

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Método de valoración cualitativo y cuantitativo de las
adiciones de tipo siliceo presentes en el cemento**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Pilar de Luxán Gómez del Campillo

DIRECTOR:

Francisco Soria Santamaría

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

66.0

LUX

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

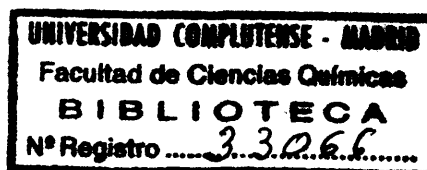


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326702901

METODO DE VALORACION CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS ADICIONES DE TIPO SILICEO PRESENTES EN EL CEMENTO



b16528451

i381482A

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Francisco Soria Santamaría por su dirección durante el desarrollo del trabajo; y al Prof. Dr. D. Angel Vian Ortuño, Ponente de esta Tesis, por su apoyo y atenciones.

Así como mi reconocimiento a la Cía. Española de Puzolanas por suministrar el material de estudio; al Instituto "Eduardo Torroja" de la Construcción y del Cemento, donde se ha realizado el trabajo, y a todos sus miembros que colaboraron de una u otra forma, especialmente a la Srta Pilar Pedrero por su ayuda en la parte experimental y en la mecanografía del original.

Madrid, 1975.

I N D I C E

PREAMBULO	2
1.- INTRODUCCION	4
1.1.- LA PUZOLANA	4
1.1.1.- Valoración de la actividad puzolánica	4
1.2.- CEMENTOS PORTLAND CON PUZOLANA	7
1.2.1.- Cementos portland con bajo contenido de puzolana-- na	11
1.3.- TESIS	15
2.- MATERIALES	23
2.1.- ADICIONES SILICEAS	23
2.2.- CEMENTOS PORTLAND BASE	24
2.3.- MEZCLAS DE LOS CEMENTOS BASE CON LAS ADI-- CIONES SILICEAS	26
2.4.- CEMENTOS COMERCIALES	27
3.- TECNICAS DE TRABAJO UTILIZADAS CON IN-- CLUSION DE METODOS Y APARATOS ORIGINA <u>L</u> LES... .. .	29
3.1.- METODO DEL RESIDUO INSOLUBLE DEL CEMENTO-- PORTLAND... .. .	29
3.2.- ENSAYO DE PERDIDA AL FUEGO	30
3.3.- TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION IN-- FRARROJA... .. .	30
3.3.1.- Introducción	30
3.3.2.- Técnicas e instrumentación	32
3.4.- TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLU <u>U</u> - CION METANOLICA... .. .	32
3.4.1.- Introducción	32
3.4.2.- Materiales y Método... .. .	35
3.4.2.1.- Aparato	38
3.4.2.2.- Reactivos	38
3.4.2.3.- Método	38

4. - EXPERIENCIAS Y RESULTADOS OBTENIDOS...	40
4.1. - EXISTENCIA DE MATERIALES DE NATURALEZA SILÍCEA	
CEA	41
4.1.1. - Valor más probable del contenido en insolubles en un cemento portland	41
4.1.2. - Deducciones en el apartado 4.1.: EXISTENCIA DE MATERIALES DE NATURALEZA SILÍCEA	46
4.1.2.1. - A partir del valor más probable	46
4.1.2.2. - En la práctica	46
4.1.3. - Existencia de adición en los cementos portland de las mezclas preparadas	47
4.2. - IDENTIFICACION DE LA ADICION... .. .	51
4.2.1. - Estudio e identificación cualitativa de las puzolanas naturales	54
4.2.1.1. - Puzolana de Almagro (Ciudad Real)... .. .	61
4.2.1.2. - Puzolana de Olot (Gerona)... .. .	68
4.2.1.3. - Puzolana de Tenerife (Canarias)	72
4.2.1.4. - Estudio comparativo de las puzolanas naturales, observando el efecto de los distintos tratamientos ((R.S.M.), (R.I.), (P.F.))	76
4.2.2. - Identificación cualitativa de la arena silícea cuarzosa	82
4.2.3. - Estudio de los cementos portland con adiciones silíceas	83
4.2.3.1. - Espectros de absorción infrarroja de los cementos portland, con y sin adiciones, en estado anhidro	83
4.2.3.1.1. - Cementos base (portland y PAS)	84
4.2.3.1.2. - Cementos base (portland y PAS) con adición de puzolanas naturales	88
4.2.3.1.3. - Cementos base (portland y PAS) con adición de arena silícea	92
4.2.3.1.4. - Validez, para la finalidad del trabajo, del estudio de los espectros IR de los cementos portland con y sin adiciones en estado anhidro	94

4.2.3.2. - Residuo insoluble al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1000 ^o C de cada cemento anhidro y sus espectros IR	95
4.2.3.2.1. - Cementos base (portland y PAS) ...	95
4.2.3.2.2. - Cementos base (portland y PAS) con <u>adi</u> ción de puzolanas naturales... .. .	96
4.2.3.2.3. - Cementos base (portland y PAS) con <u>adi</u> ción de arena silícea	101
4.2.3.2.4. - Validez, para la finalidad del trabajo, - del estudio de los espectros IR del resi duo insoluble de los cementos portland con y sin adiciones	101
4.2.3.3. - Residuo al tratamiento con ácido salicílico - en solución metanólica de cada cemento anhi dro y sus espectros IR	102
4.2.3.3.1. - Cementos portland base	102
4.2.3.3.2. - Cementos base (portland y PAS) con <u>adi</u> ción de puzolanas naturales... .. .	104
4.2.3.3.3. - Cementos base (portland y PAS) con <u>adi</u> ción de arena silícea	104
4.2.3.3.4. - Validez, para la finalidad del trabajo, - del estudio de los espectros IR del resi duo al tratamiento salicílico-metanólico de los cementos portland con y sin adi-- ciones	109
4.2.3.2. - Deducciones de la aplicación de los ensayos realizados a los cementos portland con adi ciones silíceas	109
4.2.4. - Conclusiones al apartado 4.2.: IDENTIFICA CION DE LA ADICION	111
4.3. - ANALISIS CUANTITATIVO DE LA ADICION SILI CEA	114
4.3.1. - Análisis cuantitativo de la adición silícea activa e inerte (tratamiento con ácido salicílico en so lución metanólica)... .. .	114

4. 3. 1. 1. - Adiciones silíceas	115
4. 3. 1. 2. - Cementos portland comerciales, sin ad <u>i</u> - ción	116
4. 3. 1. 3. - Cementos portland base y sus mezclas con las adiciones silíceas	119
4. 3. 1. 4. - Deducciones obtenidas del tratamiento del ce- mento anhidro con ácido salicílico en medio metanólico para determinar cuantitativamen- te la adición silícea	126
4. 3. 2. - Análisis cuantitativo de la adición silícea inerte - (método espectroscópico)	128
4. 3. 2. 1. - Análisis cuantitativo por espectroscopía infra- roja	128
4. 3. 2. 2. - Obtención de la curva de calibración para el - análisis cuantitativo de la arena de cuarzo..	129
4. 3. 2. 3. - Deducción... .. .	132
4. 3. 3. - Análisis cuantitativo de las adiciones a partir del ensayo del R. I.	132
4. 3. 4. - Conclusión al apartado 4. 3. : ANALISIS CUANTI- TATIVO DE LA ADICION SILICEA	135

5. - UTILIZACION DE LAS EXPERIENCIAS Y RE--
SULTADOS ANTERIORES.

CONSECUENTE PROPUESTA DEL METODO DE VALORACION CUALITATIVO Y CUANTITATI-- VO DE LAS ADICIONES DE TIPO SILICEO PRE- SENTES EN EL CEMENTO.	137
--	-----

6. - APLICACION CONCRETA DEL METODO DE VA-
LORACION DE LAS ADICIONES SILICEAS A CE-
MENTOS PORTLAND COMERCIALES... .. .

6. 1. - MUESTRAS	143
6. 2. - METODO	143
6. 2. 1. - Existencia de materiales de naturaleza silícea..	143

6.2.2. - Identificación de los materiales silíceos	143
6.2.3. - Análisis cuantitativo del material silíceo ...	144
6.3. - RESULTADOS	144
6.4. - RESUMEN Y DEDUCCIONES EN LA APLICACION - DEL METODO A LOS CEMENTOS COMERCIALES..	146
7. - DISCUSION	187
8. - CONCLUSIONES PRINCIPALES	190
BIBLIOGRAFIA	

PREAMBULO

P R E A M B U L O

La coincidente y creciente atención prestada a los cementos con adiciones activas, tanto por los investigadores como por los fabricantes y usuarios, ha puesto de manifiesto la necesidad de realizar estudios específicos de algunos aspectos del análisis de los citados cementos, en los que no se habían alcanzado resultados concluyentes.

La incorporación de las adiciones activas puede hacerse:

- En alto porcentaje si se desea un cemento que modifique rotundamente las características del cemento portland, que ha dominado los mercados hasta que ha quedado patente que, junto a sus valiosas propiedades, unía defectos intrínsecos.
- En porcentajes menores si lo que se busca es, tan sólo, corregir sus faltas más sobresalientes.

En uno o en otro caso, el empleo de la puzolana significará una reducción en el consumo de energía térmica lo que, por sí solo, constituye un hecho de la máxima importancia económica, al ser el cemento material básico en la industria de la construcción y requerir un elevado consumo de gasóleo en la fabricación de su clinker.

Suficientemente conocidos, los cementos con alto porcentaje de adiciones han completado su ciclo analítico. No ocurre así con aquellos otros cementos en los que las adiciones representan sólo un pequeño porcentaje y es a estos, precisamente, a los que hemos prestado nuestra atención. Entre otras razones porque creemos, muy fundamentalmente, que son los que van a tener mayor trascendencia en la industria española del cemento.

1. - INTRODUCCION

1. - INTRODUCCION

1.1. - LA PUZOLANA

Según el Pliego de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos en las obras de carácter oficial, se entiende por puzolana, para su empleo en la fabricación de cementos "el producto natural de origen volcánico, que es capaz de fijar cal a la temperatura ambiente, en presencia de agua, y formar compuestos de propiedades hidráulicas.

Por extensión, el término puzolana se aplica también a otros productos naturales o artificiales que presentan propiedades análogas, tales como las cenizas volantes, la tierra de diatomeas y las arcillas activadas". (1)

Todas las puzolanas son productos de naturaleza ácida, por predominar los óxidos capaces de formar compuestos con la cal (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , principalmente). Tienen una composición química similar a la de las arcillas.

Su actividad frente a la cal tiene por ello su origen, más que en sus componentes químicos, en la estructura inestable de los compuestos que la forman, entre los que destacan los derivados de la sílice.

En la práctica esta actividad se mejora aumentando el grado de finura, como es ley general en cinetoquímica, pero depende mucho también del estado físico de los minerales de origen y de la proporción de masa amorfa o vitrificada que les acompaña.

1.1.1. - Valoración de la actividad puzolánica

Para conocer el comportamiento de un material, que se presume tenga actividad puzolánica cuando se encuentre incorporado a un cemento portland, se han ideado gran variedad de métodos.

La razón de esta multiplicidad estriba en que falta un criterio general de "actividad puzolánica" que pueda emplearse como standard por comparación con los resultados obtenidos por ensayos empíricos o acelerados.

El fenómeno en cuestión es complejo y está afectado por numerosos factores.

Los métodos de valoración se hacen más difíciles y complicados porque las puzolanas no son hidráulicas "per se" y para probar su aptación resistente deben ensayarse en combinación con la cal o cemento portland. Las dudas de emplear uno u otro material en un ensayo normalizado son obvias.

Para conocer el valor de los numerosos métodos propuestos debe emplearse alguna base de comparación. Esta suele ser el ensayo mecánico con cal o cemento portland.

En cualquier caso, con un simple ensayo no es fácil predecir las posibilidades puzolánicas de un material.

Existen varios trabajos que realizan una recopilación de métodos de determinación de actividad puzolánica, entre ellos cabe citar a Ferret, Lea, Moran y Gilligand, y Calleja. (2, 3, 4, 5, 6).

A continuación se expondrán de forma esquemática los diferentes tipos de ensayos existentes, citando solamente aquellos que sirven de base para posteriores estudios, o bien aquellos otros que estudian ensayos normalizados o que, sin estar normalizados ni publicados, son de gran expresividad en sus resultados.

Se clasifican en tres grupos: I) Los que se basan en estudiar la puzolana sola. II) Los que ensayan mezclas de cal apagada (hidróxido cálcico) con puzolana. III) Los que valoran mezclas de cemento con puzolana.

I) ENSAYOS CON PUZOLANA SOLA

- a) Métodos que analizan la composición química y establecen límites a: los óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) (7), al agua combina

da, a los inquemados si se trata de cenizas volantes (8), ...

- b) Métodos basados en la solubilidad del material en: agua destilada, ácidos y/o álcalis (3, 4, 9, 10, 11, 12, 13). Estos deben emplearse con cuidado y pueden ser buenos para el control rutinario de puzolanas artificiales o activación de naturales. En este grupo puede incluirse también el ensayo de solubilidad en sosa cáustica existente en una norma española (14) como preceptivo para detectar la posible reacción árido-álcali en ciertos áridos para hormigón.
- c) Métodos que valoran la absorción de cal (4, 15, 16, 17), ensayo propuesto ya por Vicat en 1837. En este caso se observa, con distintas variantes, la evolución con la edad de la concentración de una solución saturada de Ca(OH)_2 , en presencia de puzolana.
- d) Métodos físicos, tales como el análisis petrográfico y röntgenográfico (detección de vidrios volcánicos, meteorización, posibilidades de activación, naturaleza de los productos cristalinos, etc.). (11, 12, 18).

II) ENSAYOS SOBRE MEZCLAS PUZOLANA-CAL (Ca(OH)_2)

Históricamente son los métodos más antiguos.

- a) Aquellos que valoran el tiempo de fraguado de mezclas puzolana-cal en proporciones que oscilan de 2 a 1 a 4 a 1 (2). Estos tiempos son largos y con un final de fraguado por debajo de 100 horas.
- b) Métodos que realizan el ensayo mecánico-resistente a flexotracción y compresión en pasta pura o mortero, y curado a temperatura ambiente hasta 28 días, o a elevada temperatura (50-80°C) con un plazo de horas o días. (7, 10, 19, 20, 21).
- c) Determinación de cal sin combinar en mezclas cal-puzolana, hidratadas a distintas edades (22).

d) Métodos que utilizan la determinación del residuo insoluble de la mezcla anhidra, e hidratada a distintas edades. (4, 13, 23, - 24, 25).

III) ENSAYOS SOBRE MEZCLAS PUZOLANA-CEMENTO PORTLAND

a) En unos casos, se valora la resistencia mecánica en condiciones ambiente y a temperatura elevada, comparando las resistencias relativas. (3, 4, 26, 27, 28, 29).

b) A veces, se determina la resistencia al deslavado de la cal - (16, 27).

c) También se ensaya la resistencia a los sulfatos (4, 29) o la reducción de la expansión, ensayos de corrosión acelerada (28).

d) Valoración de la alcalinidad total y la cal, en el medio acuoso de muestras de cemento sometidas varios días a 40°C (ensayo de puzolanidad normalizado en varios países)(1, 20, 27, 30, 31 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39).

e) Se han realizado intentos de valoración por separación de la puzolana al disolver, por ataque químico, el clinker (40) o el cemento portland (41, 42, 43); o por medios físicos (separaciones densitarias) (44).

En resumen, de entre todos los métodos se tomará en cada caso aquél que interese en un momento dado, aunque no se podrá asegurar que sea absolutamente representativo.

Un ensayo solo, no valorará la actividad y hay que buscar entre varios los más idóneos relacionados con el fin a que se ha de destinar el cemento. (29)

1.2. - CEMENTOS PORTLAND CON PUZOLANA

Los modernos cementos portland de alta saturación en cal exigen, en muchos casos, la incorporación de materiales activos, capaces de mejorar su comportamiento. Esta necesidad puede justificarse, bien haciendo referencia directa a los defectos que se ha comprobado que acompañan el cemento portland, o bien enumerando las ventajas que

trae consigo la presencia de puzolanas en el conglomerante. Entre ambas alternativas se ha seleccionado la apuntada en último lugar, por su carácter positivo. Tales ventajas se exponen de forma esquemática en el siguiente cuadro. (6):

VENTAJAS DE LOS CEMENTOS PUZOLANICOS

- A. En las resistencias mecánicas:
 - A. 1. A largo plazo, al prolongar el período de endurecimiento.
 - A. 1. 1. A tracción.
 - A. 1. 2. A compresión.
 - A. 1. 3. Mejor relación tracción-compresión.

- B. En la estabilidad:
 - B. 1. Frente a la expansión por cal libre.
 - B. 2. Frente a la expansión por sulfatos.
 - B. 3. Frente a la expansión por reacción árido-álcalis.
 - B. 4. Frente a la retracción hidráulica de secado, por la menor relación a/c.
 - B. 5. Frente a la retracción térmica por enfriamiento.
 - B. 6. Frente a la fisuración.

- C. En la durabilidad:
 - C. 1. Frente a ataques por aguas puras y ácidas.
 - C. 2. Frente a ataques por aguas y suelos selenitosos.
 - C. 3. Frente a ataques por aguas de mar.
 - C. 4. Frente a ataques por gases de descomposición y fermentación de materias orgánicas.
 - C. 5. Frente a la desintegración por reacción árido-álcalis.

- D. En la plasticidad:
 - D. 1. Rebajando la relación a/c.
 - D. 2. Reduciendo la segregación.
 - D. 3. Evitando la exudación y el rezumado.

E. En la impermeabilidad:

E. 1. Reduciendo la porosidad.

E. 2. Evitando la formación de eflorescencias.

E. 3. Produciendo mayor cantidad de compuestos cálcicos hidratados.

F. En la adherencia:

F. 1. Del árido a la pasta.

F. 2. Del mortero a las armaduras.

G. En el comportamiento térmico:

G. 1. Al desprender menor calor de hidratación.

G. 2. Al producir menor elevación de temperatura.

H. En el rendimiento y en la economía:

H. 1. Al corresponder a los cementos puzolánicos mayor volu -
men que a otros conglomerantes a igualdad de peso.

H. 2. Al ser los cementos puzolánicos fabricados con menor con
sumo de energía.

El conocimiento de las mencionadas ventajas ha dado lugar a que, desde hace varios años, se estudie la fabricación de cementos mixtos, con una doble finalidad: por una parte, aprovechar ciertos productos naturales (puzolanas) o subproductos industriales (cenizas volantes y escorias), así como disminuir el consumo de energía y, por otra, dar perennidad a las obras con ellos realizadas. (45).

Los citados cementos mixtos se encuentran ya incluidos, con distintas denominaciones, en diversas normas tanto españolas como extranjeras.

El incorporar puzolana al cemento portland tiene como fin principal fijar la cal liberada en su hidratación, creando compuestos hidráticos insolubles y estables, y aumentando la resistencia, tanto mecánica como química, del producto resultante.

En las normas antes citadas se hace alusión, entre otros, a los ce -
mentos puzolánicos, refiriéndose a mezclas cemento portland/puzola
na en proporciones en peso que aunque no se limitan, suelen oscilar -
de 80/20 a 60/40. En este caso, la reacción de la puzolana con la cal
del cemento fijará la total liberada y está controlada por los ensayos
pertinentes.

Sin embargo, cuando el porcentaje de puzolana es inferior al 25% y,
más rotundamente, al 20%, -cosa que con frecuencia ocurre en los ce
mentos comerciales- es difícil determinar su contenido en el cemen-
to resultante, por falta de un control adecuado de la naturaleza de la -
adición.

El Pliego Español vigente considera como cementos portland, además
de las mezclas puras clinker-yeso, aquellos a los que se aporta cual-
quier adición no nociva en cantidad inferior al 10%. (No nocivo, natu-
ralmente, puede ser inerte).

Queda por lo tanto sin aprovechar el campo 10-20% de adición al port
land, donde caben adiciones activas (puzolanas o escoria, por ejem -
plo) capaces de mejorar algunas propiedades de aquél, sin llegar a -
las proporciones de los ya tradicionales cementos mixtos (siderúrgi-
cos y puzolánicos). (46).

Mas si se tiene en cuenta la reciente inclusión en el nuevo Pliego para
la Recepción de Cementos, (RC - 74), B. O. E. 28 - 29/VIII/1975 , de
este tipo de cementos como portland con componentes secundarios ac
tivos, es preciso establecer un método que permita su análisis. Di -
cho método no existe y, se hace necesario.

En el caso de pequeñas adiciones de puzolana estos cementos podrían
denominarse también "cementos a la puzolana", y deberían incluir -
no sólo contenidos de adición entre el 10-20% sino los intervalos en-
tre 0-10% y entre 20% y el porcentaje, - variable para cada tipo de
puzolana - que permitiera obtener un cemento puzolánico, es decir,
detectable como tal, por los ensayos para ellos normalizados.

1.2.1. - Cementos portland con bajo contenido de puzolana

Los métodos antes citados para valorar una adición puzolánica en su mezcla con cemento portland que definen, según Normas, cementos que cumplen unas condiciones preestablecidas (un mínimo de cal fijada, una reducción de la alcalinidad total, cierta resistencia a los ataques químicos, etc.) solamente son válidos si la proporción de puzolana en la mezcla se encuentra entre ciertos límites (que oscilan del 20 al 40 % referido al total), es decir, los denominados cementos puzolánicos.

No obstante, la adición de puzolana en pequeñas proporciones, sin llevar a cabo una acción puzolánica profunda, tiene interés para corregir ciertos defectos del portland, estabilizar el producto hidratado e incorporar, aun en escala reducida, las ventajas de los cementos puzolánicos normales (reducir el pH de la pasta, mejorar la durabilidad química, ampliar el desarrollo resistente a largo plazo, etc., etc.).

Recientemente, los problemas surgidos con el aprovechamiento de las fuentes de energía, han situado en primer plano el problema de las adiciones activas. Las ventajas de poder reducir la proporción de clínker (único producto entre los que componen el cemento, que se obtiene por cocción a elevadas temperaturas) en los conglomerantes hidráulicos son un aliciente que aprovecharán al máximo todos los países, fomentado por sus respectivos Gobiernos, para reducir energía consumida y/o aumentar la producción sin merma de las cualidades del producto resultante. Otras formas de ahorro de energía son más complejas, menos económicas y, probablemente, menos operantes (reducción del consumo térmico en los hornos, mejora en el rendimiento energético de los molinos, etc.).

Como confirmación de estas ideas, se podría citar un artículo publicado recientemente por R. Peltier, (47), Director General del C.E.R.I.L.H. francés, en el que, después de rechazar por inviables a corto plazo otros caminos, propone el incremento de la fabricación de cementos con adiciones, buscando alcanzar en el año 1.975 una

economía global en esta industria de 300.000 toneladas de fuel. Lo que va a ser posible con apoyo en una nueva Norma aprobada urgentemente en Octubre de 1.974 (NF P.15-301), en la que se autoriza el incremento del porcentaje tolerado de dichas adiciones.

Así se ha actuado en Francia, a pesar de que de sus 30 millones de toneladas anuales de producción del año 1.973, el 50 %, es decir, 15 millones de toneladas ya lo eran de cementos mixtos.

En España, en el mismo año 1.973, la producción fue de alrededor de 20 millones de toneladas y solo el 5 % - alrededor de 1.000.000 de toneladas - lo fueron de los citados cementos mixtos. El claro incremento que estos pueden experimentar en nuestro país, supondría un ahorro no menor de 250.000 toneladas de fuel.

Ya hace tiempo se había sentido esta necesidad de incorporar pequeños porcentajes de adiciones activas al cemento portland por consideraciones puramente técnicas (1.966)(46), pero existían ciertas dificultades formales para poder normalizar estos cementos. La razón fundamental estribaba en que no existía un método que permitiera definir si una adición silíceo o silicoaluminosa, en un conglomerante, es activa (puzolana) o inerte (arena silíceo, marga, arcilla, etc.) tal como lo expresó el Subcomité de Actividad Puzolánica del Cembureau, reunido en Madrid en Octubre de 1.963 (48). Dicho método seguía sin hallarse.

A pesar de ello, y dadas las circunstancias actuales, España recoge en el nuevo Pliego de cementos de 1.975, la posibilidad de fabricación de cementos portland con adiciones activas en proporciones bajas.

Este tipo de cementos no puede controlarse por los ensayos de puzolanicidad ya tradicionales, pues al contener sólo pequeñas cantidades de adición, conservan las propiedades fundamentales de los cementos portland, de los que no se diferencian claramente.

Tratar de fijar límites precisos a los valores del residuo insoluble y de la pérdida al fuego, más amplios que los del portland, por supuesto, es insuficiente porque, ambas magnitudes son muy variables de -

una puzolana a otra. Así el residuo insoluble puede oscilar desde el 15 al 85 % y la pérdida al fuego desde 0 a 8 %.

En el Comité ISO - TC/74 "Liants Hydrauliques", durante la discusión para la definición y control de los cementos portland a la puzolana, que es como fueron designados los que la contenían en pequeña proporción, la delegación italiana sugirió la posibilidad de controlar la reactividad puzolánica de la adición en los mencionados cementos, determinando la diferencia en los residuos insolubles, basándose en el ensayo de Florentin (42) del cemento anhidro y del hidratado, después de conservación por un determinado tiempo, en condiciones de hidratación oportunas.

La idea base de este procedimiento es que, en la reacción de la cal de hidrólisis del clinker con los constituyentes activos de la puzolana, se forman compuestos de calcio hidratados (silicatos, aluminatos y ferritos) solubles en ácido clorhídrico. En consecuencia, caso de tratarse de una adición activa se produce una disminución del residuo insoluble en el cemento hidratado, en relación con el cemento anhidro. Esta disminución, lógicamente, no se producirá en el caso de adición de materiales no activos, por no formarse los compuestos cálcicos hidratados que se solubilizarían en el ataque y permanecer además la adición inerte que es, en general, insoluble.

Esta posibilidad fue confirmada en un principio por los Profs. Gorias y Negro (49) y más tarde, en otro trabajo realizado por los Dotts. Negro y Stafferi, se insiste sobre la misma idea. (50).

En el primer trabajo se establece provisionalmente que, para que pueda ser considerado con actividad puzolánica el material incorporado a un cemento portland en porcentajes comprendidos entre el 10 y el 20 %, se deberá verificar que el residuo insoluble Florentin sobre el cemento no hidratado, no deberá superar el 20 %, y que disminuirá como mínimo para el mismo cemento hidratado, por un procedimiento de curado acelerado a 70°C, como mínimo el 25 % a un día y el 30% a tres días.

En el segundo trabajo proponen como base de cálculo para clasificar los materiales adicionados según su actividad, en lugar del valor residuo insoluble Florentin, el valor:

Residuo Florentin-Residuo ácido-base
Residuo ácido-base

ya que afirman que es constante para cada puzolana e independiente del porcentaje de adición. Asimismo sugieren que el residuo Florentin sobre el cemento anhidro no deberá superar el 21 %, ni ser inferior al 9 %.

En resumen, consideran su determinación desde el punto de vista cualitativo exclusivamente, aunque no se incluyen contenidos de adiciones inferiores al 10 % por resultar difícil discriminar la reactividad con los ensayos propuestos; los errores analíticos son grandes cuando los valores del residuo son pequeños. Existen dificultades a la hora de conseguir una reproducibilidad total de los resultados.

Tiene, por tanto, como apuntan los propios autores, tan sólo un valor indicativo, resultando impreciso e insuficiente en su utilización práctica, por el momento.

Las últimas directrices con relación a la determinación del contenido de adiciones silíceas en un cemento, corresponden al Comité Europeo de Normalización. (CEN).

Durante la primera reunión del CEN/GT 51 (Agosto 1. 973) se constituyó un Grupode Expertos con la misión de estudiar los métodos de ensayo útiles para la determinación del contenido en escoria y puzolana de los cementos. Cada una de las adiciones se trata de modo independiente.

Con respecto a la escoria, existen dos grandes conjuntos de métodos de determinación:

- Separaciones densitarias de los constituyentes utilizando líquidos de elevado peso específico, y cálculo del contenido basado en la dosificación química de un elemento constituyente (métodos existentes en Austria, Bélgica, Francia y Países Bajos).

- Evaluación cuantitativa por dosificación al microscopio con la corrección química eventual (métodos existentes en Alemania y Francia).

El método definitivo para la determinación del contenido en escoria en los cementos metalúrgicos se propondrá por el GT 51 a finales de 1.975.

Desde Noviembre de 1.974 el GE 4 reúne los elementos necesarios que permitan el estudio del método de dosificación de la puzolana en los cementos. El exámen de este método será iniciado en 1.975 por el CEN, para desarrollarlo definitivamente en 1.976.

1.3. - TESIS

Los métodos y las técnicas manejadas hasta ahora para valorar los materiales puzolánicos como componentes o participantes del fenómeno hidráulico de los conglomerantes, han sido empíricos y se han basado en medidas indirectas de causas y efectos, sin poder establecer un orden de magnitud de su participación real en la hidratación de los cementos.

Bien es cierto que la fisicoquímica de la hidratación de los cementos, en general, es confusa por tratarse de múltiples reacciones en estado sólido y líquido, que se desarrollan simultáneamente y evolucionan por diversos caminos en el tiempo, según las circunstancias que la rodean (grado de división, composición mineralógica, temperatura, grado de humedad ambiental, etc. etc.).

Por otro lado, la puzolana y, en términos más amplios, cualquier adición activa al cemento (puzolana o escoria) se caracteriza por su imprecisión tanto en su definición química como mineralógica, ya que una cualidad esencial en su actividad es el desorden estructural (estados vítreo o amorfo) unido a la presencia en su composición de los óxidos ácidos (puzolana) o, ácidos y básicos (escoria de horno alto) que, normalmente, forman compuestos cálcicos hidratados insolubles en agua.

Ciertamente fijar con precisión la naturaleza y proporción del producto incorporado a un cemento comercial es un problema complejo.

En la práctica, y esto ocurre en la industria cementera de todo el mundo, se da un voto de confianza al fabricante en cuanto a la calidad de las adiciones. No obstante, en algunas ocasiones, con motivo de litigios o controversias entre fabricante y consumidor, es necesario precisar más sobre la naturaleza de la adición y entonces surgen problemas; las limitaciones de las Normas y los ensayos correspondientes pueden no ser suficientes o ser discutibles en algunos casos para definir una adición activa.

Las adiciones activas que emplean las fábricas de cemento suelen tener una procedencia conocida por la singularidad de los yacimientos o puntos de producción y por la situación geográfica de aquellas. Así, no se concibe normalmente, que por ejemplo, una fábrica de cemento de la región Centro (Madrid y Toledo) consuma escoria de horno alto del Norte de España ni puzolana de Canarias, ni que una fábrica de Galicia incorpore piedra pómez de Ciudad Real a sus cementos. El término restrictivo, como es de suponer, son los costos de transporte que se encuentran limitados por el bajo precio del producto en origen.

A la vista de los problemas planteados en los anteriores apartados, toda la investigación realizada en este trabajo se ha encaminado a la búsqueda de un método que permita señalar la presencia y, más tar-de, la cuantía de las adiciones de naturaleza silíceas (activas: puzolanas naturales, e inerte: arena de cuarzo), incorporadas en conglomerantes hidráulicos; fundamentalmente, en el caso de tratarse de adiciones en proporción inferior al 20 %. Cuando se comenzó el trabajo se perseguía tan sólo hacer una simple aportación a la posible normalización de los cementos con estos porcentajes de adición. Pero en la actualidad, esta investigación ha adquirido mayor importancia, ante la inclusión de este tipo de cementos con adiciones en el Nuevo Pliego Español de 1. 975.

Con el método que se ha desarrollado se puede analizar cualitativa y cuantitativamente la adición silíceas contenida en un determinado con-

glomerante hidráulico. Y se debe resaltar que, por coincidir en su terminación con el período de tiempo señalado (años 1.975 y 1.976) - por el Comité Europeo de Normalización (CEN) para el estudio internacional de este tema concreto, su interés y actualidad son indudables.

Al principio se escogió una línea de actuación que consistía en adoptar el gel de sílice como puzolana patrón, para utilizarlo como adición complementaria de la que se suponía que contenía el cemento a ensayar. Añadida en cantidad inferior a la que permitiera conseguir un cemento puzolánico, si el conjunto cumplía el ensayo que para éstos establece el P. C. C. H. 64, se tendría que concluir que la adición ya existente en el cemento a probar era, por si misma, también activa, aunque insuficiente en cantidad, (menor de un 20 %). (51).

Esta línea de investigación entrañaba varios problemas, entre otros:

- Dificultad de definir el gel de sílice como puzolana patrón.
- Necesidad de sólo pequeñas adiciones de dicho gel para hacer cumplir el ensayo (grandes errores al definir dicho porcentaje de adición).
- Desconocimiento de los fenómenos que rodean a la actividad puzolánica del gel de sílice y a la propia hidratación del cemento portland .

Se trató también de utilizar un gel de sílice sometido a tratamientos térmicos de temperatura elevada, con una doble finalidad: disminuir su actividad y obtener mayor constancia en sus propiedades.

Más tarde, se pensó utilizar la alúmina como sustancia patrón.

Tales investigaciones se interrumpieron, y se recogieron algunos de los resultados en varias publicaciones (37, 38, 39, 52), para seguir, en definitiva, cauces muy distintos y que han sido los que han dado lugar al desarrollo del método de determinación de adiciones silíceas presentes en un conglomerante hidráulico.

Enfocado ya el problema, se desglosa en tres partes principales:

- En la primera se trata de detectar la EXISTENCIA DE UN MATERIAL SILICEO EN UN CONGLOMERANTE HIDRAULICO; en la segunda se procede a IDENTIFICAR LA NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO; y, - en la tercera, se realiza el ANALISIS CUANTITATIVO.

Para resolver la primera parte: detectar la existencia de material silíceo, se toma como punto de partida el contenido en insolubles del cemento portland anhidro (residuo insoluble que queda después de la calcinación a 1.000°C de la muestra, previamente sometida al ataque ácido-base, de acuerdo con las especificaciones del P. C. C. H. 64) ya que cualquier adición de tipo silíceo, o cualquier material de esta naturaleza incorporado de forma intencionada o simplemente presente en un cemento, provoca un aumento en el valor de su residuo insoluble. (R. I.).

Ante esta realidad, parece suficiente encontrar el valor de dicho residuo insoluble en el cemento portland anhidro puro, para poder conocer a partir de qué valor, un cierto cemento contendrá materiales de naturaleza silíceo. Para ello se pensó hallar el valor más probable del residuo insoluble de un cemento portland, de los existentes en el mercado nacional, a partir de un amplio muestreo estadístico, que alcanzaba a 602 cementos, de los que se tenía seguridad de que no había sido añadido ningún tipo de adición.

Con respecto a la segunda parte: identificar su naturaleza; parece que un camino apropiado es buscar la técnica idónea que permita realizar el análisis cualitativo de la muestra. Entre los medios disponibles, se escogió la técnica de espectroscopía de absorción infrarroja. De este modo se registró el espectro correspondiente a una muestra de cemento portland anhidro en la que existía una adición de tipo silíceo, y se encontró que, salvo en el caso de que el porcentaje de la adición fuese muy elevado, su presencia en el cemento era imperceptible.

Como consecuencia de lo anterior, se tomó en consideración directamente el residuo insoluble del cemento con la adición que, en el caso de cementos mixtos, está constituido, en su mayor parte, por el residuo de la propia adición, y se registró su espectro de absorción infrarroja. Una vez realizado un estudio previo de las adiciones aisladas, mediante esta

técnica, se registraron y analizaron los espectros de las adiciones puras y de su residuo al ataque ácido-base y posterior calcinación. De la comparación del espectro del residuo insoluble del cemento con adición, con el espectro del residuo insoluble de la propia adición, se llega a la identificación del material silíceo presente en el cemento.

Por lo que se refiere a la tercera parte de nuestro planteamiento: realizar el análisis cuantitativo de la adición; con las investigaciones llevadas a cabo hasta ese momento en el desarrollo del trabajo, esto es, previsión de existencia de material silíceo (hallado por tanto el R. I. del cemento), conocida la adición presente, y determinado también el valor del residuo insoluble (R. I.) de cada adición en particular, se podría señalar su porcentaje; sin embargo, el valor del R. I. de las adiciones oscila entre unos límites muy amplios, en general, como hemos comprobado al tomar diferentes muestras de un mismo material. Se trata de productos naturales y por tanto con composición variable, lo que nos obligaría, si se tratase de hacer uso de estos datos, a dar unos intervalos de valores también muy amplios respecto al porcentaje de material existente.

Solamente cuando la sustancia de carácter silíceo presente fuera una materia cristalizada, y de composición constante, se podría calcular su contenido a través de los valores de los R. I. del cemento estudiado y de la sustancia.

(Pero para ello sería necesario conocer con anterioridad el porcentaje en que forma parte del R. I.).

El cálculo se realiza por medio de la espectroscopía de absorción infrarroja, a partir de la medida de la absorbancia de una banda del espectro IR correspondiente al R. I. del cemento, calculando previamente una curva de calibración. Este es el caso, por ejemplo, de la arena silíceo de elevado grado de pureza en cuarzo, para la que sí ha sido posible su valoración cuantitativa por esta vía.

Ante estas dificultades, surgió más adelante una idea que podría dar lugar al conocimiento de la adición, al considerar los efectos que pro

ducía el tratamiento con ácido salicílico en solución metanólica sobre un cemento portland, (el más importante, con respecto al objeto del estudio de esta Tesis, era la disolución de la mayor parte de los silicatos cálcicos del clinker).

Así se pensó, que si a un cemento portland con adición silíceas, se le sometía a este tratamiento, se disolverían los silicatos cálcicos del cemento y permanecería la sílice correspondiente a la adición. Con esta idea, básica y simple en principio, ya que al llevarla a la práctica empezaría a surgir problemas, se comenzó a realizar este nuevo ensayo sobre las muestras, en estado anhidro (105°C) y sin otro tratamiento, de cementos portland con porcentajes variables de diferentes adiciones silíceas, preparados en el laboratorio, aunque se tomaron como base clinker comerciales.

Las conclusiones previsibles que se podían desprender de la aplicación de este ensayo eran fundamentalmente dos:

- poder señalar la presencia de adición, a partir del espectro de absorción infrarroja del residuo por tratamiento salicílico-metanólico del cemento con adición, ya que al desaparecer las bandas de absorción producidas por los silicatos cálcicos del cemento, aparecerían sin solapar las bandas de absorción debidas a vibraciones Si-O pertenecientes a la adición. Para llegar a esto se requería un estudio previo de los espectros de absorción infrarroja de los residuos al tratamiento salicílico-metanólico de las adiciones aisladas, analizando los efectos que en ellas se producían.
- poder realizar un análisis cuantitativo de la adición, a partir del valor del residuo obtenido al efectuar el tratamiento en cuestión.

La primera de ellas se debe considerar incluida en la parte de identificación de la naturaleza del material silíceo, ya estudiada en el punto anterior.

Con respecto a la segunda, que es el fin de esta última parte del método, era preciso realizar una serie de pasos previos, entre los que se

incluyen, expresados de forma esquemática, los siguientes:

- la puesta a punto de un aparato que permitiera la agitación de la muestra con la solución metanólica de ácido salicílico y posterior filtración, sin pérdida de peso.
- someter al tratamiento a las adiciones aisladas, hallando el porcentaje del residuo.
- someter al tratamiento a los cementos con adición preparados en el laboratorio.
- someter al tratamiento a los cementos comerciales, tratando de encontrar una constancia en el valor del residuo obtenido, para lo cual habría que realizar un muestreo estadístico.
- realizar una representación gráfica de la línea de regresión obtenida (% de adición frente a % residuo salicílico-metanólico).

A partir de esta línea se podría, con un cemento cualquiera desconocido, calcular el porcentaje de material silíceo presente.

Estos han sido los cauces que han seguido las investigaciones realizadas en esta Tesis Doctoral, para la consecución de la PROPUESTA DE UN METODO DE VALORACION CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS ADICIONES DE TIPO SILICEO PRESENTES EN EL CEMENTO.

Para la comprobación del método y señalar como se debe utilizar en un caso concreto, se ha aplicado a 54 cementos comerciales españoles de diferentes procedencias, y entre los que caben citar: Cementos Portland con R. I. $\leq 1\%$, Cementos Portland con R. I. $> 1\%$, Cementos PAS, Cementos Puzolánicos y Cementos PAS-Puzolánicos.

2. - MATERIALES

2. - MATERIALES

Para el desarrollo del trabajo se han seleccionado como materias primas, en lo que respecta a las adiciones, tres puzolanas naturales y un inerte silíceo, y en cuanto a los cementos, dos portland: uno normal - y otro de la clase PAS.

A partir de estos seis materiales se prepararon los cementos a la puzolana.

La selección, especialmente en el caso de las adiciones silíceas, se ha realizado de tal manera que se pueda hacer posible una generalización de los resultados obtenidos.

Para su comprobación se analizan 54 cementos comerciales, existentes en el mercado español.

2.1. - ADICIONES SILICEAS

Todas las adiciones, activas e inerte, se han pulverizado previamente a un elevado grado de finura: 20 % de residuo máximo en el tamiz de 45 micras de apertura de malla, (ASTM-C 595-74). (19)

Para realizar el análisis químico de cada una de ellas se ha comenzado por disolver la muestra mediante fusión alcalina.

Activas: Puzolanas

Las puzolanas naturales que se emplean en este trabajo, son las de uso más frecuente en la industria cementera española. Las tres son de diferente origen volcánico y representativas de la geografía nacional: Almagro (Ciudad Real), Olot (Gerona) y Tenerife (Canarias).

Los resultados de sus análisis químicos, expresados en tanto por ciento y referidos a muestra seca a 105°C, se incluyen en la tabla I. En el valor de Al_2O_3 se incluyen también otros óxidos que precipitan simultáneamente con él, como son el de titanio, manganeso... De igual modo se recoge en el valor del Fe_2O_3 , el FeO.

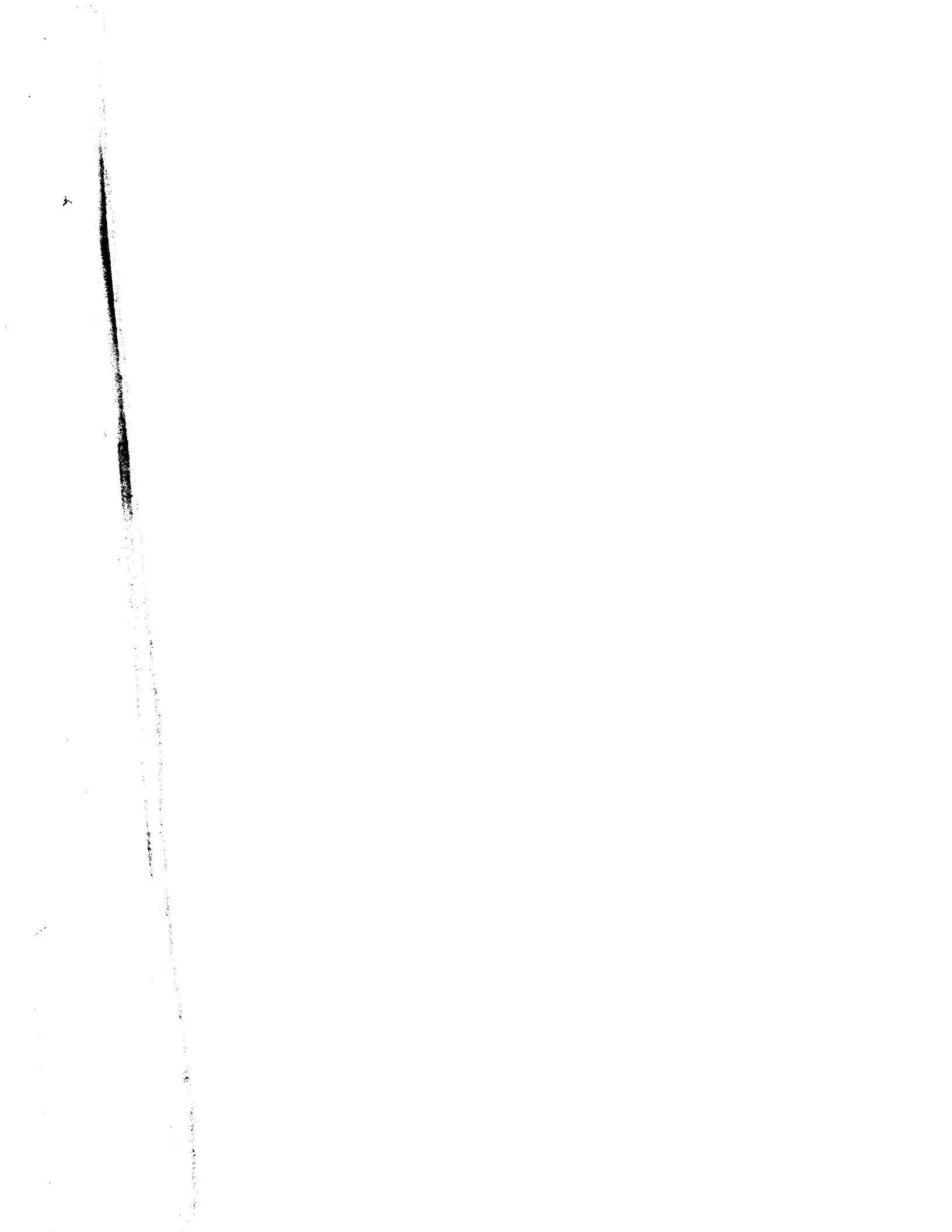


TABLA I. - Análisis Químico de las Puzolanas Naturales

DETERMINACION (% en peso)	PUZOLANA		
	ALMAGRO (Ciudad Real)	OLOT (Gerona)	TENERIFE (Canarias)
P. F.	3,85	0,31	7,12
SiO ₂	43,01	44,01	52,60
Al ₂ O ₃ (TiO ₂ + Mn ₃ O ₄ †)	15,12	18,45	19,97
Fe ₂ O ₃ (+FeO)	15,22	12,50	3,03
CaO	12,15	10,32	3,72
MgO	11,55	9,40	2,26
SO ₃	-	-	-
Na ₂ O	1,30	2,70	5,70
K ₂ O	0,50	1,70	4,10

Los álcalis se han determinado por fotometría de llama.

Inertes: Arena de cuarzo

Como representación de un producto inerte desprovisto totalmente de actividad puzolánica, se ha empleado arena silíceo cuarzosa de gran pureza. Esta arena es la establecida en el P. C. C. H. 64 para el ensayo de mortero normal de cemento.

Su contenido en SiO₂ es del 98,30 %.

2.2. - CEMENTOS PORTLAND BASE

Con objeto de realizar un estudio sistemático de los cementos conteniendo adiciones silíceas en porcentaje inferior al 20 %, se han elegido para la fabricación de los cementos base, un clinker de cemento portland normal y otro clinker de clase PAS por sus características peculiares (29).

Estos cementos base se han preparado con una relación clinker/yeso - constante de 100/5. El yeso empleado es un alabastro de un 98% de pureza en sulfato cálcico dihidrato.

El análisis químico de los clinker es se ha realizado de acuerdo con el método establecido en el Pliego Español (capítulo 2.71 del P. C. C. H. - 64)(1). Los álcalis se han determinado por fotometría de llama. Los resultados expresados en % y referidos a muestra seca a 105°C, se encuentran en la tabla II.

TABLA II. - Análisis Químico de los Clinkeres de los Cementos Base

DETERMINACION (% en peso)	PORTLAND NORMAL	PORTLAND PAS
P. F.	0,25	2,39
R. I.	0,10	0,19
SiO ₂	20,71	20,27
Al ₂ O ₃	5,67	4,33
Fe ₂ O ₃	4,34	6,50
CaO	66,08	61,65
MgO	1,15	2,99
SO ₃	0,59	1,12
Na ₂ O	0,38	0,10
K ₂ O	0,73	0,50
CaO libre	0,47	0,25

En la tabla III se exponen los valores de la composición mineralógica potencial de los dos cementos, calculada por las fórmulas de Bogue, - así como los módulos de silicatos y fundentes y el índice de saturación en cal, la superficie específica (mediante el permeabilímetro - Blaine) y el peso específico, según las especificaciones del P. C. C. H. 64. (1).

2. 3. - MEZCLAS DE LOS CEMENTOS BASE CON LAS ADICIONES -
SILICEAS

Las proporciones, expresadas por los porcentajes en peso, en que se han mezclado los cementos portland/adiciones silíceas activas, han sido 95/5, 90/10, 85/15 y 80/20; y los cementos portland/adición silícea inerte: 90/10 y 80/20.

TABLA III. - Cementos Portland Base

DETERMINACIONES Y CALCULOS		CEMENTO	
		PORTLAND	PAS
Composición Mineralógica Potencial (F. Bogue)	C ₃ S	61, 10	52, 09
	C ₂ S	10, 99	16, 57
	C ₃ A	7, 38	0, 47
	C ₄ AF	12, 69	18, 97
Módulo Silicatos		2, 05	1, 87
Módulo de Fundentes		1, 31	0, 67
L. S. C.		98, 27	93, 31
Superficie específica (u. blaine. cm ² /g)		3738	3697
Peso específico		3, 17	3, 18

Las mezclas se han elaborado con cementos portland cuya superficie específica está expresada en la tabla III, y con adiciones silíceas, pulverizadas también previamente de acuerdo con la norma ASTM. (19)

La operación de mezclado se ha realizado en un aparato "Túrbula" provisto de bolas de caucho virgen. Se han mantenido durante 30 minutos cargas de un kilogramo, tiempo suficiente para garantizar la obtención de un producto perfectamente homogeneizado.

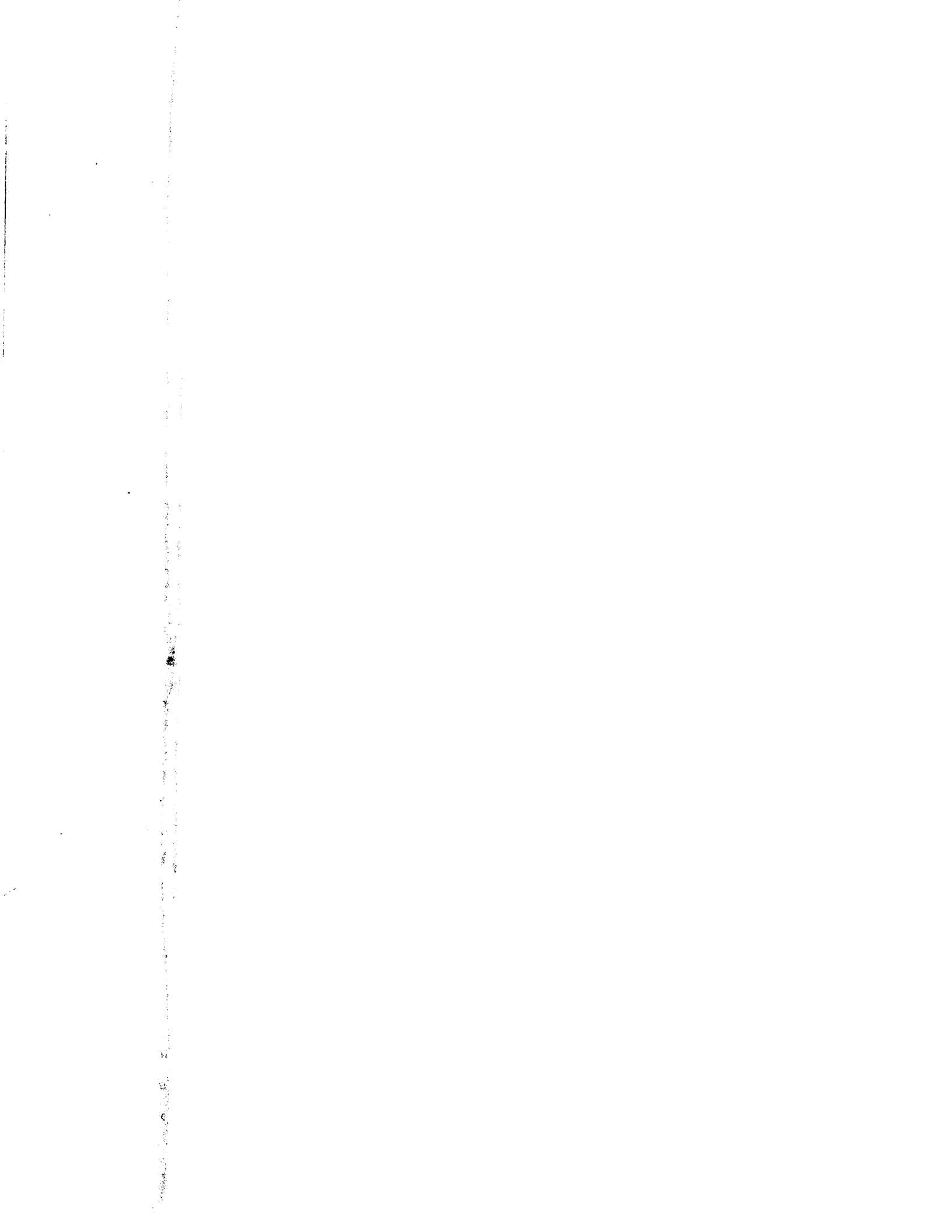
Cada muestra así preparada, se ha envasado, en un bote de polipropileno, cerrado herméticamente, hasta su ensayo, para evitar posterior meteorización.

2.4. - CEMENTOS COMERCIALES

Con el fin de aplicar los conceptos de análisis de adiciones silíceas desarrollados a partir de las mezclas realizadas con los cementos base, se han estudiado 54 cementos (portland) comerciales tomados directamente de su envase de fábrica.

El análisis químico de estos cementos, se ha realizado de acuerdo con el P. C. C. H. 64; sin embargo por tratarse de un número tan elevado de muestras, y ya que los valores no tienen una implicación directa en el desarrollo de este trabajo, se omite su especificación detallada.

Solamente se hace uso de estos cementos como aplicación práctica del estudio en el capítulo 6.



3. - TECNICAS DE TRABAJO UTILIZADAS CON INCLUSION DE METODOS Y APARATOS ORIGINALES.

3. - TECNICAS DE TRABAJO UTILIZADAS CON INCLUSION DE METODOS Y APARATOS ORIGINALES.

Las técnicas o métodos que se han utilizado fundamentalmente y de modo reiterativo en el presente trabajo, y las finalidades perseguidas con su aplicación, son:

- Ataque ácido-base del cemento con posterior calcinación a 1.000°C para la determinación de su residuo insoluble (método normalizado). El valor numérico del residuo nos señalará, en primer lugar, la posible existencia de una adición silíceas, cuya naturaleza se identificará más tarde. Este ensayo se ha realizado también, directamente sobre las adiciones silíceas.

- Con objeto de separar en cierto modo los efectos que provoca la calcinación a 1.000°C , de los producidos por el ataque ácido-base, se ha realizado el ensayo de la pérdida al fuego (método normalizado) sobre las adiciones silíceas. De esta manera se intenta analizar la variación que en la composición y estructura, provoca el tratamiento térmico.

- Aplicación de la técnica de espectroscopía de absorción infrarroja al estudio de los cementos portland y de las puzolanas naturales, en la identificación cualitativa de la adición silíceas activa y en la determinación cualitativa y cuantitativa de la adición inerte.

- Tratamiento del cemento anhidro con solución metanólica de ácido salicílico para el análisis cuantitativo de las adiciones silíceas, tanto activas como inertes.

3. 1. - METODO DEL RESIDUO INSOLUBLE DEL CEMENTO PORTLAND.

Este ensayo se ha elegido como adecuado para verificar la existencia de una adición de tipo silíceo, puesto que cualquiera que ésta sea, su presencia en el cemento portland provoca, en todos los casos, un incremento en el valor del residuo insoluble.

Asimismo, un estudio posterior de la composición del residuo insoluble, permitirá conocer la naturaleza de la adición, ya que ésta constituye su mayor parte, mientras que en el cemento anhidro no se podía identificar directamente, debido a que su porcentaje era mínimo frente al de los minerales hidráulicos del clinker.

El ataque ácido-base de la muestra se ha realizado en todos los casos, incluso si se trata de cementos puzolánicos (según el método aplicable a los cementos portland descrito en el apartado 2.713 del P. C. C. H. 64 (1) utilizando por tanto, como reactivos ácido clorhídrico (5 ml de HCl conc. en 25 ml de agua) y carbonato sódico (al 5% a ebullición). Como última fase se realiza una calcinación a 1.000°C del residuo sólido procedente de la filtración de la muestra sometida al ataque ácido-base). El motivo de utilizar en todos los casos el método de obtención del R. I. correspondiente al cemento portland, según el P. C. C. H. 64, aunque se trate de muestras conteniendo puzolana, se debe a que, en el caso de un cemento problema, a priori, se desconoce si existe o no presencia de adición.

3.2. - ENSAYO DE PERDIDA AL FUEGO

Este ensayo se ha aplicado en el estudio de las adiciones silíceas, principalmente en el caso de las activas (puzolanas naturales), con el fin de estudiar con independencia, los efectos que provoca sobre la estructura interna de las puzolanas la calcinación a 1.000°C , respecto del ataque ácido-base de la muestra, para poder analizar con más conocimientos, las variaciones estructurales provocadas por el tratamiento del R. I. sobre las muestras.

Este ensayo procede del P. C. C. H. 64, apartado 2.712 (1) y consiste, en esencia, en la calcinación a 1.000°C , de la muestra seca a 105°C , hasta peso constante.

3.3. - TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INFRARROJA

3.3.1. - Introducción

El espectro de absorción infrarroja es una propiedad característica de toda sustancia que presente actividad frente a la radiación IR y que -

puede servir no sólo para su identificación, sino también para proporcionar, en los casos favorables, información sobre las características estructurales, incluyendo la naturaleza de los sustituyentes isomórficos; la diferenciación del agua molecular, de los hidroxilos constitucionales; y el grado de regularidad de la estructura.

La interpretación completa del espectro infrarrojo de una sustancia es muy difícil, especialmente si se trata de moléculas complicadas, con un elevado grado de condensación, o cuando es importante la influencia de los iones vecinos. A pesar de esto, por estudios sistemáticos y comparativos, se puede llegar a definir zonas de absorción características de ciertos grupos, y lograr de esta manera la identificación y dosificación de las sustancias que los contienen. (53).

En el caso de tratarse de sustancias vítreas o amorfas (como son las puzolanas), se producen espectros poco diferenciados, por lo que resultan de difícil interpretación.

La razón de ello estriba en que entre los átomos no existen distancias discretas, sino un cierto desorden estructural; por esto no se presentan bandas netas y se produce la superposición de muchas de ellas muy próximas.

La espectroscopía de absorción infrarroja, se puede emplear para las siguientes determinaciones sobre la estructura de las sustancias vítreas (54):

- 1º) Se pueden analizar las diferencias estructurales entre fases vítreas y cristalinas de igual composición.
- 2º) Se puede determinar la coordinación de algunos cationes respecto al oxígeno.
- 3º) En determinados casos, se puede analizar el grado de ordenación de vídrios.
- 4º) Se puede determinar la clase de incorporación de moléculas de agua o grupos OH en la estructura del vidrio.

3.3.2. - Técnicas e instrumentación

Con el apoyo de las anteriores consideraciones, la espectroscopía de absorción IR se ha utilizado como técnica apropiada para el estudio de las puzolanas naturales.

Las investigaciones llevadas a cabo con ayuda de esta técnica, presentan varios aspectos:

- a) Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja de las puzolanas naturales.
- b) Identificación de las posibles adiciones silíceas en un cemento portland, para lo cual se incluye un estudio de los cementos portland puros.
- c) Determinación cualitativa y cuantitativa de la arena silícea cuarzo-sa, presente en un cemento portland.

El aparato utilizado ha sido un espectrofotómetro IR 12 Beckman de red y doble haz, en el intervalo de frecuencias comprendido entre 300 y 4.000 cm^{-1} .

El método de preparación de muestras fue de "pastilla de KBr" anhidro. Para ello se pesa 1,00 mg. de muestra, seca a 105°C , se añade KBr anhidro hasta un peso de 300,00 mg. para cada pastilla, se homogeneiza en mortero de ágata y se introduce en el molde de 13 mm de diámetro interno, donde se somete a vacío durante tres minutos, y posteriormente a vacío y presión durante un minuto.

Las condiciones de registro, una vez encontradas las más idóneas, fueron idénticas para todos los espectros obtenidos. En el haz de referencia se colocó una pastilla de KBr puro como blanco.

3.4. - TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA

3.4.1. - Introducción

Existen en la bibliografía varios métodos de tipo químico, mediante los cuales, se pueden eliminar, principalmente, los silicatos del clín-

ker; haciendo uso de ello se han tratado de analizar, junto con la fase aluminoferrítica del clinker, las posibles adiciones realizadas.

Entre los métodos existentes se encuentra el desarrollado por Nagrova (55) basado en un ataque con solución de ácido bórico. Este método se modificó posteriormente por Fateeva (56), que aplica después del ataque ácido un tratamiento con sacarosa al 10 % para eliminar el aluminato tricálcico. N. Fratini, hace uso de una disolución amoniacal de citrato amónico con el mismo fin.

Takashima emplea el ácido salicílico en solución metanólica para atacar el clinker de cemento portland y disolver los silicatos cálcicos, de este modo realiza un estudio por difracción de Rayos X del residuo, observando que permanecen el C_3A , la fase ferrítica y el yeso (57). Al describir el tratamiento con ácido salicílico, textualmente, dice lo siguiente:

"Se introducen 0,5 g de cemento portland en un vaso de precipitados, 3 g de ácido salicílico y 20 ml de metanol, se agita vigorosamente 30 minutos y se filtra. El residuo se lava con metanol y se seca".

El presente trabajo, enfocado bajo el punto de vista de las adiciones silíceas, en concreto de las puzolanas naturales, y a la vista de que en la composición de estos materiales se encuentran fundamentalmente los óxidos con carácter ácido (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...), con un contenido mínimo de silicatos cálcicos que además se presentan generalmente en forma de cristales, se pensó que si se realizaba sobre ellas un tratamiento semejante a los descritos, quedarían prácticamente inalteradas.

De este modo, si a un cemento portland al que se le había incorporado una adición de este tipo, se le sometía a un ataque mediante el cual se disolvieran los silicatos cálcicos, no tendría porqué, en principio, disolverse la sílice de las adiciones, y así quedaría un residuo en el que el porcentaje del que corresponde a la adición sería preponderante frente al residuo del cemento al mismo ataque.

Bajo estas ideas, la línea de trabajo desarrollada ha sido la siguiente:

- 1º) Realizar un ataque de las adiciones silíceas para observar los efectos que se habían producido en ellas, especialmente sobre la posible eliminación de los silicatos cálcicos que pudiera haber presentes.
- 2º) Atacar de una manera análoga una muestra de cemento portland anhidro.
- 3º) Con las experiencias obtenidas en estos dos ensayos anteriores, realizar el ataque sobre una mezcla binaria cemento/adición silícea en estado anhidro.

El tratamiento elegido, para realizar en cada uno de estos ensayos, ha sido el ataque de la muestra con ácido salicílico en solución metanólica. Se han fijado de modo conciso las condiciones del procedimiento, con el fin de conseguir un doble objetivo: la reproducibilidad del ensayo, y la determinación cuantitativa del residuo obtenido.

Para cada uno de los residuos hallados mediante este tratamiento, se obtiene el espectro de absorción infrarroja, con la doble finalidad de:

- Observar los cambios que se producen en las adiciones silíceas, cementos portland y en sus mezclas binarias.
- Tratar de identificar las adiciones silíceas cuando se encuentran incorporadas en el cemento.

De los estudios realizados a lo largo del trabajo se destacan los siguientes puntos que se han comprobado, y que se exponen como deducciones previas:

- La sílice vítrea permanece insoluble al atacar la muestra con salicílico-metanólico. Esto ha permitido desarrollar el análisis de las adiciones silíceas naturales, estudiando el residuo obtenido después del tratamiento de una mezcla binaria cemento-adición.
- El residuo al tratamiento de una muestra de cemento portland con adiciones silíceas, observado a través de su espectro in-

frarrojo, está constituido por las fases alumínica y aluminicoferrítica del clinker, el yeso en sus diferentes formas, una proporción muy pequeña de silicatos tricálcico y bicálcico - que aún permanecieron insolubles y las adiciones silíceas - prácticamente inalteradas.

- El valor de este residuo es indicativo, tanto de la existencia de adición silícea como del porcentaje en que se encuentra - en el cemento.

Este hecho está basado en que se presentan simultáneamente dos efectos: por un lado, el valor del residuo salicílico-meta-nólico es muy elevado para las adiciones silíceas, por que - dar prácticamente inalteradas después del ataque, y por otra parte, los valores máximo y mínimo de este residuo al atacar una muestra de cemento portland comercial oscilan entre unos límites pequeños, debido a la constancia en el contenido total de silicatos que presentan, en general, todos ellos.

3.4.2. - Materiales y Método

3.4.2.1. - APARATO

Para llevar a cabo un correcto ataque de la muestra, y con el fin de - evitar cualquier pérdida de producto, fue diseñado el aparato representado en las figuras 1a, 1b, 2a y 2b.

Posteriormente, comprobados los excelentes resultados y facilidad de operación, se presentó "Patente de Invención". (Patente Española nº 435.971. Fecha de solicitud: 24 de marzo 1.975). (58)

Consta básicamente de un matraz de dos bocas donde se realiza la -- agitación y el posterior lavado como se indica en el método, y una placa filtrante (G-4) que se adosa a dicho matraz para el filtrado del residuo sin ninguna pérdida.

El material empleado permite un manejo sencillo y una eficaz recogida del producto.

APARATO DE AGITACION-FILTRACION SIN PERDIDA DE PRODUCTO

Fig 1a I. AGITACION

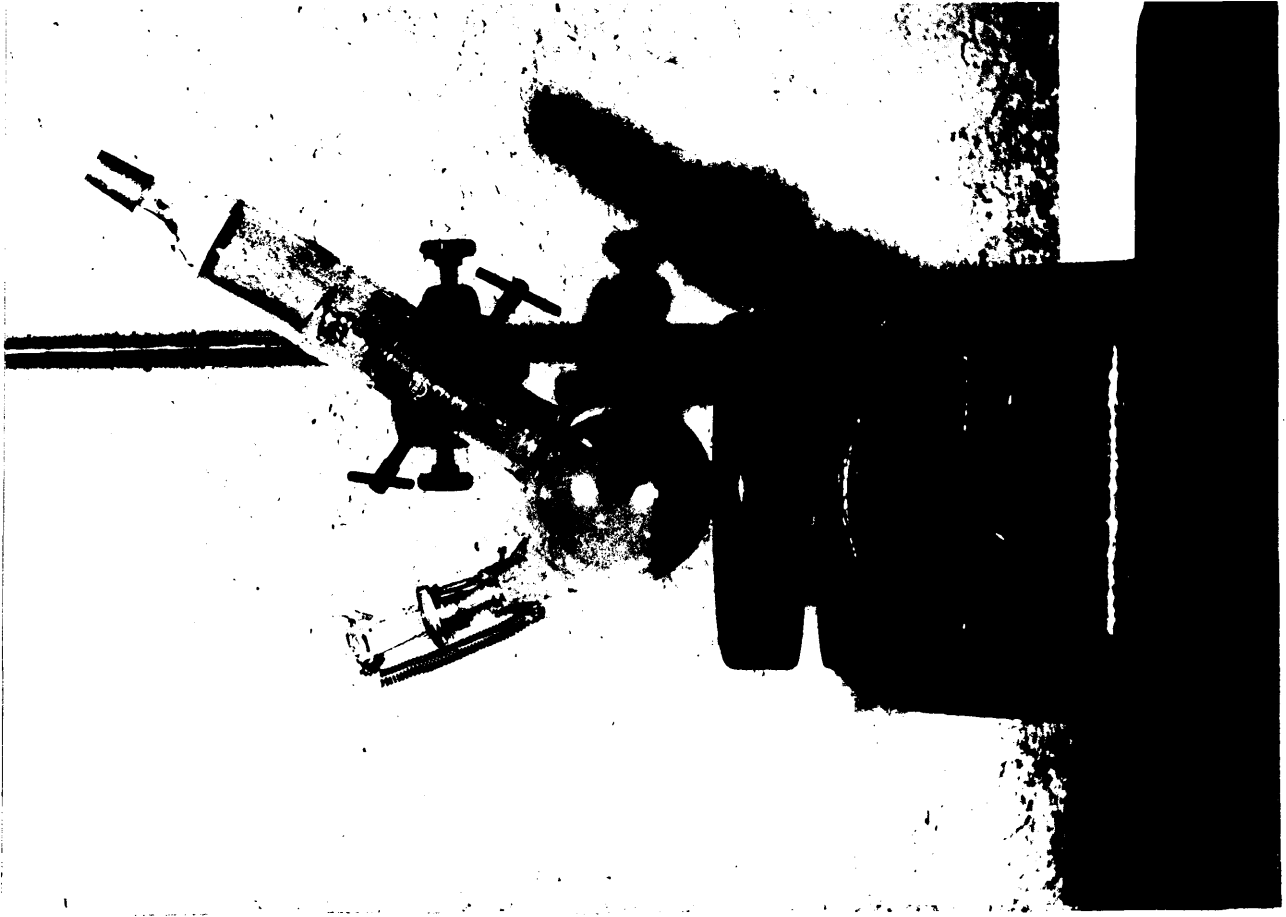
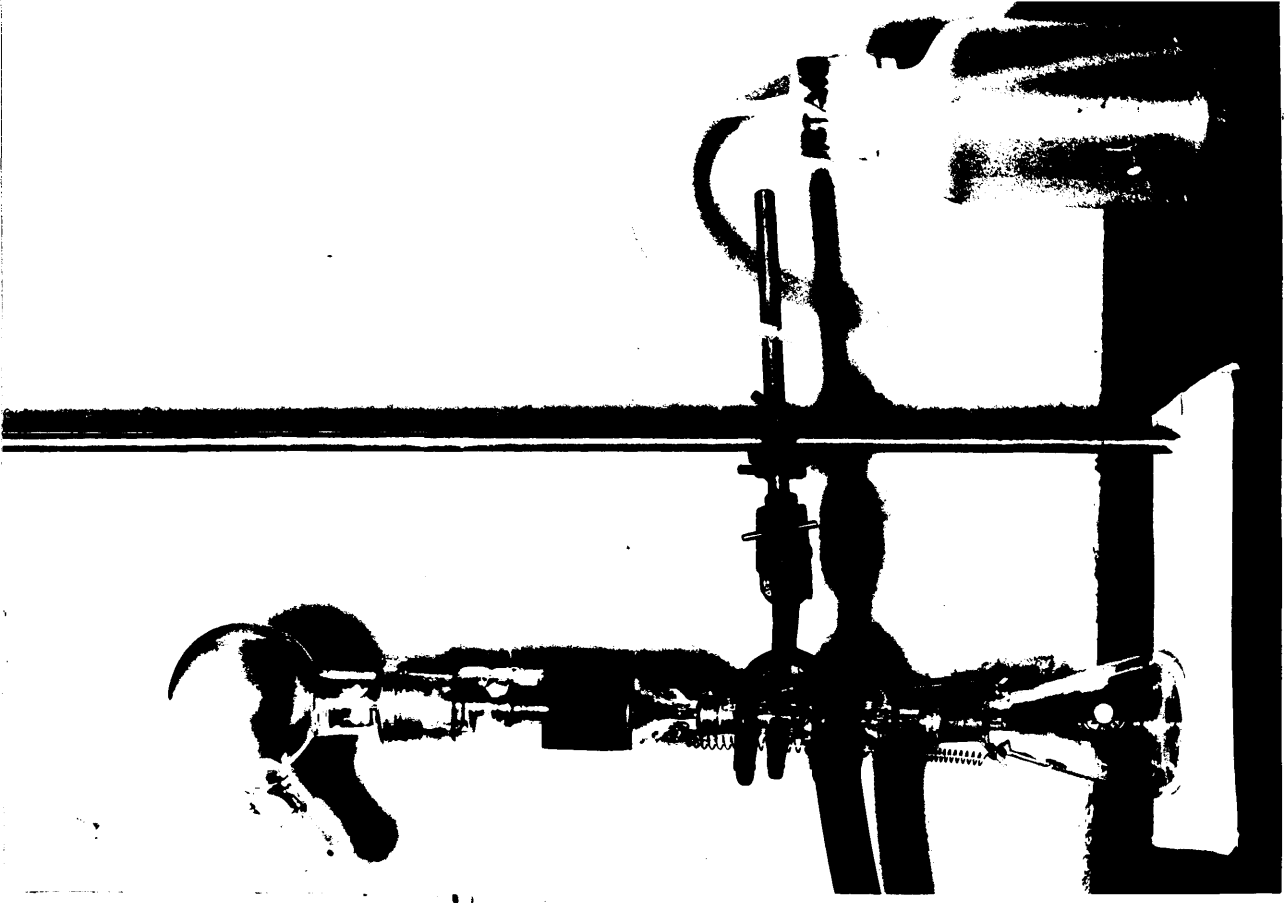


Fig 2a II. FILTRACION



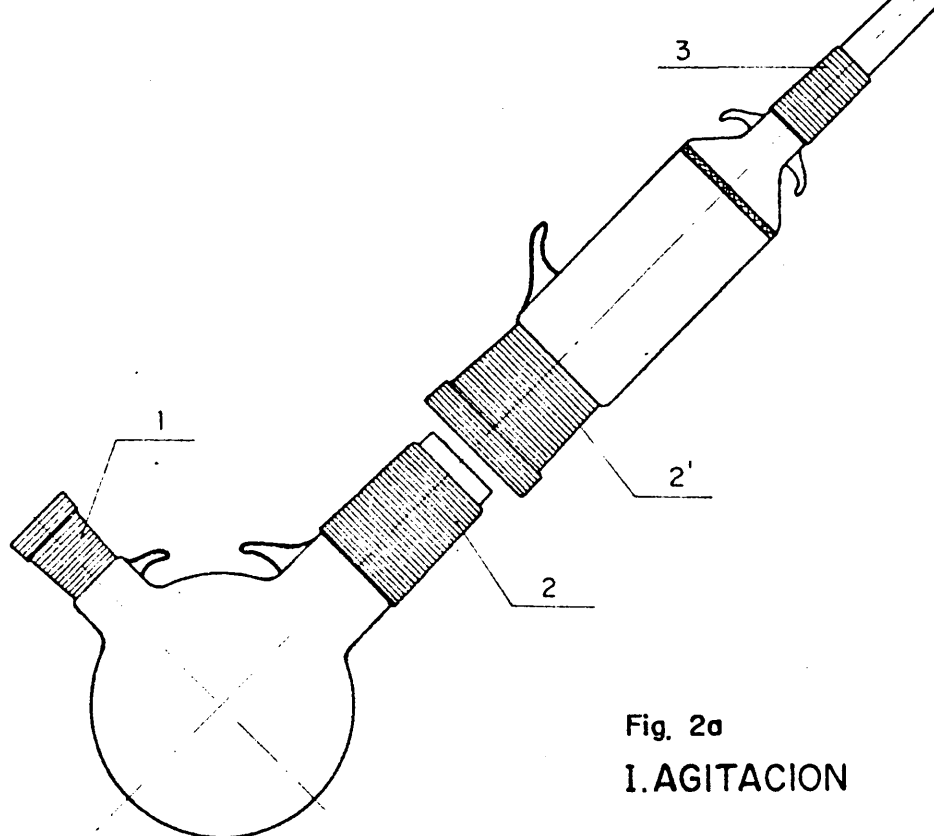


Fig. 2a
I. AGITACION

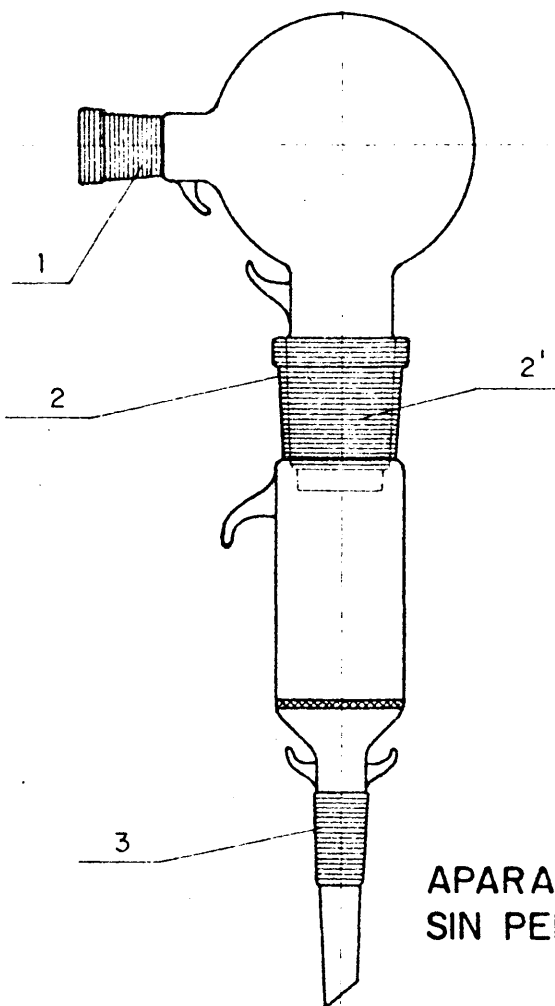


Fig. 2b
II. FILTRACION

APARATO DE AGITACION-FILTRACION
SIN PERDIDA DE PRODUCTO

3.4.2.2. - REACTIVOS

- Acido salicílico (o-hidroxibenzoico) puro para análisis.
- Metanol de 99,9 % de riqueza, seco y destilado sobre OCa.
- 0,5000 gramos de muestra seca a 105°C hasta peso constante.

3.4.2.3. - METODO

Se colocan 0,5000 g de muestra seca y 3,0000 g de ácido salicílico en el matraz de agitación, previamente tarado, en la posición de agitación, acoplándose la placa filtrante, igualmente tarada, como se indica en las figuras 1 a y 1 b. Se añaden 20 ml de metanol. Se tapa la segunda boca del matraz. Se mantiene con agitación magnética vigorosa 30 minutos.

Se filtra a vacío (figs. 2 a y 2 b) y se lava el residuo con 50 ml de metanol extrayendo el agitador. Se introducen placa y matraz en estufa a 105°C hasta peso constante. La diferencia de pesos conducirá al valor del residuo. (Al realizar esta última operación hay que cuidar especialmente que la muestra no adsorba humedad atmosférica).

4. - EXPERIENCIAS Y RESULTADOS
OBTENIDOS.

4. - EXPERIENCIAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Al tener en cuenta que el objeto del trabajo es la propuesta de un método de valoración cualitativo y cuantitativo de las adiciones de tipo silíceo presentes en un cemento, se han ordenado las experiencias en tres partes principales

- 1ª) Existencia de materiales de naturaleza silícea.
- 2ª) Identificación de la adición.
- 3ª) Análisis cuantitativo de la adición silícea.

Para el desarrollo de cada una de ellas se hace uso de los materiales y aplicación de las técnicas de trabajo, expuestos en los capítulos 2 y 3.

Las deducciones de los apartados, así como las conclusiones de las tres partes del capítulo 4, se expondrán aislada e independientemente después de cada uno de ellos.

La consecuencia del conjunto de estos resultados, el método, expresado de forma que sea útil para su realización práctica, constituye el capítulo 5.

4. 1. - EXISTENCIA DE MATERIALES DE NATURALEZA SILICEA

El estudio se basa en que cualquier tipo de adición silícea en un cemento portland (arena o puzolana) queda reflejado por un aumento en el (59) porcentaje del residuo insoluble; con él se persigue señalar a partir de qué valor del residuo insoluble se puede considerar que en el cemento estudiado existe una adición.

En los cementos portland que no poseen adiciones, el residuo insoluble está constituido por impurezas del yeso y materiales de naturaleza silícea procedentes de crudos mal calcinados o mal dosificados.

Si la adición fuera de tipo calcáreo, su presencia se revelaría por el aumento del valor de la pérdida al fuego (calcinación de la muestra anhidra a 1.000°C). (En este caso cabe la posibilidad de que la caliza no sea procedente de adición, sino debida a una meteorización del cemento; la distinción entre ambas se puede realizar aplicando la técnica recientemente puesta a punto con este fin, basada en el isotopo ¹⁴C, radioactivo. (60)).

4. 1. 1. - Valor más probable del contenido en insolubles en un cemento portland

En el P. C. C. H. 64 se limita el contenido en insolubles a un valor máximo del 3 % para los cementos portland(1). Sin embargo, este porcentaje no se alcanza en la mayoría de los conglomerantes hidráulicos que reciben esta designación.

Esta, quizás, sea la justificación de que en el nuevo Pliego Español de cementos de 1.975, se reduzca esta limitación a 2,5 % en el caso más estricto (cementos puros), aumentando este valor para el resto de los cementos.

Por esto, y al considerar si un cemento portland en particular, posee o no adiciones silíceas, el dato del residuo insoluble sirve de partida para proseguir el estudio sobre la naturaleza de estas adiciones. Es fundamental delimitar a partir de que valor en el contenido en insolubles, se habrá de considerar a dicho cemento como poseedor - - -

de algún tipo de material de naturaleza silíceo adicionada o procedente del cemento base.

Con esta finalidad se ha llevado a cabo un muestreo estadístico, seleccionando aquellos conglomerantes hidráulicos cuya designación era P-450 o bien P-350, desechando a todos los que, aun teniendo tal denominación, no ofrecían garantías de estar exentos de adiciones.

TABLA IV. - Distribución de Valores de los R. I. para los Cementos P-450

I Intervalos de la variable - R. I. (%)	x_i R. I. (%)	N_i frecuencia	$x_i N_i$	$d_i =$ $ \bar{x} - x_i $	d_i^2	$d_i^2 N_i$
0,00 - 0,10	0,00	0	0,00	0,71	0,5041	0,0000
0,10 - 0,30	0,20	25	5,00	0,51	0,2601	6,5025
0,30 - 0,50	0,40	68	27,20	0,31	0,0961	6,5348
0,50 - 0,70	0,60	43	25,80	0,11	0,0121	0,5203
0,70 - 0,90	0,80	33	26,40	0,11	0,0121	0,3993
0,90 - 1,10	1,00	33	33,00	0,29	0,0841	2,7753
1,10 - 1,30	1,20	21	25,20	0,49	0,2401	5,0421
1,30 - 1,50	1,40	7	9,80	0,69	0,4761	3,3327
1,50 - 1,70	1,60	5	8,00	0,89	0,7921	3,9605
1,70 - 1,90	1,80	4	7,20	1,09	1,1881	4,7524
1,90 - 2,10	2,00	2	4,00	1,29	1,6641	3,3282
		241	171,60			37,1481

Valor medio : $\bar{x} = 0,71$

Desviación standard : $\sigma = \sqrt{\frac{37,1481}{240}} = \sqrt{0,1548} = 0,39$

El periodo de observación comprende experiencias realizadas entre 1.965 y 1.972, ambos años inclusive.

El número de cementos estudiados asciende a 602, siendo 241 los correspondientes al P-450 y 361 al P-350.

En las tablas IV (P-450) y V(P-350) se da la distribución de valores de los R. I. agrupados por intervalos de clase tales que:

$x_{i-1} - 0,10 \leq x_i < x_i + 0,10$, donde x_i es el valor central del intervalo.

A partir de x_i y su frecuencia N_i , se calculan el valor medio (\bar{x}) y la desviación standard (σ).

Se observa que ambas distribuciones se pueden ajustar a una curva del

TABLA V. - Distribución de Valores de los R. I. para los Cementos P-350

I Intervalos de la variable - R. I. (%)	x_i R. I. (%)	N_i frecuencia	$x_i N_i$	$d_i =$ $ \bar{x} - x_i $	d_i^2	$d_i^2 N_i$
0,00 - 0,10	0,00	0	0,00	1,15	1,3225	0,0000
0,10 - 0,30	0,20	14	2,80	0,95	0,9025	12,6350
0,30 - 0,50	0,40	42	16,80	0,75	0,5625	23,6250
0,50 - 0,70	0,60	51	30,60	0,55	0,3025	15,4275
0,70 - 0,90	0,80	40	32,00	0,35	0,1225	4,9000
0,90 - 1,10	1,00	41	41,00	0,15	0,0225	0,9225
1,10 - 1,30	1,20	45	54,00	0,05	0,0025	0,1125
1,30 - 1,50	1,40	34	47,60	0,25	0,0625	2,1250
1,50 - 1,70	1,60	24	38,40	0,45	0,2025	4,8600
1,70 - 1,90	1,80	24	43,20	0,65	0,4225	10,1400
1,90 - 2,10	2,00	10	20,00	0,85	0,7225	7,2250
2,10 - 2,30	2,20	11	24,20	1,05	1,1025	12,1275
2,30 - 2,50	2,40	10	24,00	1,25	1,5625	15,6250
2,50 - 2,70	2,60	7	18,20	1,45	2,1025	14,7175
2,70 - 2,90	2,80	6	16,80	1,65	2,7225	16,3350
2,90 - 3,10	3,00	2	6,00	1,85	3,4225	6,8450
		361	415,60			147,6225

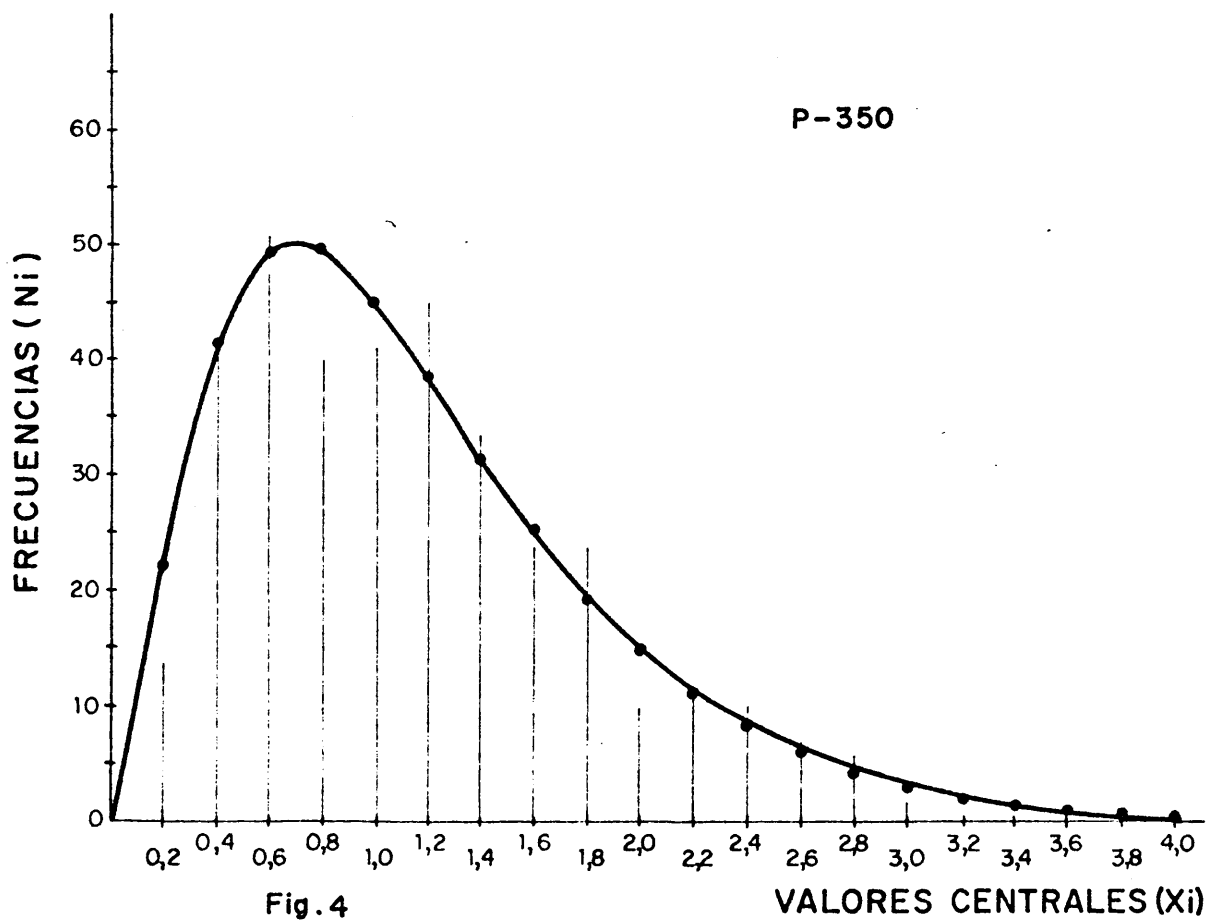
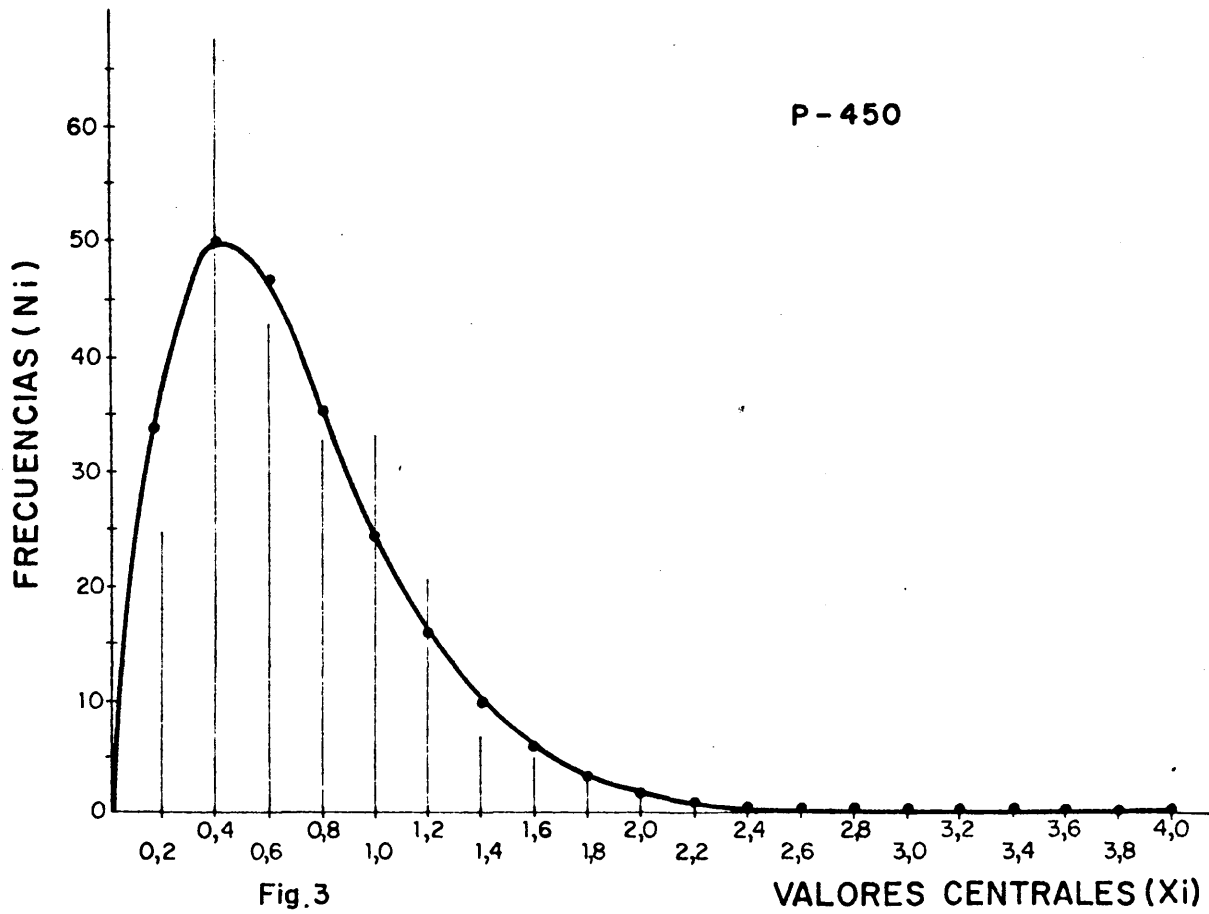
Valor medio : $\bar{x} = 1,15$

Desviación standard : $\sigma = \sqrt{\frac{147,6225}{360}} = \sqrt{0,4101} = 0,64$

tipo: $y = a e^{-\frac{x}{c}} x^b$, semejante en su forma a la χ^2 de Pearson

El ajuste se ha llevado a cabo mediante ordenador, por el método de mínimos cuadrados.

DISTRIBUCION DEL CONTENIDO EN INSOLUBLES DE UN CEMENTO PORTLAND. (Método c.portland según P.C.C.H.64)



Las ecuaciones de las distribuciones encontradas correspondientes a cada grupo de cementos son:

$$P-450: y = 910 e^{-3,61x} x^{1,59} \text{ (o bien } y = 910 e^{-\frac{x}{0,272}} x^{1,59}\text{)}$$

$$P-350: y = 395 e^{-2,17x} x^{1,51} \text{ (o bien } y = 395 e^{-\frac{x}{0,460}} x^{1,51}\text{)}$$

En las figuras 3 (P-450) y 4 (P-350) se representan las gráficas de frecuencias, donde las líneas verticales corresponden a los valores halla -

TABLA VI. - Niveles de Probabilidad del R. I. Máximo para los Cementos P-450 y P-350

NIVEL DE PROBABILIDAD (%)	R. I. (%) P-450	R. I. (%) P-350
95,0	1,5	2,5
99,0	2,2	3,6
99,9	3,5	> 4,0

dos (tablas IV y V) y las curvas son las obtenidas en cada uno de los ajustes.

El valor más probable es 0,4 % para los cementos P-450 y 0,8 % para los P-350.

Para cada nivel de confianza, 95 %, 99 % y 99,9 %, corresponde un valor de la variable que no será superado, (es decir el R. I. máximo que se puede alcanzar con una determinada probabilidad).

Estos valores se han calculado a partir de la integral de cada una de las curvas para cada caso, considerando como 100 % al valor de la integral para $x = 100$. Los citados valores han sido también hallados en ordenador.

En la tabla VI se encuentran los resultados de los R. I. máximos, correspondientes a estos niveles de probabilidad para cada grupo de cementos - P-450 y P-350.

4.1.2. - Deducciones en el apartado 4.1.: EXISTENCIA DE -
MATERIALES DE NATURALEZA SILICEA

4.1.2.1. - A PARTIR DEL VALOR MAS PROBABLE

El valor más probable del residuo insoluble, caso de encontrarse en presencia de un cemento portland cuya designación sea P-450, es 0,4%; pudiendo expresar, con una probabilidad del 95 %, que ningún valor sobrepasará el 1,5 %; y si el nivel de confianza es del 99 % ningún valor superará el 2,2 %, lo que justifica la limitación a 2,5 % en el R. I. de un cemento portland, en el nuevo Pliego de cementos. El valor medio del contenido en insolubles es de 0,71 %.

Para el caso de un cemento portland cuya designación sea P-350, el valor más probable de R. I. es 0,8 %, el valor medio 1,15 %. Con una probabilidad del 95 % ningún valor sobrepasará el 2,5 %.

Si se toma como punto de apoyo el valor más probable del R. I., se supondrá que existe algún material de naturaleza silíceo, adicionado o procedente del cemento base, en un cemento portland, en los siguientes casos:

- 1º. - Cuando el R. I. sobrepase el 0,4 % en un P-450
- 2º. - Cuando el R. I. sobrepase el 0,8 % en un P-350

La naturaleza del material presente podrá ser analizada posteriormente.

4.1.2.2. - EN LA PRACTICA

A pesar de ser 0,4 % y 0,8 % los valores más probables, calculados estadísticamente, para el residuo insoluble de un cemento portland anhidro, en la práctica se ha tomado un margen de confianza más amplio, eligiendo el valor del 1 % para señalar la posible existencia de material silíceo, si el R. I. de un cemento portland sobrepasase este valor.

Es conveniente además, realizar algunas consideraciones previas, sobre el valor del R. I., para no llegar a una conclusión errónea.

Puede ocurrir y de hecho así ocurre, que un cemento posea un residuo insoluble superior al 1 %, provocado por la existencia de materiales de

naturaleza silíceo tipo cuarzo, pero que no proceden necesariamente de una adición, sino que lo hacen del crudo mal calcinado o mal dosificado; lógicamente, se detectan de igual manera y sus efectos como material inerte presente en el cemento son los mismos que si procedieran de adición.

Es norma práctica de los fabricantes de cemento emplear, para la regulación de fraguado, yesos cuya riqueza en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sea superior al 75 - 80 %; de este modo, en el supuesto de que todas sus impurezas sean insolubles en HCl (minerales arcillosos, por ejemplo), el aporte del yeso al residuo insoluble del cemento puede alcanzar valores de 1,25 - 1,00 %, si se tiene en cuenta que la dosificación normal de yeso para regular el fraguado es del 5 % referida al cemento total.

El Pliego de Condiciones de Conglomerantes Hidráulicos vigente en España desde 1964 (1) admite, como ya se ha dicho, hasta un 3 % en los cementos portland puros, cifra límite difícil de alcanzar a la vista del estudio estadístico antes mencionado.

En la práctica, aun cuando a consecuencia del estudio estadístico realizado se puede asegurar que un cemento portland tiene algún material silíceo, si su residuo insoluble supera el 1 %, no es en absoluto obligado proseguir el estudio, identificando el tipo de material y señalando su valor cuantitativo, siempre que no se supere el valor del 3 % de R. I. admitido por el P. C. C. H. 64 (o el designado en cada caso en el nuevo Pliego de cementos). Serían adiciones aceptadas legalmente bajo un punto de vista comercial, que no impedirán que el cemento considerado siga llamándose portland.

4.1.3. - Existencia de adición en los cementos portland de las mezclas preparadas

Para verificar la concordancia de estas deducciones con la existencia de adiciones controladas en los cementos mixtos preparados según el apartado 2.3., se hallan cada uno de los valores del R. I. de los cementos mezcla, y se incluyen también los valores de los R. I. correspondientes a los cementos portland base y a las adiciones aisladas (ta

blas VII, VIII y IX). Se incluye además la representación gráfica de estos valores (figuras 5 y 6).

Los valores hallados de los R. I. de los cementos mixtos, se corresponden con los calculados teóricamente a partir de los componentes aislados (cemento y adición silíceas). Se comprueba en la representación gráfica por la linealidad de los valores para cada una de las adiciones.

TABLA VII. - Valores de los Residuos Insolubles
(Método C. Portland según PCCH 64)

Muestr a		R. I. (%)
Cementos Base	Cemento Portland	0,35
	Cemento PAS	0,45
Adiciones silíceas	Puzolana de Ciudad Real (Almagro)	39,25
	Puzolana de Gerona (Olot)	15,46
	Puzolana de Canarias (Tenerife)	35,70
	Arena Silíceas	95,50 (*)

(*) Valor medio a partir de 13 muestras diferentes

Se observa además, que los valores de los R. I. de los cementos portland base, no superan el valor del 1 % establecido en el apartado 4.1. como valor límite, a partir del cual se considera que el cemento puede contener adición.

Sin embargo, el resto de los valores de los R. I. de cada una de las mezclas formadas por cemento portland base y adición silíceas sí sobrepasan este valor del 1 %, lo cual concuerda con la conclusión establecida en dicho apartado.

RESIDUO INSOLUBLE DE CEMENTOS PORTLAND CON
ADICION SILICEA (Método c.portland según P.C.C.H.64)

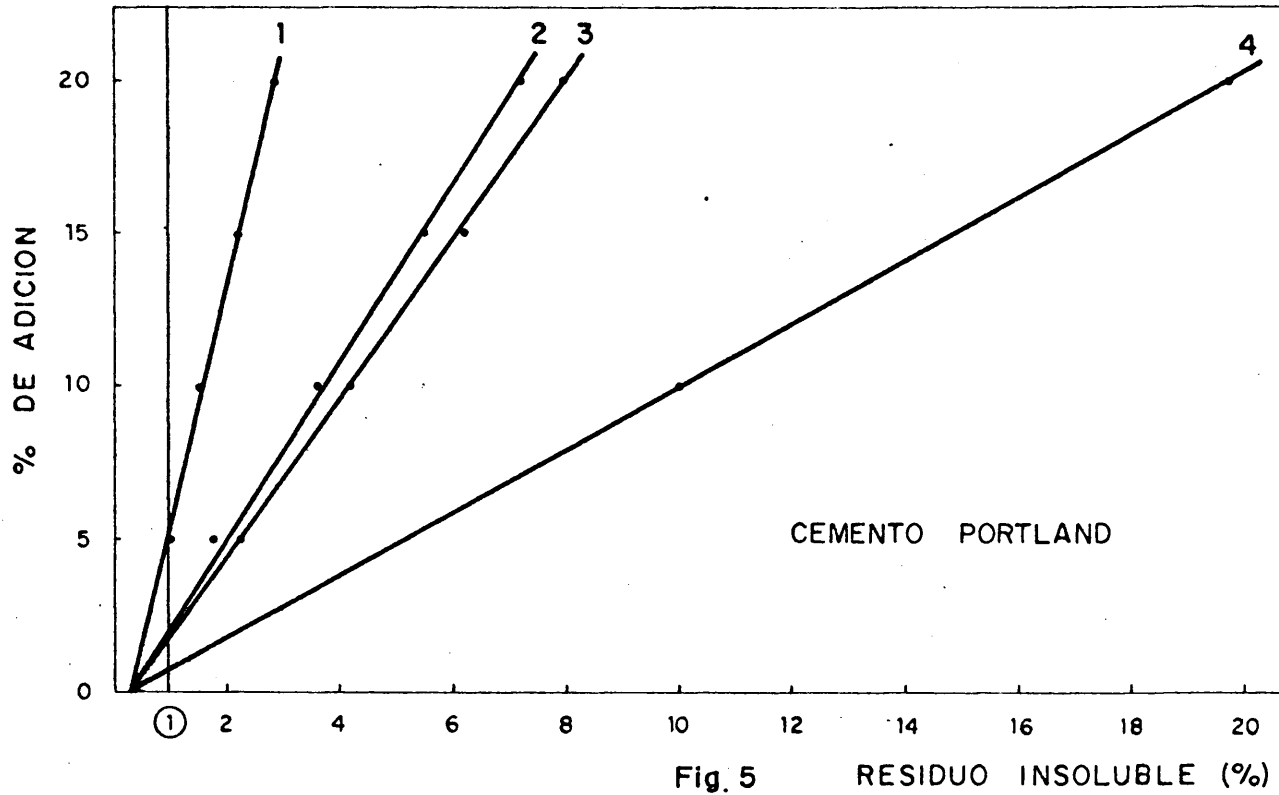


Fig. 5 RESIDUO INSOLUBLE (%)

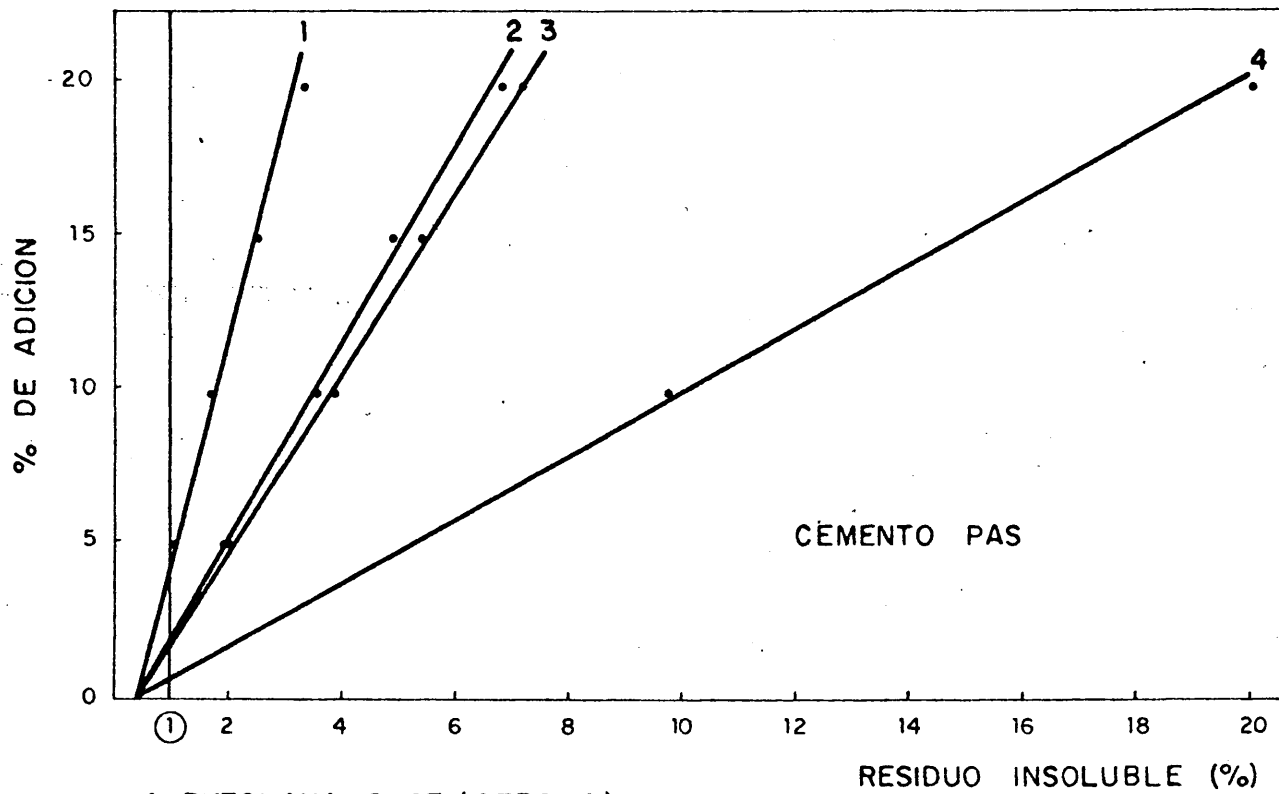


Fig. 6 RESIDUO INSOLUBLE (%)

- 1- PUZOLANA OLOT (GERONA)
- 2- PUZOLANA TENERIFE (CANARIAS)
- 3- PUZOLANA ALMAGRO (CIUDAD REAL)
- 4- ARENA SILICEA

TABLA VIII. - Valores de los R. I. de los Cementos con base Portland
(Método C. Portland según PCCH 64)

C. Portland/adi ción (% peso)	ADICION	ACTIVA			INERTE
		Puz. Ciudad Real	Puz. Gerona	Puz. Canaria	Arena silícea
95/5		2,18	1,05	1,80	-
90/10		4,17	1,54	3,70	10,03
85/15		6,17	2,18	5,50	-
80/20		7,91	2,82	7,13	19,66

TABLA IX - Valores de los R. I. de los Cementos con base PAS
(Método C. Portland según PCCH 64)

C. Portland/adi ción (% peso)	ADICION	ACTIVA			INERTE
		Puz. Ciudad Real	Puz. Gerona	Puz. Canaria	Arena silícea
95/5		2,10	1,10	1,86	-
90/10		3,86	1,65	3,56	9,79
85/15		5,43	2,48	4,81	-
80/20		7,22	3,36	6,92	20,15

4.2. - IDENTIFICACION DE LA ADICION

En síntesis, la identificación de la naturaleza de la adición silícea presente en un cemento portland, cuya existencia se ha puesto de manifiesto por el aumento en el valor del residuo insoluble al ataque ácido-base tal como se detalla en el apartado 4.1., se lleva a cabo al obtener el espectro de absorción IR de este residuo, que proporcionará información acerca de las características estructurales de los minerales que lo componen (que son en definitiva los que elevan su valor).

En un primer paso hacia el conocimiento de la composición de un determinado cemento portland, se podría pensar en analizarlo directamente en estado anhidro, a partir del estudio de su espectro de absorción infrarroja; sin embargo, de este modo es difícil conocer el tipo de adición que pudiera poseer, por quedar solapadas, en la mayoría de los casos, las bandas de absorción características de la adición con las que corresponden a las del propio cemento portland.

Por esta razón, para conseguir la identificación de las adiciones silíceas lo más conveniente es someter al cemento que las posee, a un tratamiento previo que disuelva la mayor parte de los componentes de la base portland sin alterar de un modo notable los materiales adicionados cuya presencia se desea detectar.

La primera experiencia posible, es la de analizar el residuo insoluble al ataque ácido-base ya obtenido, que es indicativo de la probable existencia de material silíceo; y además el R. I. del cemento mixto está formado, en su mayor parte, por el residuo insoluble al ataque ácido-base de la adición. La técnica utilizada para este estudio es la espectroscopía de absorción IR. Lógicamente se requiere el conocimiento previo del espectro de absorción IR del R. I. de cada una de las adiciones cuya existencia se quiera conocer, y que permitirá su identificación al comparar su espectro con el del R. I. del cemento en estudio.

Se planteó también la posibilidad de hacer uso del tratamiento salicílico-metanólico para la identificación de la adición silícea, (a partir del espectro IR de su R. S. M.), ya que es un método más rápido que el de

la obtención del R. I., y además, al ser el ácido salicílico más débil - que el ácido clorhídrico, el ataque a la adición silíceas es escaso y la identificación se podría hacer directamente a partir del espectro IR de cada una de las puzolanas en su estado natural. Otro motivo para hacer uso de este tratamiento se funda en que es el que permitirá el análisis cuantitativo de la adición, como se expondrá en el apartado 4.3..

Sin embargo, no ha podido ser aplicado, puesto que, al igual que la adición silíceas, el cemento portland se ataca también menos; y por consiguiente, en el residuo al tratamiento salicílico-metanólico el porcentaje aportado por la adición es menor que el que corresponde al cemento, lo que hace que no sea clara la apreciación de su existencia por producirse solapamiento de bandas de absorción, como en el caso de las muestras anhidras.

Este apartado comprende:

- La identificación de las adiciones silíceas activas, para lo cual se ha realizado un estudio de cada una de las puzolanas en su estado natural y tras someterlas:

- Al tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico (R.S.M.).
- Al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1.000°C (R. I.).
- A 1.000°C , la muestra seca a 105°C (P. F.).

En primer lugar, se observa la evolución y los cambios en la estructura para cada puzolana, antes y después de someterla a los diferentes ataques, a partir del análisis de las bandas de absorción características - que aparecen en los respectivos espectros (de la muestra seca a 105°C y de los residuos obtenidos).

En segundo lugar, se exponen los efectos que producen cada uno de los tratamientos sobre las puzolanas aisladas y en conjunto.

- La identificación de la adición inerte, para ello se presenta el espectro IR correspondiente a la adición silíceas inerte (arena de cuarzo).
- El análisis de los dos cementos portland base elegidos, uno de tipo normal y otro de clase PAS, en cierto modo análogo al de las puzolanas, aunque no tan exhaustivo.

- La aplicación posterior de los conocimientos adquiridos, al analizar las adiciones silíceas y los cementos portland base, a los cementos mixtos preparados (apartado 2. 3) que contienen las adiciones activas en porcentajes del 5, 10, 15 y 20 % en peso y la inerte en porcentajes del 10 y 20 % en peso.

La identificación se realizará de la siguiente forma:

Una vez registrado el espectro de absorción infrarroja del residuo insoluble al ataque ácido-base del cemento portland que contiene la adición, su comparación con los respectivos espectros de absorción infrarroja de los residuos insolubles al mismo ataque de cada una de las adiciones silíceas activas (puzolanas de Almagro (Ciudad Real), Olot (Gerona) y Tenerife (Canarias)), indicará cual de ellas es la existente.

Si se tratase de adición silícea inerte, arena de cuarzo, su presencia se podría señalar de inmediato al identificar, en el espectro IR del R. I. del cemento en estudio, las bandas de absorción características del cuarzo puro, ya que al ser una sustancia cristalina presenta bandas netas. Esto es debido a que el espectro IR de la arena de cuarzo es similar al de su R. I., y concuerda asimismo con el del cuarzo alfa.

4.2.1. - Estudio e identificación cualitativa de las puzolanas naturales.

El término "puzolana" se aplicó originariamente a los materiales de origen volcánico, aunque más tarde se hizo extensible a otros materiales que poseían propiedades similares. Así se definieron las puzolanas como aquellos materiales que, sin poseer actividad hidráulica por sí solos, contenían constituyentes que, a temperatura ambiente y en presencia de agua, eran capaces de combinarse con el hidróxido cálcico para formar compuestos de baja solubilidad y con propiedades hidráulicas.

El origen volcánico de las puzolanas naturales es determinante de su estructura.

La estructura de las rocas, producidas por el enfriamiento de grandes masas de lava que han fluido completamente, depende de la rapidez con que se han enfriado. En efecto, si la pérdida de calor ha sido muy lenta, ha habido tiempo para formarse cristales, pudiendo llegar a resultar una volcanita completamente cristalizada y se tendrá, por lo tanto una estructura HOLOCRISTALINA de grano fino. Si, por el contrario, el enfriamiento ha sido muy rápido, los cristales no han tenido el tiempo necesario para formarse y el resultado es que la masa en fusión se ha consolidado en una roca completamente VITREA (obsidiana).

Entre ambos tipos de estructura, holocristalina y vítrea, se encuentran tipos intermedios en los que pueden observarse cristales muy pequeños (microlitos) diseminados en el seno de una masa vítrea y éstas son las ESTRUCTURAS MICROLITICAS.

Muchas veces, el magma profundo inicia su cristalización muy lentamente, antes de la efusión, por lo que en el momento de la erupción existen ya cristales que son arrastrados al exterior por la masa fundida. Estos cristales INTRATELURICOS, de mayor tamaño que los que se forman al enfriarse la colada de lava, se llaman FENOCRISTALES. La masa fundida en la que se han acumulado éstos, según se enfrían con mayor o menor rapidez, se consolida en una masa de fondo vítrea, microlítica u holocristalina de grano fino.

Todos estos tipos de estructuras que contienen fenocristales se designan con el nombre genérico de ESTRUCTURAS PORFIDICAS. Si, por el contrario, la masa de fondo es completamente vítrea resulta la ESTRUCTURA VITROFIDICA.

La formación del vidrio volcánico activo tiene lugar por el enfriamiento brusco del magma ácido fundido, lanzado en las erupciones y pulverizado por el escape de los gases. La evolución durante la solidificación conduce a una textura microporosa, de gran superficie interna denominada AEROGEL.

Si en lugar de tratarse de un magma ácido, fuera éste básico, fluido y de enfriamiento lento, se formaría menos vidrio ya que habría tiempo suficiente para que se produjeran cristalizaciones, por lo tanto estos vidrios serían menos reactivos.

En una puzolana natural, vista al microscopio, cabe destacar una serie de cristales, fácilmente identificables, sumergidos en una gran masa vítrea, isótropa, principalmente amorfa o a lo más submicrocristalina, junto con porcentajes variables de la sustancia resultante de la alteración de la masa vítrea por los agentes atmosféricos, con carácter de gel, porosa, y de gran superficie interna.

La actividad de las puzolanas naturales de origen mineral se ha atribuido a sus constituyentes amorfos, a sus constituyentes cristalinos, y en particular a la naturaleza zeolítica. (6)

La actividad basada en las fracciones vítreas de las puzolanas se atribuye al vidrio volcánico o al vidrio zeolítico o parcialmente zeolitizado (Turriziani y Taylor).

Se han dado tres teorías para explicar el origen de la actividad del material no cristalino (4) :

La primera tiene en cuenta los fenómenos de alteración subsiguientes a la erupción volcánica, el material no cristalino se considera como un producto de alteración de los minerales originales, producidos por una exposición prolongada, después de depositarse, a aguas que contienen dióxido de carbono y el vapor sobrecalentado (Michäelis, Santarelli).

La segunda atiende a la naturaleza del material, objeto indirecto de la erupción. La piedra pómez se origina de materiales proyectados por erupciones volcánicas desde los estratos geológicos de composición esencialmente arcillosa; materiales que durante la erupción han sufrido calentamiento suficiente para producir una deshidratación completa y una alteración química, pero no la fusión (Gallo).

Y la tercera considera el estado físico del material eruptivo. La porción vítrea de la piedra pómez es un aerogel muy poroso de elevada área superficial interna. Este aerogel se ha formado por pulverización de los gases del magma fundido durante la erupción, que según su naturaleza ácida o básica determinará las condiciones de una buena puzolana. La alteración posterior se considera sólo como un fenómeno secundario. (Parravano y Caglioti).

La gran reactividad de las puzolanas tanto naturales como artificiales, depende además de su composición química y mineralógica, y de la cantidad de fases amorfa o vítrea, de su gran superficie reactiva (61), de la presencia de álcalis, alcalinotérreos y del grado de condensación de grupos como SiO_4 , AlO_4 ...

En este trabajo se ha pretendido profundizar acerca de la constitución interna o de los caracteres estructurales, de las puzolanas naturales de origen volcánico, analizando los enlaces interatómicos, Si-O, Al-O, Si-O-Al, Si-O-Si, etc., el grado de polimerización de los tetraedros de sílice, el tipo de coordinación (tetraédrica, octaédrica..) etc.

El motivo de querer considerar este aspecto del material puzolánico, se apoya en que las nuevas teorías acerca de su actividad, deberán buscar un fundamento científico, y aplicar los conceptos modernos sobre la estructura química que consideran la coordinación más estable de cada uno de los elementos de acuerdo con la teoría de hibridación de orbitales. Así un átomo de aluminio que posea coordinación tetraédrica dará lugar a una red distorsionada, y tenderá a situarse en coordinación octaédrica en la que es más estable; la sustitución isomórfica Al-Si de los

tetraedros, crea un defecto de carga eléctrica en el AlO_4 que para equilibrarla, necesita un ion H^+ , cuya presencia aporta un cierto carácter ácido, y cataliza la reacción puzolánica. Sobre este último punto, Srinivasan realizó algunas consideraciones en el Simposio sobre "La Química del Cemento" celebrado en Washington en 1.960 (62).

Sin embargo, esta línea de investigación que se plantea, requeriría una serie de experimentaciones diferentes a las que constituyen el objeto principal del estudio, que es la identificación de las adiciones.

No obstante, para llegar a este fin, se ha intentado analizar la disposición estructural interna del material puzolánico, que puede servir de base y de hecho ha de ser el primer paso en cualquier estudio que trate de relacionar estructura-actividad. En este sentido, ya se están llevando a cabo algunas aportaciones (63).

La técnica mediante la cual se ha podido analizar la estructura de las puzolanas naturales, ha sido la espectroscopía de absorción infrarroja. La razón estriba en que esta técnica es particularmente idónea para el estudio de compuestos de naturaleza tanto amorfa como cristalina, como es el caso de las puzolanas naturales, ya que se fundamenta en las vibraciones atómicas provocadas por la absorción del haz infrarrojo.

Otras técnicas, como por ejemplo la difracción de Rayos X sólo permite estudiar los componentes cristalinos (64), y en el caso de las puzolanas, no son éstos, sino las fracciones vítreas, las que tienen mayor interés.

Con la ayuda de algunos trabajos de espectroscopía IR sobre silicatos, aluminatos, ... que los tratan de un modo general, se ha realizado la asignación de las bandas de los espectros de las puzolanas naturales, que hasta el momento no habían sido estudiadas prácticamente con esta técnica.

Con estos fines, se analizan también los espectros de cada una de las puzolanas una vez sometidas a los diferentes tratamientos considerados en este trabajo, que son los siguientes:

Ataque de la muestra con ácido salicílico en medio metanólico; ataque ácido-base de la muestra y posterior calcinación a 1.000°C (ensayo de residuo insoluble) (1); y calcinación a 1.000°C sin ataque previo (ensayo de pérdida al fuego) (1)

El estudio se realiza para cada una de las puzolanas por separado, y más tarde se comparan entre sí, lo que permitirá su identificación culitativa.

Con respecto al espectro infrarrojo de las puzolanas, se hace particularmente difícil la asignación más o menos detallada de las bandas de absorción; en primer lugar por tratarse de compuestos inorgánicos de fórmula compleja y, a veces, mal definida, donde las interacciones vibracionales son muy frecuentes, bien sea porque se trate de grupos unidos por un átomo de oxígeno común, es decir grupos condensados, o bien por grupos diferentes caracterizados por frecuencias de vibración similares; y en segundo lugar, porque se trata de sustancias con un gran predominio de masa vítrea y amorfa, que supone un grado elevado de desorden, lo que produce en ocasiones que tan sólo se puedan señalar dominios de absorción característicos de grupos determinados sin concretar la frecuencia de una sola banda, como ocurriría en el caso de materiales cristalinos.

Los espectros de absorción infrarroja de las puzolanas son semejantes, en cuanto a las zonas importantes de absorción que presentan, ya que todas ellas tienen los mismos componentes óxidos fundamentales. (La sílice, la alúmina ...).

El silicio se presenta siempre en coordinación tetraédrica, mientras que el aluminio, al igual que el hierro, se pueden encontrar en coordinación tetraédrica y en octaédrica.

Un tetraedro aislado o situado en un cristal con simetría totalmente tetraédrica, tiene cuatro modos normales de vibración (ν_1, ν_2, ν_3 y ν_4), de ellos tan sólo dos son activos en infrarrojo, y corresponden a las vibraciones de valencia y de deformación triplemente degenerada (ν_3 y ν_4).

Los modos normales de vibración de un octaedro aislado son seis (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 , y ν_6). De ellos sólo ν_3 y ν_4 (ambos triplemente degenerados) son activos en infrarrojo.

Si el tetraedro, o el octaedro no fueran regulares, es decir estuvieran deformados, podrían aparecer en el espectro IR las vibraciones prohibidas, así como producirse un desdoblamiento de las degeneradas.

Cuando el tetraedro SiO_4 forma anillos, cadenas, capas o estructuras tridimensionales, es decir aparecen oxígenos compartidos, no es estricta la aproximación a los tetraedros aislados, pero, sin embargo, resulta válida para la mayor parte de los silicatos. Tarte denominó a esta su posición de considerar que los diferentes grupos coordinados que constituyen un cristal vibran independientemente, la hipótesis de "vibraciones separadas" (65).

En el caso de las puzolanas no se puede hacer una asignación muy detallada de las bandas, debido a su propia configuración, con un carácter fundamentalmente desordenado y de composición mal definida. No obstante se puede observar que el dominio de absorción situado hacia 1.000 cm^{-1} , se desplaza a mayores frecuencias dependiendo del grado de condensación de los tetraedros de sílice (aislados \rightarrow en cadenas \rightarrow en capas \rightarrow tridimensional); al mismo tiempo su frecuencia se ve afectada por la inclusión en la red de diferentes cationes, fundamentalmente los alcalinos.

Asimismo hay que tener en cuenta la posibilidad de sustituciones isomórficas o bien de la existencia de variedades polimórficas de una misma sustancia. (66).

Las puzolanas muestran dos regiones principales de fuerte absorción: al rededor de 1.000 cm^{-1} (debida a vibraciones de valencia (ν_3) de tetraedros SiO_4) y cerca de 500 cm^{-1} (debida a vibraciones (ν_4) de deformación Si-O-Si, a menudo acoplada con otras vibraciones catión-oxígeno).

En ambas zonas se presentan dominios de absorción amplios y no bandas netas, debido a que se trata de sustancias en su mayor parte amorfas (66).

La sustitución de Al por Si en la red Si-O, modifica las vibraciones de valencia del tetraedro de sílice, y causa nuevas bandas a frecuencias menores que deben adscribirse a vibraciones Si-O-Al. Paralelamente a esta variación, se refuerzan las absorciones en la región $600-900\text{ cm}^{-1}$ y pueden aparecer los efectos de polarización. (53)(67). Igualmente se aumenta el número de bandas con la entrada en la red de berilio o de titanio. (68).

Otras vibraciones que hay que destacar en el estudio presente de las puzolanas naturales, son las de los enlaces Al-O y Fe-O, cuyos máximos de absorción aparecen tanto en la región comprendida entre las dos amplias zonas mencionadas, como a menores frecuencias, dependiendo fundamentalmente del número de coordinación del catión (4 ó 6), y de si se trata de grupos aislados o condensados.

A partir de los 1.300 cm^{-1} hasta 4.000 cm^{-1} , los espectros IR de las puzolanas sólo presentan bandas de absorción debidas a agua y a carbonatos; y posibles armónicos de bandas muy intensas situadas a menores frecuencias.

El agua presenta en la zona comprendida entre 2.800 cm^{-1} y 3.700 cm^{-1} bandas de absorción originadas por vibraciones de valencia de grupos OH

La banda a menor frecuencia y más intensa, corresponderá con mucha probabilidad, (52), a vibraciones de valencia de grupos OH unidos por puentes de hidrógeno, (es decir, ligados a "centros de primer orden"). Este tipo de bandas de absorción, se desplazan a menor frecuencia cuanto más fuerte es la unión.

Las bandas de absorción se pueden asignar a grupos OH unidos directamente a la estructura, a los átomos de silicio, aluminio, ... (es decir, a "centros de segundo orden")(52) aparecen a una frecuencia más elevada.

La vibración de deformación del agua aparece alrededor de 1.640 cm^{-1} .

4.2.1.1. - PUZOLANA DE ALMAGRO (CIUDAD REAL)

La puzolana de Ciudad Real estudiada pertenece a la zona de Almagro, y se trata de una piedra pómez de composición basáltica.

Es un material de origen volcánico y constituye un depósito procedente de la lluvia, en las inmediaciones de un centro volcánico, de fragmentos de lava expulsados al aire violentamente durante la actividad explosiva del antiguo volcán.

La mayoría del depósito está formado por pequeñas fracciones de un material esponjoso, cada una de las cuales es el resultado del enfriamiento durante su proyección al aire de las porciones de material fundido en proceso de desgasificación.

El volumen de poros del material, respecto al volumen total de muestra, es del orden del 65 %.

La mayor parte de la sustancia sólida que forma las paredes de las oquedades y burbujas es una sustancia amorfa, de color oscuro e isotropa, en la que aparecen esporádicamente cristales de forma bien definida, que constituyen menos del 10 % del total. (69).

Las especies mineralógicas más abundantes en la sustancia cristalina son el olivino, fundamentalmente, piroxeno monoclinico (augita titanada algo alcalina) y magnetita, en algunas ocasiones, aparecen también pequeños fragmentos de cuarcitas y pizarras. A veces se encuentran algunas vacuolas tapizadas de zeolitas y de carbonato cálcico, frecuentes en los materiales volcánicos y originados por circulación de fluidos de origen magmático o superficial en los depósitos porosos.

Su composición química se encuentra en la tabla I.

A partir de una muestra de puzolana de Almagro, molida a una finura tal, que deja un residuo del 20 % en el tamiz de 45 micras (19) (apartado 2.1.), lo que ha supuesto en esta puzolana una superficie específica de $6.177 \text{ cm}^2/\text{g}$ blaine, y seca a 105°C , se ha obtenido, de acuerdo con el capítulo 3., el R. I. al ataque ácido-base, el residuo al tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico y la pérdida al fuego.

A continuación se realiza un estudio por espectroscopía de absorción - infrarroja de los residuos obtenidos con cada uno de los tratamientos, así como de la muestra inicial.

ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE LA PUZOLANA DE ALMAGRO EN SU ESTADO NATURAL Y TRAS LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS (R. S. M., R. I., P. F.).

El estudio se lleva a cabo, realizando la asignación de las bandas de absorción y observando las diferencias en los espectros provocadas por los distintos tratamientos.

Los espectros IR de la puzolana de Almagro (figura 7), al igual que los de las demás puzolanas naturales (figuras 8 y 9) presentan dos zonas principales de absorción infrarroja: zona entre $850-1100\text{ cm}^{-1}$ y la zona de frecuencias más bajas $400-600\text{ cm}^{-1}$, como se expuso en el apartado 4.2.1..

El estudio de las bandas del espectro se va a desarrollar comenzando por las frecuencias mayores desde 4000 cm^{-1} hasta cubrir el campo $4000-300\text{ cm}^{-1}$.

En la zona comprendida entre $4000-1300\text{ cm}^{-1}$, aparecen, en los espectros de la puzolana de Almagro, bandas correspondientes al agua y a los carbonatos.

Las bandas de absorción del agua, que se presentan en la zona hacia $3000-3600\text{ cm}^{-1}$, son debidas a las vibraciones de valencia de grupos -OH, y en la zona $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ son debidas a las vibraciones de de formación del agua.

Al comparar los espectros de la puzolana sola, de su residuo al tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico (R. S. M.), de su residuo insoluble al ataque ácido-base (R. I.) y el del residuo de la calcina ción a 1000°C (P. F.), se observa, en primer lugar, una semejanza de los dos primeros entre sí, y de los dos últimos entre sí. En los dos primeros, las absorciones son mayores, especialmente en la produci da por las vibraciones -OH, donde se encuentra más de una banda, -

ESPECTROS IR DE LA PUZOLANA DE ALMAGRO (CIUDAD REAL)

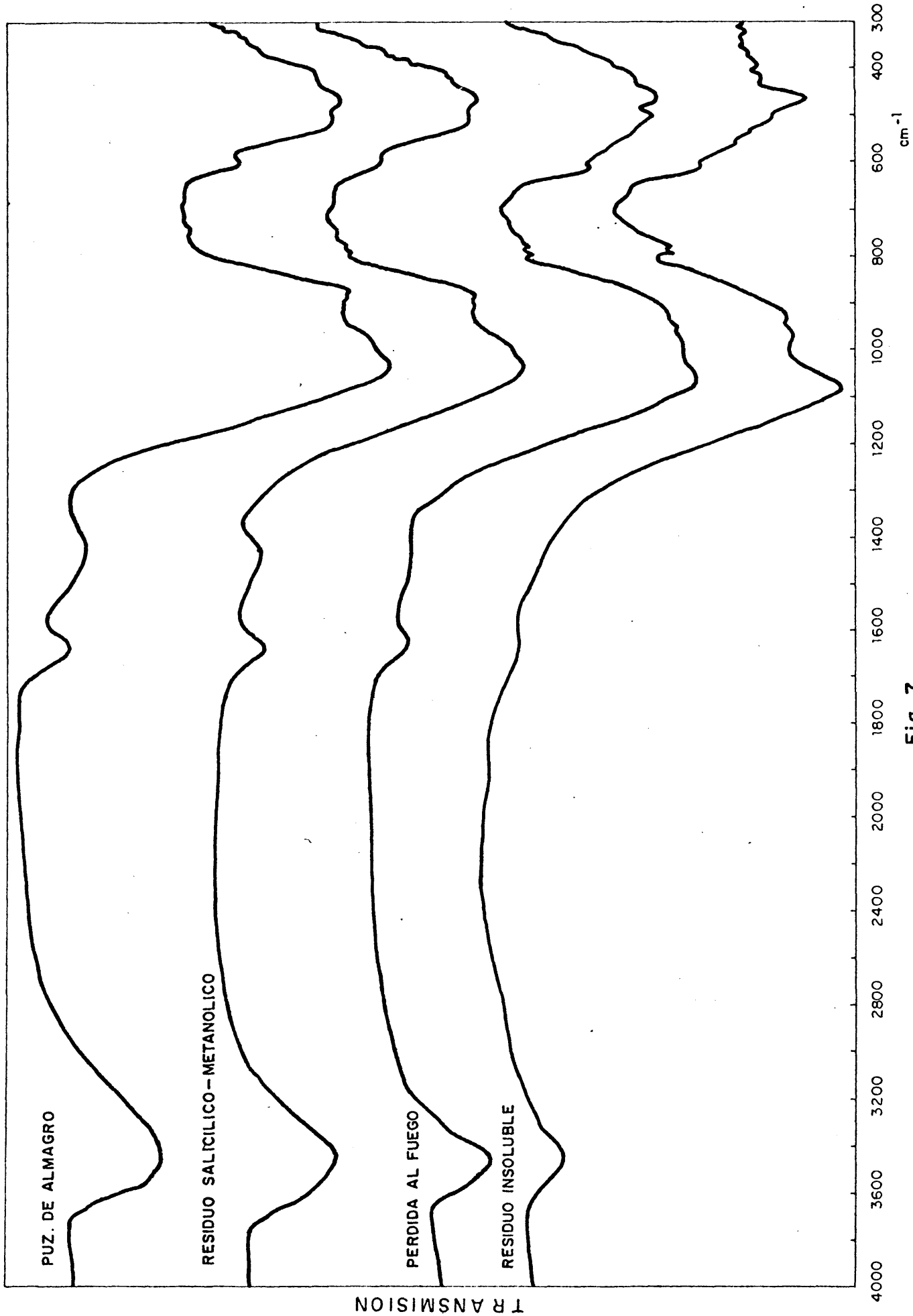


Fig. 7

debido a diferentes tipos de grupos -OH, tal como se indicó en el apartado anterior 4.2.1., y que corresponden a centros de primero y segundo orden.

Es de destacar como en los espectros del R. I. y de la P. F., respecto a los espectros de la puzolana sola y el de su residuo con salicílico-metanólico, las absorciones producidas por vibraciones de valencia de grupos -OH, se hallan a mayores frecuencias, lo que según Rocchicchioli (70), significa una mayor libertad de grupos -OH unidos por puentes de hidrógeno.

Simultáneamente a este desplazamiento, las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación del agua, tienden a frecuencias menores, lo que indica, también según Rocchicchioli, una unión más débil del agua molecular. Si se observa por tanto que donde el agua molecular y por consiguiente sus grupos -OH están más libres es en los espectros del R. I. y de la P. F., y al considerar las afirmaciones de la bibliografía, parece una paradoja que después de un tratamiento ácido-base y/o de una calcinación a 1000°C , sea el agua que está más débilmente unida, la que se encuentre presente.

La explicación más sencilla que se puede dar a este hecho es la de que las muestras del R. I. y de la P. F. de la puzolana por su gran capacidad de adsorción tomaron agua de humedad, y la unión de estas moléculas de agua es por lo tanto lábil; ya que en este tipo de muestras, después de un calentamiento a 1000°C no cabe la existencia de agua en ningún caso.

Las absorciones más importantes correspondientes a los carbonatos, aparecen en la zona $1400-1500\text{ cm}^{-1}$, los espectros del R. I. y de la P. F. han de carecer, como es lógico, por el ataque ácido y el tratamiento térmico, de esta absorción; el máximo de absorción en los espectros de la puzolana sola y de su residuo con salicílico-metanólico se encuentra a 1435 cm^{-1} y corresponde a calcita (que presenta también bandas intensas hacia 875, 710...).

La banda entre $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de valencia (ν_3) en los tetraedros SiO_4 e indica el grado de polimerización de la sílice amorfa. (66)

La observación conjunta de los espectros de la puzolana sola, su residuo al tratamiento con salicílico (R. S. M.), residuo de P. F. y R. I., se señala un desplazamiento del máximo de absorción de esta banda, hacia frecuencias mayores, siendo este valor respectivamente: $1030-50 \text{ cm}^{-1}$, $1040-60 \text{ cm}^{-1}$, $1060-80 \text{ cm}^{-1}$, $1070-90 \text{ cm}^{-1}$; esto indica un aumento del grado de polimerización de los tetraedros SiO_4 , es decir, un aumento de cristalinidad de la muestra. (52).

En la zona $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de valencia (ν_3) del tetraedro de sílice), es interesante observar como entre el espectro de la puzolana sola y el de su tratamiento con salicílico no se aprecian diferencias, mientras que en el espectro del R. I. se destacan las absorciones hacia 930 cm^{-1} y hacia 970 cm^{-1} , que podrían también encontrarse en los otros dos espectros. En el espectro de la P. F. resulta difícil señalar el máximo de absorción de las bandas, ya que se trata de una absorción continua.

En la zona de absorción entre $800-900 \text{ cm}^{-1}$, se observan grandes diferencias entre los cuatro espectros:

En primer lugar la banda que aparece a 885 cm^{-1} en el espectro de la puzolana y en el del residuo al tratamiento con salicílico, desaparece al hacer el residuo insoluble. En el espectro de la P. F. sí parece existir esta banda, aunque al haber bandas de absorción muy intensas a mayor frecuencia, queda solapada.

Esta banda se interpreta en este trabajo como debida a vibraciones Si-O-Al, donde tanto el silicio como el aluminio presentan coordinación tetraédrica; el resultado de su desaparición es la ruptura de las uniones tetraedro-tetraedro, así se pone de manifiesto la fuerte disminución de este tipo de silicoaluminatos por el tratamiento del R. I. realizado sobre una muestra de puzolana de Almagro pura. Este tipo de uniones se ha producido por la sustitución isomórfica de Si por Al, que como ya se expresó en el apartado 4.2.1., provoca una gran distorsión en la red, y por tanto una situación menos estable. Si se profundizara más en esta línea de investigación, quizá se podría llegar a decir que un material que posee uniones $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$, tiene actividad puzolánica.

En el R. I., en la zona del espectro entre $800-900 \text{ cm}^{-1}$, se aprecia una absorción en la que no destaca ningún máximo.

Con respecto a los aluminatos, se puede decir que, en general, para los grupos AO_n , cuanto más pequeño es el número de coordinación n menor es la longitud de enlace, y en consecuencia mayores son las frecuencias de vibración. (71).

En la zona de absorción entre $700-800 \text{ cm}^{-1}$, aparecen entre otras las vibraciones Al-O, que corresponden a AlO_4 o AlO_6 distorsionados. Hacia 750 cm^{-1} aparece una banda de absorción débil en el espectro de la puzolana, que corresponde a vibraciones Al-O de grupos AlO_4 , y que permanece al realizar el salicílico, donde surgen dos nuevas bandas, una hacia 780 cm^{-1} y otra hacia 795 cm^{-1} , al igual que en el espectro de la P. F., y que aumentan su intensidad en el espectro del R. I., lo cual viene a reflejar una mayor cantidad de AlO_4 en la estructura de este último residuo.

Estas tres bandas de absorción $750, 780, 795 \text{ cm}^{-1}$ son todas debidas a vibraciones Al-O. La aparición de varios máximos de absorción, indican diferentes distancias interatómicas Al-O cuyas vibraciones originan bandas de absorción a distintas frecuencias en el espectro. En la zona $700-800 \text{ cm}^{-1}$ los espectros del tratamiento con salicílico y de la P. F. (calcinaación a 1000°C) son semejantes, así pues parece que el ataque ácido-base es el que produce mayor alteración en los aluminatos. (Hay que considerar que en el R. I. la calcinaación es posterior al ataque ácido-base, es decir que el calentamiento a 1000°C se realiza sobre una muestra ya destruida, y no son por tanto totalmente comparables).

En la zona $500-700 \text{ cm}^{-1}$ se presentan grandes diferencias entre los cuatro espectros.

La banda que aparece hacia 600 cm^{-1} (vibraciones Fe-O) en el espectro de la puzolana está desplazada a mayores frecuencias en el espectro del tratamiento con salicílico, algo más en el de la P. F. y con un desplazamiento aún mayor en el del R. I.. Es debida a tetraedros FeO_4 aislados, y la ausencia de esta banda indica la ausencia de Fe coordinado tetraédricamente. (72).

La banda que aparece hacia $660-680 \text{ cm}^{-1}$, es poco neta en la puzolana y aumenta en los espectros del salicílico, de la P.F. y del R.I., es debida también a vibraciones de FeO_4 .

Entre $500-600 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra una sola banda de absorción hacia 515 cm^{-1} , tanto en el caso del espectro de la puzolana sola como en el de su tratamiento con salicílico, en la que participan las vibraciones Si-O, mientras que, en el tratamiento del R.I., surgen dos nuevas absorciones, una hacia 540 cm^{-1} y otra hacia 570 cm^{-1} , que ya parecían apreciarse ligeramente en el espectro de la P.F..

Según Tarte (72), la banda hacia 570 cm^{-1} (vibraciones Al-O) surge junto con la absorción hacia 780 cm^{-1} , también correspondiente a vibraciones Al-O, al aumentar la sustitución del Fe por el Al, en el $(2\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3)$.

En el espectro del R.I. de la puzolana de Almagro, surgen estas dos nuevas bandas, que no aparecían en el espectro de la puzolana sola. La aparición de estas bandas va unida a la alteración de la absorción hacia 600 cm^{-1} (debida a vibraciones Fe-O de tetraedros FeO_4), y su desplazamiento a frecuencias mayores. La razón estriba en las sustituciones del Fe por el Al en la estructura interna del R.I. de la puzolana, respecto a su estado natural.

La inclusión del Al dentro de la estructura distorsiona la red y provoca una modificación en los tetraedros de FeO_4 , en los que se produce un aumento de la longitud del enlace Fe-O, que se refleja en el desplazamiento a frecuencias mayores de la banda de 600 cm^{-1} (de FeO_4) y un aumento de la banda a $660-680 \text{ cm}^{-1}$ (de tetraedros FeO_4).

La banda hacia 540 cm^{-1} refleja las uniones tetraedros-octaedros (vibraciones de $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$: $(\text{SiO}_4)\text{-(AlO}_6)$)(73) y su desaparición indica la ruptura de estas uniones. La aparición de esta absorción en el tratamiento del R.I. hace suponer que el aumento de cristalinidad va acompañado de la formación de uniones de tetraedros y octaedros. Algunos autores miden la evolución del estado cristalino hacia un estado amorfo por desaparición de la banda hacia 540 cm^{-1} . (73).

En la zona entre $400-500 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda de absorción a 470 cm^{-1} en los cuatro espectros y corresponde a vibraciones de deformación (ν_4) del tetraedro de silice, cuya única diferencia destacable es su mayor nitidez en el espectro del R. I..

En la absorción que se presenta entre $400-450 \text{ cm}^{-1}$ intervienen de modo importante las vibraciones Fe-O de grupos FeO_6 (72). Esta absorción es mayor en el espectro de la puzolana y disminuye en el siguiente orden: espectro del tratamiento con salicílico en el que hay una alteración muy ligera, espectro de la P. F. y espectro del R. I.. Esta disminución puede ser dudosa por el aumento de la banda de absorción a 470 cm^{-1} , que la enmascara.

Junto a esta disminución de los grupos FeO_6 (espectro del R. I. fundamentalmente), se presenta un aumento de absorción en las zonas de grupos FeO_4 ($660-680 \text{ cm}^{-1}$); además, se ve el cambio a mayores frecuencias de la absorción hacia 600 cm^{-1} , que indica variaciones en las longitudes de enlace Fe-O de tetraedros FeO_4 .

En la zona entre $300-400 \text{ cm}^{-1}$ se observa también una absorción creciente al comparar los espectros puzolana sola, residuo salicílico-metanólico, pérdida al fuego, y residuo insoluble.

4.2.1.2. - PUZOLANA DE OLOT (GERONA)

La piedra pómez de Olot es un material de origen volcánico, que se presenta en forma de gravilla, de color pardo rojizo.

El Instituto Geológico Español la clasificó como "hialobasalto de olivino vesicular": roca vesicular de alto contenido en vidrio, de composición basanítica.

La diferencia fundamental que caracteriza a los basaltos de esta región de otros españoles es la aparición de potasio, como leucita, en la fase intersticial.

Las especies mineralógicas más frecuentes que aparecen en sus cristales son: piroxenos (augita), fosterita, feldespatoides (leucita, nefelina), y sanidina.

- 69 -

Su composición química, Tabla I, así como su origen volcánico, son semejantes a los de la puzolana de Almagro. Para su utilización, fue molida a una finura tal, que deja un residuo del 20 % en el tamiz de 45 micras (19)(apartado 2.1), lo que ha supuesto en esta puzolana una superficie específica de $4246 \text{ cm}^2/\text{g}$ blaine, y seca a 105°C .

Debido a esta semejanza entre ambas puzolanas, de Almagro y Olot, los espectros de absorción IR son también semejantes en cuanto al tipo de vibraciones que producen las bandas de absorción infrarroja; por esta razón se omite la asignación de las bandas de absorción del espectro, que ha sido realizada en el caso anterior, y sólo se indican los aspectos que pueden presentar alguna diferencia.

Se realiza también para la puzolana de Olot, de un modo comparativo, el estudio de los espectros de absorción IR de la puzolana sola, y de los residuos al ataque ácido-base y salicílico-metanólico, así como el de la pérdida al fuego.

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN IR. DE LA PUZO- LANA DE OLOT EN SU ESTADO NATURAL Y TRAS LOS TRATAMIE- NTOS (R. S. M., R. I., P. F.).

Los espectros IR se encuentran en la figura 8, en el intervalo $4000-300 \text{ cm}^{-1}$.

Se puede observar la existencia de las bandas que corresponden a vibraciones de valencia -OH, en la zona $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones de deformación del agua hacia 1640 cm^{-1} .

Es de destacar la escasa presencia de bandas de absorción debidas a carbonatos, lo cual concuerda con el bajo valor de pérdida al fuego que tiene esta puzolana (0,31 %).

En la zona de vibraciones de valencia Si-O de tetraedros SiO_4 ($900-1200 \text{ cm}^{-1}$) su máximo de intensidad aparece entre $980-1020 \text{ cm}^{-1}$ tanto en el espectro de la puzolana como en el del tratamiento con ácido salicílico y en el de la P. F., mientras que en el espectro del R. I. el máximo se encuentra en $1070-1080 \text{ cm}^{-1}$ aunque existe otra banda ha-

ESPECTROS IR DE LA PUZOLANA DE OLOT (GERONA)

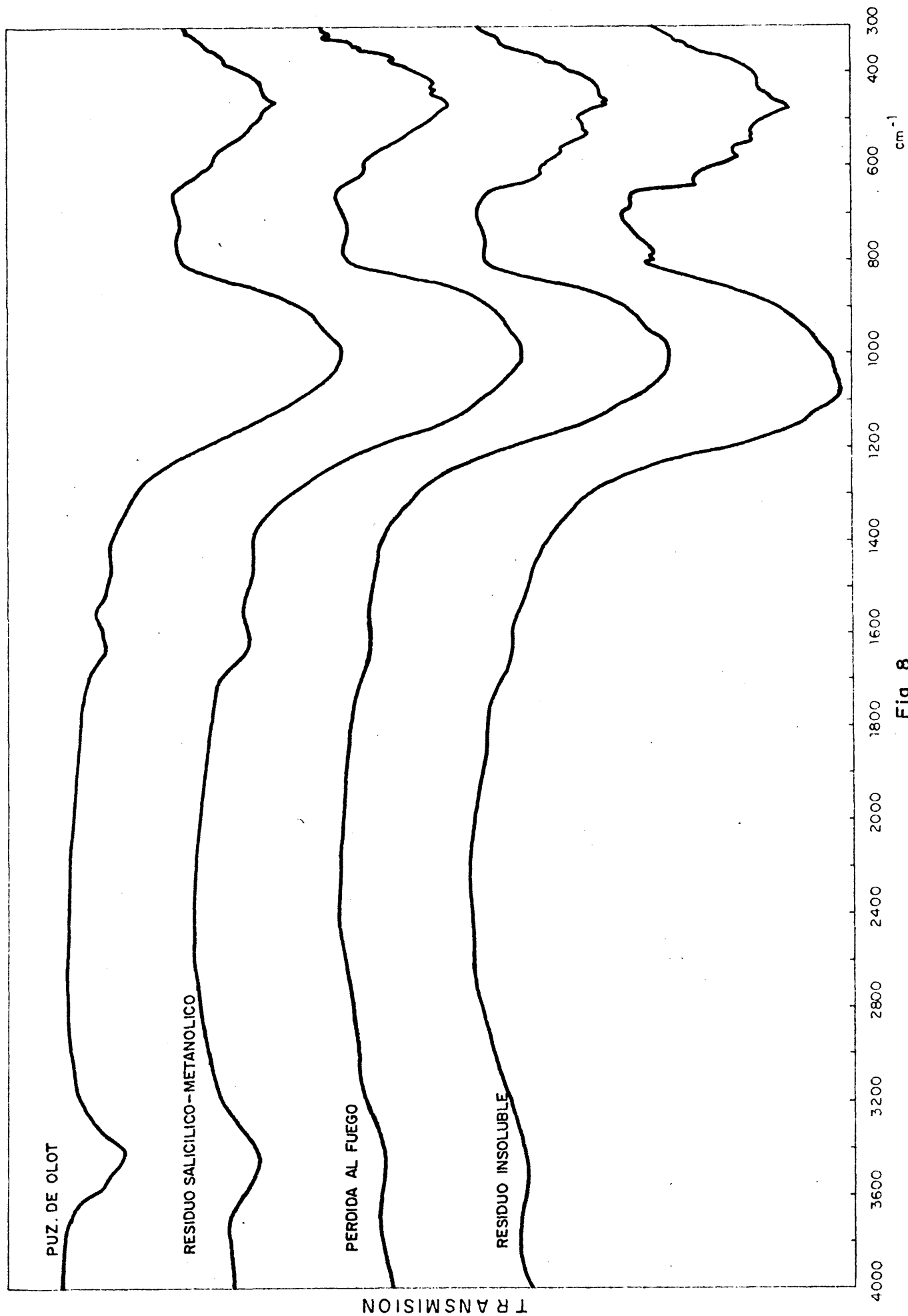


Fig. 8

cia 970 cm^{-1} , así como una absorción poco neta a 930 cm^{-1} , más notoria que en los anteriores espectros.

La banda hacia 885 cm^{-1} (asignada a vibraciones $\text{Si-O-Al}:(\text{SiO}_4)-(\text{AlO}_4)$), apenas si se modifica al hacer el tratamiento con salicílico, desaparece parcialmente en el espectro de la P. F., y de un modo más acentuado en el R. I., donde no aparece ningún máximo de absorción.

La absorción que presentan los espectros de la puzolana y el residuo de su tratamiento con salicílico en la zona $700-800 \text{ cm}^{-1}$, tiene una intensidad algo mayor en el espectro de la pérdida al fuego y aún mayor en el caso del espectro del R. I. donde se aprecian dos bandas hacia 780 y 795 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones Al-O de aluminio en posición tetraédrica.

En la zona del espectro de frecuencias más bajas, $400-700 \text{ cm}^{-1}$, las diferencias entre los espectros de la puzolana y el de su tratamiento con ácido salicílico con respecto al espectro de la P. F. y el R. I. son más acusadas.

En los dos primeros aparecen bandas de absorción, a 420 cm^{-1} (vibraciones Fe-O de FeO_6), a 470 cm^{-1} (vibraciones Si-O), entre 470 y 580 cm^{-1} donde se observa una absorción continua cuyo máximo se puede apreciar en 540 cm^{-1} (vibraciones de AlO_6 en $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$) y, por último, una absorción a 600 cm^{-1} (vibraciones Fe-O de FeO_4).

En el espectro del R. I. las absorciones se hacen más netas, la banda hacia 470 cm^{-1} se intensifica mucho, corresponde a vibraciones de deformación (ν_4) del tetraedro SiO_4 y su aumento de intensidad se puede relacionar con la banda de absorción que surge a $1070-1080 \text{ cm}^{-1}$. La razón estriba en la ordenación de la estructura provocada por los ataques sucesivos ácido y básico, y posterior tratamiento térmico.

Los máximos de absorción en la zona $400-700 \text{ cm}^{-1}$, tanto en el espectro de la P. F. como R. I., se observan a 540 y 570 cm^{-1} por una parte, y a 600 y 630 cm^{-1} por otra. Las diferencias en esta zona y entre estos dos espectros, son una mayor intensidad de la banda a 570 cm^{-1} y un

desplazamiento a frecuencias mayores de la banda de 600 cm^{-1} en el espectro del R. I. de la puzolana de Olot, respecto al espectro de su pérdida al fuego. Asimismo se observa una absorción entre $660-680\text{ cm}^{-1}$ en el espectro del R. I. correspondiente a vibraciones Fe-O del tetraedro FeO_4 .

4.2.1.3. - PUZOLANA DE TENERIFE (CANARIAS)

La puzolana Canaria estudiada pertenece a Tenerife.

Se trata de una toba vítrea de naturaleza alcalitrahílica. Su estructura, por tanto, es traquílica con grandes fenocristales y feldespatos de forma acicular.

Los componentes mineralógicos más importantes son: sanidina y plagioclasa, de composición variable en ortosa, albita y anortita (6).

Su composición química se encuentra en la Tabla I. En ella se puede observar como el porcentaje de álcalis es mucho más elevado que en el caso de las puzolanas anteriores. Esto es un factor decisivo en cuanto a la aparición y su frecuencia, de las bandas de absorción de su espectro IR. Para su utilización, fue molida a una finura tal, que deja un residuo del 20 % en el tamiz de 45 micras (19) (apartado 2.1), lo que ha supuesto en esta puzolana una superficie específica de $6840\text{ cm}^2/\text{g}$ blaine, y seca a 105°C .

ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE LA PUZOLANA CANARIA EN SU ESTADO NATURAL Y TRAS LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS (R. S. M., R. I., P. F.).

La puzolana Canaria (Tenerife) contiene agua de constitución, en el espectro se refleja en las bandas hacia 1640 cm^{-1} (vibraciones de deformación del agua) y en la banda $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de valencia).

Por la absorción a 1430 cm^{-1} se observa la presencia de carbonatos. Esta banda desaparece prácticamente en el espectro del R. I. y en el de la P. F., lo que indica la disolución de los carbonatos por el ataque ácido en el tratamiento del R. I. ya que es anterior al tratamiento térmico, y por la calcinación en la pérdida al fuego.

ESPECTROS IR DE LA PUZOLANA DE TENERIFE (CANARIAS)

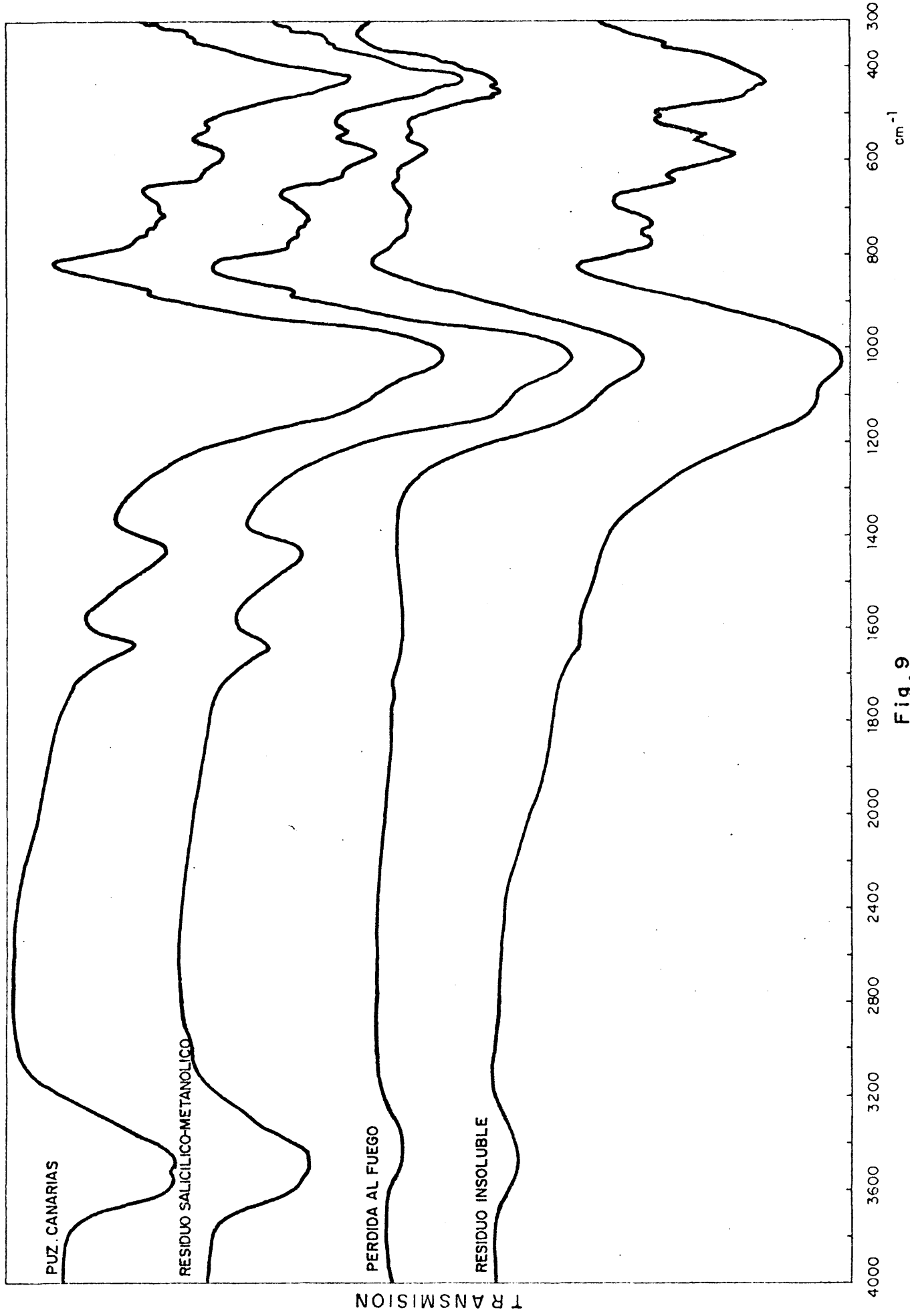


Fig. 9

De igual manera ocurre con la banda pequeña y muy neta a 875 cm^{-1} , originada también por la vibración de carbonatos.

En la zona $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran las vibraciones de los tetraedros SiO_4 en los silicatos, surgen dos bandas de absorción: la primera entre $1010-1040\text{ cm}^{-1}$, y la segunda hacia 1100 cm^{-1} , cuya aparición está motivada por pertenecer al grupo de los tectosilicatos los componentes mineralógicos más importantes que forman sus cristales, así como por la inclusión en la red de cationes alcalinos, fundamentalmente, potasio.

La evolución de estas bandas al hacer el R. I., es en el sentido de alterarse la primera, y disminuir en intensidad, a costa de aumentar la segunda absorción, como se puede apreciar por el incremento de intensidad de esta segunda banda, y su cambio de pendiente.

El significado de estas modificaciones en los espectros, respecto a la estructura de la muestra, es una disminución de la sílice amorfa en el R. I., que evoluciona hacia una mayor ordenación interna, y, en definitiva, hacia una mayor cristalinidad, con la tendencia de asemejarse su espectro IR al de los cristales fundamentales que existen en la puzolana y que no se destruyen por el ataque a que se somete la muestra inicial.

En el espectro del residuo al tratamiento con salicílico, también parece que aumenta la absorción de esta segunda banda.

En la zona $700-800\text{ cm}^{-1}$, donde aparecen fundamentalmente las vibraciones Al-O del grupo AlO_4 , se observan numerosas diferencias entre los cuatro espectros.

Así, mientras en los espectros de la puzolana sola y del tratamiento con ácido salicílico aparece toda la zona con una absorción amplia, en la que se pueden distinguir máximos a 720 cm^{-1} , como el de mayor intensidad, y otros a 740 , 760 , y 780 cm^{-1} , en el espectro de la P. F. y sobre todo en el del R. I., se observan tan sólo dos bandas, una hacia 730 cm^{-1} y otra de intensidad muy semejante, aunque algo menor, hacia 770 cm^{-1} .

Este hecho revela un mayor desorden en la estructura de la puzolana -

sola y en el residuo al tratamiento salicílico-metanólico, comparado con el R. I. al ataque ácido-base en el que se pueden diferenciar varias formas de aluminatos de distintas distancias Al-O.

Simultáneamente a las modificaciones ocurridas en esta región, es conveniente observar la zona $500-700 \text{ cm}^{-1}$, característica principalmente de vibraciones de las uniones Al-O y Fe-O.

Las bandas que caben destacar en los espectros son hacia $540, 580, 640$ y 690 cm^{-1} . En el espectro del R. I., principalmente, y también en el de la P. F. de la puzolana Canaria, se aprecia una ordenación en la estructura de la muestra, reflejada en que las bandas son netas e incluso con mayor intensidad, desapareciendo las distorsiones estructurales que se apreciaban en estas mismas bandas en los otros dos espectros, llegando a la desaparición de la absorción a 600 cm^{-1} , así como de la banda a 690 cm^{-1} , originadas ambas por vibraciones Fe-O del tetraedro FeO_4 , y permaneciendo únicamente la absorción a 640 cm^{-1} correspondiente también a vibraciones Fe-O de FeO_4 , pero con una distancia más regular entre átomos.

Según Tarte (72) la sustitución progresiva del Fe por el Al, en compuestos: $2\text{CaO}(\text{Al}_{1-x}, \text{Fe}_x)_2\text{O}_3$, lleva consigo (caso de valores de $x = 0, 50 - 0, 33$), la aparición o aumento de intensidad de la banda hacia 780 cm^{-1} , juntamente con la aparición de la banda hacia 580 cm^{-1} y aumento de absorción hacia 450 cm^{-1} .

De acuerdo con esta idea, cabe pensar que al hacer los tratamientos del R. I. y de la P. F., en este caso en menor grado, se produce este tipo de sustitución del Fe por el Al, ya que en su espectro aparecen las bandas netas a $770 \text{ cm}^{-1}, 580 \text{ cm}^{-1}$, e, incluso, cabe destacar la absorción que aparece hacia 450 cm^{-1} . Paralelamente se observa el aumento de absorción en la banda a 540 cm^{-1} que se atribuye a oscilaciones $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O- Al}^{\text{VI}}$, y cuyo significado es el aumento de enlaces entre la capa tetraédrica y la octaédrica, lo que supone mayor orden estructural.

En la zona comprendida entre $300-500 \text{ cm}^{-1}$, surgen una serie de bandas, en las que intervienen conjuntamente vibraciones Si-O, Al-O (AlO_6), Fe-O (FeO_6)...

4.2.1.4. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PUZOLANAS - NATURALES, OBSERVANDO EL EFECTO DE - LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS ((R. S. M.), (R. I.), (P. F.)).

En líneas generales, si a una sustancia se le somete a un tratamiento, se producirán en ella una serie de cambios estructurales que dependerán fundamentalmente de su composición química y mineralógica, del estado físico de sus componentes, del grado orden-desorden interno, - del grado de división... y como segundo punto a considerar, del tipo - de ataque que se realiza, con respecto al material utilizado, y sus propiedades.

En concreto, se analizan tres puzolanas de diferente origen volcánico, respecto a un mismo tratamiento en cada caso (R. S. M.), (R. I.) y - (P. F.).

Una puzolana natural de origen volcánico, como se exponía en el apartado 4.2.1., está constituida, en esencia, por una pequeña proporción de minerales cristalizados (los más importantes se han detallado para ca da una de ellas en los tres apartados precedentes), inmersos en una - gran masa vítrea, principalmente amorfa o a lo más submicrocristalina, alterada en porcentajes variables por los agentes atmosféricos, con carácter de gel, porosa y de gran superficie interna.

En sus espectros de absorción IR se detectará la presencia de los com ponentes cristalinos más abundantes, dependiendo del porcentaje relativo de masa vítrea.

El efecto que producirán los tratamientos sobre las muestras, será - siempre en el sentido de disolver o reaccionar en primer lugar con la masa vítrea, y más concretamente con su parte más reactiva, que se - rán los componentes más inestables.

En este estudio se tienen en cuenta tres ataques de la muestra, de ellos el más débil es el del ácido salicílico en medio metanólico (R. S. M.), y el más fuerte el de la obtención del residuo insoluble al ataque ácido-ba se y posterior calcinación a 1000°C (R. I.).

Ante estas consideraciones, se ha tratado de comparar el espectro del R. I. de las puzolanas con el de sus componentes cristalinos más estables frente a este tipo de tratamiento. Así, por ejemplo, se ha llegado a identificar en el espectro del R. I. de la puzolana de Almagro la augita, cuyo espectro IR se ha entresacado de una recopilación alemana - (74).

Más adelante, en el capítulo 6, se observará una identificación más clara, al comparar el espectro IR de la augita con el espectro IR de los R. I. de los cementos puzolánicos (según el ensayo para ellos designado en el P. C. C. H. 64), que contienen puzolana de Almagro.

SOBRE EL TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN MEDIO METANOLICO (R. S. M.)

El tratamiento de una puzolana natural con ácido salicílico en medio metanólico, no provoca grandes cambios estructurales, a la vista de los espectros de las puzolanas, antes y después del tratamiento.

Las pequeñas modificaciones son en el sentido de obtener una estructura algo más ordenada, como lo revelan los desplazamientos de la banda de vibración (ν_3) del tetraedro SiO_4 hacia mayores frecuencias. Este es el caso de la puzolana de Almagro (de $1030-1050 \text{ cm}^{-1}$ en puzolana sola, a $1040-1060 \text{ cm}^{-1}$ después del tratamiento) y el de la puzolana Canaria, en la que después del tratamiento se observa un aumento en la absorción de la zona $1100-1150 \text{ cm}^{-1}$.

Se producen ligeros reajustes estructurales. Así, por ejemplo, en la puzolana de Almagro la banda a 885 cm^{-1} asignada a vibraciones de $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$ (en que ambos, silicio y aluminio, están en coordinación tetraédrica) baja su intensidad en el tratamiento con salicílico, lo que, unido a que en este último espectro surgen dos nuevas bandas de poca intensidad a 780 y 795 cm^{-1} motivadas por las vibraciones de $\text{Al}-\text{O}$ de grupos AlO_4 , da lugar a pensar que parte de las uniones $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$ desaparecieron, al formar grupos aislados de aluminio en coordinación tetraédrica.

En la puzolana Canaria este hecho no se hace tan patente, aunque sí es cierto que se produce un aumento de absorción en la zona hacia 780cm^{-1} en el espectro del tratamiento con salicílico.

Con respecto a las uniones Fe-O, todo hace suponer que el tratamiento provoca cambios de hierro, coordinado octaédricamente a hierro con coordinación tetraédrica.

Así, en la puzolana de Almagro disminuye la zona hacia 430cm^{-1} de grupos FeO_6 , para aumentar las absorciones a 600cm^{-1} de grupos FeO_4 con desplazamiento a mayores frecuencias, así como la absorción en la zona $660-680\text{cm}^{-1}$ (también de grupos FeO_4).

En la puzolana Canaria la variación más notoria es la diferenciación clara de las bandas a 540 , 580 y 640cm^{-1} al efectuar el tratamiento.

En resumen, el tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico realizado sobre una puzolana de origen volcánico, a la vista de los espectros de absorción infrarroja, provoca sólo pequeños reajustes en su estructura. Así, las uniones más débiles, como parecen ser las de tetraedros de sílice con tetraedros de aluminio de la estructura, se pierden y se originan mayor proporción de grupos aislados de SiO_4 y de AlO_4 .

La puzolana de Olot apenas se ve afectada al realizar sobre ella el tratamiento salicílico-metanólico.

SOBRE LA OBTENCION DEL RESIDUO INSOLUBLE AL ATAQUE ACIDO-BASE Y POSTERIOR CALCINACION A 1000°C (R. I.)

El ensayo del R. I. aplicado a las puzolanas naturales, provoca grandes cambios estructurales. En primer lugar, el ataque ácido-básico destruye los silicatos y la mayor parte de las sustancias activas (en el sentido de reaccionar con cal) que componen las puzolanas. La posterior calcinación consolida el residuo del ataque inicial y provoca un reajuste de los átomos para formar una estructura más ordenada y, por consiguiente, más cristalina.

Al estudiar las diferencias entre el espectro de la puzolana y el de su

R. I., se observa una semejanza en la evolución de las bandas, respecto a las distintas puzolanas estudiadas.

Así, con respecto a los silicatos, se nota un aumento de la absorción correspondiente a las vibraciones (ν_3) de tetraedros SiO_4 , así como un desplazamiento de la banda a mayores frecuencias al realizar el tratamiento del R. I., para todas las puzolanas estudiadas: Almagro, Olot y Tenerife.

Estas modificaciones indican, tanto una polimerización mayor de los tetraedros de sílice, como una diferenciación entre diversos tipos de vibraciones Si-O, de acuerdo con su longitud de enlace; así, mientras que en los espectros de las puzolanas solas se advierte una zona de absorción amplia hacia 1000 cm^{-1} , en los espectros de los R. I., caso de las puzolanas de Olot y de Almagro y a diferencia de la puzolana Canaria, se observan con más precisión dos bandas (una hacia 930 cm^{-1} y otra hacia 970 cm^{-1}).

Esto revela que, mientras en la puzolana natural existían gran número de tetraedros distorsionados en los que la longitud de enlace Si-O era muy variable, por efecto del ataque y de la calcinación estas vibraciones tienden a agruparse preferentemente en tres tipos, que corresponden a las bandas en $930, 970$ y $1000, 1100 \text{ cm}^{-1}$.

El incremento en la absorción a 470 cm^{-1} debida a vibraciones Si-O, corrobora el supuesto aumento de ordenación de los tetraedros de la sílice.

Las uniones de tetraedros de silicio (SiO_4) y aluminio (AlO_4) desaparecen al realizar el R. I., ya que si con el tratamiento con salicílico-metanólico ya se alteraban, es lógico que con un ataque más fuerte a la puzolana se destruya también la unión $\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}-\text{Al}^{\text{IV}}$ (885 cm^{-1}). Simultáneamente a esta desaparición, surgen nuevas bandas de vibraciones Al-O de tetraedros aislados AlO_4 (a $780, 795 \text{ cm}^{-1}$ para las puzolanas de Olot y Almagro). En la puzolana Canaria, se observa un reajuste de la estructura ya que, en la puzolana sola, la absorción en la zona $700-800 \text{ cm}^{-1}$ es continua, mientras que en el espectro del R. I. -

aparecen absorciones netas hacia 730 y 770 cm^{-1} que corresponden a dos tipos de vibraciones Al-O de grupos AlO_4 , que poseen longitudes de enlace diferentes.

Al mismo tiempo que desaparecen las uniones $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{IV}}$, aparecen las uniones $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$, donde el silicio está en coordinación tetraédrica mientras que el aluminio está en coordinación octaédrica. (Vibración a 540 cm^{-1}). Así ocurre en el R. I. de la puzolana de Almagro, mientras que en los R. I. de las puzolanas Canaria y de Olot hay una mayor nitidez en la banda y una absorción más intensa.

Asimismo, al obtener el R. I., aumenta la sustitución del hierro por el aluminio en todos los casos (reflejado en la aparición o sencillamente, aumento de absorción en 570 cm^{-1} y 780 cm^{-1})(72).

Este hierro sustituido por el aluminio pasa a ocupar posiciones tetraédricas FeO_4 , como así lo revelan las vibraciones Fe-O a la frecuencia $660\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ y el desplazamiento de la banda de 600 cm^{-1} a mayores frecuencias, (aproximadamente hasta 640 cm^{-1}) al mismo tiempo que aumenta la absorción de esta banda.

También el aumento de las vibraciones Fe-O de grupos FeO_4 , se debe a la disminución de los grupos FeO_6 (reflejado en la banda a 430 cm^{-1}).

En resumen, las modificaciones en la estructura de las puzolana naturales de origen volcánico al realizar sobre ellas el ensayo del residuo insoluble (ataque ácido-base y calcinación posterior a 1000°C), se pueden englobar en:

- Un incremento de polimerización de los tetraedros de silicio.
- La ruptura de las uniones tetraedro-tetraedro de silicio y aluminio.
- El aumento, por consiguiente, de los grupos AlO_4 aislados, procedentes de los tetraedros unidos a grupos SiO_4 .
- Una sustitución del hierro por el aluminio.
- La localización del hierro en grupos FeO_4 aislados.
- El aumento de uniones tetraedro-octaedro como $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$.
- La estructura del R. I. de una puzolana, presenta una ordena--

ción mayor que la de la muestra inicial. (En el espectro IR aparece menor número de bandas, más netas e intensas, debido a que las distancias interatómicas para cada grupo de átomos tienden a igualarse).

- El espectro de absorción IR del R. I. permite la identificación de los componentes mineralógicos que poseen las puzolanas, y que no se han solubilizado o descompuesto por el ataque.

SOBRE EL TRATAMIENTO DE LA PERDIDA AL FUEGO (P. F.)

Este ensayo de la P. F. (calcinación a 1000°C) se ha realizado para analizar por separado los efectos que, sobre la muestra, provoca la calcinación a 1000°C , de los correspondientes al ataque ácido-base.

En el R. I. se observa la suma de los dos, pero no hay que olvidar que, en este caso, el calentamiento no se hace sobre la muestra inicial, sino sobre su residuo al ataque ácido-base.

La calcinación a 1000°C produce fuertes cambios en la estructura, semejantes a los ocurridos al realizar el R. I., y el espectro IR de la P. F. es más semejante al del R. I. que al de la puzolana sola.

Hay una pérdida de agua y de carbonatos y una reordenación estructural, pero sin alcanzar el estado en que se encuentra el R. I., ya que no ha tenido tiempo para reorganizarse de nuevo, y a veces se observa tan sólo una destrucción de la muestra inicial.

En líneas generales, se puede decir que el tratamiento a 1000°C de las puzolanas estudiadas provoca en su estructura:

- Una destrucción de la estructura inicial, se pierde el estado amorfo, y los reajustes en ella tienen la tendencia de alcanzar una ordenación mayor.

Este hecho se revela en el espectro IR de la P. F. por las bandas bien definidas como es el caso de las absorciones debidas a vibraciones Al-O de grupo AlO_4 en las que se pueden observar tan sólo dos máximos (entre 700 y 800 cm^{-1}), cuyo significado es la existencia de dos tipos de enlace Al-O que se distin

guen por sus distancias interatómicas. Lo mismo ocurre con las bandas de absorción a 540, 570 y 640 cm^{-1} (puzolana Canaria).

En definitiva el residuo de la P. F. se encuentra en un estado intermedio entre la muestra inicial y su residuo al ataque ácido-base y posterior calcinación, acercándose más a este último.

4.2.2. - Identificación cualitativa de la arena silícea cuarzosa

La arena silícea tiene un contenido del 98 % de riqueza en cuarzo, por eso su espectro se identifica totalmente con el de éste.

La arena de cuarzo, adición silícea inerte, es decir que no posee actividad puzolánica, se incluye para tener su punto de comparación con las adiciones silíceas activas. Así, para su utilización, se sometió también a un proceso de molienda análogo al de las puzolanas, resultando tener una superficie específica de 4262 cm^2/g blaine.

El cuarzo, sílice cristalizada, no sufre alteración en el tratamiento con ácido salicílico en solución metanólica, al ataque ácido-base, ni con la calcinación a 1000°C, por lo tanto el espectro de absorción infrarroja de la sustancia pura, así como el del residuo de cualquiera de los tres tratamientos es idéntico. En la figura 36, puede observarse, como un ejemplo, el espectro del R. I. para esta arena de cuarzo.

El estudio detallado de cada una de las bandas de dicho espectro se omite, ya que se puede encontrar en trabajos especializados de espectroscopía infrarroja. (75)(76)

4.2.3. - Estudio de los cementos portland con adiciones silíceas

Este estudio tiene como finalidad identificar la presencia de las adiciones silíceas (puzolanas naturales y arena de cuarzo) en los cementos portland que las contienen.

La técnica utilizada ha sido la espectroscopía de absorción infrarroja, de acuerdo con los resultados obtenidos en su aplicación al estudio de cada una de las adiciones silíceas aisladas, detallados en los dos apartados anteriores. (4.2.1. y 4.2.2.).

No se ha pretendido realizar un análisis exhaustivo de cada uno de los espectros obtenidos, sino tan sólo, al compararlos, conseguir identificar la adición.

Los cementos portland estudiados son los citados como cementos portland base (apartado 2.2.) y sus mezclas (apartado 2.3.).

Los ensayos realizados sobre las muestras secas a 105°C de cada uno de los cementos anhidros, con y sin adición son los siguientes:

- Obtención de los espectros de absorción infrarroja de los cementos portland con y sin adiciones en estado anhidro.
- Obtención del residuo insoluble al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1000°C de cada cemento anhidro.
- Obtención del espectro de absorción infrarroja de dicho residuo.
- Obtención del residuo al tratamiento con ácido salicílico en solución metanólica de los cementos anhidros.
- Obtención del espectro de absorción infrarroja del residuo anterior.

A continuación se exponen cada uno de estos puntos.

4.2.3.1. - ESPECTROS DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE LOS CEMENTOS PORTLAND, CON Y SIN ADICIONES, EN ESTADO ANHIDRO.

Con objeto de intentar identificar el tipo de adición silícea presente en un conglomerante hidráulico, se han obtenido los espectros de absorción infrarroja de los cementos portland base anhidros y el de aquellos

cementos portland a los que se les había incorporado adiciones silíceas entre el 0 y 20 %. (apartados 2.2. y 2.3.).

En primer lugar se incluye una descripción general de las bandas de absorción del espectro infrarrojo de un cemento portland en estado anhidro, para que pueda ser aplicada la asignación a cualquiera de los cementos portland estudiados posteriormente; respecto a los dos cementos base anhidros, portland y PAS se señalan tan sólo, las diferencias más importantes que poseen sus espectros IR con relación al anteriormente citado.

Tras los cementos portland puros, se detallan las diferencias observadas en los espectros IR de las mezclas de estos cementos al serles incorporadas cantidades crecientes de las distintas adiciones.

Y, por último, se concluye el estudio señalando el aporte que, sobre la identificación de las adiciones en un cemento portland, proporciona el estudio de los espectros de absorción infrarroja de los cementos anhidros.

4.2.3.1.1. - Cementos base (portland y PAS)

El análisis del espectro IR de un cemento portland en estado anhidro, se expone de un modo general, con ayuda de trabajos anteriores (65, 71, 72, 74, 77, 78, 79, 80) en el intervalo de frecuencias entre 4000 y 300cm^{-1} simultáneamente. Se pueden observar en las figuras 10 y 11, donde se encuentran los espectros IR de los cementos base escogidos, portland y PAS respectivamente.

La presencia de agua, incluida la del yeso, se refleja en la zona de vibración de valencia -OH ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) y en la zona de vibración de deformación del agua ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$).

La absorción entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se debe a la vibración de carbonatos (la frecuencia a que aparece, determina la existencia de aragonito, calcita, vaterita). Otras absorciones importantes correspondientes a carbonatos se encuentran hacia $875, 712\text{ cm}^{-1}$...

Las bandas de absorción más características de sulfatos aparecen en -

ESPECTROS IR DEL CEMENTO BASE : TIPO PORTLAND, CLASE PORTLAND

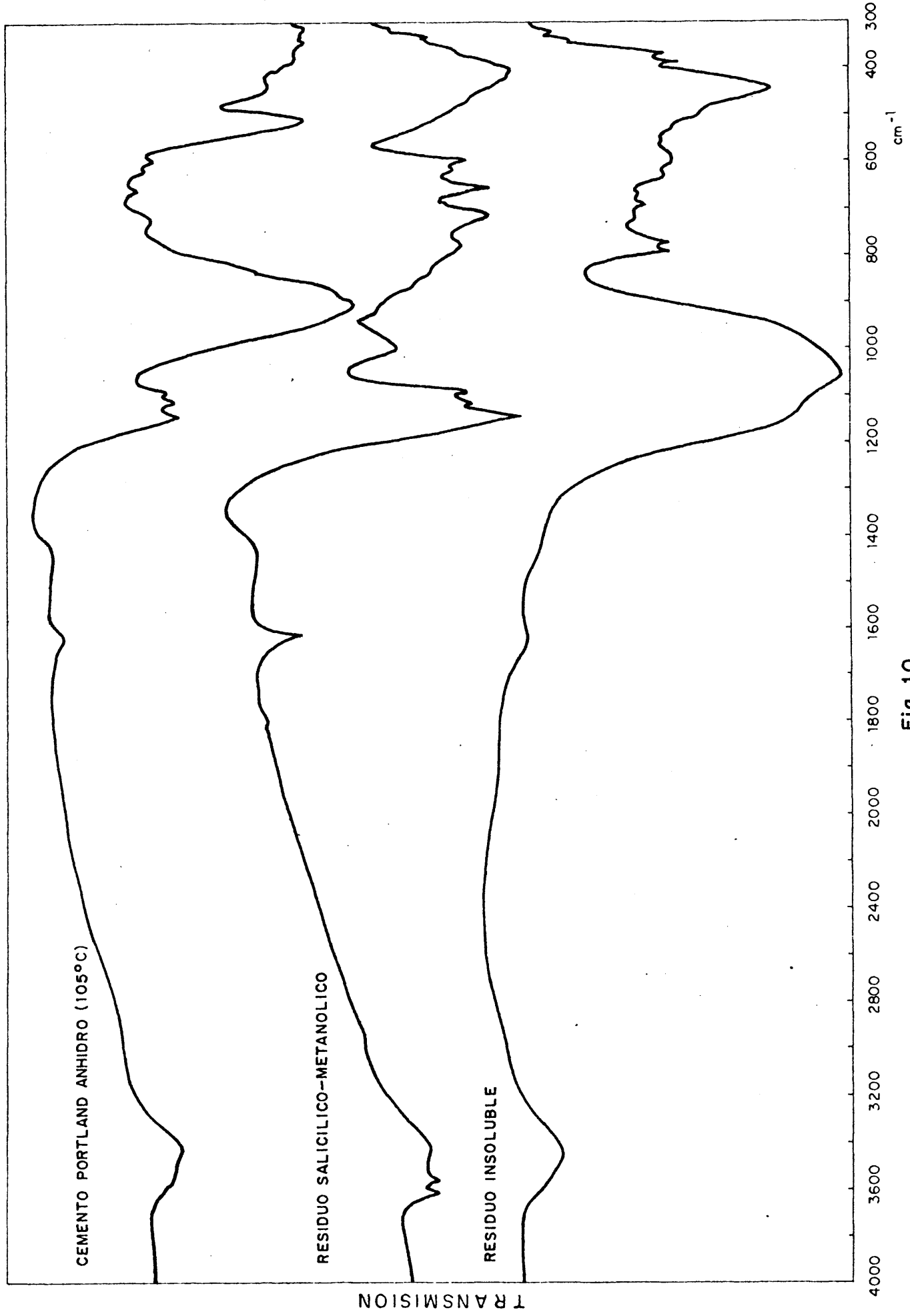


Fig. 10

ESPECTROS IR DEL CEMENTO BASE : TIPO PORTLAND, CLASE PAS

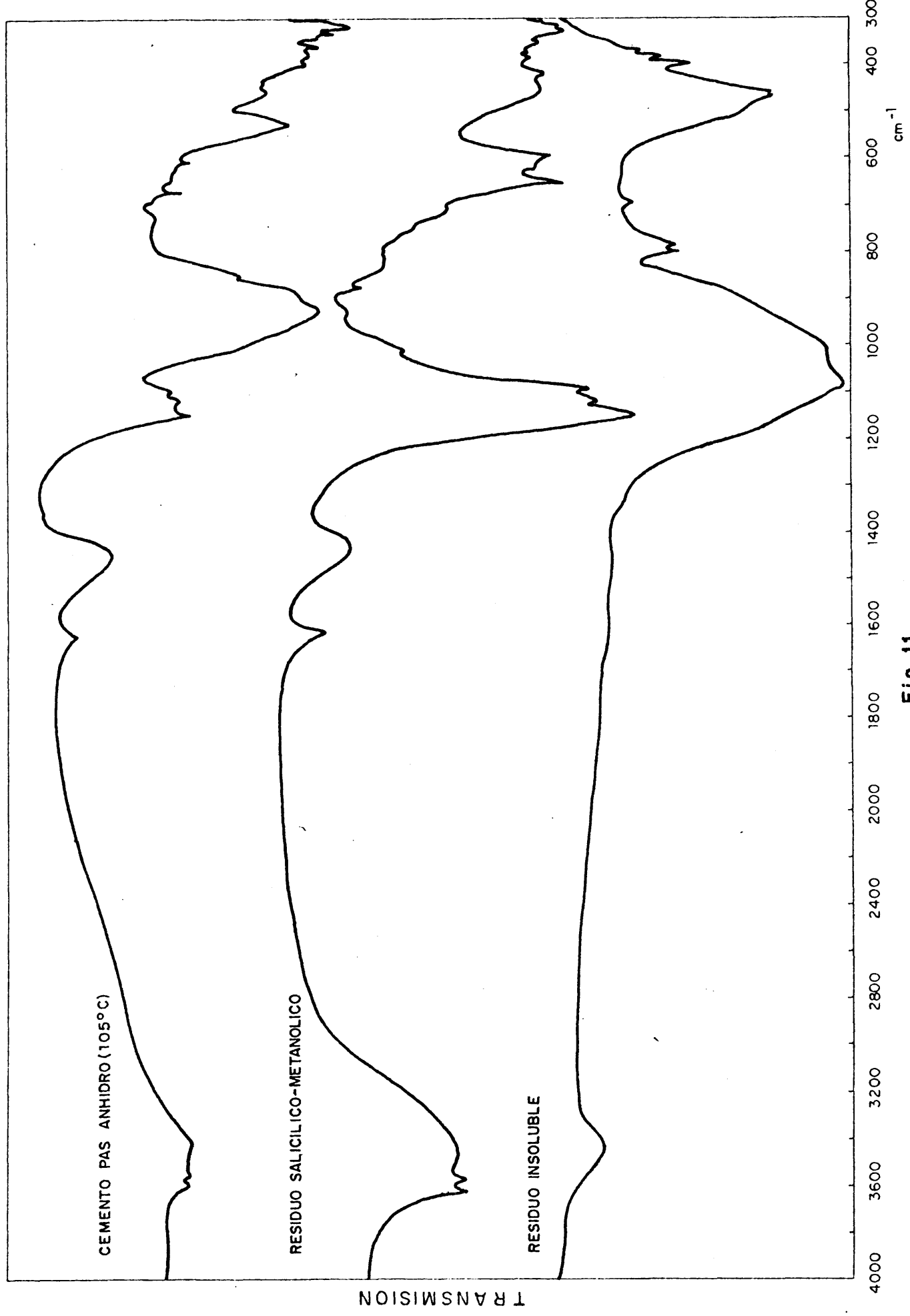


Fig.11

las zonas, hacia $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ y hacia $600-700 \text{ cm}^{-1}$, e indican la existencia de: singenita ($\text{Ca SO}_4 \cdot \text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (principalmente por su absorción característica hacia 1180 cm^{-1}) presente en algunos casos, y de yeso ($\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuyas bandas más características son 1140 , 1115 , 666 y 599 cm^{-1} . Es de hacer notar que al estar las muestras secas a 105°C , se produce el paso del yeso dihidrato a hemihidrato, cuyas bandas características son 1153 , 1117 , 1096 , 660 , 625 y 602 cm^{-1} . En ocasiones puede ocurrir una deshidratación total del yeso, que pasa a la forma anhidrita, cuyas bandas características son: 1159 , 1130 , 676 , 616 , 597 , 515 cm^{-1} . (74)

Entre 850 y 1000 cm^{-1} , zona de vibración de valencia de los tetraedros SiO_4 , se identifican silicatos tricálcicos y bicálcicos anhidros. La banda más característica, en esta zona del C_3S (alita) se encuentra hacia 930 cm^{-1} y 892 cm^{-1} , mientras que el C_2S (belita) tiene un máximo a mayores frecuencias, hacia $980-1000 \text{ cm}^{-1}$.

La zona entre $700-800 \text{ cm}^{-1}$ se destaca por presentar las mayores diferencias al comparar un cemento portland y un cemento PAS, ambos en estado anhidro. Este hecho queda corroborado por el estudio realizado por Tarte (72) sobre esta zona de absorción, donde revela que la pendiente entre los valores de 700 cm^{-1} y 790 cm^{-1} está estrechamente vinculada con la relación de fundentes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en el sentido de observarse una inclinación menor, a medida que la cantidad de Al_2O_3 disminuye.

Así se comprueba en el cemento base tipo portland (figura 10), como en esta zona hay dos máximos de absorción, hacia $730-740 \text{ cm}^{-1}$ y otro hacia 780 cm^{-1} , mientras que en el cemento base clase PAS (figura 11), el primer máximo aparece a menor frecuencia ($710-720 \text{ cm}^{-1}$) y no existe otra absorción a mayor frecuencia.

La banda de absorción cuyo máximo aparece hacia 525 cm^{-1} , es debida fundamentalmente a las vibraciones de deformación del tetraedro SiO_4 , aunque en ella también pueden participar otras vibraciones (Al-O , ...).

La banda hacia 450 cm^{-1} se debe principalmente a vibraciones de deformación del tetraedro de sílice.

Las bandas que aparecen entre 300 y 450 cm^{-1} se originan principalmente por las vibraciones del aluminio y hierro en posición octaédrica,...

4.2.3.1.2. - Cementos base (portland y PAS) con adición de puzolanas naturales.

Cada una de las muestras preparadas, (apartado 2.3.), constituye una mezcla, y no se somete a ningún tratamiento posterior, por lo que su espectro IR resulta de la superposición de los espectros IR de cada una de las sustancias componentes de la mezcla, de acuerdo con su proporción.

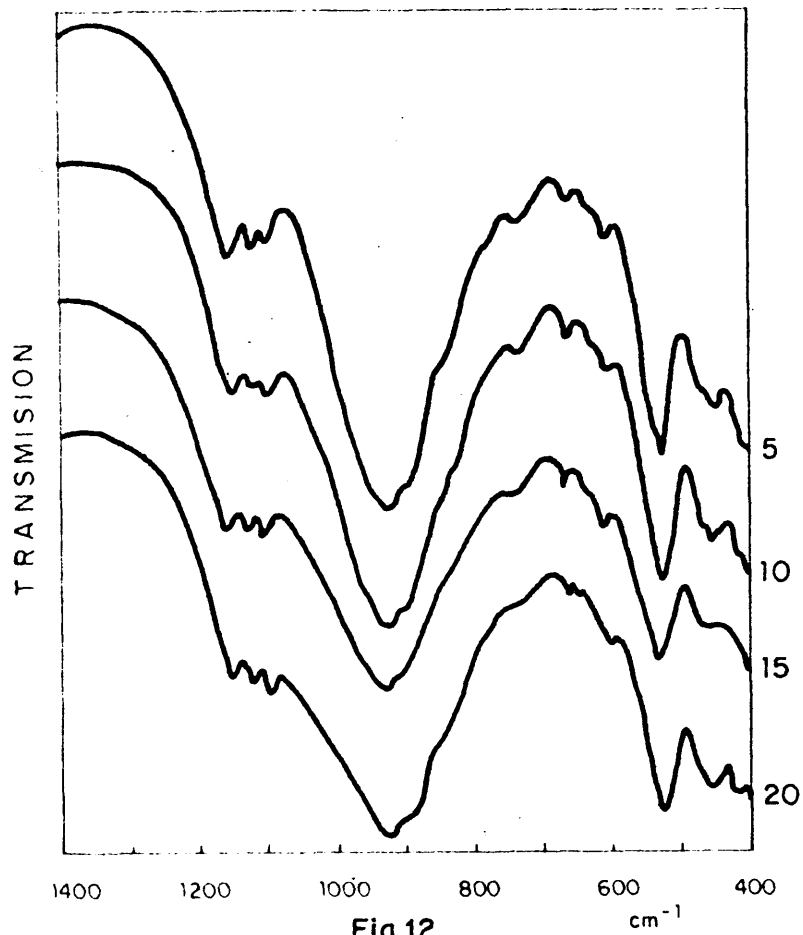
Las diferencias fundamentales entre el espectro IR de cada cemento anhidro (figuras 10 y 11) y los espectros IR de estos cementos con adiciones crecientes de puzolana (Almagro, Olot, Canaria) entre el 5 y 20 % en peso (figuras 12, 13, 14, 15, 16 y 17) para cada uno de los cementos portland base, son:

- Disminución de las bandas de absorción correspondientes a los sulfatos en la zona $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ conforme aumenta el porcentaje de puzolana, puesto que disminuye el porcentaje de cemento y, por tanto, de yeso, en la mezcla.
- Aumento de absorción hacia 1000 cm^{-1} , que se revela por un cambio de inclinación de la pendiente al aumentar el porcentaje de puzolana. El aumento de absorción es más pronunciado en la puzolana de Almagro y aún más en la de Canarias.

La razón estriba en que los espectros de las puzolanas presentan absorción a esta frecuencia originada por la vibración de valencia del tetraedro SiO_4 .

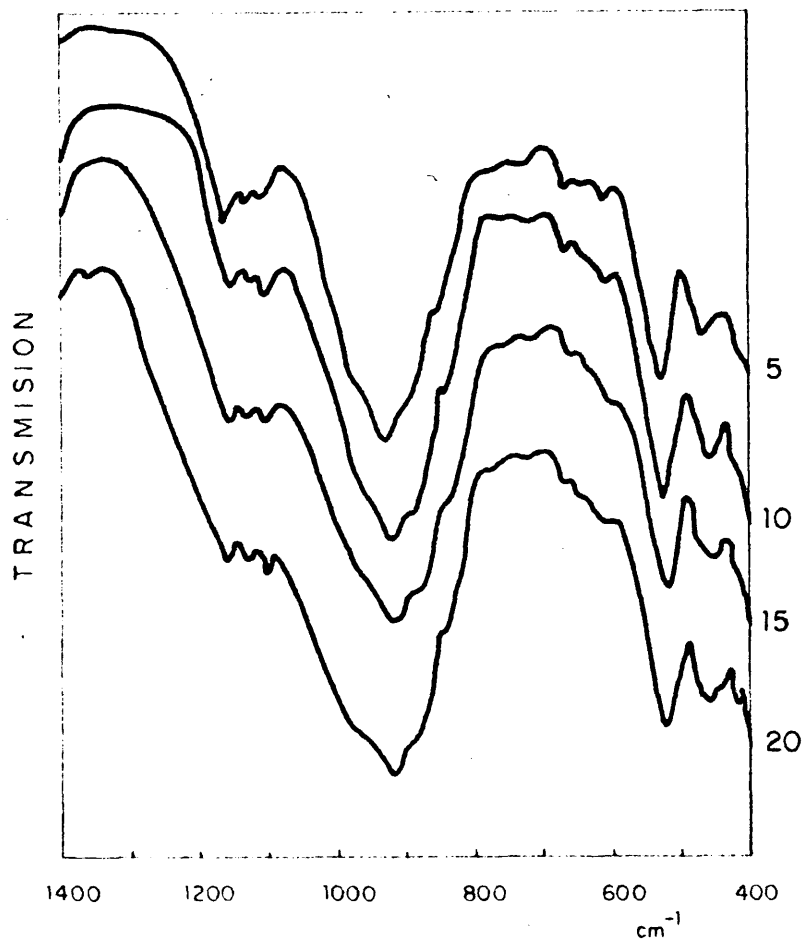
- Disminución de la banda a 930 cm^{-1} del C_3S del cemento al aumentar el porcentaje de adición y disminuir el porcentaje del cemento.
- La zona entre $700-800 \text{ cm}^{-1}$, donde las absorciones que aparecen dependen directamente de su relación de fundentes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, es conveniente analizarla de modo separado para cada

ESPECTRO IR DE CEMENTOS PORTLAND EN ESTADO ANHIDRO CON ADICION DE PUZOLANA DE ALMAGRO



% DE ADICION

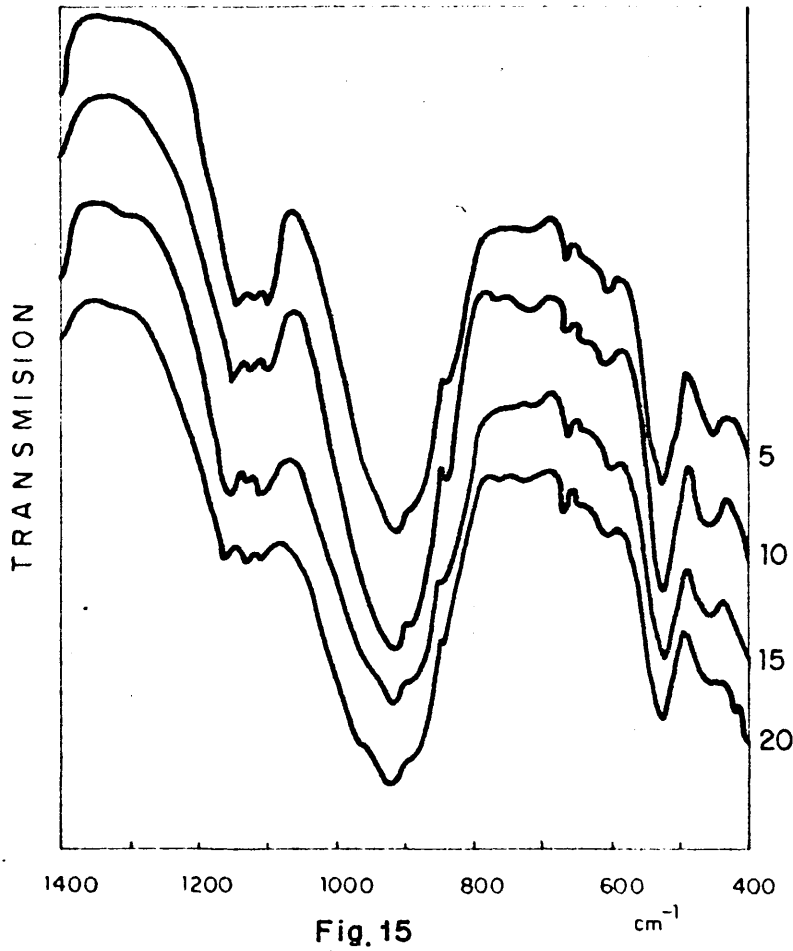
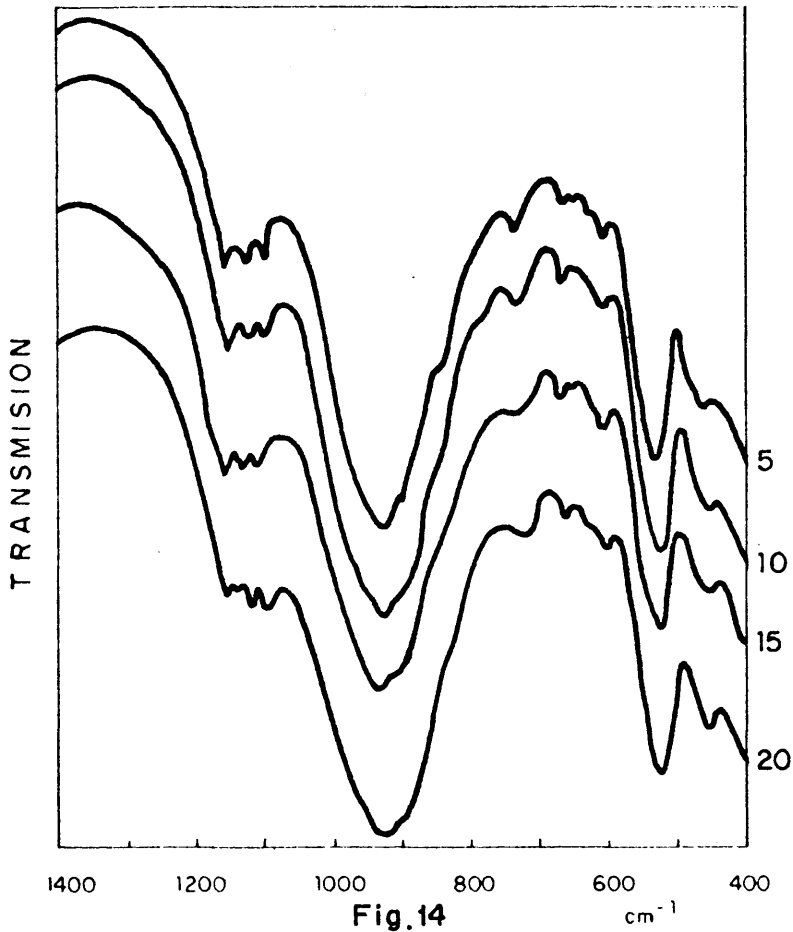
CEMENTO PORTLAND
CON PUZOLANA DE
ALMAGRO



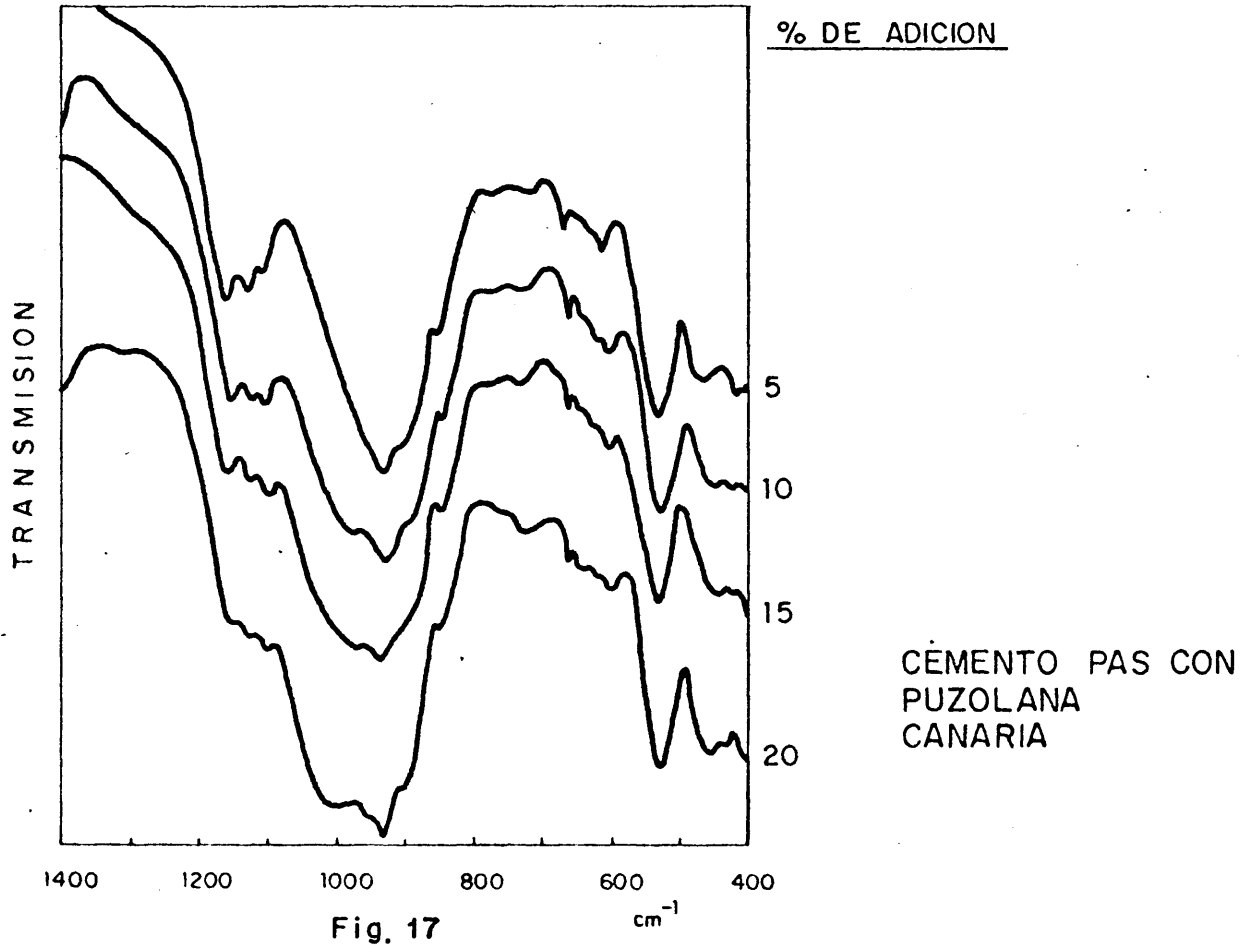
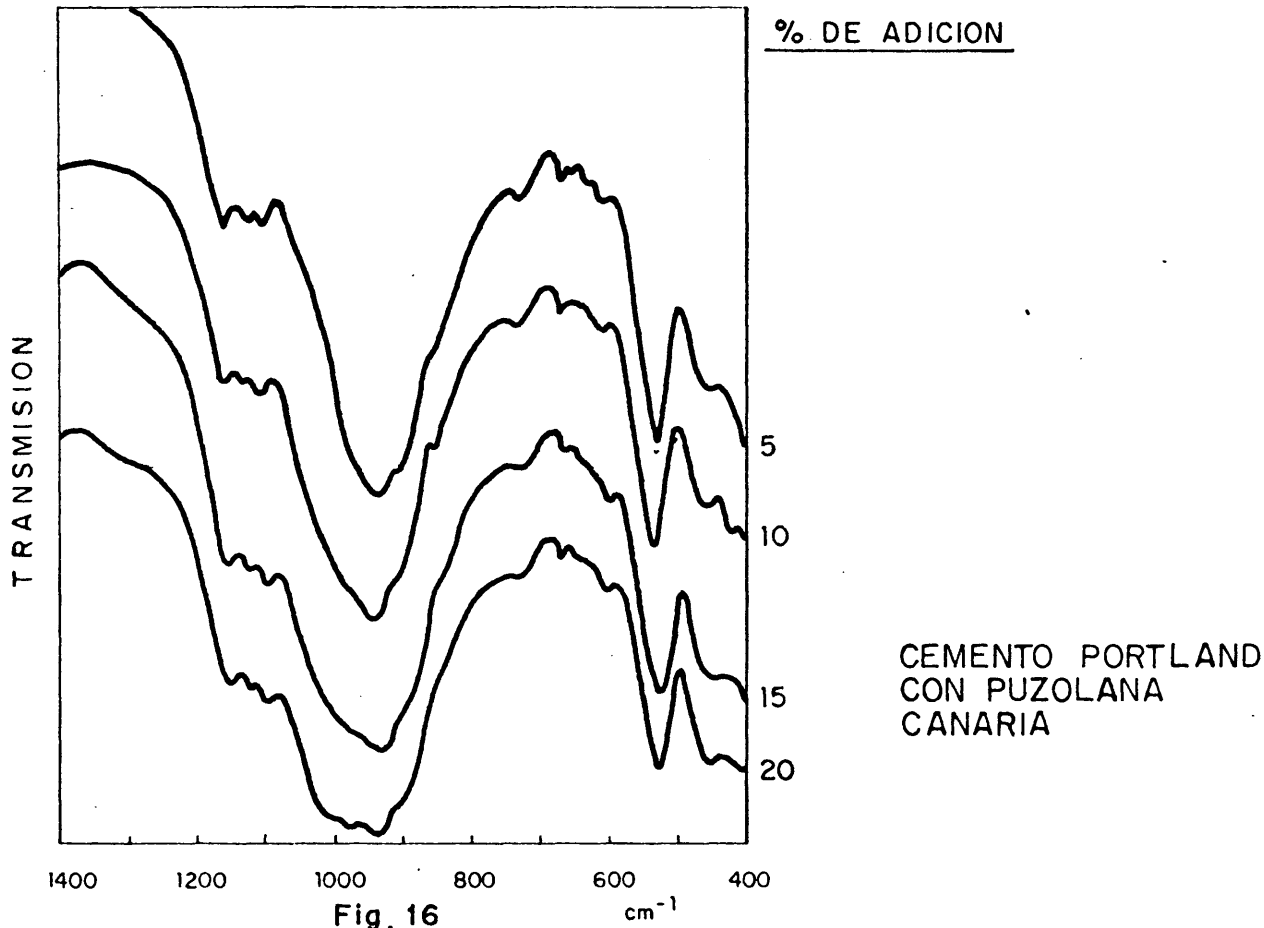
% DE ADICION

CEMENTO PAS CON
PUZOLANA DE
ALMAGRO

ESPECTRO DE INFRAROJO DE CEMENTOS PORTLAND EN ESTADO ANHIDRO
CON ADICION DE PUZOLANA DE OLOT



ESPECTRO IR DE CEMENTOS PORTLAND EN ESTADO ANHIDRO
CON ADICION DE PUZOLANA CANARIA



uno de los cementos portland base al establecer la comparación con sus cementos mixtos, ya que se trata de dos grupos diferentes, uno de base portland y otro de base PAS, que se caracteriza por su bajo contenido en aluminatos.

Así para el cemento PAS, en esta zona, el máximo aumento de intensidad en las bandas de absorción de los espectros de cementos con puzolana, respecto al espectro del cemento base, se encuentra en los espectros de aquellos que contienen puzolana Canaria, ya que es el espectro de esta puzolana el que presenta mayor intensidad de las bandas de absorción en esta zona (originadas, como ya se expresó por las vibraciones Al-O correspondiente a grupos AlO_4).

Para los cementos mixtos con base portland, respecto al cemento base portland, en la zona $700-800\text{ cm}^{-1}$ apenas se aprecia variación, por estar solapadas las absorciones que corresponden a las puzolanas, con las del cemento base.

- Disminución de la banda a 525 cm^{-1} , al aumentar el porcentaje de adición, y disminuir proporcionalmente el del cemento.

4.2.3.1.3. - Cementos base (portland y PAS) con adición de arena silícea.

Las diferencias fundamentales entre cada uno de los espectros de absorción infrarroja de los cementos anhidros, portland y PAS (figuras 10 y 11), y los espectros de estos cementos con contenidos de 10 y 20% de arena silícea cuarzosa (figuras 18 y 19), son:

- Disminución proporcional de la intensidad de las bandas del cemento portland al aumentar el porcentaje de adición de arena. Interesa resaltar en particular la disminución de la intensidad de la banda de 930 cm^{-1} del C_3S , la de la banda de absorción hacia $730-740\text{ cm}^{-1}$ de los aluminatos, y la de la banda a 525 cm^{-1} , originada principalmente por silicatos.
- Aparición de las bandas características de la arena silícea, presentándose con mayor intensidad, al aumentar el porcentaje de adición.

CON ADICION DE ARENA SILICEA

% DE ADICION

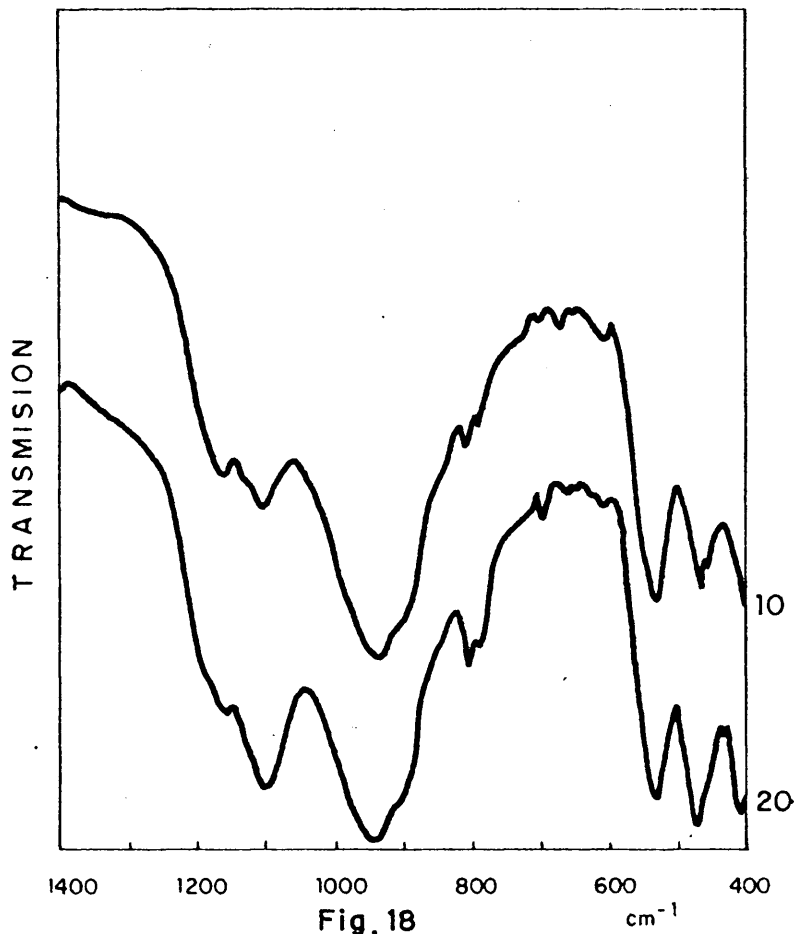


Fig. 18

CEMENTO PORTLAND
CON ARENA SILICEA

% DE ADICION

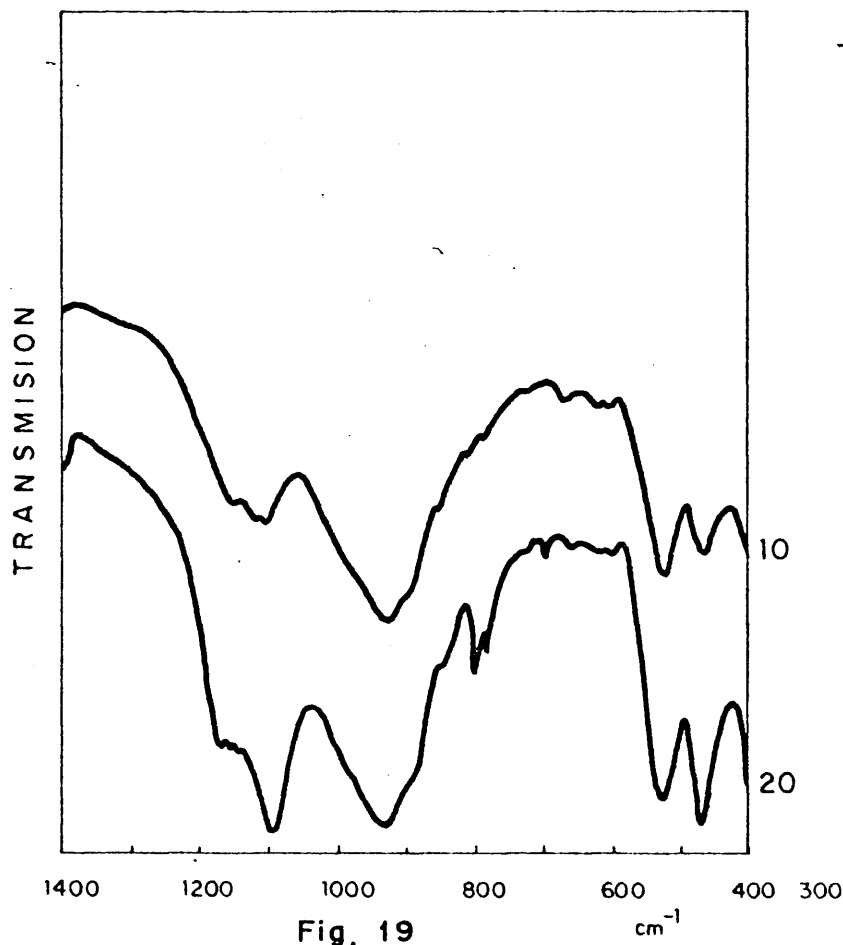


Fig. 19

CEMENTO PAS CON
ARENA SILICEA

(Hay que hacer observar que, en los casos en que el cemento - base presenta absorción hacia la misma frecuencia en que lo haría el cuarzo, el incremento en la proporción de arena silícea refleja un aumento de absorción en dicha zona, y no una aparición de banda, puesto que ya existía).

Así destacan conforme crece la proporción de cuarzo en la mezcla:

- El aumento de la intensidad de la banda de absorción hacia 465 cm^{-1} .
- Las absorciones a 697 cm^{-1} y $780, 795 \text{ cm}^{-1}$.
- El aumento en la zona de absorción entre 1050 y 1100 cm^{-1} .

4. 2. 3. 1. 4. - Validez, para la finalidad del trabajo, del estudio de los espectros IR de los cementos portland con y sin adiciones en estado anhidro.

Este estudio tenía como finalidad identificar el tipo de adición silícea presente en un cemento portland.

Se puede concluir que, mediante el espectro de absorción infrarroja de un cemento portland con adiciones silíceas activas (de puzolana de Almagro, Olot y Canarias) entre 0 y 20 %, en estado anhidro, no se puede llegar a realizar su identificación.

La razón se encuentra en este menor porcentaje relativo de la mezcla en que se encuentra la adición y que hace que en el espectro las bandas pertenecientes a las puzolanas queden enmascaradas por las que corresponden a los componentes mineralógicos del clinker.

También se debe este hecho a que las absorciones que aparecen en el espectro de la puzolana y las que lo hacen en el cemento, al ser originadas por vibraciones similares de Si-O, Al-O, Fe-O, ... en ambos, se presentan por tanto en las mismas zonas de frecuencia.

En el caso de tratarse de las adiciones silíceas de arena de cuarzo, si su porcentaje en la mezcla es suficientemente elevado, se podría, en algunos casos, señalar su presencia. Así, en los dos casos aquí estudiados de porcentajes del 10 % y 20 %, ocurre que, en el primero la

apreciación es algo difusa, mientras que en el segundo es totalmente patente.

En definitiva, se incluye este estudio de los cementos anhidros, y persiguiendo aún la identificación de la adición silíceas existente en bajo porcentaje en un cemento portland, se pasará a estudiar el residuo insoluble al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1000°C de cada una de las muestras.

4.2.3.2. - RESIDUO INSOLUBLE AL ATAQUE ACIDO-BASE Y POSTERIOR CALCINACION A 1000°C DE CADA CEMENTO ANHIDRO Y SUS ESPECTROS IR.

El residuo insoluble del cemento anhidro, juega un papel importante en el estudio de las adiciones silíceas. Su valor es orientativo sobre la presencia en un conglomerante hidráulico de adiciones silíceas, tal como se expresaba en el apartado 4.1., y en el que se exponían los valores hallados al hacer el R. I. de cada una de las muestras. (figuras 5y6).

En este apartado se analizarán cada uno de dichos residuos por espectroscopía infrarroja para obtener información acerca de sus componentes, y por su semejanza con los espectros de absorción IR de los R. I. de las adiciones silíceas, se pretende realizar la identificación cualitativa de la adición presente en un cemento portland.

Siguiendo el mismo orden que en el apartado anterior, se observarán, en primer lugar, los espectros de absorción IR de los residuos insolubles de los cementos base, y más tarde los correspondientes a los cementos mixtos.

En último lugar se hace un resumen de los resultados alcanzados en este apartado.

4.2.3.2.1. - Cementos base (portland y PAS)

El espectro IR de cada cemento anhidro y el de su R. I., pertenecen a dos sustancias de naturaleza diferente, y su comparación no resulta de interés en este trabajo. Por esta razón se observan únicamente y de manera aislada los espectros IR de los R. I.

Los R. I. de los cementos puros, portland y PAS, tienen valores de 0,35 % y de 0,45 % respectivamente, y están constituidos, en su mayor parte, por sílice amorfa, como se revela en ambos espectros por la banda hacia 1080 cm^{-1} , característica de las vibraciones de valencia del tetraedro SiO_4 , y por la banda a 465 cm^{-1} , debida a vibraciones de deformación de dicho tetraedro SiO_4 .

Se observa la presencia, aunque en pequeña proporción, de una impureza de cuarzo en ambos cementos, que se refleja en las bandas a 375, 395, 697, 780 y 795 cm^{-1} principalmente, que era inapreciable en los espectros de los cementos anhidros.

En el espectro del R. I. del cemento portland base resaltan las bandas de absorción debidas a vibraciones Al-O, correspondientes a los aluminatos indicados ya de un modo general al estudiar las puzolanas naturales en el apartado 4.2.1., en comparación con el espectro del R. I. del cemento PAS base.

El estudio detallado de cada una de las bandas de los espectros de los R. I., se realizarían de modo semejante al de las puzolanas naturales. Sin embargo no se desarrolla aquí, por no tener una implicación directa con la identificación de las adiciones.

4.2.3.2.2. - Cementos base (portland y PAS) con adición de puzolanas naturales.

Cada uno de los espectros de absorción IR de los R. I. de los cementos mixtos, (figuras 20, 21, 22, 23, 24 y 25) tienen una gran semejanza con el espectro IR del R. I. de la puzolana que contienen. (figuras 7, 8 y 9). Ello da lugar a que este camino sea adecuado para la identificación de las adiciones silíceas presentes en un conglomerante hidráulico.

La razón de esta semejanza estriba en que, en los cementos mixtos estudiados, la puzolana se encuentra en muy pequeña proporción (entre el 5 y el 20 %), mientras que en el R. I. el porcentaje que aporta la puzolana es mucho mayor que en el cemento anhidro (entre el 65 y el 90 % respectivamente, tomando un R. I. para la puzolana del 40 % y para el cemento base del 1 %).

CON ADICION DE PUZOLANA DE ALMAGRO

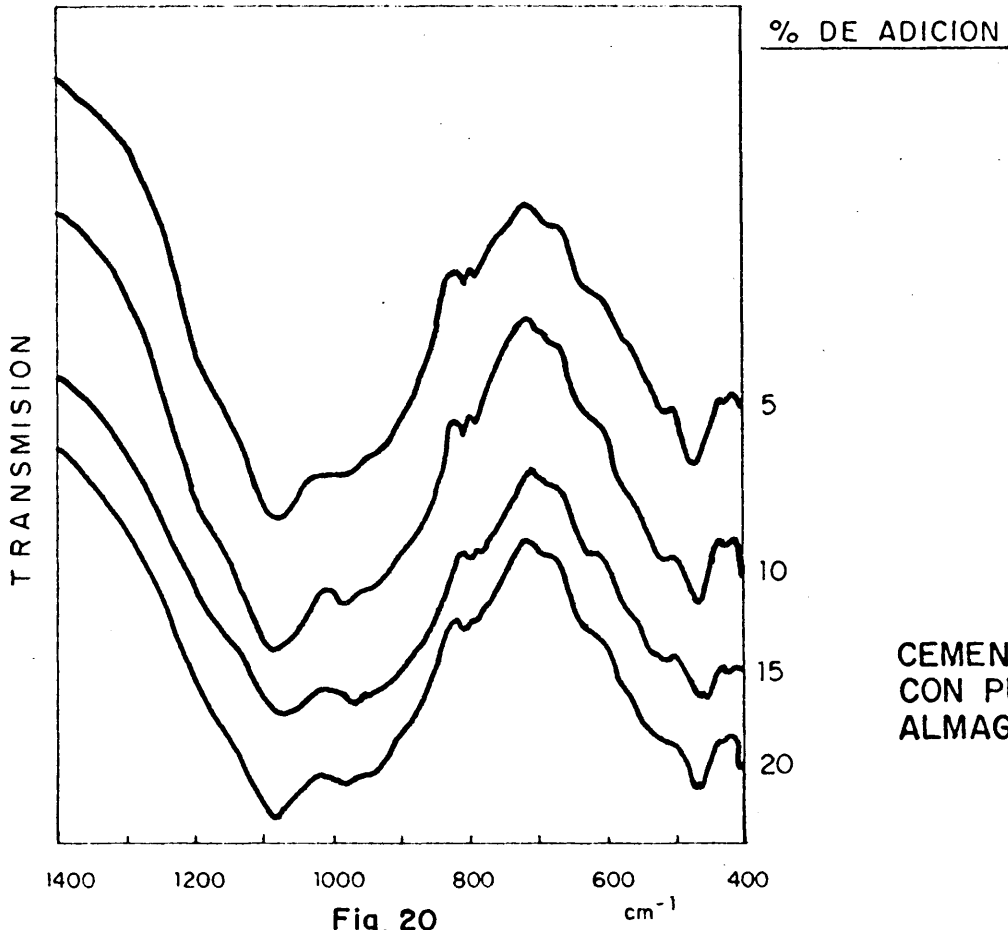


Fig. 20

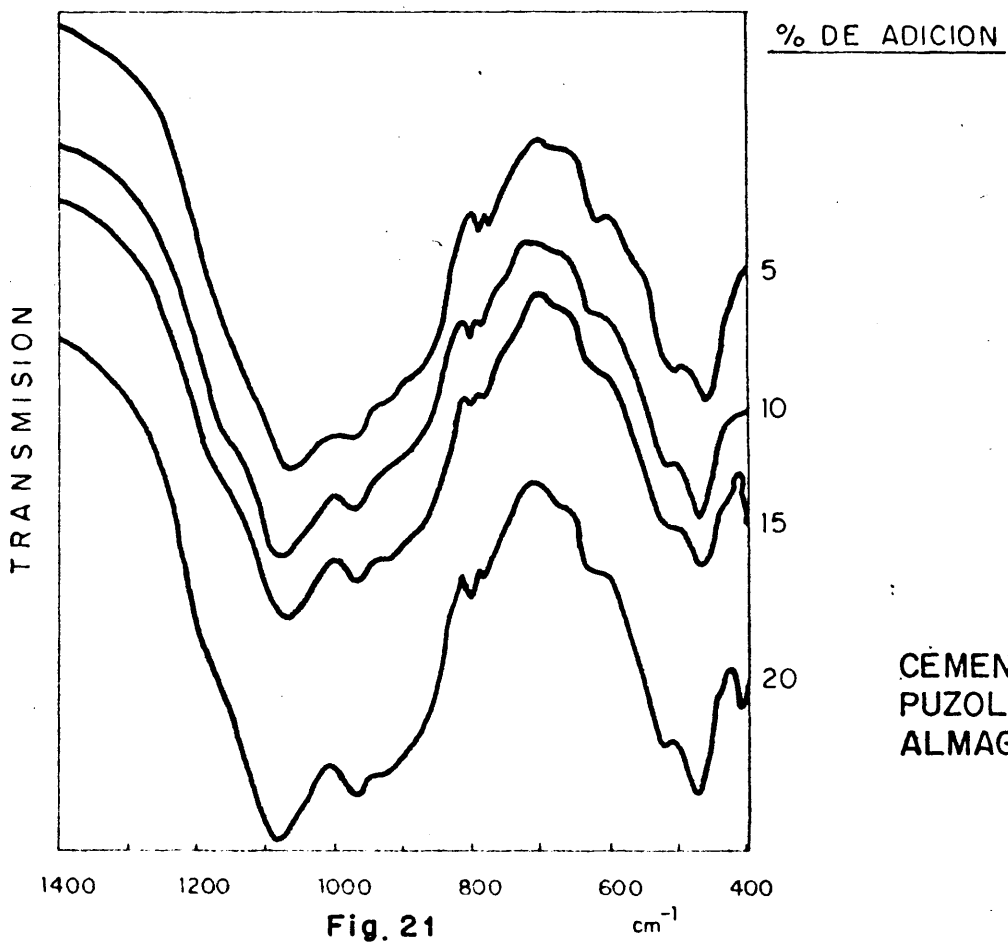
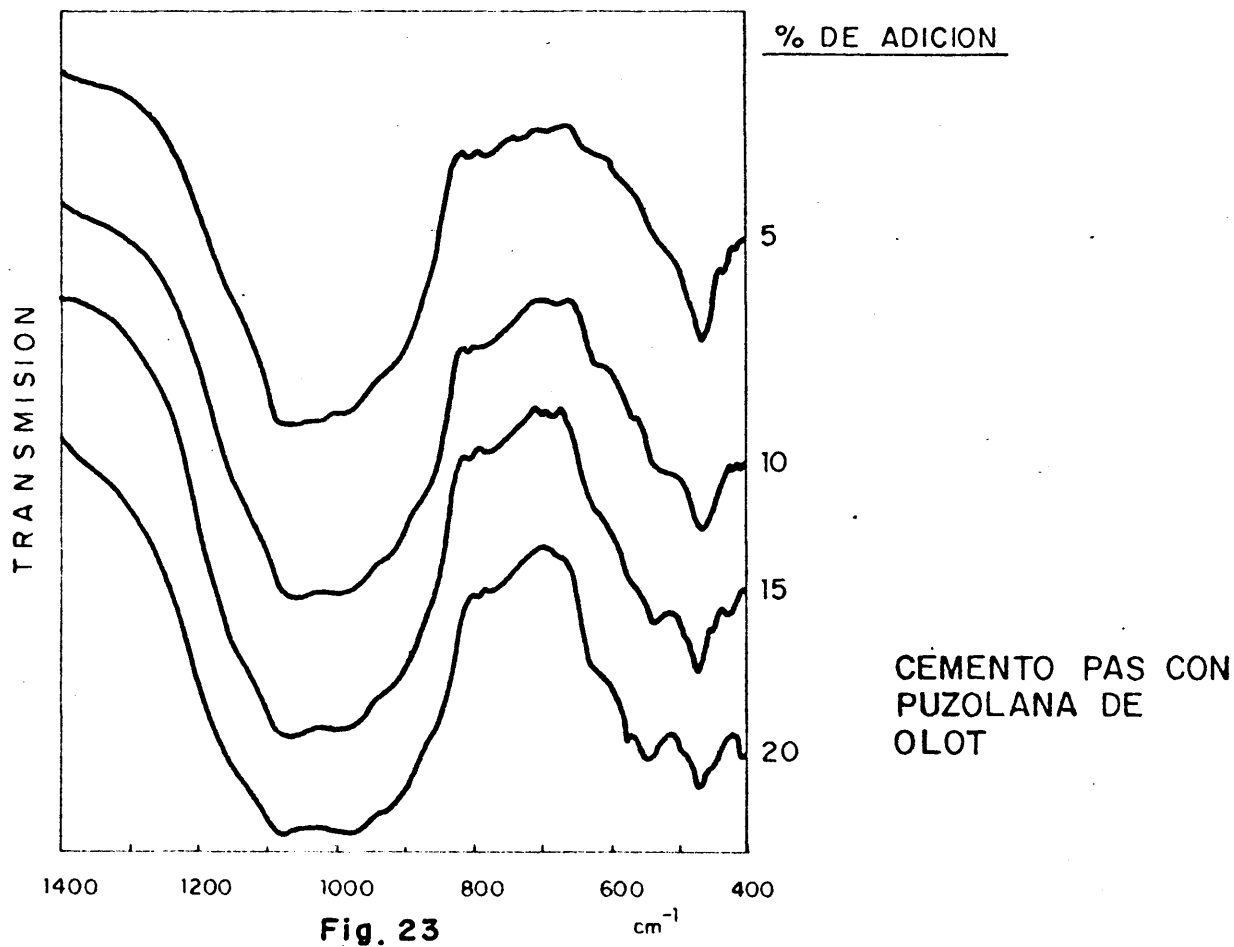
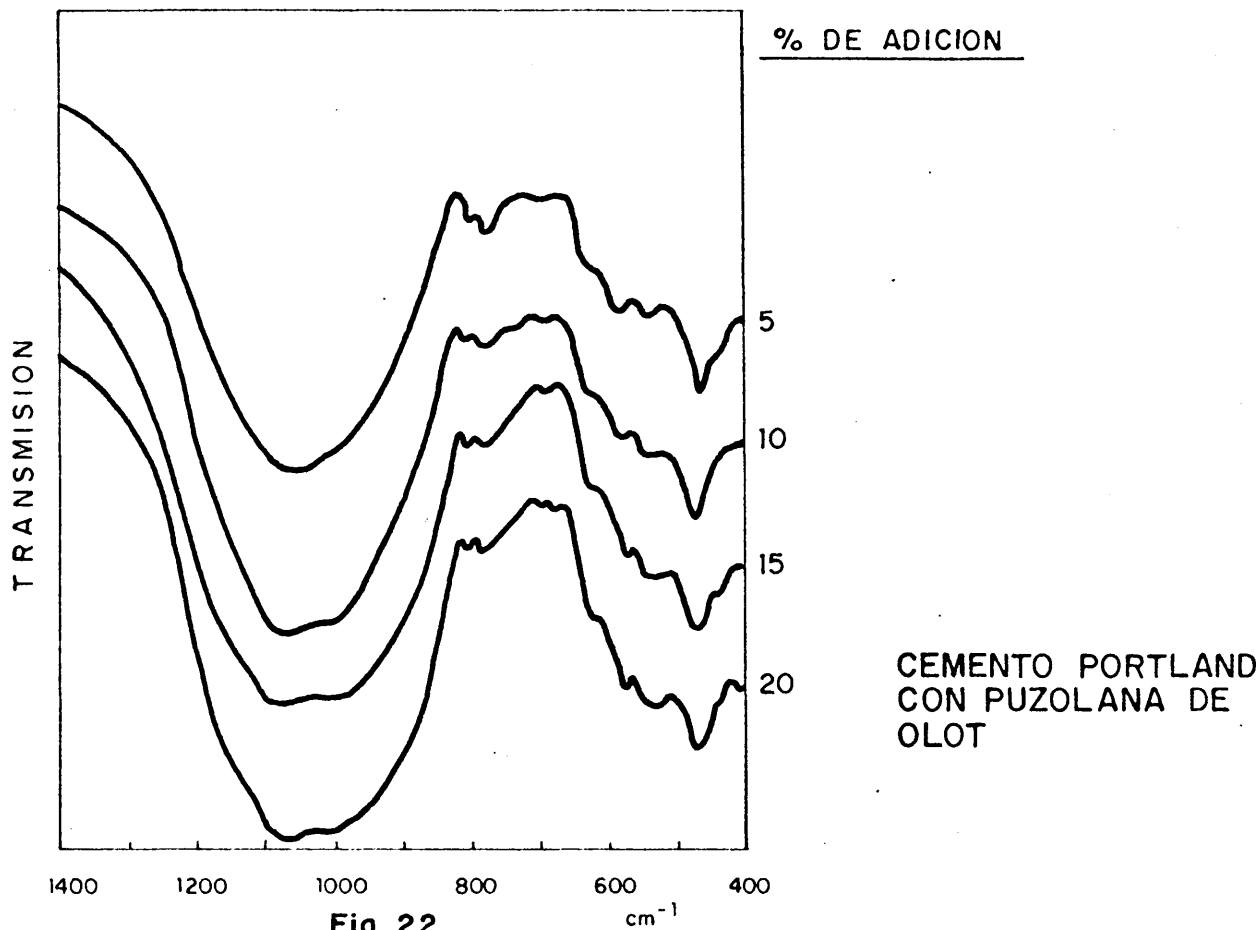


Fig. 21

CON ADICION DE PUZOLANA DE OLOT



CON ADICION DE PUZOLANA CANARIA

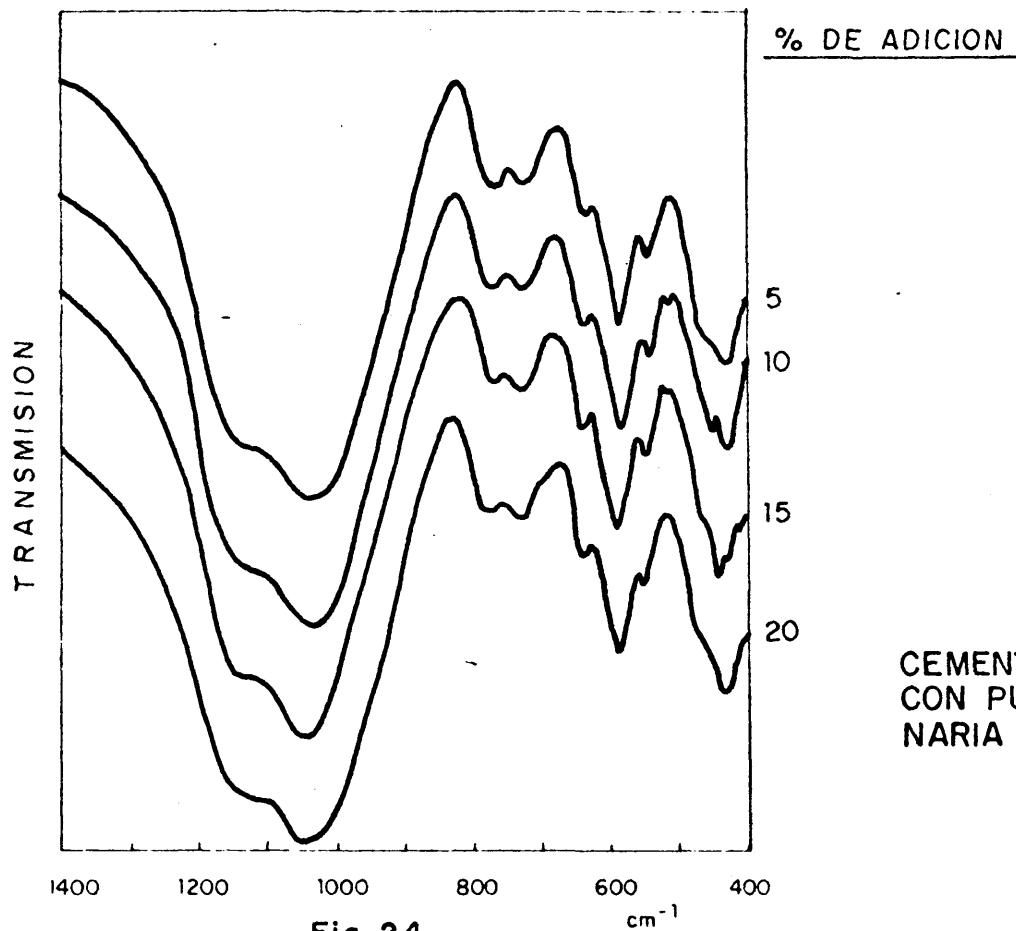


Fig. 24

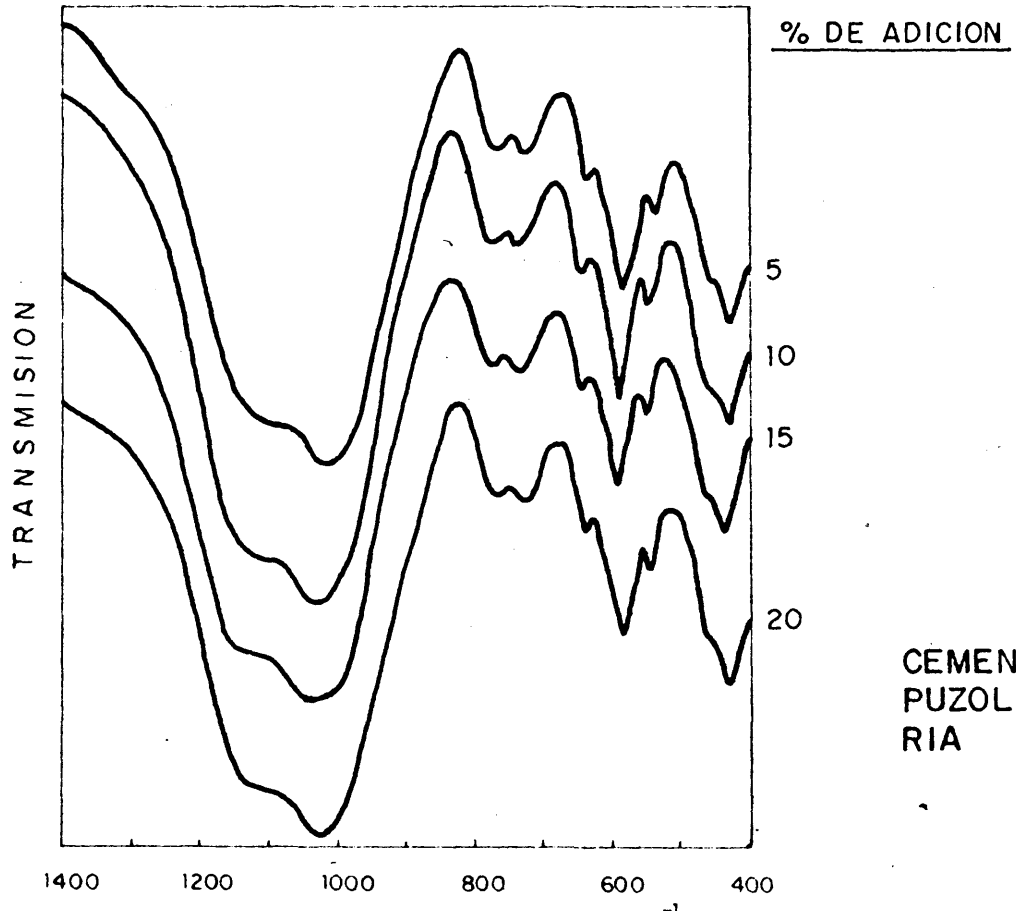
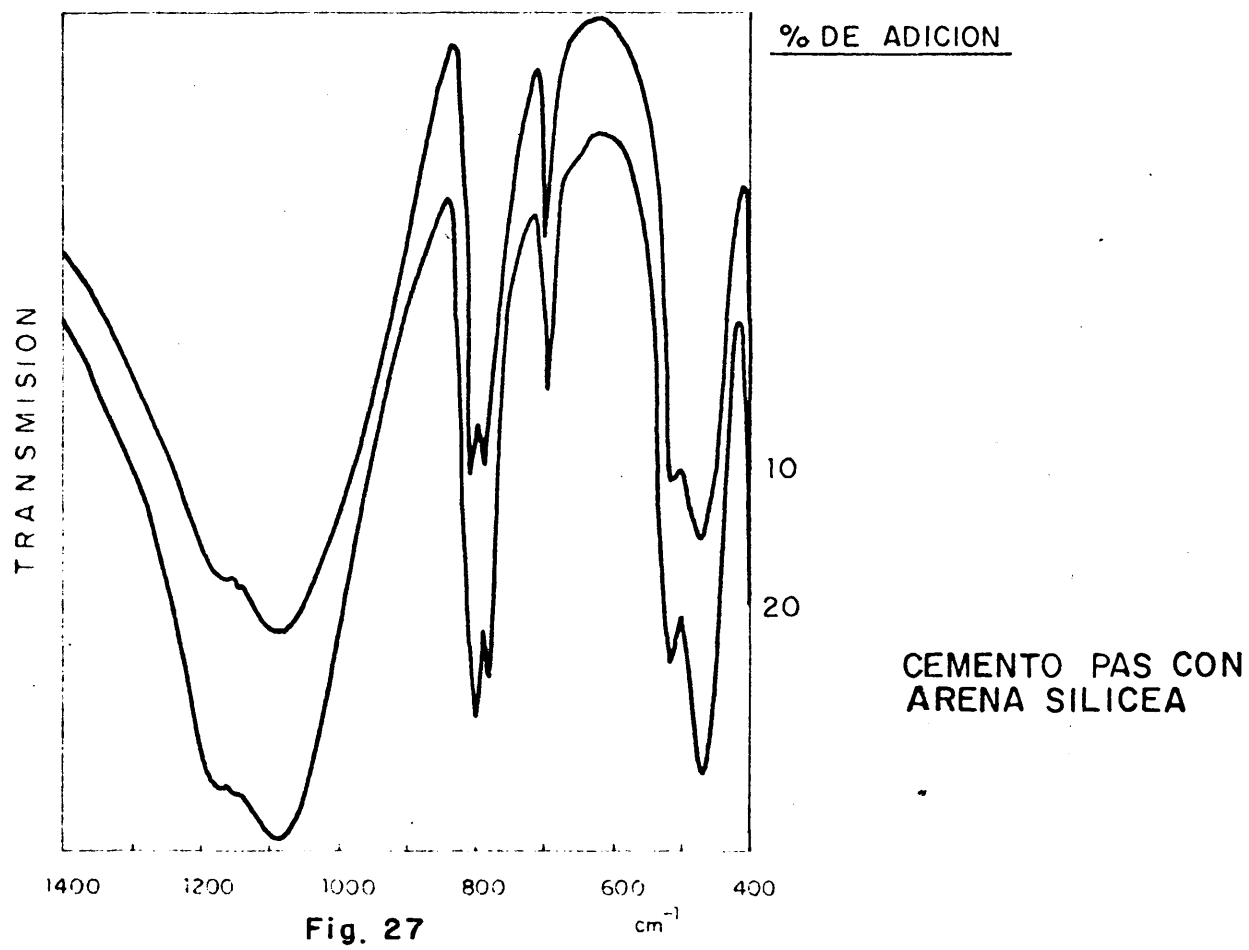
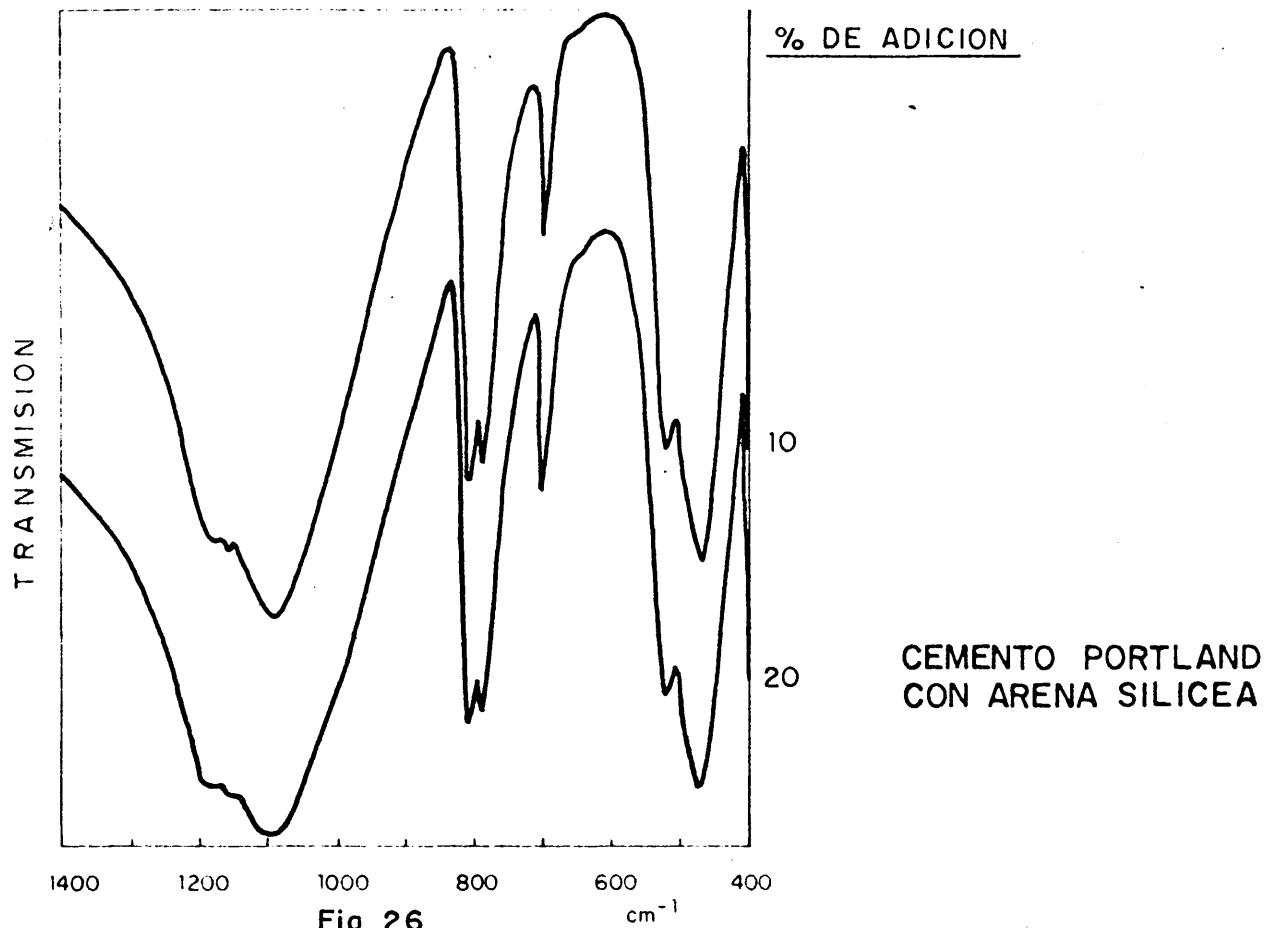


Fig. 25

CON ADICION DE ARENA SILICEA



Es de hacer notar que, así como en el caso de materiales sin tratamiento alguno, el espectro de absorción IR de las mezclas está constituido por la superposición de los espectros aislados de cada uno de ellos, en este caso, debido al tratamiento a que es sometida la mezcla, cabe la posibilidad de interacciones entre los distintos componentes (en el caso presente entre el cemento y la puzolana). Por esta razón, el espectro del R. I. de los cementos con adición, no tiene porqué superponerse, aunque de hecho la correspondencia es muy grande, con los espectros aislados de cada uno de los R. I. del cemento y de la adición. Las diferencias más notables, aunque de hecho muy pequeñas, en los espectros de los R. I. de los cementos mezcla, al aumentar el contenido de puzolanas, son:

- Ligero aumento de absorción en la zona $900-1000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a vibraciones Si-O de tetraedros SiO_4 .
- Parece que hay aumento de la absorción en la zona $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ con el aumento del porcentaje de adición.
- Aumento de absorción en la zona $500-600\text{ cm}^{-1}$, con bandas que se encuentran en $520, 540, 570\text{ cm}^{-1}$.

4.2.3.2.3. - Cementos base (portland y PAS) con adición de arena silícea.

En los cuatro espectros IR de los R. I. de los cementos mixtos (figuras 26 y 27) se identifica el cuarzo (figura 36), y no se observan diferencias al aumentar el porcentaje de arena.

4.2.3.2.4. - Validez, para la finalidad del trabajo, del estudio de los espectros IR del residuo insoluble de los cementos portland con y sin adiciones.

A partir del R. I. de un cemento portland con adición, se puede identificar el tipo de adición silícea presente en todos los casos estudiados: puzolanas naturales españolas de Ciudad Real (Almagro), Gerona (Olot), Canarias (Tenerife) y adición silícea inerte (arena de cuarzo).

4.2.3.3. - RESIDUO AL TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA DE CADA CEMENTO ANHIDRO Y SUS ESPECTROS IR.

A pesar de haber obtenido resultados satisfactorios en el apartado anterior y llegar a identificar el tipo de adición existente en un cemento mediante el espectro IR de su R. I., se pensó que, de una forma análoga, se podría realizar este análisis cualitativo a partir del espectro IR del residuo al tratamiento salicílico-metanólico del cemento con adición.

El desarrollar esta nueva línea, se debe, primeramente, a que la obtención del R. I. de un cemento es más penosa que la obtención del R. S. M. y, en segundo lugar, a ser el valor de este último residuo del cemento al ataque salicílico-metanólico el que proporciona el análisis cuantitativo de la adición, como se expresará más adelante en el apartado 4.3.; - el método general se simplificaría al no tener necesidad de realizar más que un solo ensayo.

Siguiendo los mismos pasos en el desarrollo de estos ensayos, que en los apartados anteriores, se estudian los cementos portland base, dichos cementos con adición de puzolana de 5, 10, 15, 20 % en peso, y, por último, cada uno de los cementos base con 10 y 20 % de arena.

Finalmente, se resumen las consecuencias obtenidas.

4.2.3.3.1. - Cementos portland base

En líneas generales, como se expresó en el apartado 3.4.1., el tratamiento de un cemento portland anhidro con ácido salicílico en medio metanólico deja insolubles el aluminato tricálcico, la fase ferrítica, y el yeso (dihidrato, hemihidrato y anhidrita); mientras que se solubilizan los silicatos tricálcico y bicálcico, y la cal libre, de acuerdo con el estudio por difracción de Rayos X realizado por Takashima (57). Sin embargo, como se puede observar en los espectros IR correspondientes a este tratamiento en las figuras 10 y 11 de los cementos portland y PAS, respectivamente, aparecen bandas de absorción correspondientes a los silicatos (930 cm^{-1} : C_3S , y 1005 cm^{-1} : posiblemente de C_2S). Las intensidades de estas bandas son muy bajas. Si se comparan

las intensidades relativas de las bandas de absorción del yeso y de los silicatos en los espectros del cemento anhidro respecto de los espectros de sus R. S. M., se puede observar como se acusa la diferencia de intensidades, con lo que demuestra que la cantidad de C_3S presente en el R. S. M. procedente del ataque al cemento es muy pequeña, presentándose, probablemente, en un estado físico tal, que por Rayos X, sea inapreciable.

CEMENTO PORTLAND (figura 10)

Las bandas de absorción originadas por la presencia de yeso hemihidrato se encuentran principalmente en la zona de $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ y $600-670\text{ cm}^{-1}$.

El agua del hemihidrato se refleja en las bandas a $3560-3620\text{ cm}^{-1}$ y 1620 cm^{-1} .

Los carbonatos se reflejan fundamentalmente en la zona $1400-1500\text{ cm}^{-1}$, 870 cm^{-1} y 710 cm^{-1} .

Las bandas de absorción que se encuentran sobre los 900 y los 1000 cm^{-1} corresponden a vibraciones de valencia de los tetraedros SiO_4 . Concretamente, hacia 930 cm^{-1} se refleja el C_3S y hacia 1005 cm^{-1} el C_2S .

En la zona de 700 a 800 cm^{-1} se producen absorciones por vibraciones Al-O de grupos AlO_4 ; entre otras las que corresponden al aluminato tricálcico.

A 690 cm^{-1} se observa la vibración de Fe-O (FeO_4).

La banda de absorción a 525 cm^{-1} (debida a vibraciones de deformación del tetraedro de sílice) que se encontraba en el espectro del cemento anhidro se ve enormemente disminuida en el espectro del R. S. M..

CEMENTO PAS (figura 11)

Las diferencias más destacables del espectro IR del residuo salicílico-metanólico del cemento PAS respecto al espectro IR del R. S. M. del cemento portland base son, que en el cemento PAS aparecen las absorciones:

- De 870 cm^{-1} debida a carbonatos.

- Entre $800-840 \text{ cm}^{-1}$, en la que participan las vibraciones Al-O, mientras que no se observa el máximo a 780 cm^{-1} , que se apreciaba en el cemento portland, originado por las vibraciones Al-O.
- A 715 cm^{-1} de vibraciones Fe-O de FeO_4 .
- En la zona 420 cm^{-1} , fundamentalmente debida a vibraciones FeO (FeO_6).

4.2.3.3.2. - Cementos base (portland y PAS) con adición de puzolanas naturales

Las variaciones más importantes que se observan en los espectros IR de los R. S. M. de estos cementos mixtos (figuras 28, 29, 30, 31, 32 y 33) conforme aumenta el porcentaje de puzolana, para un mismo cemento base son:

- Disminución de las intensidades de las bandas del yeso (zona $1080-1200 \text{ cm}^{-1}$ y zona $600-700 \text{ cm}^{-1}$) ya que se encuentra en menor proporción referido al total de muestra.
- Aumento de absorción en la zona hacia $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$, debido a las vibraciones de valencia de los tetraedros de sílice de la puzolana. Este hecho se destaca fundamentalmente en la puzolana Canaria.

4.2.3.3.3. - Cementos base (portland y PAS) con adición de arena silícea.

En los espectros IR de los R. S. M. de cementos que contienen arena silícea en porcentajes de 10 y 20 %, se puede detectar la presencia de esta adición por las bandas de absorción correspondientes al cuarzo: $1080, 795, 780, 697, 520, 465 \text{ cm}^{-1}$, (figuras 34 y 35).

En los espectros se observa que, al aumentar el porcentaje de arena silícea en el cemento, disminuyen las intensidades de bandas correspondientes al yeso y a los componentes del clinker y aumentan las del cuarzo.

ESPECTRO IR DE LOS RESIDUOS AL TRATAMIENTO SALICILICO-METANOLICO DE CEMENTOS CON ADICION DE PUZOLANA DE ALMAGRO

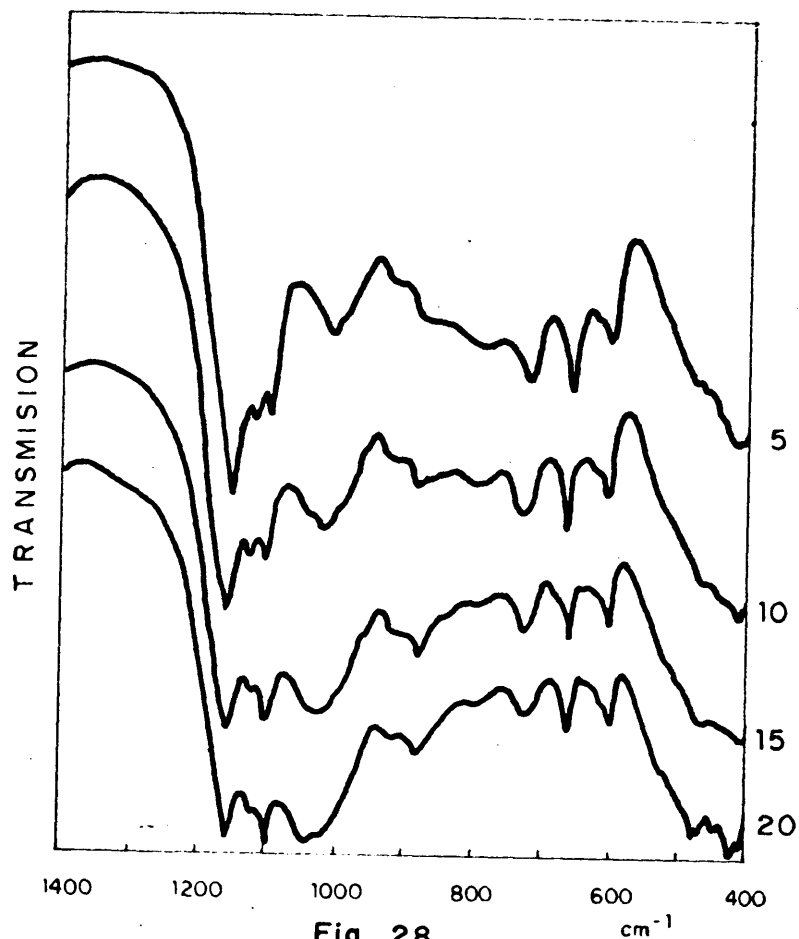


Fig. 28

% DE ADICION

CEMENTO PORTLAND
CON PUZOLANA DE
ALMAGRO

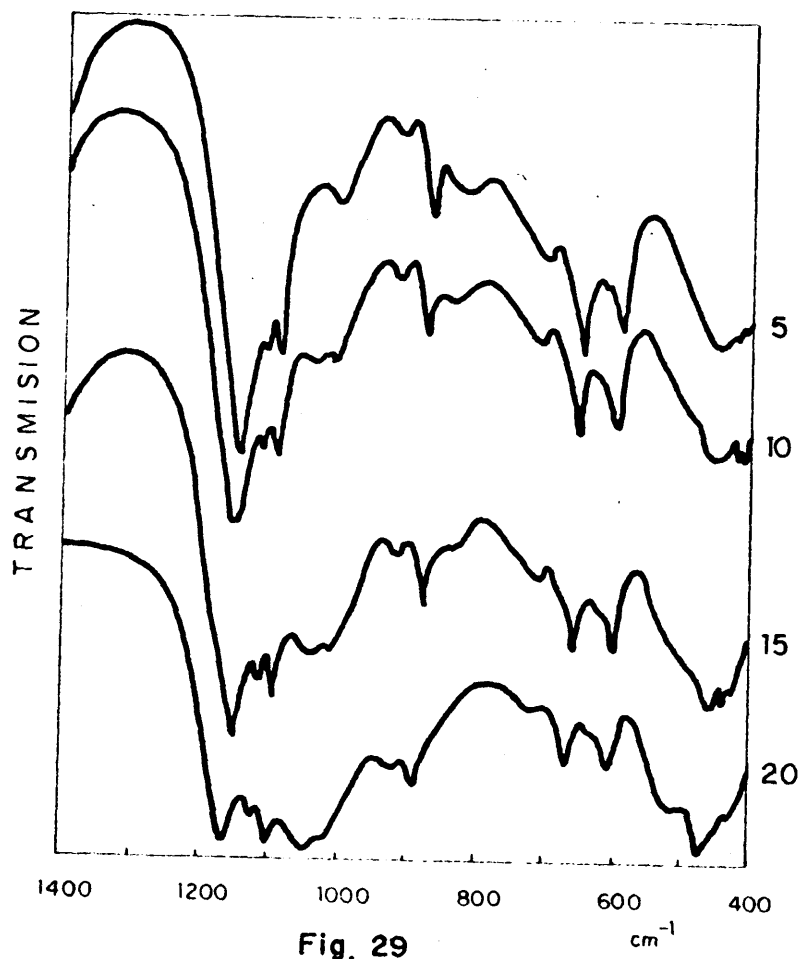
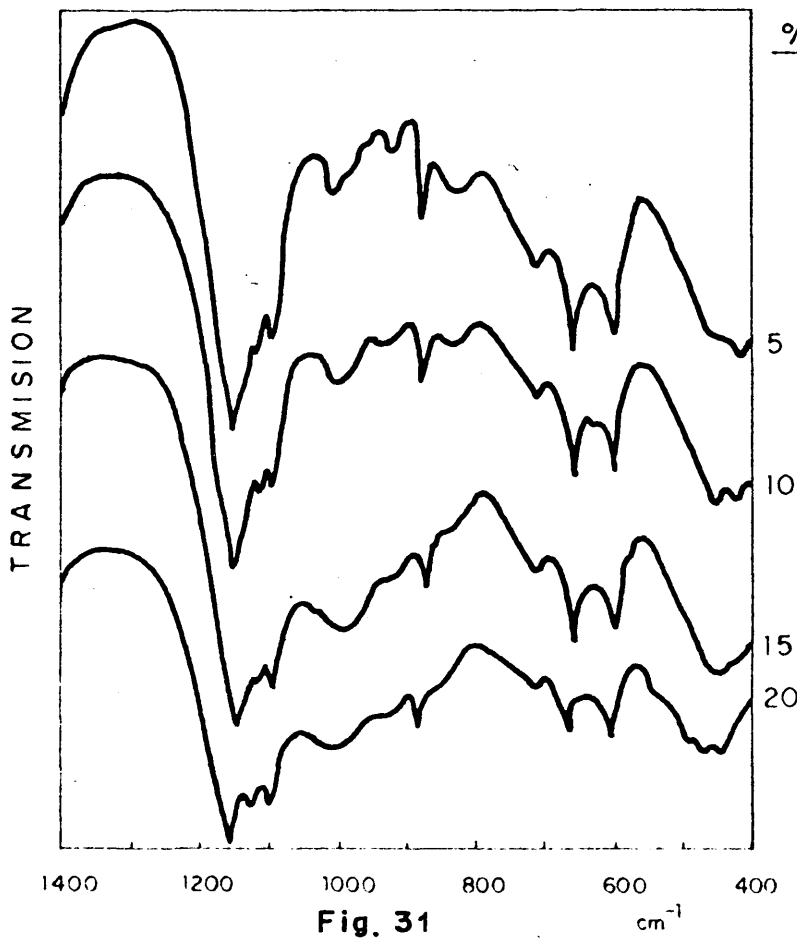
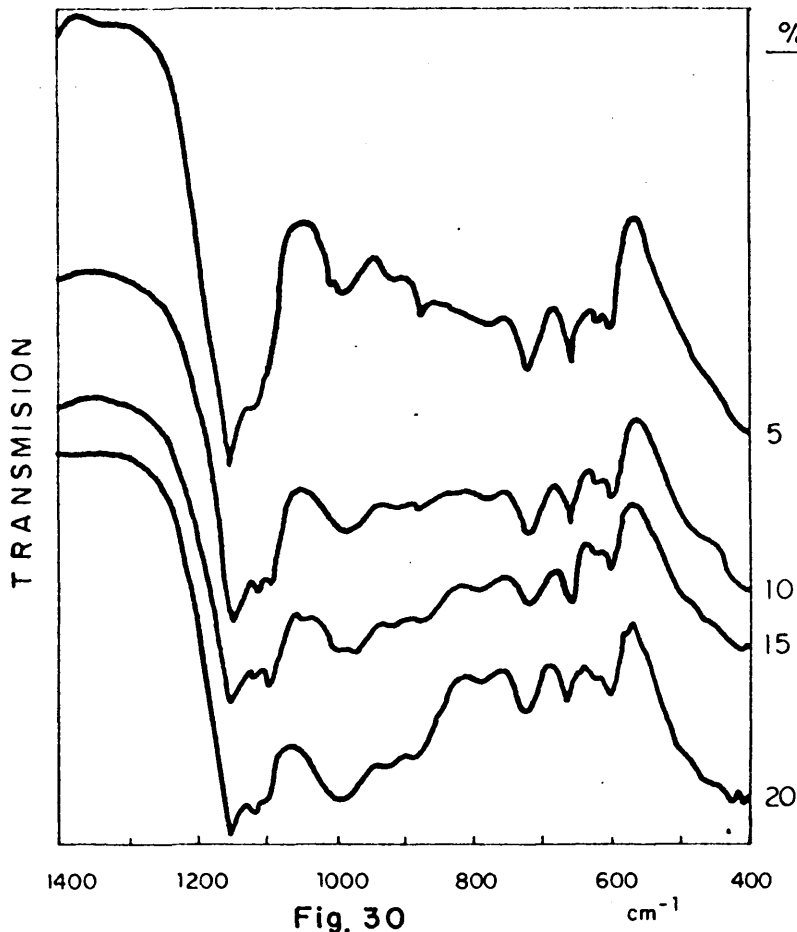


Fig. 29

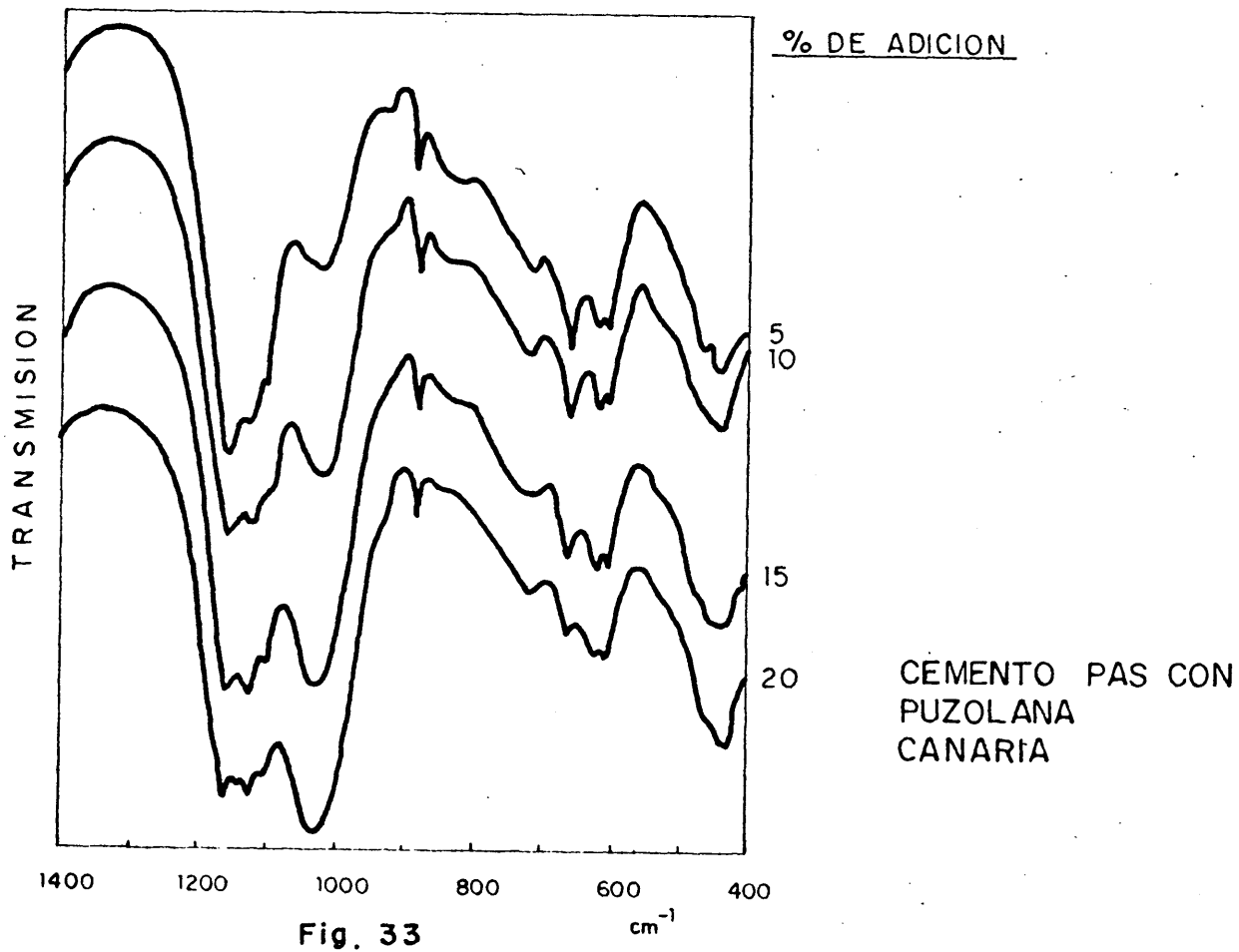
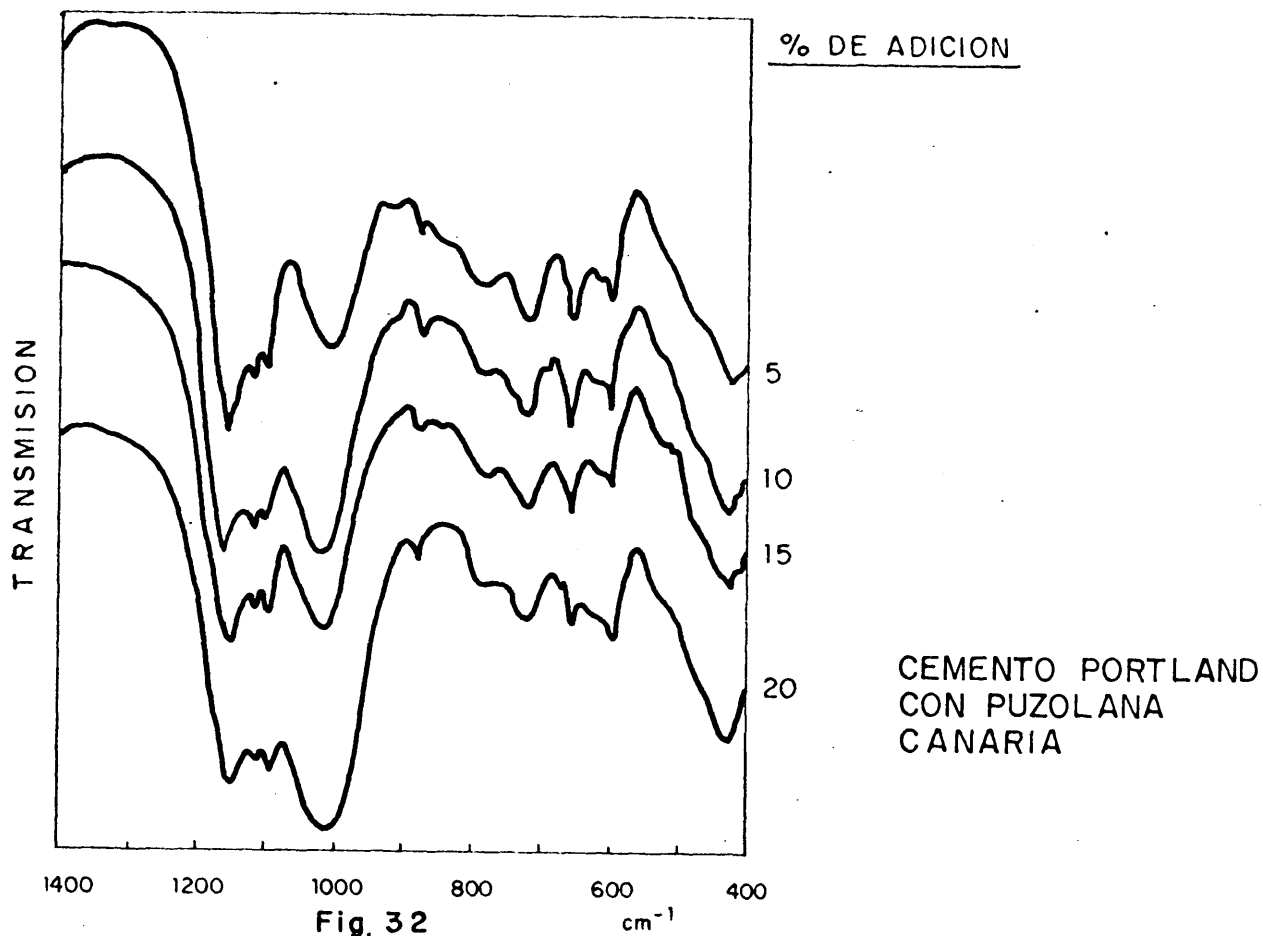
% DE ADICION

CEMENTO PAS CON
PUZOLANA DE
ALMAGRO

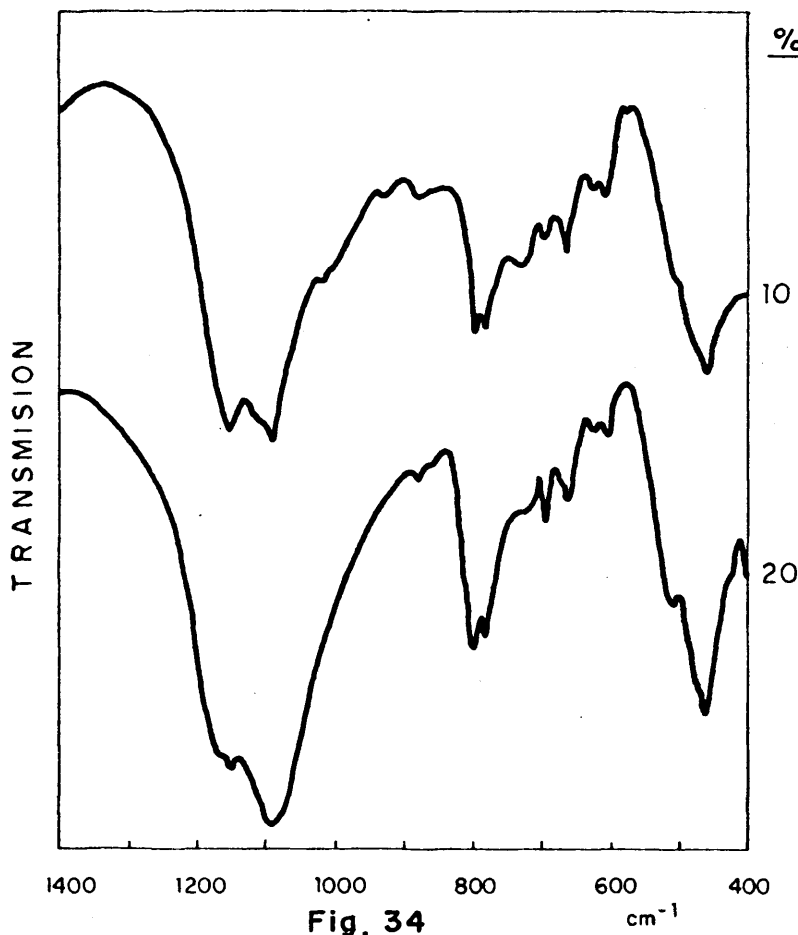
ESPECTRO IR DE LOS RESIDUOS AL TRATAMIENTO SALICILICO-METANOLICO DE CEMENTOS CON ADICION DE PUZOLANA DE OLOT



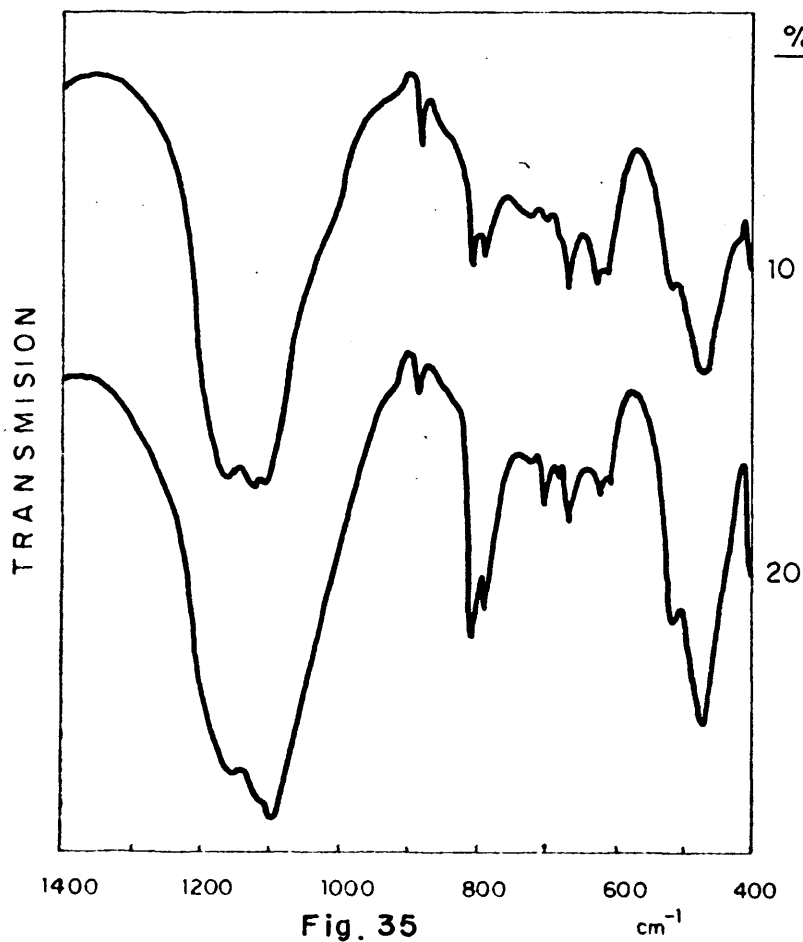
ESPECTRO IR DE LOS RESIDUOS AL TRATAMIENTO SALICILICO-METANOLICO DE CEMENTOS CON ADICION DE PUZOLANA CANARIA



ESPECTRO IR DE LOS RESIDUOS AL TRATAMIENTO SALICILICO-METANOLICO DE CEMENTOS CON ADICION DE ARENA SILICEA



CEMENTO PORTLAND
CON ARENA SILICEA



CEMENTO PAS CON
ARENA SILICEA

4.2.3.3.4. - Validez, para la finalidad del trabajo, del estudio de los espectros IR del residuo al tratamiento salicílico-metanólico de los cementos portland con y sin adiciones.

A partir del espectro del residuo al tratamiento salicílico-metanólico de un cemento portland o PAS, se podrían estudiar las fases alumínicas y ferrítica, para cuyo fin fue pensado este tratamiento; sería conveniente eliminar previamente el yeso, hemihidrato o anhidrita, para que no interfiriese.

En el caso presente, en el que el fin perseguido no es éste, sino el estudio de las adiciones del cemento, se puede concluir que, mediante el espectro del residuo salicílico-metanólico de un cemento, no se puede, en general, identificar el tipo de adición silíceas en el caso de ser puzolana natural, dependiendo de su proporción en la mezcla.

La arena silíceas, sin embargo, sí es identificable a partir del espectro IR del R. S. M. del cemento que contiene esta adición.

En todos los casos es detectable la presencia de material silíceo en el espectro, por la absorción en la zona $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$, de las vibraciones de valencia de los tetraedros SiO_4 .

4.2.3.2. - DEDUCCIONES DE LA APLICACION DE LOS ENSAYOS REALIZADOS A LOS CEMENTOS PORTLAND - CON ADICIONES SILICEAS.

El fin de este estudio era la identificación de las adiciones silíceas presentes en un cemento portland o PAS, en contenidos menores del 20%. En conclusión, del estudio por espectroscopía de absorción infrarroja se desprende que:

- A partir de los espectros de los cementos en estado anhidro y en las condiciones en que se ha realizado el trabajo, no se puede llegar a identificar material silíceo presente en la muestra y ajeno al propio clinker.

- ES POSIBLE LA IDENTIFICACION DEL TIPO DE ADICION SILICEA PRESENTE EN EL CEMENTO A PARTIR DEL ESPECTRO DE ABSORCION IR. DE SU R. I. En este trabajo se estudian cuatro tipos de adiciones, pero, de un modo análogo, se podría obtener un espectro IR patrón del R. I. de cada una de las posibles adiciones silíceas.

- El espectro IR del residuo al tratamiento con ácido salicílico en solución metanólica del cemento anhidro sólo permite, en las condiciones de trabajo referidas y en los porcentajes de adición al cemento portland inferiores al 20 %, detectar la existencia de material de tipo silíceo sin definir su naturaleza, (salvo en el caso de tratarse de cuarzo, del que se podría detectar su presencia , si se encuentra en proporción suficiente).

4.2.4. - Conclusiones al apartado 4.2.: IDENTIFICACION DE -
LA ADICION

1º) El estudio de los espectros de absorción infrarroja de las puzolanas naturales españolas de Almagro, Olot y Canarias en su estado natural, o tras haber realizado sobre ellas el R. S. M., R. I. y P. F. ha permitido:

- Realizar la asignación de las bandas de absorción en los espectros IR de las puzolanas.
- Distinguir cada una de las puzolanas a partir de su espectro IR.
- Señalar los cambios estructurales que se producen en las puzolanas, al realizar sobre ellas cada uno de los ensayos anteriormente citados, tanto individualmente para cada una de ellas, como en su conjunto.
- Identificar los componentes mineralógicos cristalinos más abundantes en sus espectros IR.

2º) El estudio de los cementos base, portland y PAS, y el de los cementos con adiciones incorporadas ha conducido a:

- El espectro de absorción IR del residuo insoluble al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1000°C del cemento portland o PAS con adiciones silíceas, permite conocer cual de ellas ha sido incorporada, sea cual fuere su porcentaje, al comparar este espectro con el espectro IR del R. I. de la adición correspondiente.
- El espectro de absorción IR del residuo al tratamiento salicílico-metanólico del cemento mixto, estudiado con adiciones de hasta un 20 %, permite detectar la presencia de material silíceo, y en el caso de tratarse de cuarzo, identificar su naturaleza.

EN CONCLUSION:

Para identificar una adición silícea presente en un cemento portland, cuya posible existencia se ha verificado por el valor de su R. I. (apartado 4.1.), se registrará el espectro de absorción infrarroja del R. I. de dicho cemento y se comparará con los espectros IR de los R. I. de ca-

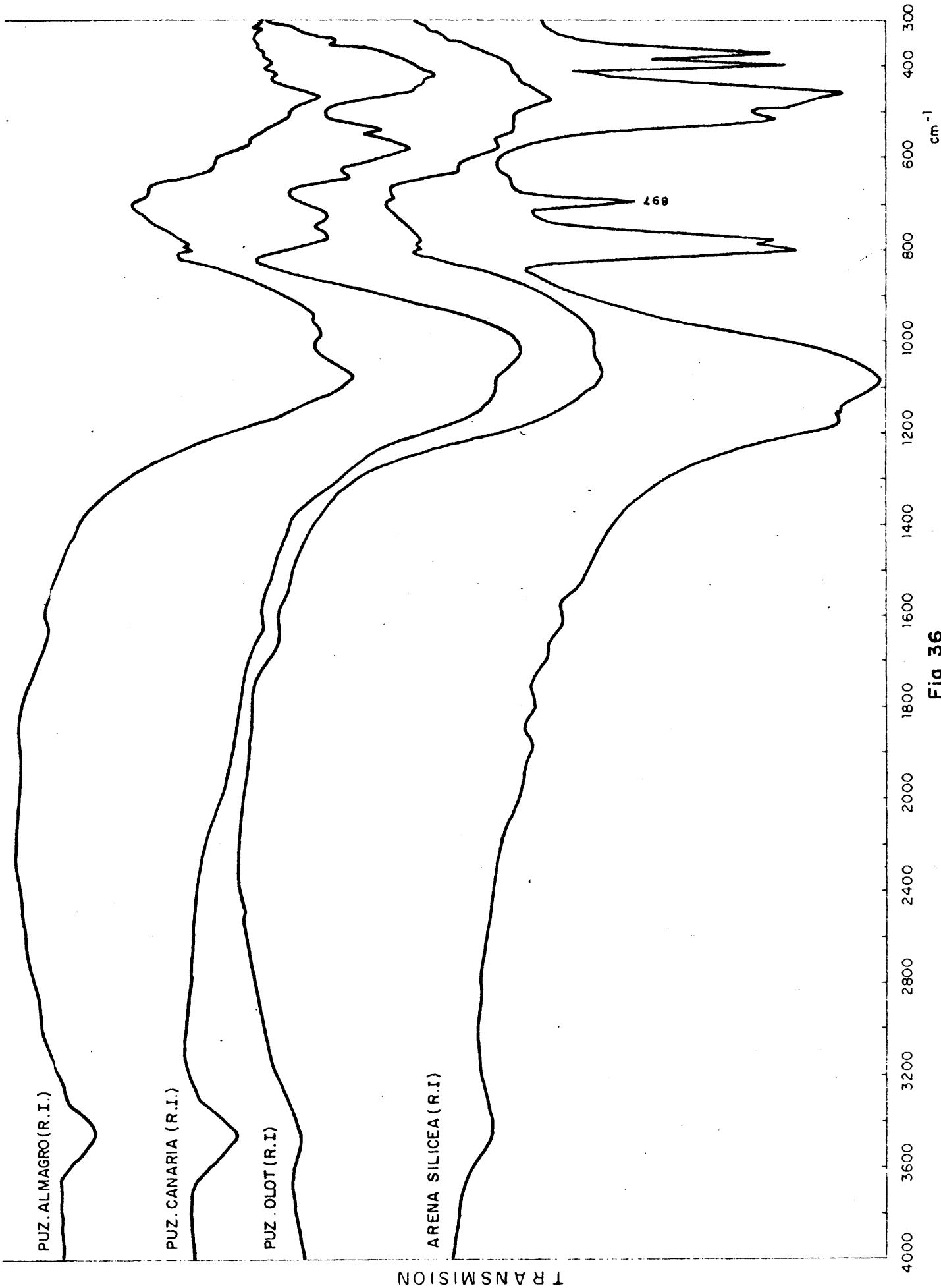


Fig. 36

da una de las puzolanas naturales (Almagro, Olot y Canarias) y de la arena silíceea (figura 36).

Aquél con el que se identifique, señalará la adición presente en el cemento portland dado.

- - - - -

Si en algún caso, a pesar de alcanzar el cemento en estudio un valor alto en el R. I., por lo que se deduce la presencia de material de naturaleza silíceea, y no ser éste ninguna de las cuatro adiciones estudiadas, se podría pensar en la existencia de cenizas volantes, o bien de una puzolana natural o artificial cuyo patrón, espectro IR de su R. I., no se ha determinado.

En el caso de que se tratase de un cemento con existencia de varias adiciones (puzolanas, cenizas volantes, arena, escorias), se podrían deetectar en cada caso todas aquellas que poseyeran alguna banda de absorción en el espectro IR que no se solapara y permitiera su identificación.

En cualquier caso, es posible indicar si el R. I. del cemento, a partir de su espectro IR, corresponde a sustancias de naturaleza, amorfa o vítrea (de posible actividad puzolánica), o cristalina (de posible carencia de actividad puzolánica).

4. 3. - ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA ADICION SILICEA

Si en un cemento portland se desea calcular el porcentaje que posee de una supuesta adición aún no conocida, se puede realizar su análisis - cuantitativo directamente a partir del cemento anhidro con el primero de los métodos que se señalan a continuación; o bien, identificar previamente el tipo de adición silíceas (según el apartado 4. 2.), para después hacer aplicación de este primer método, o del segundo, en el caso de - haber detectado la presencia de cuarzo.

Los métodos utilizados con estos fines cuantitativos y que se van a desarrollar en este capítulo son dos:

- Tratamiento del cemento anhidro con ácido salicílico en solución metanólica, válido tanto para las adiciones silíceas activas (puzolanas naturales) como para las inertes (arena de cuarzo).
- Empleo de la curva de calibración de la banda a 697 cm^{-1} , del espectro de absorción infrarroja del residuo insoluble del cemento portland, para el análisis cuantitativo de la adición silíceas inerte.

En el caso de tratarse de mezcla de adición inerte y activa, mediante - el tratamiento con solución metanólica de ácido salicílico, se halla el contenido total de adición silíceas, y por medio de la curva de calibra--ción antes citada, se calcula el porcentaje de adición inerte. La diferencia entre ambos valores proporcionará el contenido de adición activa - (puzolanas naturales).

Se realizan también, en último lugar, algunas observaciones acerca del valor del R. I. del cemento anhidro, y de como es tan sólo indicativo del porcentaje de adición silíceas presente, con el conocimiento previo de su naturaleza (según apartado 4. 2.).

4. 3. 1. - Análisis cuantitativo de la adición silíceas activa e inerte - (tratamiento con ácido salicílico en solución metanólica).

El tratamiento con solución metanólica de ácido salicílico descrito en el apartado 3. 4. se ha aplicado: a las puzolanas naturales españolas, y a la arena de cuarzo, como adiciones silíceas; a cementos comerciales espa-

ñoles; y a los cementos base ya mencionados, así como a sus mezclas con cada una de las adiciones en los distintos porcentajes. (*)

4. 3. 1. 1. - ADICIONES SILICEAS

Entre las adiciones silíceas activas se han tratado las puzolanas natu-

TABLA X . - Valores del Residuo al Tratamiento con Acido Salicílico en Medio Metanólico. (R. S. M.)

Muestra		R. S. M. (% en peso)	Valor medio del R. S. M.
Cementos base	Cemento Portland	24, 79	Tabla XI
	Cemento PAS	26, 82	
Adiciones silíceas	Puzolana Ciudad Real (Almagro)	99, 78	99, 46 (± 0, 35)
	Puzolana Gerona (Olot)	99, 69	
	Puzolana Canarias (Tenerife)	99, 01	
	Arena silícea	99, 36	

rales de Almagro, Olot y Tenerife y como inerte la arena de cuarzo.

Los resultados obtenidos con el tratamiento de cada una de las muestras de modo cuantitativo se encuentran en la tabla X. Como se observa, los valores del residuo del tratamiento son, en todos los casos, superiores al 99 %. Es decir, la solubilidad de cualquiera de las adiciones silíceas a este tratamiento, es inferior al 1 %, lo que en principio permitirá hacer posible su separación y emplear este método para la determinación cuantitativa de estas adiciones aisladas o de sus mezclas en un cemento portland. El valor medio del R. S. M. de las adi-

(*) En todos los casos, en el apartado 4. 3. 1., se ha tomado como error el valor de la desviación standard.

ciones silíceas estudiadas es 99,46 %. El error calculado es 0,35 (tabla X). (Para los cálculos se tomará en todos los casos 99,5 % como valor medio, por no ser significativa la segunda cifra decimal).

En el capítulo anterior, apartado 4.2.1.4., se realiza un estudio de los cambios estructurales que se producen en las adiciones silíceas, provocados por este tratamiento (R.S.M.), y que son en definitiva la causa de esta pérdida del 1 % que se ha encontrado; las diferencias que se observaron en aquella ocasión, entre el R.S.M. y la muestra inicial de puzolana fueron muy pequeñas.

4.3.1.2. - CEMENTOS PORTLAND COMERCIALES, SIN ADICION.

De entre los cementos portland comerciales estudiados se han escogido 32, para calcular el valor medio del residuo obtenido en el tratamiento salicílico-metanólico al cemento anhidro, en los que se verificó ausencia de adición por el valor de su residuo insoluble al ataque ácido-base e incluso se comprobó por el espectro infrarrojo de dicho residuo.

En la tabla XI se recogen los valores de este residuo expresados en % en peso sobre muestra inicial de cemento tratado. El valor medio es del 26,0 %, siendo el error calculado 1,5 (no se ha tenido en cuenta la segunda cifra decimal por no ser significativa). El intervalo se toma de 24,5 - 27,5 y es debido a la diversidad de origen y procedencia de los cementos sobre los que se ha realizado el muestreo.

Al tener en cuenta que, para los cementos portland el valor medio del residuo en el tratamiento salicílico-metanólico es de 26,0 % y para las adiciones silíceas es de 99,5 %, se ha dibujado la gráfica de las figuras 37 a y b, y resulta una recta cuya ecuación es: $y = 26,0 + 0,74x$.

A partir de esta gráfica se puede, hallando el tanto por ciento de residuo con el tratamiento salicílico-metanólico a un cemento portland del que se supone posee una adición silícea, conocer el porcentaje en que ésta ha sido incorporada.

TABLA XI. - Valor medio del Residuo al Tratamiento con Acido Salicílico en Medio Metanólico de Cementos Comerciales exentos de Adición.

(R. S. M.) x_i	$d_i =$ $ \bar{x} - x_i $	d_i^2
28,20	2,19	4,7961
28,13	2,12	4,4944
28,02	2,01	4,0401
27,90	1,89	3,5721
27,83	1,82	3,3124
27,74	1,73	2,9929
27,33	1,32	1,7424
27,20	1,19	1,4161
27,10	1,09	1,1881
26,98	0,97	0,9409
26,83	0,82	0,6724
26,83	0,82	0,6724
26,82	0,81	0,6561
26,80	0,79	0,6241
26,65	0,64	0,4096
26,56	0,55	0,3025
26,33	0,32	0,1024
25,53	0,48	0,2304
25,50	0,51	0,2601
25,40	0,61	0,3721
25,17	0,84	0,7056
25,09	0,92	0,8464
25,00	1,01	1,0201
24,96	1,05	1,1025
24,87	1,14	1,2996
24,79	1,22	1,4884
24,40	1,61	2,5921
23,95	2,06	4,2436
23,90	2,11	4,4521
23,53	2,48	6,1504
23,50	2,51	6,3001
23,42	2,59	6,7081
829,76		69,7106

Valor medio : $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 26,01$

Desviación standard : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 1,50$

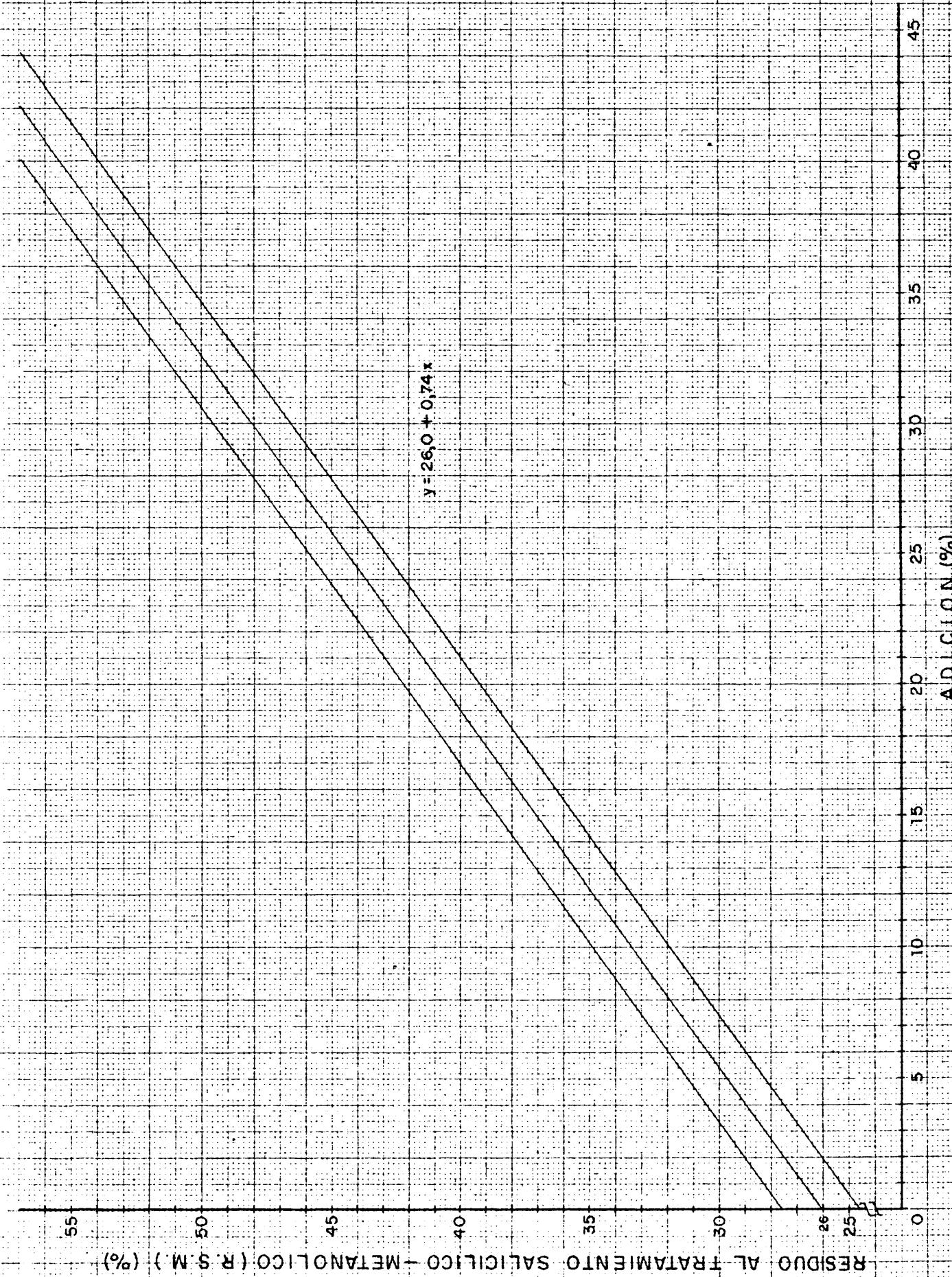


Fig. 37a

El intervalo de error en que se expresará este porcentaje viene indicado, en las gráficas 37 a y b, por la zona entre las dos líneas paralelas a la línea representativa y es debido, exclusivamente, a la variación existente en los residuos de los cementos portland comerciales entre 24,5 - 27,5; no se considera el error de la adición por ser despreciable frente al de los cementos.

De este modo el error en el porcentaje de la adición, obtenido a partir de la recta, resulta ser de $\pm 2\%$ de adición contenida.

Si se conoce el valor del residuo al tratamiento salicílico-metanólico del cemento portland base, sin la adición, el error en el valor del porcentaje en que se encuentra la adición disminuye notablemente, como se describe en el apartado siguiente.

4.3.1.3. - CEMENTOS PORTLAND BASE Y SUS MEZCLAS CON LAS ADICIONES SILICEAS.

Los cementos portland base, normal y Pas, sobre los que se ha realizado el ensayo, así como sus mezclas, son los descritos en el capítulo 2.

Los valores de los residuos al tratamiento salicílico-metanólico de los dos cementos base, se encuentran en la tabla X, y se incluyen también en la tabla XI para realizar el cálculo del valor medio del R. S. M. descrito en el apartado anterior.

En las tablas XII y XIII se indican los valores de los R. S. M. correspondientes a los cementos mixtos formados por estos dos cementos, portland y Pas respectivamente, y las adiciones silíceas en porcentajes entre el 5 y el 20%. Se observará que se exponen dos valores para cada mezcla, el hallado experimentalmente, y el calculado a partir de las muestras iniciales, de acuerdo con los valores de la tabla X.

Para cada conjunto de mezclas según su cemento base, se han ajustado sendas rectas de regresión, resultando para el portland la ecuación: $y = 25,05 + 0,73x$. Desviación standard: 0,47. Error de los coeficientes: $\sigma_{25,05} = 0,32$, y, $\sigma_{0,73} = 0,02$. Coeficiente de correlación: 0,995; y pa

ra el Pas la ecuación: $y = 27,21 + 0,72x$. Desviación standard: 0,75. Error de los coeficientes: $\sigma_{27,21} = 0,34$, y, $\sigma_{0,72} = 0,04$. Coeficiente de correlación: 0,985.

Al conjunto de valores hallados, incluidos en las tablas XII y XIII, se ha ajustado una recta, cuya ecuación es: $y = 26,14 + 0,73x$. Desviación standard: 1,17. Error de los coeficientes: $\sigma_{26,14} = 0,49$, y, $\sigma_{0,73} = 0,05$. Coeficiente de correlación: 0,925.

Esta recta concuerda y confirma la representada en la figura 37, obtenida a partir del valor medio de las adiciones silíceas y del valor medio de los cementos comerciales.

La representación gráfica de los valores hallados y de sus correspondientes rectas de ajuste, se halla en la figura 38, donde se pone de manifiesto la relación lineal entre el incremento del porcentaje de la adición incorporada al cemento, y el incremento apreciado en el valor de su R. S. M..

Para poder establecer con mayor facilidad la comparación entre la figura 38 y la ya calculada 37 a, se ha realizado otra representación de esta última, figura 37 b, a la misma escala de la figura 38; y a la cual se superpone. De este modo se puede establecer la diferencia entre la recta teórica ($y = 26,0 + 0,74x$) y la recta hallada ($y = 26,1 + 0,73x$). También se puede observar como todos los puntos, considerando el coeficiente de correlación, se hallan en la zona comprendida entre las dos rectas paralelas de ecuaciones: $y = 24,5 + 0,74x$, e: $y = 27,5 + 0,74x$.

El error con que se expresará el porcentaje de adición contenida en un cemento, del cual se conoce su valor del R. S. M., se deduce a partir de la tabla XIV.

Para ello, en la ecuación teórica deducida en el apartado anterior, válida para cualquier cemento, $y = 26,0 + 0,74x$ (figura 37), se sustituye el valor medio calculado: 26,0 por el valor del R. S. M. del cemento base considerado. Se obtienen de este modo las rectas: $y = 24,79 + 0,74x$, para el cemento portland, e: $y = 26,82 + 0,74x$, para el cemento Pas. Ambas son, por tanto, paralelas a la recta teórica.

TABLA XII. - Valor del Residuo al Tratamiento con Acido Salicílico en Medio Metanólico de los Cementos Portland Base con Adiciones Silíceas.

ADICION C. PORTLAND/ADICION (% en peso)	ACTIVAS						INERTE	
	Puz. Almagro		Puz. Olot		Puz. Canaria		Arena Silíceas	Valor (*)
	Valor Hallado	Valor Calculado	Valor Hallado	Valor Calculado	Valor Hallado	Valor Calculado	Valor Hallado	Valor Calculado
95/5	29,10	28,54	29,05	28,53	28,97	28,50	-	-
90/10	31,74	32,29	32,01	32,28	32,53	32,21	32,24	32,25
85/15	35,94	36,04	35,54	36,02	35,50	35,92	-	-
80/20	39,28	39,79	39,71	39,77	40,07	39,63	40,65	39,70

Ecuación de la recta : $y = 25,05 + 0,73x$

Desviación standard: $\sigma_y = 0,47$

Error de los coeficientes : $\sigma_{25,05} = 0,3 ; \sigma_{0,73} = 0,02$

Coefficiente de correlación : $r = 0,995$

(*) Valor calculado a partir de : $y = 24,79 + \frac{R.S.M. \text{ de la adición (según tabla X)}}{100} \cdot x$

TABLA XIII. - Valor del Residuo al Tratamiento con Acido Salicílico en Medio Metanólico de los Cementos PAS Base con Adiciones Silíceas.

ADICION C. PAS/ADICION (% en peso)	ACTIVAS						INERTE	
	Puz. Almagro		Puz. Olot		Puz. Canaria		Arena silíceas	
	Valor Hallado	Valor(*) Calculado	Valor Hallado	Valor(*) Calculado	Valor Hallado	Valor(*) Calculado	Valor Hallado	Valor(*) Calculado
95/5	30, 27	30, 47	30, 72	30, 46	30, 65	30, 43	-	-
90/10	34, 73	34, 12	33, 96	34, 11	35, 68	34, 04	35, 44	34, 08
85/15	36, 83	37, 77	37, 35	37, 75	37, 83	37, 65	-	-
80/20	40, 92	41, 42	42, 05	41, 40	42, 60	41, 26	41, 43	41, 33

Ecuación de la recta : $y = 27,21 + 0,72 x$

Desviación standard: $\sigma_y = 0,75$

Error de los coeficientes : $\sigma_{27,21} = 0,34$ $\sigma_{0,72} = 0,04$

Coefficiente de correlación : $r = 0,985$

(*) Valor calculado a partir de : $y = 26,82 + R.S.M.de\ la\ adición\ (según\ tabla\ X) - 26,82 . x$
100

RESIDUO AL T ATAMIENTO ALI IL A 4 S) (

p

0

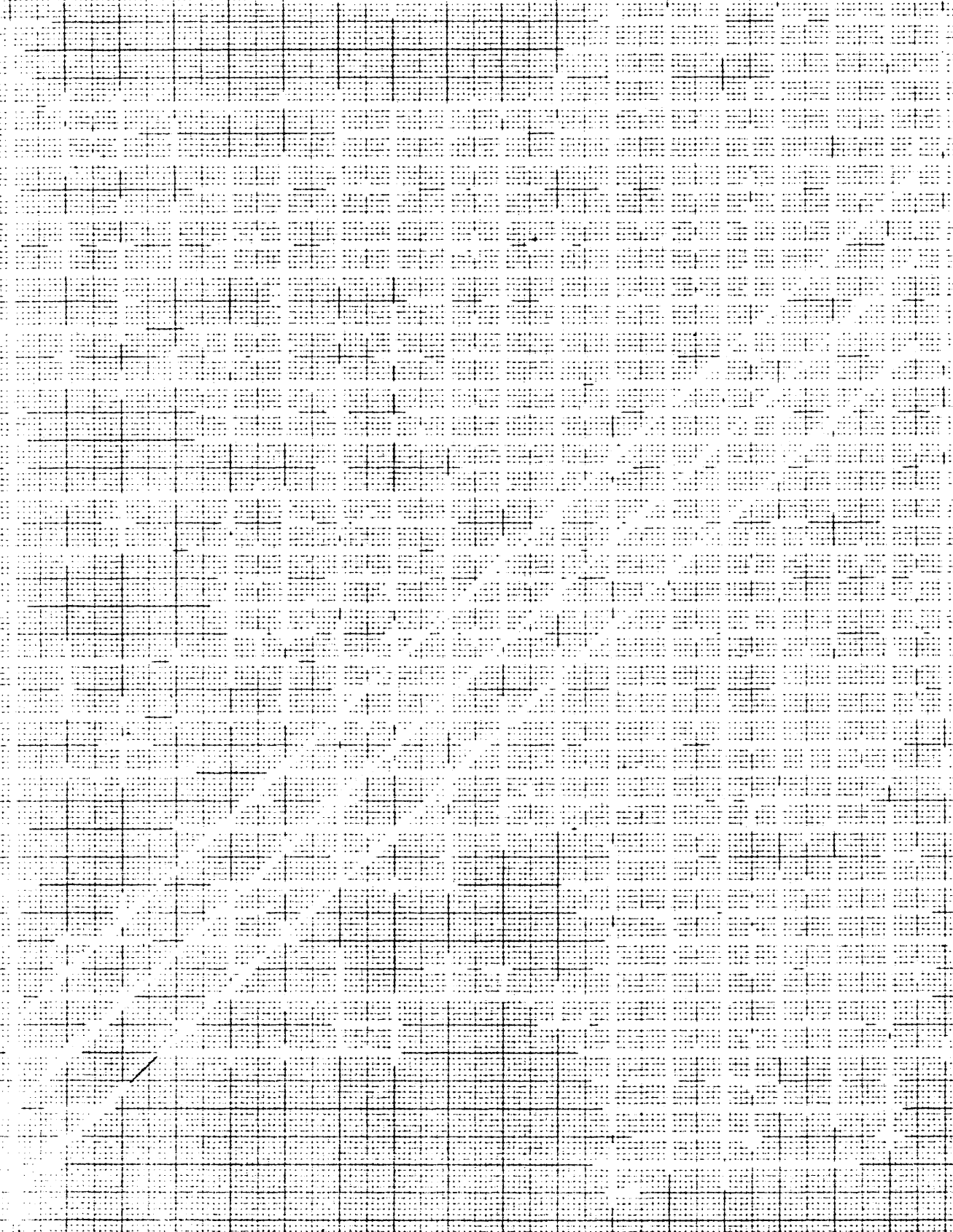
5

10

15

20

ADICION (%)



RESIDUO AL TRATAMIENTO SALICILICO-METANOLICO DE LOS
ELEMENTOS PORTLAND BASE CON ADICIONES DE TIPO SILICEO

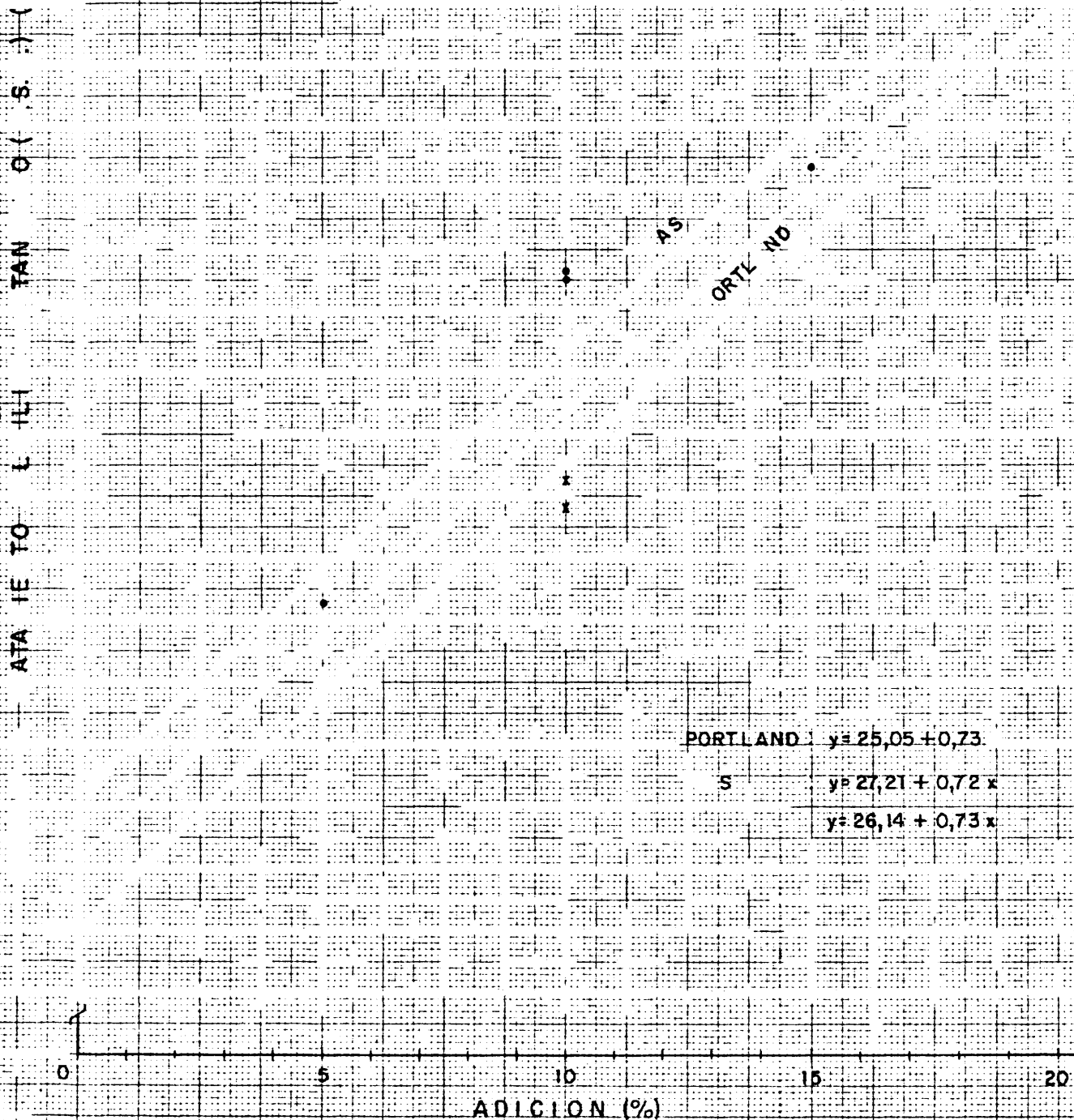


Fig. 38

TABLA XIV. - Contenido de Adición Silícea en los Cementos Mixtos -
Preparados (Hallado por el método propuesto, conocido
el R. S. M. del cemento base).

Cemento Base (ecuación)	Valor teórico (%)	Valor hallado (% de Adición) (según ecuación: $y = R. S. M. \text{ cemento base} + 0,74x$)			
	Adición silíceas	Puzolana Almagro	Puzolana Olot	Puzolana Canaria	Arena silíceas
Portland $y = 24,79 + 0,74x$	5	5,82	5,76	5,65	-
	10	9,39	9,76	10,46	10,06
	15	15,07	14,53	14,47	-
	20	19,58	20,16	20,65	21,43
PAS $y = 26,82 + 0,74x$	5	4,66	5,27	5,18	-
	10	10,69	9,65	11,97	11,64
	15	13,53	14,23	14,97	-
	20	19,05	20,58	21,32	19,74

Error calculado: $= \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 0,83$ (Desviación standard)

($d_i =$ Valor hallado - Valor teórico ; $n = 28$)

Partiendo de estas rectas y sustituyendo en cada caso "y", por el valor del R. S. M. hallado para cada una de las mezclas y que figuran en las tablas XII y XIII, se deduce el porcentaje de adición "x". Estos porcentajes de adición hallados, correspondientes al caso en que el cemento base es conocido, se exponen en la tabla XIV.

El error calculado sobre el porcentaje de adición presente, a partir de la diferencia entre estos valores y los reales (5, 10, 15 y 20%), es de 0,83.

Ahora bien, no se ha tenido en cuenta en los cálculos anteriores más que el conocimiento del valor del R. S. M. del cemento base; sin embargo, si la adición ha sido ya identificada y por lo tanto el valor de su R. S. M. es también sabido, en lugar de hacer uso del valor medio 99,5% se podría calcular la ecuación de la recta correspondiente a cada cemen

to base con cada una de las adiciones, es decir, emplear los valores: - 24,79 % y 99,78 % caso de la puzolana de Almagro con el cemento base portland, y a partir de ellos deducir la ecuación de la recta correspondiente, operando de un modo análogo para cada una de las mezclas cemento base/adición silíceas.

En este trabajo en el que las adiciones silíceas tienen un valor del R. S. M. superior en todos los casos al 99 %, se puede omitir este cálculo. (Por ejemplo, si en la puzolana de Almagro se considerara el valor 99,78 % - en lugar de 99,5 %, la diferencia en el valor calculado para el porcentaje de adición presente, suponiendo un contenido teórico del 10 %, es de 0,13, que no es significativo frente al error del ensayo: 0,83).

En resumen, el error en el porcentaje de adición silícea presente en un cemento mixto si se conoce el valor del residuo al tratamiento salicílico-metanólico del cemento base, y calculado a partir de las mezclas preparadas, descritas en el apartado 2.3., con un valor del R. S. M. para la adición de 99,5 % (valor medio, tabla X), es de 0,83, que equivale a $\pm 0,83$ % de error sobre el porcentaje de adición, que al aproximarle resulta ser de ± 1 %. Es decir, que si se conoce el cemento base, el error sobre el % de adición presente, se reduce a la mitad.

4.3.1.4. - DEDUCCIONES OBTENIDAS DEL TRATAMIENTO DEL CEMENTO ANHIDRO CON ACIDO SALICILICO EN MEDIO METANOLICO PARA DETERMINAR CUANTITATIVAMENTE LA ADICION SILICEA.

1º) En el tratamiento con ácido salicílico queda insoluble la sílice tanto cristalizada como vítrea, lo que permite la separación de la adición silícea.

2º) Es esencial dar unas condiciones constantes para la obtención del R. S. M. en el ensayo, señaladas en el capítulo 3, así como evitar cualquier pérdida de producto.

3º) Las adiciones silíceas estudiadas (puzolanas naturales de Almagro, Olot y Tenerife, y arena de cuarzo) experimentan una pérdida menor -

del 1 % en peso en el tratamiento salicílico-metanólico (valor medio del R. S. M. : 99,5 %. Error calculado $\pm 0,35$). Tal hecho ha permitido utilizar este método para su determinación cuantitativa como adiciones al cemento portland, aun sin conocerlas cualitativamente.

4º) El valor medio del residuo al tratamiento salicílico-metanólico de los cementos portland españoles es del 26,0% con un error de $\pm 1,5\%$ (desviación standard: 1,5), siendo este dato el que se ha de considerar para el cálculo del porcentaje de las adiciones silíceas a un cemento portland dado, si se desconoce el valor de dicho residuo del cemento puro.

5º) La determinación cuantitativa de la adición presente en un cemento portland, se hará a partir de la ecuación : $y = 26,0 + 0,74x$, en la figura 37, si se desconoce el cemento base.

El error con que se expresará el porcentaje será de $\pm 2\%$ de adición silícea contenida.

6º) En el caso de que el cemento base sea conocido, la determinación se hará a partir de la ecuación : $y = \text{R. S. M. del cemento base} + 0,74x$ (*). El error será entonces de $\pm 1\%$ en el porcentaje de adición.

7º) Si se diera el caso de que fuera adicionado al cemento un material de naturaleza silícea, diferente a los estudiados, y se pudiera hallar su R. S. M., bastaría realizar el cálculo de la ecuación correspondiente cuya forma general es:

$$y = \text{R. S. M. del cemento base} + \frac{\text{R.S.M.de la adición} - \text{R. S. M. del cemento base}}{100} \cdot x$$

Si se desconoce:

- El R. S. M. del cemento base, se haría uso de 26,0 %
- El R. S. M. de la adición se haría uso de 99,5 %

En cualquier caso, para un porcentaje de adición al cemento de hasta un 20 %, se pueden mantener los límites del error entre $\pm 2\%$ y $\pm 1\%$ ya indicado, según sea, o no, conocido el cemento base, siempre que el R. S. M. del material adicionado no sea inferior, respectivamente al 96,0 % o al 92,5 %.
(Casos poco probables).

(*) Se ha aproximado: (99,5 - R.S.M.del cemento base), al valor 0,74.

4.3.2. - Análisis cuantitativo de la adición silícea inerte (método espectroscópico)

Cuando la adición silícea sea arena de cuarzo, es posible indicar en qué porcentaje se encuentra en el cemento, por el método espectroscópico.

Para ello, una vez identificado el espectro de absorción infrarroja del residuo insoluble del cemento como correspondiente al cuarzo alfa, se realiza su análisis cuantitativo con la medida de la absorbancia de la banda a 697 cm^{-1} , que proporcionará, por medio de la curva de calibración, el porcentaje de cuarzo que posee dicho residuo, y conociendo el aporte de la arena al R. I., se deduce el porcentaje en que este material se encuentra presente en el cemento.

4.3.2.1. - ANALISIS CUANTITATIVO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La ley fundamental para el análisis cuantitativo por espectroscopía infrarroja (81), se basa en la relación directa que hay entre la concentración de una sustancia, en la muestra sobre la que incide la radiación infrarroja, con la absorbancia de una banda "clave" seleccionada en el espectro IR. Esta relación viene expresada por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu) \cdot b \cdot c$$

donde, A: absorbancia; $I_0(\nu)$, e, $I(\nu)$: intensidades de la radiación infrarroja monocromática, de frecuencia ν , incidente y transmitida, respectivamente por una célula de espesor b; c: concentración de la sustancia absorbente; $\epsilon(\nu)$: coeficiente de extinción molar, característico de cada sustancia, función de la frecuencia.

Es esencial, en la elección de la banda que va a permitir el análisis cuantitativo, tener en cuenta su intensidad y la mínima superposición con otras bandas, ya sean pertenecientes al compuesto puro, o a otros componentes si se trata de una mezcla.

El método seguido para determinar la absorbancia de la banda "clave", ha sido el de la línea base (81), (llamado así, porque en él se ha de tra

zar una línea recta (base) entre dos frecuencias de absorción convenientemente elegidas, - para las cuales la transmisión ($T = \frac{I}{I_0}$), depende muy poco de la concentración de la sustancia problema - con preferencia tangente a los mínimos de absorción situados a ambos lados del máximo de absorción de la banda "clave").

La absorbancia - calculada a partir de I_0 (distancia entre la línea base y la línea de cero (transmisión nula)) y de I (distancia entre el máximo de absorción de la banda "clave" y la línea de cero) en el espectro - se representa en función de la concentración de la sustancia para obtener la curva de calibración (*). (El intervalo óptimo de medida es aquél en que las concentraciones son tales que las absorbancias de las bandas "clave" estén comprendidas entre 0,2 y 0,7).

En este trabajo se pretende conocer el contenido de arena silíceo en el cemento, a partir de una curva de calibración de cuarzo.

La espectroscopía de absorción infrarroja ya ha sido empleada para la identificación y análisis cuantitativo del cuarzo en diversos minerales por Tuddenham y Lyon (82), Kirkland (83), y Hunt y Turner (84), con resultados satisfactorios. En todos los casos la determinación se realizó directamente sobre la muestra de mineral.

En el caso presente, es necesaria la obtención previa del R. I. del cemento y sobre su espectro IR calcular el porcentaje de arena de cuarzo, ya que al ser éste, en general, muy bajo en el cemento, resulta - inapreciable en su espectro infrarrojo en estado anhidro.

4.3.2.2. - OBTENCION DE LA CURVA DE CALIBRACION PARA EL ANALISIS CUANTITATIVO DE LA ARENA DE CUARZO.

El espectro IR de la arena de cuarzo se identifica con el del cuarzo (apartado 4.2.2.).

Se ha seleccionado en él, la absorción a 697 cm^{-1} como banda "clave" -

(*) Las curvas de calibración han de hacerse en las mismas condiciones utilizadas para realizar los análisis.

por no encontrarse solapada, ni interferida aun en el caso de mezcla - con las pertenecientes al cemento o a las puzolanas naturales estudia- - das. (En las figuras de la 10 a la 19, se exponen varios ejemplos de ce- - mentos, en estado anhidro, puros y con el 20 % de adición; con este por- - centaje sí es detectable la presencia del cuarzo, como ya se indicó en - el apartado 4.2.3.1.1.). (En la figura 36, se puede observar que tampo - co hay interferencia con las puzolanas, caso de pequeños porcentajes, - en los que hay que utilizar el espectro IR del R. I. para identificar el - cuarzo, y cuya aplicación se ha establecido como método en el aparta - do 4.2.).

El aparato utilizado y las condiciones de registro (anchura de rendija: - 1,25 mm a 697 cm^{-1} , velocidad $0,8\text{ cm}^{-1}/\text{min}$) fueron expuestos en el apartado 3.2.2..

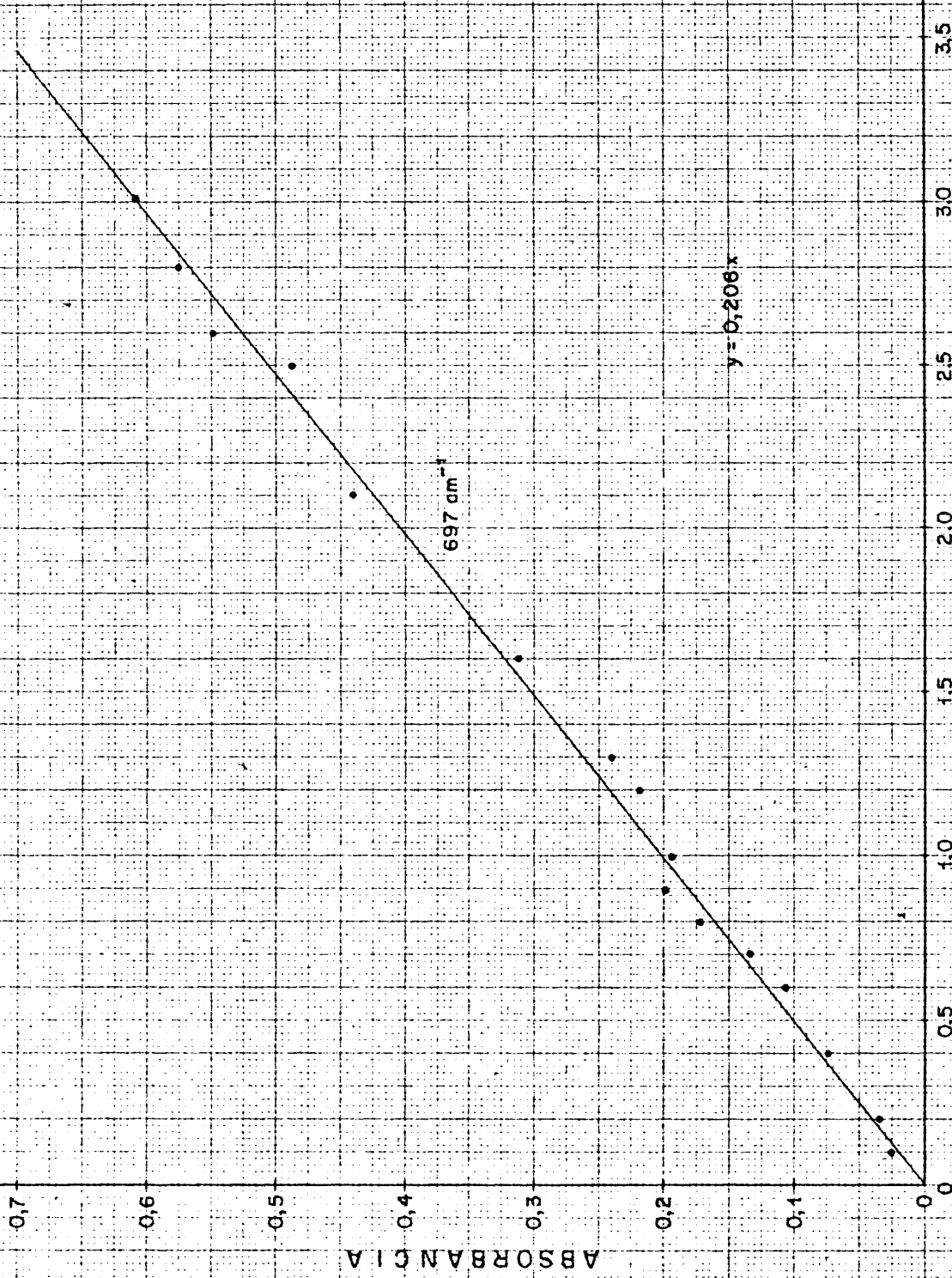
La técnica de preparación de muestras fue la de pastilla de KBr anhi - dro, según se indicó también en el mismo apartado, con la salvedad de que se pesaron cantidades de muestra (cuarzo Merck seco a 105°C) cre - cientes (0,10, 0,20 2,80 mg) y KBr hasta 300,00 mg.

Para obtener la curva de calibración se representa la absorbancia fren- - te a mg de cuarzo alfa contenidos en la pastilla (figura 39).

El ajuste de una recta, por mínimos cuadrados, a los puntos obtenidos proporciona la ecuación: $y = 0,206x$. Desviación standard : 0,015. - Error del coeficiente : 0,006. Coeficiente de correlación : 0,997.

En la curva de calibración se ha obtenido un coeficiente de correlación de 0,997, aun cuando los valores de la absorbancia han oscilado entre 0,0 y 0,6; sin embargo, cuando sea necesario hacer uso de la curva de calibración en una muestra problema, para hallar el contenido de cuarzo que posee, se deberá realizar un registro del espectro IR, teniendo especial cuidado, para que la medida de la absorbancia de la banda a - 697 cm^{-1} elegida, se encuentre comprendida en el intervalo designado como óptimo, entre 0,2 y 0,7; es decir con una cantidad mínima de - cuarzo en la pastilla de 1,0 mg.

CURVA DE CALIBRACION PARA EL CUARZO



GUARZO (mg en la pastilla de KBr (Ø. 13mm))

Fig. 39

4. 3. 2. 3. - DEDUCCION

El análisis cuantitativo de la arena de cuarzo en un cemento por el método espectroscópico se lleva a cabo, al realizar la determinación cuantitativa del cuarzo alfa, con la medida de la absorbancia de la banda "clave" a 697 cm^{-1} en el espectro IR del R. I. del cemento anhidro, y mediante la curva de calibración.

Conocidos: el porcentaje de cuarzo en el R. I. del cemento anhidro; el valor de dicho R. I. ; y que el aporte de la arena silíceo (98 % de riqueza en cuarzo) al residuo insoluble es del 95,50 % (*), se deduce el porcentaje de adición silíceo inerte (arena de cuarzo), en el cemento considerado, con un error calculado inferior a $\pm 1 \%$. (En él queda incluida la aproximación de considerar el % de cuarzo correspondiente a la arena como el total, sin tener en cuenta el porcentaje de cuarzo que pudiera proceder del propio cemento).

4. 3. 3. - Análisis cuantitativo de las adiciones a partir del ensayo del R. I.

La existencia de una adición silíceo, de acuerdo con el apartado 4.1. está basada en el valor del R. I. (según el P. C. C. H. 64 para el análisis del cemento portland). La conclusión establecida era que un cemento portland puro, tiene un valor de dicho R. I. $\leq 1 \%$.

Así, si un cemento tiene un R. I. que supera este valor se puede prever la presencia de materiales de naturaleza silíceo. En el caso de que estos materiales fueran identificados, siguiendo el método descrito en el apartado 4.2., se podría, conociendo el valor del R. I. de las adiciones silíceas, calcular su porcentaje en el cemento que las contienen a partir de su R. I. obtenido.

Sin embargo sobre este análisis cuantitativo hay que hacer algunas observaciones:

(*) Calculado con trece muestras diferentes, tanto por su cemento como por su porcentaje de adición, incluyendo la arena.

- El ataque ácido-base y posterior calcinación a 1.000°C produce grandes modificaciones en la estructura de las puzolanas, como se exponía en el apartado 4.2..
- Puede haber interacción entre el cemento y la adición silíceas, - provocado por el tratamiento.
- El cemento portland queda atacado prácticamente en su totali--dad, mientras que las adiciones silíceas dejan un residuo bastan--te elevado en comparación (apartado 4.1., tabla VII) con el de - éste.
- Hay una gran oscilación entre el R. I. de unas adiciones silíceas y otras (tabla VII).
- La obtención del R. I. de un cemento mixto entraña cierta com--plejidad, y esto puede dar lugar a variaciones en el porcentaje del residuo.
- Parece que el ataque de la muestra es mayor cuanto menor proporción de puzolana hay en el cemento. Este hecho se puede poner de manifiesto si se estudian conjuntamente las tablas VII, - VIII y IX, de tal manera que a partir de los valores de estas - dos últimas tablas el porcentaje que corresponderá a un 100% de cada una de las puzolanas será para la puzolana de Almagro - 36,20 %, para la puzolana de Olot 13,60 %, y para la puzolana - de Tenerife 33,40 %, en lugar de 39,25 %, 15,46 %, y 35,70 % - respectivamente, que se presentan en la tabla VII, cuando se - trata directamente una muestra de puzolana sola.
- Es importante también considerar que las puzolanas son produc--tos naturales, y por tanto de composición variable, dentro de - unos ciertos límites, por lo que el valor del R. I. de una puzola--na oscila entre unos determinados límites, que dependen del ti--po de puzolana. Así, para la de Almagro se podrían considerar, 25-30-35-40 %, para la de Olot, 15-20 %, para la Canaria entre 30-35-40-45-50% (dependiendo de su origen, Tenerife, Arguine--guín ...).

Este mismo hecho se presentaría también en el caso de las cenizas volantes, que son subproductos industriales.

Solamente, en el caso de la arena silícea tipo cuarzo, hay una mayor constancia en el valor de su R. I. (tabla VII), dependiendo lógicamente del grado de pureza en cuarzo.

Hasta el momento, sólo se han referido estas observaciones al ensayo del R. I. que corresponde en el P. C. C. H. 64 al cemento portland, ya que se han estudiado preferentemente adiciones en proporción inferior al 20 %. El citado Pliego señala para los cementos puzolánicos (en los que el contenido de puzolana suele sobrepasar el 25 %, aunque de hecho no se fija ninguna limitación concreta sobre este porcentaje), un ensayo del R. I. específico, y su diferencia con el anterior se encuentra en un ataque más profundo, ya que aumenta el tiempo del tratamiento, utiliza NaOH en lugar de Na_2CO_3 ...

Las diferencias, con respecto al valor del R. I. obtenido, al aplicar uno u otro ensayo a una determinada muestra de cemento con adición silícea, se podrán observar para casos concretos en el capítulo 6. En líneas generales se puede indicar que dependerán fundamentalmente del tipo de adición.

En resumen, el R. I. del cemento anhidro, una vez realizada la identificación de la adición a través del camino indicado en el apartado 4.2., desarrollado para las tres puzolanas naturales consideradas y para la arena silícea, es tan sólo indicativo del porcentaje de adición silícea presente.

4. 3. 4. - Conclusión al apartado 4. 3.: ANALISIS CUANTITATIVO DE LA ADICION SILICEA

1º) El tratamiento del cemento anhidro con ácido salicílico en medio metanólico deja un residuo, cuyo valor es indicativo de la posible existencia de una adición y permite el análisis cuantitativo de la adición silícea.

Se seguirán, para esta determinación, los siguientes caminos:

- Si es posible obtener el residuo salicílico-metanólico del cemento puro, el contenido de adición se dará con un error menor de $\pm 1\%$ (a partir de la ecuación $y = R. S. M. \text{ cemento base} + 0,74x$, con su representación en la figura 37).
- Si se desconoce el cemento base, se dirá que puede existir una adición si el residuo salicílico-metanólico sobrepasa el valor de $26,0\%$ (Error calculado: $1,5$). El análisis cuantitativo de la adición silícea se realizará mediante la línea de regresión de ecuación: $y = 26,0 + 0,74x$, representada en las figuras 37 a, y 37 b, con un error de $\pm 2\%$.
- La ecuación general, para el caso de una adición o cemento cualesquiera es:

$$y = R. S. M. \text{ del cemento base} + \frac{R.S.M. \text{ de la adición} - R. S. M. \text{ del cemento base}}{100} \cdot x$$

que se puede representar asimismo en la figura 37.

2º) La medida de la absorbancia de la banda de absorción infrarroja a 697 cm^{-1} del espectro IR correspondiente al residuo insoluble del cemento anhidro, permite señalar el porcentaje de cuarzo presente en la muestra de cemento, con un error inferior al 1% . (A partir de la curva de calibración representada en la figura 39).

3º) La aplicación conjunta de los dos procedimientos (tratamiento salicílico-metanólico y espectroscopia IR del R. I.), proporcionará valoraciones cuantitativas para cada adición en el caso de existir puzolana y cuarzo simultáneamente.

5. - UTILIZACION DE LAS EXPERIEN-
CIAS Y RESULTADOS ANTERIO- -
RES.

CONSECUENTE PROPUESTA DEL
METODO DE VALORACION CUALI-
TATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS
ADICIONES DE TIPO SILICEO PRE-
SENTES EN EL CEMENTO.

5. - UTILIZACION DE LAS EXPERIENCIAS Y RESULTADOS ANTERIORES.

CONSECUENTE PROPUESTA DEL METODO DE VALORACION CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS ADICIONES DE TIPO SILICEO PRESENTES EN EL CEMENTO.

El método definitivo para determinar la existencia de adiciones de tipo silíceo, hacer su identificación y realizar su análisis cuantitativo, consiste en (figura 40):

EXISTENCIA

Tomar una muestra de cemento anhidro y realizar sobre ella el R. I. según el apartado 2. 713 del P. C. C. H. 64 (o Pliego Oficial - 1. 975).

El valor del residuo puede ser:

- R. I. \leq 1%; el cemento portland no tiene adición silícea.
- R. I. $>$ 1%; en el cemento portland se hallan presentes materiales de naturaleza silícea.

En este caso se ha de hacer uso de las limitaciones de índole legal. Si el residuo insoluble es $>$ 1 %, pero no sobrepasa los límites señalados en el Pliego para el valor del R. I., se procederá como si no existiera adición silícea, ya que el cemento ensayado puede comercializarse como portland.

IDENTIFICACION

Cuando el R. I. es mayor que el límite señalado en el Pliego Oficial (P. C. C. H. 64: 3 %) se está obligado a conocer la naturaleza de los materiales silíceos incorporados. Para su

METODO DE VALORACION CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LAS ADICIONES DE TIPO SILICEO PRESENTES EN EL CEMENTO

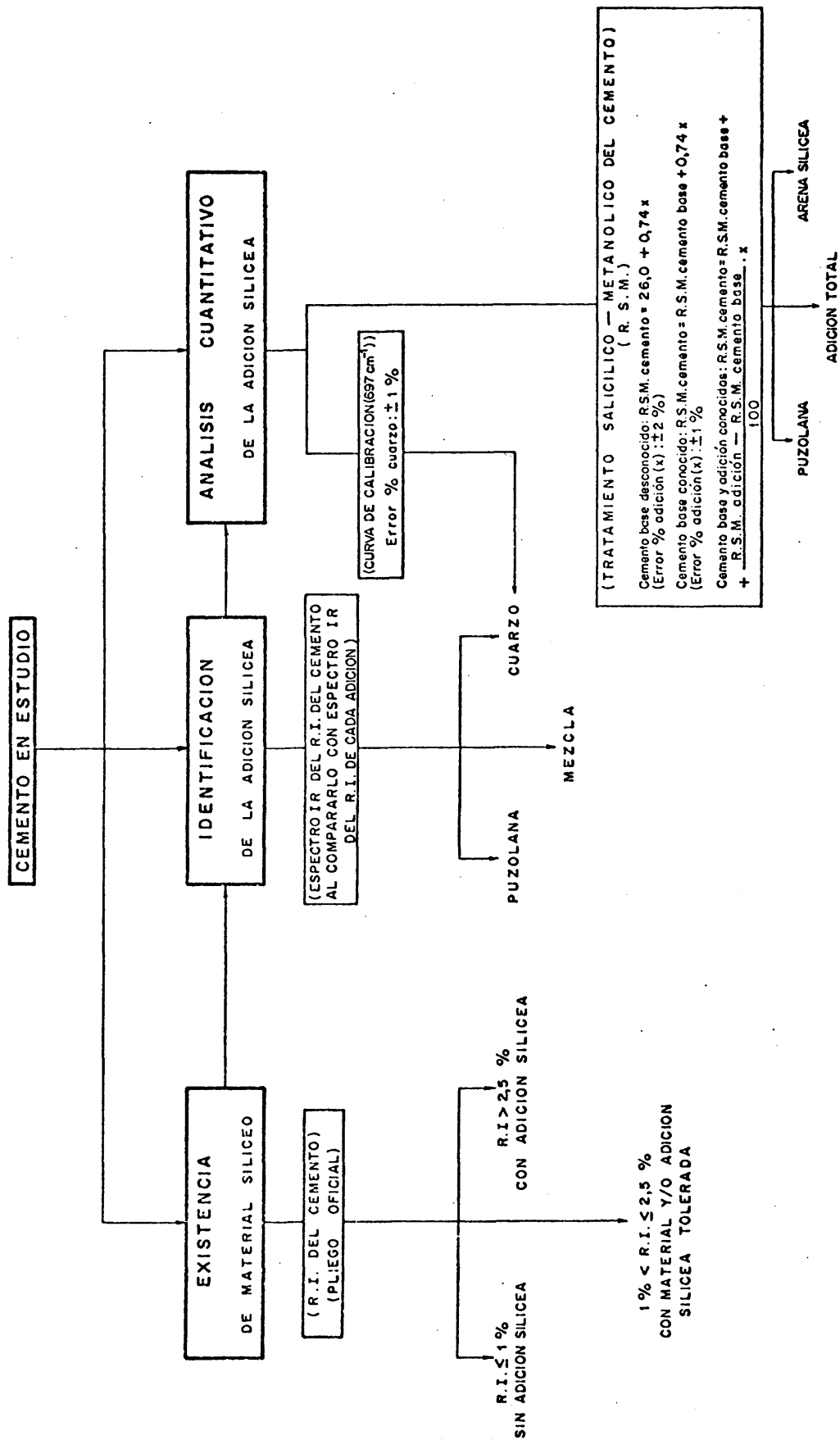


Fig. 40

identificación se registra el espectro de absorción IR del citado residuo insoluble del cemento portland adicionado y de su comparación con los espectros IR de los R. I. de las adiciones silíceas estudiadas (figura 36), se puede desprender:

- Existencia de cuarzo.
- Existencia de alguna de las puzolanas naturales.
- Existencia de una mezcla (cuarzo y puzolana, . . .).

ANALISIS CUANTITATIVO

La valoración cuantitativa de la adición silícea, existente en el cemento, ha de seguir caminos diferentes según que la identificación haya mostrado la presencia de: cuarzo, puzolanas naturales o de una mezcla.

I) EXISTENCIA DE CUALQUIER TIPO DE ADICION SILICEA (puzolana, que puede ser alguna de las tres procedencias conocidas, o arena silícea cuarzosa).

Para fijar su cantidad, se obtiene el residuo al tratamiento salicílico-metanólico (R. S. M.) del cemento portland en estado anhidro y, por medio de la curva representada en la figura 37 (a ó b) o de su ecuación - ($y = 26,0 + 0,74 x$; donde "y" es el R. S. M. cemento ensayado; "x" es el % de adición silícea), se determina el porcentaje total de adición presente en el cemento.

Error en el % de adición: $\pm 2\%$.

II) EXISTENCIA DE CUARZO

Su porcentaje en la muestra se calcula a partir de la medida de la absorbancia de la banda a 697 cm^{-1} del espectro de absorción infrarroja del R. I. del cemento y, mediante la curva de calibración de la figura 39 o de su ecuación ($y = 0,206 x$; donde "y" es la medida de la absorbancia en el espectro IR del R. I. del cemento ensayado; "x" son mg de cuarzo en la pastilla de KBr), se deduce el contenido de cuarzo que posee el cemento.

Error máximo en el % de cuarzo: $\pm 1\%$.

Si se desea expresar como porcentaje en arena silíceo, se deberá conocer previamente su R. I., que dependerá de su riqueza en SiO_2 -cuarzo.

$$\% \text{ arena en el cemento} = \frac{\% \text{ cuarzo}}{\text{R. I. de la arena}} \cdot 100$$

Error en el % de arena silíceo : $\pm 1\%$.

III) EXISTENCIA DE MEZCLA DE PUZOLANA Y CUARZO

Por el procedimiento I) se halla el contenido total de adición que posee el cemento. Por medio de II) el porcentaje de cuarzo presente (expresado como % en arena). La diferencia entre los valores obtenidos en I) y II) proporcionará el porcentaje de puzolana.

Una vez descrito el método en su más amplia generalización, se añaden algunos detalles complementarios o de simplificación.

Así:

a) Si no se desea conocer el tipo de adición, sino solamente su existencia y cantidad, bastará hallar el residuo del cemento en estado anhidro a ensayar, con el tratamiento salicílico-metanólico, y proceder tal y como se describe en el caso I).

b) Si se conoce la procedencia del cemento portland base del producto adicionado, en estudio, se podrá determinar con menor error, la cantidad de puzolana que contiene, de modo análogo al caso I), por medio de la recta: $y = \text{R. S. M. cemento base} + 0,74x$ (donde, "y" es R. S. M. cemento base con la adición incorporada; "x" es % adición). Se puede situar esta recta en el gráfico 37, que será paralela a la dibujada, con ordenada en el origen igual al valor hallado (R. S. M. del cemento base) y, a partir de ella se deducirá la cuantía de la adición.

El error en el % de adición será: $\pm 1\%$.

c) Cuando el espectro de absorción infrarroja del residuo insoluble (R. I.: según el Pliego Oficial), acusa la presencia de adición exclusiva de cuarzo, se puede hallar su cantidad por el tratamiento salicílico-metanólico (caso I), en que se expresará directamente como porcentaje de are-

na, o por el método espectroscópico (caso II), en el que para indicar - el contenido como arena silíceo, se deberá establecer la relación:

$$\% \text{ arena en el cemento} = \frac{\% \text{ de cuarzo (*)}}{0,955}$$

(del 98% de riqueza en - SiO_2 , normalizada en el Pliego Oficial para morteros).

(*) El % de cuarzo hallado a partir de la curva de calibración (caso II) - es el total contenido en el cemento, de él una cantidad procede del propio cemento y no de la arena adicionada. El error que se comete al hacer esta aproximación se tiene en cuenta al expresar que es de $\pm 1\%$.

Se podría pensar que al ser conocidos los intervalos del R. I. de cada una de las puzolanas (apartado 4.3.3.), es posible señalar su contenido.

Para ello bastaría con restar al R. I. del cemento en análisis 0,6% (correspondiente a la media de los valores más probables del P-450 y P-350 en el apartado 4.1.) y considerar el sobrante como perteneciente a la puzolana.

La falta de rigor de esta forma simplista de proceder y el error que implica es, precisamente, lo que ha obligado a la consecución de un método fiable, que, por la importancia de los estudios a realizar ha sido desarrollado como Tesis Doctoral.

6. - APLICACION CONCRETA DEL ME-
TODO DE VALORACION DE LAS -
ADICIONES SILICEAS A CEMEN--
TOS PORTLAND COMERCIALES.

6. - APLICACION CONCRETA DEL METODO DE VALORACION DE LAS ADICIONES SILICEAS A CEMENTOS PORTLAND COMERCIALES.

6.1. - MUESTRAS

Para demostrar que es posible la aplicación del método, expuesto en el capítulo 5 (figura 40) y que se resume en 6.2., a casos concretos, se han escogido 54 cementos (portland) comerciales, entre los que se incluyen los tipos portland, PAS, puzolánicos y PAS-puzolánicos. (Algunas muestras proceden de obra. En ella han podido ser modificadas de acuerdo con las condiciones de uso).

6.2. - METODO

6.2.1. - Existencia de materiales de naturaleza silícea

Se toma 1 g de cemento y se obtiene el R. I. (según el método del cemento portland en el Pliego Oficial).

Según su valor se agrupan los cementos en:

- R. I. \leq 1 % cementos que no tienen adición:
 cementos portland y PAS
- R. I. $>$ 1 % cementos en los que se hallan presentes materiales silíceos:
 cementos portland, PAS, puzolánicos,
 y PAS-puzolánicos.

En ambos casos se prosigue la aplicación del método, para darlo a conocer con claridad. Y ello a pesar de que, en el primer caso, no cabe adición y, en el segundo, no sería necesario desarrollarlo a menos que se supere el valor del R. I. admitido por el Pliego Oficial. (3 %: P. C. C. H. 64; 2, 5: R. C. -74).

6.2.2. - Identificación de los materiales silíceos

Se lleva a cabo de acuerdo con el capítulo 5, es decir, a partir del espectro IR del R. I. del cemento anhidro. (figura 40).

6.2.3. - Análisis cuantitativo del material silíceo

Se realiza atendiendo al apartado correspondiente del capítulo 5. (figura 40).

6.3. - RESULTADOS

Cada uno de los cementos se estudia por separado.

Los resultados se ordenan en tablas y figuras de forma esquemática. - (tablas: XV, XVI, XVII, XVIII, XIX; figuras de la 41, 42 ... 93 y 94).

CONTENIDO DE LAS FIGURAS

Cada figura corresponde a un cemento y presenta los espectros de absorción infrarroja, en el intervalo de 400 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , de la muestra en estado anhidro (a), de su residuo insoluble al ataque ácido-base y posterior calcinación a 1000°C (R. I. : por el método del cemento portland (b) y/o del cemento puzolánico (b¹), según el P. C. C. H. 64), y de su residuo al tratamiento salicílico-metanólico (R. S. M.)(c)

CONTENIDO DE LAS TABLAS

Las tablas agrupan los cementos según su designación comercial en:

- Cementos Portland con R. I. $\leq 1\%$ (Tabla XV)
- Cementos Portland con R. I. $> 1\%$ (Tabla XVI)
- Cementos PAS (Tabla XVII)
- Cementos Puzolánicos (Tabla XVIII)
- Cementos PAS-Puzolánicos (Tabla XIX)

Para cada una de las 54 muestras, se expone la aplicación del método de forma abreviada. Por ello, al analizar sus respectivos espectros IR, (a), (b y/o b¹) y (c), se señalan tan sólo las bandas de absorción que puedan presentar alguna particularidad, bien porque indiquen la existencia de un determinado material, o señalen si se trata de un cemento portland o PAS. .(Se observará que en los espectros IR del cemento anhidro (a), y en el de su R. S. M. (c), el yeso se encuentra con preferencia en forma de hemihidrato ($1153, 1117, 1096, 660, 625, 602\text{ cm}^{-1}$); la razón es que el secado previo de la muestra a 105°C , descompone el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El contenido de la tabla para cada uno de los cementos se desglosa en cuatro partes principales e incluye:

I) CEMENTO ANHIDRO: Espectro de absorción IR. (a)

Se señalan con preferencia:

- La presencia del yeso en sus diferentes formas (hemihidrato, ...).
- La existencia de absorción en la zona hacia 1000 cm^{-1} (que podría revelar, en algunos casos, la presencia de adición de tipo silíceo).
- La zona entre 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} indica si se trata de un clinker portland o PAS.
- La meteorización de la muestra de cemento.
- La existencia de carbonatos ($875, 710 \text{ cm}^{-1}$).

II) ENSAYO DEL R. I. DEL CEMENTO

Que comprende:

1º) El valor del R. I. (b y/o b'), del que se deduce la posible EXISTENCIA de material silíceo (figura 40).

2º) El análisis del espectro de absorción IR de dicho R. I., a partir del cual se realiza la IDENTIFICACION del material silíceo (figura 40), al compararlo con los espectros IR de la figura 36, correspondientes a los R. I. de las adiciones silíceas estudiadas.

En el caso de que se presenten en la figura correspondiente los dos espectros IR de los R. I. obtenidos por cada uno de los métodos (b y b'), se observarán sus diferencias.

3º) La deducción acerca del material silíceo presente se hace en cuanto a:

- Su naturaleza, a partir del espectro IR del R. I., y se indica la presencia de puzolana natural (Almagro, Olot, o Canaria) y/o de cuarzo.
- Su porcentaje, a partir del valor del R. I. El % de cuarzo, se obtiene por medio de la curva de calibración de la figura 39, en los casos en que el R. I. supere el valor 2,5 % (Error: ± 1 %) (Y para las puzolanas, se indica de modo aproximado y sólo en algunos ca

...
sos, el intervalo de su porcentaje de acuerdo con la oscilación del valor del R. I. de cada una de ellas expuesto en el apartado 4.3.3.).

III) TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA.

Que comprende:

1º) El valor del R. S. M., del que se deduce el PORCENTAJE de la adición. (Al obtenerlo en algunos casos, se detecta la presencia de S^{2-} , ...).

2º) El análisis del espectro de absorción IR de dicho R. S. M. (c), análogo al del espectro IR del mismo cemento en estado anhidro:

- Absorción en la zona $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de sulfatos)(yeso hemihidrato, ...).
- Absorción en la zona $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ (material silíceo...)
- Presencia de C_3S (930 cm^{-1}) y C_2S (1005 cm^{-1}).
- Clase de cemento portland, normal o PAS.
- Identificación de alguna de las adiciones (puzolana natural de Almagro, Olot o Canaria; arena silícea (cuarzo: $1080, 795, 780, 697\text{ cm}^{-1}$.)
- Meteorización (etringita...).
- Carbonatos.

3º) La deducción acerca del material silíceo presente, en cuanto a:

- Su naturaleza, a partir del espectro IR del R. S. M.. Se indicará - también la presencia de S^{2-} , SO_2 ...
- Su porcentaje, a partir del valor del R. S. M., según capítulo 5 (figura 40), y por medio de la recta de la figura 37 (a o b) se obtiene el % de adición.

IV) CONCLUSION

Se indica en esta última parte, la naturaleza del material silíceo contenido y su porcentaje, según las deducciones de cada una de las tres partes estudiadas anteriormente.

6.4. - RESUMEN Y DEDUCCIONES EN LA APLICACION DEL ME-- TODO A LOS CEMENTOS COMERCIALES.

1º) El método expuesto en este trabajo se ha aplicado con resultados sa

TABLA XV

Cementos Portland con R. I. < 1 %

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base+ calcinación)		TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)		CONCLUSION		
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR(R.I.) (%) Método c. portland puzolónico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	MATERIAL SILICEO	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)
1	P-450	Hemihidrato, sin- genita. Absorción:700-800 cm ⁻¹ (Portland) Meteorización	0, 83	Presencia de cuar- zo. Materiales arcillo- sos... (930, 1000- -1100 cm ⁻¹ .)	SIN Adición Presencia de cuarzo	23, 90	Hemihidrato, sin- genita 740 cm ⁻¹ :absorción intensa(Portland) Carbonatos	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	
2	P-450	Hemihidrato Zona:700-800cm ⁻¹ (Portland)	0, 76	Presencia casi ex- clusiva de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	26, 83	Hemihidrato -1 C ₂ S: 1005 cm ⁻¹ 740 cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos(absor- ción intensa)	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	
3	P-450	Absorción hacia 1000 cm ⁻¹ (C ₂ S) Absorción:700- -800 cm ⁻¹ (Port- land)	0, 89	Presencia de cuar- zo	SIN Adición Presencia de cuarzo	23, 95	Hemihidrato C ₂ S, C ₃ S Absorción a 740 - cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	
4	P-450	Absorción intensa a 930 cm ⁻¹ (C ₃ S) y a 740 cm ⁻¹ (Port- land) Meteorización	0, 83	Presencia de cuar- zo	SIN Adición Presencia de cuarzo	25, 09	Absorciones(C ₂ S) 1005 cm ⁻¹ , y a - 930 cm ⁻¹ más in- tensa (C ₃ S) Portland Meteorización	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	
5	P-350	Semejante al nº4	0, 90	Presencia de cuar- zo	SIN Adición Presencia de cuarzo	25, 17	Semejante al nº4	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	
6	P-450	Hemihidrato Absorción hacia 1000 cm ⁻¹ (C ₂ S) Absorción:700 - -800 cm ⁻¹ (Port- land)	0, 77	Gran contenido de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	23, 53	Hemihidrato Absorción 1005 - cm ⁻¹ (C ₂ S) Absorción 700- 800 cm ⁻¹ (Port- land)Carbonatos.	SIN Adición	SIN Adición, presencia de cuarzo	

TABLA XV (Cont.)

Cementos Portland con R. I. \leq 1 %

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R. I.: ataque ácido-base+ calcinación)			TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)			CONCLUSION	
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR (R. I.) (%) Método c. portland Método c. puzolónico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R. I.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO
7	P-450	Hemihidrato Alto en C ₃ S Absorción a 1000 cm ⁻¹ (C ₂ S) Absorción: 700-800 cm ⁻¹ (Port.)	0, 96	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	27, 20	Hemihidrato Alto en C ₂ S 700-800 cm ⁻¹ , - (Portland) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición, presencia de cuarzo	
8	P-450	Hemihidrato Alto en C ₂ S Absorción 700-800 cm ⁻¹ (Portland) Meteorización	0, 72	Cuarzo en elevada proporción	SIN Adición Presencia de cuarzo	26, 80	Hemihidrato Alto en C ₂ S 700-800 cm ⁻¹ ; (Portland) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición, presencia de cuarzo	
9	P-450	Muy alto en C ₂ S Meteorización intensa	0, 84	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	28, 13	Hemihidrato C ₃ S, C ₂ S, Absorción 700-800 cm ⁻¹ (Portland)	SIN Adición Valor del R. S. M. alto por el C ₂ S		SIN Adición, presencia de cuarzo	
10	P-450	Hemihidrato Vibración Al-O: 745 cm ⁻¹ (Port.) Algo meteorizado	0, 83	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	27, 74	Hemihidrato Carbonatos (Portland)	Presencia de S ⁻ , que altera el valor del R. S. M.		Presencia de S ⁻	
11	PORTLAND	Hemihidrato 700-800 cm ⁻¹ (vibración Al-O)	0, 76	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	36, 62	Hemihidrato Absorción hacia 1040 cm ⁻¹ C ₂ S, C ₃ S Carbonatos	Presencia de S ⁻ . Valor muy elevado del R. S. M.		Adición de escoria	
12	P-350	Hemihidrato Vibración Al-O: 700-800 cm ⁻¹ (Portland)	0, 83	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo	25, 00	Hemihidrato C ₂ S, C ₃ S (Portland) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición, presencia de cuarzo	

TABLA XVI

Cementos Portland con R. I. > 1%

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base+calcínación)				TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION /	
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR(R.I.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	MATERIAL SILICEO	DE DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DE DEDUCCION (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)	
13	PORTLAND	Absorción: 700-800 cm ⁻¹ (Port.) Carbonatos Algo meteorizado	Método c. portland 3, 91 Método c. puzolánico 3, 88	Cuarzo en elevada proporción b y b' muy semejantes, se omite b'	CUARZO	2, 4%	30, 65	Hemihidrato Presencia de cuarzo Carbonatos (bandas intensas) Absorción zona 1000-1100 cm ⁻¹	Presencia de cuarzo	6 ± 2%	ADICION SILICEA Presencia de cuarzo % de cuarzo: 2, 4%	6 ± 2%	ADICION SILICEA Presencia de cuarzo % de cuarzo: 2, 4%
14	PORTLAND	Hemihidrato 700-800 cm ⁻¹ , re-vela Portland Carbonatos	1, 29	Cuarzo Materiales arcillosos	SIN Adición Presencia de cuarzo		27, 83	Hemihidrato Absorción a 740 cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición, Presencia de cuarzo		
15	PORTLAND	Hemihidrato Alto en C ₂ S (absorción hacia 1000 cm ⁻¹) Carbonatos (bandas intensas)	1, 07	Cuarzo prácticamente puro	SIN Adición Presencia de cuarzo		25, 40	Hemihidrato 700-800 cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición, Presencia de cuarzo		
16	PORTLAND	Hemihidrato Absorción hacia 1000 cm ⁻¹ (C ₂ S) Carbonatos Algo meteorizado	1, 25	Presencia de cuarzo	SIN Adición Presencia de cuarzo		27, 10	Hemihidrato C ₂ S, C ₃ S Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición Presencia de cuarzo		
17	PORTLAND	Hemihidrato Absorción 700-800 cm ⁻¹ (Port.) Meteorizado	2, 10	Cuarzo prácticamente puro	SIN Adición Cuarzo		26, 33	Hemihidrato Absorción: 1000-1100 cm ⁻¹ Portland Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición Presencia de cuarzo		

TABLA XVI (Cont.)

Cementos Portland con R.I. > 1 %

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA	ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base+ calcinación)		TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION /			
			VALOR(R.I.) (%) Método c. portland puzolónico	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA (R.I.)	DEDUCCION MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA (R.S.M.)	DEDUCCION MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)
18	PORTLAND	Hemihidrato Absorción 700-800 cm ⁻¹ (Port.) Carbonatos Meteorizado	1, 27	Cuarzo práctica-mente puro	SIN Adición Presencia de cuarzo		26, 98	Hemihidrato C ₂ S, C ₃ S Máximo en 730 - 740 cm ⁻¹ (Port.) Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición Presencia de cuarzo	
19	P-350	Hemihidrato Zona 700-800 cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos	4, 30	Se identifica cuarzo y puzolana de Almagro	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	Entre 9 y 15 %	40, 90	Hemihidrato Absorción hacia 1030 cm ⁻¹ (material silíceo) Carbonatos	Presencia de material silíceo	20 ± 2 %	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	20 ± 2 %
20	P-350	Hemihidrato Gran cantidad de C ₃ S Absorción 700 - 800 cm ⁻¹ (Portland)	1, 86	Escasa diferencia de los máximos de absorción de cuarzo: 697, 780, 795 cm ⁻¹ Mat. silíceos	Presencia de cuarzo SIN Adición		28, 02	Hemihidrato Alto en C ₂ S Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición	
21	PORTLAND	Presencia de carbonatos y aluminatos (Portland) Algo meteorizado	2, 50	Se detecta cuarzo (697, 780, 795 cm ⁻¹)	Cuarzo	1, 0 %	28, 90	Hemihidrato Pequeña absorción hacia 1030 - cm ⁻¹ Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición Presencia de cuarzo	1, 0 %
22	P-450	Hemihidrato Máximos a 730, 780 cm ⁻¹ (Portland) Meteorizado	1, 12	Se identifica cuarzo. Aparecen bandas a la misma frecuencia que en la Puz. Canaria (540, 570, 640, 730 cm ⁻¹)	SIN Adición		28, 20	Hemihidrato C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición	

TABLA XVI (Cont.)

Cementos Portland con R. I. > 1 %

FIGURA	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)			TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)			CONCLUSION		
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR(R.I.) (%) Método c. portland Método c. puzolánico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R. I.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)
23 63	PORTLAND	Hemihidrato Absorción hacia 1070 cm ⁻¹ Zona 700-800cm ⁻¹ (Vibr. Al-O)(Fort) Carbonatos Algo meteorizado	4, 46	Cuarzo: 100% R. I. del supuesto R. I. del cemento puro: 0,6% el resto es cuarzo	CUARZO	4%	29, 00	Hemihidrato Zona 1000-1100 cm ⁻¹ se ve afectada por el cuarzo Carbonatos	Presencia de cuarzo	4 ± 2 %	CUARZO Arena de cuarzo	4% 4 ± 2 %
24 64	PORTLAND	Absorciones hacia 780 y 720 cm ⁻¹ (Portland)	1, 90	Cuarzo prácticamente puro	SIN Adición Presencia de cuarzo		41, 32	Zona de SO ₄ : 1100-1200 cm ⁻¹ terada Absorción en zona 950-1000 cm ⁻¹ Carbonatos	Presencia de S ⁼		ADICION DE ESCORIA Presencia de cuarzo.	
25 65	P-450	Hemihidrato Alto en C ₃ S (Portland)	1, 60	El espectro revela la material amorfo	SIN Adición		27, 33	Hemihidrato, K ₂ SO ₄ C ₂ S, C ₃ S Carbonatos	SIN Adición		SIN Adición	
26 66	PORTLAND	Hemihidrato Absorción hacia 1040 cm ⁻¹ Máximos a 730 - 780 cm ⁻¹ (Portland)	10, 40	Se identifica la Puzolana Canaria con bandas muy definidas	PUZOLANA CANARIA	Entre 19 y 33 %	39, 25	Hemihidrato Se identifica puzolana Canaria Bandas interferidas entre ambos R.S.M. (puzolana y cemento)	Se puede identificar Puzolana Canaria	18 ± 2 %	PUZOLANA CANARIA	18 ± 2 %
27 67	P-350	Abundante C ₂ S (980 cm ⁻¹) Vibración Al-O: 730 cm ⁻¹ (Port.) Carbonatos Muy meteorizado	2, 52	Cuarzo en gran proporción.	CUARZO	0, 8%	34, 60	Hemihidrato Absorciones a: 1055, 1030-40cm ⁻¹ Carbonatos	Presencia de S ⁼ y SO ₂		ADICION DE ESCORIA Presencia de cuarzo	

TABLA XVI (Cont.)

Cementos Portland con R. I. > 1 %

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)			TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION	
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	VALOR(R.I.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	DE DUCCION MATERIAL SILICEO (%)	DE DUCCION MATERIAL SILICEO (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)	
28	P-350	Hemihidrato Absorción hacia 1040 cm ⁻¹ . Absorción 700-800 cm ⁻¹ (Portland)	Se identifica con la Puzolana de Almagro Presencia de cuarzo en baja proporción	2, 42	Entre 4, 5 y 7 %	28, 40	Hemihidrato Absorción hacia 1030 cm ⁻¹ (material silíceo) C ₂ S	Presencia de material silíceo	3, 5 ± 2 %	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	3, 5 ± 2 %	
29	P-350	Alto en C ₂ S Zona 700-800 cm ⁻¹ (Portland) Carbonatos Muy meteorizado	Presencia de cuarzo	1, 78		31, 36	Bandas zona 1100-1200 cm ⁻¹ altas C ₂ S, C ₃ S Carbonatos	Presencia de SO ₂		Posible adición de escoria. Presencia de cuarzo		
30	P-350	Absorción hacia 1040 cm ⁻¹ Máximos en 740, 780 cm ⁻¹ (Port.) Meteorización	Presencia de cuarzo. Presencia de Puz. Almagro, aunque algunas bandas de absorción se solapan	2, 62	Entre 5 y 8 %	34, 20	Hemihidrato Absorción entre 1000-1040 cm ⁻¹ C ₂ S, C ₃ S Carbonatos	Presencia de S= Material silíceo	11 ± 2 %	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de S=(escoria)		
31	P-350	Mezcla de anhídrido, hemihidrato y singenita	Puzolana de Almagro Presencia de cuarzo	3, 10	Entre 6 y 10 %	28, 86	Hemihidrato Absorción en la zona 1000-1100 cm ⁻¹ (material silíceo)	Presencia de material silíceo	4 ± 2 %	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	4 ± 2 %	
32	PORTLAND	Hemihidrato Absorción zona: 1090-1200 cm ⁻¹ C ₂ S(980 cm ⁻¹) Máximos a 730, 780 cm ⁻¹ (Port..)	Presencia de Puzolana de Olot Presencia de cuarzo que sola algunas bandas de la puzolana.	1, 32	Entre 3, 5 y 5 %	29, 70	Hemihidrato Absorción 1090-1200 cm ⁻¹ (intensas). Hacia 1020 cm ⁻¹ (mat silíceo) Carbonatos	Material silíceo	5 ± 2 %	PUZOLANA DE OLOT Presencia de cuarzo	5 ± 2 %	

TABLA XVII

Cementos PAS

NUMERO	FIGURA	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)				TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION	
			ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR(R.I.) (%) Método c Portland puzolónico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R. I.)	DEDUCCION MATERIAL SILICEO (%)		VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	DEDUCCION MATERIAL SILICEO (%)		NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)	
33	73	PAS	Hemihidrato Elevado en C_3S 700-800 cm^{-1} Máximo de absorción en 720 cm^{-1} (PAS)	0, 51	No se identifica adición	SIN Adición	SIN Adición	26, 83	Hemihidrato. C_2S : 980-1000 cm^{-1} Zona 700-800 cm^{-1} con máximo en 720 cm^{-1} (PAS) Carbonatos.	SIN Adición	SIN Adición	SIN Adición		
34	74	PAS	Hemihidrato Alto en C_3S 700-800 cm^{-1} Máximo en 720 cm^{-1} , no existe a 780 cm^{-1} (PAS)	0, 73	Cuarzo muy escaso	SIN Adición	SIN Adición	25, 53	Hemihidrato, presencia de K_2SO_4 . C_2S : 980-1005 cm^{-1} Carbonatos: 710 cm^{-1} intensas). Meteorizado.	SIN Adición	SIN Adición	SIN Adición		
35	75	P - 450	Hemihidrato Absorción: 700-800 cm^{-1} . (Portland bajo en aluminatos - PAS) Meteorizado	0, 79	Cuarzo en elevada proporción.	SIN Adición Presencia de cuarzo	SIN Adición	28, 80	Hemihidrato. C_2S : (1005-980 cm^{-1}) Carbonatos. Meteorización.	SIN Adición	SIN Adición	SIN Adición Presencia de cuarzo Portland bajo en aluminatos: (PAS)		
36	76	PAS-350	Hemihidrato Alto en C_3S . (700-800 cm^{-1} . Máximo a 720 cm^{-1} . PAS) Anhidrita	0, 88	No se identifica adición	SIN Adición	SIN Adición	24, 78	Hemihidrato Absorción: 710-720 cm^{-1} Es PAS Carbonatos Anhidrita	SIN Adición	SIN Adición	SIN Adición		

TABLA XVIII

Cementos Puzolánicos

NUMERO	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base+ calcinación)				TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION	
		ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	VALOR(R.I.) (%) Método c. Método c. portland puzolómico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	DEDUCCION MATERIAL SILICEO (%)		VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION MATERIAL SILICEO (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)	
37	PUZ	Hemihidrato Absorción zona 1000-1100 cm ⁻¹ Absorción 700-800 cm ⁻¹	5, 67 3, 80	b y b' semejantes En b' se destacan los máximos de absorción claramente. Mat. Silíceo	El valor del R.I indica - mat. silíceo No hay ninguna adición estudiada.		Hemihidrato Absorción zona 1000-1100 cm ⁻¹ C ₂ S, C ₃ S	Presencia de material silíceo		Presencia de material silíceo. No corresponde a adición estudiada. (C ₂ S, C ₃ S, silíceo volante)			
38	PUZ	Hemihidrato Absorción hacia 1000 cm ⁻¹ Absorción zona: 700-800 cm ⁻¹	8, 08 2, 87	Puzolana de Al - magro. La diferencia entre b y b', es la existencia de bandas más intensas en b.	PUZOLANA DE ALMACRO (Augita)	Entre 19 y 30 %	Hemihidrato Absorción a 1040 cm ⁻¹ (puzolana)	Presencia de material silíceo	19, 8 (± 2%)	PUZOLANA DE ALMACRO	19, 8 (± 2%)		
39	PUZ	Hemihidrato Absorción zonas: 1000-1100, y 950-1000 cm ⁻¹ ; debido a la puzolana	7, 78 2, 95	Puzolana de Al - magro. Presencia de cuarzo. b y b' mejor cristalización	PUZOLANA DE ALMACRO	Entre 18 y 29%	Hemihidrato Puzolana, (1000-1100 cm ⁻¹) Carbonatos	Presencia de material silíceo	21, 5 (± 2%)	PUZOLANA DE ALMACRO	21, 5 (± 2%)		
40	PUZ	Hemihidrato absorción a 1020-1030 cm ⁻¹ intensa de puzolana	8, 54	Puzolana Canaria	PUZOLANA CANARIA		Hemihidrato Puzolana Canaria	Puzolana Canaria	15, 5 (± 2%)	PUZOLANA CANARIA	15, 5 (± 2%)		
41	PUZ	Hemihidrato Se identifica la Puzolana Canaria	17, 84 15, 5	Puzolana Canaria b : bandas más intensas que b	PUZOLANA CANARIA	Entre 34, 5 y 57, 5 %	Hemihidrato Se identifica la puzolana Canaria	Puzolana Canaria	35 (± 2%)	PUZOLANA CANARIA	35, 0 (± 2%)		
42	PUZ	Hemihidrato Absorción zona: 1000-1100 cm ⁻¹ (puzolana). Meteorización	6, 75 2, 83	Se identifica la Puzolana de Al - magro b y b' mejor cristalización	PUZOLANA DE ALMACRO	Entre 15 y 24, 5%	Hemihidrato Absorción a 1040 cm ⁻¹ de la puzolana	Presencia de material silíceo Presencia de S ⁼	21, 5 (± 2%)	PUZOLANA DE ALMACRO % alterado por presencia de S ⁼			

TABLA XVIII (Cont.)
Cementos Puzolánicos

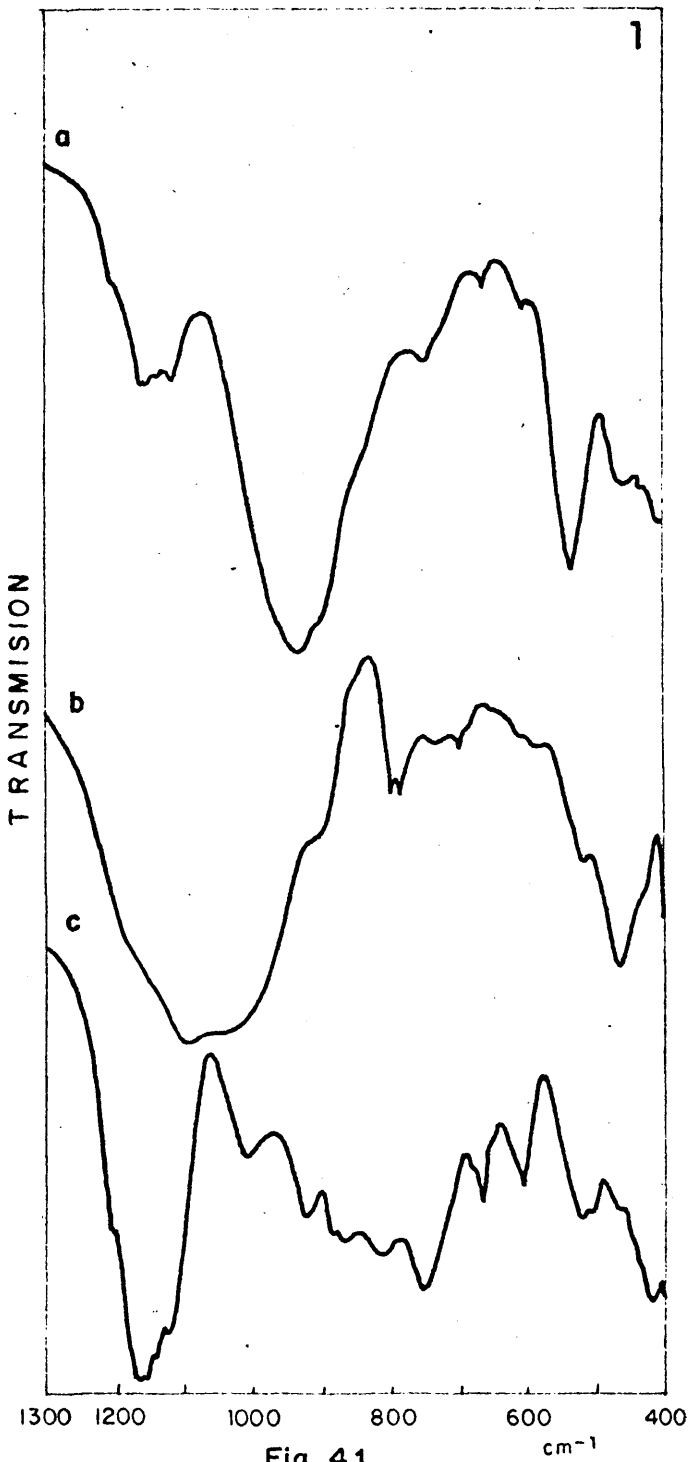
NUMERO	FIGURA	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)			TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION	
			ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	VALOR (R.I.) (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)
43	83	PUZ	Hemihidrato Absorción zona: 1000-1100 cm ⁻¹ Absorción: 700-800 cm ⁻¹	8,39 Método c. portland 3,32 Método c. puzolánico	Se identifica con la Puzolana de Almagro (augita)	Entre 19,5 y 31 %	48,75	Hemihidrato Absorción a 1030 cm ⁻¹ de la puzolana. Carbonatos	Material silíceo	30,8 (± 2%)	30,8 (± 2%)	PUZOLANA DE ALMAGRO	30,8 (± 2%)
44	84	PUZ	Absorción zona: 1000-1100 cm ⁻¹ de la puzolana Absorción zona: 700-800 cm ⁻¹	12,76	Se identifica puzolana Canaria Presencia de cuarzo	Entre 24 y 40,5 %	51,24	Se identifica Puzolana Canaria en 1035, 1100-1150 cm ⁻¹ Carbonatos	Puzolana Canaria	34,3 (± 2%)	34,3 (± 2%)	PUZOLANA CANARIA	34,3 (± 2%)
45	85	PUZ	Hemihidrato Absorción a 1080 cm ⁻¹ Absorción amplia a 700-800 cm ⁻¹	2,13	Se observa Puzolana de Olot al identificar b	Entre 7,5 y 10 %	33,90	Hemihidrato Absorción entre 700-740 cm ⁻¹	Presencia de S ⁻ Material silíceo.	10,8 (± 2%)	10,8 (± 2%)	PUZOLANA DE OLOT	Presencia de S ⁻ , altera %.
46	86	PUZ	Hemihidrato Absorción hacia 1000 cm ⁻¹	8,74	Puzolana de Almagro (augita). Se omite b	Entre 20 y 32,5 %	50,56	Hemihidrato Absorción a 1030 cm ⁻¹ , de material silíceo	Contiene material silíceo	33,3 (± 2%)	33,3 (± 2%)	PUZOLANA DE ALMAGRO	33,3 (± 2%)
47	87	PUZ	Absorción zona: 1000-1100 cm ⁻¹ Meteorizado	5,14	Presencia exclusiva de cuarzo. No existe diferencia entre b y b'. Se omite b.	4%	30,06	Hemihidrato C ₃ S, C ₂ S. Carbonatos Presencia de cuarzo	Presencia de cuarzo	5,5 (± 2%)	5,5 (± 2%)	ADICION DE CUARZO (Arena silícea)	5,5 (± 2%)
48	88	PUZ	Hemihidrato Absorción a 1000 y 1120 cm ⁻¹ , de material silíceo	4,74	Puzolana Canaria		32,70	Absorción hacia 1030 cm ⁻¹	Material silíceo	9,0 (± 2%)	9,0 (± 2%)	PUZOLANA CANARIA	9,0 (± 2%)

TABLA XIX

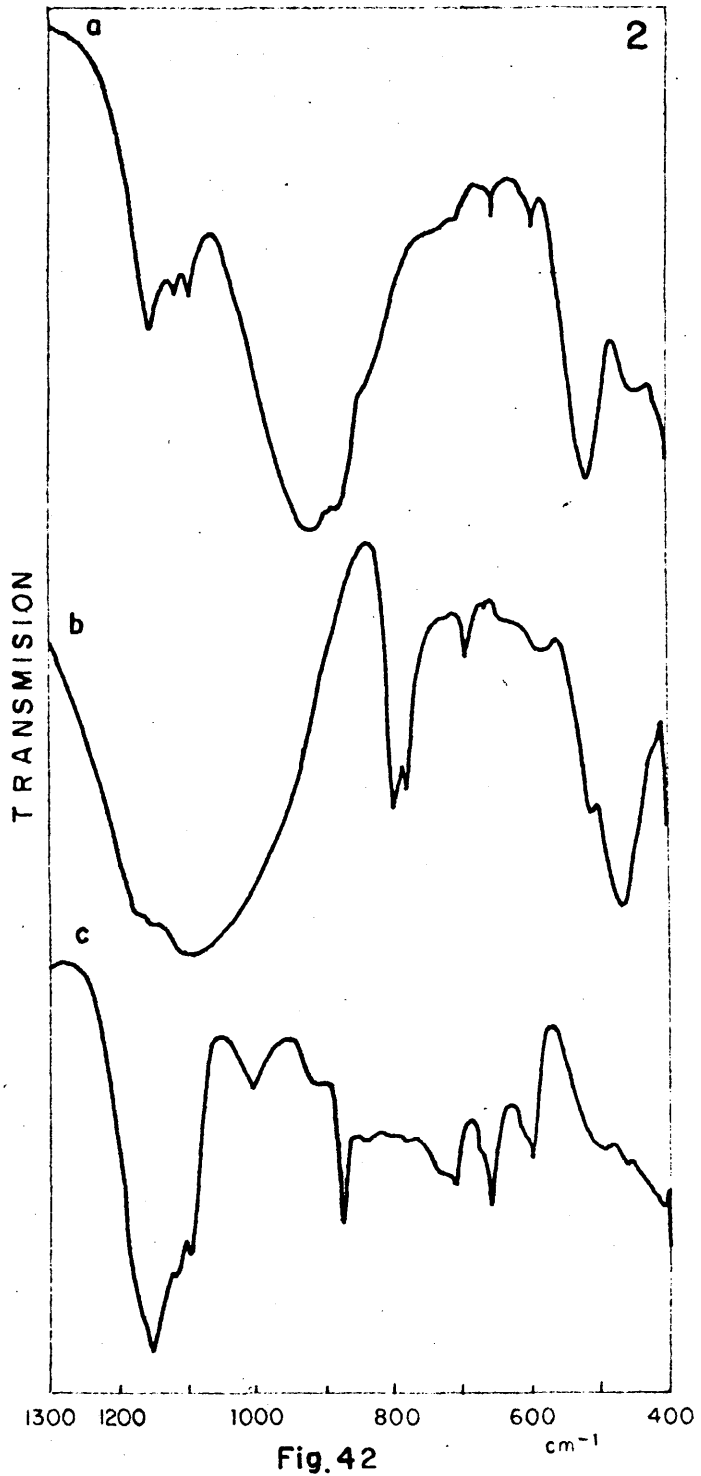
Cementos PAS-Puzolánicos

NUMERO	FIGURA	TIPO DE CEMENTO (Designación comercial)	CEMENTO ANHIDRO		ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)			TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)				CONCLUSION			
			ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	VALOR (R.I.) (%) Método c. Portland puzolánico	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.I.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	VALOR (R.S.M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA (R.S.M.)	MATERIAL SILICEO	DEDUCCION (%)	NATURALEZA DEL MATERIAL SILICEO CONTENIDO	(%)	
49	89	PAS	Hemihidrato. C ₃ S Absorción 1000-1100 cm ⁻¹ . Zona: 700-800 cm ⁻¹ (PAS) Meteorizado	Se identifica puzolana de Almagro Presencia de cuarzo	2, 76	Entre 5, 5 y 8, 5%	30, 94	Absorción 1000-1100cm ⁻¹ (Material silíceo) Máximo a 1040 cm ⁻¹ . Carbonatos	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	7 (±2%)	Presencia de S ⁻ que puede alterar R.S.M % adición:	30, 94	Presencia de S ⁻ (escoria)	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de S ⁻ (escoria)	
50	90	PAS-PUZ	Zona 1000-1200 cm ⁻¹ alterada Zona 700-800cm ⁻¹ revela PAS	Puzolana de Almagro Alto contenido de cuarzo	5, 33	Entre 4 y 7%	34, 50	Absorción 1000-1100 cm ⁻¹ (mat. silíceo adicionado) Presencia de cuarzo. PAS. Carbonatos	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de cuarzo	2%	% de adición total:	34, 50	Presencia de S ⁻ (escoria) y de cuarzo	PUZOLANA DE ALMAGRO Presencia de S ⁻ (escoria) y de cuarzo	
51	91	PAS-PUZ	Absorción muy intensa a 1000-1100 cm ⁻¹ (adición silicea)	Puzolana Canaria (b y b' son casi idénticos. Se omite b'.)	8, 49	Entre 16 y 26%	45, 72	Se identifica la puzolana Canaria	PUZOLANA CANARIA		PUZOLANA CANARIA	45, 72	Se identifica la puzolana Canaria	PUZOLANA CANARIA	27 (±2%)
52	92	PAS-PUZ	Absorción 1000-1100 cm ⁻¹ (material silíceo adicionado).	Puzolana de Almagro (b y b' son casi idénticos. Se omite b' en la figura)	12, 71	Entre 30 y 48%	51, 02	Absorción 1000-1100 cm ⁻¹ . No se llega a identificar el tipo de puzolana	PUZOLANA DE ALMAGRO		Material silíceo adicionado	51, 02	Material silíceo adicionado	PUZOLANA DE ALMAGRO	34 (±2%)
53	93	PAS-PUZ	Semejante a nº 52	Se identifica la puzolana de Almagro (Augita) (se omite b')	12, 52	Entre 16 y 27%	52, 78	Espectro alterado por la puzolana	PUZOLANA DE ALMAGRO		Material silíceo adicionado	52, 78	Espectro alterado por la puzolana	PUZOLANA DE ALMAGRO	36, 5 (±2%)
54	94	PAS-PUZ	Absorción muy intensa 1000-1100 cm ⁻¹	Puzolana Canaria Semejanza entre b y b'. Se omite b	8, 73	Entre 16 y 27%	44, 17	Solapamiento de bandas de absorción de los R. S. M del cemento y la puzolana. Carbonatos	PUZOLANA CANARIA		PUZOLANA CANARIA	44, 17	Solapamiento de bandas de absorción de los R. S. M del cemento y la puzolana. Carbonatos	PUZOLANA CANARIA	25 (±2%)

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



1.— C. PORTLAND



a: CEMENTO ANHIDRO

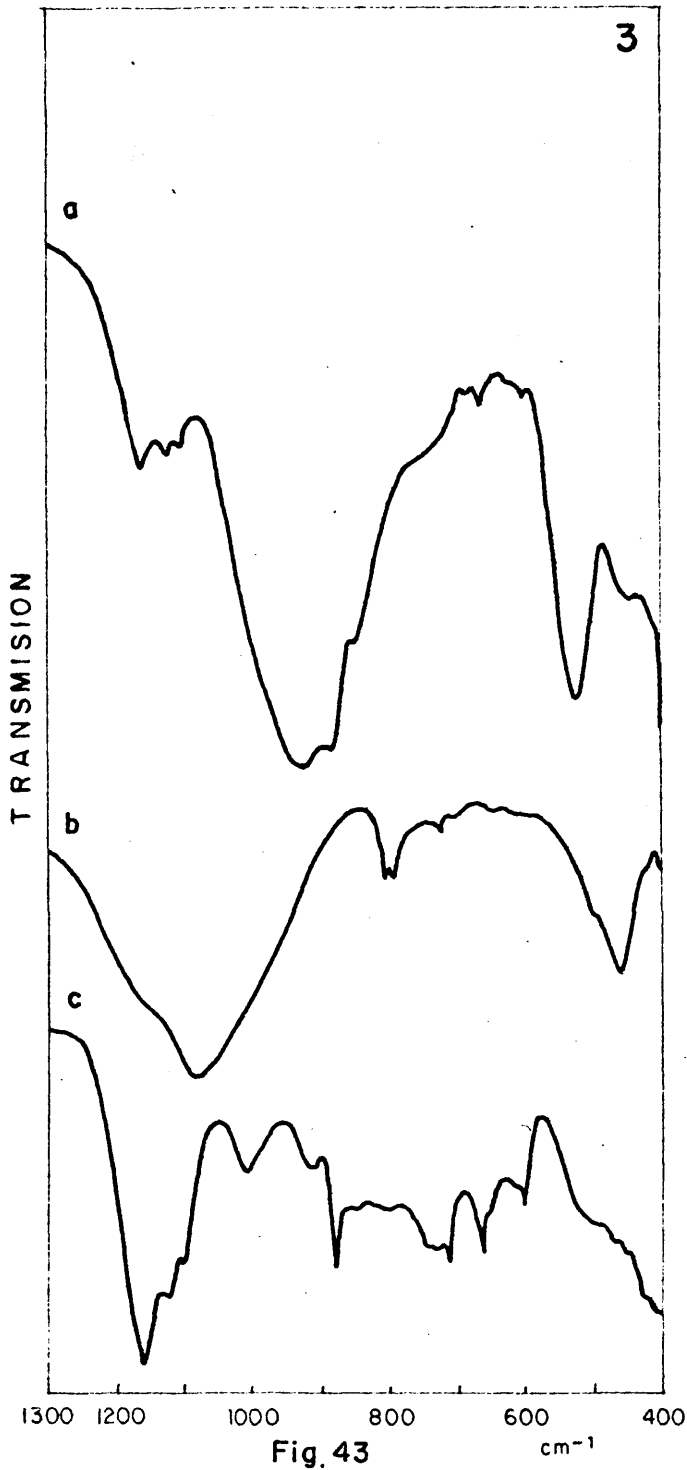
b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

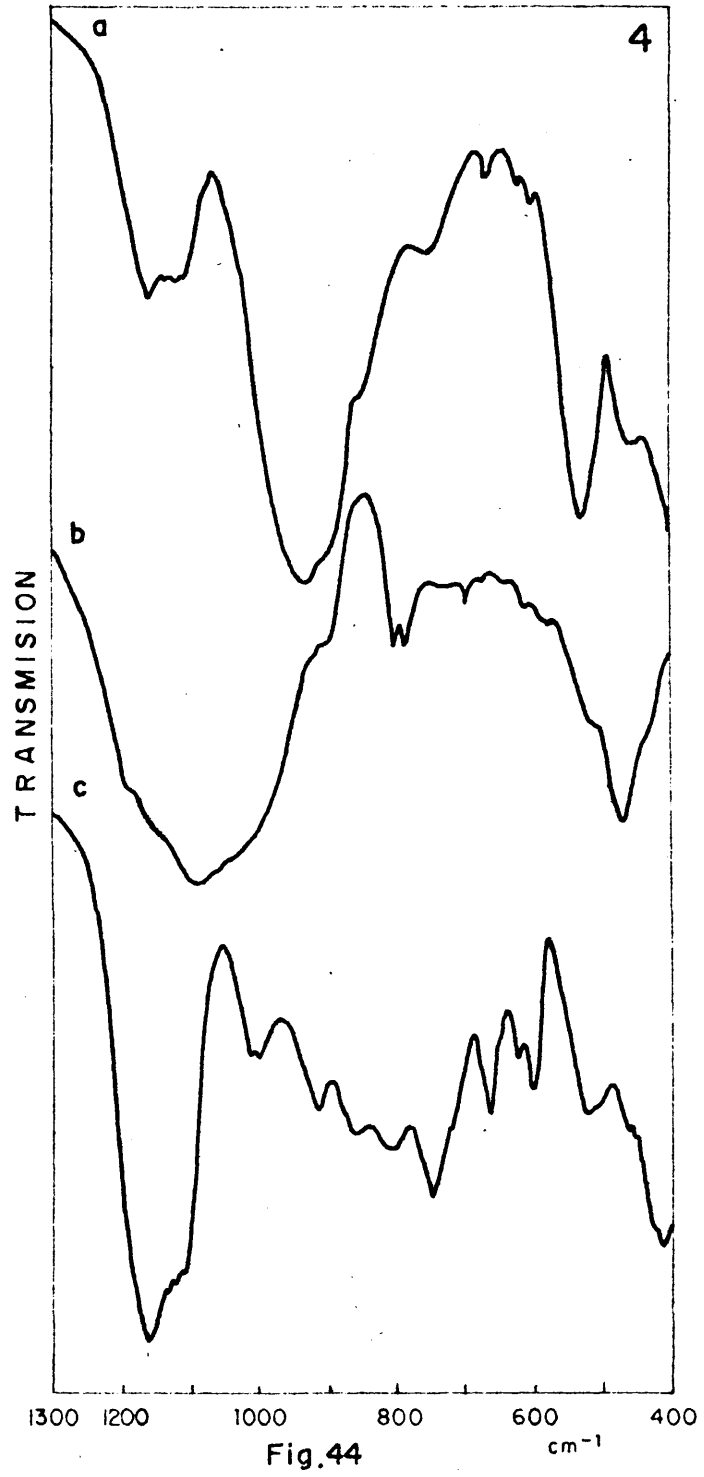
c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

2.— C. PORTLAND

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



3.- C. PORTLAND



4.- C. PORTLAND

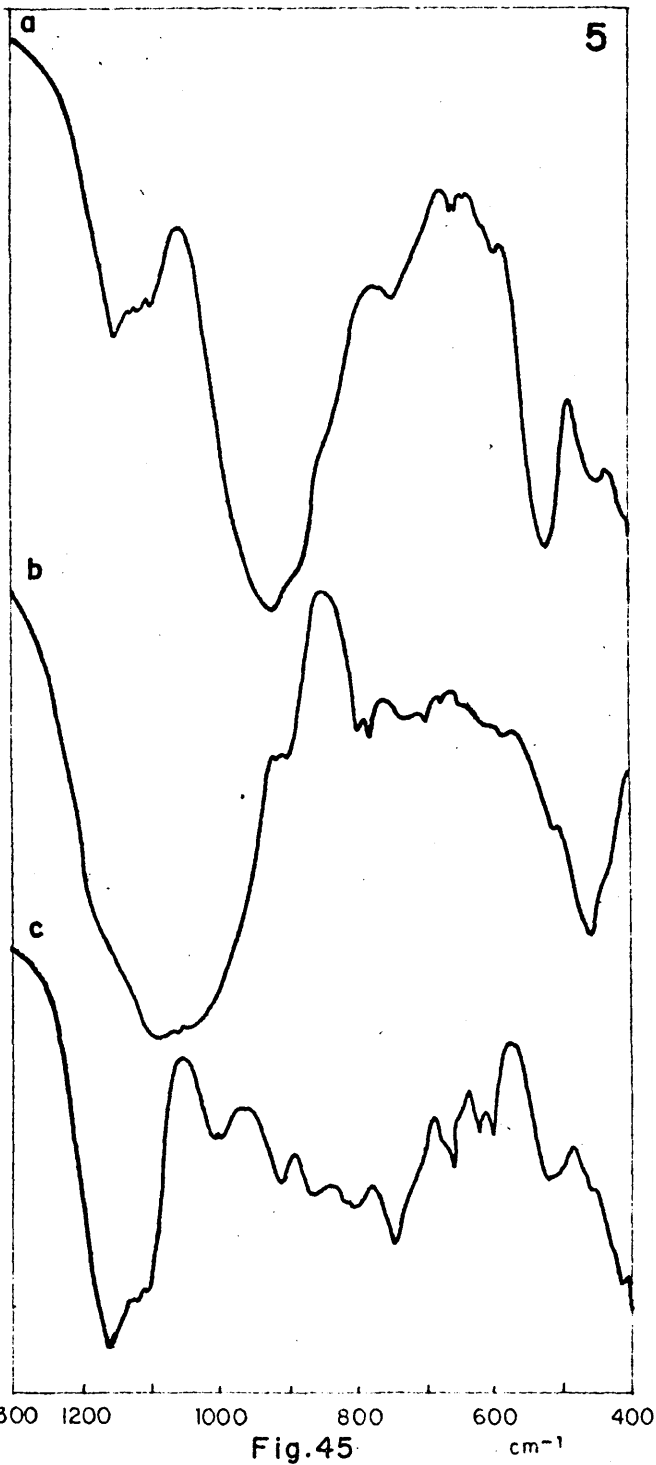
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



5.- C. PORTLAND

6.- C. PORTLAND

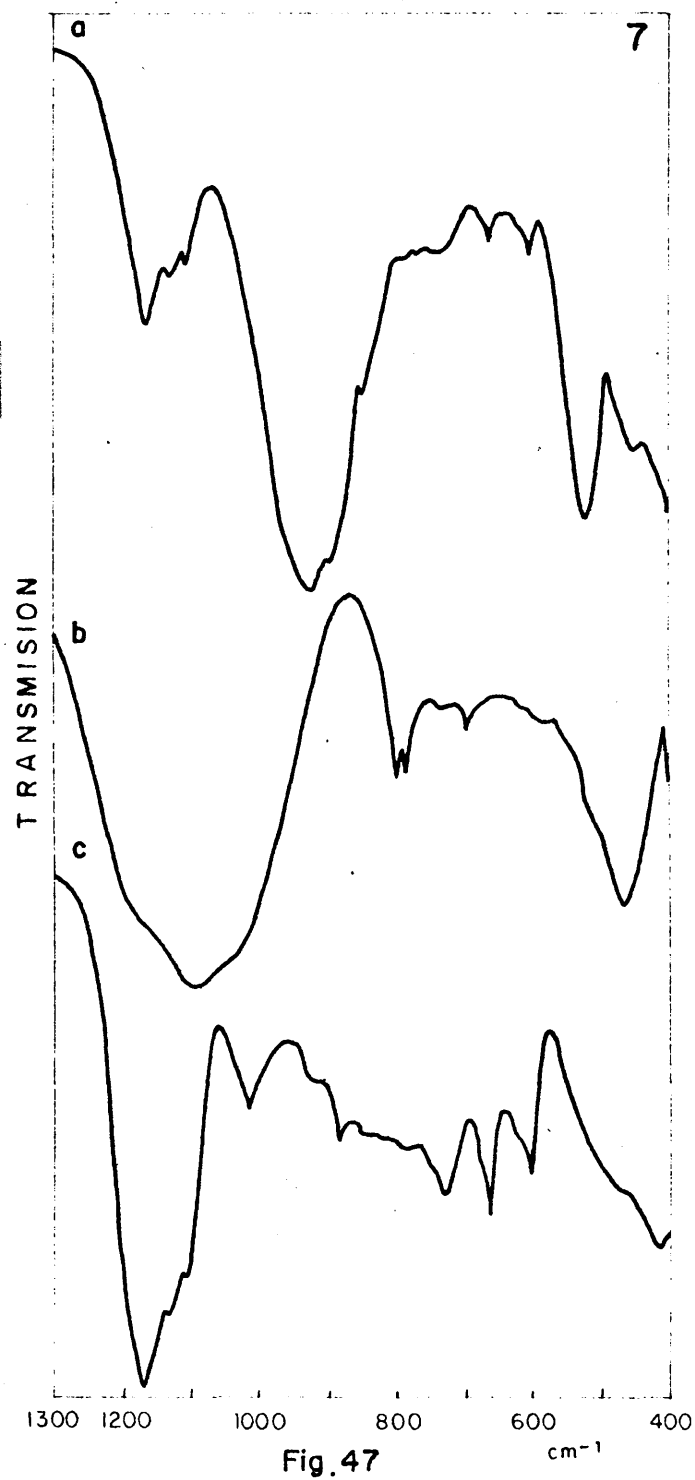
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



7.- C. PORTLAND



8.- C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES

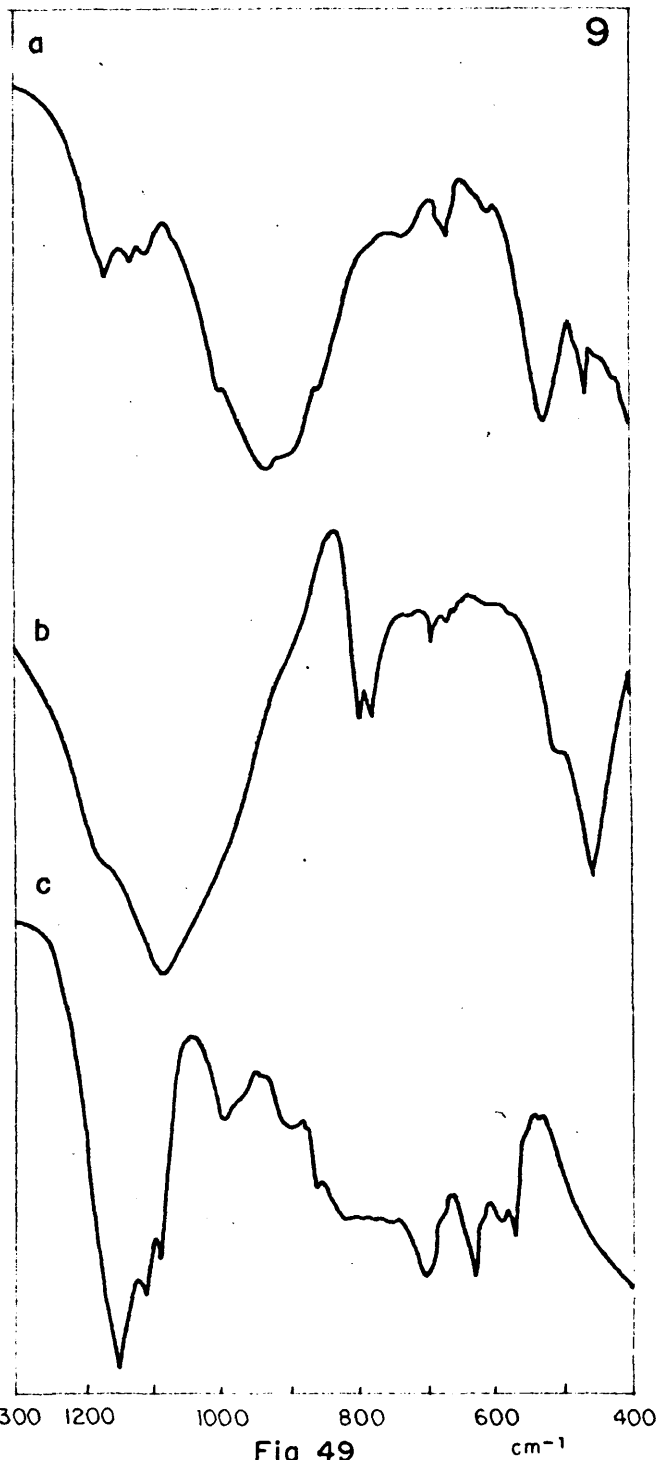


Fig. 49

9.- C. PORTLAND



Fig. 50

10.- C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolónico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



11.- C. PORTLAND



12.- C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES

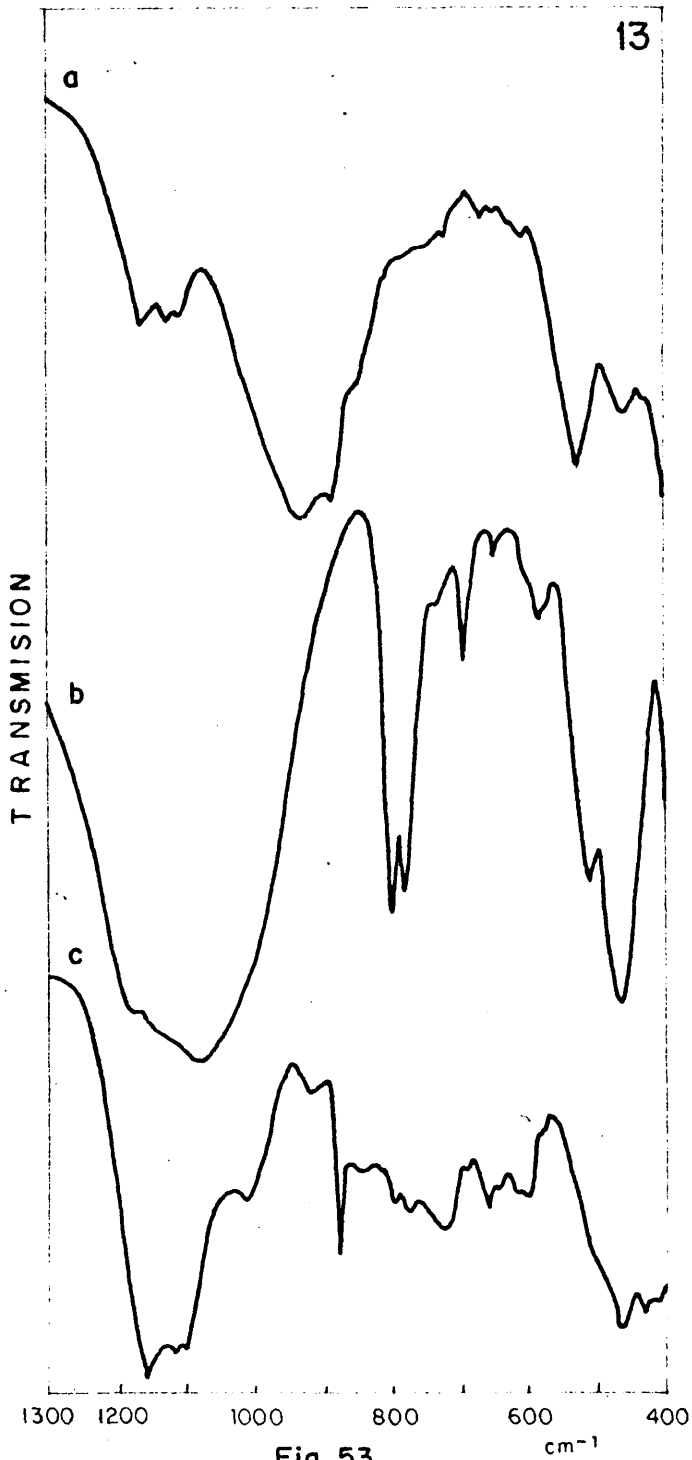


Fig. 53

13.- C. PORTLAND

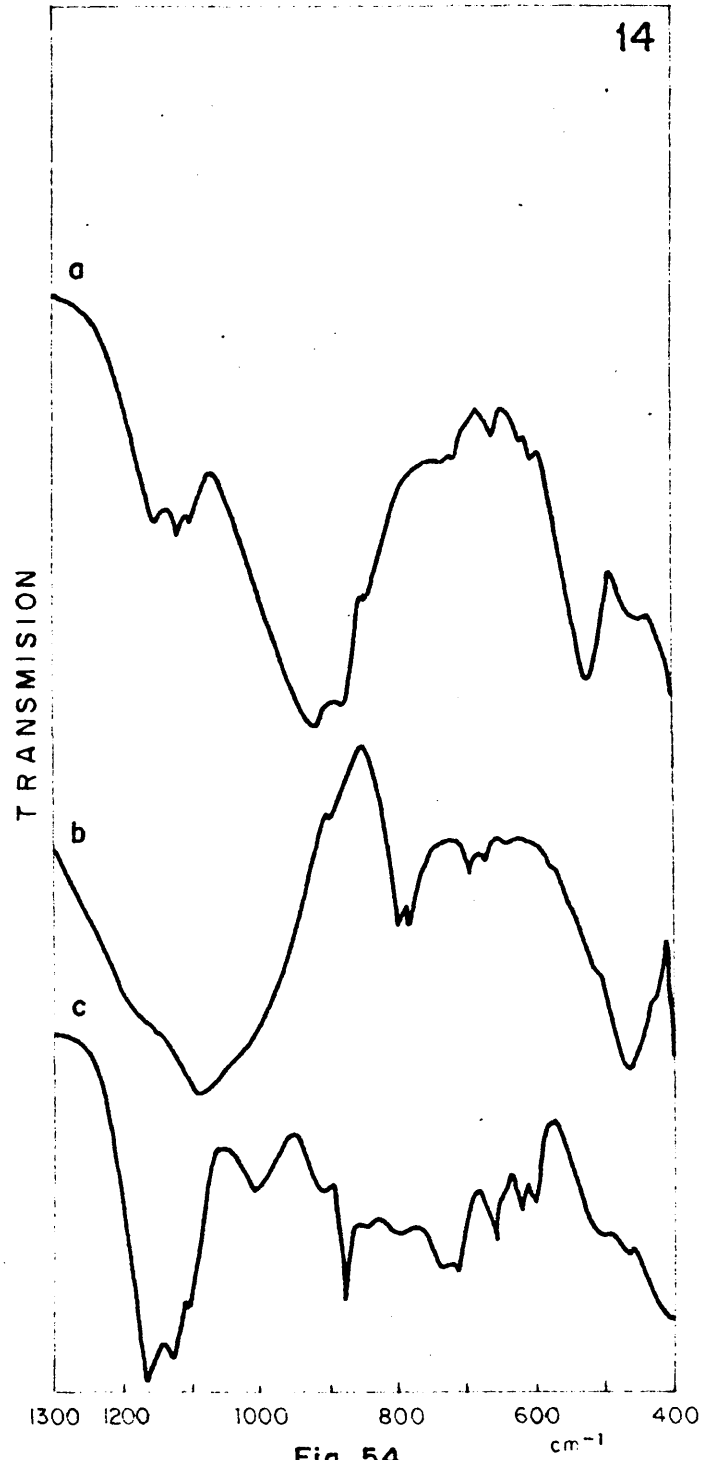


Fig. 54

14.- C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES

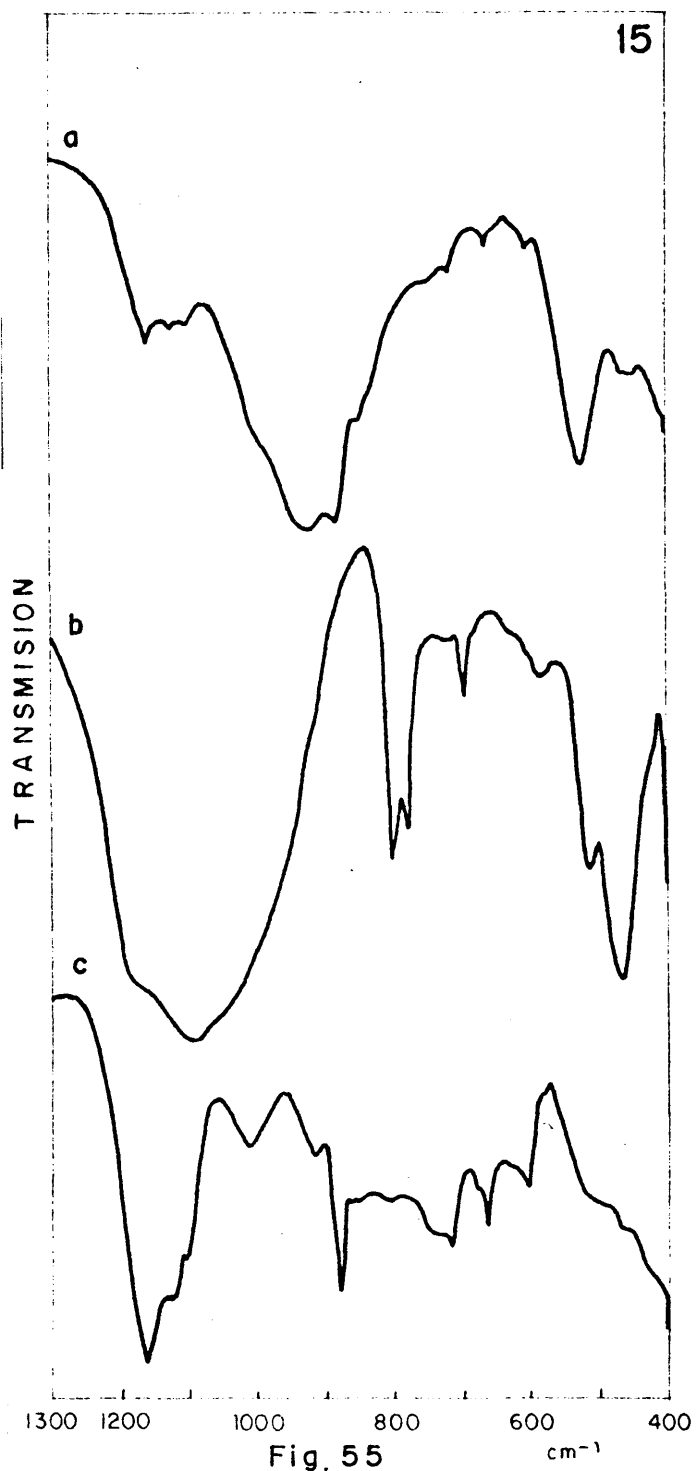


Fig. 55

15.- C. PORTLAND

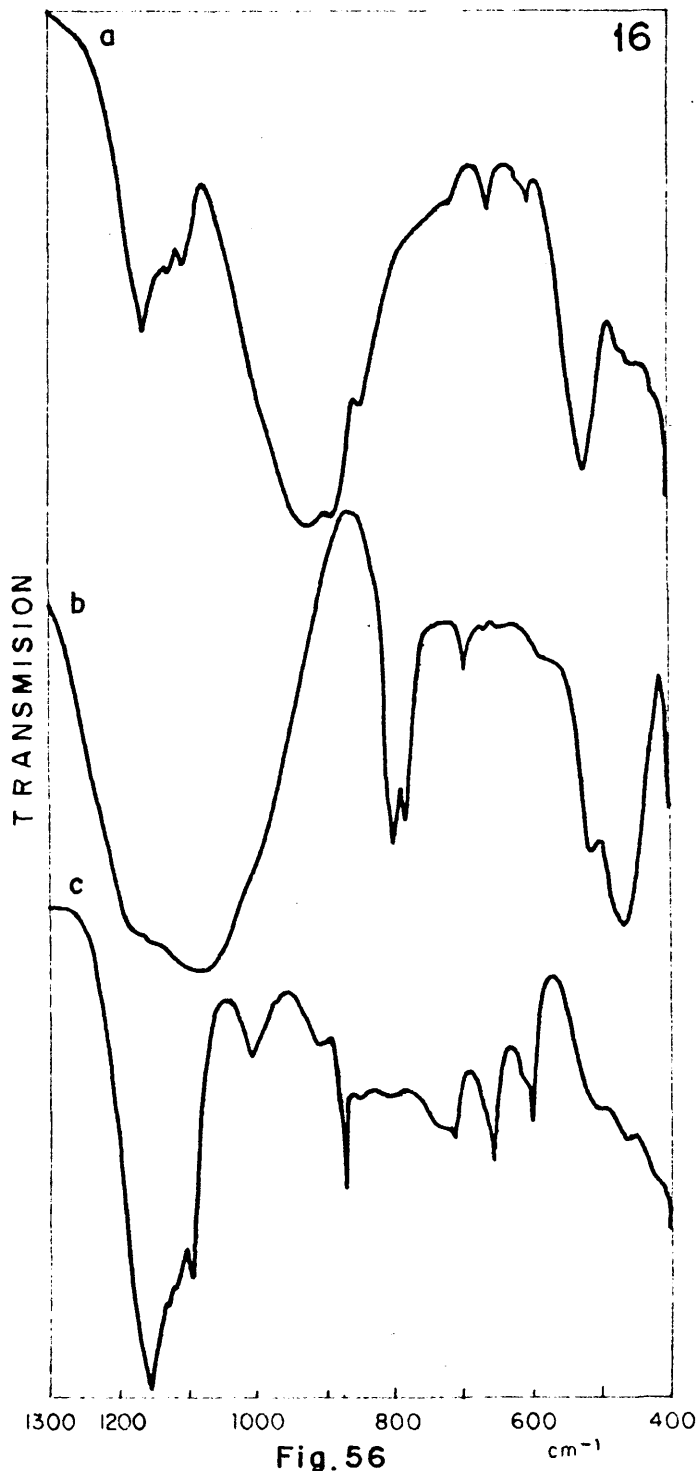


Fig. 56

16.- C. PORTLAND

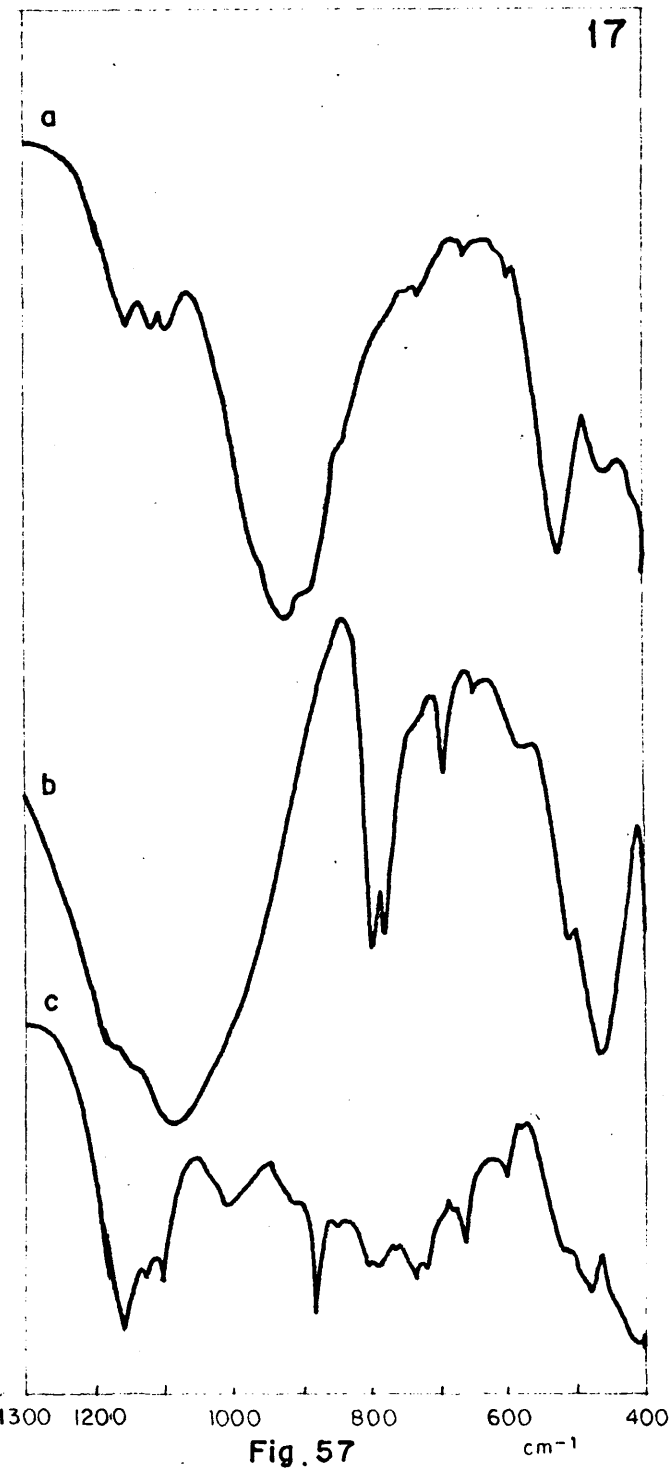
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

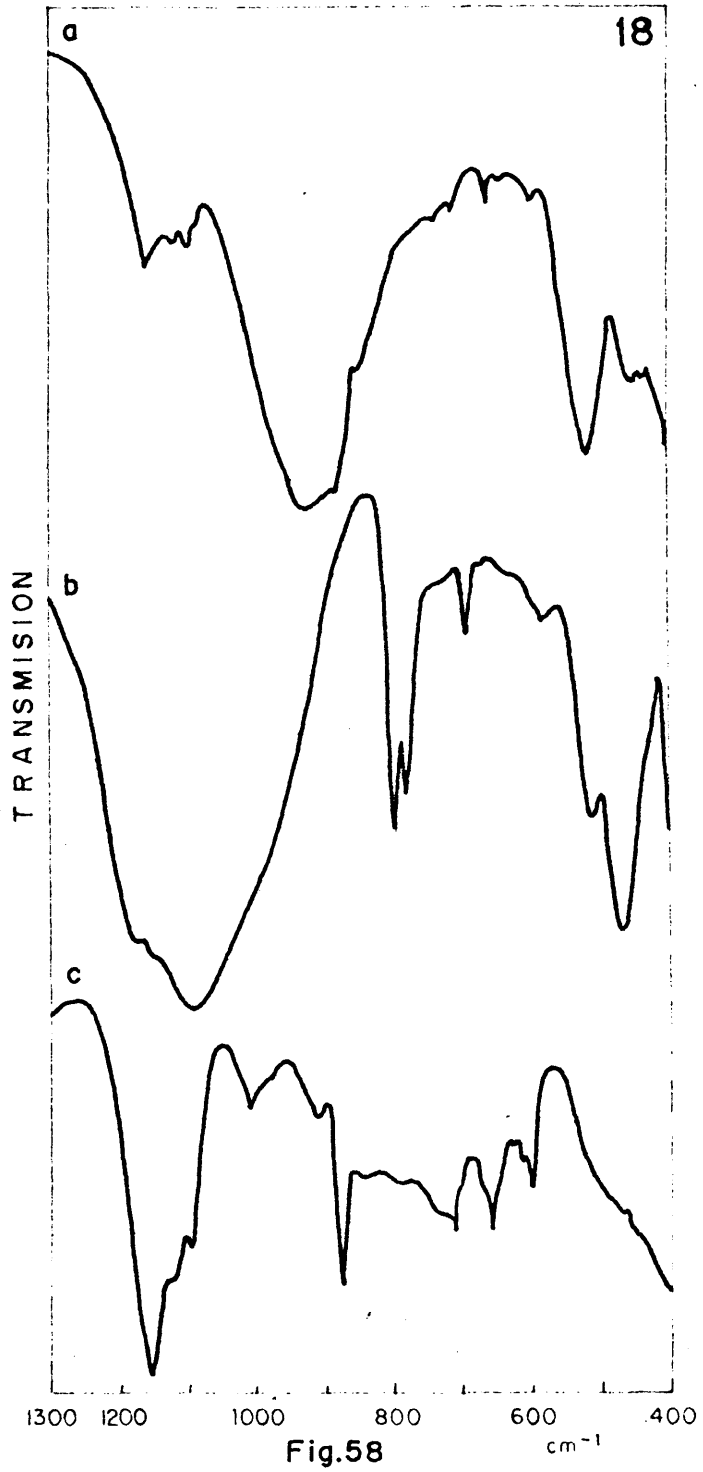
b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



17.- C. PORTLAND



a: CEMENTO ANHIDRO

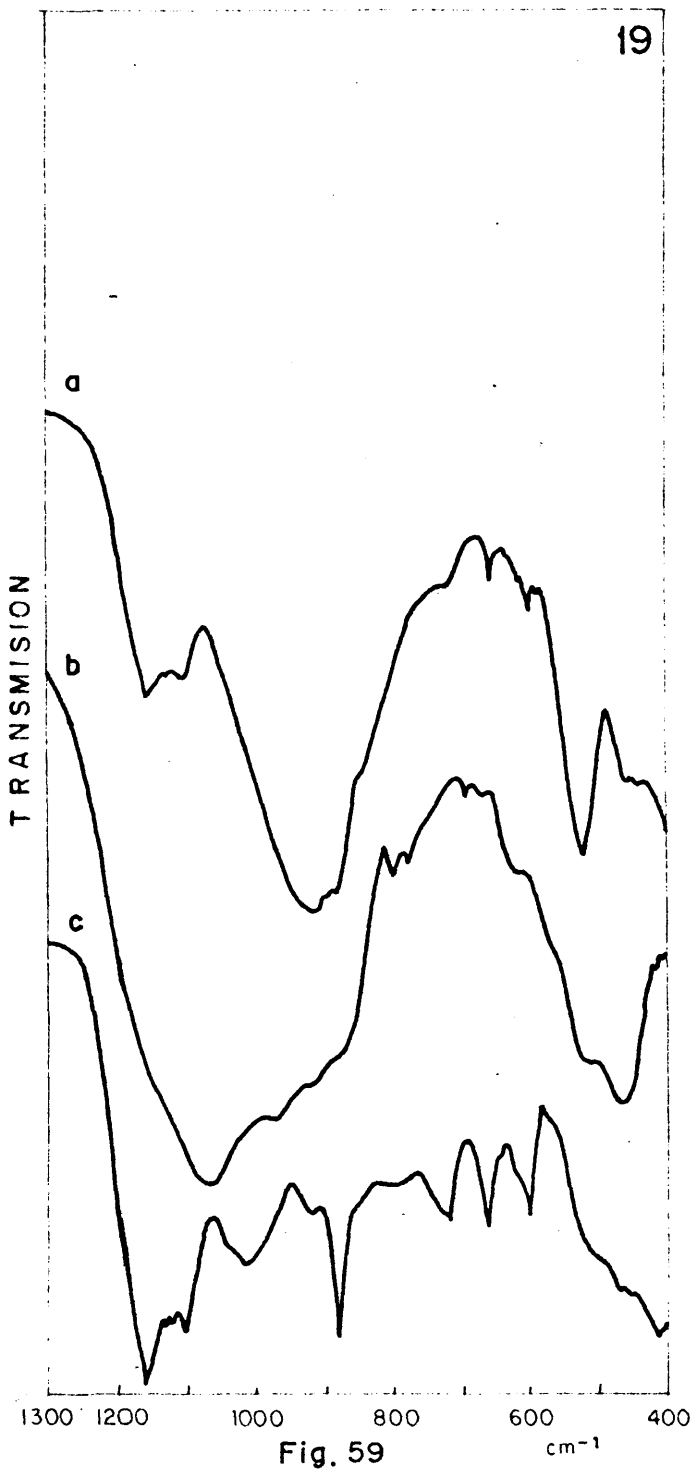
b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

18.- C. PORTLAND

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



19.- C. PORTLAND



20.- C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO - METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



21.- C. PORTLAND



22.- C. PORTLAND

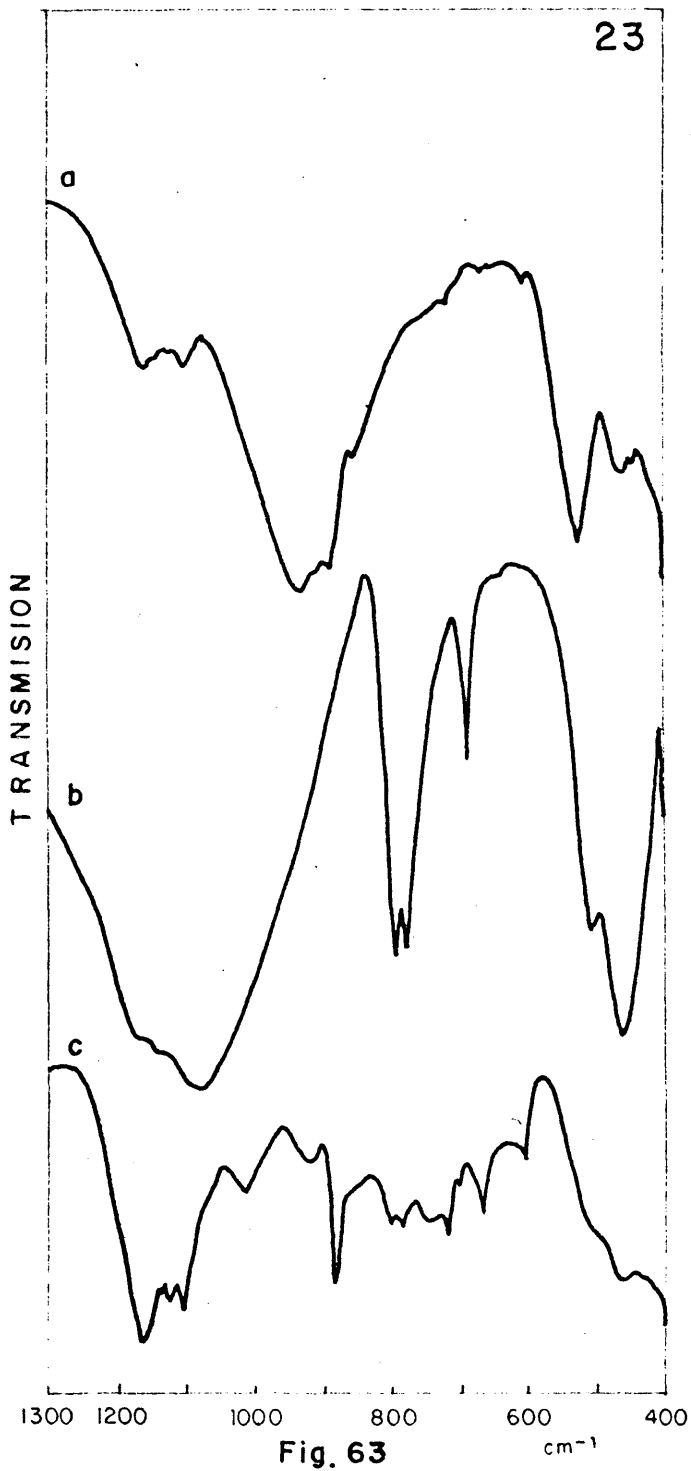
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS PORTLAND COMERCIALES



23.-C. PORTLAND



24.-C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



25.-C. PORTLAND



26.-C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES

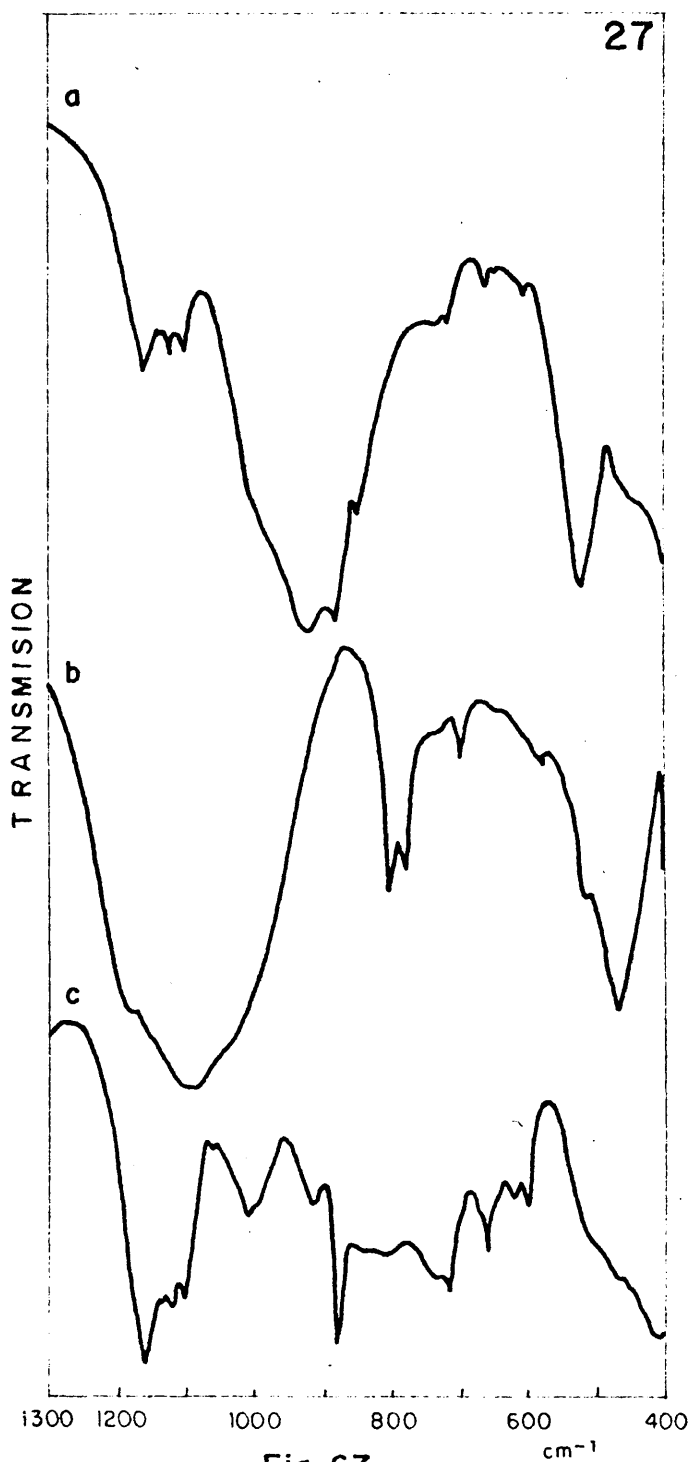


Fig. 67

27.-C. PORTLAND

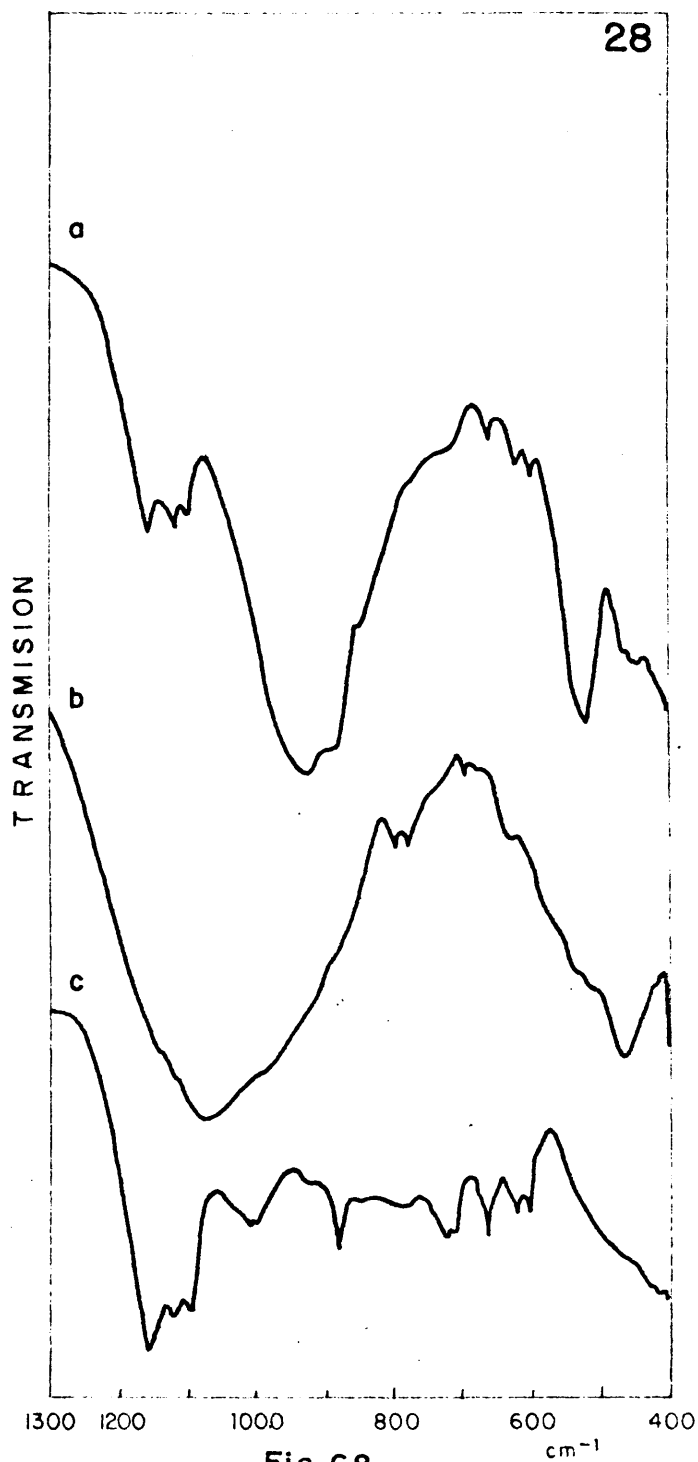


Fig. 68

28.-C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES

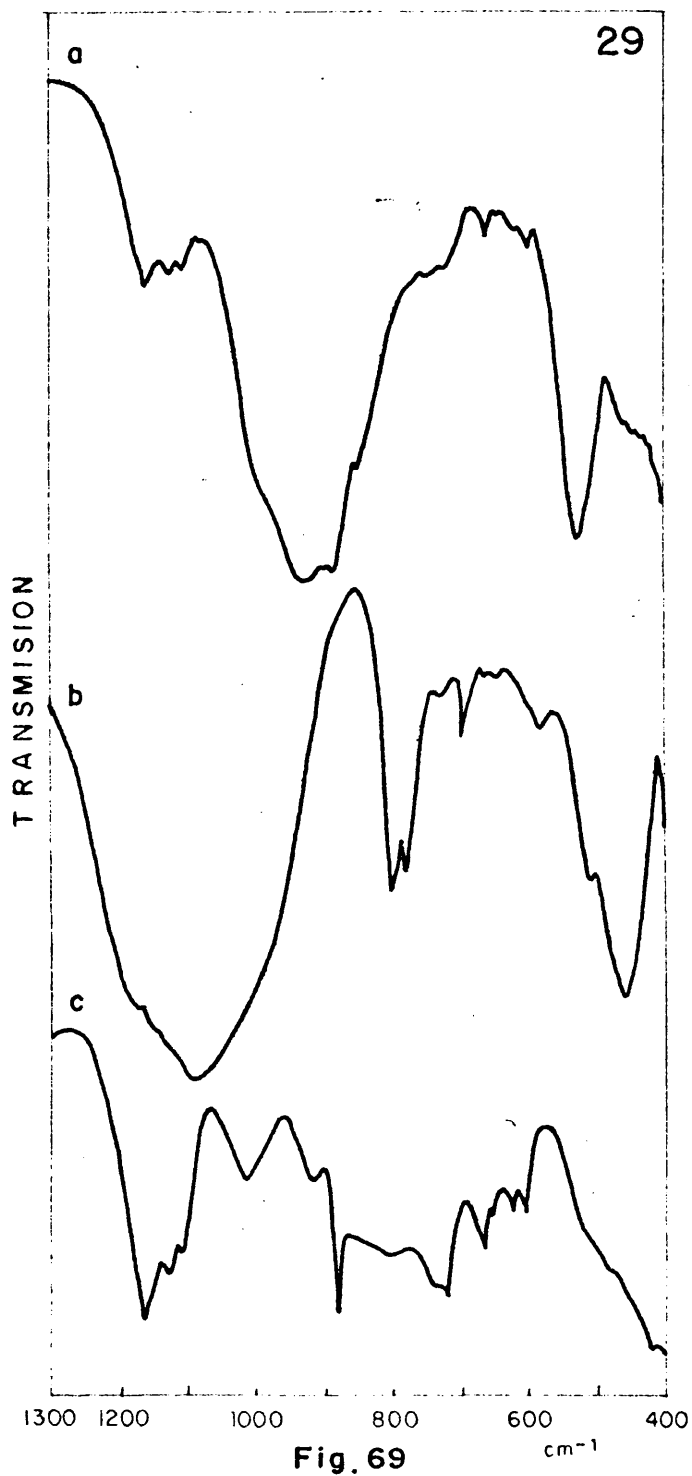


Fig. 69

29.- C. PORTLAND

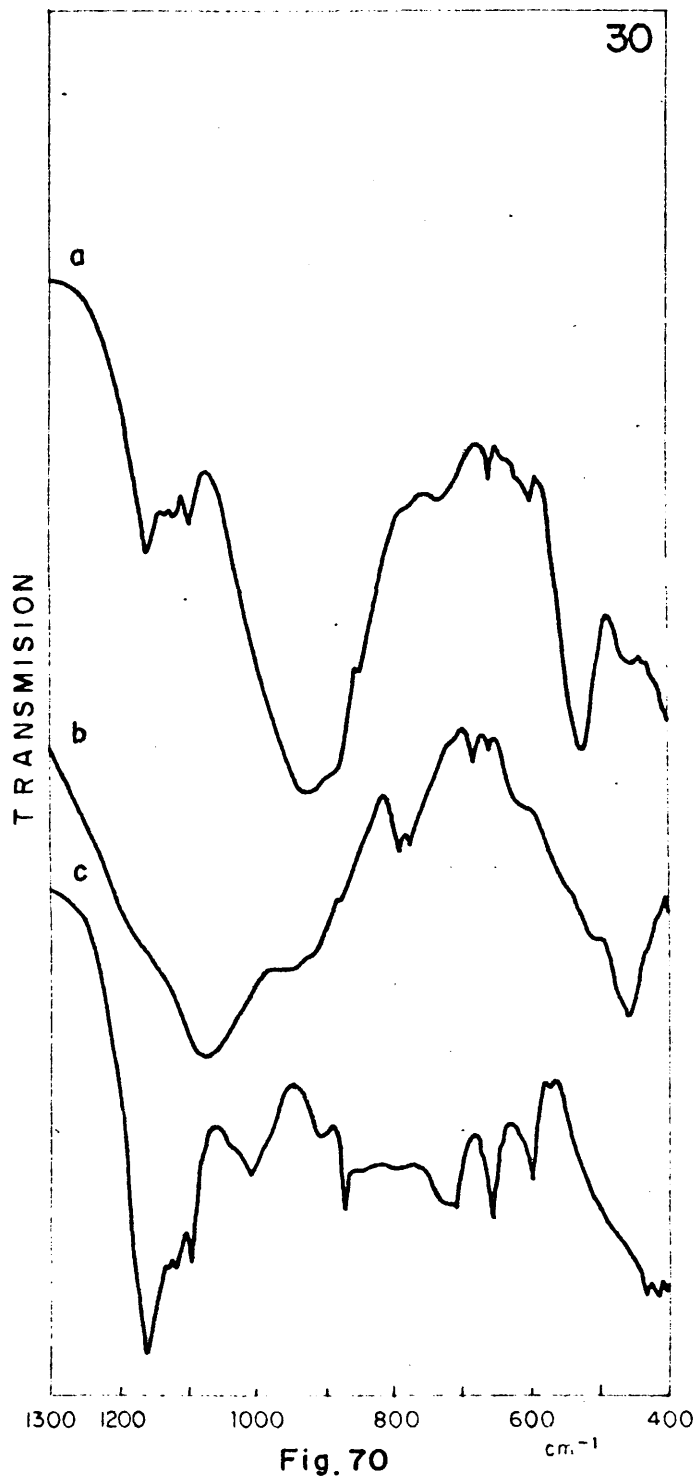


Fig. 70

30.- C. PORTLAND

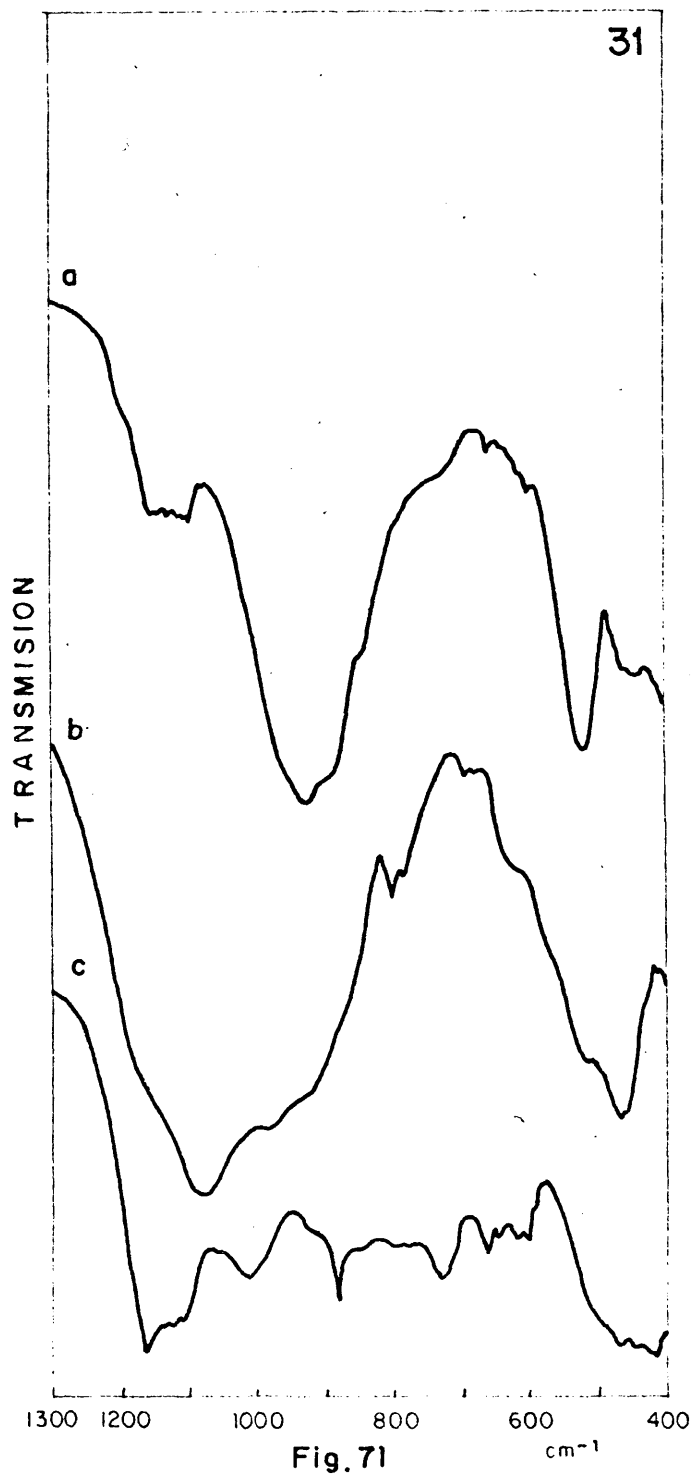
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO - METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



31.- C. PORTLAND



32.-C. PORTLAND

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



Fig. 73

33.- C. PAS

34.- C. PAS



Fig. 74

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



35.-C. PAS

36.-C. PAS

a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



37.-C. PUZ

38.-C. PUZ



a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



39.-C. PUZ

40.-C. PUZ



a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



Fig. 81

41.- C. PUZ



Fig. 82

42.-C.PUZ

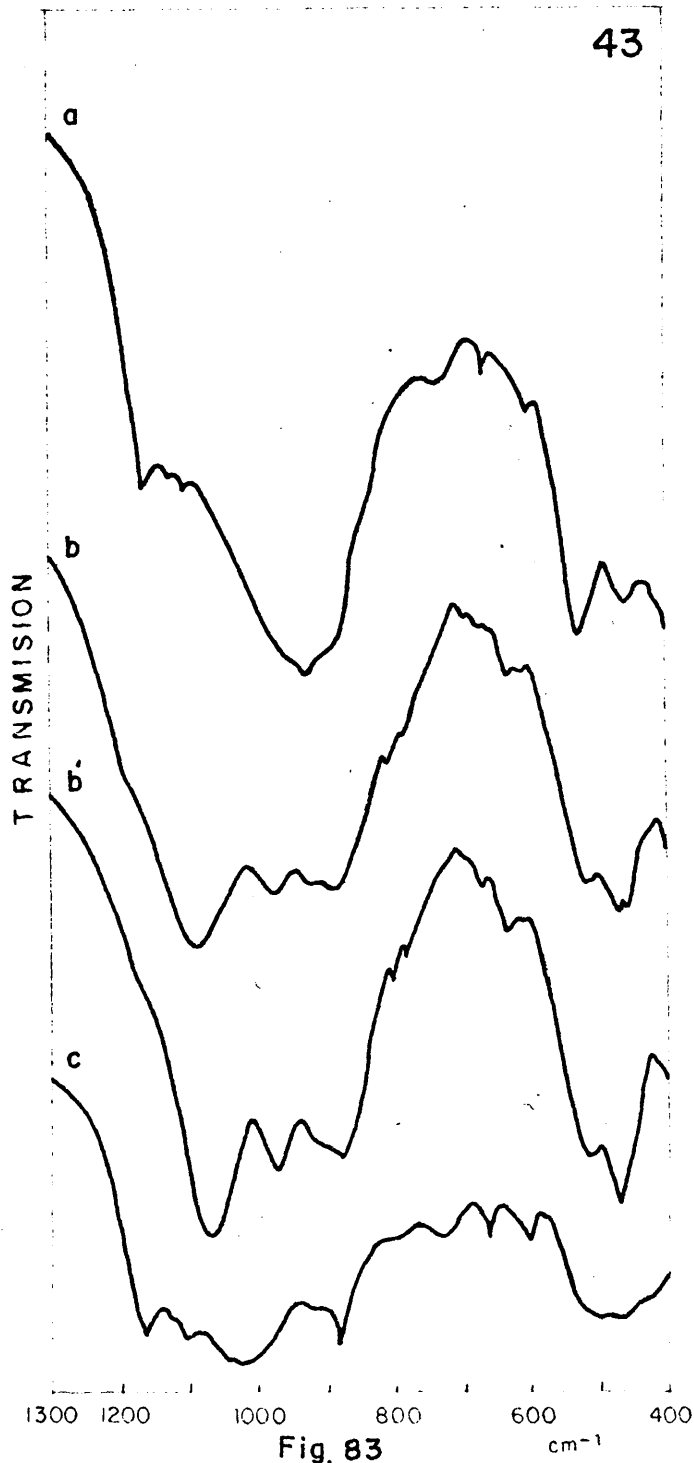
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



43.-C. PUZ

44.-C. PUZ



a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



45.-C. PUZ

46.-C. PUZ

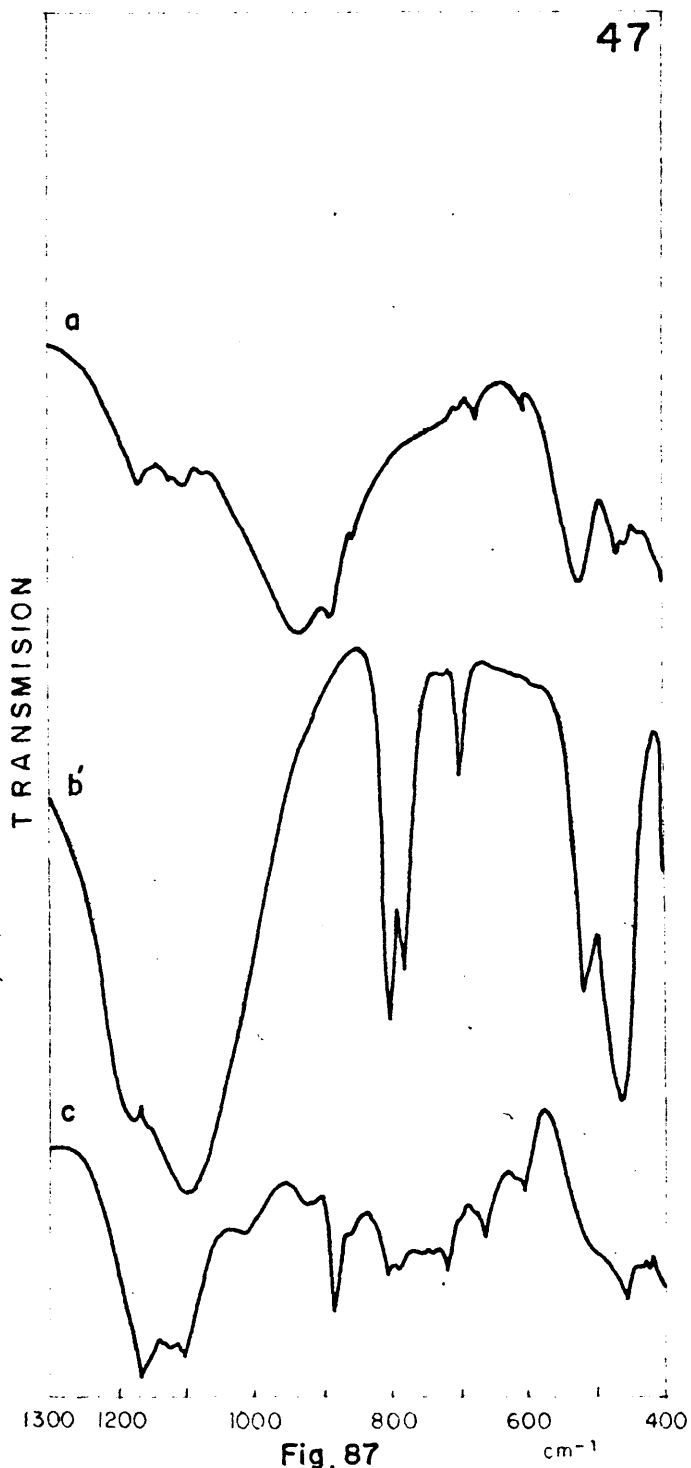
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



47.-C. PUZ

a: CEMENTO ANHIDRO

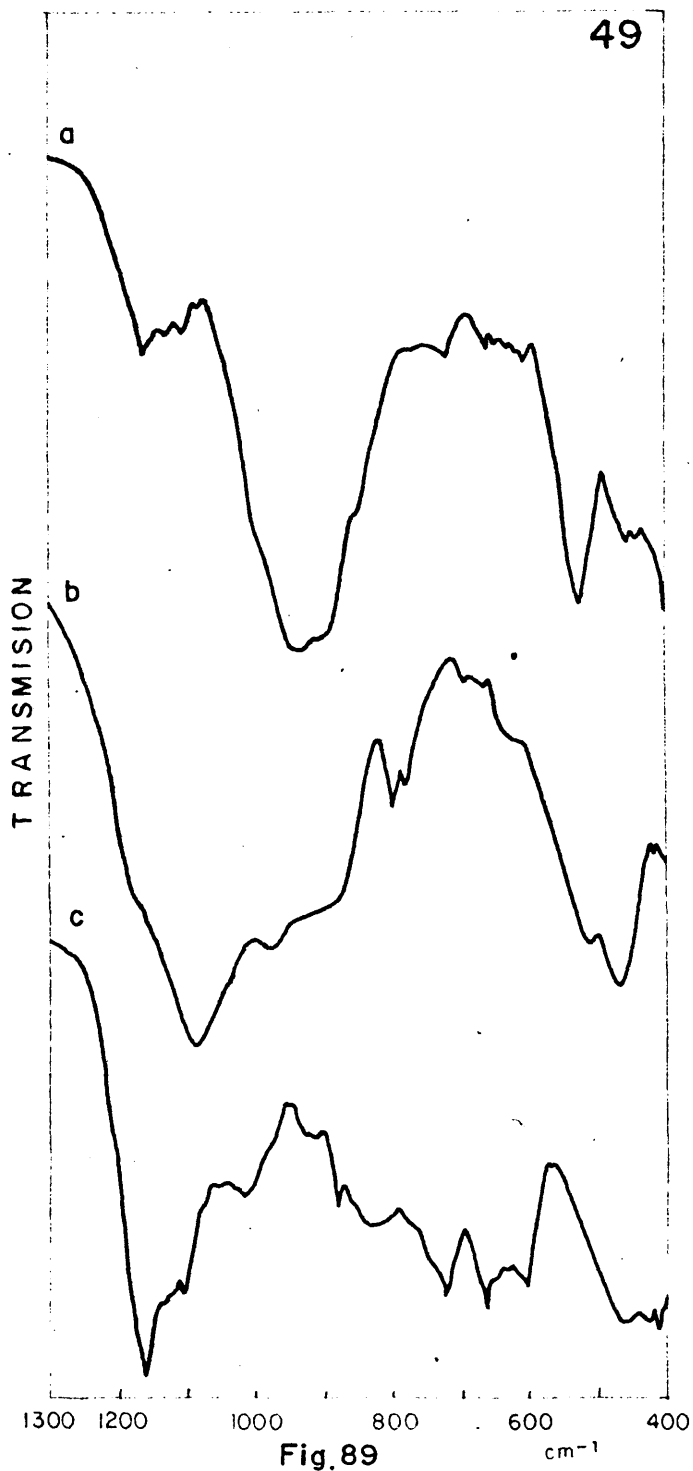
b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

48.-C. PUZ

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



49.- C. PAS-PUZ

50.- C. PAS-PUZ



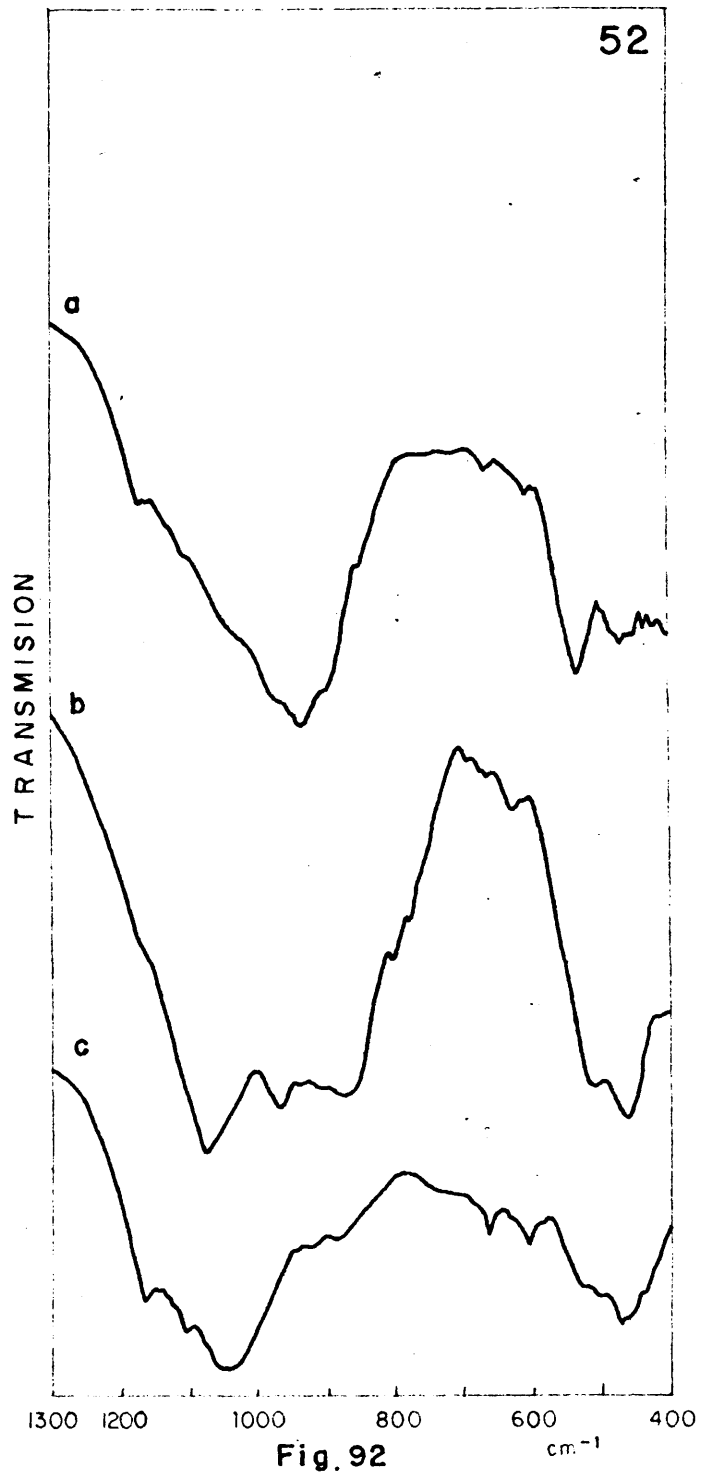
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



51.- C. PAS - PUZ

52.- C. PAS - PUZ

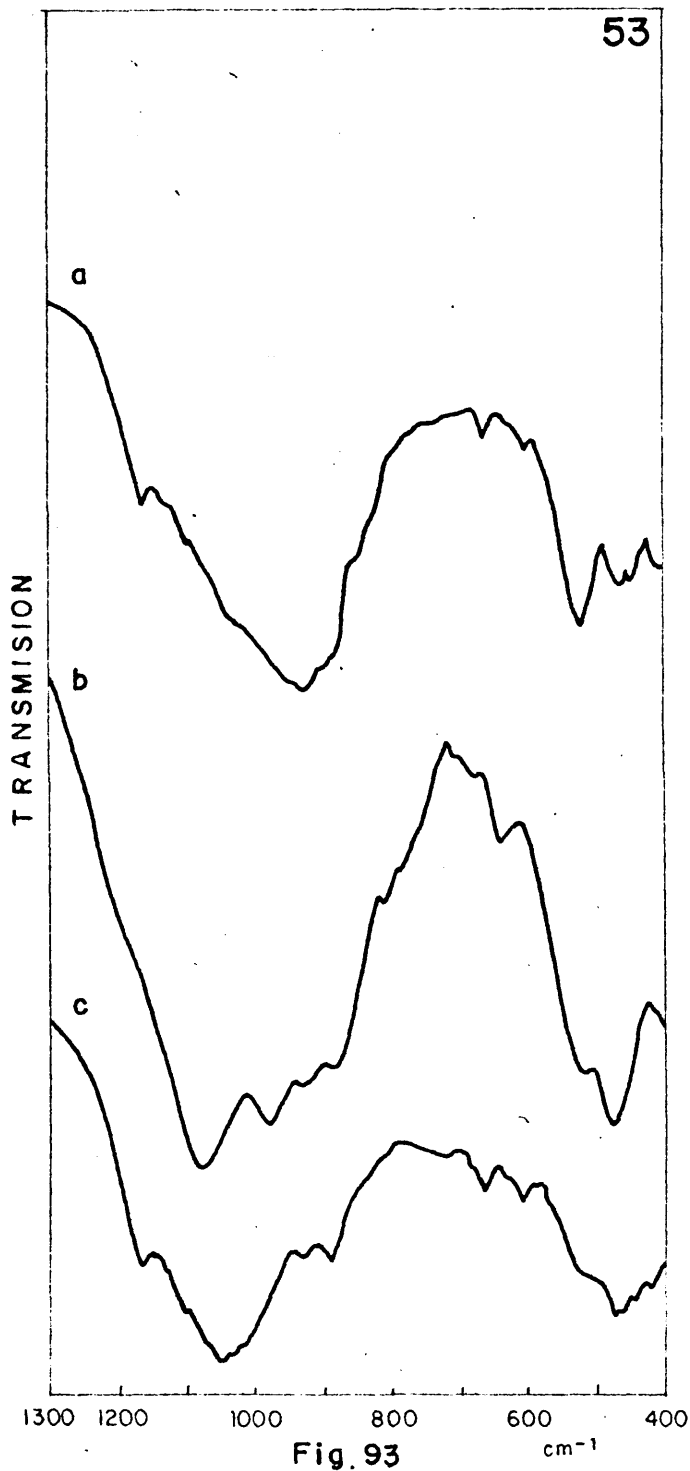
a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

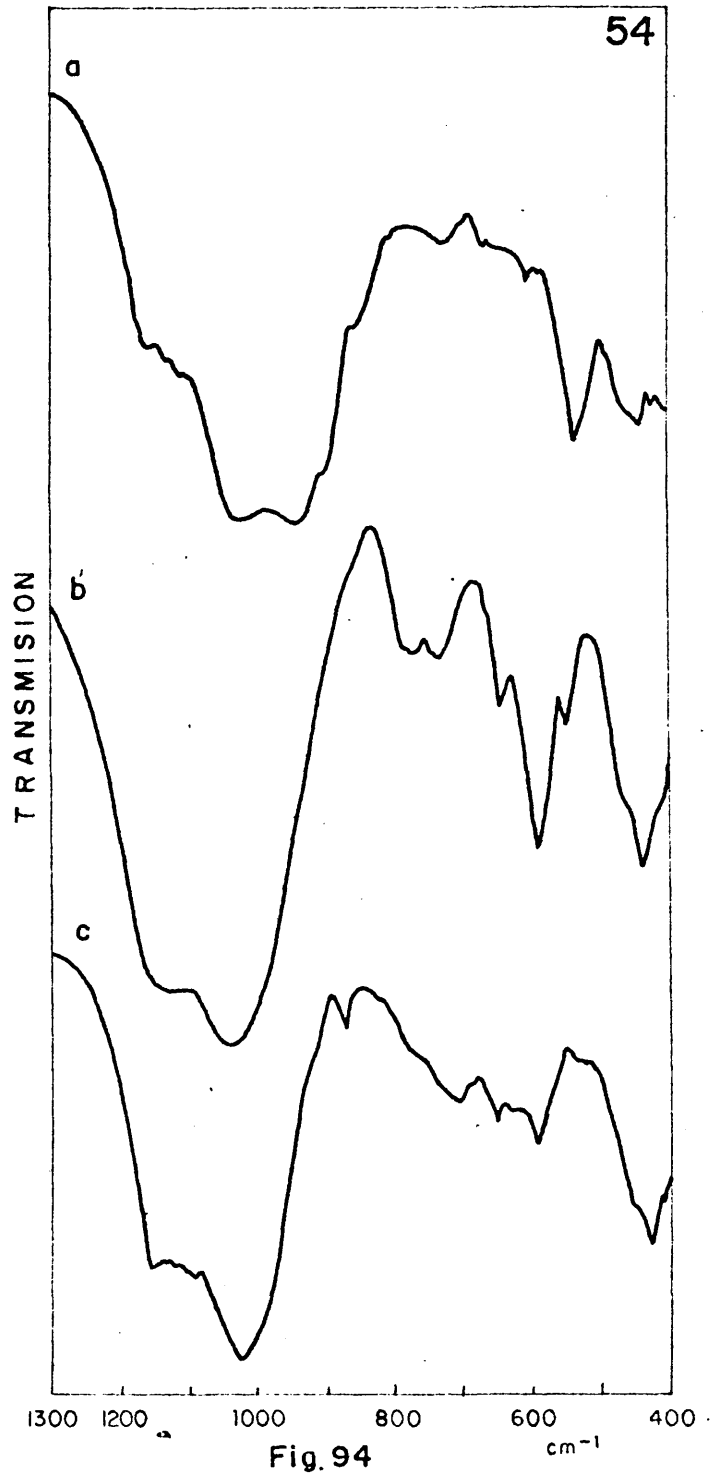
b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolónico)

c: RESIDUO SALICILICO - METANOLICO

ESPECTROS IR DE CEMENTOS (PORTLAND) COMERCIALES



53.- C. PAS-PUZ



a: CEMENTO ANHIDRO

b: RESIDUO INSOLUBLE (Método C. portland)

b': RESIDUO INSOLUBLE (Método C. puzolánico)

c: RESIDUO SALICILICO-METANOLICO

54.- C. PAS-PUZ

tisfactorios a los cementos comerciales estudiados para conocer el tipo y contenido de adición silíceo presente en el conglomerante.

2º) El análisis químico del cemento es orientativo sobre su contenido de puzolana o arena, al observar un porcentaje bajo de CaO, y un elevado valor del R. I., así como sobre la presencia de carbonato cálcico, por el valor de la P. F..

3º) Si el porcentaje de adición es elevado, el espectro infrarrojo del cemento anhidro refleja, la presencia de material silíceo en la banda de absorción hacia $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$.

4º) El valor del R. I. $> 1 \%$ señalado, para considerar la existencia de una adición es adecuado, y ningún cemento con R. I. $\leq 1 \%$ contiene puzolana o material silíceo adicionado (salvo escoria).

5º) En el espectro infrarrojo del R. I. al ataque ácido-base del cemento se identifica el tipo de adición que contiene tal como se perseguía. Se observa generalmente presencia de cuarzo (procedente del crudo), aunque en pequeña proporción, cuyo porcentaje se puede hallar mediante la medida de la absorbancia de la banda de absorción a 697 cm^{-1} .

En el caso de mezcla de puzolanas, si las bandas características de cada una de ellas no estuvieran solapadas se podría también realizar la identificación. Si la mezcla es de puzolana y arena silíceo, es posible detectar ambos materiales, dependiendo de su porcentaje relativo.

6º) Es muy amplio el intervalo de valores del porcentaje de puzolana contenida, que se obtiene a partir del valor del R. I. del cemento; necesita la identificación previa del tipo de puzolana y el conocimiento del R. I. de la propia puzolana.

Por lo tanto el valor deducido para el porcentaje de adición es sólo indicativo.

7º) En el espectro IR del residuo salicílico-metanólico del cemento anhidro, se observa la presencia de material silíceo (absorción zona $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$), y, en algún caso en que el porcentaje es muy elevado (cemento PUZ), se puede incluso identificar la adición.

8º) El valor del residuo salicílico-metanólico del cemento anhidro proporciona el porcentaje de adición silíceas total contenido.

9º) En el caso de observar presencia de S^{2-} (olor a SH_2 característico) o presencia de SO_2 , no se pueden obtener resultados cuantitativos por el momento, ya que esto revela existencia de escorias que alteran el valor del R. S. M. . Estas adiciones, requerirían una investigación complementaria.

10º) Cuando se incorporan cenizas volantes, cuya presencia se detecta ría por la posible existencia de los inquemados, se obtienen valores - elevados del residuo salicílico-metanólico. Un estudio acerca de este tipo de adiciones silíceas activas permitiría la aplicación del método.

11º) El método seguido para la obtención del R. I. (el correspondiente al cemento portland o a cemento puzolánico) no influye sustancialmente en la identificación de la adición silíceas. La diferencia se debe a que por el método del cemento puzolánico los materiales que componen el R. I. se encuentran en un estado de cristalización más elevado y su valor cuantitativo es menor, respecto al R. I. hallado por el método del cemento portland. La razón se explica al considerar el grado de ataque de la muestra de cemento en cada uno de los casos.

7. - DISCUSSION

7. - DISCUSION

Determinación de las Características Específicas y del Contenido de Adición en diversos Tipos de Cementos.

TIPO DE CEMENTO	CEMENTO ANHIDRO (ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA - ANALISIS QUIMICO)	ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R. I. ataque ácido-base + calcinación)		TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)	
		VALOR (R. I.) (%) Método c. portland	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA (R. I.)	VALOR (R. S. M.) (%)	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA
I. Cemento portland puro sin adición	Su espectro IR no presenta absorción entre 1000 - 1100 cm ⁻¹ correspondiente a material silíceo. (Si existe banda de absorción hacia 1000 cm ⁻¹ se deberá al C2S).	≤ 1 % ≤ 2, 5 % (Pliego de cementos - I. 975)	Materiales arcillosos ... Materiales de tipo silíceo en baja proporción.	Corresponde al valor: 26, 0 ± 1, 5	No presenta absorción en la zona 1000 - 1100 cm ⁻¹ de material de tipo silíceo adicionado.
II. Cemento portland con carbonato cálcico	Existencia de las bandas de absorción IR de CO ₂ de gran intensidad (zona 1400 - 1500 cm ⁻¹ , etc.) Valor elevado de la P. F.	Id. (I)	Id. (I)	Id. (I)	Id. (I)
III. Cemento portland con arena silícea	Si el porcentaje de arena silícea es muy elevado, se podrán apreciar las bandas de cuarzo (1080, 795, 780, 697 cm ⁻¹ ...)	Variable según contenido de arena, > cemento puro. % cuarzo: Hallado según el capítulo 5. (banda 697 cm ⁻¹). Error: ± 1 % (fig. 39).	Presencia de cuarzo y otros materiales → cuarzo en baja proporción. Prácticamente cuarzo puro → cuarzo elevada proporción	Valor: > 26, 0 ± 1, 5 % cuarzo: Hallado según valor R. S. M. (fig. 37) Cemento puro conocido: Error: ± 1 % Cemento puro desconocido: Error: ± 2 %	Existencia de bandas de absorción correspondientes al cuarzo (1080, 795, 780, 697 cm ⁻¹ ...).
IV. Cemento con adición de puzolana natural (Almagro, Olot, Canarias).	Existencia de bandas de absorción zona 1000 - 1100 cm ⁻¹ . % CaO relativamente bajo con respecto a un portland puro.	Variable según tipo y contenido de puzolana > 1 % % puzolana: Hallado a partir del valor del R. I., una vez identificada, (intervalo de valores de acuerdo con la oscilación del valor del R. I. de cada puzolana. Es tan sólo aproximado).	Identificación del tipo de puzolana, según sus bandas de absorción características, al comparar este espectro con los espectros de los R. I. de cada una de las puzolanas (fig. 36).	Valor: > 26, 0 ± 1, 5 % puzolana: Hallado según valor del R. S. M. (fig. 37). Cemento puro conocido: Error: ± 1 % Cemento puro desconocido: Error: ± 2 %	Absorción zona 1000 - 1100 cm ⁻¹ . Si el % de puzolana es muy elevado, se podrá en algunos casos realizar su identificación.

Determinación de las Características Específicas y del Contenido de Adición en diversos Tipos de Cementos. (Cont.)

TIPO DE CEMENTO	CEMENTO ANHIDRO ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRA- ROJA - ANALISIS QUIMICO)	ENSAYO DEL RESIDUO INSOLUBLE (R.I.: ataque ácido-base + calcinación)		TRATAMIENTO CON ACIDO SALICILICO EN SOLUCION METANOLICA (R. S. M.)	
		VALOR (R.I) (%) Método c. portland	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA (R.I)	VALOR (R.SM) (%)	ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA
V. Cemento con adición conjunta de puzolana natural (Almagro, Olot, Canarias) y arena silíceas.	Id. (III) + (IV)	Variable según el contenido de puzolana y de arena, > 1 %.	Identificación del tipo de puzolana como en (IV). Identificación de cuarzo como en (III). (No existe superposición total de todas las bandas en ambos materiales).	Id. (IV) Valor: > 26,0 ± 1,5	Absorción zona 1000-1100 cm ⁻¹ . Como en (III), y en (IV).
VI. Cemento con adición de otras puzolanas.	Id. (IV)	% cuarzo: % puzolana:	Como en (III) Orientativo como en (IV) (restando al valor del R. I. el aporte del cuarzo).	Id. (IV) Valor: > 26,0 ± 1,5	Hallado según valor: R.S.M. _{total} - R.S.M. cuarzo, y con la figura 37. Cemento puro conocido: Error: ± 1 % Cemento puro desconocido: Error: ± 2 %
VII. Cemento con adición de varias puzolanas simultáneamente.	Id. (IV)	% puzolana:	Se podría identificar el tipo de puzolana, si se obtuviese previamente un espectro IR del R. I. de cada puzolana.	% de puzolana: Dependiendo del R. S. M. de la respectiva puzolana.	Dependiendo de la puzolana. Id. (IV).
VIII. Cemento con adición de ceniza volante. (Existen métodos (44)).	Presencia de inquemados.	Variable según el contenido de ceniza, >> 1 %.	Se podría identificar las puzolanas siempre que haya alguna banda identificable no solapada de cada una de ellas.	Id. (IV) Valor: > 26,0 ± 1,5 % de puzolana:	Absorción zona 1000-1100 cm ⁻¹ . Se puede determinar el contenido de puzolana total.
IX Cemento con adición de escoria. (Existen métodos, CEN)	En principio, no es apreciable la escoria, salvo en porcentajes elevados.	% de ceniza volante:	Se podría identificar el tipo de ceniza volante si se tuviera previamente el espectro IR del R. I. de dicha ceniza. % de ceniza volante: Identificada la ceniza; de acuerdo con el intervalo de su R. I.	Valor: > 26,0 ± 1,5 % de ceniza volante:	Hallado según su valor del R. S. M. (fig. 37)
		Id (I)	Id. (I)	Valor variable.	(Presencia de S ²⁻ , SO ₂ ...).

8. - CONCLUSIONES PRINCIPALES.

8. - CONCLUSIONES PRINCIPALES

1º) El tratamiento salicílico-metanólico, ha motivado el diseño de un aparato de "agitación-filtración", que permite el ataque de una muestra y la recogida de las sustancias no solubilizadas, sin pérdida de producto. (Patente Española nº 435.971. Fecha de solicitud: 24 de Marzo 1.975). (58).

2º) La necesidad de detectar la existencia de un material silíceo no hidráulico en el cemento, ha dado lugar al cálculo del valor más probable del R. I. al ataque ácido-base de los cementos portland españoles, a partir de un muestreo estadístico con 602 cementos, entre los años 1.965 y 1.972 ambos inclusive (0,4 % para el P-450 y 0,8 % para el P-350. Englobando ambos valores, se puede decir que es menor del 1 %).

3º) Las puzolanas naturales (Almagro, Olot y Canaria) se han analizado por medio de la espectroscopía de absorción IR para cada uno de los siguientes tratamientos: secado a 105°C, tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico, obtención de la pérdida al fuego (calcinación a 1.000°C), y obtención del R. I. al ataque ácido-base. (*)

Este estudio da origen, a su vez, a la conclusión principal 4º).

4º) Mediante la técnica de espectroscopia de absorción IR se puede identificar el tipo o procedencia de la puzolana natural.

5º) El análisis cualitativo de las adiciones silíceas presentes en un conglomerante hidráulico, se realizará con la identificación del espectro infrarrojo del R. I. del cemento con adición, al compararlo con el espectro IR del R. I. de la adición correspondiente; caso de puzolanas

(*) (Las conclusiones de este estudio se exponen en el apartado 4.2.1., y no se incluyen en este capítulo, por estar sólo indirectamente implicadas con el fin de la Tesis, que es la obtención del Método).

naturales nacionales (Almagro, Olot, Canarias) y con el espectro IR - del cuarzo para la arena.

6º) El análisis cuantitativo de la adición silíceas activa (puzolanas naturales) y de la inerte (arena de cuarzo), se ha logrado con el tratamiento salicílico-metanólico del cemento que las contiene, en estado anhidro, a través del valor de su residuo (R. S. M.).

7º) La adición silíceas inerte (arena de cuarzo) se podrá también analizar cuantitativamente por medio de la espectroscopía de absorción IR, realizando la medida de la absorbancia de la banda de absorción a 697 cm^{-1} .

8º) Conclusión: Consecuente propuesta de método

El objeto de la Tesis se ha alcanzado satisfactoriamente, con la obtención de un método de análisis cualitativo y cuantitativo de las adiciones silíceas naturales presentes en un conglomerante hidráulico en estado anhidro.

9º) El método es de posible aplicación para cualquier cemento fabricado en España o en el extranjero, con las diferentes adiciones, puzolanas naturales, cenizas volantes..., siempre que se realicen previamente los ensayos oportunos, tal y como se ha hecho en el curso de esta Tesis para los cementos nacionales y cuatro adiciones silíceas.

Mº Pilar de Luxán

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1). - Pliego de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos. (P. C. C. H. 64). B. O. E. 6/5/1969. (España).
- (2). - FERET R.: "Hydraulic cements with admixtures of pulverized materials", Parte 3- "Pozzolanic admixtures", Rev. Mater. Constr. Trav. Publ., n. 192-204, (1925-1926).
- (3). - FERET R.: "Researches into the nature of pozzolanic reaction and materials", Rev. Mater. Constr. Trav. Publ., n. 281, 41-44; n. 282, 85-92, (1933).
- (4). - LEA F. M.: "The chemistry of cement and concrete", 3ª Ed., E. Arnold Publ. Ltd., Londres, 1970.
- (5). - MORAN W. T., GILLIGAND J. L.: "Summary of methods for determining pozzolanic activity". Symp. Use Pozz. Mater. Mort. Conc. ASTM Special Techn. Publ., n. 99, 109-121, (1950).
- (6). - CALLEJA J.: "Las puzolanas". II Premio Luxán. Ión., ns. 340, 341, 343, 344. (1968).
- (7). - Normalización alemana para "Trass": DIN 51 043. Zement Kalk Gips, n. 8 (1970).
- (8). - DAVID R. E., CARLSON R. W., KELLY J. W., DAVIS H. E.: "Properties of cements and concretes containing fly ash". J. Amer. Concr. Inst., n. 5, 577-612, (1937).
- (9). - GRÜN R.: "Cement with pozzolanic admixtures". Int. Assn. Test. Mater., n. 1, 778-845, (1931).
- (10). - Norma ASTM Designación C 593-69: "Fly ash and other pozzolans for use with lime".
- (11). - FOREST J., DEMOULIAN E.: "Appréciation de l'activité des cendres volantes et des pouzzolanes". Rev. Mater. Constr. Trav. Publ. n. 577, 312-317, (1963).

- (12). - FOREST J., DEMOULIAN E. : "Recherche d'une méthode d'appréciation rapide de la réactivité des cendres volantes et des pouzzolanes additionnées au ciment". *Silicates Ind.*, ns. 7-8, 265-277, (1964).
- (13). - STEOPOE A. : "Sur la détermination de l'activité hydraulique - des pouzzolanes". *Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.*, n. 492, 210-212, (1956).
- (14). - INSTRUCCION para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado. (EH-73). Comisión permanente del hormigón. M. O. P. Madrid. (1973).
- (15). - JAMBOR J. : "Un nouvelle méthode de détermination de l'activité pouzzolanique". *Rev. Mater. Constr. Trv. Publ.*, n. 564, 240-256, (1962).
- (16). - CHAPELLE J. : "Essais sur l'appréciation de l'activité pouzzolanique". Centre d'Études et de Recherches de L'Ind. de Liants Hydr. Publ. Tec., n. 101, (1958).
- (17). - Normalización rusa para "Puzolanas": GOST 6269-63.
- (18). - BATTAGLINO G., SCHIPPA G. : "Su un nuovo metodo di valutazione dei materiali pozzolanici". *Il Cemento*, 175-178, (1962).
- (19). - Norma ASTM Designación C 595-74: "Blended hydraulic cements!"
- (20). - Pliego de Condiciones para el Suministro y Recepción de Puzolanas. Diario do Governo 1/6/1960. (Portugal).
- (21). - Ensayo acelerado de la actividad de las puzolanas con la cal. - (I. E. T. c. c.)
- (22). - BESSEY G. E. : "The estimation of free calcium hydroxide in pozzolana mixes". *Symp. Chem. Cem.*, 484-488, Estocolmo (1938).
- (23). - LAMOUR H. McC., McMASTER E. L., JAQUES W. : "Evaluating a pozzolan". *Rock Products*, n. 44, 52-56, (1941).
- (24). - SANTARELLI L. : "Pozzolane e cementi pozzolanici". *L'Ind. Ital. Cem.*, 136-222, (1948).

- (25). - GUILLAUME L. : "Contrôle simple des cendres volantes pouzzolaniques ajoutées aux ciments portland artificiels". Rev. Mater. Constr. Trav. Publ., n. 517, 272-273, (1958).
- (26). - Norma ASTM Designación C 618-73: "Fly ash and raw or calcined natural pozzolans for use in portland cement concrete".
- (27). - CEMBUREAU: Groupe d'études des essais du ciment et du beton. Düsseldorf, 22-23 /2/ 1962.
- (28). - KARPINSKI J. Y. : "La détermination de l'activité pouzzolanique - de cendres volantes par l'essai a la corrosion accélérée". Rev. Mater. Constr. Trav. Publ., n. 510, 63-74, (1958).
- (29). - SORIA F. : "Panorama de los cementos puzolánicos en el futuro (cementos Pas-Puz)". I Premio Luxán. Monogr. I. E. T., nº 270, (1968).
- (30). - Nuove norme sui requisiti di accettazione e modalità di prova dei cementi . Gazzetta Ufficiale, n. 180, 17/7/ 1968. (Italia).
- (31). - Norma AFNOR FD-P-15-462: "Essai de pouzzolanicité".
- (32). - FRATINI N. : "Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi". Ann. Chim. Appl., n. 40, 461, (1950).
- (33). - JARRIGE A. : "Nouvelle norme italienne pour l'appréciation du valeur pouzzolanique". Ann. I. T. Batiment Trav. Publ., n. 138, 534, - (1959).
- (34). - JARRIGE A., DUCREUX R. : "Experiences suivant la norme italienne de pouzzolanicité sur des liants contenant cendres volantes, laitier, ...". Silicates Ind., n. 2, 63-79, (1961).
- (35). - DE LUXAN M. : " Comentarios al Pliego General de Condiciones para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos en Obras de Carácter Oficial". Cemento-Hormigón, n. 364, 377-385, (1964).
- (36). - CUSSINO L., PINTOR G. : "La temperatura come parametro fondamentale del saggio di pouzzolanicità". Il Cemento, n. 4, 145-154, (1971).
- (37). - DE LUXAN M. P. : "Sustitución de la permanganimetría por la -

complexometría en la valoración de la cal del ensayo de puzolanicidad". *Materiales de Construcción*, n. 148, 71-75, (1972).

- (38). - DE LUXAN M. P., SORIA F. : "Study and critical review of the pozzolanicity test". *Cement and Concrete Research*, n. 5, (1975).
- (39). - DE LUXAN M. P. : "Aplicación del ensayo de puzolanicidad a un cemento portland con diversos tipos de adición". En curso.
- (40). - FRATINI N., TURRIZIANI R. : "Ricerche sul comportamento dei cementi all'attacco con speciali soluzioni alcaline". *Ric. Sci*, n. 10 2834-2837, (1955).
- (41). - TAKASHIMA S. : "Separation and determination of pozzolan in portland-pozzolan cement". Review 11th Gl. Meet. Tokio. *Semento Gijutsu Nenpo*, (1957).
- (42). - FLORENTIN M. : "Sur le dosage de la silice soluble dans les ciments, les mortiers et les betons". *C. R. Acad. Fr.*, n. 183, 53-55, (1926).
- (43). - JARRIGE A., DUCREUX R. : "Quelques résultats d'expériences de laboratoire sur les cendres volantes et les ciments aux cendres". *Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.*, n. 518, 300-305, (1958).
- (44). - MUSIKAS N. : "Determination des teneurs en constituants secondaires dans un ciment portland composé". *CERILH., Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.*, ns. 652-653, 21-35, (1970).
- (45). - DE LUXAN M. : "Otros cementos con base portland: Los ternarios". *Revista de Obras Públicas*, n. 3, 179-188, (1973).
- (46). - DE LUXAN M. : "Una ausencia en el pliego de cementos Español: los conglomerantes a la puzolana". *Materiales de Construcción*, n. 121, 31-34, (1966).
- (47). - PELTIER R. : "La recherche peut-elle conduire à des économies d'énergie dans la fabrication des ciments". *Publ. CERILH.* n. 239, *Rev. Mater. Constr. Trav. Publ.*, n. 689, 199-202, (1974).
- (48). - CEMBUREAU: Groupe d'études des essais du ciment et du beton. Sous-comité: "Activité pouzzolanique". Madrid 10-11/10/1963.

- (49). - GORIA C., NEGRO A. : "Sulla possibilità di verificare chimicamente la reattività pozzolanica de un materiale aggiunto al portland. Proposta al Comitato Tecnico ISO/TC 74". L'Ind. Ital. Cem. n. 7, 491-498, (1963).
- (50). - NEGRO A., STAFFERI L. : "Verifica chimica della reattività pozzolanica di materiali naturali ed artificiali aggiunti al cemento - portland". L'Ind. Ital. Cem., n. 9, 617-626, (1965).
- (51). - DE LUXAN M. : "Un método de ensayo para los cementos portland con adiciones activas naturales de origen volcánico". Trabajo sin publicar.
- (52). - DE LUXAN M. P., VAZQUEZ T. : "Il gelo di silice come pozzolana di riferimento: sua notevole attività e suoi limiti". Il Cemento, n. 3, 113-130, (1974).
- (53). - FARMER V. C. : "Infrared spectroscopy in clay mineral studies". Clay Minerals, n. 7, 373, (1968).
- (54). - HENNING O. : "Veränderung der Infrerotabsortion beim Übergang in den glasigen Zustand". Silikattechnik, n. 10, 319, (1968).
- (55). - NAGEROVA E. I., LEBEDEVA A. D. : "Himičeskij metod kolicêstvennogo opredelenija silikatov kal'cija v portland cement nom klinkere". Cement, ns. 2-3, 23-26, (1941).
- (56). - FATEEVA N. I., KOZLOVA V. K. : "Opredeleine soderžanija nekotoryh mineralov v klikerah metodom racionl'nogo himiceskogo analiza". Cement, n. 4, 13-14, (1966).
- (57). - TAKASHIMA S., AMANO F. : "On the content of tricalcium aluminate in portland cement" Review 30th GLMeet. Tokio. Semento Gijutsu Nenpo, (1959).
- (58). - DE LUXAN M. P. : "Aparato de agitación-filtración sin pérdida de de producto". Patente de Invención. n. 435.971. (24/3/1975).
- (59). - ROSA M. A., STAFFERI L. : "Esperienze sull'attività pozzolanica di tufo torrefatto quale contributo a stabilire una metodologia moderna di misura della reattività di un materiale a comportamento

- pozzolanico". *Il Cemento*, n. 4, 177-186, (1973).
- (60). - ELICES M.: "Una técnica para discriminar cuantitativamente en un cemento los carbonatos formados por meteorización de los procedentes de adiciones". *Materiales de Construcción*, n. 157, 27-35, (1975).
- (61). - SCHWIETE H. E., KASTANJA P., LUDWIG U., OTTO P. A.: "Investigations on the behaviour of natural and artificial pozzolans". 5^o Int. Symp. Chem. Cem., Tokio, 135-139, (1968).
- (62). - SRINIVASAN N. R.: "Discusión del trabajo de G. Malquori: "Portland pozzolan cement" 4^o Int. Symp. Chem. Cem., Washington, n. 2, - 1001, (1960).
- (63). - DE LUXAN M. P.: "Los conglomerantes con adición de puzolana. - Reacción puzolana-cal: Cambios estructurales". Comunicación presentada a la XVII Reunión Bienal de la R. S. E. F. Q.. (1975).
- (64). - SCHIELTZ N. C.: "The interpretation of X-ray patterns of pozzolans". Symp. Use Pozz. Mater. Mort. Concr.: ASTM Special Tec. Publ., n. 99, 127-130, (1950).
- (65). - TARTE P.: "Discussion des possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge et la diffraction des rayons X pour l'étude des solutions solides". *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, n. 81, 63-71, (1968).
- (66). - TARTE P.: "Etude des silicates par spectrométrie infrarouge. Résultats actuels et perspectives d'avenir". *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, n. 58, 13-34, (1963).
- (67). - CHAUSSIDON J.: "Spectroscopie infrarouge des minéraux phylliteux" *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 63-76, (1965).
- (68). - DUTZ H.: "IR-Spektroskopie Kristalliner Silicate". *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, n. 2, 75-80, (1969).
- (69). - FUSTER J. M.: "Informe sobre la naturaleza de los productos volcánicos del yacimiento situado en el término municipal de Almagro (Ciudad Real)". Comunicación privada. (1972).

- (70). - ROCCHICCIOLI C. : "La spectrographie d'absorption infrarouge, moyen d'étude de l'eau dans les substances minérales". *Chimie Analytique*, n. 9, 452, (1964).
- (71). - TARTE P. : "Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra". *Spectrochimica Acta*, 23A, 2127-2143, (1967).
- (72). - TARTE P. : "Etude infrarouge du ferrite dicalcique $2CaO \cdot Fe_2O_3$, et des solutions solides $2CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ ". *Rev. Chim. Miner.*, n. 1, 425-439, (1964).
- (73). - SCHRADER R., KUTZER H. J., HOFFMANN B. : "Über die Mechanische Aktivierung von Kaolinit". *Tonind. Ztg.*, n. 10, 413-414, (1970)
- (74). - MOENKE H. : "Mineralspektren". Berlin. (1966).
- (75). - KSANDR Z., HOLZBECHER J. : "Estudio sinóptico sobre la identificación del grupo OH de los materiales de silicatos cristalinos y vítreos mediante espectroscopía IR (Trad.)". *Acad. Cien. Checos. Praga.*, n. 2, 177-188, (1968).
- (76). - ALEXANIAN C., MOREL P., LE BOUFFANT : "Sur les spectres d'absorption infrarouge des minéraux naturels". *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, n. 71, 3-38, (1966).
- (77). - VAZQUEZ T. : "Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopía IR". *Monografía del I. E. T. n. 297*, (1971).
- (78). - BARON A. : "Etude par spectrométrie infrarouge des constituants de clinkers portland". *C. R. Acad. Soc. Fr.*, 266, (1968).
- (79). - HENNING O., DANOWSKI W. : "Zur Hydratation von $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ". *Silikattechnik*, n. 11, 359, (1967).
- (80). - HUNT C. M. : "Infrared absorption spectra of some compounds in the $CaO-SiO_2-H_2O$ system". 4th *Int. Symp. Chem. Cem.*, Washington, n. 1, 297, (1960).
- (81). - MORCILLO J., MADROÑERO R. : "Aplicaciones prácticas de la espectroscopía infrarroja". *Facultad de Ciencias. Universidad de Madrid*. (1962).

- (82). - TUDDENHAM W. M., LYON R. V. P.: "Infrared techniques in - the identification and measurement of minerals". Anal. Chem., - n. 12, 1630, (1960).
- (83). - KIRKLAND J. J.: "Quantitative application of potassium bromide disk technique in infrared spectroscopy". Anal. Chem., n. 12, 1537 (1955).
- (84). - HUNT J. M., TURNER D. S.: "Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy" Anal. Chem., n. 8, 1169, (1953).