

# Aglomerante puzolánico formado por cal y ceniza de paja de caña de azúcar: la influencia granulométrica de sus componentes en la actividad aglomerante

## Pozzolanic binder constituted by lime and cane sugar straw ash: the granulometric influence of its components in the agglomerate activity

Lesday Martínez Fernández\*, Rafael Quintana Puchol\*\*, José Fernando Martirena Hernández\*

\* Centro de Investigación y Desarrollo de Estructura y Materiales, UCLV, Santa Clara, CUBA

\*\* Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central Marta Abreu de las Villas, Santa Clara, CUBA  
lesday@fc.uclv.edu.cu

Fecha de recepción: 02/ 06/ 2007  
Fecha de aceptación: 25/ 07/ 2007  
PAG. 113 - 122

### Resumen

En el presente trabajo se realiza una caracterización de los componentes de una mezcla binaria formada por cal-ceniza de paja de caña de azúcar mediante las técnicas analíticas de difracción de rayos-x, de análisis químico y granulométrico, valorándose la evolución del proceso de fraguado de esta mezcla binaria, permitiendo dar respuesta a la búsqueda de alternativas como adiciones minerales activas al cemento. Los parámetros estadísticos de las curvas granulométricas de la cal, de la ceniza de la paja de caña y de la mezcla puzolánica (cal:ceniza = 3:7) brindan criterios del grado de mezclado de los componentes de la mezcla puzolánica y de la utilización de los granos pequeños ( $< 9\mu\text{m}$ ) en los intersticios formados por los granos mayores de  $45\mu\text{m}$  creando un espacio de reactividad especial, que permite alcanzar en morteros, valores superiores a los 13 MPa de resistencia a la compresión a los 28 días.

Palabras Clave: Granulometría, puzolana, fraguado, propiedades mecánicas

### Abstract

The present study carried out a characterization of the components of a binary blend comprised of lime-cane sugar straw ash by means of the analytic techniques of ray-x diffraction, chemical, and granulometric analysis. The evolution of the setting process of this binary blend was assessed, and it appears as an alternative mineral active addition to cement. The statistical parameters of granulometric curves of the lime, the cane straw ash and the pozzolanic blend (lime: ash = 3:7) provide criteria for mixing the blend components fitting the small grains ( $< 9\mu\text{m}$ ) in the voids formed by bigger grains ( $45\mu\text{m}$ ). The right size combination can create a space of enhanced reactivity providing compressive strengths of 13 MPa at the age of 28 days.

Keywords: Granulometric, pozzolan, setting, mechanical properties

## 1. Introducción

La introducción de materiales sustitutos del cemento Pórtland como las puzolanas, brinda la posibilidad de utilizar productivamente un material de desecho que habitualmente es depositado en grandes cantidades al aire libre, como ocurre en Cuba con la ceniza de la paja de caña (CPC) y hacer un uso racional de la disponibilidad de cemento. El empleo de ecomateriales portadores de sílice tiende a desarrollar aglomerantes del tipo cal-puzolana, creado desde hace más de 2500 años y que con el surgimiento del cemento

Pórtland fueron desplazados de la práctica habitual y hoy en día son de objeto de una gran atención, no solo en los países en vías de desarrollo, sino también en aquellos industrializados. El uso productivo de residuos de la agricultura para la fabricación de aglomerantes cal-puzolana, surgió a partir de un trabajo presentado por Mehta (1993), con el que abrió nuevas posibilidades de empleo de puzolanas artificiales, en especial, de las cenizas de la cáscara de arroz (RHA). Desde entonces se han publicado muchos trabajos de investigación y



desarrollo sobre el tema, dando como resultado una detallada evaluación de las propiedades de este material (Martirena, 1999; Martínez, 2003).

La capacidad de las puzolanas de interactuar con portlandita para conformar un aglomerante cementicio depende, además de la composición química, de la composición mineralógica y del grado de cristalinidad de las fases silíceas y silicáticas presentes. Una herramienta analítica que brinda valiosa información estructural y física lo constituye el patrón de difracción de rayos-X, tanto por sus características de la parte discreta (ángulos, intensidad y perfil de las líneas de difracción) como por la contribución y forma de su parte difusa (Cheng, 1992; Taylor, 1990).

En el transcurso de casi un siglo se han abordado diversos criterios del empaquetamiento de partículas en la elaboración de mezclas binarias, ternarias y multicomponentes en la confección de pastas, morteros y hormigones. Al formular una mezcla de partículas, en donde participa un aglomerante es deseable componer las mismas tan densamente como sea posible para lograr así el mayor empaquetamiento. Esto minimiza la cantidad necesaria de aglomerante que tiene que llenar los espacios entre los agregados en la mezcla y brinda un beneficio económico, una menor contracción y concede mayor fortaleza al concreto, mortero o pasta.

A mediados de la primera década del siglo XX se investigó la importancia de la distribución del tamaño de las partículas de los agregados sobre las propiedades del concreto en base al empaquetamiento de los agregados (Fuller, 1907). En 1911 se confeccionó experimentalmente diagramas triangulares de tres componentes basados en el empaquetamiento de los agregados (Suenson, 1911), que han sido utilizados ampliamente en la confección de morteros y concretos. También en esa misma dirección se presentó un extenso trabajo sobre la confección de mezclas para hormigones basándose en el empaquetamiento de las partículas de los agregados (Powers, 1968).

Los fundamentos teóricos de modelos de empaquetamiento se expusieron en 1931, tomando como base la disposición de partículas esféricas de distintos tamaños, en donde las pequeñas llenaban las cavidades entre las grandes sin perturbar el empaquetamiento de las grandes (Furnas, 1931).

En la década de los 90 se desarrollaron varios modelos de empaquetamiento para mezclas, que contemplan tres dimensiones de las partículas de varios tamaños sin o con interacción e incluso para distribuciones granulométricas continuas (Larsen, 1991;

Johansen, 1992; Glavind, 1992 y 1999).

Este trabajo presenta como objetivo principal evaluar las características aglomerantes de una mezcla de cal-ceniza de paja de caña de azúcar a partir de las características del empaquetamiento microestructural de los granos en la mezcla.

## 2. Materiales y métodos

Como material puzolánico se empleó cenizas, obtenidas de la quema de paja de caña de azúcar (CPC), muestreadas del Centro de Limpieza en las áreas cercanas al Combinado Agrícola Industrial (CAI) "Héctor Rodríguez" situado a unos 45Km al norte de la ciudad de Santa Clara, en el municipio de Sagua la Grande. La ceniza se sometió a un proceso de molienda en un molino rotatorio con bolas de cerámica durante una hora. La ceniza molida se tamizó por una malla No.120 ( $< 125 \mu\text{m}$ ), mientras la cal utilizada es un material de producción nacional destinado a múltiples usos en la red comercial y se empleó con su granulometría inicial.

La caracterización química se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX) y por la clásica vía húmeda, de los materiales empleados para confeccionar la mezcla aglomerante constituida por 30 % de cal y 70 % de ceniza de paja de caña.

El análisis granulométrico tanto de los materiales, que se emplearon en la confección de la mezcla cal-ceniza, como de la mezcla binaria se realizó utilizando un equipo analizador de partículas Sysmex FPIA 3000 con una fuente LASER He-Ne acoplado a una PC. Se prepararon tres replicas de suspensiones individuales al 5% de cal, ceniza y de la mezcla en isobutanol (densidad de  $0.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , viscosidad de 3.3 cps, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ), empleando como dispersante Nacoanol-NRSF en una concentración de 0.05%, las cuales se sometieron previamente durante 3 minutos en un vibrador ultrasónico.

A partir de los momentos estadísticos se caracterizan las curvas de las distribuciones granulométricas obtenidas de cada uno de los constituyentes de la mezcla, así como de ella misma.

Entre los parámetros estadísticos que mejor describen la distribución granulométrica se encuentra el sorteo ( $S_0$ ), que viene expresada por la fórmula (1):

$$S_0 = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \quad (1)$$

Donde  $d_{25}$  y  $d_{75}$  son los tamaños de los granos expresados en  $\mu\text{m}$  correspondientes al primer (25%) y tercer cuartil (75%) de la curva sumatoria respectivamente. Como criterio de la dispersión de las clases granulométricas se emplea la oblicuidad ( $S_k$ ), que expresa una valoración cuantitativa de la simetría de la distribución granulométrica de los granos del material y que viene dada por la ecuación (2).

$$S_k = \frac{d_{25} \cdot d_{75}}{d_{50}^2} \quad (2)$$

Donde  $d_{50}$  es el tamaño de grano en  $\mu\text{m}$  correspondiente a la mediana, que divide la masa granulométrica en dos mitades iguales y brinda criterios sobre el equilibrio másico entre los granos gruesos ( $> d_{50}$ ) y finos ( $< d_{50}$ ). Por último se emplea el diámetro promedio ( $d_{\text{prom}}$ ) de la población granulométrica:

$$d_{\text{prom}} = \int_{i=1}^n \frac{d_i c_i}{100} \quad (3)$$

Donde  $d_i$  es el tamaño medio ( $\mu\text{m}$ ) de cada clase granulométrica y  $c_i$  su correspondiente concentración másica expresada en por ciento de masa (%-m). También se esgrime con criterio de caracterización el tamaño de grano de la clase granulométrica más abundante dentro de una población de granos ( $d_{\text{max}}$ ).

Mediante la difracción de rayos-X se identificaron las fases presentes en el hidrato de cal y en la ceniza de paja de caña, informaciones que permitieron relacionarlas con la obtenida por el análisis químico y sacar valoraciones sobre cómo se encuentran unidos los diferentes óxidos y, a su vez, sobre sus reactividades en el proceso de fraguado del aglomerante puzolánico.

El equipo de difracción de rayos-X empleado, para la identificación de fases y la interacción entre los componentes de la mezcla puzolánica, es de la marca Philips tipo PW 1729 con goniómetro vertical. La radiación utilizada es  $\lambda\text{CuK}\alpha_1$  (1.5406Å) monocromatizada. La preparación de la muestra de polvo se efectuó según recomendaciones de Klug (1974).

La identificación de los patrones de difracción de rayos-X de las fases en las muestras se realizó automáticamente mediante un programa acoplado al difractómetro (ICDD, 1990). Mientras que la caracterización de los perfiles de línea y la cuantificación de la intensidad de la radiación difusa se realizaron mediante el programa de computación WinFit versión Beta-1.2.1 (Krimm, 1997).

Con el objetivo de comprobar si hubo una

interacción de los componentes de la mezcla puzolánica durante el proceso de mezclado y homogenización, en seco, de la cal con la ceniza en un tambor rotatorio hermético durante 3 horas a 298 K (25°C) y en las posteriores 72 horas en estado de reposo de la mezcla sobre ácido sulfúrico concentrado (98%) en una desecadora con un 35% de humedad relativa, se determinó el ángulo de reposo ( $\alpha$ ) y la velocidad de fluidez  $V_f$  de la mezcla puzolánica empleando el dispositivo de la Figura 1.

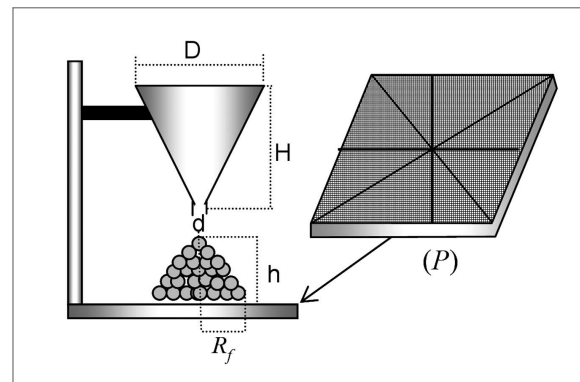


Figura 1. Esquema del dispositivo para determinar el ángulo de reposo ( $\alpha$ ) y la velocidad de flujo ( $V_f$ ) de una masa pulverulenta

La metodología consiste en colocar aproximadamente 1kg de polvo del aglomerante puzolánico en el embudo de corto vástago ( $H=14.5\text{cm}$ ,  $D=16.5\text{cm}$ ,  $d=1.2\text{cm}$ ,  $V=1114\text{cm}^3$ ) y después de dejar caer a través del orificio del vástago de manera que se apila sobre una superficie plana con escala milimetrada (P), que permite tomar en ocho direcciones diferentes las medidas de radio de la base de la pila, con estos se calcula el radio promedio ( $R_p$ ), además se mide la altura de la pila (h). Con estas dimensiones se calcula el ángulo de reposo ( $\alpha$ ) mediante la expresión:

$$\alpha = \arctg \frac{h}{R_p} \quad (4)$$

A partir del tiempo registrado en segundos que demoró en fluir el aglomerante y utilizando la expresión (5) propuesta por legorova (1965), se obtuvo la velocidad de flujo ( $V_f$ ) expresada en  $[\frac{g}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}]$ :

$$V_f = \frac{M}{0.785 \cdot d^2 \cdot t} \quad (5)$$

Donde: M es la masa del aglomerante (g), d el diámetro del vástago del embudo (1.2 cm) y t el tiempo que demoró en fluir la masa (s).

### 3. Análisis de los resultados

El resultado del análisis químico por FRX de la ceniza, empleada como componente del aglomerante puzolánico y obtenida del proceso de incineración de la paja de caña de azúcar, indica que debido a la suma de los contenidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la ceniza clasifica como puzolana del tipo F según la norma ASTM C618-92ª por contener más del 70% (71.57%) de estos óxidos (ver la Tabla 1).

Tabla 1. Resultados del análisis químico por FRX de los componentes del aglomerante puzolánico

Óxidos	Ceniza	Cal	Aglomerante
$\text{SiO}_2$	64.73	1.4	45.73
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.29	0.28	2.61
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.55	0.32	2.58
CaO	11.4	72.88	29.83
MgO	3.62	0.55	2.70
$\text{Na}_2\text{O}$	0.37	0.02	0.27
$\text{K}_2\text{O}$	4.2	0.03	2.95
$\text{SO}_3$	1.19	0.12	0.87
Carbón	1.17	0	0.82
PPC	4.72	24.40	10.62
Total	98.24	99.29	98.98

Por otro lado los análisis químicos de la cal y la mezcla relacionados con tratamientos térmicos a 500 y 1000°C, asociados a las pérdidas de peso por deshidroxilación y descarbonatación respectivamente, indican el real contenido de portlandita en la cal. A 500°C la cal experimenta una pérdida promedio de 22.74%, que está relacionado con la deshidroxilación de la portlandita y expresa un contenido de 93.50% de la misma. Por otro lado la calcinación a 1000°C de la cal presenta una pérdida promedio de peso 24.86% por descarbonatación, que a partir de las relaciones molares entre CaO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se demuestra que aproximadamente 2.8% del original  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaccionó con el  $\text{CO}_2$  del medio ambiente formando 3.78% de  $\text{CaCO}_3$  o no se descompuso en el proceso de su obtención, cuya presencia es demostrada por el difractograma de la

Figura 2, considerándose que éste contenido no debe influir en la reactividad de la portlandita con la ceniza.

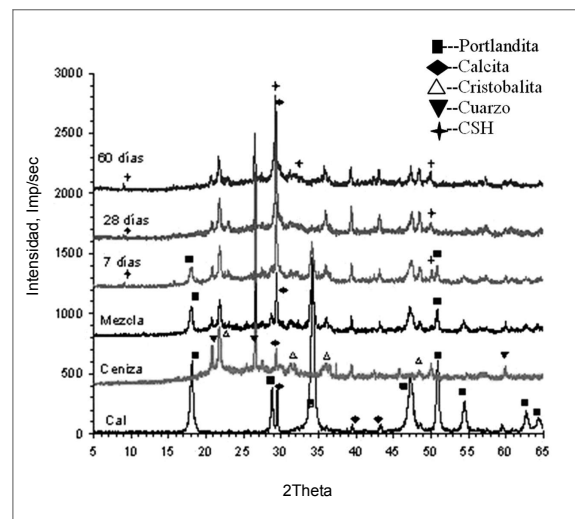


Figura 2. Patrones de rayos-X del aglomerante puzolánico y comparación entre el material en estado anhidro e hidratado a varias edades

A partir de la valoración de las curvas granulométricas de la cal y la ceniza se observó que estas presentan casi una constante relación entre las características estadísticas que las describen (Tabla 2). El sorteo ( $S_0$ ) y la oblicuidad ( $S_k$ ) indican distribuciones con mediano grado de simetría con una desproporción másica, preponderantemente superior en casi dos veces, hacia las fracciones granulométricas más gruesas, aspecto que se refuerza por las diferencias marcadas entre los tamaños característicos de los granos ( $d_{25}$ ,  $d_{75}$ ) correspondientes al acumulado de 25 y 75% referidos en la curva sumatoria para ambos materiales, así como también entre sus medianas ( $d_{50}$ ).

Tabla 2. Valores de los parámetros estadísticos del análisis granulométrico de la mezcla puzolánica y sus componentes

Parámetros estadísticos de la granulometría							
Componentes de la mezcla y su relación	$d_{25}$	$d_{50}$	$d_{75}$	$d_{max}$	$d_{prom}$	$S$	$S_k$
Cal	3.36	7.07	12.48	9.37	8.56	1.928	0.839
Ceniza	10.72	25.61	46.95	45.75	30.21	2.093	0.767
Relación cal: ceniza 1:1	3.19	3.62	3.76	4.88	3.52		
Mezcla Cal:Ceniza 3:7	5.41	14.83	30.1	36.61	23.72	2.36	0.740

El tamaño promedio de los granos de la ceniza ( $d_{prom}^{cen}$ ) es 3.5 veces mayor que el correspondiente al de la cal ( $d_{prom}^{cal}$ ) y la relación entre los valores del tamaño de grano más abundante ( $d_{max}$ ) presenta un valor aun superior (4.88). Estas relaciones conducen a afirmar, que en la mezcla los granos mayores de ceniza ( $> 45 \mu\text{m}$  y  $\approx 28\%$  de la masa total) están rodeados fundamentalmente por pequeños granos de cal e indica, además, la existencia de conglomerados de granos aún más pequeños de los componentes de la cal y la ceniza en los intersticios surgidos por la aglomeración unitaria de 6 a 12 granos de las clases granulométricas mayores a  $45 \mu\text{m}$  (promedio  $74 \mu\text{m}$ ) fundamentalmente de ceniza ya que el límite del tamaño de grano más grande de la cal se encuentra entre el rango de  $45\text{-}50 \mu\text{m}$ . En estos intersticios se sitúan preferencialmente varios granos del componente de menor tamaño y/o de asociaciones de granos más pequeños de los componentes de la mezcla invirtiendo, así, la relación másica de sus componentes (la más probable cal: ceniza = 3:1) tal como lo indican las curvas sumatorias de la Figura 3.

Cuando se dirige la atención a las relaciones másicas entre los componentes de la mezcla puzolánica en la región de los tamaños de grano inferiores al tamaño de grano más abundante ( $d_{max}$ ) de la cal ( $\approx 9 \mu\text{m}$ ), puede considerarse que estos intersticios relativamente espaciosos ( $>35 \mu\text{m}$ ) se convierten en zonas especialmente reactivas debido a la formación de relaciones propicias de concentración másicas de cal y sílice de granos muy pequeños y de elevadas superficies específicas para formar preponderantemente sustancias cementicias como los silicatos dicálcicos y tricálcicos distribuidas irregularmente en los intersticios, topoquímicamente hablando.

El volumen de estos intersticios reactivos para el empaquetamiento de granos, correspondientes a las relaciones granulométricas entre los límites señalados, oscila entre 43 y 45% respecto al volumen total de la mezcla puzolánica pulverulenta seca con una densidad aparente no vibrada (sin apelmazar) entre 1.19 a  $1.27 \text{ g/cm}^3$ . Como puede observarse en la curva de frecuencia de la mezcla puzolánica (cal-ceniza) la presencia de una distribución binodal, indica que en dicha mezcla la relación de las fracciones de los tamaños de grano no cumple con la misma relación másica de los componentes de la mezcla. Las distribuciones binodales, por lo general, permiten mayores densidades de llenado que las uninodales (las de la cal y ceniza individuales).

Es de suponer que, en la mezcla, los granos de ceniza de mayor tamaño ( $>45 \mu\text{m}$ ,  $\approx 15\%$ , promedio  $125 \mu\text{m}$ ) pueden considerarse también como microrellenos superficialmente semireactivos unidos por una sustancia cementicia formada entre los intersticios intragranulares por reacción entre los granos de portlandita y los más pequeños de las fases portadoras de sílice reactiva.

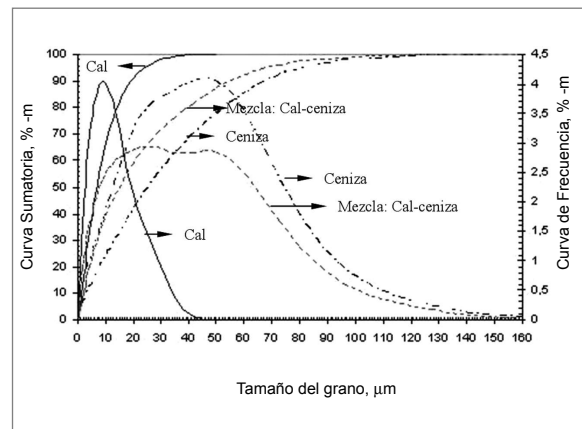


Figura 3. Distribuciones granulométricas de frecuencia y sumatorias de los componentes de la mezcla binaria y de la misma mezcla

La identificación de los patrones de difracción de rayos-X de las fases, la caracterización de los perfiles de línea y la cuantificación de la intensidad de la radiación difusa se realizaron mediante un programa de computación que contiene la compilación registrada en el Mineral Powder Diffraction File confeccionado por International Centre for Diffraction Data y publicado por JCPDS en 1990 en USA.

A partir los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a los componentes de mezcla puzolánica y a ella misma en estado anhidro e hidratado es posible exponer algunas consideraciones.

El espectro característico de hidrato de cal comercial presenta picos muy intensos y de mediana intensidad en las posiciones angulares, que se corresponden aceptablemente con el espectro reportado de la portlandita, así como adicionalmente otros de pequeña intensidad, que confirman su presencia (Tabla 3). Como fase acompañante se identificó a la calcita mediante otros reflejos de mediana y baja intensidad, que indican que su contenido es por debajo del 5%. Ambas fases presentan un alto grado de cristalinidad.

**Tabla 3. Valores de las características de los reflejos más importantes de las diferentes fases en el hidrato de cal y ceniza de paja de caña**

CENIZAS DE PAJA DE CAÑA					
Fase principal	Patrón de referencia	Fase secundaria	Patrón de referencia	Fase acompañante	Patrón de referencia
	Cristobalita		Cuarzo		Labradorita
Posición angular $2\theta_{hkl}; d(\text{Å})$	Tarjeta N° 11-695 Distancia interplanar $d_{(hkl)}; \text{Å} (\text{Int.})$	Posición angular $2\theta_{hkl}; d(\text{Å})$	Tarjeta N° 5-490 Distancia interplanar $d_{(hkl)}; \text{Å} (\text{Int.})$	Posición angular $2\theta_{hkl}; d(\text{Å})$	Tarjeta N° 18-1202 distancia interplanar $d_{(hkl)}; \text{Å} (\text{Int.})$
21,84°; 4,06 Å	$d_{1(101)}=4,05\text{Å} (100)$	20,82°;4.26Å	$d_{1(001)}=4,260\text{Å} (35);$	13,64°; 6,49Å	$d_{1(110)}=6,480\text{Å} (2)$
28,40°; 3,14Å	$d_{2(111)}=3,14\text{Å} (12)$	26,6 6°;3.341Å	$d_{2(101)}=3,343\text{Å} (100)$	18,98°; 4,67Å	$d_{2(021)}=4,680\text{Å} (6)$
31,30°;2,855Å	$d_{3(102)}=2,841\text{Å} (14)$	36,50°;2.459Å	$d_{3(110)}=2,458\text{Å} (12)$	22,72°; 3,91Å	$d_{4(111)}=3,893\text{Å} (16)$
36,10°;2,472Å	$d_{4(200)}=2,485\text{Å} (20)$	39,46°;2.281Å	$d_{4(102)}=2,282\text{Å} (12)$	23,65°; 3,760Å	$d_{5(130)}=3,759\text{Å} (70)$
		50,29°;1.813Å	$d_{5(112)}=1,812\text{Å} (17)$	27,79°; 3,207Å	$d_{6(202)}=3,204\text{Å} (70)$
		59,96°;1.542Å	$d_{6(211)}=1,541\text{Å} (15)$	28,08°; 3,176Å	$d_{7(100)}=3,181\text{Å} (100)$
				28.50°; 3.129Å	$d_{8(202)}=3,132\text{Å} (35)$
		Portlandita		Calcita	
		Tarjeta N° 4-733, distancia interplanar $d_{(hkl)}; \text{Å} (\text{Int.})$		Tarjeta N° 5-586, distancia interplanar $d_{(hkl)}; \text{Å} (\text{Int.})$	
Posición angular $2\theta_{hkl}; d(\text{Å})$			Posición angular $2\theta_{hkl}; d(\text{Å})$		
18,18°; 4,88Å		$d_{1(001)}=4,90\text{Å} (74);$	29,28°; 3.04Å	$d_{1(104)}=3,035\text{Å} (100)$	
28,40°; 3,129Å		$d_{2(100)}=3,112\text{Å} (23);$	39,52°; 2,278Å	$d_{2(113)}=2,285\text{Å} (18);$	
34,18°; 2,621Å		$d_{3(101)}=2,629\text{Å} (100)$	43,18°; 2,093Å	$d_{3(202)}=2,095\text{Å} (18);$	
47,24°; 1,922Å		$d_{4(102)}=1,927\text{Å} (42)$	47.48°;1.912Å	$d_{4(108)}=1,913\text{Å} (17)$	
50,96; 1,791Å		$d_{5(110)}=1,796\text{Å} (36)$	48,48°; 1.876Å	$d_{5(116)}=1,875\text{Å} (17)$	

Las fases constituyentes de la ceniza de paja de caña fueron identificadas en el patrón de difracción de rayos-X por los reflejos más significativos. El constituyente principal de la ceniza es la cristobalita, que presenta una alta coincidencia con el patrón de referencia (ver Tabla 3). El estudio de los perfiles de los reflejos más intensos, (101) y (111), arroja que esta fase presenta un desorden reticular del 8.3%, según la Ecuación 6:

$$\eta = \frac{\Delta a_o}{a_o} = \frac{\beta}{\tan\theta} \quad (6)$$

Donde  $\beta$  es el ancho del reflejo ( $\Delta\theta$ ) tomado a la mitad de la intensidad y expresado en radianes. Esta ecuación se obtiene aplicando logaritmo y luego diferenciando la ecuación (7).

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen}\theta_{(hkl)} \quad (7)$$

En la ceniza fue identificada la presencia del

cuarzo como segunda fase en importancia, que presenta un alto orden reticular. Por adiciones sucesivas de cuarzo a la ceniza se determinó que su contenido es aproximadamente de 18% (Klug, 1974). La presencia de una tercera fase se identificó como calcita a partir de los reflejos más intensos y que coinciden aceptablemente con los datos angulares y las distancias interplanares de referencia, que son las mismas a las mencionadas en el caso de la portlandita para esta fase. Además se detectó, como una cuarta fase, la presencia de un feldespato del tipo de las plagioclasas que presenta cierto desorden reticular, debido a la casi ausencia de picos hacia la región de los ángulos pequeños ( $2\theta < 20^\circ$ ) y por anomalías en el ancho e intensidad de los picos principales. No obstante las características de su patrón de difracción coincide con alta probabilidad con los datos reportados por en la tarjeta No: 18-1202 para la labradorita,  $An_{64,5}Ab_{35,5}$  (ver Tabla 3).

### 3.1 Determinación de la fase amorfa

La determinación del grado de amorfismo de una sustancia, consiste en que la suma de las intensidades de los rayos-X difractados y dispersos a lo largo de todo el rango angular del registro espectral para una asociación de átomos es independiente de su estado de orden o desorden que presentan los átomos en la sustancia (conservación de la intensidad de los haces y halos difundidos). De aquí resulta que si se logra discriminar la intensidad integral de la difracción correspondiente a la parte cristalina de la intensidad integral de la dispersión asociada a la parte amorfa en el patrón de difracción, se puede dar criterios cuantitativos sobre la contribución de ambas fases (Chung, 1992 y Klug, 1974).

El valor del contenido de la fase cristalina,  $X_c$ , determinado experimentalmente, tiende a ser más pequeño que la verdadera fracción cristalina debido a que una parte de la intensidad de rayos-X del pico que es difundida por la región cristalina se pierde y aparece como dispersión difusa asociada a la radiación de fondo como resultado de la vibración térmica y de las imperfecciones reticulares, por lo que

$$X_c + X_{\text{amorfo}} \approx 1 \quad (8)$$

El patrón de difracción de la ceniza presenta un fondo de radiación difusa que corresponde a las fases amorfas presentes en este material. Tomando como aproximación aceptable a todas las intensidades de los picos de los reflejos como  $\sum I_c(s)$  y las intensidades del

halo debajo de la línea de fondo como  $\sum I_{\text{amorfo}}(s)$  para la determinación del grado de amorfismo que presenta la mezcla puzolánica. El cálculo de la contribución de la fracción amorfa arrojó que ésta representa un 27% y que aproximadamente el 22% le corresponde fundamentalmente a la cristobalita ( $\approx 81,5\%$ ) y en un orden muy inferior ( $\approx 5\%$ ) a los aluminosilicatos del tipo de los feldespatos perteneciente a la familia de las plagioclasas. Parece ser que el cuarzo no contribuye de forma detectable al amorfismo de la mezcla. Se observó que en las fracciones más pequeñas de la ceniza ( $< 10 \mu\text{m}$ ), extraídas por levigación, el componente amorfo puede alcanzar hasta 37% como valor promedio y que la contribución de la cristobalita puede constituir hasta un 87.3% al amorfismo de la mezcla.

Se puede concluir que la sílice más propicia a reaccionar en los estadios tempranos con la portlandita se encuentra representada por los pequeños granos de cristobalita y de plagioclasa ( $< 9\mu\text{m}$ , superficie específica  $>150 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) donde se concentra la mayor cantidad de la fase amorfa.

### 3.2 Análisis de flujo de la mezcla puzolánica pulverulenta anhidra

Para determinar la reproducibilidad de los valores experimentales se realizó el procesamiento estadístico de los datos experimentales obtenidos, para eso se determinó el valor promedio (V.P.), la desviación estándar (D.E) de los parámetros registrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores experimentales de fluidez de la mezcla puzolánica al inicio y a las 72 horas de reposo y su procesamiento estadístico

Parámetros	$V_s, [\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$		$\alpha, [\text{grados}]$		$t, [\text{s}]$		$m, [\text{g}]$		
	Inicio	72 horas	Inicio	72 horas	Inicio	72 horas	Inicio	72 horas	
Experimento	1	28.54	28.25	32.51	32.48	31	31	1000	990
	2	28.68	28.2	32.26	32.31	33	33	1070	1052
	3	29.05	29.53	32.72	32.68	30	29	985	968
	4	28.61	28.17	32.33	32.35	32	32	1035	1019
	5	28.48	28.17	32.67	32.66	31	31	998	987
V.P.	28.67	28.46	32.50	32.50	31.4	31.2	1017.6	1003.2	
D.E.	0.2242	0.5968	0.2024	0.1710	1.14	1.48	34.66	32.81	

Nota: V.P. Variación promedio; D.E. Desviación estándar

El procesamiento estadístico de los valores experimentales de  $V_f$  y  $\alpha$  registrados para la mezcla al inicio y después de 72 horas de reposo, expuestos en la Tabla 4, indican que no se producen cambios significativos en las dimensiones de los granos de la mezcla puzolánica atribuidos a un proceso de aglomeración en el transcurso de 72 horas provocados por causa de reacciones entre los granos de la ceniza de paja de caña y los de la cal en estado anhidro. Se conoce que la compresibilidad de una sustancia pulverulenta es su tendencia a compactarse y que este fenómeno se encuentra en relación inversa con la fluidez. Los resultados experimentales son la manifestación de que la mezcla presenta prácticamente los mismos grados de delezabilidad o apelmazamiento entre el hidrato de cal y la ceniza, no obstante se detectó por DRX una ligera desviación de la relación de las intensidades entre los reflejos principales de la cristobalita  $2\theta_{(101)}$  y del cuarzo  $2\theta_{(101)}$  con respecto a la relación determinada en el difractograma original de la ceniza, lo que induce a pensar que, en cierta medida, hubo alguna interacción entre estos dos materiales y/o un efecto de textura al preparar la muestra para la difracción de rayos-X.

### 3.3 Análisis de la capacidad cementicia del aglomerante puzolánico

Para determinar la capacidad cementicia del aglomerante puzolánico (mezcla ceniza-cal = 3:7) se confeccionó una pasta (relación agua/aglomerante = 0.5) que se sometió al análisis por DRX a diferentes edades: 7.28 y 60 días.

En la Figura 2 se observa que con la edad de la

pasta, disminuye la intensidad de los reflejos más importantes, entre otros menos intensos, de la portlandita en la posición angular  $2\theta$  a  $18.18^\circ$ ,  $28.40^\circ$  y  $50.96^\circ$  hasta su desaparición total. Esto indica que está siendo consumida la portlandita formando con la sílice de la ceniza fases primarias de silicatos cálcicos hidratados (CSH), que se manifiestan por la variación e incremento de las intensidades de bandas y reflejos presentes dentro del rango angular entre  $29^\circ$  y  $32^\circ$  (ver Figura 2 y Tabla 3) coincidiendo con los criterios y resultados experimentales de Shin (2000) y Taylor (1990). También se observa la presencia de un reflejo relativamente débil pero distinguible a  $9^\circ$ , que anuncian adicionalmente la existencia y las características estructurales de las posibles fases CSH.

### 3.4 Ensayo de resistencia mecánica

El aglomerante puzolánico se elabora al homogenizar el hidrato de cal y la ceniza de paja de caña, en una proporción 3:7 en peso. Para el mezclado y homogenizado de ambos constituyentes se utiliza como equipamiento el mismo tambor rotatorio hermético empleado anteriormente durante tres horas.

Para los ensayos mecánicos se confeccionaron probetas de morteros de dimensiones 4x4x16 cm.

El árido fino que se empleó para la confección de los morteros corresponde a una arena artificial proveniente de la trituración de rocas calizas (>92% de  $\text{CaCO}_3$ ;  $\rho = 2.60\text{-}2.80 \text{ g.cm}^{-3}$ ) en la cantera "Mariano Pérez" ubicada en el asentamiento "El Purio" y presenta las características granulométricas expuestas en la Tabla 5.

Tabla 5. Características granulométricas y químicas del árido fino

Análisis granulométrico							
Tamiz (mm)	9.52	4.76	2.30	1.19	0.59	0.295	0.149
% pasado	100	94	59	29	13	5	1
Análisis químico por vía húmeda							
Óxidos	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Contenido, %-m	0.34	0.23	0.68	0.15	53.8	42.8	1.4

Nota: V.P. Variación promedio; D.E. Desviación estándar



Las propiedades mecánicas del aglomerante fueron evaluadas mediante la confección de morteros normalizados y se determinaron a través del ensayo de resistencia a la flexión y compresión, siguiendo la técnica operatoria descrita en la Norma Cubana NC 54-207 (1980). Esta norma exige que un mortero del cemento Portland P-350 alcance 35 MPa a los 28 días y además describe el procedimiento para la elaboración de los respectivos morteros, que consiste en mezclar 500g de cemento (cal-puzolana en una proporción 3:7, en nuestro caso), 1350g de arena y una relación agua:cemento según una pasta de consistencia normal determinada en el ensayo de la aguja de Vicat.

Tabla 6. Propiedades mecánicas del aglomerante puzolánico cal-ceniza de paja de caña

Testigo	Resistencia a la flexión, MPa		Resistencia a la compresión, MPa	
	7 días	28 días	7 días	28 días
1	1.1	3.6	8.8	13.1
2	1	3.8	9	13.7
3	1	3.4	8.7	12.7
4	1.1	3.5	9.4	13.2
5	1	3.6	9.2	13.1
6	1	3.5	9.2	13
V.P	1.03	3.57	9.05	13.13
D.E.	0.05	0.14	0.27	0.32

Los valores registrados en la Tabla 6 muestran que el aglomerante puzolánico presenta aptitudes mecánicas favorables, alcanzando más del 40% de la resistencia a la compresión de un Cemento Portland Ordinario P-350 a los 28 días. Esto induce a confirmar que la mezcla binaria cal-ceniza de paja de caña puede ser propuesta como adición activa para sustituir parcialmente el Cemento Portland Ordinario en aplicaciones de hormigón.

## 4. Conclusiones

1. Las características químicas, físicas y estructurales de la ceniza y la cal constituyen premisas que contribuyen a que la interacción entre ellas, en presencia de agua, a la formación de fases CSH y por lo tanto a la capacidad cementicia del aglomerante puzolánico.
2. Las características de las distribuciones granulométricas de la cal y la ceniza condicionan que en las mezclas

binarias binodales resultantes (cal:ceniza = 3:7) existan abundantes intersticios ( $\leq 35\mu\text{m}$ ) con relaciones másicas diferentes (cal: ceniza = 3:1) con granos pequeños ( $\leq 9\mu\text{m}$ ), formando zonas topoquímicas de mayor reactividad cementicia que aquellas formadas por granos mayores.

3. El consumo de portlandita en el tiempo en pastas cal-ceniza, mediante seguimiento por DRX de la disminución de los reflejos característicos de la cal y la aparición de otros reflejos atribuidos a la formación de CSH, justifican, en cierta medida, las características cementicias de la mezcla binaria en el fraguado y los valores de 13 MPa a la compresión de las probetas de morteros a los 28 días.

## 5. Referencias

- Chung D.D.L., DeHaven P.W., Arnold H. y Ghosh D. (1992), X-ray diffraction at elevated temperatures: A method from in-situ process analysis. VCH Publishers: Inc, N.Y. 268pp.
- Fuller W.B. y Thompson S.E. (1907), The laws of proportioning concrete. Trans. ASCE, 59 pp.67-143.
- Furnas C.C. (1931), Grading the aggregates I. Mathematical relation for beds of broken solids of maximum density. Ing. Eng. Chem. Vol.23, No.3, pp.1052-58.
- Glavind M. y Stang H.A. (1992), Geometrical packing model as a basis for composing cement paste containing clay for high strength concrete. Proceedings from the Third Int. Symposium on Brittle Matrix Composites BMC3 (ed. A.M Brandt and I.H. Marshall) pp.508-518.
- Glavind M. y Pedersen E.J. (1999), Packing calculation applied for concrete mix design. Proceedings Creating Concrete, University of Dundee. Suecia. May pp.1-10
- Igorova V.I. (1965), Revista Química Farmacéutica, Moscú, N° 8 pp.35-38
- ICDD (1990), International Centre for Diffraction Data Mineral Powder Diffraction File. Editorial JCPOS, USA.
- Johansen V. y Andersen P.J. (1992), Particle packing and concrete properties. Materials Science of Concrete. The American Ceramic Society. Inc. Westerville, Ohio. pp.111-146.
- Klug H.P. y Alexander L.E. (1974), X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Ed. John Wiley and Sons, N.Y. 2th Ed., Cap 7, pp 500-562.
- Krimm S. (1997), Programa WinFit, versión Beta 1.2.1 de junio de 1997; www.geol.uni-erlangen.de



- Larsen A. (1991), Particle packing mix proportioning concrete. CBI Rapport 6: 1991 Cement och Betoninstitutet, Estocolmo, 68pp.
- Martínez Fernández L. (2003), Hormigones con altos volúmenes de sustitución de cemento Portland por adiciones puzolánicas/Lesday Martínez Fernández. Tesis doctoral; Universidad Central de Las Villas, Santa Clara. 100pp.
- Martirena Hernández J.F., Betacourt S., González R. y Martínez L. (1999), Producción de aglomerante cal-puzolana a pequeña escala. Experiencias prácticas. TEV, XII Forum Nacional de Ciencia y Técnica. – La Habana, Cuba.
- Mehta P. K. y Monteiro P.J.M. (1993), Durability. En P. K. Mehta. -- Concrete, microstructure, properties and materials. -- Westerville : J. P. Skalny (Ed), pp.113-155.
- NC: 54-207-80 (1980), Materiales y productos de la construcción. Cemento. Ensayos físico-mecánicos. -- Vigente desde 82-1. -- 23p.
- Powers T.C. (1968), The properties of fresh concrete. John Wiley & Sons, Inc. N.Y., 356pp.
- Suenson E. (1911), Building materials III: Stones, pottery, mortar, concrete, artificial stones, glass.
- Shin C. y Day R.L (2000), Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction products and mechanism. Cemente and Concrete Research No.30, pp. 607-613.
- Taylor H.F.W. (1990), Cement Chemistry. Academi Press, London, 475 pp.