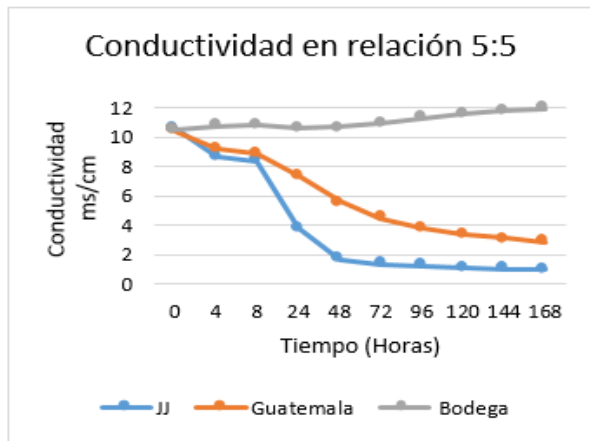


Ilustración 43: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones con relación 5:5 de Guatemala, Bodega, JJ

Entre los tres tipos de suspensiones en distintas proporciones cal/tierra de diatomeas, podemos ver, que la que presenta una mayor velocidad de reacción es la muestra JJ, ya que es la primera que alcanza la insaturación de las disoluciones, al medirse valores muy pequeños de conductividad en poco tiempo.

Igualmente, aunque ligeramente a mayor tiempo, se detecta que en las mezclas cal/Guatemala también disminuye en gran medida los valores de conductividad eléctrica.

Por el contrario, apenas se observa disminución de la conductividad en las suspensiones con la ceniza de Bodega. Sin embargo, cabe destacar (ver tabla 15) que la suspensión que contiene únicamente la muestra de la bodega en agua presenta una conductividad mucho mayor que las otras dos muestras (a las 24 h 3.02 mS/cm, frente a 0.20 y 0.23 mS/cm para las muestras Guatemala y JJ, respectivamente).

Este hecho indica, que dicha puzolana tiene muchas sales que se disuelven, por lo que, como se realizará posteriormente, hay que tenerlo en cuenta en los valores de conductividad de las mezclas cal/puzolana.

pH	JJ								
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
Ctrl 1 (Cal)	11.66	11.6	11.62	11.67	11.59	11.58	11.63	11.57	11.59
Ctrl 2 (puzo)	-	8.96	8.72	8.56	8.52	8.59	8.45	8.5	8.55
1:9	11.6	10.49	10.19	10.04	9.91	9.78	9.76	9.74	9.72
2:8	11.62	11.33	10.67	9.99	9.85	9.75	9.72	9.69	10.04
3:7	11.67	11.54	11.5	10.45	10.02	9.78	9.73	9.71	9.67
4:6	11.63	11.53	11.55	11.27	10.81	10.59	10.54	10.45	10.4
5:5	11.63	11.55	11.56	11.62	11.52	11.43	11.4	11.3	11.28

Tabla 20: Resultados de pH de tierra de diatomea de JJ

pH	Guatemala								
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
Ctrl 1 (Cal)	11.42	11.54	11.54	11.56	11.66	11.71	11.64	11.69	11.67
Ctrl 2 (puzo)	-	6.66	6.57	6.43	6.68	6.38	6.79	6.53	6.48
1:9	11.53	11.33	11.02	10.18	10.03	9.95	9.88	9.79	9.68
2:8	11.56	11.46	11.41	11.21	11.05	10.92	10.79	10.75	10.62
3:7	11.6	11.49	11.42	11.3	11.15	11.05	10.88	10.85	10.83
4:6	11.59	11.44	11.45	11.39	11.37	11.27	11.07	11.09	11.01
5:5	11.58	11.5	11.47	11.4	11.44	11.4	11.26	11.28	11.23

Tabla 21: Resultados de pH de tierra de diatomea de Guatemala

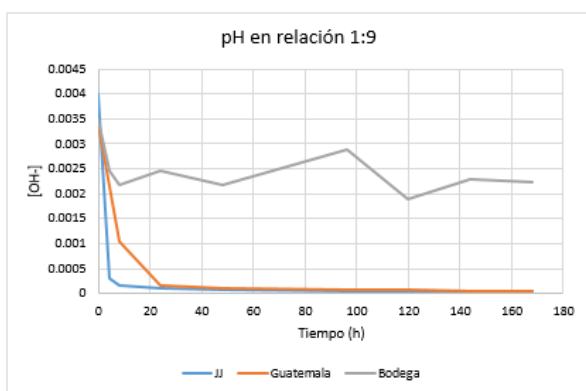
pH	Bodega								
Muestra	0 horas	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
Ctrl 1 (Cal)	11.05	11.25	11.4	11.67	11.29	11.64	11.52	11.61	11.71
Ctrl 2 (puzo)	-	6.13	6.23	6.3	6.41	6.75	6.87	6.82	6.9
1:9	11.54	11.39	11.34	11.39	11.34	11.46	11.28	11.36	11.35
2:8	11.58	11.43	11.43	11.46	11.5	11.6	11.5	11.56	11.54
3:7	11.57	11.47	11.44	11.57	11.58	11.7	11.58	11.66	11.64
4:6	11.6	11.55	11.49	11.5	11.62	11.75	11.62	11.69	11.66
5:5	11.58	11.49	11.49	11.53	11.61	11.73	11.62	11.71	11.68

Tabla 22: Resultados de pH de tierra de diatomea de Bodega

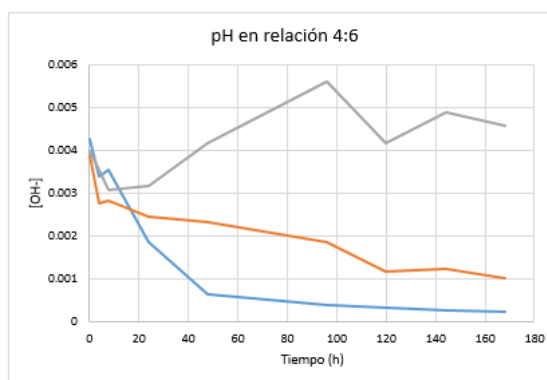
Los valores de pH, siguen la tendencia anterior mostrada en los valores de conductividad eléctrica. Se observa una disminución del pH con el tiempo de reacción.

A modo de ejemplo, y para una mejor visualización de este efecto se muestra en la ilustración 44 la disminución de la concentración de grupo OH^- con el tiempo, de las tres muestras para las series 1:9 y 4:6.

Podemos observar una bajada drástica de concentración de iones hidroxilo para las muestras JJ y Guatemala en ambas series, mientras que, al igual que en los valores de conductividad eléctrica, los valores de iones hidroxilo, se mantienen constantes en la muestra Bodega.



a)



b)

Ilustración 44: Comparación de resultados de conductividad en suspensiones de JJ, Guatemala, Bodega a) relación 1:9; b) relación 4:6

Así como en el artículo mencionado en la bibliografía anteriormente [24], la pérdida de conductividad eléctrica (%) será el parámetro principal en el análisis de la reactividad puzolánica. El cálculo de la pérdida de conductividad se obtiene de la siguiente formula:

$$L_c(\%) = \frac{C_o - C_i}{C_o} * 100 \qquad C_i = C_t - C_{puz}$$

Donde,

- C_o : Conductividad inicial de la suspensión de hidróxido de calcio antes de añadir la puzolana.
- C_t : Valor de conductividad medido en la mezcla cal/puzolana a un tiempo t .
- C_{puz} : Conductividad eléctrica de la puzolana en agua. Con esta medida se corrige la aportación de la puzolana por sí sola a la conductividad, ya que existe cierta contribución a la suspensión por parte de sales presentes en las puzolanas.

A continuación, se presentan los resultados de pérdida de conductividad (%) de las suspensiones con los 3 tipos de tierra de diatomea (Guatemala, JJ y Bodega) ensayadas durante 7 días a 60 °C.

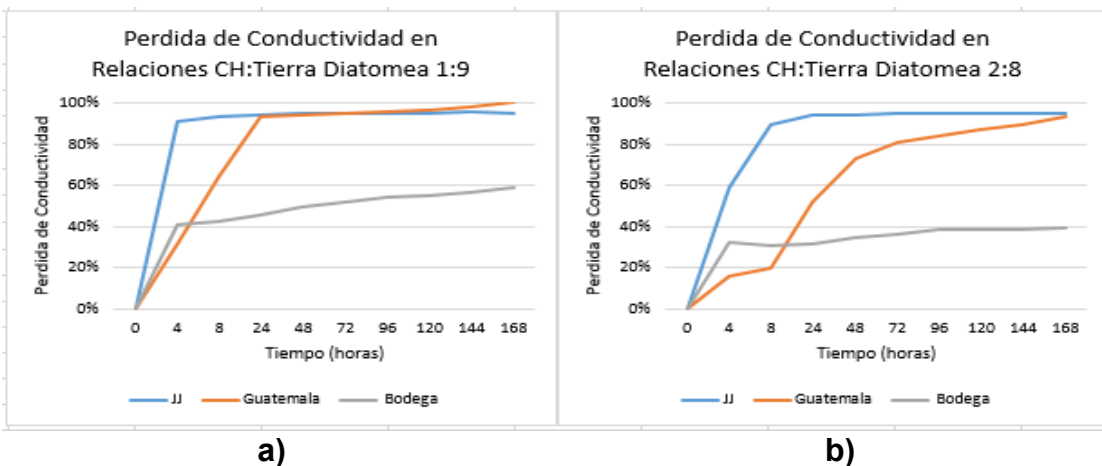


Ilustración 45: Perdida de Conductividad en suspensiones de Guatemala, JJ y Bodega a) relación 1:9; b) relación 2:8

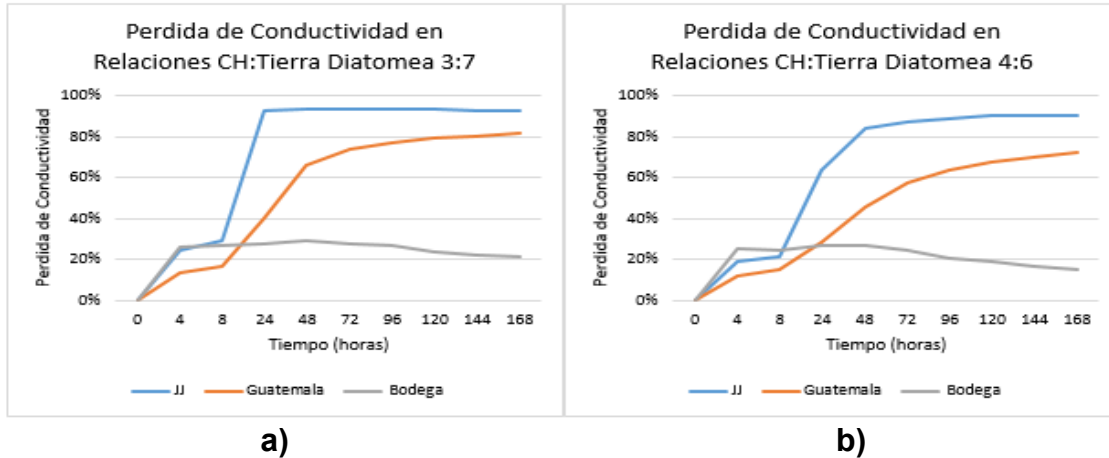


Ilustración 46: Perdida de Conductividad en suspensiones de Guatemala, JJ y Bodega a) relación 3:7; b) relación 4:6

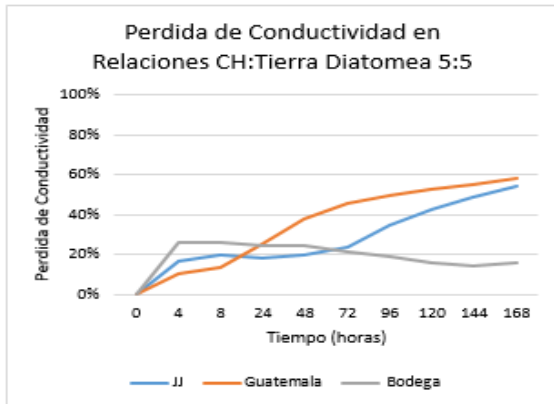


Ilustración 47: Perdida de Conductividad en Relaciones 5:5 de Guatemala, JJ y Bodega

Los resultados obtenidos en las pruebas de conductividad y pH demuestran que las tierras de diatomeas de tipo Guatemala y JJ presentan una alta reactividad, obteniendo perdidas de conductividad por encima del 90% en las relaciones acuosas de 1:9 y 2:8 y cercanas al 60% en las relaciones más ricas en hidróxido cálcico (4:6 y 5:5).

Sin embargo, la tierra de diatomea de tipo bodega presentó una reactividad más moderada, obteniéndose pérdidas del 60% y 40% en las suspensiones de 1:9 y 2:8, respectivamente.

En la ilustración 48 se puede observar que la tierra de diatomea de tipo bodega, a partir de la relación 3:7, no supera el 30% de pérdida de conductividad por lo que se podría clasificar de puzolana poco reactiva según la publicación de M. Tashima et al. [24].

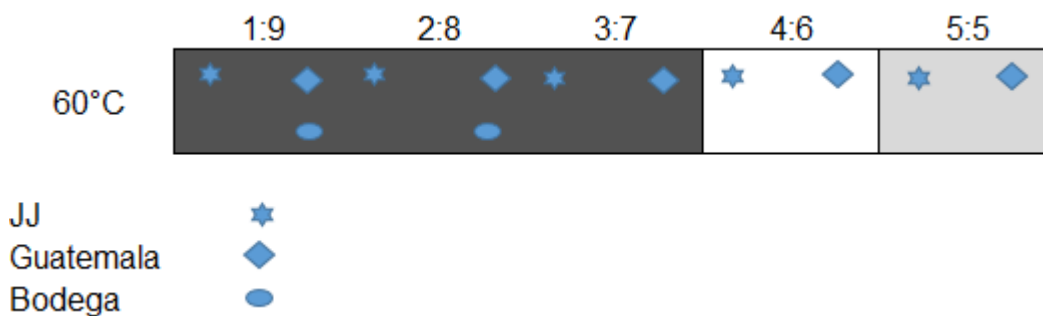


Ilustración 48: Plantilla para clasificar la reactividad de las puzolanas.

Fuente: M. Tashima et al. [24].

Los símbolos indican en qué condiciones se alcanza un 30% de pérdida de conductividad y por tanto se considera que presenta un buen carácter puzolánico. Debido a la poca reactividad presentada por la tierra de diatomea de tipo bodega se decidió realizar diversos tratamientos con el fin de aumentar su reactividad puzolánica.

4.2.2 ACONDICIONAMIENTO DE TIERRA DE DIATOMEA DE TIPO BODEGA

4.2.2.1 MOLIENDA

El primer tratamiento que se le realizó a la tierra de diatomea de bodega fue la molienda. Se decidió moler la muestra porque como es sabido, a menudo un menor tamaño de partícula de las muestras puede mejorar la reactividad de las mismas. La molienda fue realizada en un molino de bolas modelo Gabrielli Mill-2, utilizando una jarra

de cerámica con 98 bolas de alúmina y 450 g de muestra. Se realizaron 4 moliendas con diferentes periodos de tiempo:

- Bodega molida por 15 minutos
- Bodega molida por 20 minutos
- Bodega molida por 25 minutos
- Bodega molida por 30 minutos

Como se puede observar en la tabla 23 e ilustración 49, el tiempo de molienda de 15 minutos ya da un diámetro medio alrededor de 10 micras, y aumentando dicho tiempo no se consigue reducir el tamaño de manera significativa.:

Tierra de Diatomea	d _{medio}	Parámetros (μm)		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
Bodega 15 min	10.401	1.641	7.283	23.45
Bodega 20 min	9.24	1.493	6.392	20.796
Bodega 25 min	8.491	1.469	5.972	18.958
Bodega 30 min	9.358	1.476	6.257	21.471

Tabla 23: Diámetros medios y parámetros de distribución de la tierra de diatomea bodega molida a diferentes tiempos

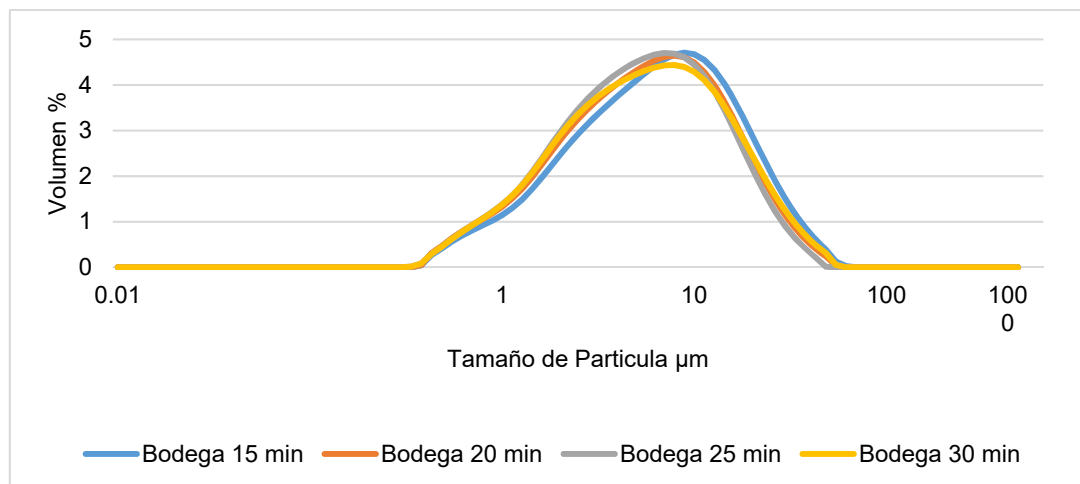


Ilustración 49: Curvas Granulométricas de Tierras de Diatomea Bodega molida a diferentes tiempos

4.2.2.2 CALCINACION

El segundo tratamiento al cual fue sometida la tierra de diatomea fue la calcinación. Se somete la muestra a un proceso de calcinación para eliminar la materia orgánica que tiene la muestra, ya que debido al proceso de filtrado del vino y a pesar de que se regenera parcialmente en la bodega, queda materia orgánica en el residuo y éste puede interferir en la reacción puzolánica.

Se calcinaron únicamente las siguientes muestras:

- Bodega sin moler
- Bodega molida por 30 minutos

El proceso de calcinación se realizó por 60 minutos a una temperatura de 500°C, utilizando la mufla modelo CARBOLITE RHF 1500.

4.2.2.3 CONDUCTIVIDAD Y PH DE NUEVAS MUESTRAS DE TIERRA DE DIATOMEA BODEGA

Con el fin de analizar si los tratamientos aplicados a la tierra de diatomea de tipo bodega lograron mejorar su reactividad, se realizaron las pruebas de conductividad y pH únicamente con suspensiones de 1:9 y 2:8 por un periodo de 7 días a 60°C a las siguientes muestras:

- Bodega calcinada.
- Bodega molida por 30 minutos
- Bodega molida 30 minutos y calcinada

Los valores conductividad medidos se recogen en las tablas 24, 25 y 26, y sus valores de pérdida de conductividad obtenidas de estas nuevas muestras se representan en las ilustración 50.

Conductividad	Bodega Molida 30 min							
Muestra	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
1:9	42.65	45.57	51.22	56.96	54.82	55.99	57.35	59.40
2:8	31.20	33.62	38.00	38.78	38.19	38.29	38.29	39.46

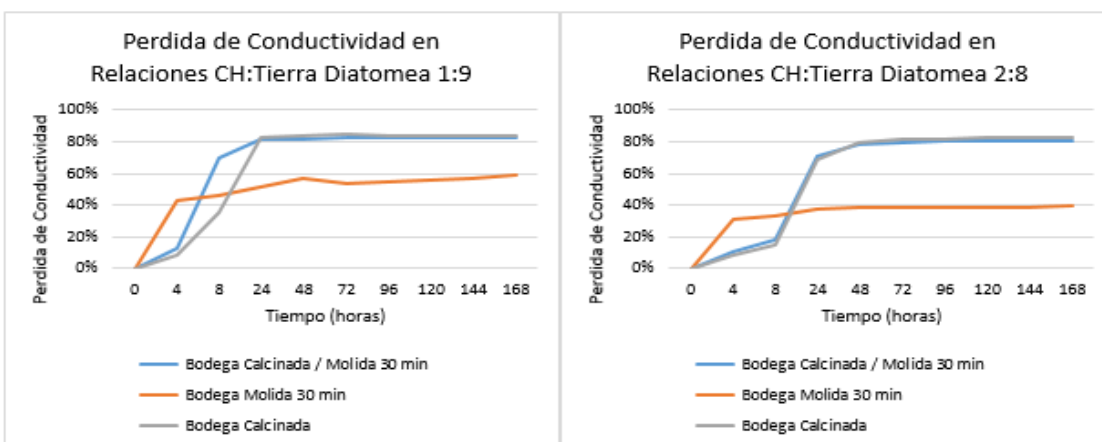
Tabla 24: Resultados de porcentajes de pérdida de conductividad de la bodega molida por 30 minutos

Conductividad	Bodega Calcinada / Molida 30 min							
Muestra	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
1:9	12.27	69.81	81.30	81.97	82.18	82.18	82.25	82.32
2:8	10.34	17.66	70.63	78.54	80.20	80.29	80.78	80.78

Tabla 25: Resultados de porcentajes de pérdida de conductividad de la bodega calcinada y molida por 30 minutos

Conductividad	Bodega Calcinada							
Muestra	4 horas	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas	120 horas	144 horas	168 horas
1:9	8.42	35.65	82.43	83.47	84.02	83.97	83.98	84.00
2:8	8.74	14.56	68.83	79.71	81.94	82.52	82.49	82.95

Tabla 26: Resultados de porcentajes de pérdida de conductividad de la bodega calcinada



a)

b)

Ilustración 50: Perdida de Conductividad en Bodega Calcinada / Molida 30 min, Bodega molida 30 min, Bodega Calcinada a) relación 1:9; b) relación 2:8

Como se puede observar, el proceso de molienda no tuvo efecto alguno en la tierra de diatomea de tipo bodega, dando porcentajes de pérdida de conductividad similares a los obtenidos anteriormente para la muestra sin moler (alrededor del 60% y 40% para las relaciones 1:9 y 2:8, respectivamente).

Para las muestras calcinadas se mejora el comportamiento, obteniendo porcentajes de pérdida de alrededor del 80%. No se detecta ninguna diferencia de comportamiento entre la muestra únicamente calcinada y la muestra molida y calcinada. Se puede concluir de esta experiencia que la materia orgánica presente en esta la muestra de bodega dificulta el proceso de la reacción puzolánica.

Teniendo como base los buenos resultados obtenidos por las diatomeas JJ, Guatemala y Bodega calcinada en los ensayos de pH y conductividad se decidió ampliar el estudio en pastas, realizando estudios por termogravimetría en pastas cal/diatomea, y cemento/diatomea, en donde se incluye la muestra bodega original y la muestra bodega calcinada. Por último, se decidió también estudiar la resistencia mecánica en morteros cemento/diatomea.

4.2.3 ANALISIS DE PASTAS

Con el fin de continuar analizando la reactividad puzolánica de las tierras de diatomeas, se realizaron pastas cal: puzolana a una relación de 1:1 y puzolana: cemento con porcentajes de 10% y 25%.

Las pastas fueron ensayadas a los 7 y 28 días, las cuales fueron curadas a una temperatura de 20°C. Dichas muestras se estudiaron en base al análisis termogravimétrico con el que podemos identificar productos de reacción, así como conocer el porcentaje de cal fijada, Las condiciones de ensayo de todas las muestras analizadas consistieron principalmente en:

- Intervalo de calentamiento de 35-600°C.
- Velocidad de calentamiento de 10°C/min.

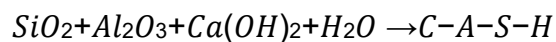
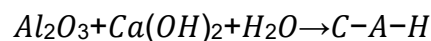
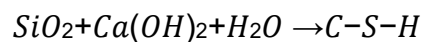
- Crisol de aluminio de 100 μ L sellable con orificio en la tapa para crear una atmósfera autogenerada.
- Atmósfera inerte de N_2 con un flujo de gas de 75 mL/min

4.2.3.1 PASTAS DE CAL

En estas pastas se mezcló cal puzolana en relación 1:1 y con una relación agua/conglomerante de 1.

El principal producto de reacción entre la cal y las tierras de diatomeas es el silicato cálcico hidratado. Este resultado es coherente con la composición de dichos materiales, puesto que el mayor porcentaje en óxidos en su composición química es el correspondiente al óxido de silicio. De acuerdo a los datos obtenidos en las curvas TG y DTG se procedió a realizar el cálculo de los porcentajes de cal fijada y de agua combinada con hidratos.

De una forma abreviada, y en general, las pastas de hidróxido de calcio con adición de puzolanas, en presencia de agua, puede generar las siguientes reacciones:



Los productos de reacción formados son silicato cálcico hidratado (C-S-H), aluminato cálcico hidratado (C-A-H) y silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H), los cuales son responsables de la resistencia del compuesto formado. En nuestro caso, como las tierras de diatomeas en su composición química tienen una composición mayoritaria de sílice, los productos de reacción principales serán los silicatos cálcicos hidratados.

En la ilustración 51 se representa a modo de ejemplo la curva DTG de la pasta cal/Guatemala 28 días de curado entre 35-600°C. En dicha curva se observan distintos picos asociados a pérdidas de masa en la curva TG.

El pico representado como 1 es el correspondiente a la pérdida de agua combinada de los silicatos cálcicos hidratados y su intervalo de pérdida suele situarse entre los 120-150 °C. El pico representado como 2 es el correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido cálcico y ocurre en el intervalo de temperaturas entre los 450-600°C.

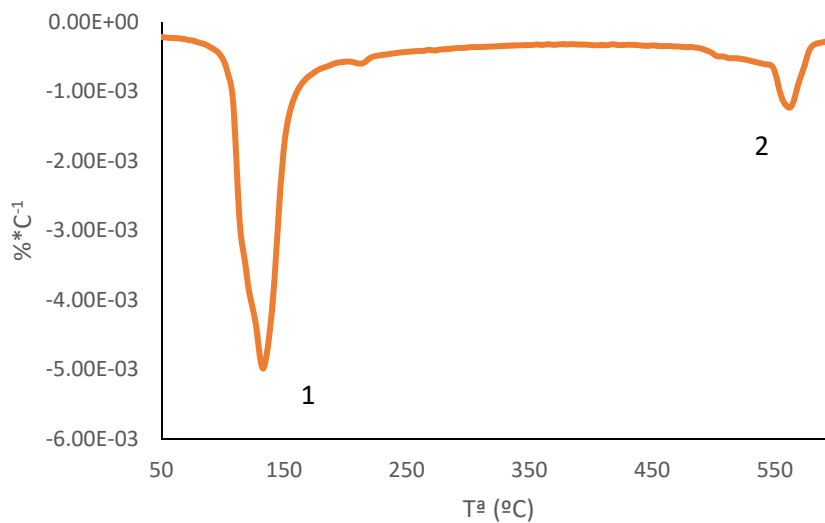


Ilustración 51: Ejemplo de Curva DTG cal-tierra de diatomea a 28 días

En la ilustración 52 se representan las curvas DTG para las pastas de cal:tierra de diatomea 1:1 a los 7 y 28 días de curado.

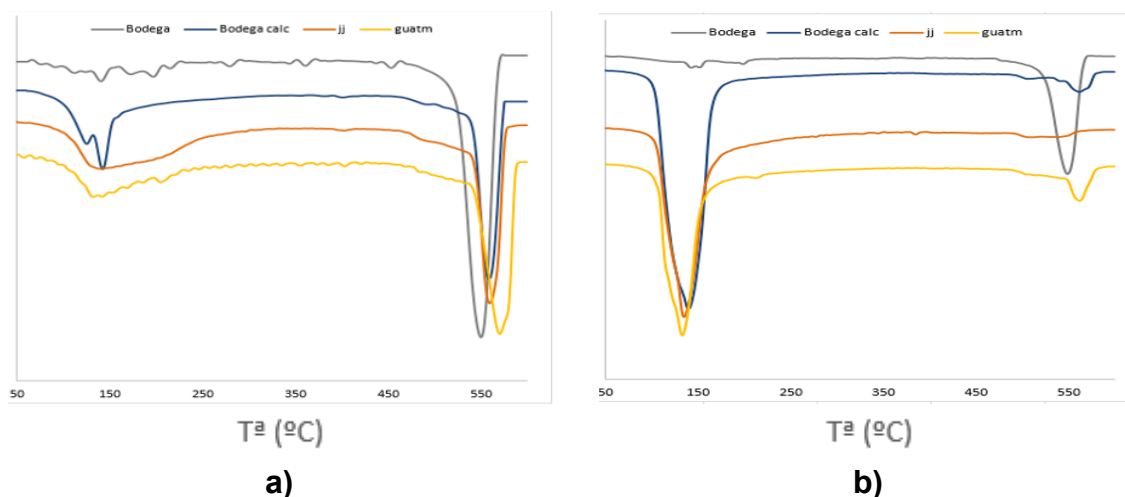
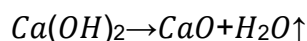


Ilustración 52: Curvas DTG de pastas CH: Tierra de diatomea a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días

Como se puede observar en la curva DTG a 7 días de curado, el pico más desarrollado es el correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido cálcico en el intervalo 500-560°C. Además, el pico correspondiente a los silicatos cálcicos hidratados aparece como una banda ancha para las pastas con JJ y Guatemala, en el caso de la pasta con Bodega apenas es apreciable, mientras que en el caso de la bodega calcinada aparece como un doble pico centrado en 150°C.

A 28 días de curado prácticamente no se observa el pico de la deshidroxilación de la cal, lo que demuestra que se ha consumido prácticamente la totalidad de la cal y el pico correspondiente a la deshidratación de los silicatos cálcicos hidratados aparece mucho más desarrollado que a los 7 días.

Para el cálculo de la fijación de cal se tiene en cuenta el proceso de deshidroxilación del hidróxido de calcio, que corresponde a la reacción que se muestra a continuación y cuyo proceso se detecta en la técnica del análisis termogravimétrico por una pérdida de masa en el intervalo de temperaturas entre 500-600°C:



La cal fijada está en función del hidróxido cálcico dosificado inicialmente en la muestra. Por ello, en el cálculo del porcentaje de cal fijada por la tierra de diatomeas, se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Cal fijada (\%)} = \frac{CH_0 - CH_P}{CH_0} * 100$$

Siendo,

- CH_0 : la cantidad inicial de hidróxido de calcio presente en la pasta.
- CH_P : la cantidad de hidróxido de calcio presente en la pasta cal/puzolana para un determinado tiempo de curado.

La cantidad de hidróxido de calcio presente en la pasta, se calcula a partir de la estequiometria, utilizando la siguiente relación:

$$CH_P = \frac{H}{PM_H} * PM_{CH}$$

Siendo,

- H : la pérdida de masa debido a la deshidroxilación del hidróxido de calcio presente en la pasta.
- PM_H : el peso molecular del agua.
- PM_{CH} : el peso molecular de hidróxido cálcico.

Además, se calculó el agua combinada de hidratos, que nos indica la cantidad de agua asociada a los productos de hidratación, y simultáneamente nos da una aproximación del porcentaje de productos de hidratación formados. El porcentaje de

agua asociado a los hidratos presentes en la pasta, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$P_H = P_T - P_{CH}$$

Siendo,

- P_T : el porcentaje total de pérdida de masa (35-600°C)
- P_{CH} : porcentaje de pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la cal (450-600°C)

En la tabla 27 encontramos los valores de pérdida total de masa, perdida por deshidroxilacion del hidróxido cálcico, los porcentajes fijación de cal y de agua combinada de hidratos para todas las mezclas.

Muestra	Pérdida total P_T	Pérdida Ca(OH)_2 P_{CH}	CH_o	CH_p	Cal fijada	H_2O con Hidratos P_H
	%	%	%	%	%	%
CH-JJ 7d	15.95	5.94	50.00	24.42	51.17	10.00
CH-Guatemala 7d	16.80	5.95	50.00	24.48	51.05	10.84
CH-Bodega 7d	15.11	10.11	50.00	41.55	16.91	5.00
CH-Bodega Calcinada 7d	13.91	5.82	50.00	23.92	52.16	8.09
CH-JJ 28d	29.64	0.76	50.00	3.12	93.76	28.88
CH-Guatemala 28d	27.65	2.87	50.00	11.81	76.38	24.78
CH-Bodega 28d	13.68	9.18	50.00	37.76	24.48	4.49
CH-Bodega Calcinada 28d	37.76	1.89	50.00	7.79	84.41	35.86

Tabla 27: Valores de pérdida total, deshidroxilación, porcentaje de cal fijada y agua combinada de hidratos para las mezclas cal: puzolana con relación 1:1 a 7 y 28 días curadas a 20°C

En la ilustración 53 se grafican los porcentajes de fijación de cal.

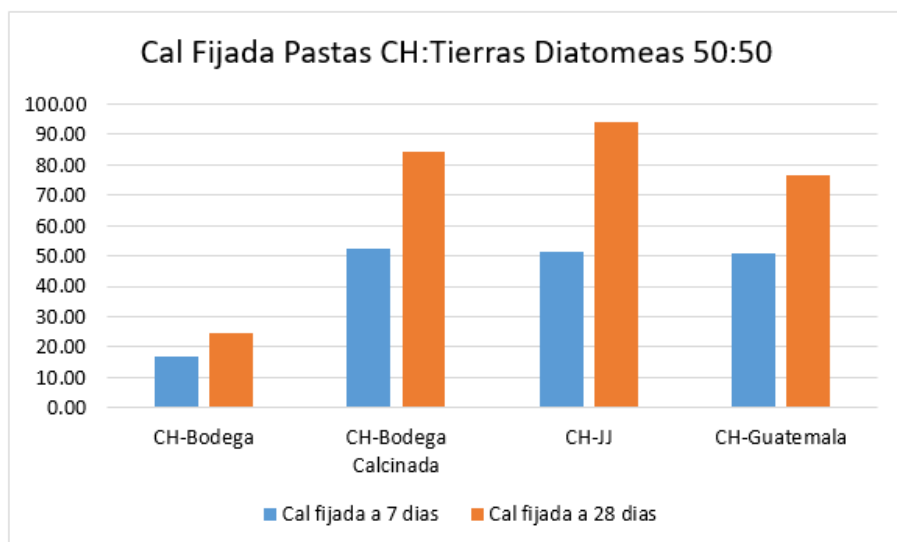


Ilustración 53: Porcentaje de fijación de cal de las pastas cal: tierras de diatomeas

Se puede observar que a los 7 días las pastas con JJ, Bodega calcinada y Guatemala presentan porcentajes de cal fijada similares y situados todos ellos en un porcentaje alrededor del 50%, mientras la Bodega apenas alcanza un porcentaje de fijación de un 17%. Este menor porcentaje podría atribuirse al retraso ocurrido en la reacción puzolánica producido por la presencia de materia orgánica en la muestra..

A los 28 días la pasta con JJ logró obtener los mayores porcentajes de cal fijada, situándose por encima del 90%, seguida por la bodega calcinada y Guatemala respectivamente, ambas situadas por encima del 75%. En el caso de la bodega sin pretratamiento de calcinación, sus porcentajes no variaron prácticamente entre los 7 y 28 días, no superando el 25% de cal fijada a los 28 días de curado.

Sin embargo, en la pasta con la muestra de bodega calcinada, se detecta a 28 días una fijación de cal fijada similar e incluso superior a la obtenido con la muestra de Guatemala, lo que corrobora los resultados obtenidos anteriormente en pH y conductividad y que demuestran que calcinando la muestra de la bodega se consigue mejorar la reacción puzolánica.

Lo mismo sucede con la evolución de los porcentajes de agua combinada de los hidratos. En la ilustración 54 se observa que existe un gran aumento en la cantidad de agua combinada de los hidratos al pasar de 7 a 28 días de curado en todas las pastas excepto en el caso de la bodega.

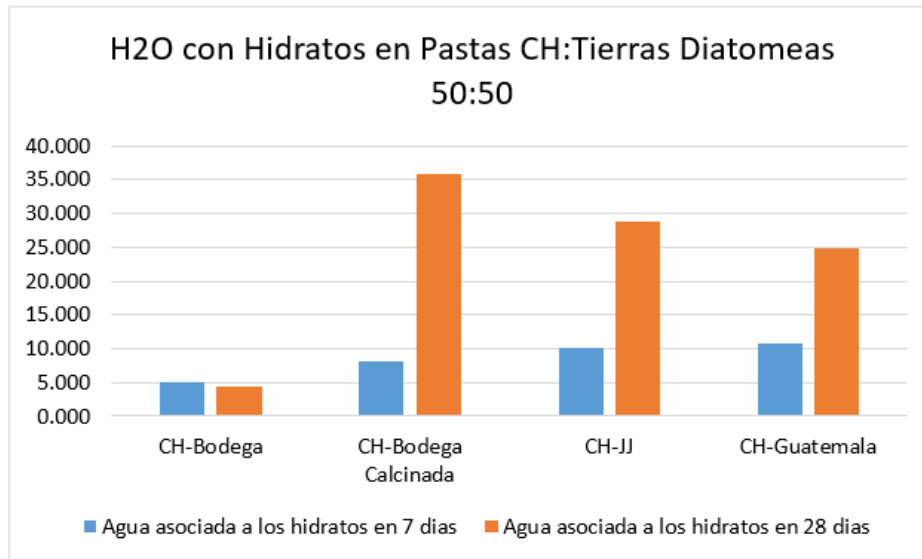


Ilustración 54: Porcentajes de agua asociada a los hidratos de las pastas cal: tierra de diatomea

En la tierra de diatomea Bodega no existe evolución de una edad a otra de curado. Sin embargo, en la pasta con la muestra calcinada, la formación de hidratos es espectacular, demostrando que la calcinación activa en gran medida la reactividad puzolánica de este residuo.

4.2.3.2 PASTAS DE CEMENTO

La reacción del cemento Pórtland con agua muestra una sucesión de procesos que dan como resultado productos de hidratación y liberación de portlandita (hidróxido cálcico). Esta portlandita liberada en presencia de materiales puzolánicos puede formar nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento.

Es imprescindible conocer que, a diferencia de las pastas de cal, en este caso se producen dos reacciones que compiten entre sí, como son la hidratación del cemento y la reacción puzolánica.

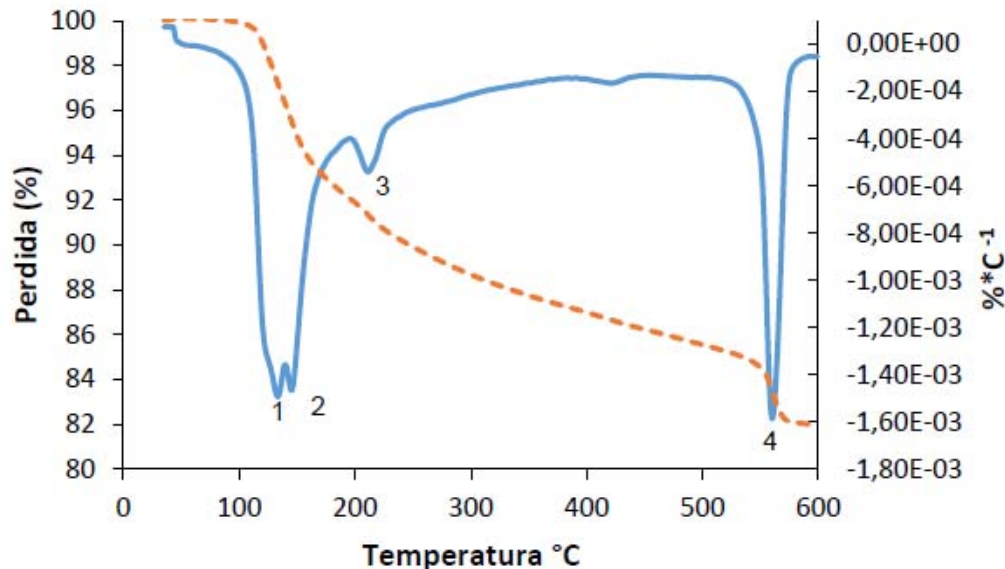


Ilustración 55: Curva TGA y DTG de pastas de cemento

A modo de ejemplo, en la ilustración 55 podemos observar una curva TG y DTG de una pasta de cemento curada a 28 días.

Los picos de la curva DTG asociados a pérdidas de masa detectadas en la curva TG se atribuyen a: El pico (1) corresponde a la deshidratación de la fase C-S-H entre el rango de temperaturas de 100°C y 150°C, el cual se solapa con el pico (2) de la deshidratación de la etringita; (2); el pico (3) corresponde a la deshidratación de C-A-H y C-A-S-H entre el rango de temperaturas de 180°C y 240°C; el pico (4) se asigna a la deshidroxilación del hidróxido cálcico entre el rango de temperaturas de 500°C y 600°C.

En este caso, el cálculo de la cal fijada se modifica, ya que hay que tener en cuenta el hidróxido cálcico que libera la pasta control. Por lo tanto, en el cálculo del porcentaje de cal fijada en pastas de cemento, se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{Cal fijada (\%)} = \frac{|CH_c * C_{\%}| - CH_p}{|CH_c * C_{\%}|} * 100$$

Siendo,

- CH_c: la cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado determinado,
- CH_p: la cantidad de CH presente en la pasta con ceniza volante a la misma edad de curado
- C%: la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno).

Por otra parte, se puede calcular el agua asociada a los hidratos con la misma expresión que la usada en las pastas de cal.

De esta manera, se calculó la cantidad de hidróxido cálcico y el porcentaje de agua asociado a los hidratos. Como se indicó anteriormente, se prepararon mezclas de cementos y tierras de diatomeas, con sustituciones del 10% y 25%.

En las ilustraciones 56 y 57 se representan las curvas DTG para las pastas de cemento y cemento- puzolana con sustituciones del 10% y 25% de las tierras de diatomeas JJ, Guatemala, bodega y bodega calcinada a 7 y 28 días de curado.

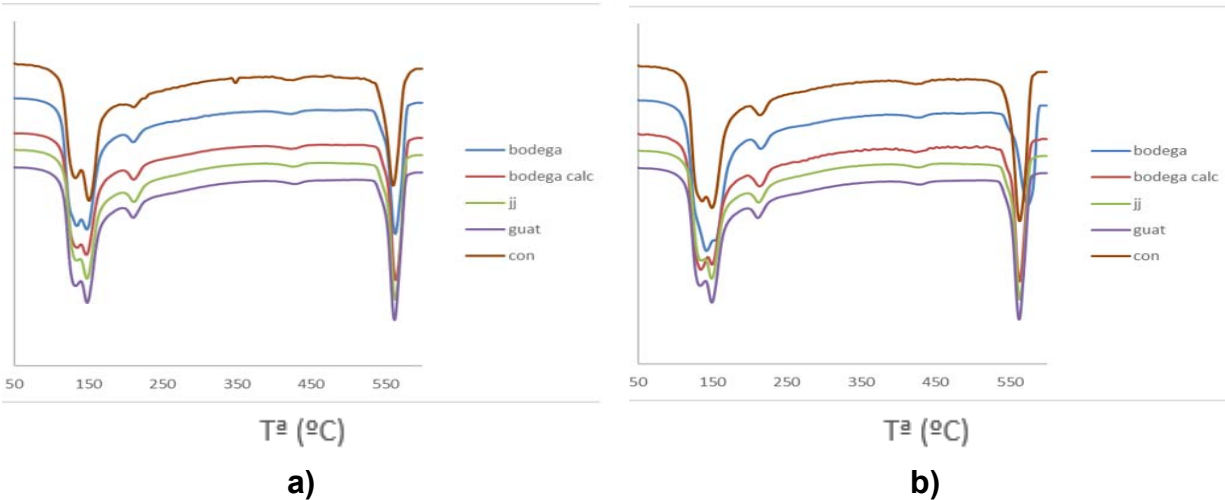


Ilustración 56: Curvas DTG de pastas de cemento control y de cemento/tierra de diatomeas con un porcentaje del 10%. a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días

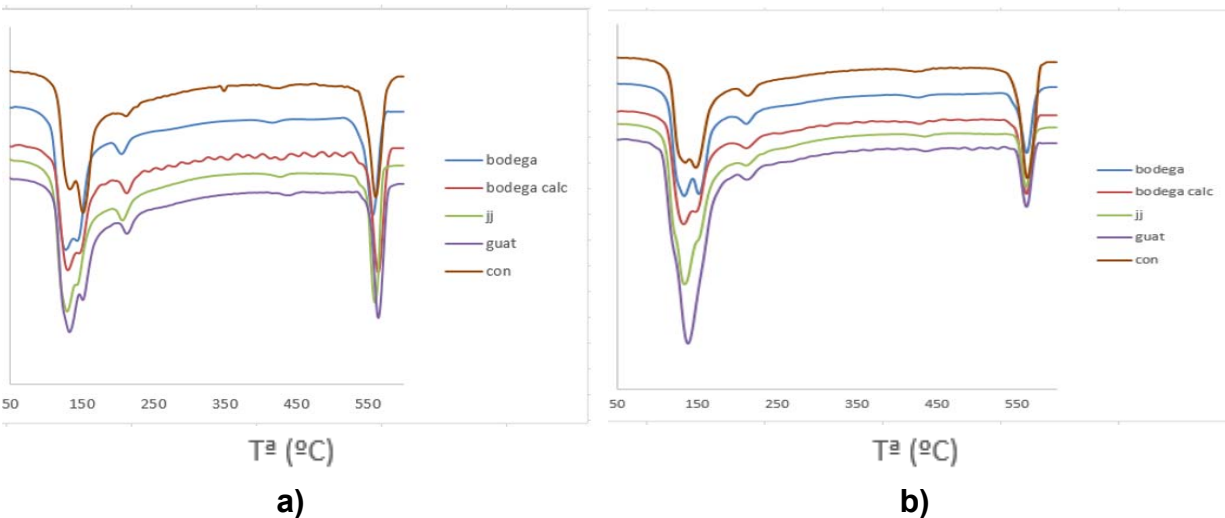


Ilustración 57: Curvas DTG de pastas de cemento control y de cemento/tierra de diatomeas con un porcentaje del 25%. a) Tiempo de curado 7 días; b) Tiempo de curado 28 días

En todas las pastas tanto a 7 días como a 28 días de curados y ambos porcentajes de sustitución, los productos de hidratación observados son los mismos que aparecen en la pasta control de solo cemento. En todas ellas aparecen los picos que se comentaron en la ilustración 55, menos en alguna pasta donde el pico de la etringita y

los silicatos cálcicos hidratados aparecen completamente solapados mostrando un único pico.

En la tabla 28 se presentan las pérdidas totales de masa, y los porcentajes fijación de cal y los porcentajes de agua combinada de hidratos para todas mezclas, calculados a partir de las ecuaciones anteriormente mencionadas.

Muestra	Edad (días)	% de Cemento	P _T (%)	P _{CH} (%)	% Cal Fijada	H ₂ O Hidratos P _H (%)
Control	7	100	17.64	3.20	-	14.44
Control	28	100	20.72	3.37	-	17.35
JJ	7	90	18.32	2.83	1.55	15.49
Guatemala	7	90	18.78	2.95	-2.41	15.83
Bodega	7	90	18.41	2.93	-1.89	15.48
Bodega Calcinada	7	90	17.85	3.03	-5.37	14.82
JJ	28	90	21.28	2.66	12.33	18.62
Guatemala	28	90	21.62	2.77	8.82	18.85
Bodega	28	90	20.69	2.71	10.75	17.98
Bodega Calcinada	28	90	19.90	2.83	6.89	17.07
JJ	7	75	19.09	2.21	7.80	16.87
Guatemala	7	75	19.81	2.34	2.61	17.48
Bodega	7	75	17.74	2.26	5.85	15.48
Bodega Calcinada	7	75	17.41	2.34	2.29	15.06
JJ	28	75	20.16	1.18	53.52	18.98
Guatemala	28	75	20.61	1.37	45.76	19.24
Bodega	28	75	17.56	1.70	32.80	15.86
Bodega Calcinada	28	75	17.92	1.89	25.19	16.02

Tabla 28: Valores de pérdida total, % de cal fijada y H₂O de hidratos para las mezclas CEM/TD con sustituciones del 10% y 25% a 7 y 28 días

En la ilustración 58 se representan los porcentajes de fijación de cal para los cuatro tipos de pastas de cemento/ tierra de diatomea utilizados.

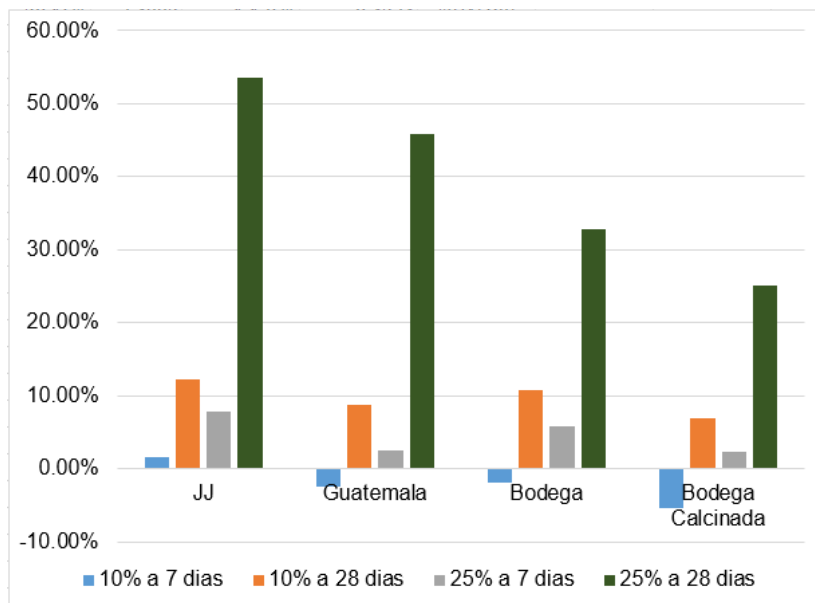


Ilustración 58: Porcentajes de fijación de cal de las pastas cemento: Tierra de diatomea con relaciones de 10% y 25% a 7 y 28 días

Se puede observar que, a los 28 días los valores de fijación de cal para todas las mezclas presentan valores positivos de fijación de cal. Esto sugiere que existe una contribución significativa de la reacción puzolánica.

Los porcentajes negativos que se observan a los 7 días de curado en algunas de las pastas para el porcentaje del 10%, se puede deber a la contribución del efecto partícula por parte de las puzolanas que hace que se acelere la hidratación del cemento portland y por lo tanto la cantidad de porlandita generada sea mayor. La puzolana que mayor porcentaje de porlandita fija es la JJ que alcanza un porcentaje de alrededor del 50% para la pasta con un 25% de JJ a los 28 días de curado.

El hecho de que la muestra de bodega fije más porlandita que la muestra calcinada resulta interesante, puesto que en las pastas de cal/ tierra de diatomea vimos que la muestra calcinada era más reactiva. En este caso, el dato obtenido con la muestra de bodega original puede estar influenciado por el hecho de que la materia orgánica presente en la muestra de la bodega ha producido un retraso en la hidratación del cemento y por consiguiente existiría un menor porcentaje de porlandita presente para

reaccionar con la puzolana que en el caso de la pasta que contiene a la bodega calcinada.

En cuanto al análisis del porcentaje de agua combinada a los hidratos se puede observar en la ilustración 59 que a medida que aumenta la edad de curado se produce un aumento en el contenido de hidratos, debido tanto al avance de la reacción de hidratación del cemento como a la reacción puzolánica.

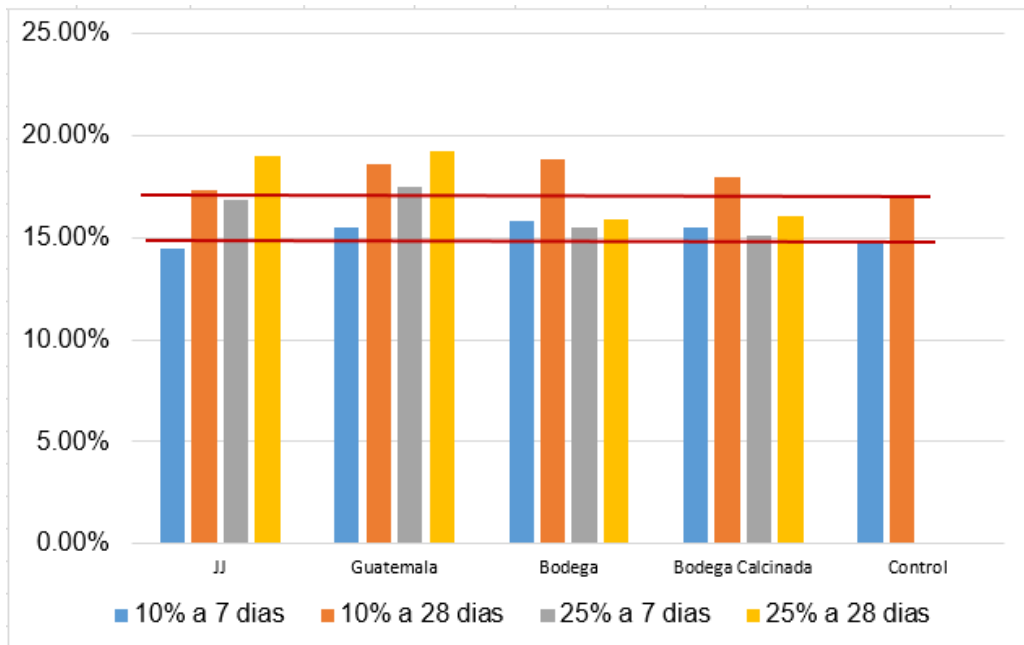


Ilustración 59: H₂O asociado con los hidratos en pastas cemento: tierra de diatomea con 10% y 25% de sustitución a 7 y 28 días.

Como se observa en la ilustración 59 las pastas que mayor porcentaje de agua combinada presentan son las pastas con las tierras JJ y Guatemala que justamente son las que mayores porcentajes de cal han fijado.

4.2.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM) EN PASTAS

Para finalizar el apartado de estudio de pastas se realizó el estudio por microscopía electrónica tanto de pastas de cal como de pastas de cemento. Ambas pastas se analizaron para los 28 días de curado.

En la ilustración 60 se muestran dos micrografías de la pasta de cal/JJ, en ellas se observa una matriz densa y cuyo principal producto de hidratación son los silicatos cálcicos hidratados (CSH), producto que se identifica por ser un material amorfo sin forma cristalina tal y como se aprecia en la micrografía de la ilustración 60b.

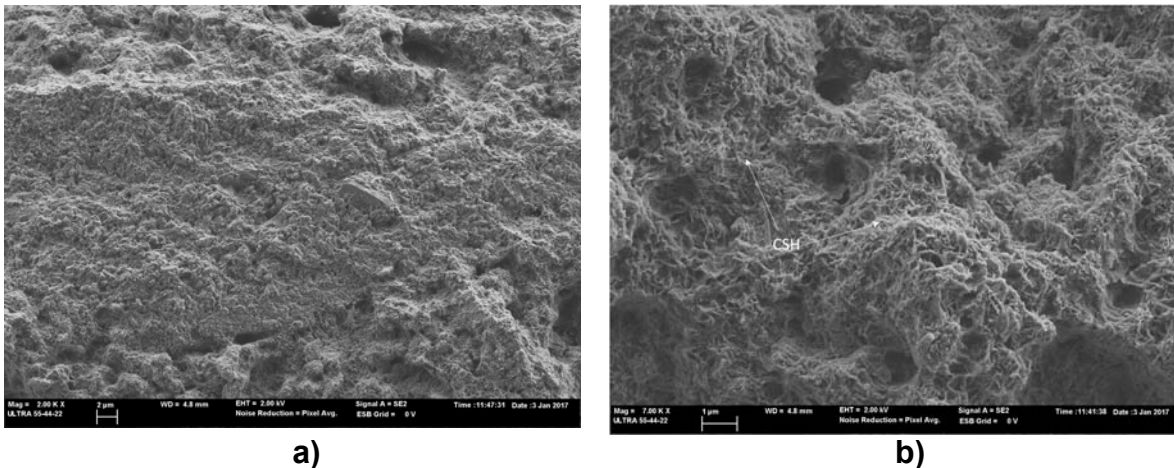


Ilustración 60: Micrografías de la pasta de cal/JJ para 28 días de curado a 20°C. a) CH/JJ a 2000 aumentos; b) CH/JJ a 7000 aumentos

Este resultado está en concordancia a lo obtenido en el apartado de termogravimetría donde se constató que el principal producto de reacción entre la cal y las tierras de diatomeas es el silicato cálcico hidratado.

En la ilustración 61 se muestran dos micrografías de la pasta de cal/GUAT. En la micrografía tomada a 1500 aumentos (ilustración 61a) se aprecia un fragmento de tierra de diatomea totalmente rodeado de productos de hidratación. En la zona central de la micrografía 61b tomada a 3000 aumentos se observa una formación cristalina plana, que

puede tratarse de un aluminato o silicoaluminato cálcico hidratado (ACH/SACH) o incluso de una lámina de portlandita.

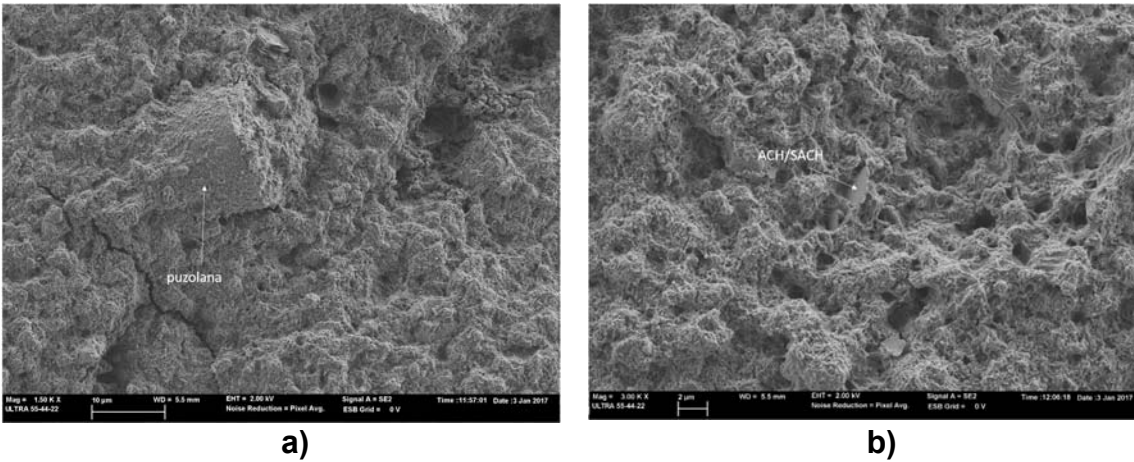


Ilustración 61: Micrografías de la pasta de cal/GUAT para 28 días de curado a 20°C. a) CH/GUAT a 1500 aumentos; b) CH/GUAT a 3000 aumentos

En el caso de las muestras de cal con la tierra de diatomea tipo BODEGA hay que indicar que únicamente se pudieron tomar fotos para la muestra calcinada, puesto que la muestra con la bodega original estaba poco endurecida y no se pudo colocar en el portamuestras sin que se deshiciera. Las micrografías de la pasta de cal/BOD CALC se muestran en la ilustración 62.

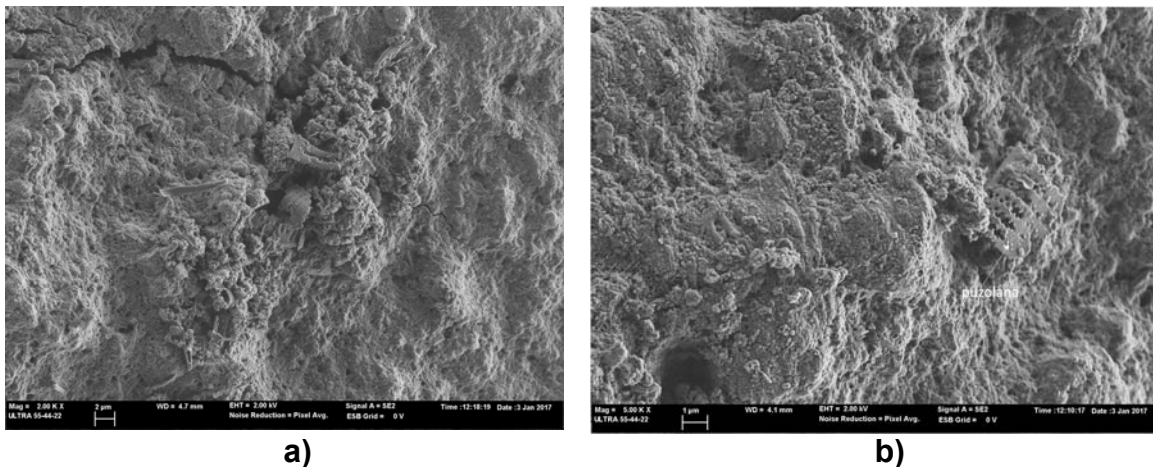


Ilustración 62: Micrografías de la pasta de cal/BOD CALC para 28 días de curado a 20°C. a) CH/BOD CALC a 2000 aumentos; b) CH/BOD CALC a 5000 aumentos

Como se puede observar en ambas micrografías se distinguen fragmentos de la diatomea rodeados de productos de hidratación, en este caso de silicato cálcico hidratado. La estructura de la diatomea es totalmente distinguible lo cual indica que no todo el material ha reaccionado completamente con la cal.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por microscopía para las pastas de cemento con las distintas tierras de diatomeas. Se comenzará por la muestra control para identificar los principales productos de hidratación encontrados en la muestra que contiene únicamente cemento. En la ilustración 63 aparecen dichas micrografías

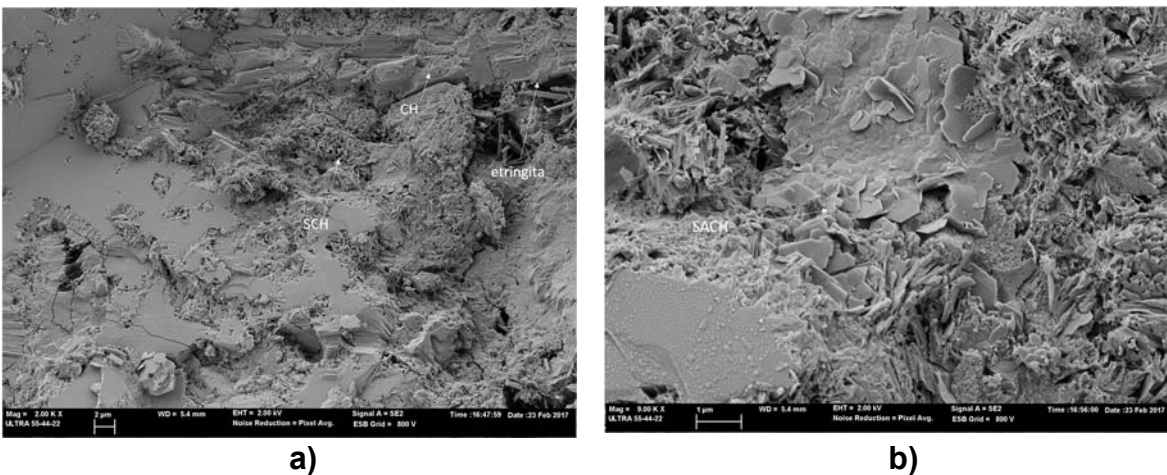
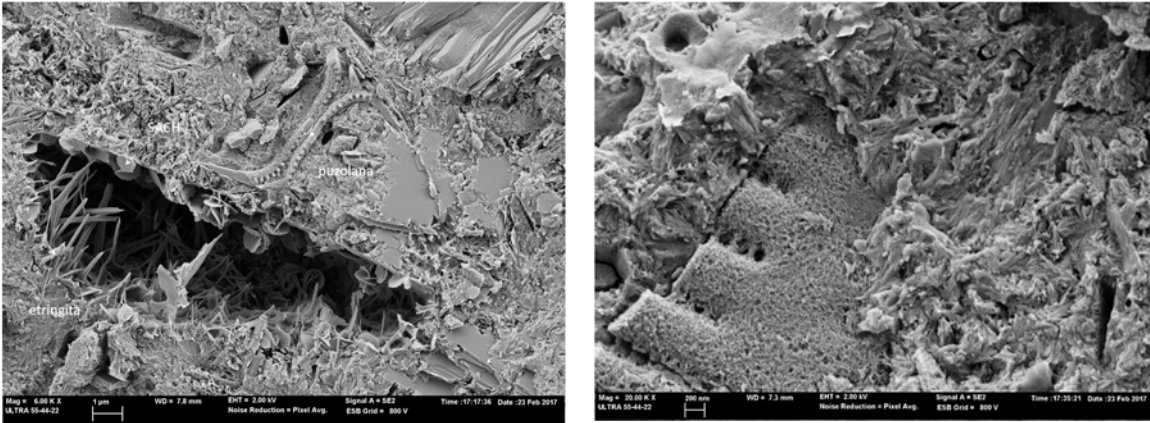


Ilustración 63: Micrografías de la pasta de control para 28 días de curado a 20°C. a) Control a 2000 aumentos; b) Control a 9000 aumentos

En las dos micrografías escogidas de la pasta control se distingue la formación de los típicos productos de reacción de la hidratación del cemento portland. Así en la micrografía 63a se observa la presencia de etringita, de los silicatos cálcicos hidratados (SCH) y de la portlandita (CH). En la micrografía b tomada a más aumentos se observa la presencia de la gelenita hidratada (SACH), dicho producto es un silicoaluminato cálcico hidratado que cristaliza en forma de plaquitas y suele aparecer agrupado en un racimo de dichas plaquitas.

En la ilustración 64 aparecen dos micrografías escogidas de la pasta de cemento con un 25% de tierra de diatomea JJ.



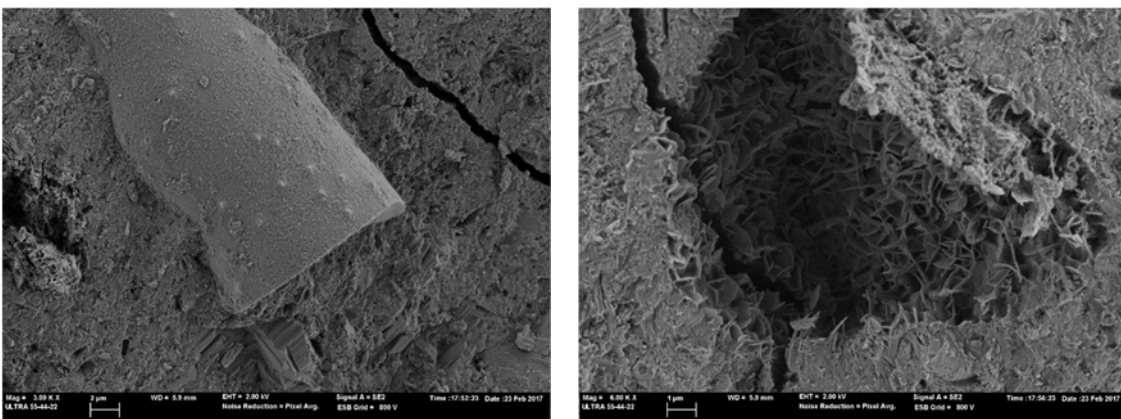
a)

b)

Ilustración 64: Micrografías de la pasta con 25% de JJ para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% JJ a 6000 aumentos; b) Pasta con 25% JJ a 20000 aumentos

En las pastas con la tierra de diatomea de JJ se observan los productos ya comentados para la pasta control. Queda demostrado que la puzolana ha reaccionado tal y como se puede observar en la micrografía 64b donde aparece una partícula de JJ con la superficie totalmente reaccionada.

En la ilustración 65 se muestran las micrografías de la pasta con la tierra de diatomea Guatemala, donde se observa un fragmento de puzolana rodeada de productos de hidratación y con la superficie reaccionada.



a)

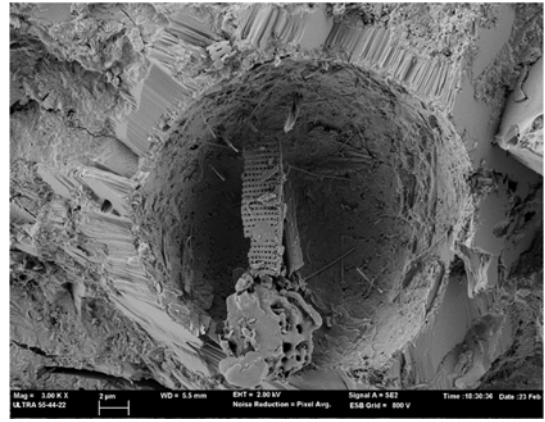
b)

Ilustración 65: Micrografías de la pasta con 25% de GUATEMALA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% GUAT a 3000 aumentos; b) Pasta con 25% GUAT a 6000 aumentos

En las imágenes de la ilustración 66 se muestran las micrografías de la pasta con un 25% de BODEGA, como se puede apreciar en ambas micrografías la puzolana no ha reaccionado, teniendo la superficie de la misma totalmente lisa. Estos datos corroboran lo obtenido en los apartados de termogravimetría donde veíamos que esta muestra es muy poco reactiva.



a)

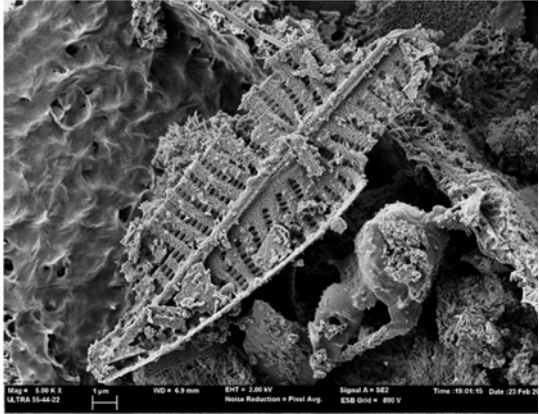


b)

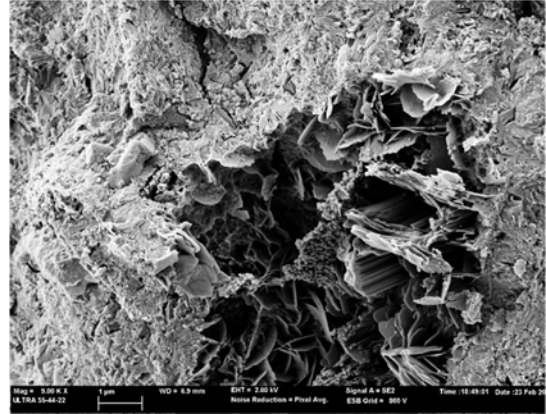
Ilustración 66: Micrografías de la pasta con 25% de BODEGA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% BODEGA a 5000 aumentos; b) Pasta con 25% BODEGA a 3000 aumentos

Por último, en la ilustración 67 se muestran las micrografías de las pastas con un 25% de BODEGA CALCINADA, en este caso al contrario de lo que acabamos de ver en la muestra de BODEGA, se observa una partícula de puzolana totalmente reaccionada (micrografía 67b).

En la micrografía 67b se observan los productos de hidratación anteriormente comentados en el resto de pastas.



a)



b)

Ilustración 67: Micrografías de la pasta con 25% de BODEGA CALCINADA para 28 días de curado a 20°C. a) Pasta con 25% BODEGA CALC a 5000 aumentos; b) Pasta con 25% BODEGA CALC a 9000 aumentos

4.2.4 ESTUDIO EN MORTEROS

Se realizaron morteros control y con sustituciones del 10% y luego del 25% de cemento por los diferentes tipos de tierra de diatomeas, con el fin de intentar relacionar su reactividad puzolánica con los valores de resistencia mecánica.

Se midió la resistencia a compresión para las edades de curado de 3, 7, 28 y 90 días a temperatura ambiente 25°C y humedad relativa 100%. Para la fabricación de las probetas con 10% de diatomeas, fue necesario utilizar un superplastificante en un porcentaje del 0.4%, y para las muestras con 25% de puzolana se requirió una dosis de 1.20% a fin de que la trabajabilidad de las muestras fuera similar a la probeta control de solo cemento. Recordar que se amasaron mezclas con una relación agua/material conglomerante de 0.5 y relación arena/material cementante de 3, considerando material cementante al cemento únicamente en el caso del mortero control y la mezcla de cemento y tierras de diatomeas en el caso de contener a estas últimas.

Como se mencionó anteriormente en el diseño experimental, en la tabla 29 se mencionan las dosificaciones de las muestras realizadas.

No	Tipo tierra de diatomea	Cemento (g)	Puzolana (g)	a/mc	Aditivo (g)	Agregado		
						Fino	Medio	Grueso
1	-	450	0	0.5	0	205.2	324	820.8
2	Guatemala	405	45	0.5	1.8	205.2	324	820.8
3	JJ	405	45	0.5	1.8	205.2	324	820.8
4	Bodega	405	45	0.5	1.8	205.2	324	820.8
5	Bodega calci.	405	45	0.5	1.8	205.2	324	820.8
6	Guatemala	337.5	112.5	0.5	5.4	205.2	324	820.8
7	JJ	337.5	112.5	0.5	5.4	205.2	324	820.8
9	Bodega calci.	337.5	112.5	0.5	5.4	205.2	324	820.8

Tabla 29: Dosificación de morteros con tierras de diatomeas

Los resultados obtenidos para las probetas con el 10% y 25% de sustitución se presentan en la tablas 30 e ilustración 60. En la tabla 30 se muestra los datos medios de resistencia de las seis probetas ensayadas para cada edad con su desviación.

Muestra	3d		7d		28d		90d	
	Media	σ	Media	σ	Media	σ	Media	σ
Control Cem 52.5	40.93	2.38	51.30	1.44	59.07	1.95	66.43	4.36
JJ 10%	40.55	1.09	47.26	2.67	63.20	3.30	72.01	3.31
Bodega 10%	29.73	1.34	35.33	1.40	46.86	2.81	55.33	2.77
Guatemala 10%	38.34	1.12	47.49	2.85	66.05	0.82	74.85	2.55
Bodega Calc 10%	29.73	1.98	41.75	2.30	61.86	1.55	69.21	2.46
JJ 25%	37.40	1.07	46.37	2.67	58.83	1.29	66.07	1.77
Guatemala 25%	30.10	0.74	38.66	2.31	61.51	1.61	69.19	2.63
Bodega Calc 25%	30.59	0.59	37.09	1.62	53.07	2.25	61.06	1.89

Tabla 30: Resultados de Resistencias a Compresión en MPa del mortero control y morteros con 10% de sustitución de JJ, Guatemala, Bodega, Bodega Calcinada

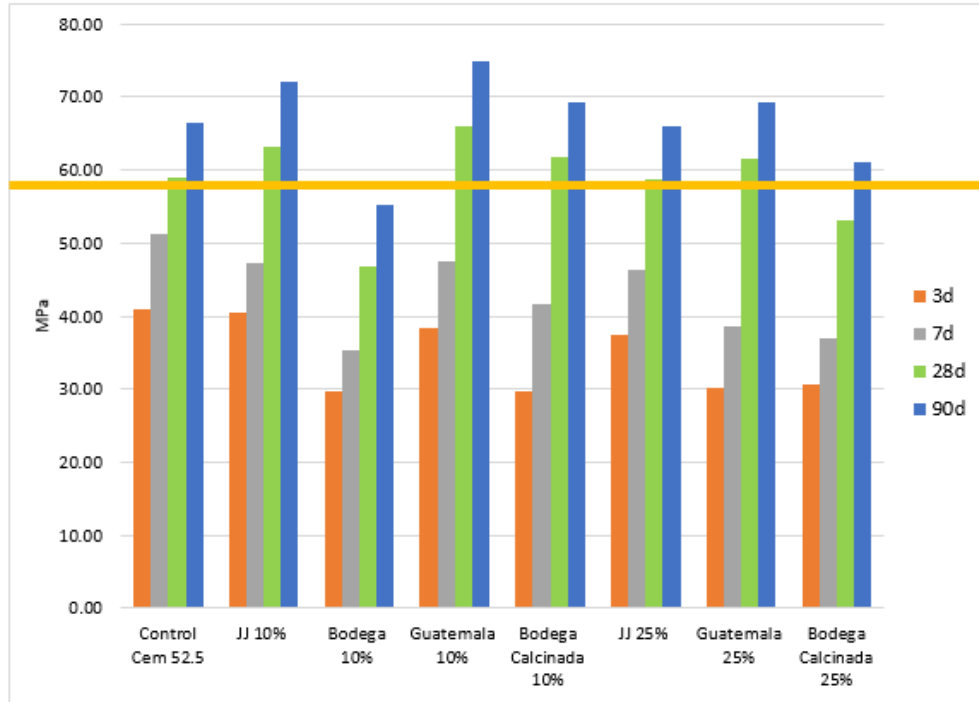


Ilustración 68: Resistencias a Compresión de Mezclas de morteros con 10% y 25% de sustitución de tierra de diatomea

Como se puede observar a los 28 y 90 días, todas las muestras con sustituciones de tierra de diatomea, a excepción del mortero con la muestra Bodega, sobrepasaron los valores de resistencia de la probeta de control.

A las edades de 3 y 7 días, los morteros con 10% de tierra de diatomea de tipo JJ mantienen niveles de resistencias similares a los del control. Sin embargo, a los 28 y 90 días dichas muestras superan los especímenes control.

Las muestras con 10% de tierra de diatomea de tipo Guatemala presenta una tendencia similar, donde a edades tempranas presenta resistencias a compresión ligeramente inferiores a la de control y a los 28 y 90 días estas superan a las probetas control e incluso obtienen valores mayores que las que cuentan con 10% de JJ.

Las resistencias a compresión obtenidas en las probetas con 10% de tierra de diatomea bodega, corrobora las pruebas anteriores donde indicaba la poca reactividad puzolánica de dicha diatomea. Es probable que la presencia de materia orgánica en la

muestra de la bodega hace que se retrase la hidratación del cemento y por lo tanto las resistencias disminuyen respecto al resto de morteros.

Al realizarle un tratamiento previo de calcinación a la tierra de diatomea de bodega, se obtuvieron mayores resistencias que la muestra original. Dichos valores llegaron a ser ligeramente mayores que la muestra de control a edades medias y largas.

La línea amarilla que se representa en la ilustración 60 muestra el valor del control a los 28 días de curado, y como se puede comprobar todos los morteros con un 10% de tierra de diatomea superan ampliamente este valor a excepción de la muestra con bodega original.

Las amasadas del 25% de sustitución se realizaron posteriormente a las del 10% y se decidió prescindir de la muestra de bodega original visto los malos resultados obtenidos para el porcentaje del 10%. Como se observa en la tabla 30 y en la figura 60 con mayor porcentaje de tierra de diatomea existe una reducción de la resistencia de los morteros, algo totalmente lógico puesto que ahora estamos reduciendo el cemento en mayor proporción.

Para las muestras del 25% de sustitución se calculó el índice de actividad resistente, IAR que se calcula como el cociente entre el mortero con sustitución y el mortero control. Según la norma UNE EN 450-1, norma que se refiere al uso de cenizas volantes, se indica que pueden ser usadas en una sustitución del 25%, cuando el índice de actividad resistente a los 28 y 90 días no sea inferior al 75% y 85% respectivamente.

$$IAR = \frac{R_{cs}}{R_{cc}} * 100$$

Donde,

- R_{cs} es la resistencia a compresión del mortero con sustitución de puzolana natural
- R_{cc} es la resistencia a compresión del mortero control

Por lo tanto, en este estudio las muestras con 25% de tierra de diatomea deben ser mayores a 44.30 Mpa y 56.46 Mpa, para los 28 y 90 días respectivamente. En la tabla 31 e ilustración 69 observamos los resultados de índice de actividad resistente para cada una de las amasadas.

Tipo	%	Mortero	IAR	
			28 días	90 días
Cemento	Sustitución			
CEM I 52.5 R	25%	JJ	100%	99%
	25%	Guatemala	104%	104%
	25%	Bodega calcinada	90%	92%

Tabla 31: Índice de actividad resistente de las muestras con 25% de tierras de diatomeas

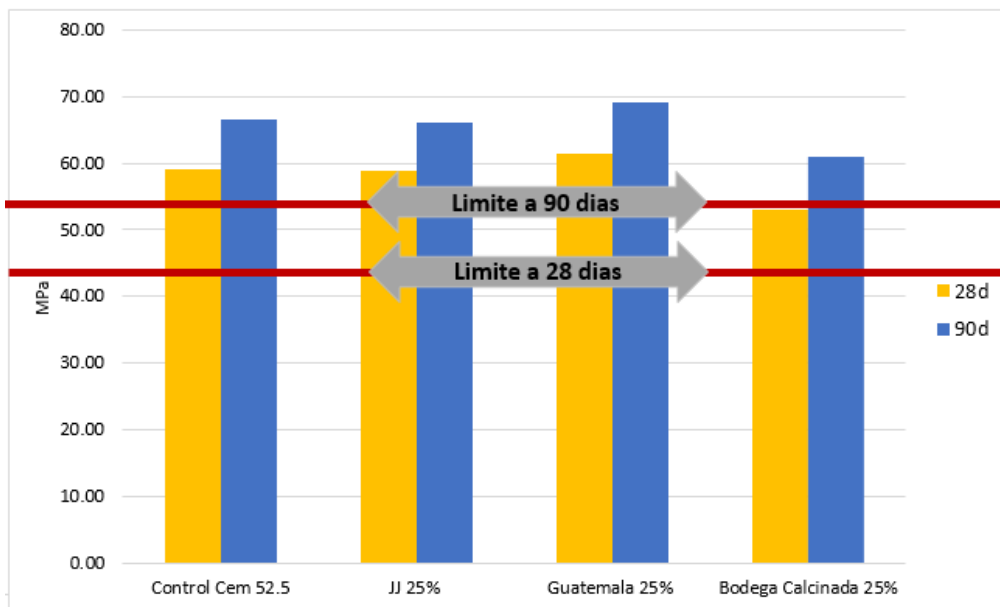


Ilustración 69: Índice de actividad resistente de muestras con diatomeas JJ, Guatemala y Bodega Calcinada

Se observa que, a los 28 días de ensayo, todas las muestras con 25% de sustitución superan el 75% requerido para dicha edad e incluso el 85% de IAR exigido a los 90 días.

Como es de esperarse, a los 90 días las muestras con los tres tipos de diatomeas cumplen el índice de actividad resistente.

Por lo tanto, se concluye que a un 25% de sustitución, las 3 tierras de diatomeas (Guatemala, JJ y Bodega calcinada) cumplen los requisitos de resistencias a compresión para ser consideradas como materiales sustitutos del cemento portland, similares a las cenizas volantes.

Este hecho contradice el artículo publicado por Bülent Yilmaz y Nezahat Ediz [20], donde mencionan que la diatomea cruda da resultados positivos hasta un 10% de sustitución, pero que sustituciones superiores producen resistencias muy bajas.

Igualmente contrasta a Nurhayat Degirmenci y Arin Yimaz [21], ya que mencionan que después de un 5% de reemplazo, las tierras de diatomeas empeoran las resistencias de los morteros de cemento.

CAPITULO V: CONCLUSIONES

A continuación, se muestran las principales conclusiones extraídas de la presente investigación:

- La composición química de las tierras de diatomeas JJ, Guatemala, Bodega y bodega calcinada muestra que todas ellas tienen porcentajes de sílice superiores al 80% y que la suma de los tres óxidos fundamentales ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) tienen valores superiores al 75%. Composiciones idóneas para comportarse como materiales puzolánicos.
- El análisis por difracción de rayos X muestra que en general existe un importante carácter amorfo en este tipo de materiales. Sus compuestos mineralógicos principales son la cristobalita y el cuarzo.
- En las medidas de conductividad y pH en suspensiones acuosas cal/tierra de diatomeas, las suspensiones con JJ resultaron ser las más reactivas, seguidas por las del tipo Guatemala. Las tierras de diatomeas de bodega no parecían reaccionar con la cal de manera significativa, por lo que se procedió a calcinar la muestra a 500°C para aumentar su reactividad. Con este tratamiento se consiguió reactivar este residuo.
- Los estudios termogravimétricos en pastas de cal y cemento corroboran los resultados obtenidos en el estudio de pH y conductividad, es decir, las tierras de diatomeas reaccionan con la cal formando como principal producto de reacción el silicato cálcico hidratado.
- Las resistencias a compresión de los morteros que contenían un 10% de sustitución de tierra de diatomea, lograron superar a los morteros de control a excepción de la tierra de diatomea de tipo Bodega. La presencia de materia orgánica en este tipo de materiales retrasa la hidratación del cemento portland.

- A pesar de que en las pruebas de conductividad y termogravimetría, la muestra JJ dio mejores resultados que la de Guatemala, los morteros con esta última muestra obtuvieron los mayores valores de resistencia a compresión a los 28 y 90 días (66.05 Mpa y 74.85 Mpa).
- Con reemplazo de un 25% de cemento por las tierras de diatomeas se produjo una reducción de la resistencia respecto al mortero control. A los 28 días, únicamente la tierra de diatomea de Guatemala logró superar la resistencia de las probetas de solo cemento portland. Sin embargo, todos los morteros con las tierras de diatomeas de JJ, Guatemala y Bodega Calcinada cumplieron con el índice de actividad resistente, de acuerdo a la norma UNE EN 450-1 aplicada a cenizas volantes.
- En base al índice de actividad resistente de la norma UNE EN 450-1, se considera que las tierras de diatomeas de tipo JJ, Guatemala y Bodega previamente calcinada pueden ser utilizadas en morteros de cemento Portland con sustituciones de hasta un 25%.
- Podemos decir que este trabajo de investigación abre la puerta al posible uso de tierras de diatomeas como adición puzolánica en morteros y hormigones de cemento Portland.
- El hecho de demostrar que estas tierras de diatomeas de distintos orígenes naturales o residuales pueden ser validas en porcentajes significativos, sin perder prestaciones en dichos morteros, supone una mejora tanto económica como medioambiental en el campo de la construcción y abre la puerta a su utilización en países donde dichos depósitos son elevados. Además, supone un hito importante la posibilidad de valorizar este tipo de residuos, ya que usados en grandes volúmenes en industrias agroalimentarias.

CAPITULO VI. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

En este último apartado se indican algunas de las líneas futuras de trabajo relacionadas con este trabajo.

- Realizar estudios de trabajabilidad y viscosidad con dichas puzolanas, ya que se detectó que, en morteros de cemento, reducen la trabajabilidad de las mezclas.
- Ampliar el estudio a otro tipo de tierras de diatomeas residuales como las de las industrias cerveceras.
- Estudiar profundamente posibles tratamientos a dichas tierras de diatomeas para aumentar su reactividad.
- Estudiar la durabilidad de estas mezclas cemento/tierra de diatomeas.
- Utilizar estas tierras de diatomeas en otro tipo de conglomerantes distintos al uso del cemento Portland, como los geopolímeros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. D. Aristizábal Hernández and C. Luengas Pinzón, "Emission reduction from cement industry by using fuel wood energy plantations," pp. 5–7, 2010.
- [2] J. M. Mejía, R. Mejía De Gutiérrez, and C. Montes, "Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder," *J. Clean. Prod.*, vol. 118, pp. 133–139, 2016.
- [3] A. R. Pourkhorshidi, "6 - Tests to evaluate pozzolanic activity in eco-efficient concrete," *Woodhead Publ. Ser. Civ. Struct. Eng.*, vol. 1, no. 2000, pp. 123–137, 2013.
- [4] A. R. Sakulich, "Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability," *Sustain. Cities Soc.*, vol. 1, no. 4, pp. 195–210, 2011.
- [5] C. A. Frankenhoff, "Diatomaceous earth and portland cement compositions," 06-Oct-1953.
- [6] AENOR, "AENOR: Norma UNE-EN 450-1:2013," <http://www.aenor.es/>.
- [7] H. F. W. (Harry F. W. . Taylor, *Cement chemistry*. Academic Press, 1990.
- [8] O. M. Sierra Acuña, "CARACTERIZACIÓN DE PUZOLANAS NATURALES PROCEDENTES DE GUATEMALA," Valencia, 2015.
- [9] La norma Española, "Une-En 197-1 2000," *La norma Española*, pp. 9–11, 2011.
- [10] M. I. Sánchez de Rojas Gómez and M. Frías Rojas, "4 – Natural pozzolans in eco-efficient concrete," *Eco-Efficient Concr.*, no. 1991, pp. 83–104, 2013.
- [11] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W. C. Panarese, and J. Tanesi, "Ceniza Volante, Escoria, Humo de Sílice y Pozolanas Naturales," *Diseño y Control Mezclas*

- Concreto*, pp. 77–94, 2004.
- [12] F. Massazza, “Pozzolana and Pozzolanic Cements,” *Lea’s Chem. Cem. Concr.*, vol. 15, no. 1993, pp. 471–635, 2003.
- [13] F. Massazza, “Pozzolanic cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 15, no. 4, pp. 185–214, 1993.
- [14] M. I. Sánchez de Rojas Gómez and M. Frías Rojas, “4 – Natural pozzolans in eco-efficient concrete,” in *Eco-Efficient Concrete*, 2013, pp. 83–104.
- [15] B. T. P. Dolley, “Diatomite,” *U.S. Geol. Surv. Miner. Yearb.*, pp. 1–6, 2003.
- [16] RILEM Technical Committee TC 196-ICC--“Internal Curing of Concrete.,” K. Kovler, and O. M. Jensen, *Internal curing of concrete : state of the art report of RILEM Technical committee TC 196-ICC--"Internal curing of concrete"*; RILEM publications, 2007.
- [17] M. G. Stamatakis, D. Fragoulis, G. Csirik, I. Bedeleian, and S. Pedersen, “The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 2. pp. 177–184, 2003.
- [18] D. Fragoulis, M. G. Stamatakis, D. Papageorgiou, and E. Chaniotakis, “The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 2, pp. 205–209, Feb. 2005.
- [19] A. C. Aydin and R. Gül, “Influence of volcanic originated natural materials as additives on the setting time and some mechanical properties of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1277–1281, 2007.
- [20] B. Yilmaz and N. Ediz, “The use of raw and calcined diatomite in cement

- production,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no. 3. pp. 202–211, 2008.
- [21] N. Degirmenci and A. Yilmaz, “Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 284–288, 2009.
- [22] A. Ergün, “Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 806–812, 2011.
- [23] R. Č. Jaroslav Pokorný, Milena Pavlíková, Igor Medved', Zbyšek Pavlík, Jana Zahálková, Pavla Rovnaníková, “Influence of various amount of diatomaceous earth used as cement substitute on mechanical properties of cement paste,” *Am. Inst. Phys.*, vol. 1738, 2016.
- [24] AENOR, “AENOR: Norma UNE-EN 196-1:2005,” <http://www.aenor.es/>.
- [25] M. TASHIMA, L. SORIANO, J. MONZÓ, M. V. Borrachero, J. L. Akasaki, and J. PAYÁ, “New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime:pozzolan suspensions,” *Mater. Construcción*, vol. 64, no. 316, p. 12, 2014.
- [26] M. M. Tashima *et al.*, “New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime:pozzolan suspensions,” *Mater. Construcción*, vol. 64, no. 316, p. e032, Dec. 2014.