

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA



DESARROLLO DE UN MÉTODO CALORIMÉTRICO PARA LA PREDICCIÓN
DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO
PORTLAND TIPO I Y TIPO III.

REALIZADO POR:

DANIEL ANTONIO ZACARIAS LEAL

Trabajo de Grado presentado ante la Universidad de Oriente como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico.

Puerto La Cruz, marzo de 2010

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA



DESARROLLO DE UN MÉTODO CALORIMÉTRICO PARA LA PREDICCIÓN
DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO
PORTLAND TIPO I Y TIPO III.

Ing. Químico Héctor Silva, M.Sc.
Asesor académico

Ing. Químico María A. Vega, M.Sc.
Asesor industrial

Puerto La Cruz, marzo de 2010

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA



DESARROLLO DE UN MÉTODO CALORIMÉTRICO PARA LA PREDICCIÓN
DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO
PORTLAND TIPO I Y TIPO III.

Ing. Químico Héctor Silva, M.Sc.
Asesor académico

Ing. Químico Alexis Cova, M.Sc.
Jurado Principal

Ing. Químico Lucas Álvarez, Ph.D.
Jurado Principal

Puerto La Cruz, marzo de 2010

RESOLUCIÓN

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajos de grado:

“LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE LA EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD Y SOLO PODRAN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NUCLEO RESPECTIVO EL CUAL PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”

DEDICATORIAS

Ante todo a Dios y la Virgen del Valle, por guiarme a lo largo de mi vida y por brindarme la fuerza necesaria para alcanzar cada una de las metas que me propongo.

A mis padres, Daniel A. Zacarías G. y Carmen Y. Leal G., por apoyarme en todo momento, por forjar en mí los principales valores que definen mi vida, por brindarme su amor y comprensión, y por tantas otras cosas que me tomaría una vida decirlos, gracias papá, gracias mamá son mi inspiración y un ejemplo que espero seguir.

A mis hermanos, Danilo, Darwin y Daniela, por darme su apoyo, comprensión y fuerzas durante cada una de las etapas de mi vida, gracias por ser mis hermanos y amigos.

A mis abuelas y abuelo, Carmen, María y Daniel, por aconsejarme y brindarme sus conocimientos, que me han servido para desarrollarme, y por todo el cariño y amor que me han entregado.

Y por último, pero no menos importante, a María Gabriela Flores Salazar, por brindarme su amor, por ser mi apoyo y fortaleza, por escucharme y ayudarme, gracias por estar a mí lado.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Virgen de Valle, por darme la dicha de tener una familia excepcional, en la cuales el apoyo familiar es la base, por poner en mi camino a personas maravillosas.

A la empresa Cemex de Venezuela, SACA, por darme esta oportunidad de desarrollar este proyecto en sus instalaciones, por darme la oportunidad de tener la primera experiencia laboral.

A mi asesor industrial la Ing. María Alejandra Vega por todo su apoyo, confianza y brindarme sus conocimientos durante el desarrollo de este proyecto, no sabes lo que eso significa para mi, muchas gracias.

A mi asesor académico el Ing. Héctor Silva, MSc., por sus conocimientos brindados durante la carrera como profesor y muy especialmente durante el desarrollo de esta tesis, por su confianza y dedicación, no tengo palabras con las cuales agradecerle todo su apoyo.

A la Ing. Rebeca Meneses por su apoyo y preocupación durante mi desempeño laboral en la empresa.

A la Dra. Doris Mago quien en mi pasantía por la empresa Cemex me brindó su amistad y también me apoyó durante esa etapa vivida.

Al personal de laboratorio de planta II, por todos los conocimientos que me brindaron, por su colaboración, gracias a los ensayistas del laboratorio físico por su colaboración durante los ensayos colaborativos que se tuvo que realizar para el desarrollo de este proyecto.

A mi compañera de pasantía Carla por brindarme su amistad y colaboración, haciendo grata nuestra experiencia laboral.

A mi amigo Harold Navas, quien me brindó una verdadera y sincera amistad, a quien tengo el gusto de conocer desde hace muchos años, quien fue además mi compañero de residencia y compañeros de estudios durante toda la carrera y a quien considero un amigo y hermano, muchas gracias.

A toda mi familia, tíos, primos, abuelos, quienes se han preocupado y me han apoyado, desde que salí de mi casa con el firme objetivo de estudiar, graduarme y adquirir una profesión universitaria, muchas gracias a todos.

A mis amigos en general quienes han compartido conmigo en los diferentes años, pero con los cuales cultivé una gratificante y sincera amistad. A los que formaron parte de esta travesía, con quienes compartí clases y perdí muchas horas de sueño por alcanzar esta meta. Así como a todas esas personas con quien tuve la dicha de compartir residencia.

A todos los profesores con quienes tuve la dicha de compartir en la Universidad de Oriente, esas personas que todos los días entregan sus conocimientos tanto académicos como persona, esas personas que tienen esa maravillosa profesión de educadores.

A mi novia por darme su apoyo, comprensión y darme la fortaleza necesaria para seguir adelante, así como, por sus recomendaciones y ayuda, Gracias, Te Amo.

Una vez más a mi papá, mamá y hermanos, ustedes son los principales artífices de este logro, porque me han demostrado de diferentes maneras que con esfuerzo y sacrificio se alcanzan las metas, gracias.

A todas aquellas personas que me ayudaron y apoyaron de una u otra forma durante esta ciclo, muchas gracias a todos, espero poder algún día retribuirles todo su apoyo.

RESUMEN

La resistencia a la compresión es una de las propiedades principales del cemento para determinar el tipo y calidad del mismo, según lo establecido en la norma COVENIN 484:1993, el ensayo de resistencia a la compresión se realiza para obtener resultados a 1, 3, 7 y 28 días. El presente trabajo tiene la finalidad de proponer un método alternativo que permita obtener los valores de resistencia del cemento tipo I y tipo III en menos de 24 horas, para todas las edades antes mencionadas, mediante el uso de ecuaciones empíricas, basado en que las resistencias a la compresión son producto de las reacciones de hidratación de los compuestos principales del cemento, y que dichas reacciones son exotérmicas. Se determinó la diferencia máxima de temperatura en las primeras horas de hidratación y se relacionó con las resistencias obtenidas por el método COVENIN 484:1993, se aplicó tanto regresión simple como multivariantes en conjunto con otras propiedades del cemento, las mejores expresiones obtenidas fueron para resistencias a 28 días, presentando desviación de 1,26% para cemento tipo I y 2,33% para cemento tipo III. En general el método calorimétrico presentó desviaciones menores al 10% respecto al método COVENIN 484:1993 dando por sentado la confiabilidad del método.

CONTENIDO

RESOLUCIÓN	IV
DEDICATORIAS	V
AGRADECIMIENTOS	VI
RESUMEN.....	VIII
CONTENIDO	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XIII
LISTA DE SIMBOLOS Y TERMINOS	XVII
INTRODUCCIÓN	18
1.1 RESEÑA DE LA EMPRESA.....	18
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.3 OBJETIVOS	4
MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. ANTECEDENTES.....	5
2.2. EL CEMENTO: DEFINICIÓN, TIPOS Y USOS	5
2.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO	7
2.4. COMPONENTES PRINCIPALES DEL CEMENTO.....	7
2.5. FACTORES ADICIONALES QUE INFLUYEN EN LA RESISTENCIA DEL CEMENTO	9
2.6. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO Y CALOR DE HIDRATACIÓN	10
2.7. VELOCIDAD DE HIDRATACION	13
2.8. CALORIMETRÍA	14
2.9. DISTRIBUCION DE FRECUENCIA	14
2.10. ANÁLISIS DE REGRESIÓN.....	16
2.11. COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN	17
DESARROLLO DEL TRABAJO	19
3.1. ENSAMBLAJE DEL EQUIPO APROPIADO PARA EL ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS DE CEMENTO	19
3.1.1. Sistema de aislamiento térmico.....	20
3.1.2. Sistema de medición	21

3.1.3 Almacenaje de datos	22
3.2. MEDICIONES DE LA TEMPERATURA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DURANTE EL PROCESO DE HIDRATACIÓN PARA MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I Y TIPO III	23
3.3 DETERMINACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DE LAS MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I Y TIPO III MEDIANTE EL MÉTODO ASTM C109 Y NORMA COVENIN 484:1993.	28
3.4. OBTENCIÓN DE EXPRESIONES MATEMATICAS PARA LAS RESISTENCIAS A LAS DIFERENTES EDADES DEL CEMENTO TIPO I Y TIPO III, UTILIZANDO REGRESIONES NUMERICAS.....	30
3.5. VALIDACIÓN DE LA CONFIABILIDAD DEL MÉTODO CALORIMÉTRICO, PARA PREDICCIÓN DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND.	30
3.6. MUESTRA DE CALCULOS	31
3.6.1 Regresiones simples	31
3.6.2. Regresión multivariable o múltiple.....	36
ANALISIS DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
4.1 ANALISIS DE RESULTADOS	39
4.1.1 Ensamblaje del equipo apropiado para el análisis calorimétrico de las muestras de cemento.	39
4.1.2 Mediciones de la temperatura en función del tiempo durante el proceso de hidratación para muestras de cemento Portland tipo I y tipo III.	41
4.1.3 Determinación de las resistencias de las muestras de cemento Portland tipo I y tipo III mediante el método ASTM C109 y norma COVENIN 484:1993.....	45
4.1.4 Obtención de expresiones matemáticas para las resistencias a las diferentes edades del cemento tipo I y tipo III, utilizando regresiones numéricas	49
4.1.4.1 Expresiones para el cemento tipo I	49
4.1.4.2 Expresiones para el cemento tipo III.....	58
4.1.5 Validación de la confiabilidad del método calorimétrico para predicción de resistencias a la compresión en muestras de cemento Portland.	65
4.2 CONCLUSIONES	67
4.3 RECOMENDACIONES	68
BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Vista aérea de planta II, Pertigalete – edo. Anzoátegui.....	2
Figura 1.2. Esquema del proceso productivo de planta II.....	3
Figura 2.1. Proceso de fabricación del cemento	8
Figura 2.2. Curva tipo del desprendimiento de calor durante la hidrólisis de un cemento. [7]	13
Figura 2.3 Representación grafica del rango, intervalo y limites de clase.....	16
Figura 3.1 Elementos y estructura del calorímetro.	20
Figura 3.2. Disposición de los componentes del aislamiento térmico.	20
Figura 3.3. Conexión del sistema de medición en la cual, A ; refleja la base del registrador fijada a la pared, B ; la forma de colocar el registrador en el soporte, C ; la conexión de la interface, D ; la disposición de la termocupla en la parte inferior del registrador, E ; la termocupla y finalmente, F el enlace entre el sistema de medición y el aislamiento térmico.	21
Figura 3.4. Constitución del almacenaje de datos del calorímetro.	22
Figura 3.5. Diagrama de bloques del procedimiento experimental para la determinación de las resistencias a la compresión por norma COVENIN 484:1993. 29	29
Figura 4.1. Tapa de termo plástico. A) Orificio hecho a la tapa del termo; B) termocupla introducida a través del orificio central de la tapa.	40
Figura 4.2. Esquema del calorímetro ensamblado.	40
Figura. 4.3. Comportamiento de las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo I, determinados por la norma COVENIN 484:1993.....	48
Figura. 4.4. Comportamiento de las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo III, determinados por la norma COVENIN 484:1993.....	49
Figura.4.5. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I.....	50
Figura.4.6. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una selección de muestras por un incremento de fineza.....	51
Figura.4.7. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una clasificación de las muestras de acuerdo al contenido de sulfato (SO_3).	52
Figura.4.8. Histograma de frecuencia, de las clases obtenidas a partir de la ley de Sturges para el cemento tipo I.....	53

Figura.4.9. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una clasificación de las muestras por diferencial de temperaturas utilizando la ley de Sturges.....	54
Figura.4.10. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III.	58
Figura. 4.11. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación por fineza.....	59
Figura.4.12. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación de las muestras de acuerdo al contenido de sulfato (SO_3).	60
Figura. 4.13. Histograma de frecuencia de las clases obtenidas a partir de la ley de Sturges para el cemento tipo III.	61
Figura.4.14. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación de las muestras por diferencial de temperaturas utilizando la ley de Sturges.....	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la muestras de cemento tipo I utilizadas... 25	25
Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la muestras de cemento tipo I utilizadas (Continuación)	26
Tabla 3.2. Propiedades Fisicoquímicas de las muestras de cemento tipo III utilizadas.	26
Tabla 3.2. Propiedades Fisicoquímicas de las muestras de cemento tipo III utilizadas (Continuación)	27
Tabla 3.3. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y R^2 para la regresión lineal simple.....	32
Tabla 3.3. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y R^2 para la regresión lineal simple (continuación)	33
Tabla 3.4. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y a_2 para la regresión lineal múltiple.....	36
Tabla 3.4. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y a_2 para la regresión lineal múltiple (continuación).....	36
Tabla 3.5. Parámetros necesarios para la determinación de SCR, SCT y R^2 para la regresión lineal múltiple.....	37
Tabla 3.5. Parámetros necesarios para la determinación de SCR, SCT y R^2 para la regresión lineal múltiple (continuación)	38
Tabla 4.1. Resultados obtenidos a partir de las dos metodologías a utilizar.....	41
Tabla 4.2. Variación de la diferencia de temperatura medida durante la hidratación con la temperatura del agua de mezclado.	41
Tabla 4.3. Temperaturas máximas obtenidas a partir de la hidratación de las muestras de cemento tipo I.....	42
Tabla 4.4. Temperaturas máximas obtenidas a partir de la hidratación de las muestras de cemento tipo III.	43
Tabla 4.5. Temperaturas de hidratación de las muestras de cemento tipo I para validación del método, obtenidas por cada uno de los ensayistas.....	44
Tabla 4.6. Temperaturas de hidratación de las muestras de cemento tipo III para validación del método, obtenidas por cada uno de los ensayistas.....	44
Tabla 4.7. Resistencias a la compresión del cemento tipo I medidas a partir del método norma COVENIN 484:1993.	45
Tabla 4.8. Resistencias a la compresión del cemento tipo III medidas a partir del método norma COVENIN 484:1993.	46

Tabla 4.9. Selección de muestras de cemento tipo I de acuerdo a un incremento de finiza.	50
Tabla 4.10. Valores obtenidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo I....	51
Tabla 4.10. Valores obtenidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo I. (continuación)	52
Tabla 4.11. Límites de clase establecidos de acuerdo a la ley de Sturges y frecuencia obtenida para el cemento tipo I.	53
Tabla 4.12. Valores promedio para las clases obtenidas a partir de una clasificación aplicando la ley de Sturges para el cemento tipo I.....	54
Tabla 4.13. Coeficientes de determinación (R^2) obtenidos para cada una de las regresiones simples realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo I.....	55
Tabla 4.14. Expresiones multivariabes para el cemento tipo I, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento.	55
Tabla 4.14. Expresiones multivariabes para el cemento tipo I, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento (continuación)	56
Tabla 4.15. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones multivariabes realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo I.	56
Tabla 4.16. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método COVENIN 484:1993.....	57
Tabla 4.17. Valores obtenidos por rangos de finiza para el cemento tipo III.....	59
Tabla 4.18. Valores establecidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo III.	60
Tabla 4.19. Límites de clase establecidos de acuerdo a la ley de Sturges y frecuencia obtenida para el cemento tipo III.	61
Tabla 4.20. Valores promedios para las clases obtenidas a partir de una clasificación aplicando la ley de Sturges para el cemento tipo III.	62
Tabla 4.21. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones simples realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo III.	63
Tabla 4.22. Expresiones multivariabes para el cemento tipo III, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento.	63
Tabla 4.23. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones multivariabes realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo III.	64

Tabla 4.24. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método COVENIN 484:1993.....	64
Tabla 4.25. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método Covenin 484:1993	65
Tabla 4.26. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	66
Tabla A.1. Diferencial máximo de temperatura, observado durante la hidratación de las muestras de cemento tipo I.	70
Tabla A.2. Diferencial máximo de temperatura, observado durante la hidratación de las muestras de cemento tipo III.....	71
Tabla B.1. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1 día, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	73
Tabla B.2. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 3 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	73
Tabla B.3. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 7 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	73
Tabla B.4. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	74
Tabla B.5. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1 día, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	74
Tabla B.6. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 3 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	74
Tabla B.7. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 7 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	75
Tabla B.8. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.....	75

Tabla C.1. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1 día del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	81
Tabla C.2. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 3 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	81
Tabla C.3. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	81
Tabla C.4. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	82
Tabla C.5. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1 día del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	82
Tabla C.6. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 3 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	82
Tabla C.7. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	83
Tabla C.8. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 28 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.....	83

LISTA DE SIMBOLOS Y TERMINOS

Al_2O_3 : oxido de aluminio
 CaO : oxido de calcio
 $CaSO_4$: sulfato de calcio
 $Ca(OH)_2$: hidróxido de calcio
 C_2S : silicato bicalcico
 C_3A : aluminato tricalcico
 C_3S : silicato tricalcico
 C_4AF : ferroaluminato tetracalcico
 Fe_2O_3 : oxido de hierro
 MgO : oxido de magnesio
 SiO_2 : oxido de sílice
 SO_3 : oxido de azufre
°C: grados Celsius
h: horas
 ΔT : diferencia de temperatura
 kg/cm^2 : kilogramo fuerza sobre centímetros al cuadrado
 R^2 : coeficiente de determinación
 $R_{1, 3, 7, 28}$: resistencia a la compresión a uno, tres, siete y veintiocho días
R.I: residuo insoluble
P.F: perdida al fuego
ton/día: toneladas por día

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

1.1 RESEÑA DE LA EMPRESA

En Venezuela, la industria del cemento, tiene su inicio en el año 1907 con la creación de la C.A. Fábrica Nacional del Cemento, creada por el Dr. Alberto Smith, la cual estaba dotada de un horno vertical de capacidad 20 ton/día, esta producía 50 sacos diarios, ubicada en la vega, en las afueras de Caracas. En el año 1940, el Sr Carlos Stelling con el fin de explotar yacimientos calcáreos cerca de Valencia, inicia las operaciones de Cementos Carabobo que dos décadas más tarde se fusiona con C.A. Cementos Coro dando paso a Consolidada de Cementos (Conceca).

Es en el año 1943, el Sr Eugenio Mendoza funda una empresa de cemento bajo el nombre de C.A. Venezolana de Cemento, con la finalidad de satisfacer la demanda del producto en Venezuela mediante producción nacional. No es hasta el año de 1945 cuando arranca la planta de cemento en Barquisimeto, con una capacidad de producción de 50 ton/día, en 1947 inicia operaciones la planta de Maracaibo con una capacidad de producción de 300 ton/día, por último, planta Pertigalete en 1949, la cual se observa en la figura 1.1. Esta fue adquirida por el consorcio CEMEX en el año 1994.



Figura 1.1. Vista aérea de planta II, Pertigalete – edo. Anzoátegui.

La empresa CEMEX VENEZUELA SACA es una de las pioneras en la fabricación del cemento, con una capacidad de producción de 4,6 millones de toneladas métricas de cemento anuales. Posee tres plantas productoras de clinker, una en Barquisimeto, otra en Maracaibo y otra en Pertigalete. También cuenta con una planta de molienda de clinker en Puerto Ordaz, un terminal marítimo en Catia la Mar y otro en Pertigalete, además de 33 plantas de concreto premezclado en todo el territorio nacional. La planta de Pertigalete se encuentra ubicada en la carretera Guanta-Cumaná kilómetro 6 y arranca su funcionamiento en el año 1949 con una línea de producción de 300 toneladas por día de clinker. Actualmente la planta cuenta con 7 líneas de producción; internamente se encuentra dividida en Planta I y Planta II. El cemento se produce por dos métodos: vía húmeda y vía seca. Planta I cuenta con 5 líneas de producción las cuales funcionan por vía húmeda y Planta II cuenta con 2 líneas de producción las cuales funcionan por vía seca, en la figura 1.2 se muestra el proceso productivo de planta II, incluyendo el despacho del cemento. En la planta de Pertigalete se producen tres tipos de cemento: el tipo I, tipo II y tipo III, además la planta cuenta con una producción de yeso calcinado.

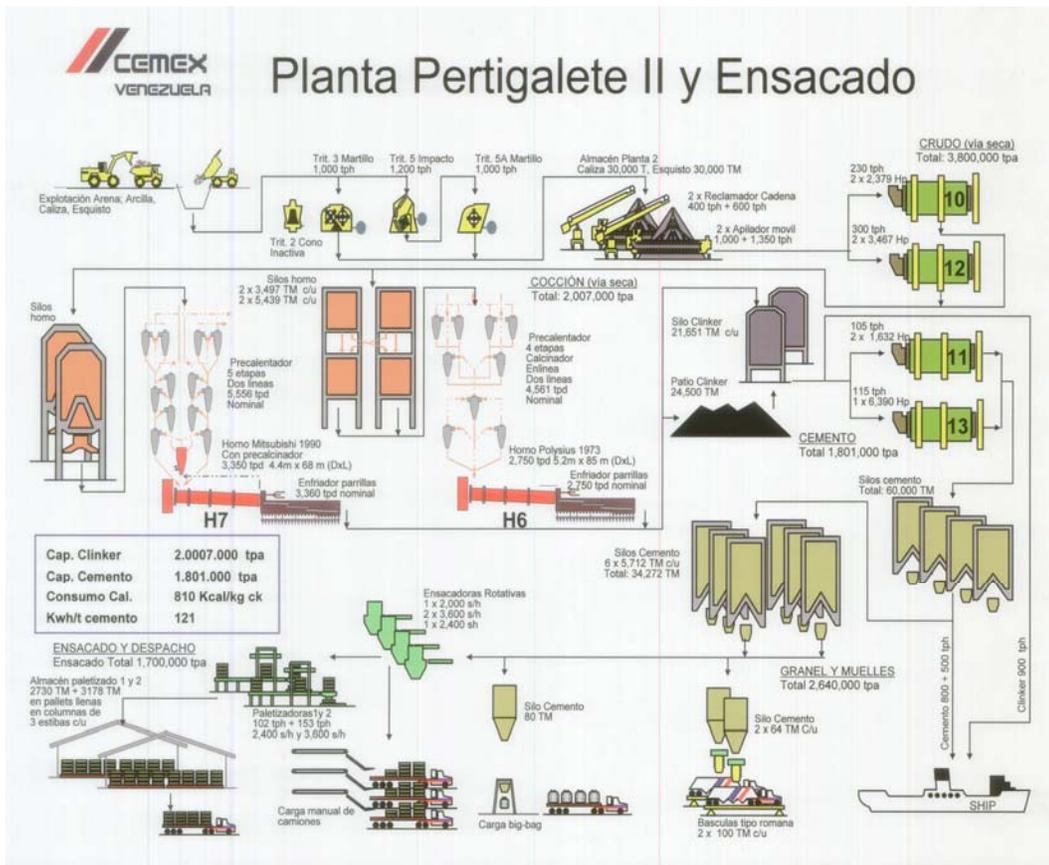


Figura 1.2. Esquema del proceso productivo de planta II.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la búsqueda de mejorar el proceso y mantener un excelente control de la calidad de sus productos, la empresa cuenta con el departamento de Aseguramiento de la Calidad, encargado del aseguramiento y control de calidad de la materia prima, producto intermedio y producto terminado. Un parámetro de suma importancia a controlar en el cemento es la resistencia a la compresión, cuyo procedimiento está descrito en la norma COVENIN 484:1993. Uno de los aspectos más relevantes de este método es que se fabrican cubos de cemento de 50,8 milímetros de lado los cuales deben pasar por un proceso de curado de 1, 3, 7 y 28 días para ser ensayados, lo que impide la toma de acciones correctivas a corto plazo en el proceso, a fin de minimizar la cantidad de producto fuera de especificación y la alta desviación en el parámetro en cuestión.

El presente trabajo pretende desarrollar un método alternativo para la determinación de la resistencia a la compresión del cemento, a partir de la medición de la temperatura de las muestras de cemento una vez hidratado, con base al hecho conocido de que los componentes mineralógicos del cemento liberan una cierta cantidad de calor durante la fase de hidratación del mismo. Como la madurez del cemento se asocia al desprendimiento de calor, el desarrollo de la resistencia del cemento se puede evaluar a partir de su historial térmico temprano, esto es, en las primeras veinticuatro horas. Para ello se seleccionarán muestras de cemento Portland tipo I y tipo III de acuerdo a ciertos parámetros como lo son la fineza del cemento, el contenido de sulfato, la pérdida al fuego y el residuo insoluble. Posteriormente se realizará el montaje del equipo a emplear para la medición del diferencial de temperatura en el cual se fundamenta el método calorimétrico, se montarán los ensayos y se aplicará el método de regresión numérica a fin de relacionar la resistencia a la compresión con la temperatura medida durante el proceso de hidratación, finalmente se validará la confiabilidad del método por medio de un estudio comparativo de los resultados obtenidos por ambos métodos, el establecido por la norma COVENIN 484:1993 y el método calorimétrico.

La importancia de estimar los valores de resistencias a la compresión a diferentes edades en sólo pocas horas es de gran ayuda para controlar la calidad del cemento, ya que se pueden realizar ajustes tempranos en el proceso de fabricación y evitar la producción de lotes de cemento fuera de especificación en cuanto a su resistencia.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar un método calorimétrico para la predicción de resistencias a la compresión en muestras de cemento Portland tipo I y tipo III.

Objetivos específicos

1. Ensamblar el equipo apropiado para el análisis calorimétrico de las muestras de cemento.
2. Realizar mediciones de temperatura en función del tiempo durante el proceso de hidratación para muestras de cemento Portland tipo I y tipo III.
3. Determinar las resistencias de las muestras de cemento Portland tipo I y tipo III mediante el método ASTM C109 y norma COVENIN 484:1993.
4. Obtener expresiones matemáticas para las resistencias a las diferentes edades del cemento tipo I y tipo III, utilizando regresiones numéricas.
5. Validar la confiabilidad del método calorimétrico, para predicción de resistencias a la compresión en muestras de cemento Portland.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES

Gonnerman (1928) realizó un estudio muy completo de los efectos de la composición de los cementos sobre las propiedades de los morteros y hormigones, a partir de éste determino la contribución específica de cada uno de los cuatro constituyentes principales a la resistencia, en distintas edades, por el método de mínimos cuadrados, obteniendo un efecto aditivo de los compuestos en todas las edades [1].

Woods, Steinour y Starke (1932) a partir de un estudio sobre la velocidad de hidratación en función del tiempo de curado, lograron relacionar la velocidad de hidratación con la velocidad de desarrollo de resistencia mecánica de los morteros. También hallaron una buena correlación con la velocidad de desarrollo de resistencia mecánica y la composición del cemento en el mortero. Llegaron a la conclusión que el C_3S es el que mayor influencia tiene en la resistencia, principalmente a cortas edades [2].

Carrillo y Ricoveri (1985) en su trabajo de ensayos acelerados mediante la aplicación de calor y alta presión para estimular los procesos de hidratación y endurecimiento en morteros de cemento, obtuvieron expresiones que le permitían predecir resistencias a 28 días a partir de las resistencias obtenidas por el ensayo de muestras hidratadas a alta presión y temperatura [3].

Rodríguez (2002) en su trabajo aplicación de la calorimetría para la determinación de la madurez y resistencia del cemento a la industria del concreto para plantas de Cemex Colombia, obtuvo que la madurez del cemento y la resistencia a la compresión están íntimamente ligadas al desprendimiento de calor en las primeras 24 horas [4].

Las diferencias principales de este trabajo a los realizados anteriormente reside que en éste se realizaron regresiones numéricas que relacionan la resistencia del cemento con el calor desprendido del mismo durante su proceso de hidratación, a la vez se realizaron regresiones multivariantes en conjunto con otras propiedades medidas en la calidad del cemento; todo esto para cemento tipo I y tipo III.

2.2. EL CEMENTO: DEFINICIÓN, TIPOS Y USOS

El cemento se define como una sustancia de polvo fino capaz de formar una pasta blanda al mezclarse con agua, y que se endurece tanto en el aire como en el agua misma, y una vez endurecido es resistente a la acción del agua, debido a esto se dice

que el cemento tiene propiedades hidráulicas [5]. Debe su nombre al parecido que tiene con una piedra natural que se extrae de la localidad inglesa de Portland. El cemento tiene diversas aplicaciones, siendo las principales al ser transformado en concreto y en mortero; el primero surge de la combinación de cemento, gravilla, arena y agua; mientras el segundo resulta de mezclar cemento, arena y agua. Los concretos sirven como elementos estructurales en la construcción, por su parte el mortero se utiliza para pegar superficies de distintos materiales o para el revestimiento de superficies a fin de protegerlas de la acción de sustancias químicas, también es utilizado para recubrir las paredes de los pozos de petróleo o gas utilizando los aditivos adecuados.

Los diferentes tipos de cementos portland que se fabrican en Venezuela así como sus usos son los siguientes [6]:

Tipo I: es un cemento de uso general, por lo cual es el de mayor consumo, se emplea cuando no se requieren propiedades y características especiales, se fabrica en color gris oscuro y blanco, este último se diferencia del gris en su bajo contenido de óxido de hierro y su uso es principalmente decorativo.

Tipo II: es un cemento de características especiales el cual se utiliza cuando se requiere protección contra el ataque moderado de los sulfatos, también se emplea cuando se requiere un bajo calor de hidratación, como por ejemplo en obras de gran volumen como construcción de represas y muelles.

Tipo III: este tipo de cemento desarrolla altas resistencias a temprana edad, se diferencia principalmente del cemento tipo I en que es molido más finamente, su empleo se debe a casos particulares de la construcción como por ejemplo cuando una obra se tiene que poner en servicio rápidamente.

Clase B: es un tipo de cemento petrolero, se emplea para 1830 m máximos de profundidad, con temperaturas de 77 °C y donde se requiera de moderada a alta resistencia a los sulfatos.

Clase G: es otro tipo de cemento petrolero, empleado para cementación de pozos de petróleo y gas, se emplea cuando se requieren altas resistencias a los sulfatos, mayor estabilidad de la lechada y condiciones especiales, para profundidades máximas de 2400 m.

Clase H: es también denominado cemento petrolero ya que se utiliza para la cementación de pozos petroleros y de gas, su característica principal es el tiempo de fraguado, el cual debe de ser lento. Posee una moderada resistencia a los sulfatos. Se emplea para 3600 m máximos de profundidad.

Tipo CPCA1: pertenecen a la clasificación de cementos con adiciones, adición de caliza para estos el contenido de caliza u otro material calcáreo es menor o igual al 15% del peso total.

Tipo CPCA2: pertenecen a la clasificación de cementos con adiciones, adición de caliza para estos el contenido de caliza u otro material calcáreo es mayor al 15% pero menor o igual al 30% del peso total.

2.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO

En la fabricación del cemento están involucradas una serie de etapas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: extracción, molienda y homogeneización de materia prima, cocción, molienda de cemento y despacho [6].

El primer paso para la fabricación del cemento es la búsqueda de depósitos de rocas que aseguren las características necesarias para obtener un cemento de calidad. La cal (CaO) es el componente que se encuentra en mayor cantidad en el clinker del cemento Portland y su origen se debe a la descomposición del carbonato de calcio por medio del calor; las materias primas más utilizadas son calizas, las cuales contienen entre un 75 - 100% de carbonato de calcio, y arcilla las cuales contienen principalmente sílice combinada con alúmina y otros componentes tal como el óxido de hierro. Estos materiales son enviados a un proceso de trituración en donde se le reduce el tamaño para luego ser almacenados en patios destinados para tal fin. Seguidamente, estos materiales son enviados a un proceso de molienda donde el material alcanza la fineza requerida, el producto de la etapa de molienda (pasta para el caso de molienda húmeda y harina para el caso de molienda seca) pasa a silos de homogeneización y posteriormente a silos de almacenamiento.

La etapa siguiente es la de cocción, en ella ocurren una serie de reacciones que se van dando a medida que se incrementa la temperatura dentro del horno, la secuencia de reacciones comienzan con el desprendimiento del agua libre a los 100°C , luego ocurre la vaporización del agua combinada en las moléculas de arcilla, a partir de los 400°C ocurre el desdoblamiento de los componentes de la arcilla en óxidos libres, el carbonato de calcio se descompone inicialmente a temperaturas alrededor de $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$ formando óxido de calcio y dióxido de carbono, a 1450°C ocurre la clinkerización o sinterización (reacciones complejas para la formación de clinker), durante esta etapa la mezcla de óxido de calcio o cal (CaO), óxido de silicio o sílice (SiO_2), óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) y óxido férrico (Fe_2O_3) y otros óxidos presentes en cantidades muy pequeñas son calentados hasta alcanzar la temperatura de sinterización, la cual se manifiesta por la presencia de una fase líquida donde se forman los componentes del producto final de este proceso, un material denominado clinker. Posteriormente este material pasa a un proceso de enfriamiento para luego ser sometido a un proceso de molienda en conjunto con un 2-5% de yeso, obteniéndose así el cemento. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso de fabricación del cemento.

2.4. COMPONENTES PRINCIPALES DEL CEMENTO

El cemento tiene cuatro componentes principales que le confieren sus propiedades como conglomerante. Éstos se forman durante la etapa de cocción a partir de los diferentes óxidos presentes en la materia prima, que se combinan formando cristales anhídridos y son: el silicato tricálcico (C_3S), el silicato bicálcico (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y el aluminato ferrito tetracálcico (C_4AF); donde C representa el

óxido de calcio, S el óxido de sílice, A la alúmina y F el óxido férrico [6]. A estos también se le conoce como constituyentes minerales o potenciales del clinker.

El C_3S [5] es la fase principal en la mayoría de los cementos Portland, también se le conoce con el nombre de cristales de alita, resulta de la combinación de tres mol de CaO con uno de SiO_2 ($SiO_2 \cdot 3CaO$). Este mineral desarrolla un gran calor de hidratación, así como elevadas resistencias a corto plazo, además durante la hidratación libera abundante cal (cal de hidrólisis), la cual es sensible al ataque de aguas ácidas.

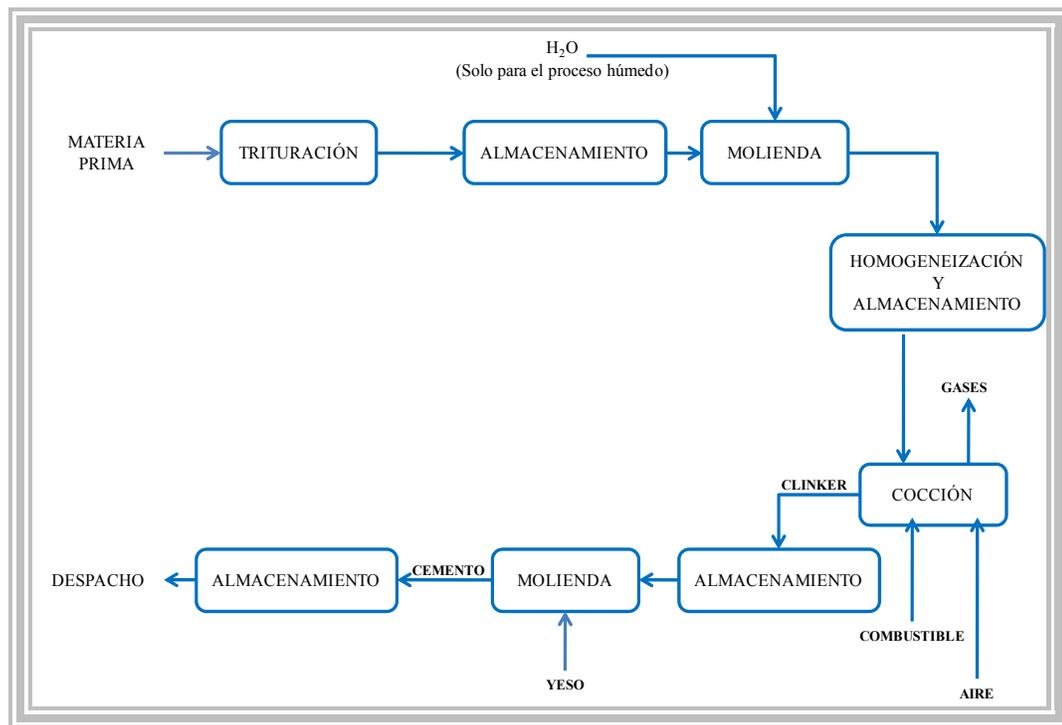


Figura 2.1. Proceso de fabricación del cemento

A su vez, le otorga al cemento una alta velocidad de hidratación, que se relaciona íntimamente con su estructura cristalina, ya que cuando los cristales de alita son pequeños y alargados se pueden hidratar con mayor rapidez que cuando son grandes y regulares, aunque ambos sean posteriormente molidos a la misma superficie específica.

El C_2S , [7] también conocido en su forma cristalina con el nombre de belita, resulta de la combinación de dos mol de CaO con uno de SiO_2 ($SiO_2 \cdot 2CaO$). Este mineral desarrolla un calor de hidratación bastante menor que el del silicato tricálcico, libera menos cantidad de cal y proporciona menores resistencias a corto plazo, aunque le otorga buenas resistencias mecánicas a plazo largo, casi tan elevadas como las del C_3S , su estabilidad química es buena. Los cristales de belita pueden presentarse en varias modificaciones polimórficas, entre las cuales está la forma β y

la forma γ . El enfriamiento del clinker influye en la estabilidad del C_2S , así cuando el C_2S es enfriado rápidamente la forma beta es estable indefinidamente, en cambio cuando se realiza lentamente se obtiene la forma gamma la cual no tiene propiedades hidráulicas, ésta es la razón por la cual el clinker debe ser enfriado rápidamente. Cabe destacar que en los cementos Portland la suma del C_3S y C_2S está por el orden de 70 a 90% en peso.

El C_3A [5] se origina de la combinación de tres mol de CaO con uno de Al_2O_3 ($Al_2O_3 \cdot 3CaO$). Este cristal le otorga una alta velocidad de hidratación al cemento, hasta el punto de ser ésta casi instantánea y con ello un calor de hidratación elevado, también le confiere al cemento alguna resistencia dentro de las primeras 24 horas, además, no libera cal en su hidratación, por el contrario, puede fijar una cierta proporción de la cal liberada por los dos silicatos. Es el constituyente que mayor aporte tiene a la plasticidad del cemento y a la vez colabora fuertemente en el fraguado rápido del mismo. Es muy sensible a los sulfatos con los que reacciona dando lugar a productos expansivos, los cuales provocan la destrucción del hormigón.

El C_4AF [5] resulta de la combinación de cuatro mol de CaO con uno de Al_2O_3 y uno de Fe_2O_3 ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4CaO$). Éste tiene una velocidad de hidratación moderada y un calor de hidratación relativamente pequeño, confiere al cemento una resistencia muy escasa o prácticamente nula, pero le brinda protección contra agentes químicos externos como los sulfatos y álcalis. Éste es el que le proporciona el color al cemento, así a mayor cantidad de este mineral más oscuro será el producto.

2.5. FACTORES ADICIONALES QUE INFLUYEN EN LA RESISTENCIA DEL CEMENTO

La resistencia constituye la propiedad principal del cemento ya que es la que realmente le presta valor cuando se emplea como material estructural. La resistencia es producto de la cohesión de las partículas del cemento, y así como de su adhesión a los granos de arena u otros áridos con los que sea mezclado; cuando es utilizado como mortero es muy importante su adhesión a la superficie de ladrillos o piedras. Es debido a esto que las pruebas mecánicas tienen un papel fundamental al determinar la calidad del cemento.

La resistencia desarrollada por un cemento, bien sea ensayado en pasta pura, en mortero u hormigón, depende de muchos factores tales como temperatura, humedad del sitio de trabajo, el grado de mezcla, la forma de llenado de moldes y de la probeta realizada, las condiciones de curado, la granulometría de los materiales, entre muchos otros. Por ello es necesario definir cada una de estas condiciones para la realización de los ensayos.

Existen otros parámetros que juegan un papel importante en la resistencia a la compresión del cemento, tres de ellos son la fineza, el yeso y el residuo insoluble.

La fineza [5] es un parámetro que afecta muchas propiedades del cemento entre ellos la resistencia a la compresión, entre más fino sea el cemento mayor será la resistencia, ya que se logra una mejor unión entre las partículas hidratadas y se reduce

los espacios vacíos. Mientras más fino sea el cemento tendrá mayor área por unidad de masa, por lo tanto será más reactivo en el proceso de hidratación. Las pruebas de fineza del cemento se realizan por medio de dos métodos: uno midiendo el área específica de una muestra de cemento utilizando un equipo de permeabilidad al aire, procedimiento descrito por la norma COVENIN 487 y por medio del tamiz 325 (45 μ m) descrito por la norma COVENIN 489.

En cuanto al yeso, éste juega un papel muy importante en la regulación del fraguado del cemento. Es un retardador efectivo del fraguado relámpago, el cual es causado por la reacción de C_3A puro con agua, el yeso previene esto ya que reacciona con los aluminatos cálcicos para formar aluminatos cálcicos insolubles tal como el trisulfoaluminato cálcico hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaOSO_4 \cdot 31H_2O$), también conocido como etringita, y el monosulfoaluminato cálcico hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaOSO_4 \cdot 12H_2O$). Estas reacciones retrasan la formación del hidrato de aluminato de calcio, favoreciendo que el C_3S se hidrate primero. A la vez el yeso influye sobre la resistencia, las cantidades de yeso necesarias para producir la resistencia máxima dependen de la composición del clinker, si se añaden cantidades excesivas de yeso el residuo insoluble aumentará y el cemento se hará menos reactivo y por ende la resistencia disminuirá.

El residuo insoluble (RI) [6] representa una medida de la cantidad de material no reactivo que contiene un cemento, por lo tanto a mayor residuo insoluble menor será la resistencia. Para un cemento sin adiciones este valor debe ser muy pequeño alrededor de 0,5%. Normalmente el residuo insoluble determina si un cemento ha sido adulterado o mezclado con otros materiales. Este procedimiento se fundamenta en que los principales componentes del cemento son soluble en medios básicos y ácidos a ciertos valores de pH, por ello se somete una cantidad específica de cemento a disolverse en ácido clorhídrico al 10%, posteriormente en hidróxido de sodio y finalmente se lava con una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) para eliminar los cloruros, al final los elementos que no son disueltos por esta marcha son los llamados residuos insolubles del cemento, la norma COVENIN 109-90 describe el procedimiento específico que se debe emplear.

2.6. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO Y CALOR DE HIDRATACIÓN

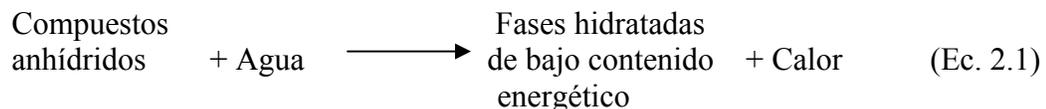
La hidratación puede definirse como la reacción química entre el cemento Portland y el agua. Este proceso de hidratación es complejo y no es completamente entendido aun. En este sentido durante la hidratación del cemento Portland toman parte reacciones simultáneas e interdependientes, las cuales involucran los compuestos principales del cemento C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , así como la cal libre, sulfatos alcalinos, yeso y el agua. La resistencia a la compresión del cemento se debe a fenómenos de variada índole, pero una de las causas fundamentales está relacionada con el proceso de hidratación del mismo.

Cuando el cemento entra en contacto con el agua se inicia el proceso de hidratación, comienza a tener lugar una serie de reacciones físico-químicas de

naturaleza compleja durante un tiempo prácticamente ilimitado. Mediante el proceso de hidratación se generan los llamados productos de hidratación, los cuales se diferencian por sus características. Las consecuencias más visibles de estas reacciones son la generación propia de calor (reacción exotérmica) y la formación de una masa que al transcurrir del tiempo va tomando rigidez y resistencia.

En el cemento, el mecanismo de reacción comienza por una de tipo superficial, que progresa lentamente por difusión hacia el interior de la partícula y en condiciones de concentración variada. La hidratación del cemento, hablando con rigor, es una hidrólisis, es decir, un proceso de descomposición. El signo particular de la hidrólisis en el cemento es que ésta no conduce a un equilibrio, sino que el producto de hidratación es, de modo esencial, todavía una estructura inestable sometida a variación progresiva; es una forma coloidal que va aceptando paulatinamente la forma cristalina [8].

La hidratación del cemento Portland es principalmente una reacción exotérmica ya que libera calor durante este proceso. La velocidad con la cual se libera el calor así como la cantidad de calor que se libera dependen de diversos parámetros como la finura del cemento, distribución de las partículas, la relación agua/cemento, la temperatura inicial, la composición química del cemento y la presencia de adiciones minerales o aditivos químicos. Sin embargo, los mayores aportes en cuanto al calor de hidratación se deben a las reacciones de sus compuestos anhídridos con agua y a la precipitación de los diversos hidratos de la solución. La suma algebraica de estos valores da el calor total de hidratación del cemento a cualquier edad. Una manera general de representar las reacciones de hidratación del cemento es la siguiente [5]:



Son muy importantes las reacciones de hidratación de la alita y del C_3A ya que la belita reacciona de forma similar a la alita y por su parte el C_4AF no es de gran importancia en cuanto a los efectos de la hidratación. Las cantidades de calor liberado en la hidratación completa de los compuestos principales del cemento fue dada por Lerch y Bogue [2] en 1934 expresadas en calorías por gramo, siendo para el C_3A de 207, C_3S de 120, C_4AF de 100 y para el C_2S de 62; también se determinaron las del CaO de 278,9 por Thorvaldson [1] y la del MgO de 203 por Roth [1]. De acuerdo con esto, se observa que los compuestos que mas aporte tienen en cuanto al calor de hidratación son el C_3A y el C_3S , siendo este último el que tiene mayor contribución en cuanto a las resistencias a corto plazo, la reacción de hidratación de la alita es la siguiente [5]:



Por su parte la belita contribuye a las resistencias tardías del cemento y su reacción es la siguiente [5]:



La reacción del C_3A con agua es muy rápida y conlleva un gran desarrollo de calor, éste tiene un aporte moderado a las resistencias a corto plazo, reacciona de la siguiente forma [5]:



El C_3A tiene la particularidad de reaccionar con gran avidez en presencia del hidróxido de calcio, siendo esta reacción muy común dentro del cemento ya que éste fija el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se produce en las reacciones de los sulfatos, siendo su reacción la siguiente [5]:



Por su parte la reacción del C_4AF tiene productos similares a los hidratos del C_3A , aunque su reacción es más lenta y con menor desprendimiento de calor y sus aportes en cuanto a la resistencia son casi nulos.

Son muchos los estudios que se han realizado para explicar como ocurre la hidratación del cemento Portland y a su vez como se relacionan ellos con el endurecimiento. Hay dos teorías básicas que han sido aceptadas y las cuales explican el endurecimiento o el aumento en resistencia del cemento. La que propuso H. Le Chatelier [1] en donde afirma que los productos de hidratación del cemento tienen una solubilidad más baja que los compuestos originales, de tal forma que los hidratos se precipitan desde una solución sobresaturada. El precipitado se encuentra en forma de cristales alargados y entrelazados que poseen propiedades altamente cohesivas y adhesivas.

La teoría coloidal, propuesta por W. Michaelis [1] que establece que los aluminatos cristalinos, los sulfoaluminatos y los hidróxidos de calcio dan la resistencia inicial del material. El agua saturada de cal posteriormente ataca a los silicatos, lo cual produce un silicato hidratado de calcio que es bastante insoluble y forma una masa gelatinosa. Esta masa se endurece gradualmente, debido a la pérdida de agua, ya sea por secado externo o por hidratación de los núcleos no hidratados de los granos del cemento y se obtiene de esta manera una cohesión.

Estas dos teorías contienen elementos de verdad, ya que se ha encontrado que al mezclar el cemento con una gran cantidad de agua, produce una solución sobresaturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro de las dos primeras horas, con una concentración de silicato de calcio. Este hidrato se precipita rápidamente de acuerdo con la teoría de Le Chatelier, el endurecimiento consiguiente puede deberse al retiro de agua como postula Michaelis.

2.7. VELOCIDAD DE HIDRATACION

La velocidad y la extensión de la hidratación del cemento se siguen con facilidad midiendo el calor desprendido, para medir este desprendimiento de calor se pueden emplear diferentes métodos, como el empleo de calorímetros. Las reacciones de hidratación de todos los cementos presentan al menos dos ciclos de velocidades crecientes y decrecientes. En la figura 2.2 se observa el comportamiento típico del desprendimiento de calor en la hidrólisis del cemento.

El primer ciclo es el que ocurre inmediatamente después que el cemento se mezcla con agua; la velocidad de liberación de calor aumenta a un valor muy alto durante los cinco primeros minutos y después disminuye rápidamente a un valor muy bajo. Durante este ciclo se producen principalmente las reacciones del C_3A de forma violenta al entrar en contacto con el agua y disminuye drásticamente cuando el yeso comienza a actuar como retardante. Este ciclo se sigue durante un periodo de 1 o 2 horas, siendo la velocidad de liberación de calor relativamente baja, y no cambiando apreciablemente la plasticidad de la pasta [2].

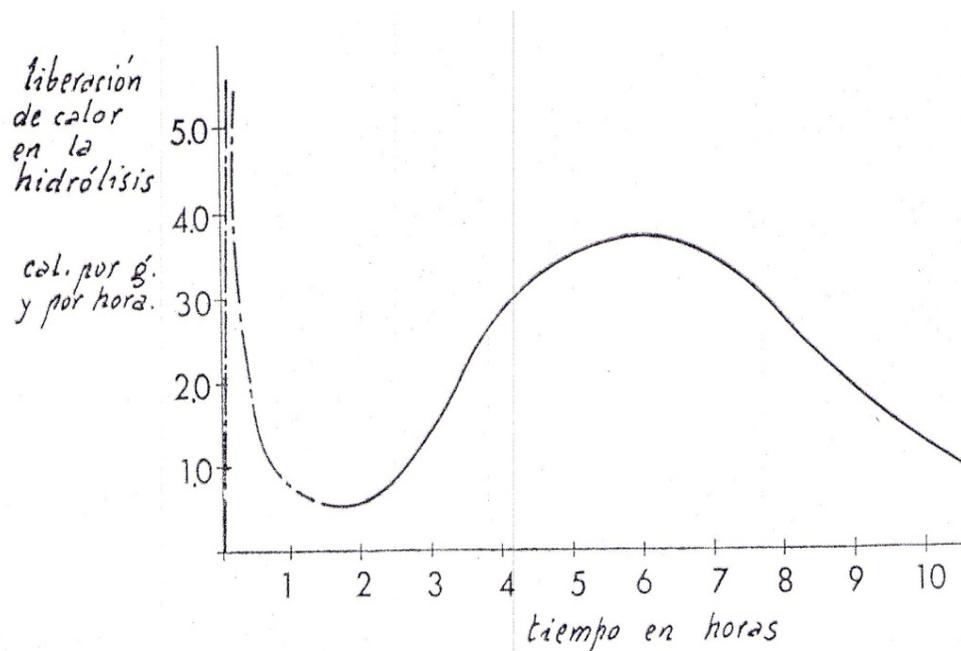


Figura 2.2. Curva tipo del desprendimiento de calor durante la hidrólisis de un cemento. [7]

En el segundo ciclo, después de un intervalo de tiempo que puede extenderse desde 1 hora a casi 3 horas, según la composición del cemento, la velocidad de liberación de calor empieza a aumentar, pasando por un máximo entre las 6 a 8 horas de la mezcla y después disminuye lentamente. Aunque los tiempos correspondientes al principio y al fin del fraguado se definen por ensayos prácticos sin consideraciones teóricas, sucede que en el caso del cemento adecuadamente retardado, la aparición de

este segundo pico en la liberación de calor ocurre muy cercana al final de fraguado. El principio del fraguado (pérdida de plasticidad y de facilidad de manipulación del cemento) se halla generalmente en la región inferior del pico, ésto es donde la velocidad de liberación de calor está aumentando. Parece entonces como si las reacciones químicas que predominan en el segundo ciclo fueran las principales responsables del endurecimiento de la pasta. Dos reacciones dominan en esta etapa, la reacción entre C_3A y $CaSO_4$ para formar un sulfoaluminato cálcico hidratado, y la reacción de la alita presente en el cemento [2].

2.8. CALORIMETRÍA

La calorimetría es una técnica experimental en la que, mediante algún tipo de sensor térmico, se detecta directamente el flujo de calor o el gradiente de temperatura de un sistema respecto a un foco calorífico o fuente térmica, cuando tiene lugar un proceso fisicoquímico de naturaleza endotérmica o exotérmica. Las técnicas calorimétricas tienen mucha utilidad en la termodinámica para realizar la caracterización de los sistemas que generan o absorben calor. Debido a la diversidad de sistemas y a la manera como se generan los efectos térmicos, se presentan diversidad de equipos calorimétricos y es prácticamente imposible tener un tipo que sea útil para realizar todas las determinaciones.

Existen varias forma de clasificarlos; una forma de hacerlo es según el principio de medida entre los cuales se tiene medida de diferencia de temperatura (ΔT) local, medida de ΔT como función de tiempo; también se puede clasificar según el modo de operación la cual va referida a la forma en la que opera el calorímetro, entre éstas se tienen: isotérmico, isoperibol, adiabático.

2.9. DISTRIBUCION DE FRECUENCIA

La distribución de frecuencia es un procedimiento estadístico a partir del cual se distribuyen un conjunto de datos en clases o categorías. Para ello es necesario determinar una serie de parámetros como los son el número de clase, rango de clase, los límites de clase y la frecuencia.

El rango de clase es la diferencia entre el valor mayor y el valor menor de los datos que se piensan agrupar. La expresión para determinar el rango viene dada por:

$$R = V_{MAX} - V_{MIN} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde:

R: rango

V_{MAX} y V_{MIN} : valor máximo y mínimo respectivamente

La frecuencia que es el número de individuos que pertenece a cada categoría o clase. Existen diversos métodos para la clasificación de datos entre los más

empleados se tienen: método de Sturges, método de raíz de n y método empírico. Los dos primeros métodos permiten determinar el número de clase que se empleara a partir de ecuaciones empíricas, mientras que la última se asume un valor aleatorio. Se recomienda el uso del método de Sturges, esto debido a que el método de la raíz, al aumentar el número de datos trae consigo un incremento drástico del número de intervalos, mientras que Sturges permite corregir éste incremento aunque el número de datos sea muy grande. Las expresiones empleadas para la aplicación de la ley de Sturges son las siguientes [9]:

$$I_C = \frac{R}{K} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$K = 1 + 3,322 * \log N \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde:

I_C : intervalo de clase

K : número de clase

N : número de datos

Los límites de clase son las marcas inferior y superior que definen a cada clase, se determina a partir del valor mínimo y se le suma el intervalo de clase progresivamente hasta alcanzar el valor máximo, esto es:

CLASE	INTERVALO
1	$(L_{i1} - L_{s1})$
2	$(L_{i2} - L_{s2})$
3	$(L_{i3} - L_{s3})$
N	$(L_{in} - L_{sn})$

$$L_{i1} = V_{\text{MIN}} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

$$L_{s1} = L_{i2} = V_{\text{MIN}} + I_C \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde:

L_{in} : límite inferior del intervalo n

L_{sn} : límite superior del intervalo n

A continuación se muestra una representación grafica con cada uno de los componentes determinados para realizar la distribución de frecuencia:

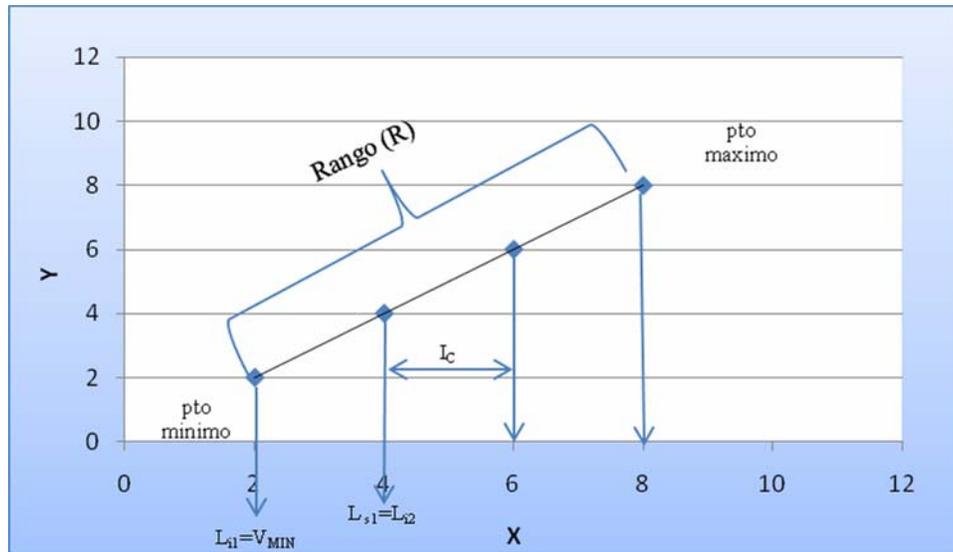


Figura 2.3 Representación grafica del rango, intervalo y limites de clase.

2.10. ANÁLISIS DE REGRESIÓN

El análisis de regresión es un modelo estadístico de pronóstico, éste se refiere a describir y evaluar la relación entre una variable dada (generalmente llamada la variable dependiente o relacionada) y una o más variables (generalmente llamadas variables independientes). El análisis de la regresión puede predecir el resultado de un indicador dominante, el propósito es obtener una función sencilla de la variable explicativa, que sea capaz de describir lo más ajustadamente posible la variación de la variable dependiente. Como los valores observados de la variable dependiente difieren generalmente de los que predice la función, ésta posee un error. La función más eficaz es aquella que describe la variable dependiente con el menor error posible o, dicho en otras palabras, con la menor diferencia entre los valores observados y predichos. La diferencia entre los valores observados y predichos (el error de la función) se denomina variación residual o residuos. Para estimar los parámetros de la función se utiliza el ajuste de curvas por mínimos cuadrados. Es decir, se trata de encontrar la función en la cual la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores observados y esperados sea menor, ésto es la correlación. Existen diversos tipos de curvas de aproximación, entre ellas se tienen la lineal, cuadrática, cúbica y cuartita. También se puede tener correlaciones con más de dos variables, a éstos se les denomina correlación múltiple; los principios fundamentales involucrados en la correlación múltiple son análogos a aquellos de la correlación simple. En la regresión múltiple lineal se busca determinar si existe una relación entre tres variables (Z, X, Y) descritas por medio de la siguiente expresión [10]:

$$Z = a_0 + a_1X + a_2Y \quad (\text{Ec.2.11})$$

donde: a_0, a_1, a_2 son constantes.

A partir de la expresión anterior y por extensión del método de mínimos cuadrados, es posible hablar de un plano de mínimos cuadrados. Si se estima Z a partir de los valores dados de X y Y , esto se llamaría plano de regresión de Z sobre X y Y . Las ecuaciones normales, correspondientes al plano de mínimos cuadrados de la ec. 2.9, están dados por [10]:

$$2.12) \quad \sum Z = a_0 N + a_1 \sum X + a_2 \sum Y \quad (\text{Ec.})$$

$$2.13) \quad \sum XZ = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 + a_2 \sum XY \quad (\text{Ec.})$$

$$2.14) \quad \sum YZ = a_0 \sum Y + a_1 \sum XY + a_2 \sum Y^2 \quad (\text{Ec.})$$

Donde las ecuaciones 2.12, 2.13 y 2.14 se resuelven como un sistema de ecuaciones para obtener las constantes a_0, a_1, a_2 de la ecuación 2.11.

2.11. COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN

El coeficiente de determinación (R^2) es una medida que indica el porcentaje de ajuste que se ha conseguido con el modelo, es decir, es el porcentaje de la variación de Y que se puede explicar por X , y se suele llamar calidad de ajuste. Representa el cociente entre variabilidad explicada por la regresión y la variabilidad total. El coeficiente de determinación R^2 viene dado por [11]:

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

$$SCT = \sum_{n=1}^n (Y - \bar{Y})^2 \quad (\text{Ec. 2.16})$$

$$SCR = \sum_{n=1}^n (\hat{Y} - \bar{Y}')^2 \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde: SCR: sumatoria de cuadrados de la regresión

SCT: sumatoria de cuadrados del total

Y : variable dependiente

\bar{Y} : promedio de la variable dependiente

\hat{Y} : valor de la variable dependiente obtenida por la regresión

\bar{Y}' : Promedio del valor obtenido por la regresión

n: números de muestras empleadas para la elaboración de la regresión

El coeficiente de determinación debe estar comprendido entre 0 y 1, a medida que se acerca al valor máximo el modelo en evaluación resulta más confiable, esto debido a que los valores obtenidos por la regresión se acercan más a los valores reales. Es importante destacar que R^2 por sí solo no garantiza la confiabilidad del modelo, pero es una guía al comparar varios modelos matemáticos.

CAPITULO III DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1. ENSAMBLAJE DEL EQUIPO APROPIADO PARA EL ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS DE CEMENTO

Esta sección consistió en el ensamblaje de un calorímetro, con prioridad en el aislamiento térmico de las muestras evaluadas. Así mismo, se incluyeron sensores de temperatura con un rango de medición de -195 a $+1000$ °C y con una apreciación de $\pm 0,1$ °C, se incorporó un registrador con la capacidad de transmitir información en periodos no mayores de un minuto, conectándose el sistema a un computador en el que se reflejó y almacenó la información transmitida por el registrador. Se utilizaron recipientes contenedores de la muestra, para los cuales se tuvo como premisa, en el momento de su selección, las siguientes características: desechables, económicos y que minimizaran las pérdidas de calor.

El equipo se dividió en tres sistemas como se muestra en la figura 3.1, el primero denominado aislamiento térmico, el segundo denominado sistema de medición y el tercero denominado almacenaje de datos.

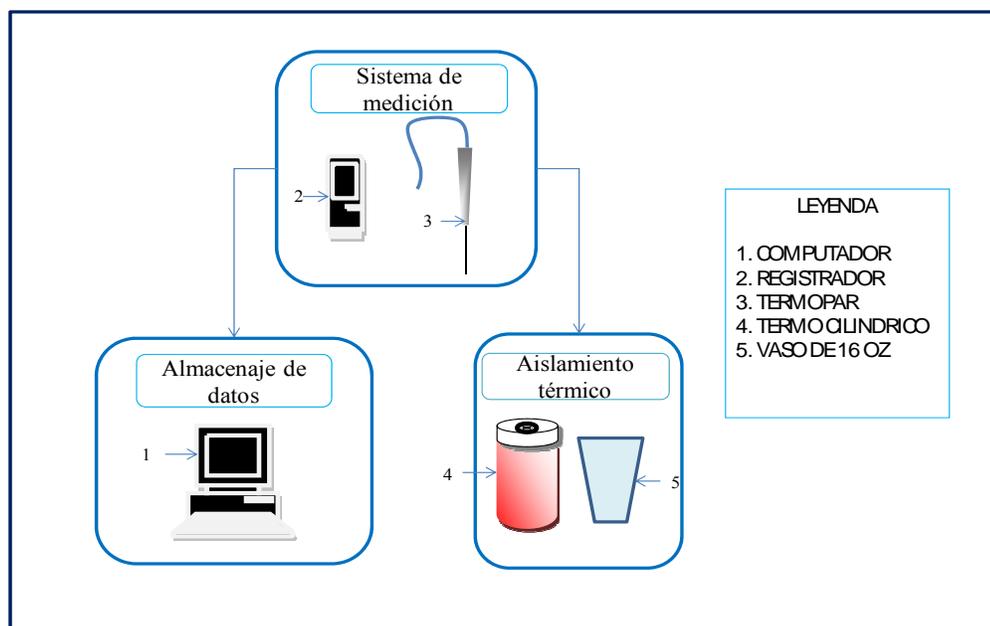


Figura 3.1 Elementos y estructura del calorímetro.

3.1.1. Sistema de aislamiento térmico.

Su finalidad fue mantener aisladas térmicamente las muestras ensayadas durante su hidratación.

- Equipos y materiales empleados:

- Vasos de 16 oz.
- Tapas para vasos de 16 oz, con aberturas para pitillos.
- 3 termos cilíndricos con tapas de capacidad 2 l.
- Pitillos envueltos.

- Procedimiento para ensamblaje del sistema:

Se ensamblaron tres contenedores con aislamiento térmico, de la siguiente forma:

- Se tapó el vaso.
 - Se introdujo el vaso dentro del termo.
 - Se tapó el termo.
 - Se introdujo el pitillo a través de los orificios de la tapa del termo y del vaso.
- En la figura 3.2 se refleja de forma gráfica la forma de conectar el sistema.

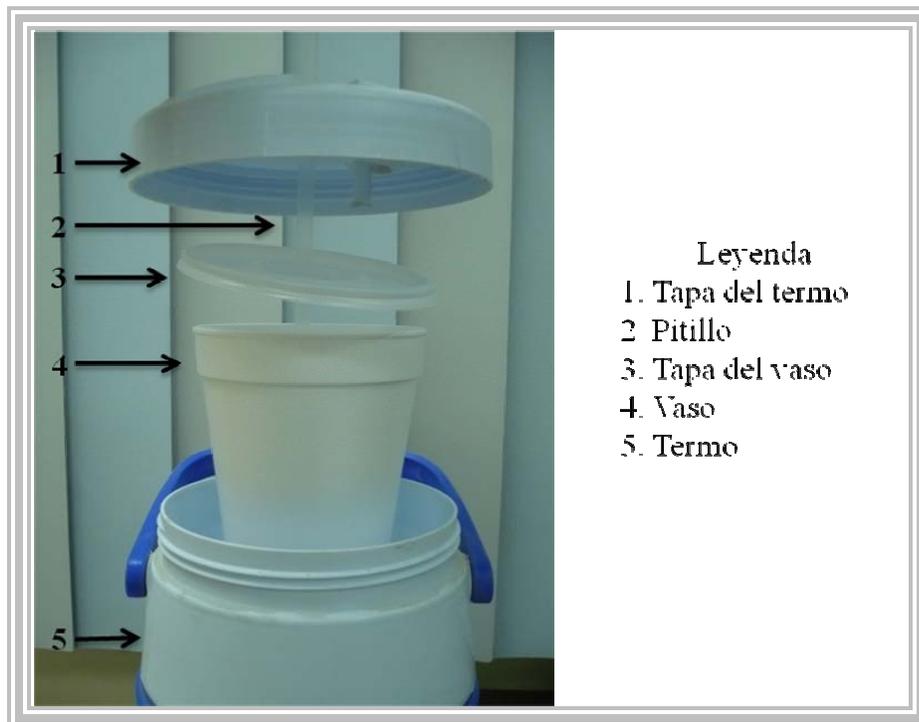


Figura 3.2. Disposición de los componentes del aislamiento térmico.

3.1.2. Sistema de medición

Fue el encargado de medir las temperaturas durante el ensayo.

- Equipos y materiales empleados:

- Termocupla tipo K (rango de medición -195 a +1000 °C).
- Registrador de temperaturas, con cuatro conexiones externas para termopares o termocuplas, de apreciación 0,1 °C, y batería de 3.6 V.
- Interface del registrador
- Soporte para registrador e interface.

- Procedimiento para el ensamblaje del sistema:

- Se fijó el soporte a una pared
- Se Colocó el registrador en el soporte.
- Se Conectó la interface en la parte superior del soporte.
- Se Conectó las termocuplas en la parte inferior del registrador.

Este sistema fue enlazado al aislamiento térmico introduciendo la termocupla a través de pitillo. En la figura 3.3 se muestra la conexión del sistema de medición presentado en secuencia.



Figura 3.3. Conexión del sistema de medición en la cual, **A**; refleja la base del registrador fijada a la pared, **B**; la forma de colocar el registrador en el soporte, **C**; la conexión de la interface, **D**; la disposición de la termocupla en la parte inferior del

registrador, **E**; la termocupla y finalmente, **F** el enlace entre el sistema de medición y el aislamiento térmico.

3.1.3 Almacenaje de datos

El objetivo principal de este sistema es el de transmitir y almacenar todos los datos de medición, además de iniciar y parar las lecturas.

- Equipos y materiales empleados:

- Cable serial RS232.
- Computador que incluyo el software Windows.
- Software Comfort Basic.

- Procedimiento para el ensamblaje del sistema.

- Se Instaló el software Comfort Basic en el computador.
- Se Conectó el cable serial al computador y a la interface.
- Iniciar el programa Comfort Basic.

Al conectar el cable serial a la interface se enlazó el sistema con el de medición. En la figura 3.4 se muestra la conexión realizada para el almacenaje de datos.

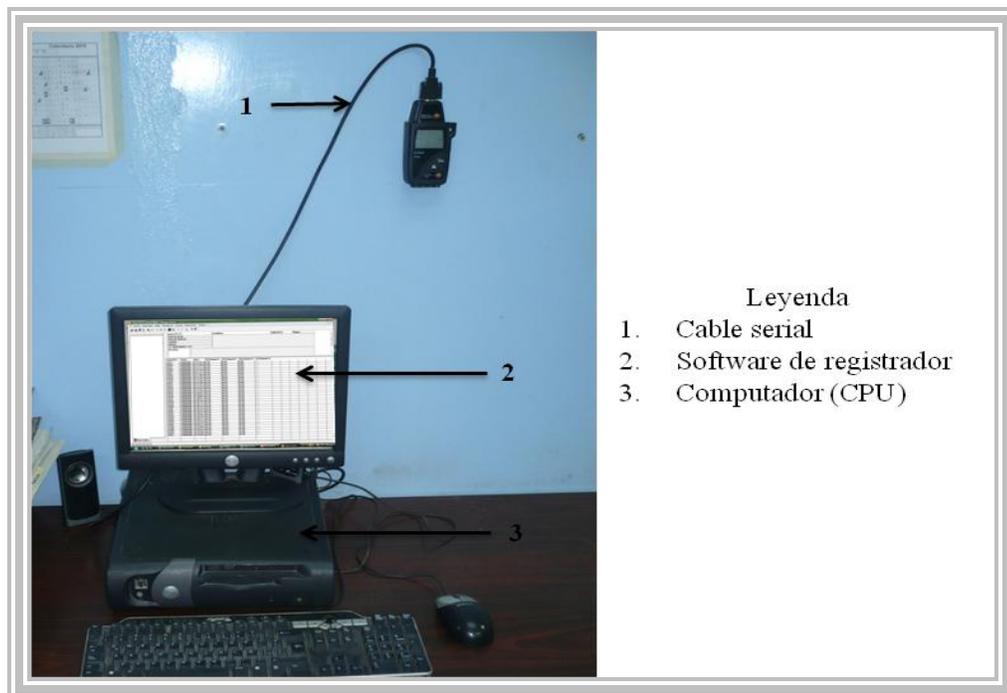


Figura 3.4. Constitución del almacenaje de datos del calorímetro.

El registrador utilizó el software Comfort Basic, que tiene la capacidad de leer, visualizar e imprimir todos los datos de medición, parar y reiniciar el registrador, generar gráficos, calcular la vida de la batería, visualizar valores máximos y mínimos, entre otras características. En la figura F.1 y F.2 de los anexos se muestra el programa Comfort Basic del registrador. Siguiendo esta secuencia se pudo realizar el ensamblaje efectivo del equipo.

Una vez instalado, se comprobó el funcionamiento correcto del equipo mediante la evaluación de una muestra patrón (agua), determinando la temperatura mediante un termómetro calibrado, comparando el resultado con el obtenido por la termocupla.

3.2. MEDICIONES DE LA TEMPERATURA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DURANTE EL PROCESO DE HIDRATACIÓN PARA MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I Y TIPO III.

Las mediciones de temperatura requirieron de un paso previo: la preparación de la mezcla; para ello se necesitó establecer el procedimiento y las condiciones para el mezclado. Para la preparación de la mezcla se propusieron dos métodos, con el objeto de seleccionar el que presentara menores tiempos de curado; el primer método fue similar al descrito en el ensayo físico del tiempo de fraguado (norma COVENIN 493) y, el segundo, estuvo basado en un mayor tiempo de mezclado, para este último, los tiempos se tomaron de los empleados para el moldeo de probetas en la determinación de resistencias a la compresión, en adelante para la explicación de la metodología, serán denotados como método A y B respectivamente.

Para la aplicación de estos métodos se utilizó equipos con las siguientes características:

- Balanza analítica con una capacidad 4100g y apreciación $\pm 0,1$ g. Deberán cumplir con los siguientes requisitos, para balanzas en uso la variación permisible para una carga de 2000 g debe ser de 2,0 g y para balanzas nuevas de 1,0 g.
- Mezcladora eléctrica de tipo epicíclico con una acción de mezcla de movimiento planetario para asegurar un mezclado completo y homogéneo, con por lo menos dos velocidades, una mínima o lenta de 140 ± 5 rpm, movimiento planetario de aproximadamente 62 rpm y la segunda de 285 ± 10 rpm, con un movimiento planetario de aproximadamente 125 rpm. Ésta deberá tener un tazón o envase de acero inoxidable y una paleta plana del mismo material. Se empleó la mezcladora marca Hobart modelo N50-A por cumplir con estos requisitos.
- Paleta y tazón para la mezcladora especificados en la norma ASTM C 305.
- Cronómetro digital con un mecanismo seguro de arranque y parada, que permita lecturas con aproximación de 0,5 s o menos. La tolerancia del cronómetro debe ser de 0,5 s o menos en intervalos de tiempo de hasta 60 s y de 1% para intervalos de 60 a 300 s.
- Cilindros graduados con una capacidad suficiente para realizar las mediciones en una sola operación, de 300 a 500 cm³, y apreciación de 20 cm³. Las líneas de

graduación principales deberán ser una circunferencia y las graduaciones menores se deberán extender por lo menos un quinto de la circunferencia.

- Paleta de goma de acuerdo con la norma COVENIN 486:92.

Método A de preparación

- a. Pesar 800g de cemento.
- b. Utilizar una relación de agua:cemento igual a 0,35:1.
- c. Colocar el agua y el cemento dentro del recipiente de la mezcladora y dejar en reposo durante 30 s.
- d. Mezclar durante 30 s a velocidad baja (140 ± 5 rpm).
- e. Detener la mezcladora y raspar, con una paleta, los bordes del recipiente durante 15 s.
- f. Mezclar a velocidad rápida (285 ± 10 rpm) durante 60 s.

Método B de preparación

- a. Pesar 800g de cemento.
- b. Utilizar una relación de agua:cemento igual a 0,35:1.
- c. Verter el agua dentro del recipiente de la mezcladora.
- d. Encender la mezcladora a velocidad baja (140 ± 5 rpm) y agregar el cemento progresivamente durante 60 s.
- e. Detener la mezcladora y raspar los bordes del recipiente durante 15 s.
- f. Mezclar durante 90 s a velocidad rápida (285 ± 10 rpm).

La selección del método a utilizar estuvo fundamentado en cual de ambos generó una mayor diferencia de temperaturas entre la máxima y la inicial, así como el menor tiempo en alcanzar la temperatura máxima del proceso de hidratación, para muestras evaluadas a las mismas condiciones.

A su vez se evaluó la influencia de temperatura del agua de mezclado sobre la temperatura máxima de hidratación, realizando ensayos con variación de la temperatura inicial del agua, tomando como punto de partida $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que teóricamente es la temperatura ideal de agua de mezclado, a partir de ésta, se varió en 3 y $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima y por debajo.

Una vez definido el procedimiento para la preparación de la mezcla, el cual fue el método A de acuerdo con la sección 4.1.2, teniendo en consideración la temperatura inicial del agua de mezclado como se indica en la sección 4.1.2. El procedimiento para la medición de las temperaturas se describe a continuación.

Para la realización de este procedimiento se utilizaron los siguientes equipos y materiales:

- Vasos de anime de 16 oz.
- Tapa plástica para vasos de 16 oz, con orificio central para pitillos.
- Termos plásticos cilíndricos, de capacidad 2 L.

- Termocupla tipo K con rango de medición de -200 a +1000 °C, compatible con el registrador de temperatura. Las termocuplas empleadas fueron marca Testo tipo K.
- Registrador de temperatura, cuyo parámetro de medición sea en °C, compatible con termocuplas tipo K, con cuatro canales de medición externos, con un intervalo de medición mínimo de 10s, con un software que transmita la información a un computador compatible con Windows, con una apreciación de $\pm 0,1$ °C. Se empleó un registrador marca Testo modelo 177-T4 con software Comfort basic.
- Computador que tenga software Windows, ya que es compatible con el software del registrador.

Procedimiento para la medición de las temperaturas inicial y máxima de hidratación:

- a. Colocar la pasta de cemento (preparada de acuerdo al método seleccionado) en un vaso de anime de 16 oz, cubrirla con una tapa plástica.
- b. Colocar el vaso dentro del termo plástico cilíndrico, que funcionará como aislante térmico.
- c. Introducir un pitillo, con un extremo sellado, por un orificio ubicado en el centro de la tapa del termo y del vaso.
- d. Introducir una termocupla a través del pitillo, que estará conectada al registrador de temperaturas y este, a su vez, al computador.
- e. Tomar, de forma inmediata, los valores de temperatura, anotando la temperatura inicial hasta alcanzar la temperatura máxima de hidratación (esto se observa con el descenso de la temperatura).

A partir del procedimiento descrito anteriormente se midieron las temperaturas máximas y mínimas de hidratación de las diferentes muestras de cemento. Durante esta sección se determinaron las propiedades físicas y químicas necesarias para el desarrollo del proyecto, entre ellas: fineza, a partir de la norma COVENIN 489, residuo insoluble y pérdida al fuego incluidos en la norma COVENIN 109-90 y el contenido de sulfato a partir del uso del turbidímetro descrito en la norma COVENIN 109-90. Las muestras se seleccionaron de forma aleatoria tanto para tipo I como para tipo III, se tomaron de diferentes meses del año, para lograr una buena caracterización de la población. A continuación, en las tablas 3.1 y 3.2, se muestran los datos obtenidos, de las muestras seleccionadas, mediante la aplicación de las normas anteriormente mencionadas.

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la muestras de cemento tipo I utilizadas.

Muestra	R _{T325}	SO ₃	PF	RI
1	12,7	2,30	2,57	0,92
2	13,4	2,31	3,69	1,02
3	14,6	2,18	2,27	0,74
4	15,1	2,47	4,81	1,25

5	15,8	2,25	3,40	1,11
6	16,4	2,40	3,26	1,27
7	16,9	2,48	3,31	1,00
8	17,3	2,30	3,55	1,15

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la muestras de cemento tipo I utilizadas (Continuación)

Muestra	R _{T325}	SO ₃	PF	RI
9	18,0	2,40	3,17	1,48
10	18,6	2,54	2,51	0,85
11	20,3	2,32	4,41	1,75
12	15,0	1,89	2,73	1,07
13	18,0	1,92	2,62	0,84
14	19,5	1,94	2,51	1,06
15	18,6	1,96	2,65	1,07
16	15,8	1,98	3,43	1,31
17	14,5	1,98	3,10	0,79
18	16,5	2,02	2,58	0,80
19	16,4	2,04	2,63	1,00
20	17,5	2,06	3,01	1,09
21	14,1	2,07	3,06	0,75
22	17,6	2,10	3,38	1,53
23	17,3	2,10	3,81	1,48
24	18,0	2,11	2,64	0,95
25	19,5	2,15	2,58	1,11
26	13,9	2,16	3,57	1,10
27	17,3	2,18	2,44	0,72
28	16,5	2,23	3,29	0,83
29	16,6	2,29	3,35	1,09
30	16,4	2,47	3,42	1,22
31	18,3	2,47	2,83	1,42
Promedio	16,9	2,19	3,11	1,10
σ	1,6	0,19	0,58	0,26

Leyenda:

R_{T325}: residuo en el tamiz 325

SO₃: contenido de sulfato

PF: perdida al fuego

RI: residuo insoluble

Tabla 3.2. Propiedades Fisicoquímicas de las muestras de cemento tipo III utilizadas.

Muestras	R _{T325}	PF	RI	SO ₃
1	7,50	2,68	0,49	2,55
2	8,00	0,80	0,20	2,76
3	9,10	3,00	0,57	2,58
4	9,70	4,39	1,28	2,72

5	10,30	4,80	0,94	2,60
6	11,00	3,18	0,53	2,57
7	11,90	4,71	1,02	2,68
8	12,50	1,77	0,68	2,50
9	13,00	3,20	0,59	2,63

Tabla 3.2. Propiedades Fisicoquímicas de las muestras de cemento tipo III utilizadas (Continuación)

Muestras	R _{T325}	PF	RI	SO ₃
10	13,5	3,22	0,58	2,52
11	14,0	2,53	0,82	2,45
12	14,5	3,46	1,32	2,78
13	14,9	2,32	0,63	2,74
14	15,5	2,11	0,65	2,65
15	16,0	2,20	0,60	2,68
16	16,4	3,23	1,12	2,68
17	17,0	3,11	1,04	2,81
18	12,0	1,83	0,31	2,39
19	12,7	2,91	0,51	2,46
20	13,5	1,36	0,55	2,48
21	14,8	3,37	0,97	2,48
22	7,9	3,74	0,77	2,53
23	12,3	3,69	0,82	2,58
24	12,8	1,17	0,43	2,53
25	14,8	1,79	0,41	2,59
26	15,5	4,98	1,60	2,53
27	16,1	3,32	1,10	2,60
28	12,7	3,84	0,97	2,61
29	13,5	3,92	1,10	2,65
30	14,3	5,04	0,94	2,68
31	9,2	4,45	1,08	2,80
32	12,5	4,01	1,30	2,71
33	13,4	2,03	0,54	2,70
34	15,4	3,23	1,12	2,72
35	16,7	2,74	0,78	2,75
36	7,8	3,59	0,81	2,92
37	9,8	4,62	1,08	2,87
38	14,9	3,22	1,25	2,80
39	15,5	3,98	1,04	2,80
Promedio	13,2	3,24	0,86	2,64
σ	2,5	1,03	0,30	0,13

Leyenda:

R_{T325}: residuo en el tamiz 325

SO₃: contenido de sulfato

PF: pérdida al fuego

RI: residuo insoluble

Es importante acotar que la selección de estos parámetros se realizó por recomendación de la empresa debido a su influencia directa sobre las resistencias a la compresión y sobre el calor de hidratación.

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DE LAS MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND TIPO I Y TIPO III MEDIANTE EL MÉTODO ASTM C109 Y NORMA COVENIN 484:1993.

En esta sección, mediante la aplicación de la norma COVENIN 484:1993 y ASTM C109 se determinaron los valores de resistencia a la compresión de las muestras de cemento, a continuación se describe brevemente la norma:

Para preparar el mortero se utilizó una proporción de materiales secos de una parte de cemento por 2,75 partes de arena fina normalizada en peso y una relación de agua:cemento de 0,485:1 para todos los cementos Portland.

- a. Preparar la mezcla mediante el empleo de una serie de pasos detallados en la norma.
- b. Moldear las probetas de ensayo, una vez preparada la mezcla, en un intervalo no mayor de 2 min y 30 s, empleando dos ciclos de compactación (compactando la mitad primero y luego el resto).
- c. Colocar las probetas de ensayo, inmediatamente después de culminar el moldeo, en el gabinete o cuarto húmedo, manteniéndolas en sus moldes durante 24 horas.
- d. Extraer de los moldes, transcurridas las 24 horas, las probetas y luego sumergir en agua con cal (exceptuando aquellas que se ensayarán a un día) en tanques de almacenamiento construidos de materiales no sujetos a la corrosión.
- e. Para el ensayo de las probetas se deben sacar de los lugares de almacenamiento, por espacio de tiempo no muy largos (en caso de dejar mucho tiempo fuera, colocar un paño húmedo a las muestras a ensayar a un día y colocar en un recipiente con agua saturada con cal las muestras a ensayar a 3,7 y 28 días).
- f. Secar y limpiar las caras de las probetas que estarán en contacto con las superficies de carga de la máquina de ensayo para eliminar granos sueltos de arena u otras incrustaciones.
- g. Colocar la probeta de ensayo en la superficie de carga y ensayar.
- h. Anotar los valores máximos de carga con el cual falló la probeta.

Con la finalidad de facilitar el entendimiento de este procedimiento se muestra en la figura 3.5 un diagrama de bloques, en el cual se muestra la secuencia con la que se realizó el procedimiento experimental.

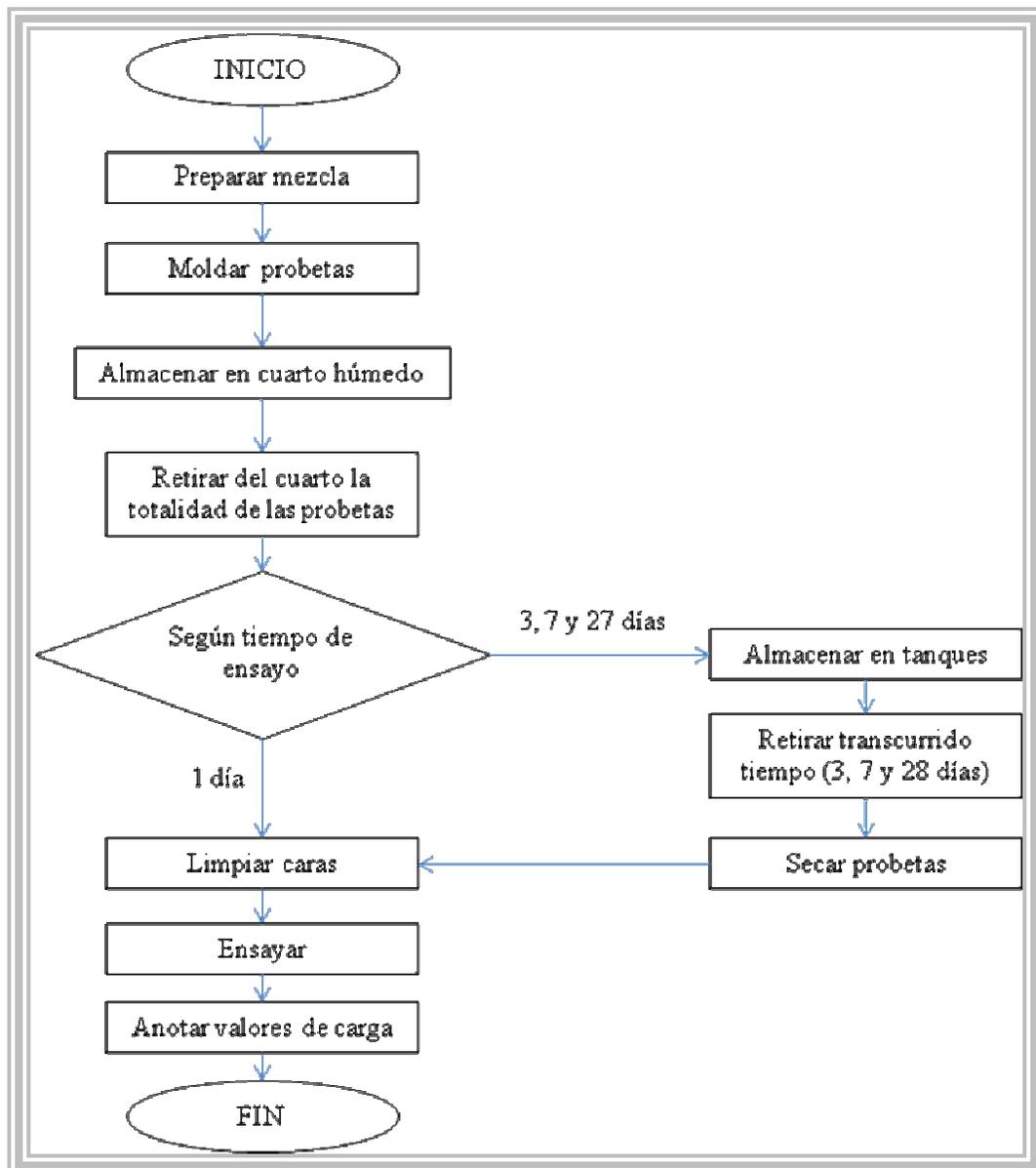


Figura 3.5. Diagrama de bloques del procedimiento experimental para la determinación de las resistencias a la compresión por norma COVENIN 484:1993.

3.4. OBTENCIÓN DE EXPRESIONES MATEMÁTICAS PARA LAS RESISTENCIAS A LAS DIFERENTES EDADES DEL CEMENTO TIPO I Y TIPO III, UTILIZANDO REGRESIONES NUMÉRICAS.

Mediante el uso de regresiones numéricas se elaboraron expresiones que permitieron estimar los valores de resistencias a la compresión del cemento a 1, 3, 7 y 28 días. Se utilizaron regresiones basadas en una sola variable (regresiones simples) y regresiones basadas en más de una variable (regresiones múltiples).

Para la aplicación de las regresiones simples se relacionó la resistencias a la compresión, determinada por el método COVENIN 484:1993, con la diferencia entre la temperatura máxima registrada durante la hidratación del cemento y la temperatura inicial del mismo, para las muestras de cemento indicadas en la tabla 3.1 y 3.2, se obtuvieron correlaciones lineales, cuadráticas, cúbicas y exponenciales. Para determinar la ecuación que más se adaptó, se calculó el coeficiente de determinación R^2 .

Debido a que se obtuvo gran variedad de datos, se requirió de la agrupación de los mismos en relación a una característica o propiedad, para esto se utilizó una distribución de frecuencia, a partir de la ley de Sturges se determinó el número de clase en la cual se realizó la distribución, así como la amplitud de cada clase y la frecuencia. De la misma forma, se realizaron nuevas regresiones simples y se calculó el coeficiente de determinación.

Para la regresión múltiple, igualmente se relacionó la resistencia a la compresión con la diferencia de temperatura y otro parámetro medido, los cuales están ubicados en las tablas 3.1 y 3.2. Para este caso solo se aplicó la regresión múltiple lineal.

Una vez obtenidas las ecuaciones simples y múltiples para cada una de las edades, se determinó la que mejor predijo las resistencias, como en este caso no se pudo utilizar el coeficiente de determinación, se introdujo el término de porcentaje de desviación, esto se realizó en relación a un conjunto de muestras seleccionadas, para ellos se determinaron la resistencias por ambas ecuaciones simples y múltiples y se comparó con el valor obtenido por el método COVENIN 484:1993, a partir de esto se seleccionó la ecuación de regresión del método calorimétrico para estimar las resistencias a las diferentes edades, tanto del cemento tipo I como tipo III.

3.5. VALIDACIÓN DE LA CONFIABILIDAD DEL MÉTODO CALORIMÉTRICO, PARA PREDICCIÓN DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND.

Una vez seleccionado el modelo matemático según lo descrito en el punto 3.4, se procedió a la validación de las expresiones y con ello del método, para ello se seleccionaron muestras aleatorias de cemento, ocho (8) para tipo I y diez (10) para tipo III, a las mismas se les determinó las resistencias a la compresión por el método COVENIN 484:1993 y por el método calorimétrico empleando las expresiones

deducidas, y se compararon ambos resultados mediante el porcentaje de desviación. En esta sección también se realizó un ensayo colaborativo entre tres analistas, donde cada uno analizó las muestras a partir del método calorimétrico. Sus resultados fueron comparados con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993, con lo que se verificó la reproducibilidad del método al ser realizado por diferentes analistas, a la vez sirvió para obtener el porcentaje de error del método a las diferentes edades.

3.6. MUESTRA DE CALCULOS

3.6.1 Regresiones simples

A partir de las temperaturas obtenidas de la hidratación de las muestras se determinó la diferencia de temperatura de las mismas por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta T = T_{MAX} - T_0 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

T_{MAX} : temperatura máxima registrada durante la hidratación (°C).

T_0 : temperatura inicial (°C).

Sustituyendo los valores obtenidos de la muestra 1 para el cemento tipo I, reportado en la tabla 4.3, se tiene:

$$\Delta T = (71,2 - 22,4) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 48,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

De forma análoga se realizó con los restantes valores de la tabla 4.3 y se reportaron en la tabla A.1 del anexo A, así como también se realizó con los valores de la tabla 4.4 para el cemento tipo III y se reportaron en la tabla A.2.

Con los valores de la tabla A.1 y los valores de las resistencias a un día medidas por la norma COVENIN 484:1993, los cuales se encuentran reportados en la tabla 4.7, para el caso de regresiones simples utilizando una ecuación lineal, se tiene:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

Y: representa la resistencia y es la variable dependiente (kg/cm^2)

X: representa el ΔT y es la variable independiente (°C)

a_0 : es una constante que representa el intercepto con el eje y

a_1 : es una constante que representa la pendiente de la recta

Los valores de a_0 y a_1 se determinan simultáneamente resolviendo las ecuaciones normales para la recta de mínimos cuadrados:

$$3.3) \quad \sum Y = a_0 N + a_1 \sum X \quad (\text{Ec.})$$

$$3.4) \quad \sum XY = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 \quad (\text{Ec.})$$

Donde:

N: representa el número de muestras utilizadas para realizar la regresión (31 muestras para el cemento tipo I)

Resolviendo el sistema de ecuaciones a partir de sustitución quedan las siguientes expresiones para determinar las constantes:

$$a_0 = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{N\sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (\text{Ec.3.5})$$

$$a_1 = \frac{N\sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{N\sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (\text{Ec.3.6})$$

Para aplicar estas ecuaciones fue necesario buscar cada uno de los elementos que las componen, los valores necesarios se tomaron de la tabla 4.7 (resistencia) y de la tabla A.1. Cabe destacar que:

$$3.7) \quad \sum X = X_1 + X_2 + \dots + X_n \quad (\text{Ec.})$$

$$3.8) \quad \sum Y = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n \quad (\text{Ec.})$$

$$3.9) \quad \sum XY = (X_1 * Y_1) + (X_2 * Y_2) + \dots + (X_n * Y_n) \quad (\text{Ec.})$$

$$3.10) \quad \sum X^2 = (X_1)^2 + (X_2)^2 + \dots + (X_n)^2 \quad (\text{Ec.})$$

Los valores obtenidos a partir de las ecuaciones 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 se sustituyeron en las ecuaciones 3.5 y 3.6, obteniendo así los valores de las constantes a_0 y a_1 . A continuación se presenta una tabla donde se muestran todos los cálculos realizados para obtener los parámetros:

Tabla 3.3. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y R^2 para la regresión lineal simple.

Muestra	Y=R1	X= Δ T	X ²	XY
1	128	48,8	2381,4	6246,4
2	103	39,1	1528,8	4027,3
3	122	43,6	1901,0	5319,2
4	113	42,3	1789,3	4779,9
5	125	46,9	2199,6	5862,5
6	141	46,3	2143,7	6528,3
7	132	47,8	2284,8	6309,6
8	121	49,3	2430,5	5965,3
9	134	43,0	1849,0	5762,0
10	122	41,1	1689,2	5014,2
11	135	44,3	1962,5	5980,5
12	112	50,4	2540,2	5644,8
13	105	53,3	2840,9	5596,5

Tabla 3.3. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y R^2 para la regresión lineal simple (continuación)

Muestra	Y=R1	X= Δ T	X ²	XY
14	101	47,5	2256,3	4797,5
15	118	52,8	2787,8	6230,4
16	132	56,6	3203,6	7471,2
17	106	42,4	1797,8	4494,4
18	127	47,3	2237,3	6007,1
19	109	50,8	2580,6	5537,2
20	118	55,6	3091,4	6560,8
21	118	47,1	2218,4	5557,8
22	108	52,0	2704,0	5616,0
23	110	57,2	3271,8	6292,0
24	106	50,3	2530,1	5331,8
25	116	49,9	2490,0	5788,4
26	134	59,2	3504,6	7932,8
27	100	52,3	2735,3	5230,0
28	118	46,0	2116,0	5428,0
29	131	50,3	2530,1	6589,3
30	122	47,9	2294,4	5843,8
31	115	48,5	2352,3	5577,5
Σ=Sumatoria	3682	1510	74243	179323

Al sustituir en las ecuaciones 3.5 y 3.6 queda:

$$a_0 = \frac{(3682)(74243) - (1510)(179323)}{31 * (74243) - (1510)^2}$$

$$a_0 = 119,79$$

$$a_1 = \frac{31*(179323) - (1510)(3682)}{31*(74243) - (1510)^2}$$

$$a_1 = -0,0209$$

De esta forma la expresión de resistencias a un día (Y_1) para cemento tipo I con todas las muestras ensayadas queda:

$$Y_1 = 119,79 - 0,0209 \Delta T$$

donde: Y_1 está dado en kg/cm^2

De igual forma se realizó para las restantes edades del cemento tipo I y para el cemento tipo III.

El coeficiente de determinación (R^2) se obtuvo a partir de la siguiente expresión [11]:

$$R^2 = \frac{\Sigma(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\Sigma(X - \bar{X})^2 \Sigma(Y - \bar{Y})^2}} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde:

\bar{X} : promedio de valores de ΔT

\bar{Y} : promedio de valores de resistencia

Sustituyendo los valores en la ecuación 3.11 queda:

$$R^2 = \frac{-14,7}{\sqrt{(700,74)(3775)}} = -0,00904$$

De forma similar se realizó para las otras edades del cemento y para ecuaciones cuadráticas y cúbicas, en las tablas 4.13 se reportaron las que mejor correlación presentaron para cemento tipo I y en la tabla 4.21 para cemento tipo III.

Para la determinación del número de clase se utilizó la ley de Sturges, así para la ec 2.8 para cemento tipo I, donde se contaba con 31 datos, se tiene:

$$K = 1 + 3,332 * \text{Log}(31)$$

$$K \approx 6$$

Luego se determinó el rango (R) a partir de la ec 2.6, referido a la diferencia de temperatura quedó:

$$R = \Delta T_{\text{MAX}} - \Delta T_{\text{MIN}}$$

Donde:

ΔT_{MAX} : máxima diferencia de temperatura observada

ΔT_{MIN} : mínima diferencia de temperatura observada

Sustituyendo los valores observados para el cemento tipo I, los cuales se encuentran en la tabla A.1 de los anexos:

$$R = (59,2 - 39,1) \text{ } ^\circ\text{C} = 20,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sustituyendo los valores de R y K en la Ec 2.7, se obtuvo:

$$I_C = \frac{20,1}{6} = 3,35 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Posteriormente se determinó los límites de clase, mediante las ec. 2.9 y 2.10 mostradas en el capítulo 2, así para la primera clase el intervalo resultó:

$$L_{i1} = V_{\text{MIN}} + I_C = 39,1 + 3,35 = 42,45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L_{s1} = L_{i2} = 42,45 + I_C = 45,8$$

Quedando establecidos los límites y reportándose en la tabla 4.11, en la misma también se reportó la frecuencia. De igual forma se realizó para el cemento tipo III reportándose en la tabla 4.19. Las propiedades de cada clase se determinó sacando promedios a partir de los datos que coincidían en cada clase.

$$\overline{\Delta T} = \frac{39,1 + 41,1 + 42,3 + 42,4}{4}$$

$$\overline{\Delta T} = 41,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

De igual forma se realizó para las demás propiedades y clases del cemento tipo I reportándose en la tabla 4.12; así como para el cemento tipo III, reportándose en la tabla 4.20.

3.6.2. Regresión multivariable o múltiple

La determinación de las expresiones múltiples lineales se realizó a partir de un sistema de ecuaciones, empleando las ecuaciones 2.12, 2.13 y 2.14, determinando los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 , tomando como las variables de X_1 y X_2 al ΔT y R_{T325} respectivamente y como Y la resistencia a la compresión:

Tabla 3.4. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y a_2 para la regresión lineal múltiple.

N	Y	X1	X2	X1*Y	X2*Y	X1*X2	X1 ²	X2 ²
1	128	48,8	12,7	6246,4	1621,3	618,13	2381,44	160,44
2	103	39,1	13,4	4027,3	1380,2	523,94	1528,81	179,56
3	122	43,6	14,6	5319,2	1775,1	634,38	1900,96	211,70
4	113	42,3	15,1	4779,9	1700,7	636,62	1789,29	226,50
5	125	46,9	15,8	5862,5	1968,8	738,68	2199,61	248,06
6	141	46,3	16,4	6528,3	2312,4	759,32	2143,69	268,96

Tabla 3.4. Parámetros necesarios para la determinación de las constantes a_0 , a_1 y a_2 para la regresión lineal múltiple (continuación)

N	Y	X1	X2	X1*Y	X2*Y	X1*X2	X1 ²	X2 ²
7	132	47,8	16,9	6309,6	2230,8	807,82	2284,84	285,61
8	121	49,3	17,3	5965,3	2093,3	852,89	2430,49	299,29
9	134	43,0	18,0	5762,0	2407,5	772,57	1849,00	322,80
10	122	41,1	18,6	5014,2	2269,2	764,46	1689,21	345,96
11	135	44,3	20,3	5980,5	2740,5	899,29	1962,49	412,09
12	112	50,4	15,0	5644,8	1680,0	756,00	2540,16	225,00
13	105	53,3	18,0	5596,5	1886,5	957,62	2840,89	322,80
14	101	47,5	19,5	4797,5	1969,5	926,25	2256,25	380,25
15	118	52,8	18,6	6230,4	2188,9	979,44	2787,84	344,10
16	132	56,6	15,8	7471,2	2085,6	894,28	3203,56	249,64
17	106	42,4	14,5	4494,4	1533,5	613,39	1797,76	209,28
18	127	47,3	16,5	6007,1	2089,2	778,09	2237,29	270,60
19	109	50,8	16,4	5537,2	1791,2	834,81	2580,64	270,05
20	118	55,6	17,5	6560,8	2065,0	973,00	3091,36	306,25
21	118	47,1	14,1	5557,8	1667,7	665,68	2218,41	199,75
22	108	52,0	17,6	5616,0	1897,2	913,47	2704,00	308,59
23	110	57,2	17,3	6292,0	1903,0	989,56	3271,84	299,29
24	106	50,3	18,0	5331,8	1908,0	905,40	2530,09	324,00
25	116	49,9	19,5	5788,4	2256,2	970,56	2490,01	378,30
26	134	59,2	13,9	7932,8	1862,6	822,88	3504,64	193,21
27	100	52,3	17,3	5230,0	1730,0	904,79	2735,29	299,29
28	118	46,0	16,5	5428,0	1941,1	756,70	2116,00	270,60
29	131	50,3	16,6	6589,3	2168,1	832,47	2530,09	273,90
30	122	47,9	16,4	5843,8	1994,7	783,17	2294,41	267,32
31	115	48,5	18,3	5577,5	2098,8	885,13	2352,25	333,06
∑=	3682	1509,9	515,8	179322,5	61216,5	25150,76	74242,61	8686,29

Tomando de la tabla 3.4 los parámetros necesarios y sustituyendo en las ecuaciones del sistema de ecuaciones:

$$31*a_0 + 1509,9*a_1 + 515,8*a_2 = 3682$$

$$1509,9*a_0 + 74242,61*a_1 + 25150,76*a_2 = 179322,5$$

$$515,8*a_0 + 25150,76*a_1 + 8686,29*a_2 = 61216,15$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$a_0 = 126,4593$$

$$a_1 = -0,0028$$

$$a_2 = -0,4536$$

Sustituyendo en la Ec 2.11, se obtiene la expresión de regresión:

$$Z_1 = 126,4593 - 0,0028*X_1 - 0,4536*X_2$$

donde: Z_1 : representa la resistencia a la compresión a un día, en este caso del cemento tipo I.

De igual forma se realizó para combinaciones entre la diferencia de temperatura con el contenido de sulfato, la pérdida al fuego y el residuo insoluble del cemento tipo I y tipo III. Estos resultados se reportan las tablas 4.14 y 4.22 para cemento tipo I y tipo III respectivamente.

Igualmente se determinó el coeficiente de determinación (R^2) para la regresión lineal múltiple. Para ello fue necesario determinar 2 factores que son la sumatoria de cuadrados de la regresión (SCR) y la sumatoria de cuadrados de total (SCT), ec. 2.17 y 2.16 respectivamente, para ser sustituidos en la ec. 2.15, mostradas a continuación:

$$SCT = \sum_{n=1}^{31} (Y - \bar{Y})^2$$

$$SCR = \sum_{n=1}^{31} (\hat{Y} - \bar{Y})^2$$

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT}$$

En la siguiente tabla 3.5 se muestran los datos necesarios para resolver las ecuaciones antes nombradas, recordando que \bar{Y} e \bar{Y}' son los promedios de Y e \hat{Y} respectivamente.

Tabla 3.5. Parámetros necesarios para la determinación de SCR, SCT y R^2 para la regresión lineal múltiple.

n	Y	\hat{Y}	$(Y-\square)^2$	$(\hat{Y}-\square')^2$
1	128	120,5771	85	3
2	103	120,2716	249	2
3	122	119,7373	10	1
4	113	119,5142	33	1
5	125	119,1838	39	0
6	141	118,8906	494	0
7	132	118,6596	175	0
8	121	118,4740	5	0
9	134	118,1892	232	0
10	122	117,9073	10	1
11	135	117,1272	263	3
12	112	119,5142	46	1
13	105	118,1604	190	0
14	101	117,4811	316	2
15	118	117,8972	1	1

Tabla 3.5. Parámetros necesarios para la determinación de SCR, SCT y R^2 para la regresión lineal múltiple (continuación)

n	Y	\hat{Y}	$(Y-\square)^2$	$(\hat{Y}-\square')^2$
16	132	119,1339	175	0
17	106	119,7785	163	1
18	127	118,8651	68	0
19	109	118,8629	95	0
20	118	118,3656	1	0
21	118	119,9165	1	1
22	108	118,3455	116	0
23	110	118,4519	77	0
24	106	118,1537	163	0
25	116	117,4971	8	2
26	134	119,9885	232	1
27	100	118,4656	352	0
28	118	118,8688	1	0
29	131	118,8114	150	0
30	122	118,9088	10	0
31	115	118,0453	14	1
	$\square =$		3773,42	21,48

Sustituyendo en la ec 2.15, se obtiene:

$$R^2 = \frac{21,48}{3773,42} = 0,0057$$

De igual forma se realizó con las restantes combinaciones para el cemento tipo I y tipo III, reportándose estos resultados en las tablas 4.14 y 4.23 respectivamente.

CAPITULO IV ANALISIS DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 ANALISIS DE RESULTADOS

4.1.1 Ensamblaje del equipo apropiado para el análisis calorimétrico de las muestras de cemento.

Durante el montaje del equipo, la condición establecida fue el buen aislamiento térmico de las muestras, por ello se seleccionaron termos cilíndricos plásticos ya que poseen esa propiedad, al igual que vasos de poliestireno expandido como contenedores de la muestra de ensayo, con el fin de reducir las pérdidas de calor. Además, se requirió de la utilización de los siguientes equipos encontrados en la empresa: registrador de temperaturas, termopares (compatibles con éste) y computador, con las especificaciones mostradas en el capítulo 3.1. Los termopares fueron introducidos en los termos por medio de una abertura realizada en la tapa de los mismos, como se muestra en la figura 4.1 y, debido a que éstos no podían estar en contacto directo con la mezcla de cemento, se procedió a insertarlos a través de pitillos, sellados en un extremo por calentamiento con una plancha, para evitar la adición del termopar a la pasta una vez seca y poder realizar las lecturas.

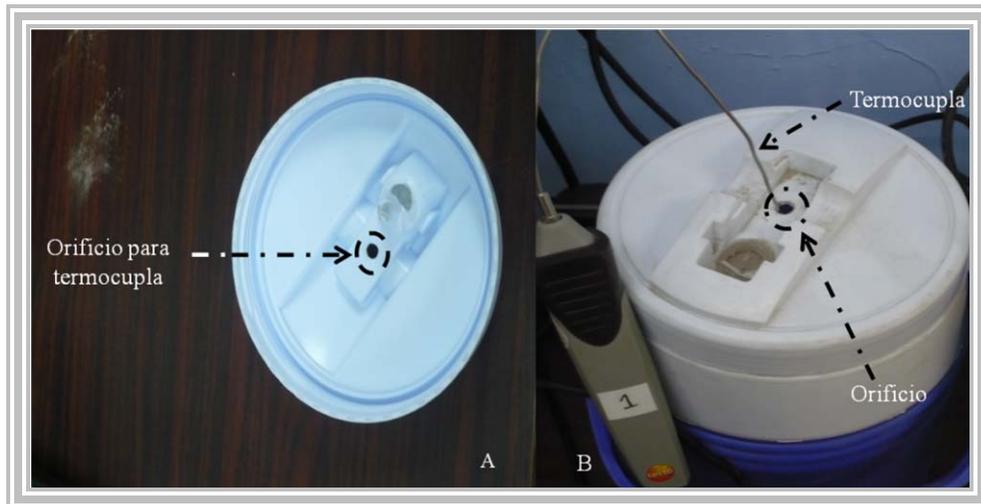


Figura 4.1. Tapa de termo plástico. A) Orificio hecho a la tapa del termo; B) termocupla introducida a través del orificio central de la tapa.

La disposición final del calorímetro fue la siguiente: los vasos de poliestireno con tapa (contenedores de la muestra) fueron colocados dentro los termos cilíndricos, los termopares conectados al registrador fueron introducidos a través de pitillos (sellados en un extremo) por los orificios centrales de las tapas de los vasos y termos, el registrador se conecto a un computador. En la figura 4.1 se muestra la disposición del calorímetro.

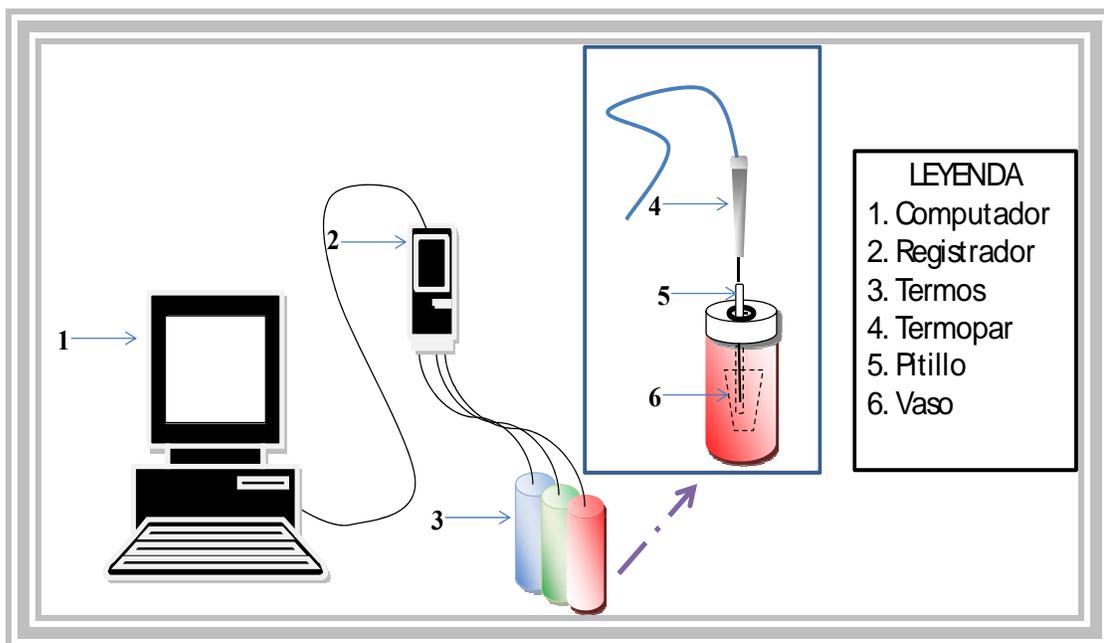


Figura 4.2. Esquema del calorímetro ensamblado.

Se comprobó que el equipo funcionó de forma correcta al no presentar diferencias entre las temperaturas medidas por el termómetro calibrado siendo de 24,2 y 24,6 °C cada repetición, con las tomadas por las termocuplas que reportaron los mismos valores. En la figura D.12 de los anexos se muestra una foto del calorímetro ensamblado, con cada uno de sus componentes y su disposición dentro del laboratorio.

4.1.2 Mediciones de la temperatura en función del tiempo durante el proceso de hidratación para muestras de cemento Portland tipo I y tipo III.

En la tabla 4.1, se observó que la metodología A dio mejores resultados ya que se obtuvieron mayores diferenciales de temperatura y en un menor tiempo; de acuerdo con esto se seleccionó la metodología A para realizar los ensayos calorimétricos.

De igual forma se realizaron ensayos con variaciones de la temperatura del agua de mezclado, para determinar la temperatura permisible para realizar el ensayo; se tiene como referencia que la temperatura ideal de mezclado es de 23°C, sin embargo, por diversas razones no siempre se puede cumplir con esa condición, por ello fue necesario determinar un rango para la aceptación de un ensayo como válido.

En la tabla 4.2 se observa que a temperaturas más bajas (18 °C) y altas (28 °C) la diferencia de temperatura durante la hidratación se aleja considerablemente de la alcanzada con la temperatura ideal (23 °C); por ello se concluyó que la temperatura del agua de mezclado debe estar en el rango de 20 y 26 °C.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos a partir de las dos metodologías a utilizar.

Ensayo	METODOLOGIA			
	A		B	
	t (h)	ΔT (°C)	t (h)	ΔT (°C)
1	7,5	51,2	8,15	45,7
2	7,61	52,9	8,25	47,7
3	7,69	52,8	8,47	46,9
Prom.	7,60	52,3	8,29	46,8

Leyenda:

t: tiempo en alcanzar la temperatura máxima de hidratación

ΔT : diferencia de temperatura

Tabla 4.2. Variación de la diferencia de temperatura medida durante la hidratación con la temperatura del agua de mezclado.

Temperatura del agua de mezclado	Muestra	
	1	2
	ΔT (°C)	
18	40,7	50,4
20	42,4	51,4

23	43,2	52,9
26	43,6	54,7
28	46,0	56,1

Leyenda:

ΔT : diferencia de temperatura

Temperatura del agua de mezclado está dada en °C

Los valores de temperaturas obtenidos durante la hidratación de las muestras de cemento tipo I y tipo III seleccionadas, se registraron en las tablas 4.3 y 4.4 respectivamente, se pudo observar que el cemento tipo I tuvo menores temperaturas máximas de hidratación en relación al cemento tipo III, registrando temperaturas entre 61 y 84 °C, mientras que el cemento tipo III presentó temperaturas comprendidas entre 65 y 93 °C, ambos tipos de cemento presentaron el mayor número de datos ubicados en la región comprendida entre 70 y 76 °C.

Se observó que las temperaturas más elevadas fueron de 84,1 para el cemento tipo I lo cual se deben al alto contenido de C_3S y C_2S de la muestra de cemento siendo de 61,77 y 12,03 % respectivamente. Por su parte para el cemento tipo III fue de 93,9 °C, esto se debe a un alto contenido de C_3A de 10,23%..

Tabla 4.3. Temperaturas máximas obtenidas a partir de la hidratación de las muestras de cemento tipo I.

Muestra	t (h)	T ₀ (°C)	T _{MAX} (°C)
1	8,35	22,4	71,2
2	8,82	21,9	61,0
3	8,35	22,3	65,9
4	7,66	24,0	66,3
5	7,58	24,4	71,3
6	8,05	24,2	70,5
7	7,39	25,6	73,4
8	7,88	24,8	74,1
9	7,61	24,6	67,6
10	7,63	24,4	65,5
11	7,74	25,3	69,6
12	7,18	26,2	76,6
13	8,36	24,0	77,3
14	8,48	24,4	71,9
15	7,86	23,7	76,5
16	7,85	23,8	80,4
17	7,91	24,2	66,6
18	8,16	23,9	71,2
19	7,66	25,5	76,3
20	7,17	25,6	81,2
21	7,99	26,7	73,8

22	7,27	25,1	77,1
23	7,47	23,9	81,1
24	7,27	24,5	74,8
25	7,49	25,5	75,4
26	7,15	24,9	84,1
27	7,86	26,3	78,6
28	7,90	24,8	70,8
29	7,66	24,9	75,2
30	7,79	26,1	74,0
31	7,66	24,6	73,1
Promedio	7,78	24,6	73,3
σ	0,41	1,1	5,2

Leyenda:

t: tiempo en alcanzar la temperatura máxima

T₀: temperatura inicial

T_{MAX}: temperatura máxima

σ : desviación estándar

Tabla 4.4. Temperaturas máximas obtenidas a partir de la hidratación de las muestras de cemento tipo III.

Muestra	t (h)	T ₀ (°C)	T _{MAX} (°C)
1	8,45	23,3	78,1
2	6,08	22,5	93,9
3	8,35	22,4	66,9
4	7,85	22,6	79,8
5	9,05	21,6	66,5
6	7,89	24,9	67,6
7	7,36	25,4	81,4
8	7,25	23,2	72,0
9	7,17	22,7	74,2
10	7,51	22,9	69,2
11	7,90	22,8	66,9
12	7,57	24,6	68,2
13	6,62	26,3	75,8
14	8,13	23,1	69,8
15	7,96	23,2	71,9
16	7,45	23,7	70,4
17	7,69	23,4	71,1
18	7,25	26,4	79,9
19	7,43	24,2	73,7
20	7,41	22,9	80,3
21	7,87	26,8	74,0
22	9,81	23,3	65,9
23	8,24	24,0	68,2
24	8,53	22,9	74,8
25	7,46	25,4	71,8
26	7,33	23,8	77,7

27	8,12	23,5	70,7
28	8,04	24,1	74,8
29	7,60	23,8	73,0
30	8,38	23,0	71,9
31	7,78	23,5	83,4
32	7,64	23,3	75,8
33	7,60	23,1	78,5
34	7,78	22,8	71,9
35	8,47	22,6	72,8
36	8,40	22,8	81,4
37	8,24	22,8	78,2
38	7,36	24,1	68,9
39	6,78	24,1	75,1
Promedio	7,79	23,6	74,0
σ	0,66	1,2	5,7

En las tablas 4.5 y 4.6 se reflejaron los resultados obtenidos por tres ensayistas de un grupo de muestras seleccionadas al azar para la validación del método, destacando que las temperaturas máximas oscilaron entre 65 y 80 °C para cemento tipo I y entre 70 y 90 °C para cemento tipo III.

Tabla 4.5. Temperaturas de hidratación de las muestras de cemento tipo I para validación del método, obtenidas por cada uno de los ensayistas.

Ensayista	1			2			3		
Muestra	t	T ₀	T _{MAX}	t	T ₀	T _{MAX}	t	T ₀	T _{MAX}
1	7,91	24,8	71,9	8,09	24,3	72,0	7,48	23,4	71,2
2	8,21	24,2	68,3	8,18	27,2	66,4	8,10	23,4	67,3
3	5,52	23,9	68,4	8,37	24,5	68,3	8,65	23,1	70,3
4	8,19	22,6	71,7	8,00	24,1	76,2	8,32	21,2	75,0
5	8,03	23,4	71,7	7,82	23,2	73,7	8,27	21,5	74,1
6	7,45	22,7	72,8	7,50	23,9	80,4	7,68	23,8	82,4
7	8,01	23,8	73,6	8,11	22,7	77,9	8,00	22,3	76,8
8	8,35	24,6	77,8	8,34	22,0	77,5	8,23	22,6	77,3
Promedio	7,71	23,8	72,0	8,05	24,0	74,1	8,09	22,7	74,3
σ	0,92	0,8	3,0	0,28	1,6	4,9	0,37	0,9	4,7

Leyenda:

t: en horas.

T₀, T_{MAX} en °C.

Tabla 4.6. Temperaturas de hidratación de las muestras de cemento tipo III para validación del método, obtenidas por cada uno de los ensayistas.

Ensayista	1			2			3		
Muestra	t	T ₀	T _{MAX}	t	T ₀	T _{MAX}	t	T ₀	T _{MAX}
1	7,93	23,6	79,5	7,20	25,5	80,0	7,35	25,9	84,8
2	8,28	22,8	72,9	7,90	23,9	75,1	7,72	24,0	78,0

3	7,61	22,7	84,7	7,09	25,4	78,1	7,06	24,4	86,4
4	7,30	25,3	77,2	7,27	25,7	77,8	6,72	26,4	90,1
5	7,80	23,5	71,1	7,81	24,2	70,8	6,98	26,0	75,7
6	7,42	25,2	75,3	7,50	24,7	75,9	6,71	25,9	87,2
7	7,02	24,8	72,3	6,54	26,5	77,7	7,06	23,6	81,0
8	7,28	23,9	74,1	6,80	25,1	77,7	7,41	22,6	80,8
9	7,16	24,0	75,1	6,75	24,6	77,4	7,45	22,5	79,6
10	7,08	25,1	72,2	6,94	23,6	72,9	6,96	23,8	73,3
Promedio	7,49	24,1	75,4	7,18	24,9	76,3	7,14	24,5	81,7
σ	0,41	1,0	4,1	0,45	0,9	2,7	0,33	1,5	5,4

Leyenda:

t: en horas.

 T_0, T_{MAX} en °C.

La diferencia de temperatura observada en el cemento tipo III sobrepasó al del tipo I, debido a que su contenido de C_3A y C_3S fue superior, compuestos que mayor aporte tienen en cuanto a esta propiedad se refiere, pero principalmente se debe al contenido de C_3S , ya que el cemento tipo III también posee una considerable cantidad de SO_3 , el cual disminuye el efecto del C_3A ya que reacciona con este.

4.1.3 Determinación de las resistencias de las muestras de cemento Portland tipo I y tipo III mediante el método ASTM C109 y norma COVENIN 484:1993.

En las tablas 4.7 y 4.8 se muestran las resistencias a la compresión medidos por el método COVENIN 484:1993, para cemento tipo I y tipo III respectivamente:

Tabla 4.7. Resistencias a la compresión del cemento tipo I medidas a partir del método norma COVENIN 484:1993.

Muestra	Resistencias a la compresión, kg/cm ²			
	R_1	R_3	R_7	R_{28}
1	128	235	340	425
2	103	210	301	414
3	122	248	339	428
4	113	219	310	407
5	125	231	334	439
6	141	289	372	474
7	132	233	324	429
8	121	226	328	436
9	134	238	332	426
10	122	222	307	416
11	135	240	342	445
12	112	233	328	431
13	105	214	329	436
14	101	223	315	418
15	118	217	315	417
16	132	225	316	428
17	106	213	335	442

18	127	233	345	444
19	109	233	337	421
20	118	227	331	414
21	118	227	341	451
22	108	237	339	446
23	110	233	326	416
24	106	212	311	404
25	116	223	309	401
26	134	241	345	453
27	100	220	331	447
28	118	229	339	447
29	131	239	331	439
30	122	232	328	443
31	115	222	331	440
Promedio	119	230	329	432
σ	11	14	14	16

Leyenda:

R₁, R₃, R₇, R₂₈: resistencia a la compresión a 1, 3, 7 y 28 días

Tabla 4.8. Resistencias a la compresión del cemento tipo III medidas a partir del método norma COVENIN 484:1993.

Muestras	Resistencias a la compresión, kg/cm ²			
	R1	R3	R7	R28
1	176	292	418	502
2	178	296	406	500
3	171	284	384	486
4	175	293	393	483
5	158	272	356	455
6	151	242	334	435
7	164	277	383	492
8	149	281	389	484
9	160	273	368	474
10	146	238	345	453
11	150	261	351	453
12	147	254	358	441
13	171	299	386	474
14	145	245	319	424
15	139	256	357	451
16	155	261	365	470
17	139	244	338	441
18	156	261	349	422
19	149	258	355	460
20	148	264	353	468
21	161	252	343	427
22	173	288	406	500
23	140	252	342	440
24	162	273	368	485

25	142	254	328	422
26	167	280	368	459
27	132	239	336	432
28	166	275	389	470
29	163	257	346	454
30	147	261	351	460
31	180	297	391	504
32	162	274	370	478
33	155	271	376	471
34	147	256	355	450
35	127	229	330	441
36	184	306	388	490
37	166	274	377	482
38	152	245	338	455
39	178	293	385	470
Promedio	157	267	364	463
σ	14	19	24	24

Para el cemento tipo I se destacó que las resistencias a un día se encontraron entre 100 a 130 kg/cm² y para 28 días están entre 400 y 440 kg/cm², mientras que para cemento tipo III se encontraron entre 140 y 180 kg/cm² y para 28 días están entre 450 y 500 kg/cm², resaltando que las muestras que presentaron las resistencias más elevadas fueron las de mayores temperaturas durante la hidratación. De las determinaciones de las resistencias a la compresión para las diferentes edades, tanto para cemento tipo I como para cemento tipo III, a partir del método de referencia ASTM C109 y norma COVENIN 484:1993, se pudo observar incrementos graduales en los valores de resistencias a partir de la correspondiente a un día, de aproximadamente 100 kg/cm² o superiores. Esto debido a que inicialmente el componente del cemento que aporta resistencia es el C₃S, pero a medida que transcurrió el tiempo comenzó a contribuir con la misma el C₂S.

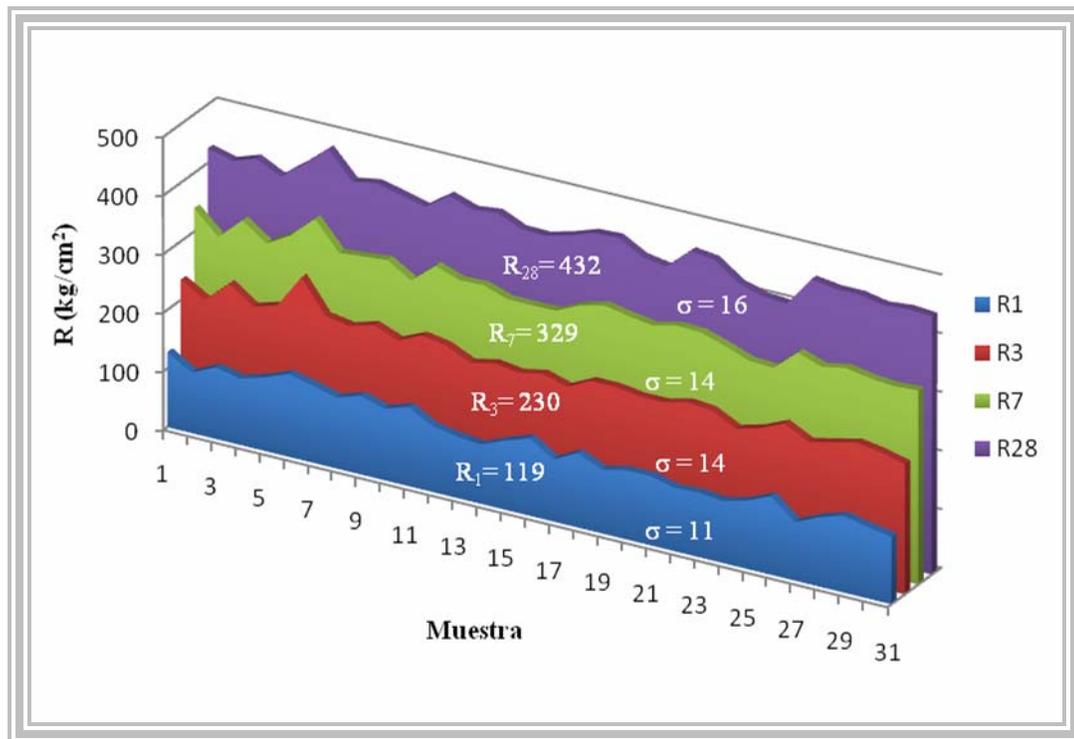


Figura. 4.3. Comportamiento de las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo I, determinados por la norma COVENIN 484:1993.

En la figura 4.3 se muestran las resistencias a la compresión del cemento tipo I, donde se observó la tendencia creciente de 100 kg/cm^2 durante todas las edades, además se debe destacar que en relación a las resistencias establecidas para el control de la calidad según norma COVENIN 28-93 que establece que las resistencias a 3, 7 y 28 días deben ser superiores a 100, 170 y 280 kg/cm^2 respectivamente, éstas las superan cuantiosamente, siendo en promedio las resistencias del cemento producido de 230, 330 y 430 kg/cm^2 , aproximadamente.

Para cemento tipo III, de acuerdo con la figura 4.4, se observó que el incremento no fue gradual para todas las edades, teniendo para 1, 3 y 7 días un incremento aproximado de 120 kg/cm^2 y para 28 días un incremento de 100 kg/cm^2 en relación a los 7 días, también cabe destacar que en relación a las resistencias establecidas por la norma COVENIN 28-93, las cuales deben ser superiores a 126 y 246 kg/cm^2 para uno y tres días respectivamente, el cemento producido lo supera significativamente, presentando resistencias en promedio de 160 y 270 kg/cm^2 respectivamente.

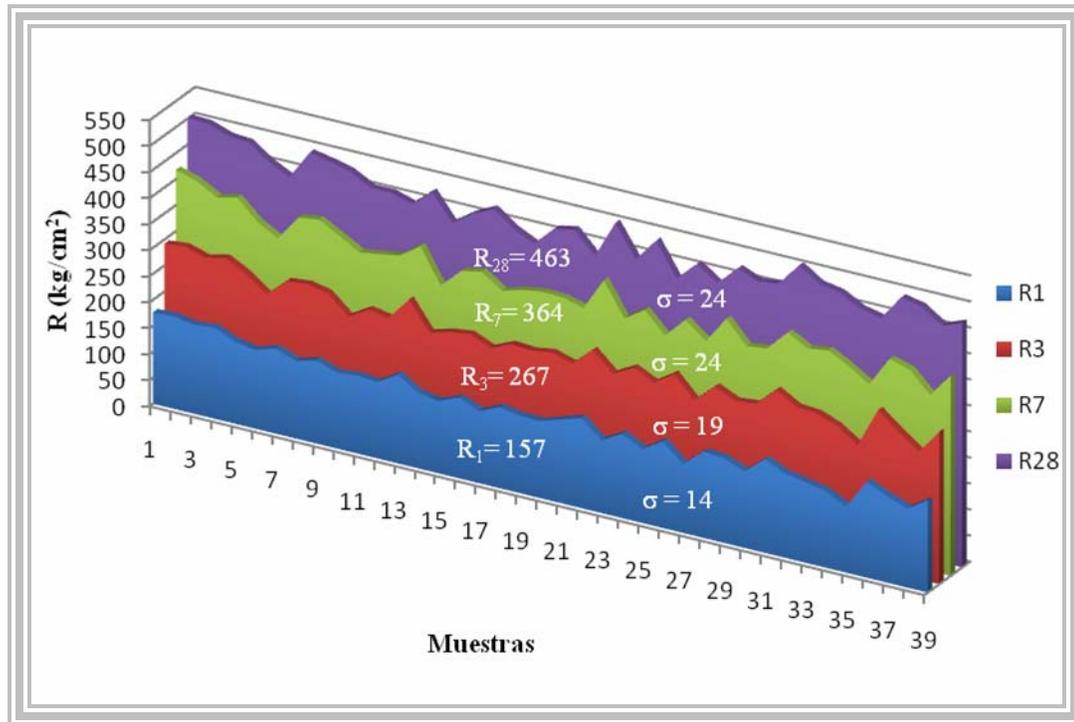


Figura. 4.4. Comportamiento de las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo III, determinados por la norma COVENIN 484:1993.

4.1.4 Obtención de expresiones matemáticas para las resistencias a las diferentes edades del cemento tipo I y tipo III, utilizando regresiones numéricas

4.1.4.1 Expresiones para el cemento tipo I

En la figura. 4.3 se muestran las mejores correlaciones para cada una de las edades por regresiones simples, mediante el empleo del conjunto total de muestras, destacándose que las ecuaciones cúbicas fueron las que mejor comportamiento presentaron, debido a que tenían los mejores coeficientes de determinación.

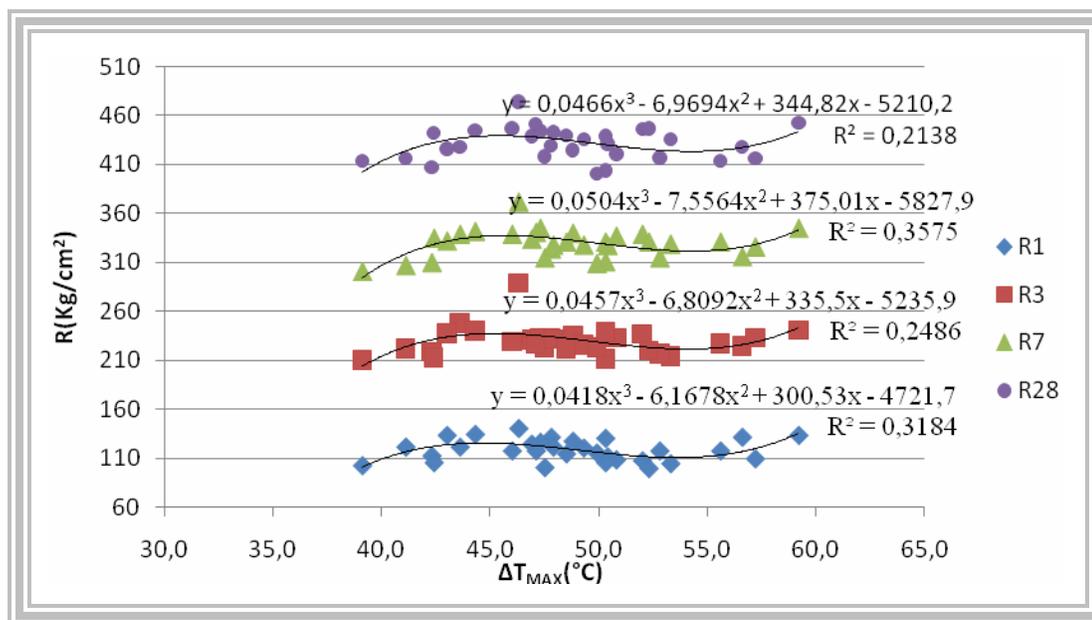


Figura.4.5. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I.

Sin embargo, estos valores de coeficiente de determinación resultaron muy bajos ya que los valores de R^2 estuvieron más cercanos a cero que a uno, lo que ameritó la realización de ajustes, clasificando las muestras de acuerdo a parámetros medidos en el control de calidad, los cuales influyeron en las resistencias a la compresión del cemento; inicialmente se seleccionaron las muestras de acuerdo a su finura, ésto es de acuerdo al residuo en el tamiz 325. En la tabla 4.9 se muestra como quedó la clasificación de acuerdo a este parámetro y en la figura 4.4 se observan los coeficientes de determinación que derivaron de ésta, así como las expresiones resultantes.

Tabla 4.9. Selección de muestras de cemento tipo I de acuerdo a un incremento de finura.

Intervalo	ΔT (°C)	Resistencia a la compresión, kg/cm ²			
		R1	R3	R7	R28
12,1 - 13,0	48,8	128	235	340	425
13,1 - 14,0	49,2	119	226	323	434
14,1 - 15,0	45,9	115	230	336	438
15,1 - 16,0	48,6	123	225	320	425
16,1 - 17,0	48,1	126	241	339	442
17,1 - 18,0	51,6	113	226	328	428
18,1 - 19,0	47,5	118	220	318	424
19,1 - 20,0	48,7	109	223	312	410
20,1 - 21,0	44,3	135	240	342	445

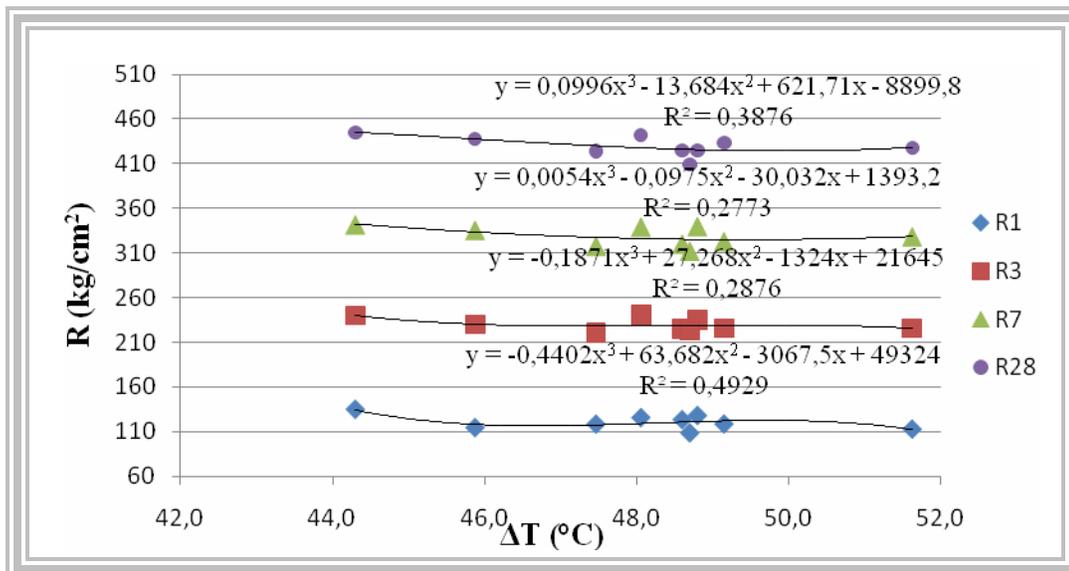


Figura.4.6. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una selección de muestras por un incremento de fineza.

Esta selección permitió una mejoría, ya que las correlaciones se acercaron mas a uno, ésto debido a que las resistencias a la compresión están estrechamente ligadas a la fineza del cemento, aun cuando la fineza no pareciera tener una influencia significativa sobre el calor desprendido. Basado en que el sulfato (SO_3) reacciona con el C_3A haciendo menos exotérmica la reacción del C_3A durante la hidratación, se realizó una nueva selección, la cual se efectuó clasificando el cemento de acuerdo a su contenido de sulfato, los intervalos se establecieron apoyándose en el hecho de que al realizar el análisis de contenido de sulfato los resultados pueden diferir en $\pm 0,05$ y se consideran iguales, de acuerdo con esto, los márgenes se establecieron con una amplitud de 0,1 a partir del valor menor, como el menor valor es 1,89 se estableció que la menor clase comenzará desde 1,81 y ya que el mayor valor fue 2,54 se estableció 2,60 como tope. En la tabla 4.10 se muestra como quedaron establecidos los grupos; por su parte en la figura 4.5 se muestran las tendencias obtenidas por esta clasificación, los coeficientes de determinación y las ecuaciones derivadas de ello.

Tabla 4.10. Valores obtenidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo I

Intervalos (% SO_3)	ΔT	Resistencia en días (R)			
		1	3	7	28
1,81 - 1,90	50,4	112	233	328	431
1,91 - 2,00	50,5	112	218	322	428
2,01 - 2,10	51,7	115	232	337	432

Tabla 4.10. Valores obtenidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo I. (continuación)

Intervalos (% SO_3)	ΔT	Resistencia en días (R)			
		1	3	7	28
2,11 - 2,20	51,1	116	229	327	427
2,21 - 2,30	48,3	125	232	334	437
2,31 - 2,40	45,1	127	240	336	437
2,41 - 2,50	46,6	121	227	323	430
2,51 - 2,60	41,1	122	222	307	416

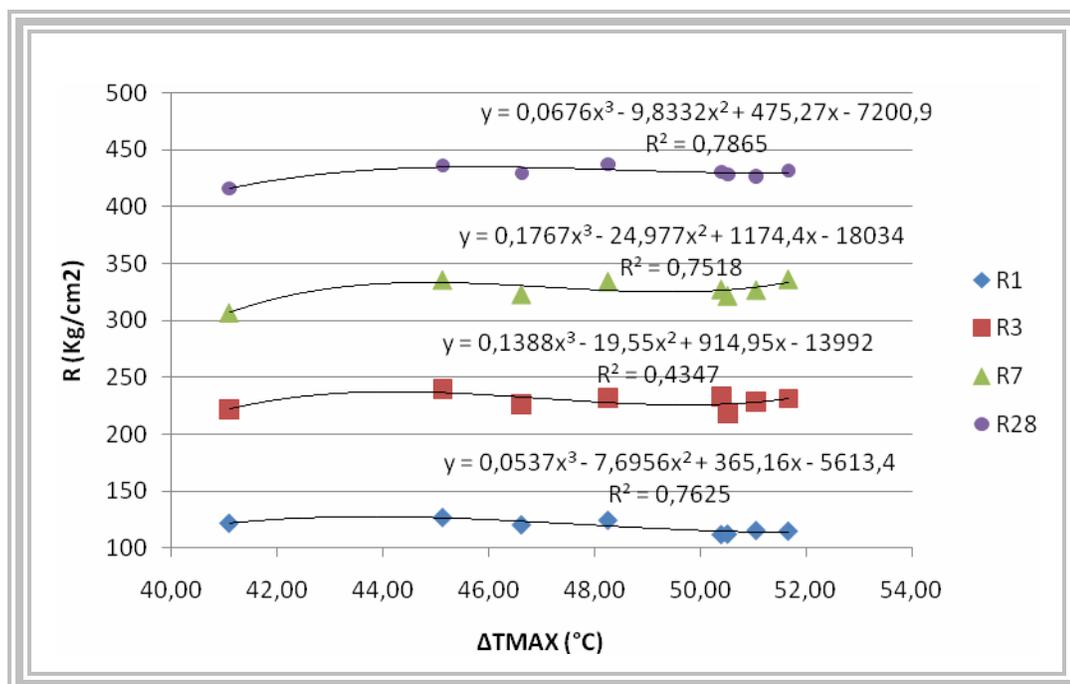


Figura.4.7. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una clasificación de las muestras de acuerdo al contenido de sulfato (SO_3).

Para esta clasificación, las regresiones cúbicas son las que mejor describieron el comportamiento de las resistencias en función de la diferencia de temperatura desarrollada durante su proceso de hidratación, se pudo observar un aumento en los coeficientes de determinación a todas las edades en relación a los mostrados anteriormente; aunque se notó una mejoría, los valores aun no son los esperados. Por ello se realizó un nuevo ajuste esta vez por medio de una propiedad del análisis calorimétrico, la diferencia de temperatura medida para el cemento durante su

hidratación. Esta clasificación se realizó basándose en la ley de STURGES [9], de acuerdo con esto, se obtuvo un total de 6 clases, quedando la distribución mostrada en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Límites de clase establecidos de acuerdo a la ley de Sturges y frecuencia obtenida para el cemento tipo I.

Clases	Intervalos de Clase	Frecuencia
A	39,10 - 42,45	4
B	42,46 - 45,80	3
C	45,81 - 49,15	10
D	49,16 - 52,50	8
E	52,51 - 55,85	3
F	55,86 - 59,20	3

Se denominaron a estos intervalos de clases con letras para identificarlos, comenzando con la letra “A” para 39,10 – 42,45 hasta la “F” para 55,86 – 59,20; construyendo un histograma a partir de ellos y observando gráficamente su distribución, como se muestra en la figura. 4.6.



Figura.4.8. Histograma de frecuencia, de las clases obtenidas a partir de la ley de Sturges para el cemento tipo I.

En la figura 4.6 se observó una tendencia a las clases centrales, mediante la determinación de promedios en los valores que estuvieron dentro de los intervalos

obteniendo las propiedades de las clases, en la tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.12. Valores promedio para las clases obtenidas a partir de una clasificación aplicando la ley de Sturges para el cemento tipo I.

Intervalos	ΔT (°C)	Resistencias a la compresión, kg/cm ²			
		R1	R3	R7	R28
39,10 - 42,45	41,2	111	216	313	420
42,46 - 45,80	43,6	130	242	338	433
45,81 - 49,15	47,4	123	235	337	441
49,16 - 52,50	50,7	113	228	327	428
52,51 - 55,85	53,9	114	219	325	422
55,86 - 59,20	57,7	125	233	329	432

De esta clasificación se realizaron regresiones numéricas al igual que en los casos anteriores, obteniéndose las correlaciones mostradas en la figura.4.7.

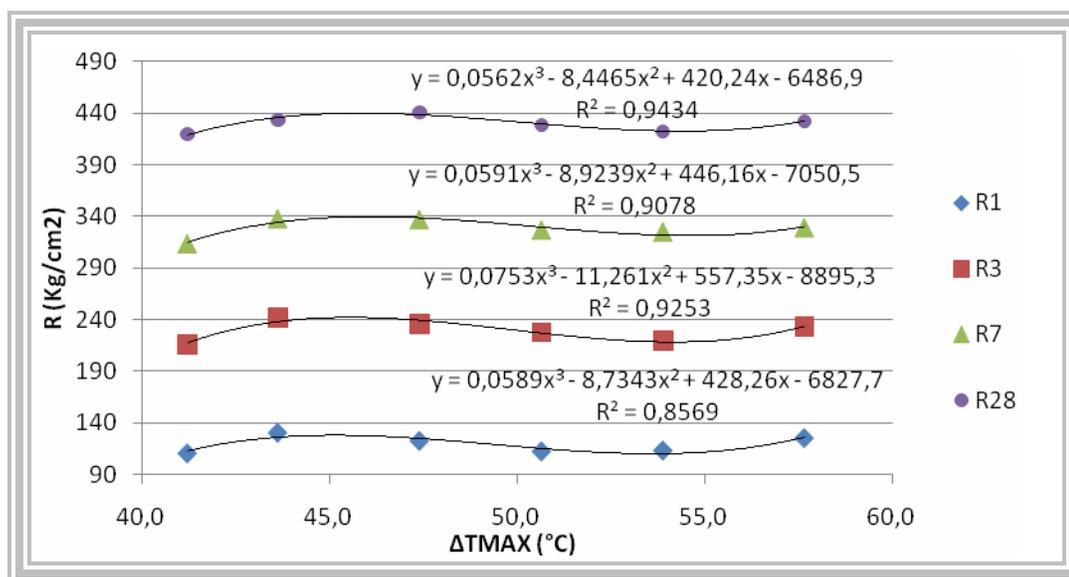


Figura.4.9. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo I, a partir de una clasificación de las muestras por diferencial de temperaturas utilizando la ley de Sturges.

Esta nueva clasificación mostró una notable mejora en relación a las realizadas anteriormente, siendo a los 28 días el mejor coeficiente de determinación obtenido con un valor de 0,94. Estas mejoras se debieron al ajuste de los datos de acuerdo a un parámetro directo como lo es la diferencia de temperatura. Los

coeficientes de determinación obtenidos por los diferentes ajustes fueron mostrados en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Coeficientes de determinación (R^2) obtenidos para cada una de las regresiones simples realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo I.

Expresión	R^2			
	1	3	7	28
a	0,3184	0,2486	0,3575	0,2138
b	0,6725	0,5068	0,6418	0,5611
c	0,7625	0,4347	0,7518	0,7865
d	0,8569	0,9253	0,9078	0,9434

Donde:

a: regresiones con conjunto total de datos

b: clasificación por fineza

c: clasificación de acuerdo al contenido de SO_3

d: clasificación según Sturges

De acuerdo con el coeficientes de determinación obtenidos para cada una de las diferentes clasificaciones y edades se observó que la clasificación por diferencia de temperatura aplicando Sturges fue la que mejor se ajustó, ya que presentó coeficientes más cercanos a uno, además, se pudo observar que la regresión polinómica de tercer grado fue la que mejor describió el comportamiento.

A su vez, se realizaron regresiones multivariantes de tipo lineal, teniendo siempre como una de las variables la diferencia de temperatura en conjunto con algunas propiedades medidas en la calidad del cemento y que influyeron en las resistencias del mismo, como lo son el residuo insoluble (RI), el contenido de sulfato (SO_3), la pérdida al fuego (PF), y la fineza expresado como el porcentaje de retenido en el tamiz 325 (R_{T325}), en la tabla 4.14 se muestran las expresiones obtenidas para cada una las edades ($R_{1,3,7,28}$) y para los diferentes conjuntos:

Tabla 4.14. Expresiones multivariantes para el cemento tipo I, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento.

Conjuntos	Correlaciones
I. $X_1=\Delta T$ y $X_2=R_{T325}$	$R_1 = 126,4593 - 0,0028X_1 - 0,4537X_2$ $R_3 = 237,5597 + 0,0893X_1 - 0,7274X_2$ $R_7 = 337,9719 + 0,4066X_1 - 1,7067X_2$ $R_{28} = 451,4632 + 0,1977X_1 - 1,7774X_2$
II. $X_1=\Delta T$ y $X_2=PF$	$R_1 = 101,0336 + 0,0455X_1 + 4,9848X_2$ $R_3 = 217,6556 + 0,093X_1 + 2,4486X_2$ $R_7 = 312,0402 + 0,3415X_1 + 0,2264X_2$ $R_{28} = 413,8865 + 0,1673X_1 + 3,0446X_2$

donde: R_1, R_3, R_7, R_{28} : resistencia a 1, 3, 7 y 28 días respectivamente
 Tabla 4.14. Expresiones multivariadas para el cemento tipo I, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento (continuación)

Conjuntos	Correlaciones
III. $X_1=\Delta T$ y $X_2=RI$	$R_1 = 109,5927 - 0,1130X_1 + 13,4824X_2$ $R_3 = 215,0011 - 0,0469X_1 + 177,599X_2$ $R_7 = 311,1048 + 0,3223X_1 + 2,3624X_2$ $R_{28} = 424,4017 + 0,1182X_1 + 1,2464X_2$
IV. $X_1=\Delta T$ y $X_2=SO_3$	$R_1 = 16,0042 + 0,6137X_1 + 33,1987X_2$ $R_3 = 145,2123 + 0,5596X_1 + 26,1199X_2$ $R_7 = 296,1381 + 0,4409X_1 + 5,3591X_2$ $R_{28} = 387,6398 + 0,3573X_1 + 12,0604X_2$

donde: R_1, R_3, R_7, R_{28} : resistencia a 1, 3, 7 y 28 días respectivamente

A continuación en la tabla 4.15 se muestran las correlaciones obtenidas para cada una de las diferentes regresiones multivariadas, separadas por edades.

Tabla 4.15. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones multivariadas realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo I.

Expresión	Coeficiente de determinación (R^2)			
	1	3	7	28
I	0,0057	0,0091	0,0614	0,0414
II	0,0663	0,0101	0,0130	0,0128
III	0,0936	0,0770	0,0147	0,0018
IV	0,2378	0,0894	0,0167	0,0159

donde: I, II, III y IV: representan cada uno de los conjuntos formados para realizar las regresiones multivariadas.

A partir de estos valores de correlación se seleccionaron las mejores para cada una de las edades, para posteriormente ser comparadas con las regresiones simples y seleccionar así la que mejor explique la evolución de las resistencias; a partir de esto se seleccionó la expresión IV, que es la combinación entre el diferencial de temperatura y el contenido de SO_3 para las resistencias a 1 y 3 días, y la expresión I, que es la que relaciona a la resistencia con el diferencial de temperatura y la fineza, para las resistencias a 7 y 28 días.

En el caso de las resistencias a 1 y 3 días, tuvo mucha importancia el papel que juega el contenido de sulfato ya que éste actúa como un regulador del fraguado, influyendo sobre las reacciones del C_3A y C_4AF , los cuales son los principales causantes del fraguado rápido del cemento. En cambio a 7 y 28 días el principal es la fineza del cemento porque domina la evolución de la resistencia, ya que la compactación y el grado de hidratación del cemento tienen una influencia más determinante en relación a las otras propiedades estudiadas.

Para la verificación y determinación de la expresión que mejor describió el comportamiento de las resistencias no se utilizó la herramienta del coeficiente de determinación (R^2), debido a que al comparar entre regresiones simples y multivariadas el usar este factor no es del todo claro, por ello se empleó el porcentaje de desviación en relación a un grupo de muestras seleccionadas y evaluadas por el método COVENIN 484:1993 y por calorimetría, eligiendo como mejor expresión la que presentara la menor desviación. En la tabla 4.16 se muestran los resultados obtenidos mediante esta comparación para las diferentes edades del cemento tipo I.

Tabla 4.16. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método COVENIN 484:1993.

Edad (días)	%DS	%DM
1	12,82	9,94
3	4,95	4,47
7	10,46	9,11
28	1,90	1,26

donde:

%DS: promedio del porcentaje de desviación de la regresión simple en relación al método norma COVENIN 484:1993.

%DM: promedio del porcentaje de desviación de la regresión multivariable en relación al método norma COVENIN 484:1993.

En la tabla 4.16 se pudo observar que la regresión multivariable fue la que presentó el menor porcentaje de desviación, siendo para todas las edades menor al 10%. Cabe destacar que para 28 días se observó la menor desviación siendo de 1,26%, seguido de la expresión para tres días. Para 1 y 7 días la desviación fue considerablemente mayor, sin embargo se mantuvo por debajo del 10%.

Aunque el coeficiente de determinación para las regresiones multivariables era menor que para las regresiones simples, no se consideró a este como determinante en la selección del mejor modelo, siempre es conveniente usar otros factores que ayuden a realizar esta selección, se debe recordar que en los modelos simples se realizaron ajustes en busca de mejorar este coeficiente; también cabe destacar que las diferencias entre los modelos simples y múltiples no fueron tan significativa ambos

modelos se ajustaron muy bien, sin embargo fueron estos últimos los que mejor se ajustaron.

A partir de estos estudios se extrajeron las expresiones con las cuales se podrá calcular anticipadamente las resistencias a la compresión a las edades 1, 3, 7 y 28 días del cemento Portland tipo I, estas expresiones son las siguientes:

$$R_1 = 16,0042 + 0,6137 * \Delta T_{MAX} + 33,1987 * \%SO_3 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$R_3 = 145,2123 + 0,5596 * \Delta T_{MAX} + 26,1199 * \%SO_3 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$R_7 = 337,9719 + 0,4066 * \Delta T_{MAX} - 1,7067 * \%R_{T325} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$R_{28} = 451,4632 + 0,1977 * \Delta T_{MAX} - 1,7774 * \%R_{T325} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

4.1.4.2 Expresiones para el cemento tipo III

De forma análoga se realizó para el cemento tipo III, en este caso se contó con un mayor número de muestras (39 muestras), en la figura 4.8 se observa el comportamiento presentado por el conjunto completo de datos, donde el coeficiente de determinación es del orden de 0,35, lo cual indica que no hay una muy buena correlación con el conjunto total de datos.

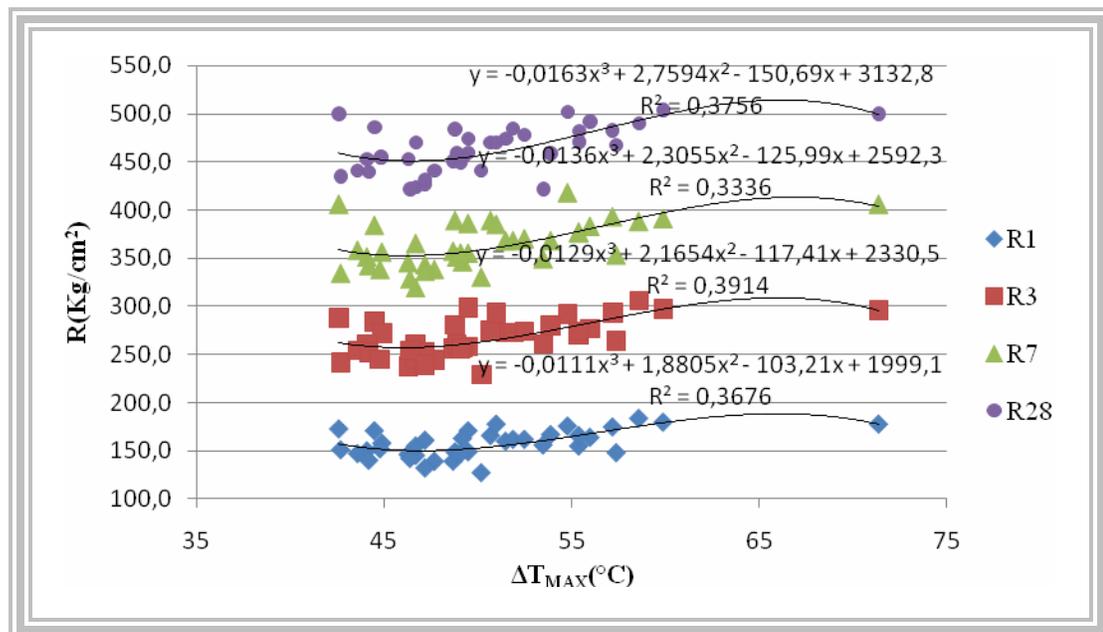


Figura.4.10. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III.

Buscando mejorar el coeficiente de determinación, se realizó una clasificación de acuerdo a la fineza del cemento, por medio del retenido en el tamiz 325, en la tabla 4.17 se muestra como quedó distribuida esta clasificación.

Tabla 4.17. Valores obtenidos por rangos de finesa para el cemento tipo III.

Rangos	ΔT_{MAX}	R1	R3	R7	R28
7,01 - 8,00	56,9	178	296	405	498
8,01 - 9,00					
9,01 - 10,00	54,3	173	287	386	489
10,01 - 11,00	43,8	155	257	345	445
11,01 - 12,00	54,8	160	269	366	457
12,01 - 13,00	49,9	155	269	369	470
13,01 - 14,00	50,5	152	258	354	460
14,01 - 15,00	46,7	153	261	351	447
15,01 - 16,00	49,9	155	266	357	451
16,01 - 17,00	48,0	138	243	342	446

Nótese que dentro de esta clasificación se obtuvo un rango sin datos, ésto no quiere decir que es cero, sino que dentro del muestreo no se contó con ninguna muestra de esas características. A partir de esta clasificación se realizaron regresiones, mostrándose los resultados en la figura 4.9:

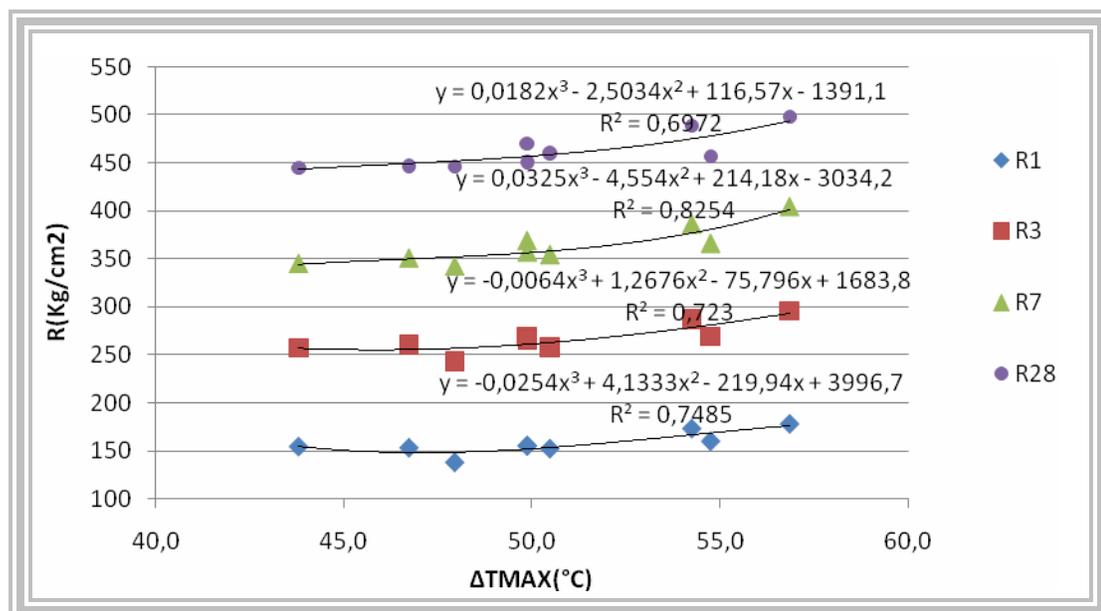


Figura. 4.11. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación por finesa.

En esta clasificación se obtuvo una notable mejoría en el coeficiente de determinación ya que se acerca más a uno, debido a la relación existente entre la finesa del cemento y la resistencias a la compresión, sin embargo, buscando mejorar el coeficiente de determinación se realizó otra clasificación, esta vez en base al

contenido de sulfato, de igual forma a lo realizado con el cemento tipo I, los resultados se muestran en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Valores establecidos por rangos de sulfato (SO_3) para el cemento tipo III.

Intervalos (% SO_3)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Resistencia en días (R), kg/cm^2			
		1	3	7	28
2,31 - 2,40	53,5	156	261	349	422
2,41 - 2,50	49,4	151	263	358	458
2,51 - 2,60	47,2	156	265	362	461
2,61 - 2,70	50,4	155	264	362	463
2,71 - 2,80	52,9	162	274	371	470
2,81 - 2,90	51,6	153	259	358	462
2,91 - 3,00	58,6	184	306	388	490

A partir de esta clasificación se realizó un análisis de regresión, en la figura 4.10 se muestran el comportamiento obtenido:

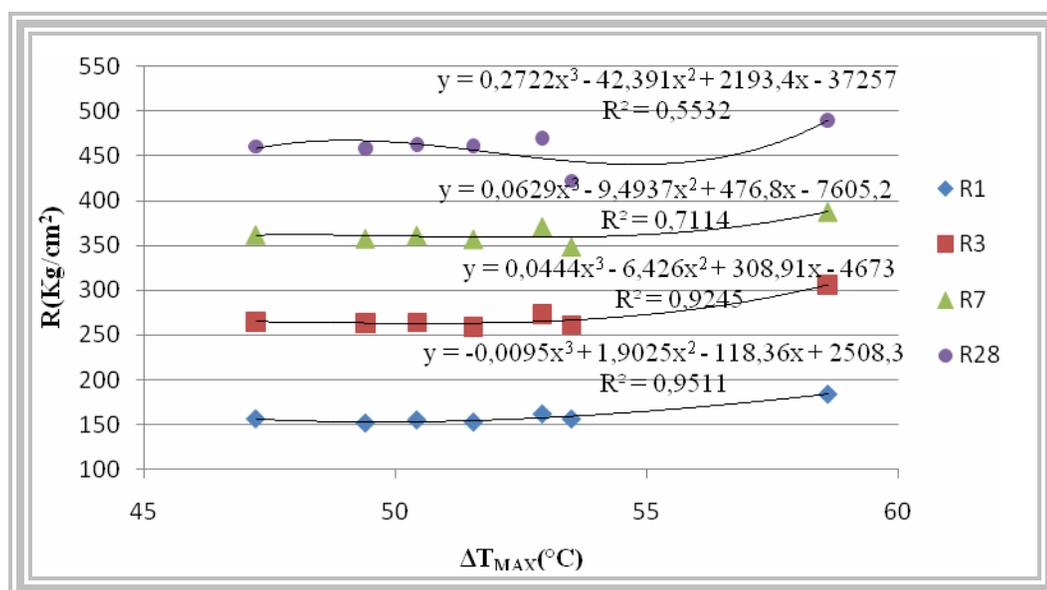


Figura.4.12. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación de las muestras de acuerdo al contenido de sulfato (SO_3).

Se logró distinguir que a las edades de 1 y 3 días hubo una mejoría en cuanto al coeficiente de determinación, debido a que el desprendimiento de calor tiene una mayor relación con el contenido de sulfato que con la fineza, no obstante, para 7 y 28 días fue todo lo contrario, teniendo su explicación en el hecho de que para dos rangos no se contó con suficientes datos y los que se tenían no explicaban bien el

comportamiento de las resistencias a estas edades. Se procedió a realizar una nueva clasificación, basada en el desprendimiento de calor, aplicando la ley de Sturges, en la tabla 4.19 se muestran como quedaron establecidos los intervalos y la frecuencia de las clases.

Tabla 4.19. Límites de clase establecidos de acuerdo a la ley de Sturges y frecuencia obtenida para el cemento tipo III.

Clases	Intervalos de Clase	Frecuencia
A	42,60 – 47,40	14
B	47,41 – 52,20	13
C	52,21 – 57,00	7
D	57,01 – 61,80	4
E	61,81 – 66,60	0
F	66,61 – 71,40	1

Se notó que para una de las clases no había ningún dato contenido, como se explicó anteriormente, esto reflejó que en el muestreo no hubo ninguna muestra que entrara en este rango, más no que no existió, por ello es que se deja en blanco esta clase. En la figura 4.11 se muestra el histograma de frecuencia obtenido.

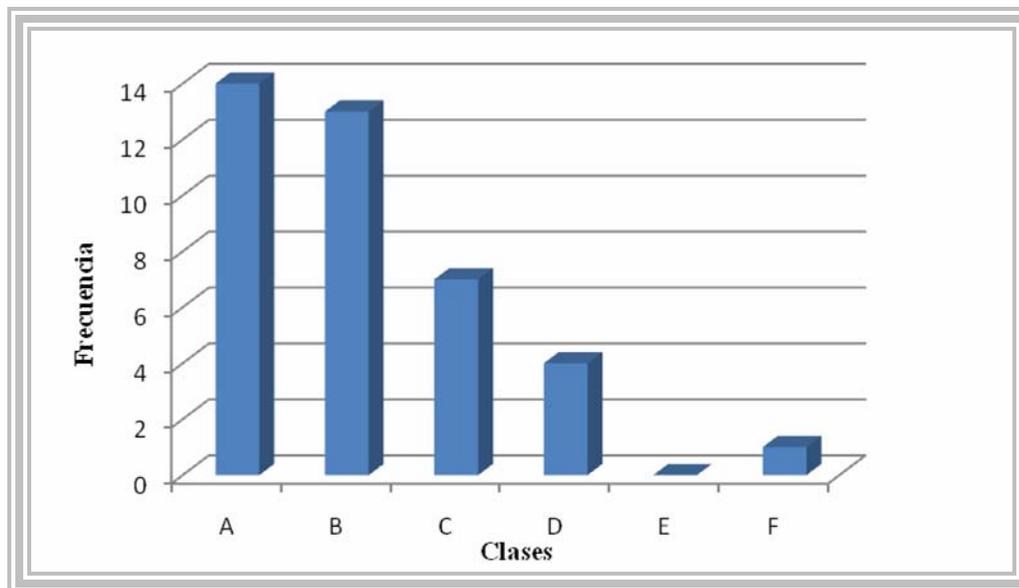


Figura. 4.13. Histograma de frecuencia de las clases obtenidas a partir de la ley de Sturges para el cemento tipo III.

A partir de esta clasificación se observó una distribución no uniforme con una tendencia a diferencias de temperatura entre 42 y 55 °C y con pocos casos con

diferencias por encima a los nombrados. A continuación en la tabla 4.20 se muestra como quedaron las propiedades de cada una de las clases obtenidas:

Tabla 4.20. Valores promedios para las clases obtenidas a partir de una clasificación aplicando la ley de Sturges para el cemento tipo III.

Clases	ΔT_{MAX}	R1	R3	R7	R28
A	45,1	152	256	350	450
B	49,7	154	266	363	463
C	54,5	164	276	377	472
D	58,3	172	290	381	486
E					
F	71,4	178	296	406	500

Para esta clasificación se consiguió mejorar cuantiosamente las correlaciones, siendo éstas del orden de 0,99 para todas las edades, reflejado en la figura 4.12, debido a que se clasificó de acuerdo a un parámetro directo en el análisis calorimétrico como lo es la diferencia de temperatura.

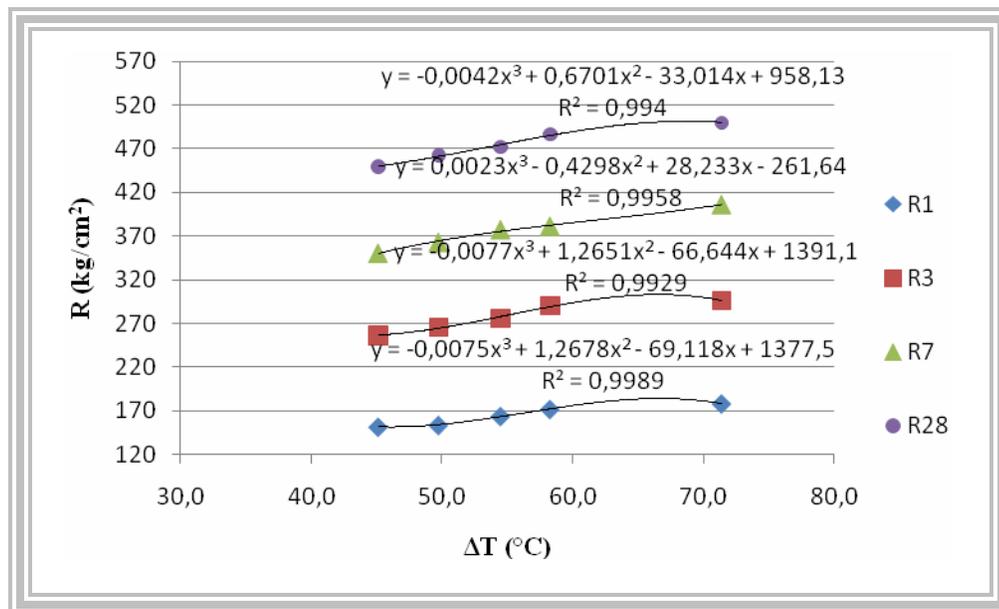


Figura.4.14. Diagrama de dispersión, curvas de tendencia y coeficiente de determinación (R^2) obtenidos para el cemento tipo III, a partir de una clasificación de las muestras por diferencial de temperaturas utilizando la ley de Sturges.

A continuación en la tabla 4.21 se muestran los coeficientes de determinación para regresiones simples obtenidos para cada una de las clasificaciones realizadas:

Tabla 4.21. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones simples realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo III.

Expresión	R ²			
	1	3	7	28
a	0,3676	0,3914	0,3336	0,3576
b	0,7485	0,723	0,8254	0,6972
c	0,9511	0,9245	0,7114	0,5532
d	0,9989	0,9929	0,9958	0,994

Donde:

a: regresiones con conjunto total de datos

b: clasificación por fineza

c: clasificación de acuerdo al contenido de SO₃

d: clasificación según Sturges

Se observó que la clasificación por diferencia de temperatura aplicando la ley de Sturges fue la que mejor coeficiente de determinación presentó, estando en el orden de 0,99. En un análisis de regresión esto es lo que se desea obtener.

A su vez, se realizó un análisis multivariable con el objeto de estudiar los efectos de otras propiedades en el análisis calorimétrico y a su vez determinar si estas correlaciones son más efectivas que las simples, en la tabla 4.22 se muestran las expresiones obtenidas y en la tabla 4.23 los coeficientes de determinación para las expresiones multivariadas.

Tabla 4.22. Expresiones multivariadas para el cemento tipo III, obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura en función de propiedades del cemento.

Conjuntos	Correlaciones
I. X ₁ =ΔT y X ₂ =R _{T325}	$R_1 = 161.0611 + 0.6846X_1 - 2.9736X_2$ $R_3 = 252.6416 + 1.2130X_1 - 3.5972X_2$ $R_7 = 362.7831 + 1.2788X_1 - 4.9055X_2$ $R_{28} = 454.5961 + 1.3483X_1 - 4.6137X_2$
II. X ₁ =ΔT y X ₂ =PF	$R_1 = 76.0638 + 1.3573X_1 + 4.0308X_2$ $R_3 = 155.8030 + 1.9915X_1 + 3.5474X_2$ $R_7 = 235.4282 + 2.3128X_1 + 3.7936X_2$ $R_{28} = 331.4181 + 2.3408X_1 + 4.3222X_2$
III. X ₁ =ΔT y X ₂ =RI	$R_1 = 86.9185 + 1.2984X_1 + 5.8500X_2$ $R_3 = 167.3634 + 1.9264X_1 + 3.5384X_2$ $R_7 = 248.8002 + 2.2366X_1 + 2.9743X_2$ $R_{28} = 345.2086 + 2.2635X_1 + 4.5473X_2$
IV. X ₁ =ΔT y X ₂ =SO ₃	$R_1 = 74.6857 + 1.1948X_1 + 8.4497X_2$ $R_3 = 151.1890 + 1.8387X_1 + 8.9083X_2$ $R_7 = 247.5642 + 2.1981X_1 + 2.1394X_2$ $R_{28} = 308.0949 + 2.1042X_1 + 4.5473X_2$

Tabla 4.23. Correlaciones obtenidas para cada una de las regresiones multivariables realizadas a las diferentes edades para el cemento tipo III.

Expresión	Edades (días)			
	1	3	7	28
I	0,5387	0,5287	0,5337	0,5311
II	0,3584	0,3570	0,3092	0,3356
III	0,2822	0,3224	0,2826	0,3012
IV	0,2700	0,3222	0,2812	0,3064

donde: I, II, III y IV: representan cada uno de los conjuntos formados para realizar las regresiones multivariables.

Se pudo resaltar que las expresiones obtenidas de la combinación del diferencial de temperatura y la fineza son las que presentaron la mejor correlación, estando en el orden de 0,5 esto tiene su explicación en el hecho que el cemento tipo III es un muy fino y esto hace que tenga una mayor relación en cuanto a su resistencias con la fineza.

Como se resaltó en el análisis de cemento tipo I, la comparación entre las expresiones simples y las multivariables no se pueden realizar utilizando la herramienta del coeficiente de determinación, en vista de esto se procedió a realizar un análisis del porcentaje de desviación en relación a un grupo reducido de muestras

Tabla 4.24. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método COVENIN 484:1993.

Edad (días)	%DS	%DM
1	4,23	3,63
3	2,56	2,27
7	2,06	3,24
28	2,33	2,90

En la tabla 4.24 se observó que a todas las edades se obtuvo una desviación por debajo del 5%, destacando la expresión para 7 días la cual mostró una desviación de 2,06%. Para 1 y 3 días las expresiones multivariadas presentaron menor desviación que las simples, mientras que para 7 y 28 días las expresiones simples fueron las que destacaron. .

A partir de estos estudios se extrajeron las expresiones con las cuales se calculará anticipadamente las resistencias a la compresión a las edades 1, 3, 7 y 28 días del cemento Portland tipo III, estas expresiones son las siguientes:

$$R_1 = 161,0611 + 0,6846 * \Delta T_{MAX} - 2,9736 * R_{T325} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$R_3 = 252,6416 + 1,2130 * \Delta T_{MAX} - 3,5972 * R_{T325} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$R_7 = 0,0023 * \Delta T_{MAX}^3 - 0,4298 \Delta T_{MAX}^2 + 28,233 * \Delta T_{MAX} - 261,64 \quad (\text{Ec. 4.7})$$

$$R_{28} = -0,0042 * \Delta T_{MAX}^3 + 0,6701 \Delta T_{MAX}^2 - 33,014 * \Delta T_{MAX} + 958,13 \quad (\text{Ec. 4.8})$$

4.1.5 Validación de la confiabilidad del método calorimétrico para predicción de resistencias a la compresión en muestras de cemento Portland.

Posteriormente, seleccionadas las ecuaciones para determinar las resistencias a la compresión del cemento Portland tipo I y tipo III, se realizó un análisis entre tres ensayistas para determinar el rango de desviación aceptable que puede haber entre los resultados obtenidos entre ellos, así como también servirá para verificar la desviación promedio que se tiene entre los resultados obtenidos por la norma COVENIN 484:1993 y el método calorimétrico. A continuación en la tabla 4.25 se muestran los resultados obtenidos para el cemento tipo I.

Tabla 4.25. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método Covenin 484:1993

Edad (días)	%D 1	%D 2	%D 3
1	5,0	5,3	5,8
3	2,8	3,5	3,5
7	3,0	3,4	3,3
28	2,1	2,3	2,3

donde: % D1, D2 y D3: es la desviación obtenida por los ensayistas 1, 2 y 3 respectivamente con el método norma COVENIN 484:1993.

En cuanto a los resultados a un día se destacó que la desviación obtenida por cada ensayista fue similar en promedio, estando alrededor de 5%, cabe acotar que en los resultados por muestra se observaron valores mínimos por debajo del uno por ciento. A 3 días la desviación promedio fue de 3%, siendo para esta edad constante la desviación en relación a cada muestra, observándose mínimos y máximos alrededor de 1 y 4%, respectivamente. De forma análoga, para 7 días, la desviación se mantuvo alrededor del 3%. Para 28 días la desviación disminuyó hasta un valor cercano al 2%,

considerándose esta mejora de gran importancia ya que dichas resistencias son las que más tardan en dar resultados por el método tradicional. Los valores toques a esta edad estuvieron en el orden de 5%. Cabe enfatizar que para el cemento tipo I la desviación global fue de 3,5 en los análisis realizados. Por su parte para las expresiones obtenidas para el cemento tipo 3, las desviaciones se pueden observar en la tabla 4.26.

Tabla 4.26. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1, 3, 7 y 28 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Edad (días)	%D 1	%D 2	%D 3
1	8,7	8,9	11,5
3	5,8	5,9	8,5
7	3,4	3,3	6,0
28	2,3	2,2	4,2

Para 1 día se pudo destacar que la desviación se mantuvo por debajo del 10% para dos de los tres analistas, para 3 y 7 días la desviación disminuyó, estando en 7% y 4% respectivamente, cabe destacar que para 7 días las desviaciones en su mayoría oscilaron entre 3 y 6 % de desviación y solo un valor por encima del 10%. Para 28 días, al igual que en los casos anteriores, la desviación presentó una disminución siendo estas muy cercanas al 3% de desviación.

Mediante la evaluación de las muestras realizadas por los diferentes analistas a las mismas condiciones, se refleja la reproducibilidad del método calorimétrico ya que las discrepancias en los resultados reportados por los tres analistas no fueron significativas. A partir de este análisis también obtuvo un promedio de la desviación que se debe tener al realizar el análisis de una muestra por dos analistas diferentes, se pudo destacar que cuando la discrepancia en la diferencia de temperatura entre un analista y otro está por debajo de 5°C la diferencia entre las resistencias oscilan en 4 y 6 Kg/cm², de igual forma se destacó que cuando esta diferencia está por encima de 7°C la diferencia en la resistencia es de 15 a 30 Kg/cm², es por ello que cuando se repite un análisis y la diferencia de temperatura entre ambos sea superior a los 7°C se debe considerar realizar un tercer análisis.

4.2 CONCLUSIONES

1. El método calorimétrico es eficaz para predecir resistencias a la compresión del cemento, presentando desviaciones con el método norma COVENIN 484:1993 menores al 10%, destacando para resistencias a 28 días en las cuales presentó desviaciones muy bajas tanto para cemento tipo I como para tipo III, siendo de 1,26 y 2,33 % respectivamente.
2. El método calorimétrico presenta una buena reproducibilidad al ser realizado por diferentes analistas, siempre que se cuiden las condiciones a las que debe de aplicarse el método.
3. El tiempo promedio en alcanzar la temperatura máxima es de 7,8 horas, por lo que el método calorimétrico puede predecir las resistencias en un periodo de tiempo muy corto.

4.3 RECOMENDACIONES

1. Las temperaturas máximas de hidratación del cemento pueden ser afectadas con mucha facilidad por los cambios en las temperaturas iniciales de los materiales empleados, por ello se debe tener especial cuidado en mantenerlas en los rangos establecidos.
2. Este trabajo constituye una referencia para realizar un estudio más profundo que relacionen las resistencias a la compresión con otras propiedades del cemento, y a su vez mediante la aplicación de métodos estadísticos y la colaboración de diversos laboratorios, hacer de este un método normalizado aceptado y aplicado por la mayoría de empresas cementeras.
3. Debido a la importancia que tiene el ensayo de resistencias a la compresión a 1 y 3 días para las respuestas tempranas en la producción del cemento, se pueden mejorar las desviaciones de las estimaciones en relación al valor normado, incluyendo otras propiedades del cemento no incluidas o ampliando el rango de las características tomadas en cuenta en este trabajo.
4. Realizar pruebas con calorímetros distintos al utilizado para el desarrollado de este trabajo con el fin de determinar la influencia de dicho equipo en la efectividad del método propuesto.

BIBLIOGRAFIA

1. Bogue, **“La química del cemento Portland”**. Editorial Reinhold Publishing Co.USA. (1950).
2. Taylor, H.F.W., **“Enciclopedia de la química industrial: La Química de los Cementos”**. Tomo 1, Volumen I. Ediciones Urmo. España (1979).
3. Carrillo, T. y Ricoveri, M., **“Ensayos acelerados mediante la aplicación de calor y alta presión para estimular los procesos de hidratación y endurecimiento en mortero de cemento”**. Tesis de grado. Departamento de Ingeniería Química. UDO-Anzoátegui. Venezuela. (1985).
4. Rodríguez, L., **“Aplicación de la calorimetría para la determinación de la madurez y resistencia del cemento”**. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería Química. Bogotá (2002).
5. Silva, H., **“Tecnología del cemento”**. Trabajo de ascenso a la categoría de agregado. Departamento de Ingeniería Química. UDO-Anzoátegui. Venezuela. (2002).
6. Meneses, R., **“Proceso de fabricación de cemento: química del cemento, control de proceso, control de calidad.”** Cemex Venezuela S.A.C.A. 415 páginas.
7. Gomá, F., **“El cemento Portland y otros aglomerantes”**. Editores técnicos asociados S.A. Barcelona- España. (1979).
8. Keil, F., **“CEMENTO, fabricación, propiedades y aplicaciones”**. Primera edición en español. Editorial Editores Técnicos Asociados, S.A. España. (1973).
9. Flores, Z. y Martín, J., “Estadística: Distribuciones de Frecuencia”. UCV. 03 de agosto de 2009. Disponible en: <http://web.ucv.ve/eus/Materiales/Primero/Estadistica/T6.pdf>
10. Spiegel, M. y Stephens, L., **“Estadística”**. Tercera edición. Editorial McGraw Hill interamericana. México. (2005).
11. Walpole, R., Myers, R., Myers, S. y Ye, K., **“Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias”**. Octava edición. Editorial Pearson Educación. México. (2007).

ANEXO

A

TABLAS DE DIFERENCIA
DE TEMPERATURA DE
LAS MUESTRAS DE
CEMENTO TIPO I Y TIPO III

Tabla A.1. Diferencial máximo de temperatura, observado durante la hidratación de las muestras de cemento tipo I.

Muestra	ΔT_{MAX}
1	48,8
2	39,1
3	43,6
4	42,3
5	46,9
6	46,3
7	47,8
8	49,3
9	43,0
10	41,1
11	44,3
12	50,4
13	53,3
14	47,5
15	52,8
16	56,6
17	42,4
18	47,3
19	50,8
20	55,6
21	47,1
22	52,0
23	57,2
24	50,3
25	49,9
26	59,2
27	52,3
28	46,0
29	50,3
30	47,9
31	48,5
Promedio	48,7
σ	4,8

Tabla A.2. Diferencial máximo de temperatura, observado durante la hidratación de las muestras de cemento tipo III.

Muestras	ΔT_{MAX}
1	54,8
2	71,4
3	44,5
4	57,2
5	44,9
6	42,7
7	56,0
8	48,8
9	51,5
10	46,3
11	44,1
12	43,6
13	49,5
14	46,7
15	48,7
16	46,7
17	47,7
18	53,5
19	49,5
20	57,4
21	47,2
22	42,6
23	44,2
24	51,9
25	46,4
26	53,9
27	47,2
28	50,7
29	49,2
30	48,9
31	59,9
32	52,5
33	55,4
34	49,1
35	50,2
36	58,6
37	55,4
38	44,8
39	51,0
Promedio	50,4
σ	5,8

ANEXO

B

TABLAS DE PORCENTAJES
DE DESVIACIÓN PARA LA
SELECCIÓN DE LA MEJOR
EXPRESION DEL CEMENTO
TIPO I Y TIPO I

Tabla B.1. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1 día, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R1(484)	RCS	RLM	%D 1	%D2
a	111	118	114	6,31	2,27
b	116	104	109	10,19	6,34
c	127	105	99	17,42	21,72
d	130	104	110	19,68	15,39
e	121	108	116	10,49	3,99
Promedio	121	108	110	12,82	9,94

Tabla B.2. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 3 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R3(484)	RCS	RLM	%D 1	%D2
a	219	232	225	5,71	2,82
b	220	210	221	4,43	0,55
c	237	223	215	5,76	9,34
d	243	223	223	8,34	8,14
e	225	226	228	0,51	1,48
Promedio	229	223	223	4,95	4,47

Tabla B.3. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 7 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R7(484)	RCS	RLM	%D 1	%D 2
a	357	329	328	7,97	8,04
b	351	309	326	11,97	7,18
c	383	328	330	14,32	13,95
d	356	328	332	7,99	6,61
e	365	328	329	10,06	9,76
Promedio	362	324	329	10,46	9,11

Tabla B.4. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R28(484)	RCS	RLM	%D 1	%D 2
a	434	430	432	0,84	0,50
b	423	413	430	2,35	1,57
c	436	427	431	2,03	1,18
d	439	427	434	2,81	1,19
e	422	428	430	1,48	1,86
Promedio	431	425	431	1,90	1,26

Tabla B.5. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 1 día, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R1(484)	RCS	RLM	%D 1	%D 2
a	139	152	147	9,37	5,63
b	147	152	152	3,56	3,41
c	164	166	164	0,97	0,01
d	158	151	161	4,50	2,18
e	155	151	144	2,73	6,93
Promedio	153	154	154	4,23	3,63

Tabla B.6. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 3 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R3(484)	RCS	RLM	%D 1	%D 2
a	256	257	264	0,24	3,18
b	261	257	269	1,55	3,23
c	277	274	285	1,03	2,95
d	272	252	277	7,19	1,82
e	261	254	261	2,82	0,18
Promedio	265	259	271	2,56	2,27

Tabla B.7. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 7 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R7(484)	RCS	RLM	%D 1	%D 2
a	357	360	347	0,73	2,92
b	351	360	355	2,61	1,19
c	383	375	376	1,97	1,82
d	356	349	370	1,93	3,99
e	365	354	342	3,08	6,29
Promedio	362	360	358	2,06	3,24

Tabla B.8. Comparación de las expresiones obtenidas para las resistencias a 28 días, por medio de porcentaje de desviación en relación a muestras ensayadas por el método 484.

Muestras	R28(484)	RLM1	RLM2	%D 1	%D 2
a	451	455	446	0,78	1,02
b	460	455	455	1,09	1,19
c	492	473	475	3,82	3,42
d	455	447	468	1,70	2,88
e	470	450	442	4,25	5,99
Promedio	466	456	457	2,33	2,90

ANEXO

C

TABLAS COMPLETAS
PARA VALIDACIÓN DE
LAS EXPRESIONES
SELECCIONADAS

Tabla C.1. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1 día del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R1(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	115	128	129	129	11,6	11,9	12,0
2	115	114	111	114	0,7	3,3	0,8
3	104	113	113	115	8,7	8,3	10,3
4	110	109	111	112	0,5	1,2	2,1
5	116	116	117	118	0,2	1,0	2,1
6	114	113	117	119	0,6	2,8	4,0
7	118	107	110	110	9,6	6,8	7,2
8	121	111	112	112	8,5	7,3	7,7
Promedio					5,0	5,3	5,8

Tabla C.2. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 3 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R3(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	229	237	238	238	3,6	3,7	3,8
2	234	226	223	226	3,5	4,6	3,5
3	231	225	225	226	2,6	2,8	2,0
4	213	222	224	225	4,5	5,2	5,7
5	225	227	229	230	1,1	1,6	2,2
6	222	226	229	230	1,6	3,2	3,8
7	217	220	223	223	1,5	2,9	2,8
8	234	224	225	225	4,3	3,8	4,0
Promedio					2,8	3,5	3,5

Tabla C.3. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R7(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	319	326	326	326	2,2	2,2	2,2
2	345	328	326	328	4,8	5,4	4,8
3	325	324	324	325	0,2	0,3	0,1
4	303	327	328	329	7,9	8,3	8,5
5	320	328	329	330	2,6	2,9	3,1
6	324	331	334	335	2,3	3,1	3,3
7	315	327	329	328	3,7	4,4	4,3
8	331	331	332	332	0,1	0,3	0,2
Promedio					3,0	3,4	3,3

Tabla C.4. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo I con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R1(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	424	428	428	428	1,0	1,0	1,0
2	447	432	431	431	3,5	3,7	3,5
3	420	427	427	428	1,7	1,7	1,8
4	408	429	430	430	5,1	5,3	5,4
5	425	430	431	431	1,3	1,4	1,5
6	431	433	435	435	0,5	0,8	0,9
7	417	428	429	429	2,7	3,0	2,9
8	427	432	433	433	1,3	1,4	1,3
Promedio					2,1	2,3	2,3

Tabla C.5. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 1 día del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R1(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	150	169	168	171	12,9	12,2	14,2
2	137	154	154	156	12,2	12,8	14,2
3	152	163	158	165	7,2	4,3	8,5
4	156	165	165	173	5,6	5,7	10,8
5	146	147	146	148	0,5	0,2	1,6
6	152	164	164	171	7,6	8,1	12,6
7	145	166	169	173	14,6	16,4	19,3
8	165	168	170	174	1,9	2,9	5,2
9	151	173	175	178	14,9	15,6	17,6
10	151	166	167	168	9,9	10,9	11,0
Promedio					8,7	8,9	11,5

Tabla C.6. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 3 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R3(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	256	284	282	288	11,0	10,3	12,4
2	253	263	264	268	4,0	4,5	5,8
3	261	278	270	281	6,4	3,4	7,7
4	279	277	277	291	0,7	0,6	4,5
5	244	253	253	256	3,9	3,6	5,1
6	251	275	276	289	9,5	10,1	14,9
7	251	277	282	289	10,4	12,2	15,2
8	280	280	283	290	0,2	1,2	3,6
9	277	287	289	295	3,7	4,5	6,3
10	256	277	279	280	8,1	9,1	9,2
Promedio					5,8	5,9	8,5

Tabla C.7. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 7 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R7(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	359	376	373	380	4,6	3,9	6,0
2	349	363	366	372	4,2	4,9	6,6
3	351	381	369	385	8,5	5,3	9,7
4	371	368	368	388	0,9	0,8	4,5
5	352	356	354	362	1,0	0,5	3,0
6	346	363	366	384	5,1	5,8	11,0
7	345	356	366	378	3,3	6,1	9,6
8	371	364	369	379	2,0	0,5	2,2
9	370	366	370	378	1,1	0,1	2,0
10	345	355	361	362	3,0	4,8	4,9
Promedio					3,4	3,3	6,0

Tabla C.8. Desviación obtenida entre diferentes ensayistas para las resistencias a 28 días del cemento tipo III con los obtenidos por el método COVENIN 484:1993.

Muestra	R28(484)	Ensy 1	Ensy 2	Ensy 3	%D 1	%D 2	%D 3
1	480	473	469	480	1,5	2,2	0,0
2	438	458	461	468	4,6	5,2	6,9
3	454	481	465	486	5,9	2,3	7,1
4	463	463	463	489	0,1	0,0	5,5
5	456	451	450	457	1,1	1,4	0,2
6	455	458	461	485	0,6	1,3	6,6
7	428	452	461	477	5,6	7,6	11,4
8	468	458	464	479	2,1	0,8	2,2
9	468	460	465	476	1,6	0,7	1,7
10	453	451	456	456	0,5	0,7	0,8
Promedio					2,3	2,2	4,2

ANEXO

E

GLOSARIO DE
TERMINOS



GLOSARIO

A

ALITA: fase principal de la mayoría de los cementos, resulta de la combinación de tres moles de óxido de calcio y uno de sílice.

ALÚMINA: se refiere al óxido de aluminio, este se puede conseguir en las arcillas y en combinación con la sílice y en forma más pura en la bauxita.

ARCILLA: material natural de origen sedimentario, constituida principalmente por sílice y minerales de aluminio.

ARIDOS: material rocoso natural como las arenas y las gravas, muy empleado para fabricación de hormigón.

B

BELITA: es el segundo compuesto en mayor cantidad en el cemento, resulta de la combinación de 2 moles de óxido de calcio y uno de sílice.

C

CALIZA: se dice principalmente de una roca formada por carbonato de cal.

CALOR DE HIDRATACIÓN: se refiere al calor que se desprende durante las reacciones de las fases principales del cemento.

CALORÍMETRO: Instrumento empleado para medir las cantidades de calor que se desprenden durante la hidratación del cemento.

CARBONATO DE CALCIO: es el carbonato natural que se encuentra en su mayor parte en las calizas, margas, carcasas, entre otros. Compuesto principal necesario para la fabricación de clinker.

CEMENTO PORTLAND: mezcla obtenida a partir de la molienda de clinker con un pequeño porcentaje de yeso.

CLINKER: producto principal del cemento, se produce por la cocción a altas temperaturas de compuestos ricos en cal y sílice.

CLINKERIZACIÓN: proceso de calcinación mediante el cual se produce clinker.

CURADO: es un proceso mediante el cual se mantiene el concreto húmedo para que se lleven a cabo las reacciones de hidratación del cemento.

E

ETRINGITA: es un compuesto insoluble producto de la reacción de aluminato de calcio, yeso y agua.

F

FINEZA: se refiere al porcentaje de retenido en el tamiz 325 que deja el cemento después de ser molido.

FRAGUADO: refiere a la pérdida de plasticidad y manejabilidad del cemento al ser mezclado con agua.

**G**

GRAVILLA: piedras muy pequeñas empleadas generalmente en la fabricación de cemento, morteros y pavimento.

H

HISTOGRAMA: representación gráfica de distribuciones de frecuencia por medio de rectángulos, donde la anchura de estos representa los intervalos de la clasificación y la altura la frecuencia.

HORMIGON: mezcla compuesta de pequeñas piedras, morteros de cemento y arena.

M

MINIMOS CUADRADOS: es una técnica de análisis numérico resuelta mediante optimización matemática.

MORTERO: masa constituida por arena, conglomerante y agua, cuando se habla de morteros de cemento se dice de la mezcla de arena, cemento y agua.

P

PASTA: es una mezcla de cemento y agua, también se le conoce como lechada de cemento.

PERDIDA AL FUEGO: es una determinación que se le hace al cemento con el objeto de determinar su grado de meteorización ó agua absorbida.

PROBETA: es una muestra de cualquier sustancia o material para probar su elasticidad o resistencia. Se le denominan a los cubos de cemento realizados para el análisis de resistencia a la compresión.

POLIESTIRENO EXPANDIDO: es un polímero que tiene la propiedad de ser un aislante térmico, se emplea para elaboración de termos y vasos entre muchos otros usos.

R

REGRESIÓN: es un análisis matemático mediante el cual se relacionan variables y se determinan ecuaciones empíricas.

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN: es una análisis que determina la resistencia a la rotura o cantidad de fuerza que es capaz de soportar antes de fallar.

RESIDUO INSOLUBLE: es un análisis químico que se le realiza al cemento para determinar la cantidad de material que no se disuelve, esto indica las impurezas que posee el mismo.

S

SILICATO: es la sal del ácido silícico.

SILLO: se refiere a un depósito de almacenaje.

SULFATO: es una sal de origen natural u orgánica del ácido sulfúrico.

SULFOALUMINATO: es el producto de la reacción del sulfato con la alúmina.



T

TERMOPAR: dispositivo empleado para medir temperatura, mediante las fuerzas electromotrices originadas por el calor.

TURBIDIMETRO: equipo empleado para determinar la turbidez de una muestra o sustancia.

V

VIA HUMEDA: es cuando la materia prima se muele conjuntamente con agua, el producto resultante se denomina pasta.

VIA SECA: es cuando se procesa la materia prima sin agua, el producto resultante se denomina harina.

Y

YESO: es el sulfato de calcio hidratado, compacto o terroso, comúnmente blanco, blando.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

TÍTULO	DESARROLLO DE UN MÉTODO CALORIMÉTRICO PARA LA PREDICCIÓN DE RESISTENCIAS A LA COMPRESIÓN EN MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND
SUBTÍTULO	

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CULAC / E MAIL
ZACARIAS L., DANIEL A.	CVLAC: 17.008.487 E MAIL: daniels2207@hotmail.com
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:

PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**Método Calorimétrico**

Resistencia a la compresión

Predicción

Correlaciones

Hidratación

Regresiones numéricas

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ÀREA	SUBÀREA
Ingeniería y Ciencias Aplicadas	Ingeniería Química

RESUMEN (ABSTRACT):

La resistencia a la compresión es una de las propiedades principales del cemento para determinar el tipo y calidad del mismo, según lo establecido en la norma COVENIN 484:1993, el ensayo de resistencia a la compresión se realiza para obtener resultados a 1, 3, 7 y 28 días. El presente trabajo tiene la finalidad de proponer un método alternativo que permita obtener los valores de resistencia del cemento tipo I y tipo III en menos de 24 horas, para todas las edades antes mencionadas, mediante el uso de ecuaciones empíricas, basado en que las resistencias a la compresión son producto de las reacciones de hidratación de los compuestos principales del cemento, y que dichas reacciones son exotérmicas. Se determinó la diferencia máxima de temperatura en las primeras horas de hidratación y se relacionó con las resistencias obtenidas por el método COVENIN 484:1993, se aplicó tanto regresión simple como multivariantes en conjunto con otras propiedades del cemento, las mejores expresiones obtenidas fueron para resistencias a 28 días, presentando desviación de 1,26% para cemento tipo I y 2,33% para cemento tipo III. En general el método calorimétrico presentó desviaciones menores al 10% respecto al método COVENIN 484:1993 dando por sentado la confiabilidad del método.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**CONTRIBUIDORES:**

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS X	TU	JU
VEGA , MARIA A.	CVLAC:	14.910.866			
	E_MAIL				
	E_MAIL				
	E_MAIL				
SILVA, HECTOR	ROL	CA	AS	TU X	JU
	CVLAC:	3.955.146			
	E_MAIL				
	E_MAIL				
COVA B., ALEXIS J.	ROL	CA	AS	TU	JU X
	CVLAC:	11.905.328			
	E_MAIL	alexiscovab@gmail.com			
	E_MAIL				
ALVAREZ M., LUCAS R.	ROL	CA	AS	TU	JU X
	CVLAC:	4.077.552			
	E_MAIL	lalvarezm57@gmail.com			
	E_MAIL				

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2010	03	26
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**ARCHIVO (S):**

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
TESIS. Desarrollar un método calorimétrico.doc	Application/msword

CARACTERES EM LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H
I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z. a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u
v w x y z. 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9.

ALCANCE

ESPACIAL: Aseguramiento de la Calidad/CEMEX (OPCIONAL)

TEMPORAL: 6 meses (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Ingeniero Químico

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Pre-grado

ÁREA DE ESTUDIO:

Departamento de Química

INSTITUCIÓN:

Universidad de Oriente – Núcleo de Anzoátegui

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**DERECHOS**

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajos de grado de la Universidad de Oriente:

“LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE LA EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD Y SOLO PODRAN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NUCLEO RESPECTIVO EL CUAL PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”

AUTOR**AUTOR****AUTOR****ZACARIAS L., DANIEL A.****TUTOR****JURADO****JURADO****SILVA, HECTOR****COVA, ALEXIS****ÁLVAREZ, LUCAS****POR LA SUBCOMISION DE TESIS****SALAS, YRAIMA**