



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Estudio del efecto del polvo de neumático en las propiedades mecánicas del cemento Portland

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestría en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Jorge Humberto Díaz Aguilera

Asesor:

Dra. Sandra Luz Rodríguez Reyna

Co-Asesor:

Dr. Octavio Domínguez Espinós





UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA

11 de junio de 2020

**ING. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Sandra Luz Rodríguez Reyna y Octavio Domínguez Espinós**, Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Metalurgia e Ingeniería de Materiales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 11 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Estudio del efecto del polvo de neumático en las propiedades mecánicas del cemento Portland”

- Introducción.
1. Revisión del estado del arte del reciclado de neumático de llantas en otros materiales.
 2. Selección de metodologías para la caracterización y elaboración de mezclas de cemento-neumático.
 3. Efecto del polvo de neumático en las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento Portland y la evaluación de catalizadores inorgánicos.
 4. Determinación de la resistencia a la compresión en función del contenido de polvo de neumático y catalizador.
- Conclusiones.
Referencias.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION

www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78200
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al.39
fax (444) 826 2336

“1945-2020: 75 años de formación de profesionales en la Facultad de Ingeniería”



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
**INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título:

Estudio del efecto del polvo de neumático en las propiedades mecánicas del cemento Portland

se realizó en el periodo de agosto de 2019 a agosto de 2020 bajo la dirección de la Dra. Sandra Luz Rodríguez Reyna y el Dr. Octavio Domínguez Espinós.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Jorge Humberto Díaz Aguilera

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo económico brindado a través de la beca con número (CVU): 929098.

A ustedes: mi familia y mi pareja, con cariño y admiración, por el amor, el apoyo y la paciencia que me han brindado a lo largo de esta etapa.

A ustedes: mis amigos por los buenos momentos, sus comentarios y ayuda en el desarrollo de esta experiencia.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y al Instituto de Metalurgia. A todos ustedes: mis sinodales, profesores, técnicos y compañeros becarios, que me brindaron su conocimiento, atenciones y apoyo para poder llevar a buen fin mi formación académica y este trabajo de investigación.

A ustedes: mi asesora, la Dra. Sandra Luz Rodríguez Reyna, y mi co-asesor, el Dr. Octavio Domínguez Espinós, por confiar en mí, apoyarme, enseñarme y guiarme hasta lograr este éxito.

A quien me explicó lo que es "... la expectativa segura de las cosas que se esperan, la demostración evidente de realidades, aunque no se contemplan..." (Heb 11:1).

Índice

Resumen.....	x
Abstract	xii
Introducción.....	xiii
Objetivos general y específicos	xv
Justificación.....	xvi

CAPÍTULO 1: Revisión del estado del arte del reciclado de neumático de llantas en otros materiales.

.....	2
1.1. Neumático triturado en cementos y concretos.....	5
1.1.1. Cemento Portland: su producción y reacciones de hidratación	6
1.1.2. Polvo de neumático.....	9
1.1.2.1. Vulcanización de neumáticos	9
1.1.2.2. Propiedades generales del neumático triturado y su clasificación	11
1.1.3. Agregados de refuerzo para las mezclas de cemento-neumático	12
1.1.3.1. Humo de sílice	13
1.1.3.2. Anhidrita de desecho.....	14
1.1.4. Tratamientos superficiales en las partículas de neumático	15
1.1.4.1. Tratamiento químico por medio de la anhidrita de desecho	16
1.1.4.2. Tratamiento térmico de las partículas de neumático.....	16
1.1.5. Catalizadores e inhibidores inorgánicos en mezclas de cemento-neumático.....	16
1.1.5.1. Efecto inhibidor del óxido de zinc (ZnO) y óxido de plomo (PbO)	17
1.1.5.2. Efecto catalizador del carbonato de calcio, humo de sílice y cloruro de calcio.....	18
1.1.6. Propiedades mecánicas de la mezcla de cemento-neumático.....	19
1.1.6.1. Módulo de elasticidad del cemento-neumático	19
1.1.6.2. Resistencia a la compresión del cemento-neumático	21
1.1.6.3. Resistencia a la flexión del cemento-neumático	23
Resumen del Capítulo 1	31

CAPÍTULO 2: Selección de metodologías para la caracterización y elaboración de mezclas de cemento-neumático.

2.1. Metodología experimental.....	33
2.2. Caracterización de los materiales base	36

2.2.1. Difracción de Rayos X	36
2.2.2. Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) con Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	37
2.2.3. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRX)	37
2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
2.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	38
2.3. Diseño de mezclas cementantes	38
2.3.1. Descripción de las materias primas utilizadas	38
2.3.1.1. Cemento Portland Compuesto (CPC)	39
2.3.1.2. Polvo de neumático (PN)	41
2.3.1.3. Anhidrita de desecho (CaSO_4).....	46
2.3.1.4. Humo de sílice (HS).....	46
2.3.1.5. Cloruro de calcio (CaCl_2)	46
2.3.2. Dosificación de las mezclas cementantes.....	49
2.3.3. Elaboración de las mezclas cementantes y preparación de agregados	51
2.3.3.1. Tratamiento superficial del fluoro-yeso.....	51
2.3.3.2. Tratamiento superficial del polvo de neumático	52
2.3.4. Diseño de experimentos	52
2.3.4.1 Diseño factorial 2^3 para las mezclas cementantes	56
2.4. Caracterización de la cinética de hidratación de las mezclas cementantes	57
2.4.1. Seguimiento por Impedancia Eléctrica (IE) de las mezclas cementantes.....	58
2.4.2. Seguimiento por Análisis Térmico Diferencial (ATD) de la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las mezclas cementantes	60
2.4.2.1. Curva de calibración	60
2.4.3. Seguimiento por Difracción de Rayos X (DRX) de la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la reacción del silicato tricálcico en las mezclas cementantes.....	61
2.5. Caracterización de las propiedades mecánicas de las mezclas cementantes.....	62
2.5.1. Resistencia de compresión.....	62
2.5.2. Módulo de elasticidad	63
Resumen del Capítulo 2	64

CAPÍTULO 3: Efecto del polvo de neumático en las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento Portland y la evaluación de catalizadores inorgánicos..... 66

3.1. Seguimiento por Impedancia Eléctrica (IE) de las mezclas cementantes.....	66
--	----

3.1.1. Resultados del seguimiento de las mezclas de Pasta de Cemento, Cemento con Polvo de Neumático y Cemento con Humo de Sílice por IE.....	66
3.2. Seguimiento por Análisis Térmico Diferencial (ATD) de las mezclas cementantes	67
3.2.1. Resultados del seguimiento de las mezclas de Pasta de Cemento y de Cemento con CaCl_2 por ATD	68
3.3. Seguimiento por Difracción de Rayos X (DRX) de las mezclas cementantes	70
3.3.1. Resultados del seguimiento de la Pasta de Cemento por DRX.....	70
3.3.2. Resultados del seguimiento de la mezcla de Cemento- CaCl_2 por DRX.....	71
3.3.3. Resultados del seguimiento de la mezcla de Cemento-Neumático por DRX.....	72
3.3.4. Cantidad de Ca(OH)_2 generada y de silicato tricálcico sin reaccionar	73
Resumen del Capítulo 3	76
CAPÍTULO 4: Determinación de la resistencia a la compresión en función del contenido de polvo de neumático y catalizador.	78
4.1. Efecto del tratamiento químico y térmico en el Polvo de Neumático	78
4.2. Resistencia de compresión de las mezclas cementantes	79
4.3. Evolución del módulo de elasticidad de las mezclas cementantes	95
4.4. Resultados del diseño factorial 2^3	96
Resumen del Capítulo 4	105
Conclusiones.....	106
Referencias	108

Lista de tablas

Tabla 1.1. Segmentación del mercado mundial del reciclaje de neumáticos según el tipo de hule, el producto obtenido o el usuario final	3
Tabla 1.2. Nomenclatura reducida utilizada en el estudio de la química de cementos	6
Tabla 1.3. Porcentajes típicos en la composición de cementos Portland	8
Tabla 1.4. Combinación de hules utilizados en la fabricación de diferentes tipos de neumáticos	10
Tabla 1.5. Ejemplo de un sistema típico de vulcanizado de hule para fabricar neumáticos	10
Tabla 1.6. Clasificación para el neumático triturado según su tamaño de partícula	11
Tabla 1.7. Composición química del neumático triturado	12
Tabla 1.8. Contenido de neumático, resistencia de compresión y flexión, y cambio porcentual de la relación de resistencias de flexión/compresión ($\Delta\%$) para la mezcla de cemento-neumático	28
Tabla 1.9. Contenido de fibras de acero, resistencia de compresión y flexión, y valor del cambio porcentual de la relación de resistencias de flexión/compresión ($\Delta\%$) para CC_f	30
Tabla 2.1. Temperaturas típicas de descomposición térmica de los componentes presentes en los neumáticos de desecho	37
Tabla 2.2. Patrón de DRX típico en cementos Portland	39
Tabla 2.3. Composición química obtenida por método Rietveld para el clinker y el cemento Portland compuesto.	41
Tabla 2.4. Resultados de análisis químico elemental por EDX y FRX para el polvo de neumático.	44
Tabla 2.5. Diseño de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias	50
Tabla 2.6. Matriz de diseño para el diseño factorial 2^3	54
Tabla 2.7. Factores y niveles utilizados en esta investigación para el diseño factorial 2^3	56
Tabla 2.8. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 utilizada en esta investigación.	57
Tabla 3.1. Evolución del área bajo el pico endotérmico de $Ca(OH)_2$ en función del tiempo para las mezclas de pasta de cemento y de cemento con 5% en peso de $CaCl_2$	68
Tabla 4.1. Nomenclatura para las mezclas cementantes evaluadas en ensayos de resistencia a compresión. .	80
Tabla 4.2. Evolución del módulo de elasticidad en el tiempo de las mezclas de pasta de cemento, de cemento con 5% en peso de $CaCl_2$ y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático.	95
Tabla 4.3. Comparación del módulo elástico obtenido de las curvas de esfuerzo-deformación y el estimado mediante la regla de las mezclas de Voigt.	96

Lista de figuras

Fig. 1.1. Destino de los neumáticos fuera de uso en (a) la Unión Europea y (b) México.....	4
Fig. 1.2. Diagrama de fases del sistema binario de CaO-SiO ₂	7
Fig. 1.3. Comparación del módulo elástico obtenido de datos experimentales y su estimación teórica en mezclas de cemento-neumático.....	21
Fig. 1.4. Efecto del contenido de neumático triturado en la resistencia a compresión de la pasta de cemento con diferentes adiciones.....	22
Fig. 1.5. Esquema del “Ensayo de Flexión de Tres Puntos”.....	24
Fig. 1.6. Viga de un material compuesto de cemento-neumático: (a) sección transversal de la viga original y (b) sección transversal original considerando las partículas de neumático aglomeradas en un ancho <i>t</i> . (c) Viga equivalente de propiedades uniformes de pasta de cemento.....	25
Fig. 1.7. Relación entre la resistencia de compresión y la resistencia de flexión del Cemento-Neumático (CN) [4], el Concreto Convencional (CC) [63] y el Concreto Convencional reforzado con fibras de acero (CC _f) [64].	29
Fig. 2.1. Flujograma de actividades de la metodología experimental.....	36
Fig. 2.2. Patrón de DRX del (a) clinker y del (b) cemento Portland compuesto.....	40
Fig. 2.3. (a) Curva del tamizado de las partículas de neumático y su (b) distribución de tamaños.....	42
Fig. 2.4. Imagen MEB del polvo de neumático.	43
Fig. 2.5. (a) Patrón de DRX del polvo de neumático y su (b) curva de ATG/ATD.	45
Fig. 2.6. (a) Imagen de MEB del CaSO ₄ y su (b) patrón de DRX.....	47
Fig. 2.7. (a) Imagen en MET del humo de sílice y su (b) patrón de DRX.....	48
Fig. 2.8. Gráfica de cubo para el diseño factorial 2 ³	54
Fig. 2.9. Esquema con los mecanismos de polarización existentes en una pasta de cemento: (a) dipolar, (b) interfacial, (c) atómica/molecular (d) de capa coloidal y (e) electrónica.....	59
Fig. 2.10. Curva de calibración para la estimación de la cantidad de Ca(OH) ₂ mediante análisis térmico diferencial.....	61
Fig. 3.1. Resultados de impedancia eléctrica para las mezclas de pasta de cemento, cemento con 10% en peso de polvo de neumático (PN) y cemento con 2.5% en peso de humo de sílice (HS).	67
Fig. 3.2. Curvas de análisis térmico diferencial de (a) la pasta de cemento (PC) y de (b) la mezcla de cemento con 5% en peso de CaCl ₂ (PCc) a 1, 7 y 28 días de fraguado.	69
Fig. 3.3. Evolución de la cantidad de Ca(OH) ₂ en función del tiempo para las mezclas de pasta de cemento (PC) y cemento con 5% en peso de CaCl ₂ (PCc).....	70
Fig. 3.4. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la pasta de cemento (PC) a 1, 7 y 28 días de fraguado. C ₃ S= Silicato tricálcico, Ca(OH) ₂ = Hidróxido de calcio.	71

Fig. 3.5. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la mezcla de cemento con 5% en peso de CaCl_2 (PCc) a 1, 7 y 28 días de fraguado. C_3S = Silicato tricálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = Hidróxido de calcio.	72
Fig. 3.6. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático (CN), a 1, 7 y 28 días de fraguado. C_3S = Silicato tricálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = Hidróxido de calcio.	73
Fig. 3.7. Evolución en el tiempo de la cantidad de (a) hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y de (b) silicato tricálcico (C_3S) sin reaccionar para las mezclas de pasta de cemento (PC), de cemento con 5% en peso de CaCl_2 (PCc) y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático (CN).....	74
Fig. 4.1. Curva de la fuerza vs. desplazamiento para el polvo de neumático sin tratar (PN), el tratado térmicamente (PN_t) y químicamente (PN_q).	79
Fig. 4.2. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento con polvo de neumático (CN) en comparación con la pasta de cemento (PC).....	81
Fig. 4.3. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para la mezcla de cemento con CaSO_4 (CA) en comparación con la pasta de cemento (PC).	82
Fig. 4.4. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo de la mezcla de cemento-neumático- CaSO_4 (CNA) en comparación con la pasta de cemento (PC).....	83
Fig. 4.5. Evolución de la resistencia de compresión para la mezcla de cemento con humo de sílice (CHS) en función (a) del tiempo y (b) del contenido de humo de sílice. PC= Pasta de cemento.	84
Fig. 4.6. Evolución de la resistencia de compresión para la mezcla de cemento-neumático-anhidrita con 2.5% en peso de humo de sílice (CHNA) en función (a) del tiempo y (c) del contenido de neumático- CaSO_4 a 28 días de fraguado. PC= Pasta de cemento.	86
Fig. 4.7. Evolución de la resistencia a compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento con polvo de neumático tratado térmicamente (CN_t) en comparación con la pasta de cemento (PC).	87
Fig. 4.8. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 (CNc) con respecto a la pasta de cemento (PC). PCc= pasta de cemento con 5% en peso de CaCl_2	90
Fig. 4.9. Evolución de la resistencia de compresión para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 (CNc) en función del contenido de polvo de neumático a 28 días de fraguado.	91
Fig. 4.10. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 y 2.5% en peso de humo de sílice (CHNc) con respecto a la pasta de cemento (PC). CHSc= pasta de cemento con 2.5% en peso de humo de sílice y 5% en peso de CaCl_2	92
Fig. 4.11. Evolución de la resistencia de compresión para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 y 2.5% en peso de humo de sílice (CHNc) en función del contenido de polvo de neumático a 28 días de fraguado.	93
Fig. 4.12. Comparación de la resistencia de compresión a 28 días de fraguado para las mezclas de cemento-neumático adicionadas con: humo de sílice-anhidrita (CHNA), CaCl_2 (CNc) y humo de sílice- CaCl_2 (CHNc). CN y CN_t contienen polvo de neumático sin y con tratamiento térmico, respectivamente.....	94
Fig. 4.13. Gráfica de cubos para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3	98

Fig. 4.14. <i>Gráfica de efectos principales para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.</i>	99
Fig. 4.15. <i>Gráfica de interacciones para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.</i>	100
Fig. 4.16. <i>Gráfica de cubos para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-CaCl₂ (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.</i>	102
Fig. 4.17. <i>Gráfica de efectos principales para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-CaCl₂ (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.</i>	103
Fig. 4.18. <i>Gráfica de interacciones para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-CaCl₂ (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.</i>	104

Resumen

El estudio del efecto de las partículas de neumático en mezclas cementantes, ha estado limitado por los mismos paradigmas acerca de su interacción con los hidratos del cemento en los últimos 30 años. El enfoque actual para investigar este tópico ha sido tanto la diferencia entre los módulos de elasticidad, como la falta de adherencia entre la matriz de cemento y las partículas de neumático. No obstante, se han pasado por alto los efectos sobre la cinética de hidratación del cemento. Los compuestos de Zn y Pb que están presentes en los neumáticos, debido al proceso de vulcanización, causan un efecto inhibitor en dichas reacciones, llegando a retardar o detener el fraguado y el endurecimiento del cemento hidratado. Es por esta razón que la presente investigación, se dedicó por primera vez a demostrar que existe un efecto inhibitor en la interacción cemento-neumático y que es posible contrarrestarlo por medio de un catalizador. Este objetivo se llevó a cabo por medio del estudio en el cemento Portland del efecto catalítico del humo de sílice, el CaCO_3 y, sobre todo, del CaCl_2 . Las mezclas incorporaron hasta un 20% en peso de polvo de neumático de tamaños inferiores a $283\ \mu\text{m}$, con contenidos de 3-4% en peso de Zn y 2% en peso de Pb. Los resultados de la cinética de hidratación obtenidos por impedancia eléctrica, indican que el inicio del fraguado en la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático puede tardar el doble de tiempo que para la pasta de cemento de referencia (sin contenido de neumático); mientras que, los resultados de la cantidad de Ca(OH)_2 y silicato tricálcico sin reaccionar, obtenidas por análisis térmico diferencial y difracción de rayos X, muestran que las reacciones de hidratación de la mezcla de cemento con 10% en peso de neumático, están retrasadas por ~35% con respecto a la mezcla de referencia a los 28 días de fraguado. Los resultados globales de la cinética de hidratación se corresponden con las propiedades mecánicas evaluadas a partir del módulo de elasticidad y la resistencia de compresión de las mezclas cementantes. Por un lado, la evaluación del módulo de elasticidad confirmó que el efecto del catalizador neutraliza el efecto inhibitor del polvo de neumático, obteniéndose el mismo valor de dicho módulo para una mezcla cementante con 10% en peso de neumático en comparación con la pasta de cemento; además, se demostró la efectividad de la teoría de los materiales compuestos para estimar el módulo de elasticidad en las mezclas de cemento-neumático con/sin catalizadores. Por otro lado, los resultados de resistencia de compresión indican que, el uso de los catalizadores permitió igualar y superar las desventajas en la interacción cemento-neumático, a pesar de la utilización de polvo de neumático sin ningún tipo de tratamiento. Estos resultados están por encima de los obtenidos por la combinación de diferentes cargas de refuerzo (humo de sílice y fluoroyeso) y tratamientos superficiales (químico y térmico) en las partículas de neumático; además, por primera vez se reporta el uso de un segundo material de desecho (fluoroyeso) que, simultáneamente, funciona como una carga de refuerzo y que puede ser utilizado para tratar químicamente al polvo de neumático. Finalmente, a partir de los resultados de resistencia de compresión y del diseño de experimentos factorial 2^3 , se concluye que la mezcla cementante con un 10.4% en peso de polvo de neumático (30% vol.), 2.5% en peso de humo de sílice y 5% en peso de CaCl_2 , igualó la resistencia de compresión de la pasta de cemento de referencia con un valor de ~60 MPa; mientras que, la misma mezcla con 2.5% en peso de polvo de neumático, logró alcanzar un valor de ~80 MPa en su resistencia de compresión, lo cual supera por un 30% a la mezcla de referencia. Adicionalmente, se incluye una sección para discutir que el material de neumático no aporta resistencia de flexión a las mezclas de cemento-neumático; así como, otra sección que discute la efectividad de los tratamientos superficiales

del polvo de neumático sobre su respuesta mecánica de compresión, de la cual se concluye que, a pesar de que los tratamientos químicos (con ácido sulfúrico o clorhídrico) reblandecen el neumático y los tratamientos térmicos lo rigidizan, ninguno de estos procedimientos mejora significativamente la resistencia de compresión de la mezcla de cemento-neumático debido a que no anulan el efecto inhibidor de los compuestos de Zn/Pb contenidos en el polvo de neumático.

Abstract

The study of the effect of rubber-tire particles in cementitious mixtures has been limited by the same paradigms about their interaction in the last 30 years. The attention to investigate this topic has been both the difference between the elasticity modules and the lack of adherence between the cement matrix and the tire particles. However, the effects on cement hydration kinetics have been overlooked. The Zn and Pb compounds that are present in the tires due to the vulcanization process, produce an inhibitory effect in said reactions, delaying or stopping the setting and hardening of the hydrated cement. It is for this reason that the present investigation was dedicated for the first time to demonstrate that there is an inhibitory effect on the cement-tire interaction and that it is possible to counteract it by means of a catalyst. This objective was carried out by studying in Portland cement the catalytic effect of silica fume, CaCO_3 and, above all, CaCl_2 . The mixtures incorporated up to 20 wt.% of rubber-tire powder of sizes less than $283 \mu\text{m}$, with contents of 3-4 wt.% Zn and 2 wt.% Pb. The hydration kinetics results obtained by electrical impedance, indicate that the beginning of the setting time in the cement mix with 10 wt.% of rubber-tire powder can take twice as long as for reference cement paste (without rubber content); while the results obtained by differential thermal analysis and x-ray diffraction of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and unreacted tricalcium silicate, show that the hydration reactions in the cement mix with 10 wt.% of rubber-tire powder are delayed by ~35% with regarding to the reference mix at 28 days of setting. The overall results of the hydration kinetics correspond to the mechanical properties evaluated from the modulus of elasticity and the compressive strength of cementitious mixtures. On the one hand, the evaluation of the modulus of elasticity confirmed that the effect of the catalyst neutralizes the inhibitory effect of rubber-tire powder, obtaining the same value of said modulus for a cementitious mixture with 10 wt.% of rubber-tire powder compared to the cement paste; in addition, the effectiveness of the theory of composite materials to estimate the modulus of elasticity in cement-tire mixtures with/without catalysts was demonstrated. On the other hand, the compressive strength results indicate that the use of catalysts made it possible to equalize and overcome the disadvantages in the cement-tire interaction, despite the use of rubber-tire powder without any type of treatment. This results are above those obtained by the combination of different reinforcing fillers (silica fume and fluoro-gypsum) and surface treatments (chemical and thermal) on the tire particles; in addition, for the first time, the use of a second waste material (fluoro-gypsum) is reported, which simultaneously functions as a reinforcing filler and can be used to chemically treat rubber-tire powder. Finally, from the results of the compressive strength and the design of factorial experiments ²³, it is concluded that the cementitious mixture with 10.4 wt.% of rubber-tire powder (30 vol.%), 2.5 wt.% of silica fume and 5 wt.% of CaCl_2 , equalized the compressive strength of the reference cement paste with a value of ~60 MPa; while, the same mixture with 2.5 wt.% of rubber-tire powder, reached a value of ~80 MPa in its compressive strength, which is 30% higher than the reference mixture. Additionally, a section is included to discuss that the rubber-tire particles does not provide flexural strength to cement-tire mixtures; as well as another section that discusses the effectiveness of surface treatments of rubber-tire powder on its mechanical response, from which it is concluded that, despite the fact that chemical treatments (with sulfuric or hydrochloric acid) soften the rubber-tire powder and that heat treatments stiffen it, none of these procedures significantly improve the compressive strength of cement-tire mixture because they do not nullify the inhibitory effect of the Zn/Pb compounds contained in the rubber-tire powder.

Introducción

El deterioro ambiental debido a los diversos materiales de desecho sigue siendo un problema mundial. Uno de estos materiales de desecho sólido es el neumático, que se produce por millones de toneladas cada año [1]. Su principal problema se presenta al terminar en vertederos o incinerado, provocando el deterioro del suelo, del aire y condiciones insalubres. Con el fin de disminuir tal problemática, la Ciencia e Ingeniería de Materiales ha tratado de reutilizar el neumático de diferentes formas, por ejemplo: en la recuperación de los componentes poliméricos, incorporándolos para mejorar mezclas bituminosas y asfálticas, así como en la elaboración de productos plásticos reforzados, etc. [2].

El efecto de las partículas de neumático como carga en cementos y concretos, también se ha estudiado ampliamente [1-3]. La revisión bibliográfica, confirma sistemáticamente que su efecto es desfavorable para la resistencia de compresión del cemento y el concreto. En general, esto se atribuye a las propiedades mecánicas de las partículas de neumático, principalmente su módulo elástico [3]. Éste último, es inferior en tres órdenes de magnitud con respecto al módulo elástico del cemento hidratado, lo cual implica que la partícula de neumático no puede actuar como material de refuerzo en una matriz de cemento Portland.

Por lo tanto, se ha intentado compensar la pérdida de resistencia mecánica en las mezclas cementantes con partículas de neumático, por medio de diferentes materiales reforzantes y tratamientos superficiales. Algunos de los materiales de refuerzo, utilizados por su alto módulo de elasticidad han sido: agregados pétreos como grava y arena, metacaolín, humo de sílice o cemento Portland con tamaños de partícula menor al convencional [1,4].

Además, los tratamientos para mejorar la superficie de la partícula de neumático han sido de índole químico y térmico. La función del tratamiento químico, como el realizado con ácido sulfúrico, es limpiar parcialmente las impurezas superficiales de la partícula de neumático y aumentar su rugosidad, mejorando su anclaje mecánico en la matriz cementante [3]. Mientras que, para el tratamiento térmico existe la hipótesis de que mejora su dureza superficial, además de limpiar las impurezas en la partícula [1]. No obstante, conforme aumenta el contenido de partículas de neumático en las mezclas con cemento Portland, sin importar el tratamiento superficial o la carga de refuerzo, la tendencia es una disminución en la resistencia a la compresión de manera proporcional al contenido de neumático.

Existen materiales de desecho, como es el caso de la anhidrita (CaSO_4), que se producen en la obtención de ácido fluorhídrico y que es comúnmente llamado fluoro-yeso [5]. Este yeso sintético tiene un módulo de elasticidad equivalente a la pasta de cemento [6] y ha sido estudiado como posible sustituto parcial de yeso en el cemento Portland [7]. Además, debido al proceso de su obtención, contiene un remanente de ácido sulfúrico. En consecuencia, como parte de la presente investigación, se propone su utilización como agregado de refuerzo y para tratar químicamente la partícula de neumático. Esto implicaría un ahorro económico, pues evitaría la utilización de un tercer componente químico para tratar la partícula de neumático y estarían reciclándose dos desechos sólidos a la par.

Sin embargo, los antecedentes en mezclas cementantes indican que, seguir el planteamiento de compensar el módulo elástico del neumático con otra carga de mejores propiedades mecánicas y/o

limpiar su superficie, no es suficiente e implica una pobre relación costo-beneficio [1-4]. Al parecer, existe un enfoque que no ha sido atendido en el estudio de mezclas de cemento-neumático. Un breve análisis del material de neumático arroja, principalmente, dos inconvenientes: i) su bajo módulo de elasticidad, pero también ii) que contiene compuestos como el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de plomo (PbO), empleados para llevar a cabo el proceso de vulcanización [1]. El contenido de ZnO/PbO representa un problema, debido a que inhiben las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos presentes en cualquier cemento Portland, las cuales son responsables de la obtención de la resistencia mecánica [8].

Todo esto, ha impedido que cantidades considerables de neumático triturado puedan ser incorporadas en las mezclas de cemento-neumático esperando obtener características similares a la mezcla de cemento Portland de referencia (sin presencia de neumático). Asimismo, dificulta que industrialmente sea atractivo para su comercialización, tal como ha sucedido con las mezclas de cemento Portland compuesto, las cuales aprovechan el carbonato de calcio (CaCO_3) proveniente de la piedra caliza (materia prima en la elaboración del cemento Portland sin mayor utilidad), para diluir hasta un 30% el contenido de clinker y, no obstante, mantener los requerimientos mínimos que las normativas de diseño de la construcción establecen [5-8]. Industrialmente, podría ser de interés incorporar un 10-15% en peso de neumático triturado si se lograra mantener la resistencia de compresión de la mezcla de referencia, lo cual representa el reemplazo del 25-50% en volumen de cemento Portland debido a la densidad del neumático.

En consecuencia, surge la hipótesis en esta investigación: si los compuestos de zinc y plomo contenidos en el polvo de neumático están provocando un efecto nocivo en las reacciones de hidratación de la mezcla de cemento-neumático, se puede contrarrestar dicho efecto parcialmente mediante un catalizador adecuado y así, lograr incorporar la mayor cantidad de neumático triturado para igualar la resistencia de compresión con respecto a la pasta de cemento de referencia.

Actualmente, el uso de catalizadores en mezclas de cemento es bien conocido [8]. Algunos de ellos son el carbonato de calcio, el humo de sílice nanométrico o los compuestos orgánicos con base en aminas. Uno de los catalizadores inorgánicos más estudiados, por su bajo costo, disponibilidad, solubilidad y eficiencia, es el cloruro de calcio (CaCl_2); no obstante, es perjudicial para las estructuras de acero embebidas en el cemento, debido a los iones cloruro.

En esta investigación, se utilizó cloruro de calcio en combinación con carbonato de calcio y humo de sílice nanométrico, con el fin de demostrar que un catalizador puede contrarrestar parcialmente el efecto de los agentes inhibidores presentes en las partículas de neumático, al mezclarlas con cemento Portland. Para estudiar dicho efecto, se realizó el análisis de las reacciones de hidratación y se comprobó con las propiedades mecánicas de estas mezclas. La evolución de la hidratación fue estudiada por medio de Impedancia Eléctrica (IE), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Difracción de Rayos X (DRX). Mientras que, el cambio en la resistencia mecánica y el módulo elástico, se evaluaron por medio de ensayos de compresión.

Objetivos general y específicos

El objetivo general de esta investigación es estudiar el efecto del polvo de neumático en el cemento Portland catalizado con cloruro de calcio, carbonato de calcio y humo de sílice.

Objetivos específicos:

- (1) Diseñar las mezclas de pasta de cemento con polvo de neumático, neumático tratado térmicamente, anhídrita de desecho, humo de sílice, carbonato de calcio y cloruro de calcio.
- (2) Caracterizar el cemento Portland, el polvo de neumático, la anhídrita de desecho, el humo de sílice y el cloruro de calcio utilizados en esta investigación, por medio de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, análisis térmico diferencial, fluorescencia de rayos x y difracción de rayos X.
- (3) Estudiar la cinética de hidratación de las mezclas de pasta de cemento, cemento-humo de sílice, cemento-cloruro de calcio y cemento-neumático, utilizando impedancia eléctrica, análisis térmico diferencial y difracción de rayos x.
- (4) Evaluar las propiedades mecánicas en estado endurecido de las mezclas, por medio de ensayos de compresión.
- (5) Determinar la mayor cantidad de polvo de neumático que, en una mezcla de cemento Portland catalizada con CaCl_2 y con una cantidad mínima de humo de sílice, permite igualar la resistencia a compresión de la pasta cemento de referencia.

Justificación

El deterioro ambiental debido a desechos sólidos como el caucho en polvo proveniente de neumáticos, se podría atenuar considerablemente por medio del reciclado de este material como adición en las mezclas de cemento. El estudio del cemento-neumático de resistencias mecánicas pobres (menor a 15 MPa) y ordinarias (de 15 a 40 MPa), ha sido ampliamente reportado [1-4,9]. Además, la química de las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos que conforman al clinker, se han estudiado desde hace varios años [8-10]. Se reporta que existen compuestos que pueden catalizar o inhibir dicha hidratación, lo cual tiene repercusiones importantes en el desempeño final del concreto. Entre los compuestos químicos que tanto la industria cementera como la del concreto busca evitar, se encuentran las sales de zinc y de plomo, ya que pueden retrasar o incluso detener el proceso de fraguado y endurecido.

Por otra parte, desde que Charles Goodyear en 1842 patentó su proceso de vulcanización del hule natural, el óxido de plomo (PbO) y más recientemente el óxido de zinc (ZnO), han sido utilizados para catalizar las reacciones de entrecruzamiento de las cadenas de diferentes polímeros elastoméricos (poli-isopreno, poli-butadieno, poli-estirenobutadieno, etc.) [11]. Por consiguiente, el empleo de polvo de hule vulcanizado no es uno de los materiales más adecuados para ser empleado en la industria del cemento. No obstante, ante la problemática ambiental que representan los neumáticos de desecho, los investigadores han buscado incorporar este material en el cemento como reemplazo de arena [1-4], viéndose obligados a tratar superficialmente las partículas de neumático, ya sea química o térmicamente. El tratamiento químico de las partículas se realiza con el fin de lixiviar los compuestos de plomo y de zinc, antes de incorporarlas al cemento. Por otro lado, existe la hipótesis de que el tratamiento térmico mejoraría la dureza superficial de las partículas de neumático. Sin embargo, ambos tratamientos conllevan un incremento en el costo de la mezcla, generación de subproductos contaminantes para el suelo o el aire, y finalmente, se obtiene un concreto de bajo desempeño, haciendo evidente que estos tratamientos no son los óptimos.

Por lo tanto, la presente investigación busca ir más allá de la perspectiva actual, haciendo énfasis en que el problema no solo está en el módulo de elasticidad de las partículas de neumático, sino en que existe también un problema importante de inhibición en la cinética de hidratación del cemento Portland. Así, con el catalizador adecuado y aprovechando la resistencia que puede alcanzar la mezcla de cemento con cantidades mínimas de humo de sílice, se podría contrarrestar parcialmente el efecto nocivo de los compuestos de zinc y plomo. Adicionalmente, se podría obtener una mezcla con el mayor contenido posible de neumático que mantenga la resistencia de compresión de la pasta de cemento de referencia, a un costo reducido y sin ser nocivo para el medio ambiente, debido a que se prescindiría del tratamiento químico o térmico en el polvo de neumático.

*CAPÍTULO 1: Revisión del
estado del arte del reciclado
de neumático de llantas en
otros materiales*

CAPÍTULO 1: Revisión del estado del arte del reciclado de neumático de llantas en otros materiales.

Actualmente, se estima que la generación anual de neumáticos asciende a 3,000 millones de neumáticos, de los cuales 1,500 millones de neumáticos son desechados y tan solo 100 millones de estos son procesados por la industria del reciclaje. Esto significa que 1400 millones de neumáticos están en tiraderos o se desconoce su destino. Sin embargo, el incremento de la producción de autos y camiones, en conjunto con el limitado periodo de servicio de los neumáticos, aumentan estas cifras año con año. Los neumáticos que no son reciclados pueden provocar problemas ambientales y peligros para la salud hasta por 100 años (periodo máximo de degradación de los neumáticos). El apilamiento de los neumáticos en el suelo genera la proliferación de insectos y roedores, además de un alto riesgo por incendios. Estas son algunas de las razones por las cuales, se buscan alternativas útiles para aprovechar el desecho del neumático como una opción de crecimiento en la industria del reciclado [12-14].

La Tabla 1.1 y la Fig. 1.1, presentan diversos ejemplos actuales para el reciclado de neumáticos. La Tabla 1.1 presenta el mercado de la industria del reciclado en tres segmentos: el segmento A, divide el mercado total basándose en el tipo de hule de neumático que se puede aprovechar; el segmento B, define el mercado según el tipo de producto final que se puede obtener del reciclado del neumático; y el segmento C, está basado en el tipo de industria o usuario final que consume el neumático de desecho [12,14,15].

En la Fig. 1.1, se muestra una comparación del destino final de los neumáticos fuera de uso entre la Unión Europea y México. La Fig. 1.1(a), muestra la gráfica correspondiente a la Unión Europea, donde se destaca el aprovechamiento de los neumáticos fuera de uso en la industria de la construcción con un valor del 50%; mientras que la Fig. 1.1 (b), muestra el casi nulo aprovechamiento de los neumáticos fuera de uso en México [16,17].

Debido a que los hules del neumático están constituidos por cadenas entrecruzadas de polímeros, no es sencillo procesarlos para su reciclado. Los métodos para el reciclado de neumáticos de desecho son tres: el procesamiento de materiales, la recuperación de energía y la reutilización del neumático de desecho y sus partes [14].

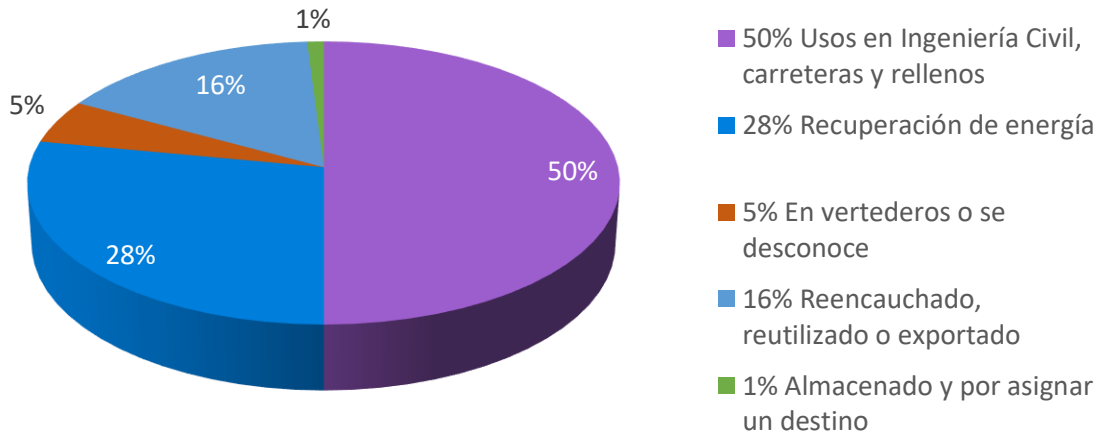
El procesamiento de materiales incluye:

- a) Reencauchado, que consiste en la renovación de la superficie de rodamiento para extender la vida de servicio del neumático [14].
- b) Trituración, que puede realizarse en diferentes tamaños de partícula para permitir su utilización en materiales compuestos [12,14].
- c) Pirolisis, que se emplea en dos procesos diferentes. La combustión pirolítica, en la cual el hule molido junto con coque y otros aditivos, se formula para catalizar su descomposición térmica y

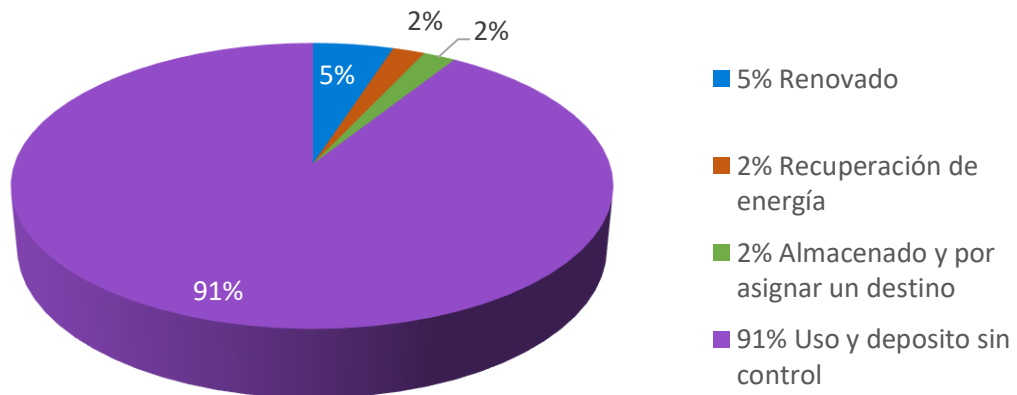
generar un producto con una alta entalpía de combustión. El otro proceso es el cracking pirolítico, el cual consiste en controlar la reacción de descomposición en ciertas condiciones de temperatura y presión, bajo una atmósfera de composición química específica, con la finalidad de obtener diferentes hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en función de las condiciones del reactor. No obstante, el cracking pirolítico sigue siendo un tema de investigación, ya que, actualmente es el único proceso de reconversión del hule en otros compuestos químicos y, por lo tanto, se requieren avances en ciencia básica y tecnología [14,15].

Tabla 1.1. Segmentación del mercado mundial del reciclaje de neumáticos según el tipo de hule, el producto obtenido o el usuario final [12,14,15].

Mercado mundial del reciclado de neumáticos		
Segmento A: el mercado según el tipo de hule de neumático	Segmento B: el mercado según el tipo de producto obtenido	Segmento C: el mercado según el tipo de industria que lo consume
<ol style="list-style-type: none"> 1. Hule natural 2. Hule de monómero de etileno-propilendieno 3. Hule de estireno-butadieno 4. Policloropreno 5. Otros (hule fluorocarbonado, silicona, etc.) 	<ol style="list-style-type: none"> 2. Neumático triturado para diversos fines 3. Combustible derivado de neumáticos 4. Asfalto de hule 5. Alfombras o colchonetas para animales 6. Material de juegos 7. Piezas de automóviles 8. Productos adheridos o moldeados de hule 9. Productos para pisos 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Automotriz y de aviación 2. Fabricación (hornos de cementos, ladrillo, papel, acerías, etc.) 3. Energía (producción de vapor y energía eléctrica, etc.) 4. Construcción (asfaltos, rellenos en estructuras de contención, taludes, etc.) 5. Otras industrias (deportiva, decorativa, etc.)



(a)



(b)

Fig. 1.1. Destino de los neumáticos fuera de uso en (a) la Unión Europea y (b) México [16,17].

El método de recuperación energética es posible debido al alto valor calorífico del hule de neumático (32 MJ/kg), el cual es equiparable al del carbón. Su combustión ha sido aprovechada principalmente en hornos cementeros y calderas de termoeléctricas, siendo factible en los primeros, la sustitución de

neumático (triturado o incluso completo) hasta en un 20% por el material de coque y sin esperar el deterioro en la calidad del clinker resultante. Sin embargo, a pesar de la disminución en las emisiones de CO₂ (por el menor contenido de carbono respecto a combustibles fósiles), no es una opción ambientalmente favorable para utilizar este desecho. [14,15].

Respecto al método de reutilización del neumático y sus componentes, la industria de la construcción de obras de tierra, terraplenes y carreteras es una de las áreas más beneficiadas por el hule de neumático triturado; mientras que, en la construcción de obra pública y edificación, aún no se ha adaptado su uso práctico. Por ejemplo, el neumático triturado es utilizado en la construcción de terraplenes livianos, capas de aislamiento y drenaje, muros de contención, elementos de seguridad vial, barreras acústicas, bitúmenes y mezclas asfálticas. En estas aplicaciones destaca la mejora de las condiciones en la filtración de agua, menor daño por congelamiento, resistencia al ataque biológico o una menor densidad que conlleva un menor peso del material resultante, permitiendo incluso la construcción sobre terrenos débiles. [12,14,15].

El aprovechamiento de neumático de desecho triturado en mezclas bituminosas y asfálticas es la aplicación más extendida en la construcción de carreteras. Se utiliza mayormente en zonas de formación de hielo, debido a que su gran flexibilidad permite despegar y romper la capa de hielo por acción del tráfico. Las concentraciones incorporadas están entre el 3-26% del peso del bitumen y los tamaños de partícula son < 1 mm. Las mezclas mejoradas con neumático triturado obtienen una mayor viscosidad, volumen, adhesividad, recuperación elástica, resistencia al envejecimiento/oxidación y resistencia al agrietamiento por fatiga o flexión, además de reducir el nivel sonoro por rodadura y mejorar la adherencia del vehículo/asfalto. Algunas aplicaciones de este ligante en carreteras y puentes son: membranas anti-fisura, de sellado, para capa de rodadura, drenantes, impermeabilizantes o para juntas de dilatación [15].

Finalmente, entre los métodos de reciclaje de neumático antes mencionados, las aplicaciones donde se pueden consumir cantidades significativas de este material son: el uso como material combustible y aplicaciones de ingeniería civil.

1.1. Neumático triturado en cementos y concretos

Según la revisión bibliográfica [2,4,15], las mezclas de cemento Portland con neumático triturado están en una fase experimental y a menos de que se logre mejorar la resistencia a la compresión del sistema cemento-neumático, no podrá ser empleado como material en ingeniería estructural. Sin embargo, se ha observado que la mezcla de cemento-neumático tiene una mayor resiliencia, durabilidad y elasticidad, además de una menor densidad, porosidad y resistencia de compresión, en comparación con la pasta de cemento convencional. Por lo que, la mezcla de cemento-neumático, podría ser beneficiosa en la construcción de elementos sometidos a impactos o vibraciones y que requieren de resistencias a compresión pobres, como bancos aislantes, elementos habitacionales interiores no-estructurales e incluso, como morteros impermeabilizantes. Las más recientes investigaciones de la Universidad del Sur de Australia reportan que, la mezcla de cemento-neumático con acero de refuerzo y agregados pétreos, tiene un comportamiento semejante al del concreto

convencional, por lo que, desde 2019 se están realizando investigaciones acerca del comportamiento mecánico de losas de concreto-neumático [18]. Del mismo modo, a principios de 2020, la empresa PROTECTIFLEX probó su producto FLEXIROC en el simulador de explosiones de la Universidad de Woolongong en Australia. Este producto es una mezcla cementante adicionada con partículas de neumático y fibras, utilizada para revestir muros de block y volverlos resistentes a explosiones [19].

Para tener una comprensión más amplia acerca de las posibilidades y limitaciones actuales o futuras de las mezclas de cemento-neumático, es necesario conocer los detalles acerca de la manufactura del cemento Portland y del neumático de desecho. Con esto y las bases teóricas adecuadas, se volverá más evidente cual es el efecto de las partículas de neumático en la pasta de cemento, con tratamiento superficial o sin este, utilizando diferentes cargas de refuerzo o no. Finalmente, estos antecedentes enmarcan un panorama más completo, para percibir la raíz del problema en el uso de material neumático en mezclas de cemento Portland, así como, en el planteamiento de la posibilidad de ir más allá de las limitaciones actuales.

1.1.1. Cemento Portland: su producción y reacciones de hidratación

El cemento Portland, debe sus propiedades intrínsecas a la química de los compuestos que lo compone. Para poder estudiar sus interacciones con otros materiales, es necesario comprender su fisicoquímica en primera instancia. Con el fin de simplificar el estudio de la química del cemento, existe una nomenclatura reducida para los cinco compuestos químicos de cualquier cemento, misma que se detalla en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Nomenclatura reducida utilizada en el estudio de la química de cementos [20].

Material	Formula química	Nomenclatura reducida
Cal	CaO	C
Alúmina	Al ₂ O ₃	A
Sílice	SiO ₂	S
Ferrita	F ₂ O ₃	F
Agua	H ₂ O	H

La química básica para la fabricación del cemento Portland, parte de la combinación de óxidos de calcio y silicio, ya que, las fases que conceden la resistencia mecánica a los cementos, principalmente, son los silicatos bicálcicos 2CaO·SiO₂ (C₂S) y tricálcicos 3CaO·SiO₂ (C₃S). Sin embargo, el sistema binario de CaO-SiO₂ carece de funcionalidad práctica debido a que dichas fases de interés aparecen alrededor de los 2070 °C, como se puede observar en el diagrama de fases de la Fig. 1.2 [8,10].

Por lo tanto, con el fin de disminuir la temperatura de calcinación entre 1600-1400 °C, es necesario adoptar otros componentes como el óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de hierro (F₂O₃), óxido de potasio (K₂O), etc. Con estas adiciones, se busca extender la región de equilibrio para las fases de interés, maximizar la cantidad de C₃S, así como, disminuir la cantidad de cal libre (CaO) y C₂S en el

producto final [10]. Ya que, como se aprecia en la Fig. 1.2, parte del C_3S se descompone en C_2S a 2050 °C, e incluso en CaO y C_2S a 1250 °C, esto conlleva a que, en el proceso de fabricación, se empleen aditivos y un enfriamiento rápido, con la finalidad de retener la estructura de alta temperatura (C_3S) a temperatura ambiente.

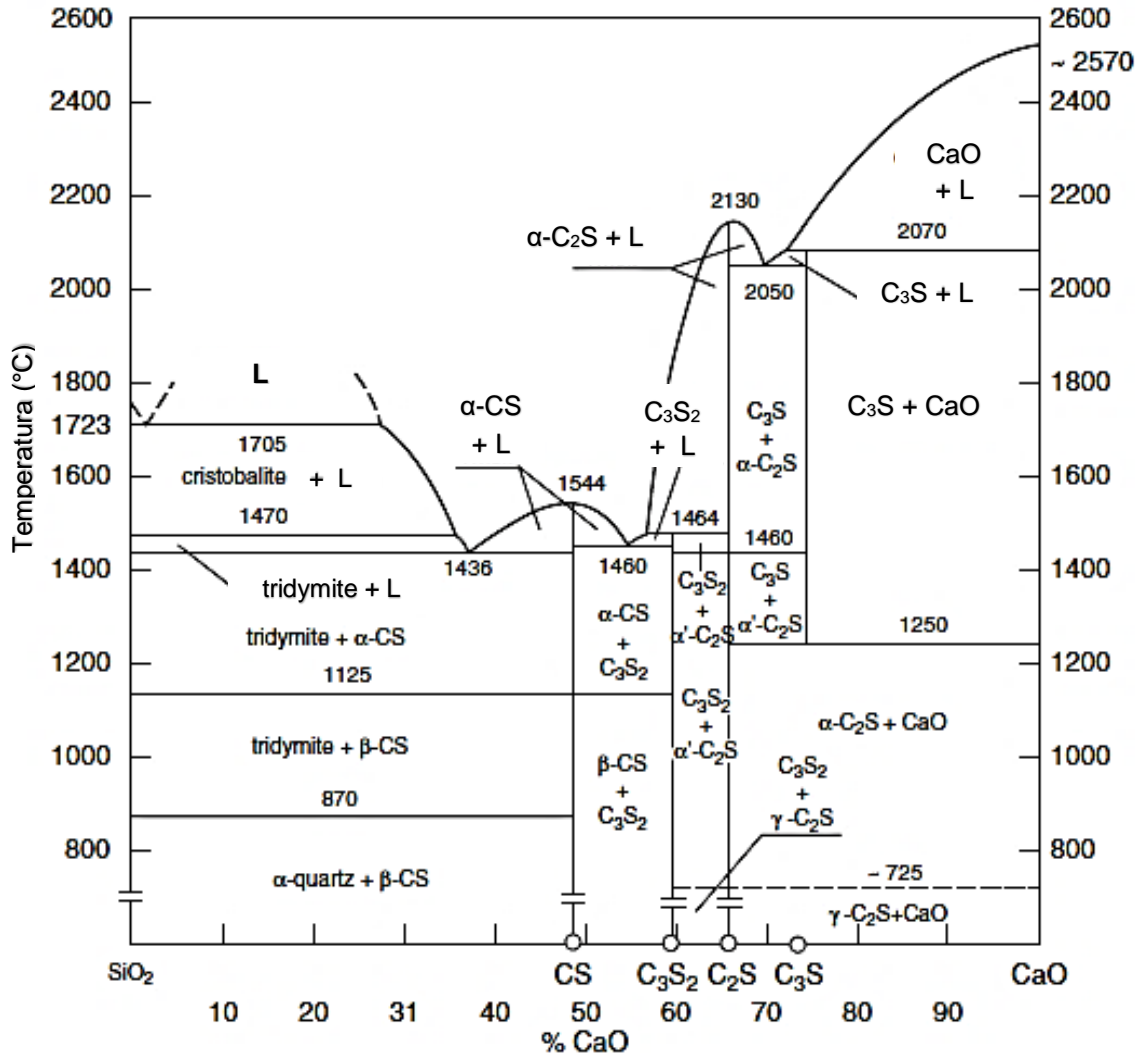


Fig. 1.2. Diagrama de fases del sistema binario de $CaO-SiO_2$. L= Fase líquida [8,10].

En la práctica, los silicatos cálcicos necesarios para la fabricación del cemento no se encuentran de manera directa en la naturaleza, por lo que se extraen de materias primas específicas. En 1824, Jo Aspdin presentó la patente del cemento Portland. Desde entonces, este cemento se prepara básicamente calcinando una mezcla de caliza ($CaCO_3$) y arcilla (las cuales son aluminosilicatos hidratados o S_2AH_2) a una temperatura de ~1500 °C. Aunque también, algunas correcciones en la composición química pueden realizarse con cantidades mínimas de arena, bauxita, minerales de hierro, etc. Por otra parte, los hornos rotatorios inclinados para cemento, que tienen dimensiones

típicas de 4 m de diámetro y 100 m de largo, pueden alcanzar tales temperaturas por los materiales refractarios que se emplean en su elaboración, así como el poder calorífico de los combustibles [8,10,20].

Al final de la calcinación, se obtienen cuatro productos: C_3A , C_4AF , C_2S , C_3S . La combinación de estas fases se conoce como clinker, y al agregarle una pequeña cantidad de retardante de fraguado (típicamente yeso) en la molienda, antes del envasado, se le denomina cemento Portland ordinario. La Tabla 1.3 contiene las cantidades de las fases en un cemento Portland convencional.

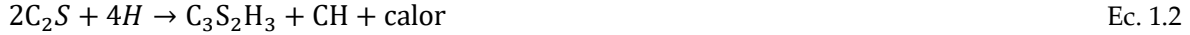
Tabla 1.3. Porcentajes típicos en la composición de cementos Portland [21].

Compuesto	Nombre	Cantidad (% en peso)
C_3S	Silicato tricálcico o Alita	30-60
C_2S	Silicato bicálcico o Belita	12-46
C_3A	Aluminato tricálcico	4-15
C_4AF	Aluminoferrato tetracálcico	8-13

El tamaño de grano de los silicatos cálcicos es de 10-40 μm aproximadamente; mientras que, el de las partículas de cemento, esta típicamente entre 5-100 μm [8,10]. Es de esperar que un tamaño de partícula más fino en el cemento (debido a la molienda) o una mayor cantidad de silicatos cálcicos en el producto final, resulta en una resistencia mecánica mayor del cemento hidratado y, por esta razón, se tiene una variedad de calidades o diferentes tipos de cementos Portland [21]. También pueden modificarse las características del cemento si previo a la calcinación, durante la molienda o posterior a ella, se agregan otros materiales como puzolanas, escorias, calcitas, etc. De estas modificaciones, pueden ocurrir variaciones en los tiempos de fraguado o endurecimiento, en el calor de hidratación, en la magnitud de la resistencia mecánica o en la resistencia al ataque químico, etc. [8,10,21]. Finalmente, el cemento Portland se obtiene como un polvo gris, con peso específico entre 2.75-3.20 y una superficie específica de Blaine mínima que se ubica entre 225-450 m^2/kg . Existen también otros cementos Portland especiales de endurecimiento rápido con valores de 700-900 m^2/kg [8,10,22].

Al combinar el cemento Portland con agua, para formar la pasta de cemento, esta comienza a fraguar y endurecerse. Este cambio sucede mediante la reacción de hidratación y, por lo tanto, es necesario mantener la mezcla húmeda hasta que se completa el proceso de hidratación. Se puede considerar que ocurren dos grupos de reacciones: i) la hidratación del C_3A (Ec. 1.1), la cual causa la gelación del cemento en las primeras 4 horas; y ii) la hidratación de los silicatos cálcicos (Ec. 1.2 y Ec. 1.3), la cual provoca el endurecimiento o resistencia mecánica del cemento y que comienza a las 10 horas aproximadamente, para extenderse hasta 1 año o más. La hidratación de estos silicatos, produce el

gel de tobermorita ($C_3S_2H_3$) o gel C-S-H, con un poco de cal hidratada ($Ca(OH)_2$) denominada como CH cristalino o Portlandita [20].



Por lo tanto, la resistencia mecánica del cemento Portland hidratado depende del tiempo de fraguado y de la densidad que alcanza a cierto tiempo; aunque, esta resistencia tiende a incrementarse solo ligeramente después del año. Otro factor que afecta la resistencia de la pasta de cemento es el contenido de agua en la mezcla original. Por ejemplo, una cantidad pobre de agua causa problemas de trabajabilidad en la mezcla o promueve que cierta cantidad de masa de cemento quede sin reaccionar. Así mismo, una cantidad muy grande de agua ocasiona porosidades con la fase hídrica estancada. En ambos casos, se presenta una pérdida de la resistencia mecánica. La relación típica de agua/cementante (a/c) es de 0.5, y una relación de 0.38 es óptima para que las reacciones de hidratación se lleven a cabo sin la presencia de un plastificante. A los 28 días de fraguado, los valores típicos de resistencia de compresión y del módulo de elasticidad de la pasta de cemento se encuentran entre 30-80 MPa y entre 25-30 GPa, respectivamente [20].

1.1.2. Polvo de neumático

Del mismo modo que para el cemento Portland, es necesario tener conocimientos generales acerca de los neumáticos de desecho. En esta sección se presentarán los detalles relevantes acerca de la fabricación del neumático y de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, además del proceso de trituración. Esta información es necesaria para comprender las interacciones del cemento Portland y el polvo de neumático (PN).

1.1.2.1. Vulcanización de neumáticos

La fisicoquímica del neumático de desecho es diferente a la del cemento Portland, y esto es debido a la aplicación final de ambos productos. Es importante notar esta diferencia, debido a que las características del neumático, como una adecuada elasticidad, dureza, impermeabilidad o resistencia al desgaste, depende del proceso de vulcanización de diferentes tipos de hules. Algunas combinaciones de hules utilizadas en la fabricación de neumáticos se enlistan en la Tabla 1.4.

En la fabricación de neumáticos, el hule natural es un polímero elastomérico formado por cadenas de hidrocarburos lineales entrelazadas, que tienen resistencias mecánicas muy bajas por sí mismas. La mejora en sus propiedades fisicoquímicas, por medio del proceso de vulcanización, sucede como un cambio de enlaces débiles tipo Van der Waals, a enlaces covalentes más energéticos O – S – O y C – S – C entre las cadenas lineales, para estructurar una red tridimensional rígida. Esto provoca que el hule vulcanizado se vuelva insoluble a solventes y carente de pegajosidad; además, adquiere una alta elasticidad y resistencia al deterioro por calor, luz u otros factores. Los diferentes tipos de hules utilizados en neumáticos se vulcanizan de manera similar [16].

Tabla 1.4. Combinación de hules utilizados en la fabricación de diferentes tipos de neumáticos [23].

Combinación de hules	Tipo de neumático en el que se utiliza
HN/HI	Automóvil
HN/HB	Camión
HSB/HB	Automóvil

Hule natural (HN), hule de poli-isopreno (HI), hule de poli-butadieno (HB), hule de poli-estirenobutadieno (HSB)

En el proceso de vulcanización de estos elastómeros, se utiliza el azufre como el elemento químico que realiza la reacción de entrecruzamiento, valiéndose también de los enlaces del carbono para formar las moléculas reticuladas. A la par, se incluyen otros elementos que ajustan las propiedades del hule (cargas reforzantes, cargas de relleno, plastificantes, etc.), así como agentes que mejoran el procesado y la vulcanización (activadores, aceleradores, estabilizantes, colorantes, antioxidantes, etc.). En la Tabla 1.5, se describe un sistema típico de vulcanizado de hule para fabricar neumáticos. Es importante notar que los activadores del proceso de vulcanización utilizados son el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de plomo (PbO) [1,23].

Tabla. 1.5. Ejemplo de un sistema típico de vulcanizado de hule para fabricar neumáticos [23].

Componente	Concentración (% en peso)
Hule natural	100 ppe*
Azufre	2.0-3.5
Acelerador	1.5-0.5
Activador (ZnO/PbO)	3-5
Lubricante (Ácido esteárico)	1-2

*ppe= partes en peso de hule natural por 100 partes en peso del elastómero

El descubrimiento de que muchos aceleradores orgánicos son activados por el ZnO, e incluso, que algunos de ellos no son efectivos sin este óxido, ha originado que su uso sea indispensable en la industria del hule como activador de la reacción de vulcanización; aunque también, llega a utilizarse como carga reforzante para mejorar propiedades como la resiliencia. No obstante, algunas de las cargas de refuerzo más utilizadas son el negro de humo, el humo de sílice (SiO₂ nanométrico) y el CaCO₃, que pueden servir para aumentar la resistencia a la tensión y abrasión o incrementar el módulo de elasticidad y la dureza. Además, es común que tanto el CaCO₃ como las arcillas, sean utilizados como cargas de relleno económicas. [15,16].

1.1.2.2. Propiedades generales del neumático triturado y su clasificación

Un factor imperante, que limita todas las propiedades del material de neumático a incorporar como carga o agregado, es que durante la trituración se procesa un conjunto de neumáticos de diferentes tipos, con diferentes combinaciones de hules, formulaciones químicas, procesos de vulcanizado, etc. [16]. A esto se le suma que los detalles de las formulaciones químicas, realmente solo los conoce con claridad la industria que fabrica el neumático. Por lo tanto, se debe esperar una gran heterogeneidad en el material proveniente de la trituración, incluso para un mismo lote; como tal, no existe un control de calidad para el material de desecho. En este caso, la heterogeneidad se puede traducir en un problema de variación importante en las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las partículas de neumático (lo cual afectará posteriormente a las propiedades de las mezclas de cemento-neumático).

Una vez que el neumático se procesa por trituración (mecánica, criogénica o por micro-trituración), los tamaños de partícula que se obtienen van desde los 430 mm hasta los 0.075 mm, dependiendo del grado de molienda, tipo de molinos y cortadores, e incluso de la temperatura que se utilice en el proceso. Si bien, los tamaños entre 430-76 mm son útiles en aplicaciones como la construcción de terraplenes o como combustible para la recuperación energética, no son utilizados como agregado en mezclas cementantes. No obstante, es común que los tamaños de 76-13 mm, sean destinados a sustituir los agregados gruesos en mezclas con cemento Portland; mientras que los tamaños de 4-0.075 mm, sustituyen a los agregados finos o al cemento. Además, la trituración de los tamaños finos incluye la separación de las fibras de acero y textiles por medio de removedores magnéticos y aspiradores de aire, respectivamente. La Tabla 1.6, presenta una clasificación general para las partículas de neumático según su tamaño. Comúnmente, se denomina polvo de neumático a los tamaños inferiores a 0.500 mm [2,3].

Tabla 1.6. Clasificación para el neumático triturado según su tamaño de partícula [1-3].

Clasificación	Tamaño de partícula (mm)
Hule/neumático troceado	430-76
Hule/neumático desmenuzado	76-13
Miga de hule/neumático	4-0.500
Polvo de hule/neumático	0.500-0.075

Dicho lo anterior, la composición química de las partículas de neumático varía típicamente como se muestra en la Tabla 1.7. En general, puede concluirse que ~70% de la composición son cargas orgánicas y ~30% restante, son cargas inorgánicas. Respecto a las propiedades físicas de las partículas de neumático triturado, éstas tienen forma irregular y pueden contener trozos metálicos producto de

la trituración conforme su tamaño es mayor (430-13 mm); mientras que los tamaños más pequeños (0.075-0.500 mm) están libres de material textil, metálico u otras impurezas [2,15]. El peso específico de las partículas de neumático puede variar entre 1.13-1.30 para tamaños grandes (13-76 mm) y entre 0.6-1.05 para tamaños finos (4-0.075 mm) [1,2,16,24]. Dentro de las propiedades mecánicas, se reporta que el módulo de elasticidad se encuentra entre 770-1200 kPa [15].

Tabla 1.7. Composición química del neumático triturado [1,3,4].

Material	Componentes principales	Composición (% en peso)
Hules poliméricos	Hule natural y hule sintético	38-55
Cargas reforzantes o de relleno	Negro de humo, humo de sílice, carbonato de calcio, arcillas	20-31
Lubricantes y plastificantes	Aceites, resinas, etc.	10-20
Agente vulcanizante	Azufre, vulcanizadores orgánicos	0.5-5
Acelerador del vulcanizante	Tiazol, sulfenamidas	1-3
Activador del vulcanizante	Óxido de zinc, óxido de plomo, ácido esteárico	0.5-10
Antioxidantes	Aminas, fenoles, cera	1.5

1.1.3. Agregados de refuerzo para las mezclas de cemento-neumático

En las mezclas con cemento, la calidad de los agregados es de suma importancia, debido a que pueden limitar la resistencia mecánica de la mezcla, así como su durabilidad y desempeño. Por ejemplo, en el volumen de un concreto convencional, los agregados pueden corresponder al 75% de la mezcla cementante. En un principio, al agregado convencional (grava y arena) se le consideraba un material inerte, no costoso y disperso en la pasta de cemento con el fin de producir un gran volumen de concreto. Sin embargo, los agregados pueden no ser inertes e influir en las propiedades físicas, térmicas o químicas de la pasta de cemento, para mejorar su durabilidad y estabilidad volumétrica. Además, incorporarlos ofrece un beneficio económico porque minimiza la cantidad de cemento utilizada, mientras existe un balance con las propiedades requeridas para la mezcla [10,21].

Aun cuando se conocen todas las características de un agregado, es difícil definir si es adecuado para la mezcla cementante. Por ejemplo, un agregado puede tener cualidades pobres en condiciones de exposición ambiental y, sin embargo, tener un rendimiento adecuado al encontrarse confinado en la

masa de cemento hidratado. Por lo tanto, es necesario realizar los estudios adecuados para determinar su desempeño real [21].

En el caso del neumático de desecho, la literatura reporta que la interacción entre este agregado y la matriz de cemento es la siguiente [1,3,4]:

1. Hay una diferencia importante en el módulo de elasticidad o la deformabilidad de las partículas de neumático y la pasta de cemento circundante, lo cual resulta en la iniciación de grietas al inducir un esfuerzo mecánico, pues la carga no se transmite eficientemente entre la matriz y el agregado de neumático. Es decir, se promueve un patrón de concentrador de esfuerzos similar a los poros en el concreto convencional.
2. Existe una pobre interacción química en la interfaz de ambos materiales, por lo tanto, la unión entre ellos es débil. Esto puede atribuirse a la hidrofobicidad del neumático, que causa la migración del agua fuera de la superficie de la partícula, evitando la hidratación de la matriz cementante en la zona interfacial, disminuyendo su densificación microestructural y debilitando la mezcla en esta zona. Es evidente que, cuanto mayor sea el tamaño de la partícula de neumático, los poros provocados por este efecto serán más grandes.
3. Hay una reducción en la densidad de la matriz cementante que depende del tamaño, densidad y dureza de los agregados de neumático.
4. Debido a que el peso específico del neumático es menor que los agregados convencionales y a la pobre unión interfacial, las partículas de neumático tienden a segregarse hacia la superficie durante el proceso de mezclado y vibrado. Esto conlleva a una falta de homogeneidad en la dispersión de las partículas de neumático dentro de la pasta de cemento.

Según lo reportado en la literatura, esta pobre interacción entre el cemento Portland y las partículas de neumático, explica la caída de resistencia mecánica de la mezcla de cemento-neumático y deriva en la necesidad de buscar otro agregado que pudiera compensar tales deficiencias. Un ejemplo son los materiales puzolánicos como el humo de sílice [25], el metacaolín [26,27], la escoria granulada de alto horno [28] y las cenizas volantes [29], que se han utilizados con el fin de densificar la zona interfacial. Otro intento, ha sido mejorar el módulo de elasticidad alrededor de la partícula de neumático por medio de recubrimientos previos al mezclado, utilizando materiales como el mismo cemento, humo de sílice o el polvo de piedra caliza [3].

Por lo anteriormente descrito, esta investigación toma en cuenta la incorporación del humo de sílice y la anhidrita de desecho, como agregados para realizar pruebas experimentales. Estos materiales fueron seleccionados debido a su rendimiento mecánico y su disponibilidad en la región centro del país. En las secciones 1.2.3.1 y 1.2.3.2, se describen con mayor detalle algunas de las ventajas que presentan estos materiales.

1.1.3.1. Humo de sílice

El humo de sílice (HS) es óxido de silicio nanométrico (nano-SiO₂), un material de desecho en el proceso de fabricación del silicio de alta pureza y en las aleaciones de ferro-silicio. En general, la

mezcla de cemento Portland con humo de sílice, es conocida por ser un sistema densificado que contiene partículas ultrafinas arregladas homogéneamente. Este agregado, reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado durante la hidratación del cemento Portland para formar gel C-S-H (reacción puzolánica). Las porosidades menores en la mezcla se logran debido a los tamaños nanométricos de las partículas de humo de sílice (50-150 nm), las cuales funcionan como sitios de nucleación en las zonas de interfaz. Estas zonas no se pueden ocupar con las partículas de cemento Portland o los otros agregados de la mezcla, debido a un mayor tamaño de partícula.

Dependiendo de su origen, la composición química contiene entre un 61% hasta un 98% en peso de SiO_2 , su peso específico es de 2.22 y su área superficial obtenida mediante la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) es tan alta como 13,000-30,000 m^2/kg . El módulo elástico del SiO_2 , se reporta entre 71.2-74.8 GPa [30,31]. También se debe mencionar que, como consecuencia de su alta área superficial, la viscosidad de estas mezclas cementantes aumenta, es decir, se causa una pérdida de trabajabilidad. Por lo tanto, para lograr la viscosidad que permite manejar adecuadamente este tipo de mezclas, normalmente se utiliza un superplastificante en conjunto [21,30].

Las puzolanas como el humo de sílice funcionan como material sustituto del cemento y en la práctica es común incorporar porcentajes entre ~10-20% en peso. Su uso se justifica en obras de gran alcance como presas, estructuras marinas, puentes, túneles, o cualquier aplicación donde es necesario un alto rendimiento en el concreto [30]. En consecuencia, para minimizar el costo por la incorporación del humo de sílice en esta investigación, su uso fue optimizado por medio de minimizar su cantidad y maximizar el efecto de este refuerzo, sin añadir plastificantes. Para encontrar tal contenido óptimo, se evaluó la resistencia de compresión en mezclas de cemento con contenidos de 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de humo de sílice.

1.1.3.2. Anhidrita de desecho

El desecho de anhidrita o sulfato de calcio anhidro (CaSO_4), puede generarse durante la neutralización de los efluentes de la producción de ácidos, como el sulfúrico, fosfórico o fluorhídrico. Dependiendo del ácido involucrado, este desecho de anhidrita recibe su nombre como sulfo-yeso, fosfo-yeso o fluoro-yeso, respectivamente. Por ejemplo, la obtención de ácido fluorhídrico (HF) por medio de la reacción de fluorita (CaF_2) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), tiene como subproducto el sulfato de calcio anhidro o fluoro-yeso, como se muestra en la Ec. 1.4:



En el producto final siempre queda un poco de H_2SO_4 , por lo que, se requiere un tratamiento superficial con alguna solución de hidróxido de calcio, para poder ser utilizado en conjunto con el cemento [8]. En cualquier caso, más de 730 mil toneladas de CaSO_4 de varios orígenes ácidos, yacen sin ningún uso en distintas regiones de México, apiladas como cualquier material de desecho no biodegradable [32-34].

El CaSO_4 , puede sustituir parcialmente al yeso tradicional ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) en la molienda del clinker, funcionando como retardante de fraguado y manteniendo la resistencia mecánica de la pasta de cemento. Sin embargo, su contenido normalmente está condicionado por la cantidad de aluminato

tricálcico en el cemento, el tiempo de fraguado deseado, las resistencias mecánicas iniciales, etc. [7,35,36].

El contenido de CaSO_4 en esta anhidrita de desecho puede variar entre el 75-95% en peso dependiendo de su origen, mientras que su tamaño de partícula es ~ 13 mm. Además, se reporta que su peso específico oscila entre 2.37-3.0 y el módulo de elasticidad se encuentra entre 53.6-81.0 GPa [5,6,35-37]. Actualmente, no hay información reportada del efecto del CaSO_4 de desecho en conjunto con mezclas de cemento-neumático.

Por lo tanto, siguiendo la literatura reportada en materia de reciclaje de neumático en mezclas de cemento Portland, el CaSO_4 de desecho tendría potencial para ser utilizado como agregado en conjunto con el polvo de neumático. De esta combinación, se podría esperar una mejora en la mezcla de cemento-neumático debido al mayor módulo de elasticidad del CaSO_4 respecto al polvo de neumático (como se revisa en la sección 4.2). Además, reciclar estos dos materiales de desecho simultáneamente, sería de mayor beneficio al medio ambiente. Finalmente, cabe mencionar que este tema de investigación es inédito, ya que aún no han sido reportados estudios de mezclas de cemento-neumático-anhidrita.

1.1.4. Tratamientos superficiales en las partículas de neumático

Con el fin de mitigar la reducción de resistencia mecánica en la pasta de cemento, causada por la incorporación del neumático triturado, estas partículas pueden ser modificadas superficialmente a través de tratamientos químicos o térmicos, según lo reportado en la literatura [1-4]. Se han realizado tratamientos superficiales con hidróxido de sodio (NaOH) [38], hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) [39], agentes acopladores de silanos [40], diferentes alcoholes [1,41], compuestos orgánicos de azufre [42], ácido acrílico [43], ácido sulfúrico (H_2SO_4) [44], ácido clorhídrico (HCl) [45], ácido nítrico (HNO_3) [46], ácido acético (CH_3COOH) [45], por temperatura [47], con emulsiones asfálticas [48], etc.

La literatura reporta que los diferentes tratamientos, pueden mejorar la unión (mecánica o química) en la interfaz entre el neumático y la matriz de cemento, de la siguiente manera:

1. Vuelve la superficie del neumático más rugosa, debido a la degradación de ésta [38-41,44-46].
2. Remueve parcialmente impurezas superficiales como el estearato de zinc, propiciando la condición hidrofílica de las partículas de neumático [38,44-47].
3. Crea adherencia o unión química entre el neumático y la matriz de cemento, cuando las partículas quedan recubiertas por compuestos capaces de reaccionar con los hidratos del cemento Portland [40,48].

La mayoría de estos tratamientos implican procesos complejos y tiempo considerable para llevarse a cabo. En algunos casos, el efecto depende de las propiedades del neumático, lo que requiere un ajuste en las concentraciones de los reactivos y en el tiempo de aplicación del tratamiento. No obstante, los principales problemas son el costo adicional, un incremento no tan significativo en su

comportamiento mecánico y la generación de subproductos químicos que puede ser tóxicos al medio ambiente [3].

1.1.4.1. Tratamiento químico por medio de la anhidrita de desecho

Se ha reportado que las partículas de neumático tratadas con H_2SO_4 , recuperan hasta ~25% la resistencia a compresión de la mezcla de cemento-neumático [3]. Según Kashani et al. [38], este tratamiento disminuye el ángulo de contacto del agua en la superficie del neumático, debido a la reacción entre el estearato de zinc y el H_2SO_4 . Según el análisis de microscopía óptica, se observa la posible presencia de cristales de sulfato de zinc y azufre, que indicarían que tal reacción se llevó a cabo.

Como se mencionó en la sección 1.2.3.2., el fluoro-yeso tiene remanentes de H_2SO_4 y requiere un tratamiento superficial para poder ser utilizado en conjunto con el cemento. Adicionalmente, se reportó que el tratamiento de neumático con H_2SO_4 , debería mejorar su rendimiento en las mezclas cementantes. Por lo tanto, es posible neutralizar el H_2SO_4 presente en el $CaSO_4$ por medio de la reacción con los compuestos de Zn y el $CaCO_3$, contenidos en el polvo de neumático. Esto disminuiría las impurezas superficiales en ambos materiales. Además, el $CaSO_4$ tiene un módulo de elasticidad más adecuado para utilizarse como agregado en mezclas de cemento Portland, por lo cual, dicho efecto podría ser aprovechado. En definitiva, este tratamiento sería más sinérgico, económico y sustentable, al aprovechar los dos materiales de desecho simultáneamente. Tal combinación también fue estudiada en el presente trabajo, como parte de la comprensión del efecto del polvo de neumático en las mezclas de cemento Portland.

1.1.4.2. Tratamiento térmico de las partículas de neumático

El tratamiento térmico en las partículas de neumático fue reportado en 2019, siendo uno de los procedimientos más efectivos y simples. Mills et al. [47], reportan que la mejora de este tratamiento consiste en un cambio en la topología de la superficie de neumático, así como en su rigidez. Con este tratamiento, las impurezas iniciales en las partículas tales como las fibras textiles y de acero, son removidas parcialmente. Todas ellas, desarrollaban una barrera al contacto con la matriz de cemento, siendo puntos de unión débiles que promueven la iniciación de grietas bajo esfuerzos mecánicos. Por otra parte, al mejorar la rigidez de las partículas de neumático, la transmisión de esfuerzos entre la matriz y el agregado se vuelve más eficiente. Esto atenúa el decaimiento de la resistencia mecánica conforme aumenta el contenido de neumático, recuperándose ~30% por lo menos en comparación con la mezcla de referencia (sin partículas de neumático).

1.1.5. Catalizadores e inhibidores inorgánicos en mezclas de cemento-neumático

En general, los catalizadores son aditivos (orgánicos o inorgánicos) que modifican la velocidad de hidratación del cemento, acortando el tiempo de fraguado e incluso, incrementando la tasa de desarrollo de resistencia mecánica a edades tempranas en algunos casos. Mientras que, un inhibidor promueve los efectos contrarios, impidiendo la reacción de hidratación de las fases del cemento Portland.

Inhibir una reacción puede ser favorable, por ejemplo: la fase del aluminato tricálcico reacciona muy rápidamente con el agua, lo cual hace fraguar la mezcla de cemento de forma prácticamente instantánea, conduciendo a lo que se denomina Falso Fraguado. Sin embargo, este efecto de fraguado repentino se evita mezclando yeso o anhidrita con el clinker. En otras ocasiones, un efecto inhibitor puede ser indeseable, como al impedir que los silicatos cálcicos reaccionen y, por lo tanto, imposibilitan que la mezcla adquiera resistencia mecánica (como se detallará en la siguiente sección) [10].

Los catalizadores que aceleran el fraguado, normalmente, son álcalis que mejoran la disolución del SiO_2 y Al_2O_3 , interfiriendo en la reacción entre el aluminato tricálcico y el yeso. Mientras que los catalizadores que aceleran el fraguado y el endurecimiento, son sales de ácidos o ácidos que afectan principalmente la fase del silicato tricálcico. Esto promueve resistencias mecánicas tempranas por medio de la disolución del CaO , un incremento en el calor de hidratación y la formación del gel C-S-H a tiempos cortos. Se ha observado que algunos catalizadores orgánicos, como las aminas, tienen mejor rendimiento que los inorgánicos; sin embargo, su costo es mayor y hay poca información publicada al respecto [21]. Por otra parte, no existen reportes referentes al uso de catalizadores en mezclas de cemento-neumático. Las posibles razones se presentan en la sección 1.2.5.1.

1.1.5.1. Efecto inhibitor del óxido de zinc (ZnO) y óxido de plomo (PbO)

En la sección 1.2.2.1, se describió que los neumáticos contienen compuestos de zinc y plomo debido a su proceso de elaboración. Esto significa que, tales compuestos, forman parte de la pasta de cemento cuando las partículas de neumático están embebidas en ella. La presencia de estos compuestos es de especial interés para la química de cementos y concretos, debido a que el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de plomo (PbO), tienen un efecto nocivo en las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos [49-52].

Está reportado que el ZnO , en contenidos de 0.03% en peso, ya inhibe las reacciones de hidratación en el cemento Portland; incluso, deteniéndola por completo durante 7 días con un 3% en peso de ZnO . Esto significa que la resistencia mecánica se desarrolla hasta después de este tiempo. Finalmente, a los 28 días de fraguado se tiene un desfase de por lo menos ~20% en las reacciones de hidratación [50]. El efecto empeora conforme se incrementa el contenido de ZnO en la mezcla cementante. Esto se atribuye a que el ZnO , parece realizar un efecto de recubrimiento sobre los granos de silicato tricálcico durante las etapas tempranas de la hidratación, formando una capa impermeable sobre el gel C-S-H que impide la continuidad de la reacción de hidratación. El incremento del pH en la mezcla, permite que la capa impermeable de hidróxido de zinc (Zn(OH)_2) reaccione con los iones de Ca^{2+} y se transforme en un hidrozincato de calcio cristalino ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que precipita. Esto significa que una parte de la capa impermeable es destruida, permitiendo que más silicato tricálcico se hidrate [51,52].

Por otro lado, el PbO también ocasiona un retraso inmediato en la reacción de hidratación del silicato tricálcico, por medio de la formación de compuestos que lo recubren con una capa impermeable, retrasando las reacciones hasta por 8 días. Sin embargo, en el caso del cemento hidratado con presencia de PbO entre el 2.5-5% en peso, existe una recuperación de la resistencia de compresión con el aumento del tiempo de fraguado. A los 28 días de fraguado, la resistencia de la mezcla

cementante con PbO, es similar a la mezcla de referencia (sin PbO). Esto indica que el efecto inhibitor del ZnO es más grave [52].

Por lo tanto, los efectos del ZnO y PbO en la inhibición de las reacciones de hidratación del silicato tricálcico, en el tiempo de fraguado y el endurecimiento de la mezcla, son realmente importantes. Es por esta misma razón que, la utilización de neumático de desechos como combustible en hornos cementeros, está limitado con el fin de no rebasar una concentración límite de ZnO/PbO que pueda afectar las propiedades del clinker final [8].

En conclusión, las mezclas de cemento-neumático podrían estar afectadas por el efecto inhibitor del ZnO y PbO, causando un problema en las reacciones de hidratación del cemento Portland. Ya que el desarrollo de las propiedades físico-mecánicas del cemento Portland hidratado, depende de sus propiedades químicas, esto puede ser un motivo importante que demuestre porque decae tan abruptamente la resistencia mecánica de la pasta de cemento en presencia del material de neumático. Por consiguiente, los diferentes tratamientos no son tan efectivos, ya que, no remueven completamente estos óxidos (ZnO/PbO) en las partículas de neumático.

Debido a que los investigadores no han visto la interacción cemento-neumático como un problema de inhibición química, sino como un problema de módulo de elasticidad y unión interfacial, no existe reporte acerca del estudio del efecto de catalizadores en mezclas de cemento-neumático. Un catalizador adecuado podría compensar tal efecto inhibitor, mejorar la resistencia mecánica de la mezcla de cemento con polvo de neumático y, en última instancia, prescindir de los tratamientos superficiales de cualquier índole. Todo ello se intenta demostrar con esta investigación.

1.1.5.2. Efecto catalizador del carbonato de calcio, humo de sílice y cloruro de calcio

A continuación, se describe el efecto catalítico de los tres materiales seleccionados para los fines de esta investigación. Cada uno de ellos es bien conocido y ha sido ampliamente utilizado en la industria de la construcción [8,10,21].

El primer material, el carbonato de calcio (CaCO_3), es capaz de integrarse al gel C-S-H y modificar la superficie hidratada del silicato tricálcico, actuando como un sitio de nucleación y crecimiento adicional para los productos de hidratación del cemento Portland. La aceleración de la reacción de hidratación del silicato tricálcico sucede especialmente en los primeros 7 días de fraguado y su efecto es más significativo en mezclas con hasta 25% en peso de CaCO_3 . Esto es aprovechado de manera común por la industria cementera para compensar la dilución del clinker con CaCO_3 en mezclas de cemento Portland (por ejemplo, en la fabricación de cementos compuestos Portland o CPC). Además, cualquier sustitución de cemento es ambientalmente benéfico debido a que disminuye el uso de clinker y, por ende, la contribución en las emisiones de CO_2 [2,53].

En segundo lugar, el humo de sílice debe su efecto de catalizador a la combinación de varios factores: su alto contenido de SiO_2 , su elevada superficie específica y su estructura atómica amorfa. Estas características, definen la actividad puzolánica del humo de sílice en términos de su potencial para unirse con el CaO y su tasa de reacción. Por ello, la capacidad de combinarse con las soluciones de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ es tan eficiente que el CaO libre tiende a desaparecer entre 7-28 días o menos. Esto implica la reducción de la capa relativamente impermeable del gel C-S-H, que cubre los granos hidratados de silicato tricálcico, lo cual favorece a la difusión iónica y provoca la aceleración de la reacción [21].

Finalmente, el cloruro de calcio (CaCl_2) es un catalizador soluble que se ioniza en agua y acelera fuertemente la disolución del CaO . Su ventaja ante otros catalizadores similares, como el nitrito de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) o el formiato de calcio ($\text{Ca}(\text{HCOO})_2$), se debe al pequeño tamaño de sus aniones de Cl^- (0.27 nm comparado con 0.34 nm para nitrito y 0.45 nm para el formiato), que facilitan su movilidad para penetrar entre las partículas de silicato. Por estas características, además de la disponibilidad y costo, su rendimiento es apreciable. El efecto de este catalizador parece influir en la aceleración de la hidratación de las fases de aluminato tricálcico, aluminoferrato tetracálcico y silicato tricálcico, donde la última es la más beneficiada. Microestructuralmente, se observa que el CaCl_2 aumenta la tasa de formación del gel C-S-H, con morfología de placas interconectadas en forma de panales en vez de agujas como en la pasta de cemento, causando pequeños cristales fibrosos que indicarían una rápida formación del gel, producto del carácter altamente iónico de la solución. Es decir, la mayor densificación de la matriz cementante, también parece estar influenciada por la modificación del potencial eléctrico ζ de las partículas de cemento. Consecuentemente, se mejora la difusión de los iones, permitiendo un empaquetamiento más eficiente de los productos de hidratación durante el fraguado y endurecimiento [8,54].

Lamentablemente, la alta actividad de los iones de cloruro despasivan rápidamente la superficie del acero de refuerzo (normalmente protegido por el pH de la mezcla cementante), facilitando que la corrosión del acero pueda ocurrir [10,21]. No obstante, a fin de corroborar que un catalizador puede compensar el efecto inhibitor del ZnO/PbO y debido a que este estudio se centra en evaluar la pasta de cemento (sin acero de refuerzo), se ha decidido utilizar el CaCl_2 , en conjunto con el CaCO_3 y humo de sílice. Estos dos últimos, seleccionados por su función como carga y catalizador; además, las reacciones de estos catalizadores están activas durante el periodo en que los efectos de los inhibidores son más desfavorables.

1.1.6. Propiedades mecánicas de la mezcla de cemento-neumático

En esta sección, se abordarán detalles específicos acerca de los resultados relevantes en investigaciones relacionadas con el comportamiento mecánico de las mezclas de cemento-neumático. Se hace énfasis en la resistencia a compresión, al ser la propiedad de mayor interés en el empleo de cementos y concretos. Además, como aportación de esta investigación: a partir de los principios de la Mecánica de los Materiales y los datos experimentales reportados en la literatura [1-4,63,64], se desarrolló una justificación teórica para demostrar que la tendencia del comportamiento del módulo elástico y de la resistencia de flexión en las mezclas de cemento-neumático, se puede predecir con base en dichos principios.

1.1.6.1. Módulo de elasticidad del cemento-neumático

En la sección 1.2.1, se analizó que la resistencia mecánica del cemento Portland hidratado depende en gran medida del tiempo de fraguado y la densidad, la cual se incrementa conforme los hidratos

de la pasta de cemento llenan los espacios porosos de la masa en el tiempo. El módulo de elasticidad de la pasta de cemento (E), se puede estimar en función de la densidad de la mezcla de cemento endurecido (ρ), así como de la densidad (ρ_t) y el módulo elástico (E_t) del gel C-S-H (2.5 g/cm³ y 32GPa, respectivamente), como se describe en la Ec. 1.5 [20]:

$$\frac{E}{E_t} = \left(\frac{\rho}{\rho_t}\right)^3 \quad \text{Ec. 1.5}$$

Cuando existen agregados en la mezcla cementante, el módulo de elasticidad se ve modificado por la presencia de estos, lo cual, a su vez afecta la resistencia mecánica del material resultante. Este efecto, puede ser calculado mediante la teoría de los materiales compuestos.

La regla de las mezclas es utilizada para estimar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, tal como el módulo de elasticidad, módulo de corte, módulo volumétrico, etc. En el caso de estos materiales, se asume que cada componente contribuye a la resistencia total y de manera proporcional a la fracción de volumen del componente. Por lo tanto, cuando dichos componentes se someten a la misma deformación (isodeformación), se puede utilizar la regla de las mezclas de Voigt como primera aproximación para modelar la propiedad deseada [55].

Entonces, si la propiedad mecánica de interés es el módulo de elasticidad (E) y el material compuesto es la mezcla de cemento-neumático, sus componentes son la matriz de pasta de cemento (PC) y la fase dispersa es el agregado de polvo de neumático (PN). En consecuencia, para la condición de isodeformación se tienen las ecuaciones 1.6 y 1.7, que a continuación se describen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{PC} = \varepsilon_{PN} \quad \text{Ec. 1.6}$$

$$\sigma = (1 - \phi_{PN})\sigma_{PC} + \phi_{PN}\sigma_{PN} \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde σ , σ_{PC} y σ_{PN} son los esfuerzos en: la mezcla de cemento-neumático, la matriz de pasta de cemento y el agregado de polvo de neumático, respectivamente; ε , ε_{PC} y ε_{PN} son las deformaciones en: la mezcla de cemento-neumático, la matriz de pasta de cemento y el agregado de polvo de neumático, respectivamente; y ϕ_{PN} es la fracción de volumen del agregado de polvo de neumático. Nótese que la fracción de volumen de la matriz de pasta de cemento es:

$$\phi_{PC} = 1 - \phi_{PN} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Sustituyendo las típicas relaciones de esfuerzo-deformación $\sigma = (E)(\varepsilon)$, $\sigma_{PC} = (E_{PC})(\varepsilon_{PC})$ y $\sigma_{PN} = (E_{PN})(\varepsilon_{PN})$ en la Ec. 1.7 e igualando las deformaciones $\varepsilon = \varepsilon_{PC} = \varepsilon_{PN}$, se puede obtener el siguiente resultado:

$$E = \phi_{PN}E_{PN} + \phi_{PC}E_{PC} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Donde E , E_{PC} y E_{PN} , son: el módulo elástico de la mezcla de cemento-neumático, la matriz de pasta de cemento y el agregado de polvo de neumático, respectivamente.

En consecuencia, la Ec. 1.9 se podría utilizar para calcular el módulo de elasticidad de la mezcla de cemento-neumático y para demostrar su efectividad, se consideran los módulos de elasticidad obtenidos en investigaciones previas de cemento-neumático [1-3]. Se reporta que el valor del módulo de elasticidad para mezclas cementantes con contenidos de partículas de neumático de 6, 7.5, 10, 12, 15, 18 y 20% en peso fueron de 23.75, 22.11, 22.99, 23.05, 20.98, 21.52 y 20.09 GPa, respectivamente.

La Fig. 1.3, muestra como los datos experimentales se ajustan bien a la Ec. 1.9. Por lo tanto, se puede considerar que, para obtener el módulo de elasticidad en mezclas de cemento-neumático, se puede utilizar la Ec. 1.9 como una buena aproximación, considerando un error aceptable de $\pm 5\%$.

Debido a que el módulo de elasticidad en mezclas de cemento-neumático es una propiedad con bastantes antecedentes, en la presente investigación, se decidió obtener este módulo sólo para corroborar el efecto del polvo de neumático y el cloruro de calcio sobre la rigidez de la pasta de cemento con respecto al tiempo, como se describe en la sección 2.5.2. Asimismo, se utilizó la Ec. 1.9, para comparar los valores estimados mediante la regla de las mezclas de Voigt con los obtenidos experimentalmente para mezclas de cemento-neumático con/sin catalizadores.

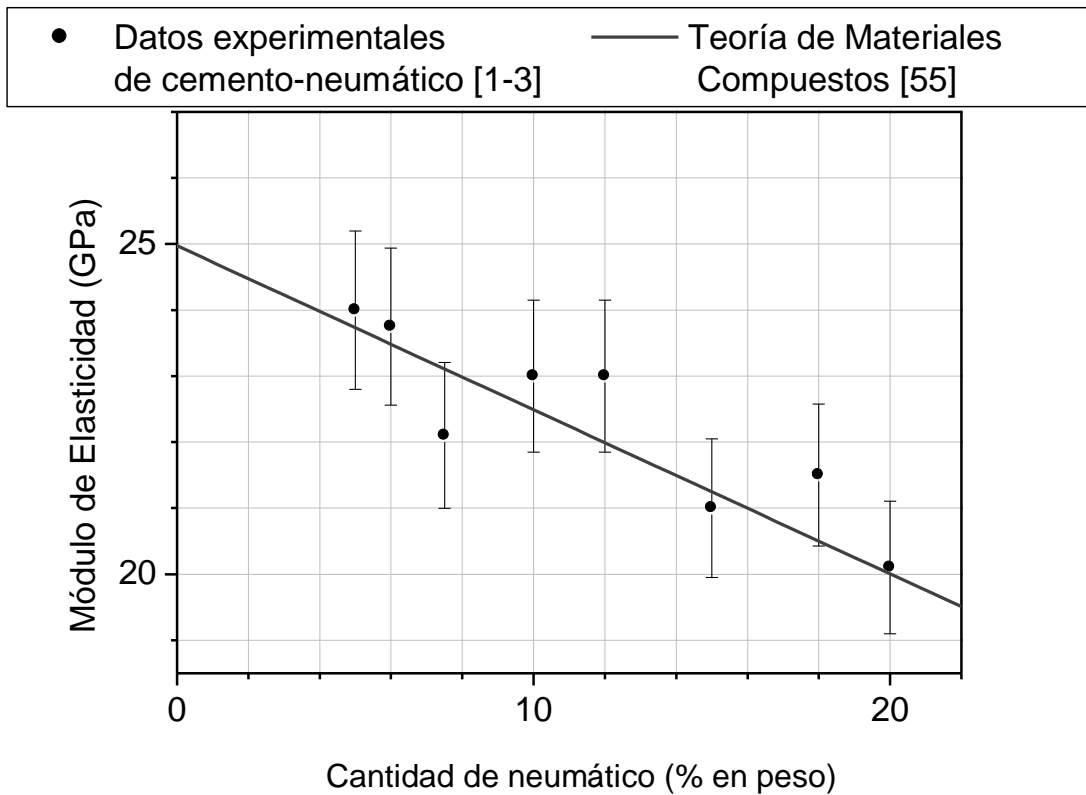


Fig. 1.3. Comparación del módulo elástico obtenido de datos experimentales y su estimación teórica en mezclas de cemento-neumático.

1.1.6.2. Resistencia a la compresión del cemento-neumático

En la sección 1.2.3, se describió la interacción del neumático triturado con las mezclas cemento Portland. En la Fig. 1.4, se grafican valores representativos de los resultados de resistencia de

compresión a los 28 días de fraguado para las investigaciones reportadas [2,56-59]. La literatura es contundente y reporta siempre la pérdida de resistencia desde el momento en que se agrega cualquier cantidad de neumático a la pasta de cemento.

No obstante, también resalta la variabilidad de los resultados para condiciones similares, que se acentúa al utilizar contenidos más altos de neumático triturado en las mezclas. Esta variabilidad puede atribuirse a la falta de homogeneidad en las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las partículas de neumático, como consecuencia de la falta de control de este material de desecho durante el proceso de trituración, la cual es no-selectiva al respecto del tipo de neumático a procesar, como se describió en la sección 1.2.2.2 [1].

□ PN [2] ○ PN+HS [56] ○ PN+AP [58] ▲ PN+TS [59] □ PN+M [57]

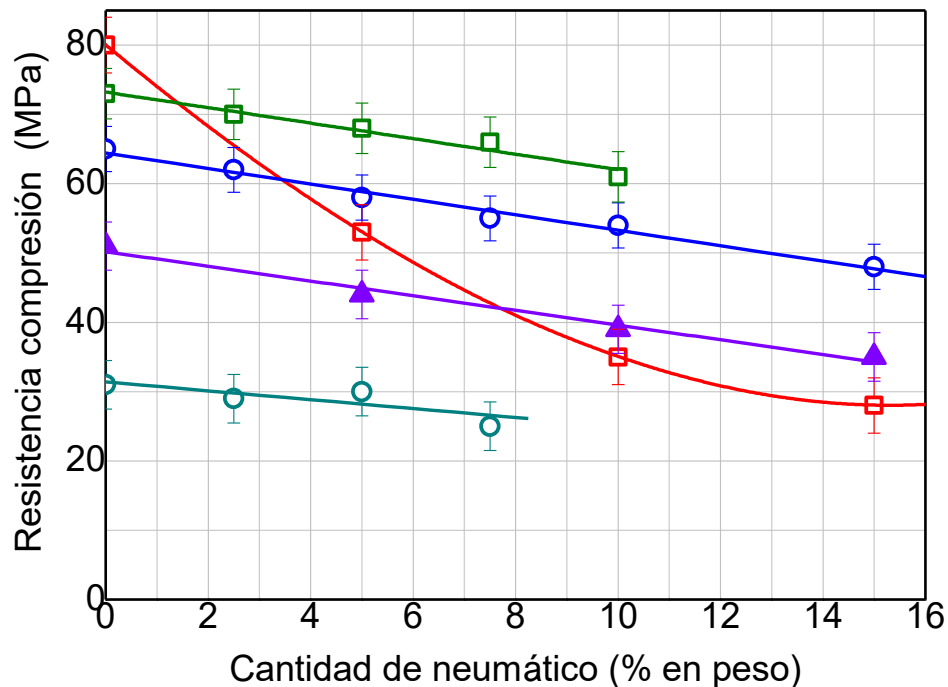


Fig. 1.4. Efecto del contenido de neumático triturado en la resistencia a compresión de la pasta de cemento con diferentes adiciones.

PN= Polvo de Neumático, HS= Humo de Sílice, AP= Agregados Pétreos,
TS= Tratamiento Superficial, M= Metacaolín.

Por otra parte, las diferentes cargas o adiciones de humo de sílice [56], metacaolín [57], de agregados pétreos [58] y los tratamientos superficiales [59], solo consiguen suavizar la tasa de pérdida de resistencia con respecto a la mezcla simple de cemento con partículas de neumático [2], la cual presenta la caída más abrupta. Además, la resistencia inicial de la mezcla (0% de neumático), nos

indica que en cada trabajo se utilizaron cementos de mayor o menor calidad, diferentes grados de finura en el tamaño de partícula del clinker, o variaciones en las cantidades de silicato tricálcico.

Esto significa que, sin importar el tipo de cemento Portland o la carga de refuerzo, el material de neumático puede disminuir la calidad de su resistencia a la compresión. Por otra parte, la Fig. 1.4 nos muestra que, independientemente de la adición que se emplee para mejorar la mezcla de cemento con polvo de neumático, la tasa de disminución de la resistencia de compresión (σ) en función de la cantidad de neumático (c), que corresponde a la pendiente de la curva, es aproximadamente la misma en todos los casos con un valor de $d\sigma/dc = -0.82$ (MPa/% en peso), excepto para la mezcla de cemento con partículas de neumático (PN).

Evaluar el efecto del contenido de las partículas de neumático en la resistencia de compresión es importante, debido a que los elementos de concreto son estructuras utilizadas para trabajar bajo este tipo de esfuerzos, siendo tal propiedad mecánica la de mayor interés para la industria de los cementos y concretos. Por lo tanto, en la presente investigación se determinó la resistencia de compresión y su evolución en el tiempo, para diferentes mezclas de cemento-neumático. Los resultados están descritos en la sección 4.2.

1.1.6.3. Resistencia a la flexión del cemento-neumático

Las investigaciones reportan resultados contradictorios en el estudio de la resistencia a flexión de las mezclas de cemento-neumático [1,2,4]. Si bien, algunos trabajos demuestran que la resistencia a flexión puede mejorar debido al contenido de partículas de neumático [1,2], otros autores reportan que la resistencia se mantiene o decae [3,4]. Además, al igual que para la resistencia de compresión, los resultados de resistencia de flexión presentan una gran variabilidad debido a la heterogeneidad del neumático triturado.

En condiciones similares, la diferencia entre los resultados para algunas investigaciones puede ser hasta del 25% [1-3]. Ante estas inconsistencias y, del mismo modo que para el cálculo del módulo de elasticidad (sección 1.2.6.1), la teoría de resistencia de materiales podría aportar claridad en la tendencia del comportamiento por flexión de la mezcla de cemento-neumático como una primera aproximación, ya que esta teoría es utilizada en el análisis y diseño de estructuras de materiales compuestos como el concreto convencional [60,61].

En primera instancia, los ensayos de flexión se realizan por medio de la técnica denominada “Ensayo de Flexión a Tres Puntos”. En este ensayo, se aplica una fuerza en el centro de una viga de dimensiones específicas y se mide la deflexión de ésta en el centro (Fig. 1.5).

Evidentemente, las dimensiones seleccionadas para la viga se mantienen constantes en todas las muestras. A partir de la teoría elástica [60], la tasa de deflexión de la viga en el centro viene dada por la ecuación:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{L^3}{48IE} \frac{dF}{dt} \quad \text{Ec. 1.10}$$

en donde D , L y F , son los parámetros correspondientes a la Fig. 1.5, E corresponde al módulo de elasticidad del material e I es el momento de inercia o segundo momento de área de la sección transversal de la viga, el cual está dado por:

$$I_{bc} = \iint r^2 dA \quad \text{Ec. 1.11}$$

en donde r es la distancia del elemento de superficie dA de la superficie S respecto a un eje bc , situado en el centroide de la sección transversal. Resulta evidente que, a geometría constante, L junto con I son constantes (dependen únicamente de la geometría de acuerdo con Ec. 1.11).

Por consiguiente, la única propiedad de la cual depende la tasa de deflexión es del inverso del módulo de elasticidad del material que conforme a la viga. Esto indica que, la deflexión de un material con bajo módulo de elasticidad va a ser enorme y rápidamente alcanzará su valor máximo de resistencia de tensión a la ruptura.

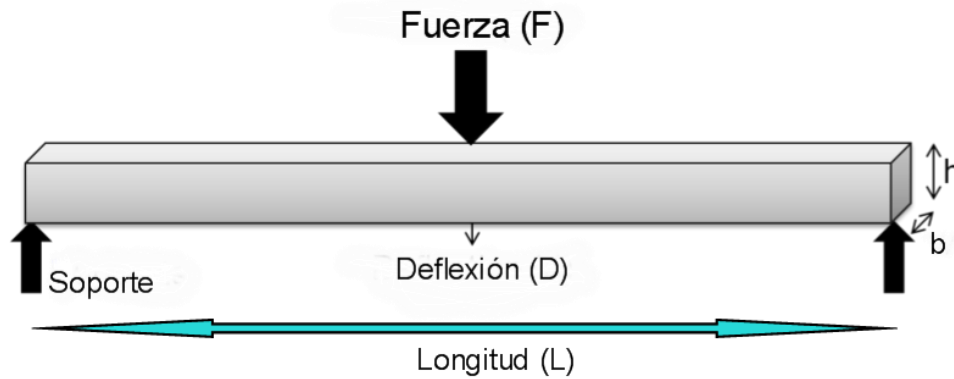


Fig. 1.5. Esquema del "Ensayo de Flexión de Tres Puntos".

Asimismo, la teoría de flexión simple [60] considera que, en una viga hecha de un solo material y sujeta a un momento flexionante (M), el eje del centroide o eje neutro (E.N.) no sufre cambio en su longitud. En consecuencia, hay fibras adyacentes al E.N. que son acortadas por esfuerzos de compresión (σ_c), mientras que las fibras opuestas son alargadas por esfuerzos de tensión (σ_t). Es así como la mayor deformación sucede en las fibras más alejadas al E.N., es decir, a una distancia y . De este análisis se puede deducir la ecuación de la teoría de flexión:

$$\frac{M}{I} = \frac{\sigma}{y} = \frac{E}{R} \quad \text{Ec. 1.12}$$

Siendo I , E y R el momento de inercia de área de toda la sección respecto al eje neutro, el módulo de elasticidad del material y el radio de curvatura de flexión, respectivamente. La Ec. 1.12, supone que I , E y R son constantes, siendo el material homogéneo e isotrópico.

Por otra parte, para modelar el comportamiento de una viga hecha de dos materiales diferentes, la teoría de flexión simple debe extenderse a la teoría de flexión de materiales compuestos [60,61]. Esta teoría indica que un material con dos módulos de elasticidad distintos tiene solución por medio del

método de la sección equivalente. Este procedimiento es aplicable a cualquier combinación de materiales.

En general, el método busca reemplazar de manera virtual uno de los materiales mediante una sección de área equivalente del segundo material. Esto se realiza con el fin de tener una sección equivalente total con un solo material y, por ende, con un valor constante en el módulo de elasticidad [60,61]. De esta manera, la teoría de flexión simple se vuelve aplicable. Dicho lo anterior, se considera una viga de cemento-neumático con sección rectangular de ancho c y peralte h , como se muestra en la Fig. 1.6, con un contenido de $X\%$ de neumático triturado.

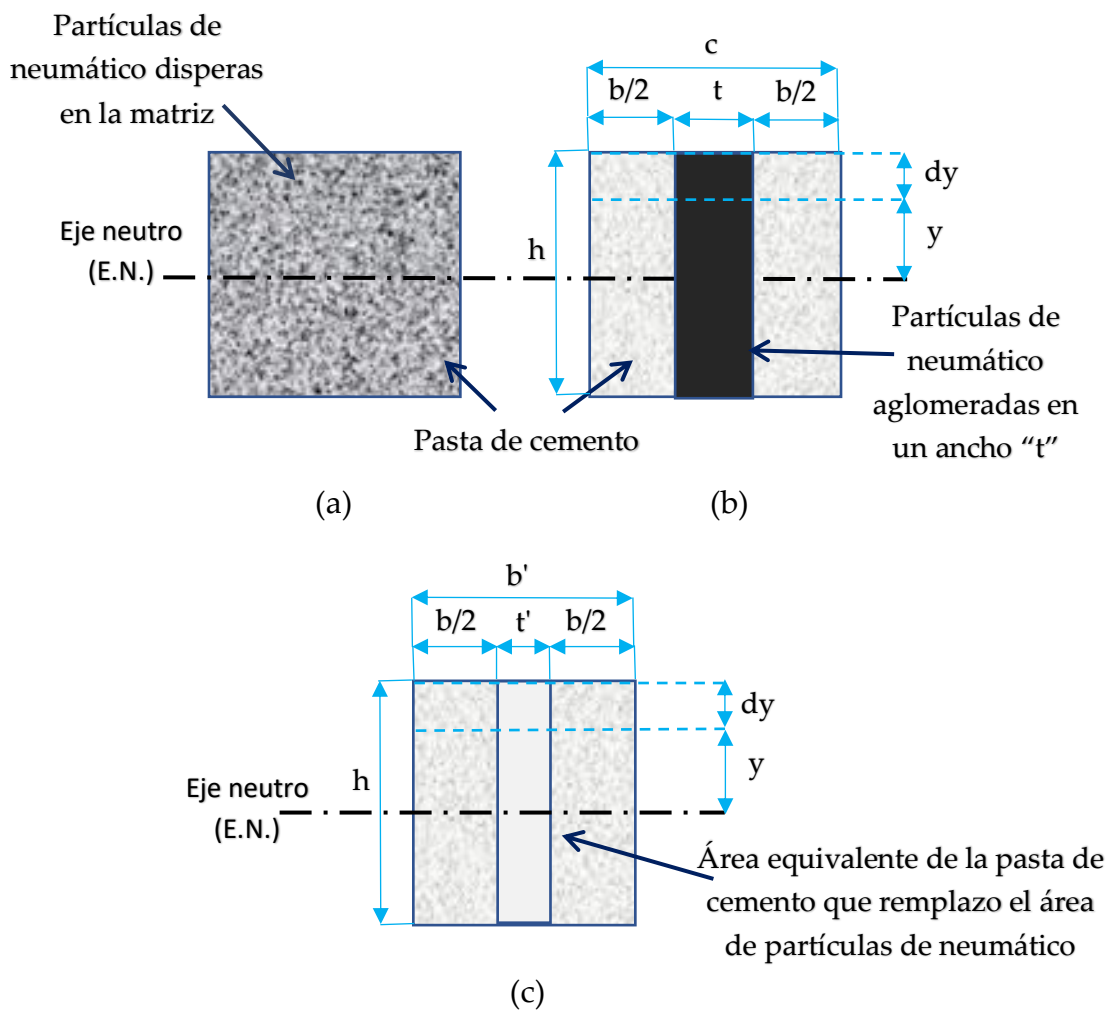


Fig. 1.6. Viga de un material compuesto de cemento-neumático: (a) sección transversal de la viga original y (b) sección transversal original considerando las partículas de neumático aglomeradas en un ancho t . (c) Viga equivalente de propiedades uniformes de pasta de cemento.

En la Fig. 1.6(a), se puede observar la sección transversal original de la viga de una mezcla de cemento con las partículas de neumático dispersas en la matriz. Sin embargo, para aplicar la teoría de sección equivalente es necesario obtener un ancho t que relacione al área de material de neumático disperso, como se observa en la Fig. 1.6(b). Finalmente, la Fig. 1.6(c), representa la transformación del área de material de neumático por una sección equivalente de pasta de cemento.

Es posible reemplazar el neumático por un área equivalente de pasta de cemento que mantenga la misma resistencia de flexión, es decir, con el mismo momento flexionante aplicado en la sección equivalente y en la original, de tal modo que la fuerza en cualquier diferencial de distancia dy en la viga equivalente es igual que en la sección que se reemplaza. Por lo tanto, siendo σ y σ' los esfuerzos en la sección transversal original de neumático y la sección equivalente de pasta de cemento, respectivamente; t y t' los anchos del área original de partículas de neumático y del área equivalente de pasta de cemento, respectivamente; se tiene que [60]:

$$\begin{aligned}\sigma t dy &= \sigma' t' dy \\ \sigma t &= \sigma' t' \\ \varepsilon E t &= \varepsilon' E' t'\end{aligned}\tag{Ec. 1.13}$$

Ya que $\frac{\sigma}{\varepsilon} = E$

Donde ε y ε' son la deformación en la sección original de neumático y de la sección equivalente de pasta de cemento, respectivamente; mientras que E y E' son el módulo de elasticidad del material de neumático y de la pasta de cemento, respectivamente.

Luego entonces, para que exista similitud entre ambas secciones, las deformaciones deben ser iguales y, por lo tanto [60]:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon' \\ E t = E' t' &\quad \text{o} \quad \frac{t'}{t} = \frac{E}{E'}\end{aligned}\tag{Ec. 1.14}$$

Es decir: $t' = \frac{E}{E'} t$ Ec. 1.15

Así, para reemplazar el área de las partículas de neumático mediante un área equivalente de pasta de cemento, el ancho t debe multiplicarse por el radio modular E/E' . Con esto, la sección equivalente es una de material completamente homogéneo.

El esfuerzo flexionante del neumático, se obtiene a partir del valor del esfuerzo en el mismo punto en la sección del material equivalente de pasta de cemento:

De la Ec. 1.13 $\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{t'}{t}$

Y de la Ec. 1.14 $\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{E}{E'} \quad \text{o} \quad \sigma = \frac{E}{E'} \sigma'$ Ec. 1.16

Por lo tanto, el esfuerzo flexionante en la sección equivalente de pasta de cemento se obtiene directamente con la teoría de flexión simple. Esto es, de la Ec. 1.12:

$$\sigma' = \frac{M y}{I} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Además, como $I = (b'h^3)/12$ (para la sección rectangular y con respecto al eje neutro), donde b' y h son el ancho y la altura de la sección transversal equivalente de pasta de cemento, respectivamente. Asimismo, $b' = b + t'$, donde b es el ancho del área de pasta de cemento en la sección transversal original (ver Fig. 1.6). Por lo tanto, de la Ec. 1.14 y la Ec. 1.17 se deduce que:

$$\sigma' = \frac{M y}{I} = \frac{12(M y)}{(b + \frac{E}{E'}t) h} \quad \text{Ec. 1.18}$$

La Ec. 1.16 y la Ec. 1.18, utilizadas para calcular la resistencia de flexión, son interesantes al estar en términos del radio modular. Por consiguiente, en la Ec. 1.18 se observa que si E/E' es muy pequeño (en el caso de la mezcla de cemento-neumático es 4.8×10^{-5}), el efecto de utilizar partículas de neumático en la resistencia sería prácticamente nulo, sin importar que tan grande sea la fracción del área de neumático para afectar el espesor t , ya que la diferencia de los módulos de elasticidad es aplastante. Por lo tanto, la resistencia de la mezcla de cemento-neumático sería la misma con o sin el contenido de neumático, sin importar la cantidad agregada.

Por el otro lado, de la Ec. 1.16 se puede deducir que, debido a la relación directamente proporcional entre la resistencia de flexión del neumático y E/E' , nuevamente la resistencia que podrá aportar el neumático a flexión sería prácticamente nula (4.8×10^{-5} veces σ'). Por ejemplo, si el orden de la resistencia de la pasta de cemento es de 1 MPa, la resistencia del neumático sería de 48 Pa, mientras que las resistencias de flexión reportadas están entre 5-8 MPa [21]. En conclusión, según la teoría de materiales compuestos, las partículas de neumático aportan una resistencia a la flexión prácticamente nula en las mezclas de cemento Portland.

Esto significa que, la pasta de cemento proporciona toda la resistencia del material compuesto. Luego entonces, la pasta de cemento no es un material eficiente ante los esfuerzos de flexión ni de tensión [8,10,21,62]. En el diseño convencional de estructuras de concreto, el criterio es considerar que la pasta de cemento no aporta resistencia a la masa endurecida contra este tipo de esfuerzos [62]. Sin embargo, la realidad no es que el concreto no resista esfuerzos de tensión/flexión, sino que su resistencia ante estos esfuerzos es muy baja [8,10,21]. Una regla empírica es considerar que la resistencia a la tensión/flexión del concreto convencional es el 7-12% de la resistencia de compresión [21]. No obstante, en las normativas de diseño y construcción existen ecuaciones para calcular la resistencia a tensión por flexión del concreto, mismas que la calculan en función de la resistencia de compresión (son prácticamente una fracción de ésta) y, además, están ajustadas para ser válidas únicamente con ciertas especificaciones para las mezclas cementantes [21,62].

Por lo tanto, puede concluirse que los resultados reportados, para las mezclas de cemento-neumático, son en realidad el valor normal de resistencia de flexión de la fracción de cemento hidratado existente en el material. Hay que recordar que, conforme aumenta la cantidad de neumático, la resistencia a compresión disminuye y, por lo tanto, con ello debería caer la resistencia de flexión. Adicionalmente, debería ser proporcional la caída entre resistencias [21,62,63]. Si la partícula de neumático aportara algún efecto, además de provocar la caída de resistencia de compresión, la relación de la resistencia de flexión/resistencia de compresión cambiaría con el aumento del contenido de neumático en la mezcla cementante. La Tabla 1.8, presenta los resultados de resistencia de compresión (σ_c) y flexión

(σ_f) reportados en la literatura para mezclas de cemento-neumático [4]. Adicionalmente, se presenta el cambio porcentual ($\Delta\%$) respecto a la mezcla de referencia (sin partículas de neumático) de la relación de resistencias (flexión/compresión), calculada por medio de la Ec. 1.19:

$$\Delta\% = \left| \left(1 - \frac{\sigma_f * C}{\sigma_c * F} \right) * 100 \right| \quad \text{Ec. 1.19}$$

donde C y F son la resistencia de compresión y de flexión de la mezcla de referencia, respectivamente; mientras que σ_c y σ_f son los valores de la resistencia de compresión y de flexión, respectivamente, para de la mezcla de cemento con un material adicionado (partículas de neumático u otro). En la Tabla 1.8, se puede notar que el valor de la relación de resistencias se mantiene constante debido a que la magnitud del $\Delta\%$ se mantiene prácticamente sin variación entre el 1-0.4%.

Tabla 1.8. Contenido de neumático, resistencia de compresión y flexión, y cambio porcentual de la relación de resistencias de flexión/compresión ($\Delta\%$) para la mezcla de cemento-neumático [4].

Contenido de neumático (% en peso)	Resistencia de Compresión (MPa)	Resistencia de Flexión (MPa)	$\Delta\%$ (%)
0	59.0	7.70	-
10	51.5	6.65	1.0
20	48.5	6.30	0.5
30	30.0	3.90	0.4

Por otra parte, la Fig. 1.7 muestra la relación entre la resistencia de compresión y la resistencia de flexión del Concreto Convencional (CC) [63], el Concreto Convencional reforzado con fibras de acero (CC_f) [64] y de la mezcla de cemento-neumático [4] analizada en la Tabla 1.8. Además, la Tabla 1.9 presenta los valores relativos a los contenidos de fibras de acero utilizados para la mezcla de CC_f, la resistencia de compresión y flexión, así como el cambio porcentual calculado ($\Delta\%$) de la relación de resistencias de flexión/compresión. En esta tabla se observa que el $\Delta\%$ sí tiene un cambio significativo que va de 3.7 a 34.7% conforme aumenta la cantidad de fibras de acero.

Asimismo, en la Fig. 1.7 se muestra que la tasa de cambio de la relación de resistencias, la cual es la pendiente de las curvas, se mantiene constante y tiene aproximadamente el mismo valor para el concreto convencional y la mezcla de cemento-neumático. En este caso, el promedio de la tasa de cambio corresponde a $d\sigma_f/d\sigma_c = 0.084$ (MPa/MPa). No obstante, en la curva de CC_f la pendiente cambia cerca de los 90 MPa de resistencia de compresión, mostrando un incremento abrupto en la resistencia de flexión del material.

Este cambio en la tasa promedio de la relación de resistencias de CC_f, que va desde aproximadamente 0.085 hasta 0.298 (MPa/MPa), indica el efecto de las fibras de acero anteriormente observado en el $\Delta\%$

de la Tabla 1.9. Es decir, la variación de la pendiente es debido a que el incremento en el contenido de las fibras si afecta el comportamiento de flexión del concreto convencional. No obstante, el incremento en la tasa de cambio de la relación de resistencias no ocurre para la mezcla de cemento-neumático y este hecho confirma que su comportamiento se corresponde con el del concreto convencional.

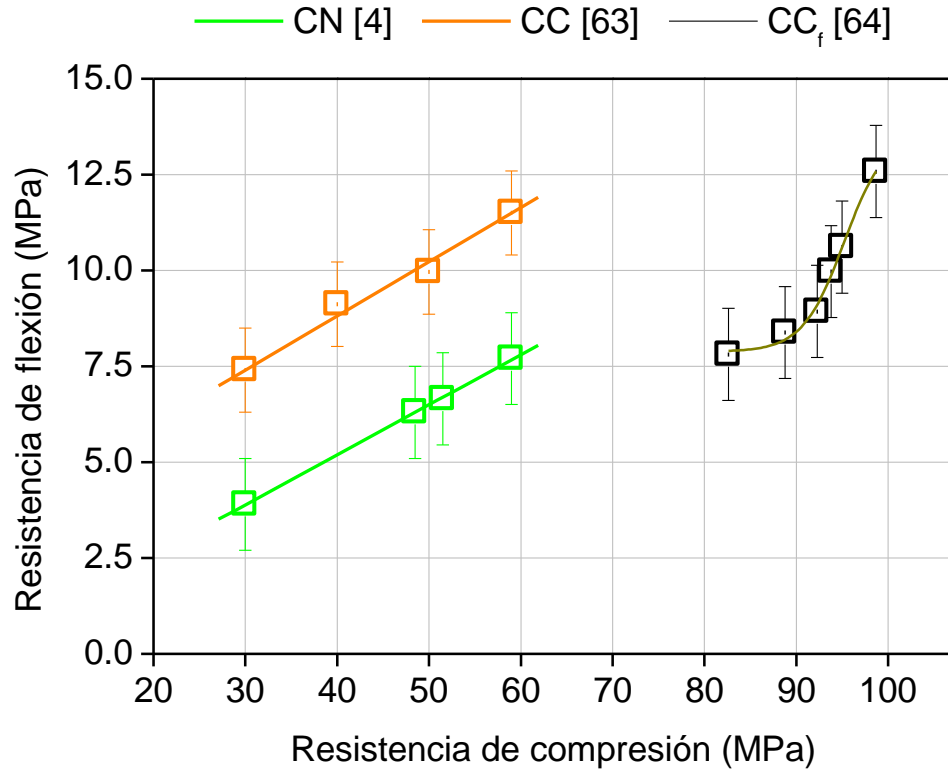


Fig. 1.7. Relación entre la resistencia de compresión y la resistencia de flexión del Cemento-Neumático (CN) [4], el Concreto Convencional (CC) [63] y el Concreto Convencional reforzado con fibras de acero (CC_f) [64].

Al analizar los datos experimentales obtenidos para la mezcla de cemento-neumático, se demuestra que la resistencia de flexión medida puede ser atribuida a la resistencia normal del cemento hidratado y que el aporte del material de neumático en la resistencia de flexión es nulo. Los incrementos de la resistencia de flexión normalmente reportados en las mezclas de cemento-neumático, son de ~10% con respecto a la mezcla de referencia (sin partículas de neumático) [1-3], lo cual fácilmente puede ser visto como un error experimental debido a la falta de homogeneidad en las partículas de neumático [1], la variación de la resistencia del cemento [21] o el proceso de mezclado [44].

Debido a que las conclusiones derivadas del análisis realizado por medio de la teoría de flexión de materiales compuestos y de los resultados experimentales previos indican que el efecto de las partículas de neumático en la resistencia de flexión de las mezclas cementantes es prácticamente nulo, en esta investigación se decidió no medir esta propiedad experimentalmente. No obstante, se aportan las presentes bases para la estimación de la resistencia de flexión en mezclas de cemento-neumático.

Tabla 1.9. Contenido de fibras de acero, resistencia de compresión y flexión, y valor del cambio porcentual de la relación de resistencias de flexión/compresión ($\Delta\%$) para CC_f [64].

Contenido de fibras de acero (% en peso)	Resistencia de Compresión (MPa)	Resistencia de Flexión (MPa)	$\Delta\%$ (%)
0	82.6	7.84	-
0*	88.5	8.40	0.0
0.25	91.9	9.04	3.7
0.50	93.6	10.07	13.4
0.75	94.75	10.70	19.0
1.0	98.57	12.60	34.7

*Nota: Esta mezcla contiene 0% en peso de fibras de acero y 10% en peso de humo de sílice.

Resumen del Capítulo 1

El enfoque de esta investigación experimental tiene su base en el apoyo al medio ambiente. Por lo tanto, con el fin de disminuir el problema que representan los neumáticos de desecho, se propone confinarlos mediante la matriz de cemento Portland. Asimismo, las condiciones idóneas para despertar el interés de la industria cementera por las mezclas de cemento-neumático, podrían ser: i) sustituir entre 10 y 15% en peso de cemento Portland con neumático triturado, lo cual, debido a la diferencia de densidades entre estos materiales, implica una sustitución del 25 al 45% en volumen. Además, ii) la mezcla de cemento-neumático debe igualar la resistencia de compresión de la pasta de cemento de referencia (sin contenido de neumático).

Tales condiciones no se han logrado por medio del enfoque actual basado en utilizar materiales de refuerzo y tratamientos superficiales. No obstante, como resultado de la revisión bibliográfica se postuló la siguiente hipótesis: puede existir un efecto inhibitor sobre la cinética de hidratación del cemento provocado por los compuestos de Zn/Pb, lo cuales están presentes en los neumáticos. En consecuencia, se propone corroborar dicho efecto inhibitor y compensarlo por medio de un catalizador (CaCl_2). El siguiente capítulo describe la metodología experimental para evaluar esta hipótesis, lo cual incluye: la base en las caracterizaciones de los materiales, de la cinética de hidratación y de las propiedades mecánicas, así como los diseños de mezcla y los procedimientos para la elaboración de las probetas a utilizar.

*CAPÍTULO 2: Selección de
metodologías para la
caracterización y elaboración
de mezclas de cemento-
neumático*

CAPÍTULO 2: Selección de metodologías para la caracterización y elaboración de mezclas de cemento-neumático.

El presente capítulo, cubre la metodología experimental y el diseño de mezclas cementantes utilizados en esta investigación. Diferentes técnicas de caracterización de materiales fueron aplicadas para conocer propiedades físicas, químicas y mecánicas de las principales materias primas y las mezclas cementantes. Las caracterizaciones del cemento Portland, el polvo de neumático triturado, la anhidrita de desecho, el humo de sílice y cloruro de calcio, se realizaron por medio de difracción de rayos x, análisis termogravimétrico, fluorescencia de rayos x y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Para caracterizar la cinética de hidratación de las mezclas de pasta de cemento, cemento-neumático, cemento-humo de sílice y cemento-CaCl₂, se utilizaron las técnicas de impedancia eléctrica, análisis térmico diferencial y difracción de rayos x. La caracterización de las propiedades mecánicas de las mezclas cementantes, se realizó por medio de ensayos de compresión con el fin de obtener la resistencia de compresión y el módulo elástico. Además, un diseño de mezclas fue necesario para mantener el control en las propiedades mecánicas de las mezclas [21,65].

2.1. Metodología experimental

La Fig. 2.1, muestra la metodología utilizada para desarrollar el presente trabajo de investigación, el cual contiene los siguientes pasos:

- 1. Investigación bibliográfica.-** se revisaron los antecedentes sobre el tema a desarrollar durante todo el estudio, con el fin de guiarse en este trabajo y analizar con precisión sus resultados. Esta información incluye el estado del arte respecto a: el proceso de elaboración y las propiedades fisicoquímicas del cemento, el neumático de desecho, la anhidrita de desecho y el humo de sílice; el efecto de los inhibidores y catalizadores inorgánicos en las reacciones de hidratación del cemento; la interacción entre la matriz de cemento y las partículas de neumático; las propiedades mecánicas de la mezcla cemento-neumático; las técnicas y ensayos para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las materias primas, así como para la caracterización de la cinética de hidratación y de las propiedades mecánicas de las mezclas cementantes. Adicionalmente, con base en la teoría de mecánica de materiales y los resultados de investigaciones previas, se aporta una justificación teórica para evaluar el módulo de elasticidad y la resistencia de flexión de las mezclas de cemento con partículas de neumático, mediante las ecuaciones que se aplican a los materiales compuestos.

2. **Caracterización de materiales.-** se refiere a la determinación de las propiedades físicas y químicas de los materiales de cemento Portland, polvo de neumático, anhidrita de desecho, humo de sílice y cloruro de calcio. Las técnicas utilizadas para la caracterización de estos materiales fueron: difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
3. **Diseño de mezclas.-** Este diseño se realizó para obtener una pasta de cemento de referencia de 60 MPa, utilizando un cemento Portland compuesto (75% en peso de clinker, 5% en peso de yeso y 20% en peso de carbonato de calcio) en todas las mezclas. Asimismo, el diseño se basó en tres aspectos: i) corroborar el efecto del polvo de neumático sobre la resistencia de compresión de las mezclas cementantes reportado en la literatura revisada, considerando el uso de los tratamientos superficiales (térmicos y químicos) y las cargas de refuerzo (anhidrita y humo de sílice); ii) evaluar el efecto del polvo de neumático y catalizadores inorgánicos (cloruro de calcio y humo de sílice) sobre la cinética de hidratación de la pasta de cemento; y iii) evaluar el efecto de los catalizadores inorgánicos sobre la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad en las mezclas de cemento-neumático.
4. **Diseño de experimentos factorial.-** se llevó a cabo un segundo diseño de mezclas con base en el diseño factorial 2^k , con el fin de extender el análisis de los resultados de resistencia de compresión obtenidos por el primer diseño de mezclas. Esto se realizó por medio de las herramientas que sólo este diseño de experimentos proporciona (gráfica de cubos, gráfica de efectos principales y gráfica de interacciones) para determinar el diseño de mezclas óptimo con base en los objetivos.
5. **Aplicación de tratamientos superficiales.-** para cumplir con el diseño de mezclas, fue necesario acondicionar los agregados de polvo de neumático y anhidrita de desecho por medio de tratamientos superficiales. Un total de seis tratamientos fueron aplicados: i) tres tratamientos se requirieron para preparar los agregados utilizados en la evaluación de la resistencia de compresión (polvo de neumático tratado térmicamente, anhidrita con hidróxido de amonio y el tratamiento mutuo entre el polvo de neumático y la anhidrita con remanente de ácido sulfúrico); y ii) tres más se utilizaron en el polvo de neumático con la finalidad de evaluar el efecto de los tratamientos sobre su respuesta mecánica (polvo de neumático tratado con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y térmicamente).
6. **Elaboración de probetas.-** se requirieron tres tamaños de probetas para diferentes mezclas, según el tipo de ensayo a realizar: i) pastillas de 3.0 cm de diámetro y 0.6 cm de altura para ensayos de difracción de rayos x y análisis térmico diferencial (cabe mencionar que estas últimas eran finalmente pulverizadas); ii) muestras de 1.27 cm de diámetro y 1.10 cm de altura para ensayos de impedancia eléctrica; y iii) cilindros de 2.54 cm de diámetro y 5.10 cm de altura para evaluar la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad. La elaboración de las probetas consideró la realización por triplicado de cada tipo de ensayo.
7. **Caracterización de la cinética de hidratación.-** la evaluación de las reacciones de hidratación del cemento, se realizó para medir el efecto del polvo de neumático, humo de sílice y cloruro

de calcio con respecto a la pasta de cemento. Las técnicas utilizadas para esta caracterización fueron: ensayos de impedancia eléctrica, difracción de rayos x y análisis térmico diferencial.

- 8. Caracterización de propiedades mecánicas.-** la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad fueron las propiedades mecánicas determinadas en diferentes mezclas cementantes. Se realizaron ensayos de resistencia de compresión en tres bloques: i) el primer bloque sirvió para evaluar el efecto del polvo de neumático (considerando el uso de tratamientos superficiales y cargas de refuerzo), utilizando las mezclas de: cemento con polvo de neumático, cemento con polvo de neumático tratado térmicamente, cemento con anhidrita de desecho, cemento con humo de sílice, cemento-anhidrita-neumático, cemento-anhidrita-neumático-humo de sílice. ii) El segundo bloque sirvió para evaluar el efecto de catalizadores inorgánicos en la mezcla de cemento con polvo de neumático, utilizando la combinación de: cemento con cloruro de calcio, cemento-neumático-cloruro de calcio, cemento-neumático-cloruro de calcio-humo de sílice. iii) El tercer bloque sirvió para evaluar el efecto de los tratamientos sobre la respuesta mecánica del polvo de neumático, utilizando: polvo sin tratar y tratado superficialmente con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y temperatura de 200 °C.

El módulo de elasticidad se obtuvo con dos fines: i) evaluar la evolución de la rigidez en las mezclas de cemento con polvo de neumático y cemento con cloruro de calcio, con respecto a la pasta de cemento; y ii) corroborar la efectividad de la teoría de materiales para calcular teóricamente el módulo elástico, por lo que se determinó el módulo elástico experimental de las mezclas de cemento con polvo de neumático, cemento-neumático-cloruro de calcio y cemento-neumático-cloruro de calcio-humo de sílice.

- 9. Análisis de resultados.-** a partir de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales, así como de la cinética de hidratación y comportamiento mecánico de las mezclas cementantes (incluyendo el diseño factorial 2^k), se realizó un análisis comparativo con el fin de evaluar los efectos de interés anteriormente descritos. Finalmente, se determinó la mezcla cementante catalizada con mayor cantidad de polvo de neumático y la menor cantidad de humo de sílice que mantuvo o superó la resistencia a compresión de la pasta de cemento.
- 10. Conclusiones.-** se resumen los principales hallazgos y resultados de esta investigación. Además, se proponen trabajos futuros en esta línea de investigación.

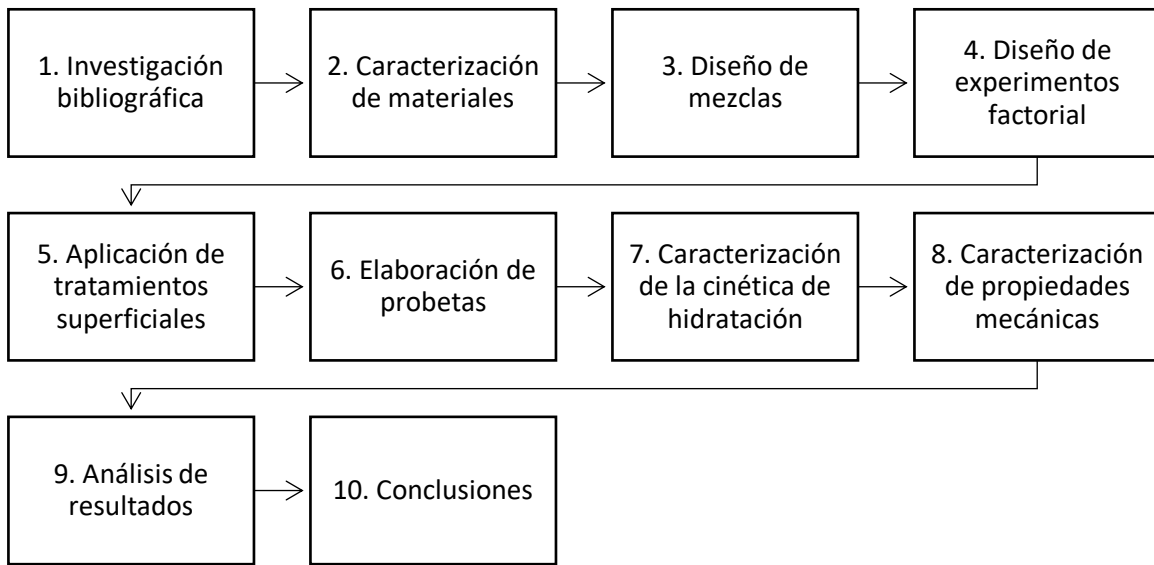


Fig. 2.1. Flujograma de actividades de la metodología experimental.

2.2. Caracterización de los materiales base

En esta sección, se tratan dos aspectos de la caracterización de las materias primas: las propiedades químicas y físicas. Las caracterizaciones de la estructura cristalina, la degradación térmica, la composición química y el tamaño de partícula, fueron estudiadas a través de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencia (DTA), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET), respectivamente [65]. Los materiales caracterizados por medio de estas técnicas fueron el cemento Portland, el polvo de neumático triturado, la anhidrita de desecho, el humo de sílice y el cloruro de calcio [66-71].

2.2.1. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX), es una técnica que es efectiva para determinar la estructura cristalina de los materiales y, por consecuencia, es posible identificar los compuestos químicos asociados a tal estructura [65]. En esta investigación, los materiales caracterizados por DRX fueron el clinker, el cemento Portland, el polvo de neumático, la anhidrita de desecho y el humo de sílice. Todas las caracterizaciones se realizaron con material en polvo y en un difractómetro BRUKER D8 Advance (radiación $\text{CuK}\alpha = 0.15405973 \text{ nm}$) con los siguientes parámetros de operación: un voltaje de 40 kV, un tamaño de pase de 0.01° , una posición de ángulo inicial de 5° , una posición final de 65° y un tiempo de recolección de datos de 1 segundo por tamaño de pase. Los resultados se reportan como una gráfica de intensidad de energía difractada (I) vs. las posiciones angulares entre el haz incidente de rayos X y el difractado (ángulo de difracción 2θ) [66-71]. Las determinaciones cuantitativas de las

fases minerales del clinker y el cemento Portland se realizaron por medio de refinamiento Rietveld, utilizando el software “Match!: Phase Identification from Powder Diffraction V. 3.9.0.158”.

2.2.2. Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) con Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) es una técnica que mide el cambio de masa en función de la temperatura, con el fin de analizar la descomposición y la estabilidad térmica de un material. Mientras que, el Análisis Térmico Diferencial (ATD), tiene como objetivo examinar los eventos térmicos (endotérmicos o exotérmicos) causados por los cambios de entalpía en la muestra (evaporación, fusión, etc.), basándose en la curva de los cambios de temperatura entre el material analizado y la referencia (ΔT) vs. la temperatura de la referencia (T). Estos eventos térmicos están asociados a la presencia de un compuesto químico por medio de su temperatura de descomposición térmica [65,72].

En esta investigación se realizó el ATG/ATD del polvo de neumático, con el fin de identificar sus componentes principales, así como predecir su estabilidad térmica en función de la temperatura para un ambiente controlado [73,74], lo cual es de importancia debido al tratamiento térmico aplicado más adelante. La Tabla 2.1, presenta las temperaturas de descomposición típicas para los compuestos del neumático [75-78]. El ATG/ATD, se realizó en un equipo LINSEIS L8500 a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno, partiendo de la temperatura ambiente y con una temperatura final de 850 °C, utilizando muestras en polvo de ~20 mg. El material de referencia utilizado fue alúmina. Los resultados de esta caracterización se encuentran en la sección 2.3.1.2. Además, el ATD en las mezclas cementantes permitió llevar a cabo el seguimiento de la cinética de hidratación (esto se detalla en la sección 2.4.2).

Tabla 2.1. Temperaturas típicas de descomposición térmica de los componentes presentes en los neumáticos de desecho [75-78].

Componente	Temperatura de descomposición térmica
Plasticantes, aceites y aditivos	225-265°C
Parafinas, hule natural	355-375°C
Hidrocarburos aromáticos, hule de butadieno/estireno-butadieno	465-525°C
Formación de carbón	550-600°C
Combustión del carbón	600-1000°C

2.2.3. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRX)

La fluorescencia de rayos X, es una técnica utilizada para el análisis químico elemental de muestras sólidas, que se basa en la interacción entre una fuente de rayos X y la estructura atómica del material [65]. En el presente caso, se utilizó un equipo BRUKER S2 PUMA, el cual emplea muestras en polvo

del material a analizar. Los materiales caracterizados mediante esta técnica fueron el polvo de neumático, el humo de sílice y el cloruro de calcio.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), puede examinar la estructura microscópica de un material y obtener información de su composición química por medio de espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) [65]. En esta investigación, se utilizó un equipo MEB JEOL-SEM-6610LV a 20kV, para analizar la morfología y el tamaño de partícula de la anhidrita de desecho y del polvo de neumático. Asimismo, se realizó un análisis por EDX al material de neumático.

2.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) puede alcanzar una resolución del orden de 0.1 nm [65], por lo cual, en esta investigación se utilizó para estudiar el tamaño de partícula del humo de sílice nanométrico. El equipo JEOL-200-CX se operó a 80keV y los resultados de esta caracterización se encuentran en la sección 2.3.1.4.

2.3. Diseño de mezclas cementantes

El diseño de mezclas puede definirse como el proceso de selección de los ingredientes adecuados de las mezclas cementantes, para determinar las cantidades relativas con el propósito de producir una mezcla económica y de ciertas propiedades requeridas con base en su aplicación. Entre las propiedades de mayor importancia se encuentran la manejabilidad, la resistencia mecánica y la durabilidad [21]. Para los fines de esta investigación, el diseño de mezclas de cemento-neumático hace énfasis en economizar el contenido de humo de sílice y cumplir con la resistencia mínima de la pasta de cemento de referencia (60 MPa). Por lo tanto, se estudiaron mezclas de pasta de cemento con polvo de neumático, anhidrita de desecho (CaSO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), humo de sílice y cloruro de calcio (CaCl_2). Se consideraron también los tratamientos superficiales del polvo de neumático por temperatura y mediante el H_2SO_4 procedente del CaSO_4 tipo fluoro-yeso.

La descripción de las materias primas utilizadas en esta investigación se presenta en la sección 2.3.1. La dosificación de las mezclas se presenta en la sección 2.3.2; mientras que la sección 2.3.3, detalla el proceso de elaboración de las probetas utilizadas. Por último, para extender el análisis de los resultados de resistencia de compresión del diseño de mezclas se aplicó un diseño de experimentos factorial de tipo 2^k , como se describe en la sección 2.3.4.

2.3.1. Descripción de las materias primas utilizadas

En esta sección, se presentan las propiedades físicas y químicas del cemento Portland, el polvo de neumático, la anhidrita de desecho, el humo de sílice y el cloruro de calcio, utilizados en este estudio. Estas propiedades, se obtuvieron a partir las caracterizaciones descritas en la sección 2.2.

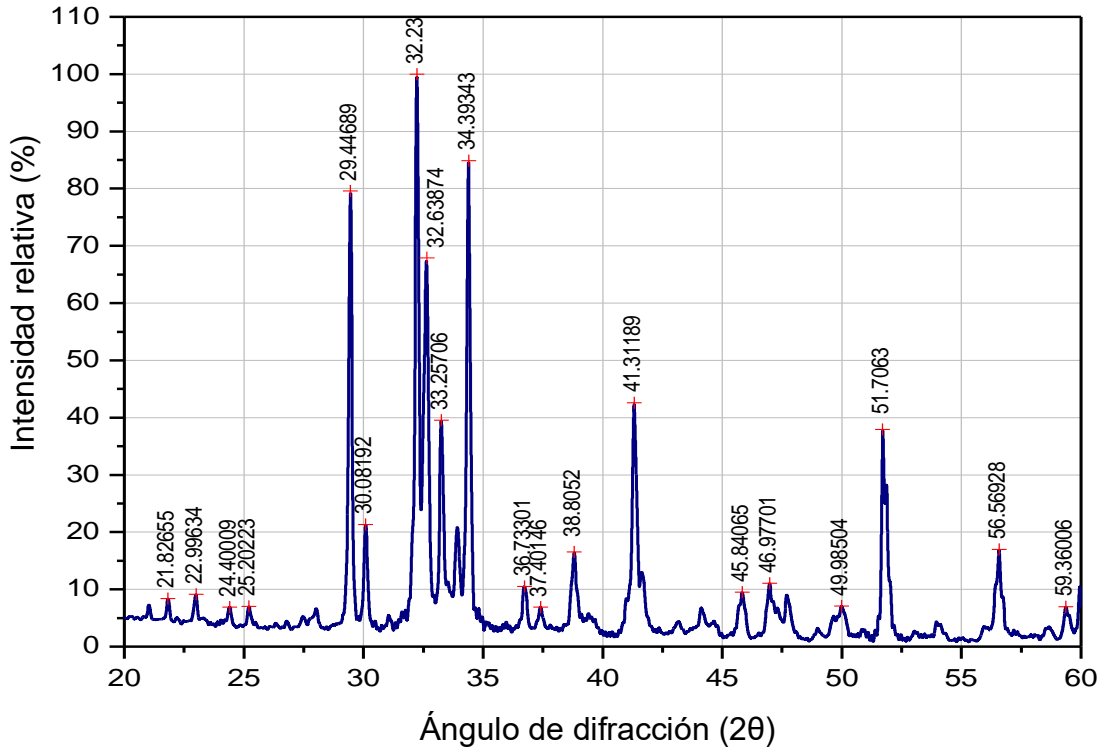
2.3.1.1. Cemento Portland Compuesto (CPC)

El patrón de DRX de las muestras en polvo de cemento anhidro, permite la determinación tanto cualitativa como cuantitativa del material. Si bien, la aplicación de este método se complica, debido al traslape de diferentes picos en un corto espaciamiento del ángulo difractado, este método es uno de los más utilizados para caracterizar y cuantificar las fases minerales en los cementos. Adicionalmente, la cuantificación de fases puede realizarse por medio del método Rietveld, el cual es una técnica de reconstrucción del patrón de difracción del material, mediante el refinamiento de los parámetros estructurales de la muestra, utilizando un modelo teórico basado en mínimos cuadrados y que busca emular al patrón de difracción experimental [8,65,66]. La fase predominante en el polvo de cemento anhidro es normalmente el silicato tricálcico (alita) y, por consiguiente, tiende a saturar las demás fases. Por ejemplo, los picos más intensos de silicato bicálcico (belita) se superponen con los de silicato tricálcico. Además, las impurezas presentes en el cemento pueden desplazar ligeramente estas complejas reflexiones. Por lo tanto, el análisis por DRX es una operación que requiere habilidad y experiencia debido a la superposición de las fases. La Tabla 2.1, muestra un patrón de difracción típico para el cemento Portland [8,10]. En esta investigación se obtuvieron los patrones de DRX del clinker y del tipo de cemento Portland utilizado en esta investigación.

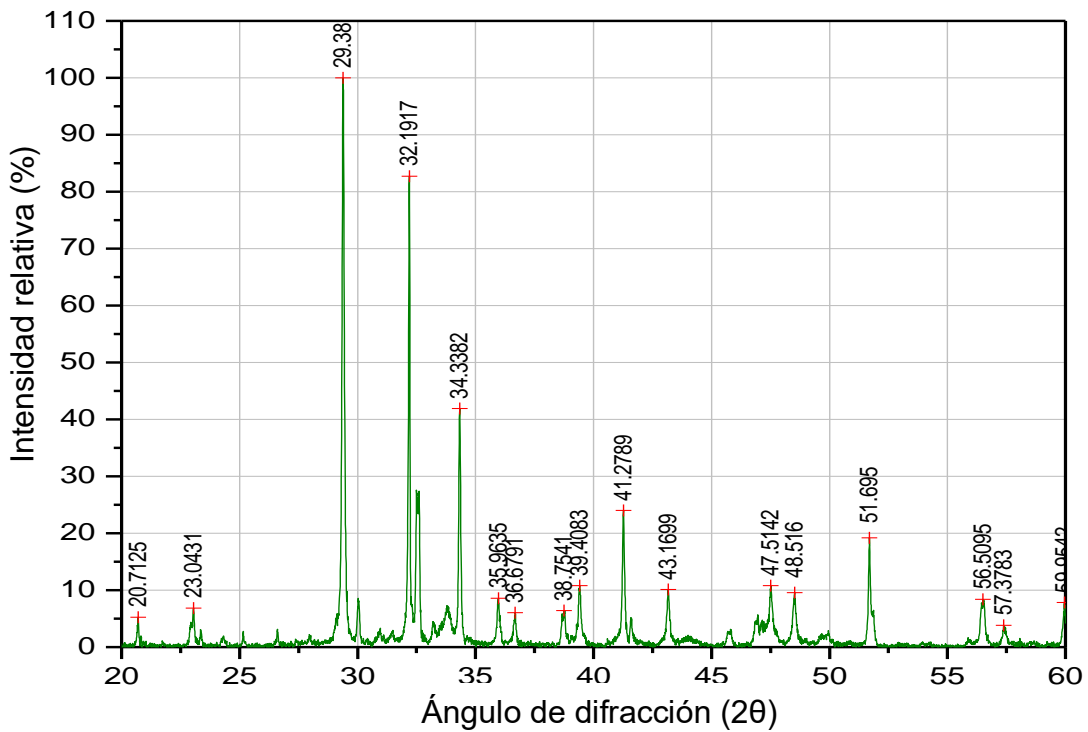
Tabla 2.2. Patrón de DRX típico en cementos Portland [10].

2θ	I/I ₀	Fase principal	2θ	I/I ₀	Fase principal	2θ	I/I ₀	Fase principal
11.7	5	Yeso	31.1	4	Belita, Yeso	45.8	10	Alita, Belita
12.1	6	Ferrita	32.2	100	Alita, Belita, Ferrita	47.0	11	Alita
14.9	6	Alita	32.6	85	Alita, Belita	47.4	8	Ferrita
20.7	7	Yeso	33.2	40	Aluminato, Alita	47.8	7	Aluminato
21.9	2	Aluminato	33.9	23	Ferrita	49.9	5	Alita, Ferrita
23.0	7	Alita	34.4	83	Alita, Belita	51.7	33	Alita
23.4	3	Belita	36.7	6	Alita	51.8	35	Alita
24.4	3	Ferrita	37.4	2	Belita	56.0	2	Alita
25.3	4	Alita	38.8	12	Alita	56.6	18	Alita, Belita
26.4	2	Belita	39.5	5	Belita	58.7	3	Belita, Ferrita
27.6	2	Belita, Alita	41.3	41	Alita, Belita	59.4	3	Aluminato
28.1	4	Alita, Belita	41,6	16	Alita, Belita	59.9	6	Alita
29.1	5	Yeso	44.1	6	Ferrita			
29.4	60	Alita	44.5	3	Belita			
30.1	19	Alita	44.7	2	Belita			

El cemento Portland utilizado en esta investigación, fue mezclado previamente por el fabricante con piedra caliza (CaCO₃), por lo tanto, pertenece a la clasificación de cementos Portland compuestos (CPC) [79]. Cabe señalar que el fabricante proporcionó una muestra representativa del clinker utilizado, con el fin de realizar la caracterización por DRX. El patrón de DRX de los polvos del clinker puro y del cemento Portland compuesto, comprendido entre los 20 y 65° del ángulo de difracción, se presentan en la Fig. 2.2(a) y (b), respectivamente.



(a)



(b)

Fig. 2.2. Patrón de DRX del (a) clinker y del (b) cemento Portland compuesto.

Se puede observar que ambos patrones de DRX, contienen los picos característicos de las fases principales previamente descritas en la Tabla 2.2, diferenciándose únicamente en el ángulo $2\theta=29.40^\circ$. Esto es debido a la presencia del CaCO_3 en el patrón del cemento Portland compuesto, lo cual puede observarse al comparar el incremento del pico en el ángulo $2\theta=29.40^\circ$ en ambos patrones de DRX. Este pico de difracción corresponde únicamente a los silicatos cálcicos en patrón del clinker puro (Fig. 2.2(a)); mientras que, en el patrón del cemento Portland compuesto (Fig. 2.2(b)), se corresponde con la superposición del pico de los silicatos cálcicos y el pico característico de intensidad relativa del 100% del CaCO_3 [80,65]. Finalmente, la cuantificación de los compuestos principales en el clinker original y el cemento Portland compuesto se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición química obtenida por método Rietveld para el clinker y el cemento Portland compuesto.

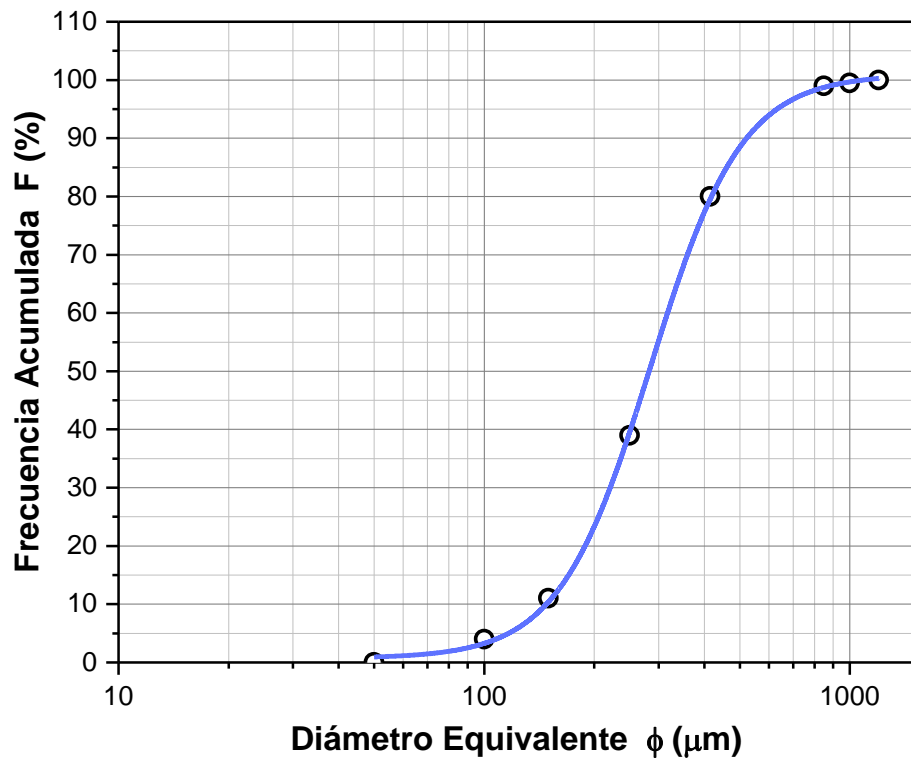
Clinker		Cemento Portland compuesto	
Compuesto	Cantidad (% en peso)	Compuesto	Cantidad (% en peso)
C_3S	70.3	Clinker	75.0
C_2S	11.1	CaCO_3	20.0
C_3A	8.0	Yeso	5.0
C_4AF	10.6		

C_3S = Silicato tricálcico, C_2S = Silicato bicálcico, C_3A = Aluminato tricálcico, C_4AF = Aluminoferrato tetracálcico

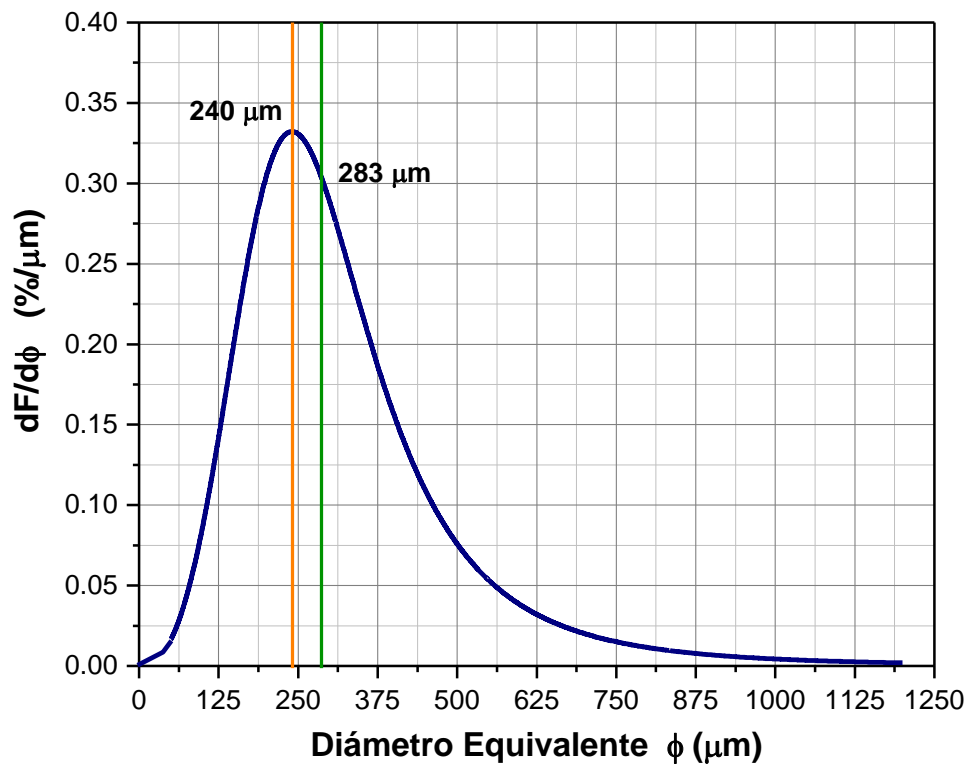
2.3.1.2. Polvo de neumático (PN)

El material de neumático como se recibió de la trituración fue cribado, presentando tamaños de partícula o de diámetro equivalente (ϕ) que variaron de 50 a 1000 μm (Fig. 2.3(a)). En general, la frecuencia acumulada del diámetro equivalente (F) producto de la molienda sigue comportamientos sigmoidales, tal como en esta investigación. Tomando en cuenta que la densidad de frecuencia acumulada del diámetro equivalente (también conocida en probabilidad y estadística como función de densidad de probabilidad), se corresponde con la derivada de la frecuencia acumulada con respecto al diámetro ($dF/d\phi$), se obtiene la gráfica de la Fig. 2.3(b). Esta gráfica de una distribución binomial positivamente sesgada puede describir la media, mediana y moda del diámetro equivalente de las partículas de neumático. Por lo tanto, de esta figura se concluye que la moda del diámetro equivalente es de 240 μm , la mediana es de 261.5 μm y que el valor medio es de 283 μm .

En esta investigación, se trabajó solamente con las partículas de tamaños por debajo del valor medio para disminuir los efectos desfavorables de la interacción cemento-neumático descritos en la sección 1.1.3, lo cual fue logrado por medio de una criba con malla 60. Esto se confirmó mediante MEB (Fig. 2.4), donde la imagen mostró el polvo de neumático con tamaños de 250 μm aproximadamente. La desviación estándar, según el análisis de tamaño de partícula obtenido mediante MEB, fue de 23.3 μm . Cabe mencionar que, aunque la criba se realiza con tal malla, ocasionalmente es posible que la trituración del neumático genere formas irregulares, donde una longitud de la partícula cumpla con el tamaño de la abertura de la malla y, sin embargo, la longitud perpendicular sea mayor que la esperada [81].



(a)



(b)

Fig. 2.3. (a) Curva del tamizado de las partículas de neumático y su (b) distribución de tamaños.

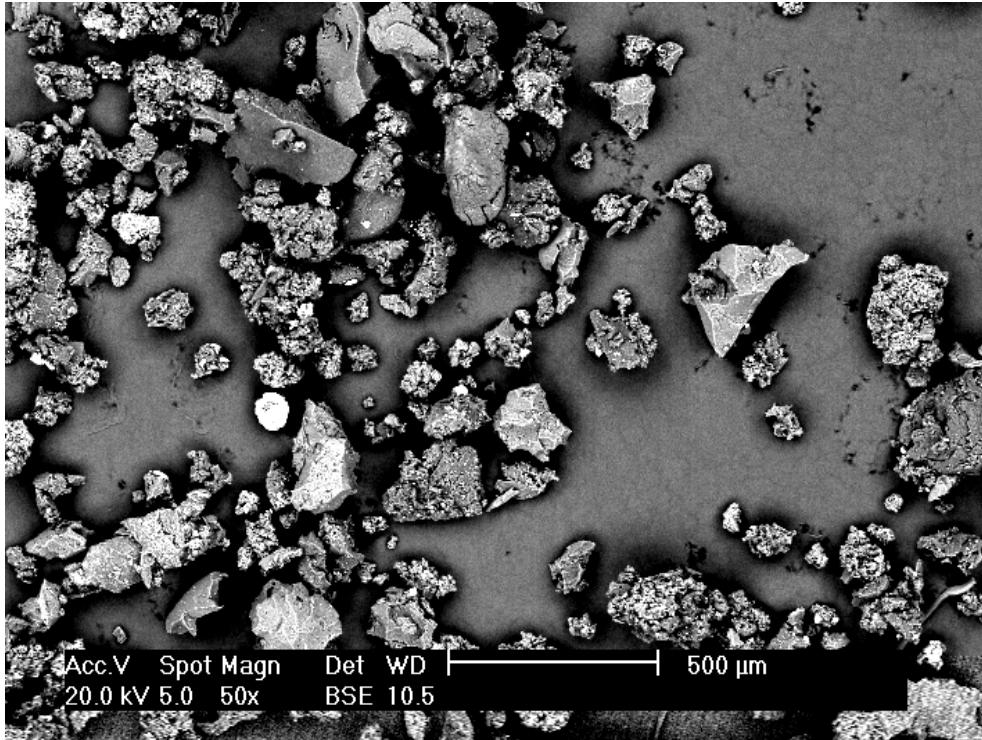


Fig. 2.4. Imagen MEB del polvo de neumático.

La Fig. 2.5(a) y (b), presenta el patrón de difracción del polvo de neumático y su curva de ATG/ATD, respectivamente. El patrón de DRX comprendido entre los 5 y 55° del ángulo de difracción (Fig. 2.5 (a)), muestra la estructura cristalina amorfa del material de neumático, característica de una gran cantidad de polímeros elastoméricos [67]. Además, confirma la presencia de las cargas con estructura cristalina del ZnO, SiO₂ y CaCO₃ [67,68]. Estas cargas inorgánicas, son típicamente utilizadas en la fabricación de neumáticos (como se describió en la sección 1.2.2.2). Asimismo, la Tabla 2.4 presenta los resultados de la caracterización por EDX y FRX del polvo de neumático.

Los resultados de FRX, muestran una cantidad importante de Zn, sin considerar elementos como el C, H y O; no obstante, por medio del análisis EDX, pudo confirmarse la presencia de algunos de estos elementos en el neumático. Tomando en cuenta la información de ambos análisis, así como, las composiciones reportadas en la literatura [4,81], se estima que el análisis de FRX representa ~10% en peso de las cargas en el polvo de neumático y, por lo tanto, los compuestos de Zn están entre el 3-4% en peso, mientras que los de Pb alcanzan el 2% en peso como máximo.

Finalmente, la curva de ATG/ATD del polvo de neumático (Fig. 2.5(b)), muestra que la descomposición térmica del polvo de neumático está determinada por cinco eventos térmicos, los cuales corresponden a las temperaturas de 245 °C, 365 °C, 512 °C, 663 °C, 744 °C. Como se indicó en la Tabla 2.1, la primera temperatura (245 °C), probablemente corresponde a la descomposición de los componentes menores en el polvo de neumático, es decir, los aceites, plastificantes y aditivos [75]. Posteriormente, mientras que el hule natural comienza a descomponerse cerca de los 365 °C, hules como el butadieno o el estireno-butadieno se degradan cerca de los 512 °C [76]. Finalmente, algunas cadenas de hidrocarburos que indican la completa degradación de los hules del neumático y el negro

de humo parecen degradarse a temperaturas mayores, lo cual puede corresponderse como los eventos de los 663 °C y 744 °C, respectivamente [77].

Es importante conocer la estabilidad térmica del polvo de neumático para anticipar su comportamiento ante el tratamiento térmico que será impuesto posteriormente. Se observa que la pérdida de masa a los 200 °C es prácticamente del 1%. Esta temperatura es de interés debido a que es la sugerida por O. Youssf [47] para realizar el tratamiento térmico, como se detalla en la sección 2.3.3.2.

Tabla 2.4. Resultados de análisis químico elemental por EDX y FRX para el polvo de neumático.

	EDX	FRX
Elemento	Cantidad (% en peso)	Cantidad (% en peso)
C	78.30	-
O	5.32	-
Na	1.26	-
Mg	0.49	-
Al	0.69	-
Si	1.16	0.82
P	0.49	0.51
S	2.42	1.54
Cl	0.39	0.10
K	0.30	0.17
Ca	1.40	1.19
Ti	0.23	0.26
Mn	0.17	0.15
Fe	1.20	1.39
Cu	0.55	0.88
Zn	3.41	4.52
Pb	2.07	1.7

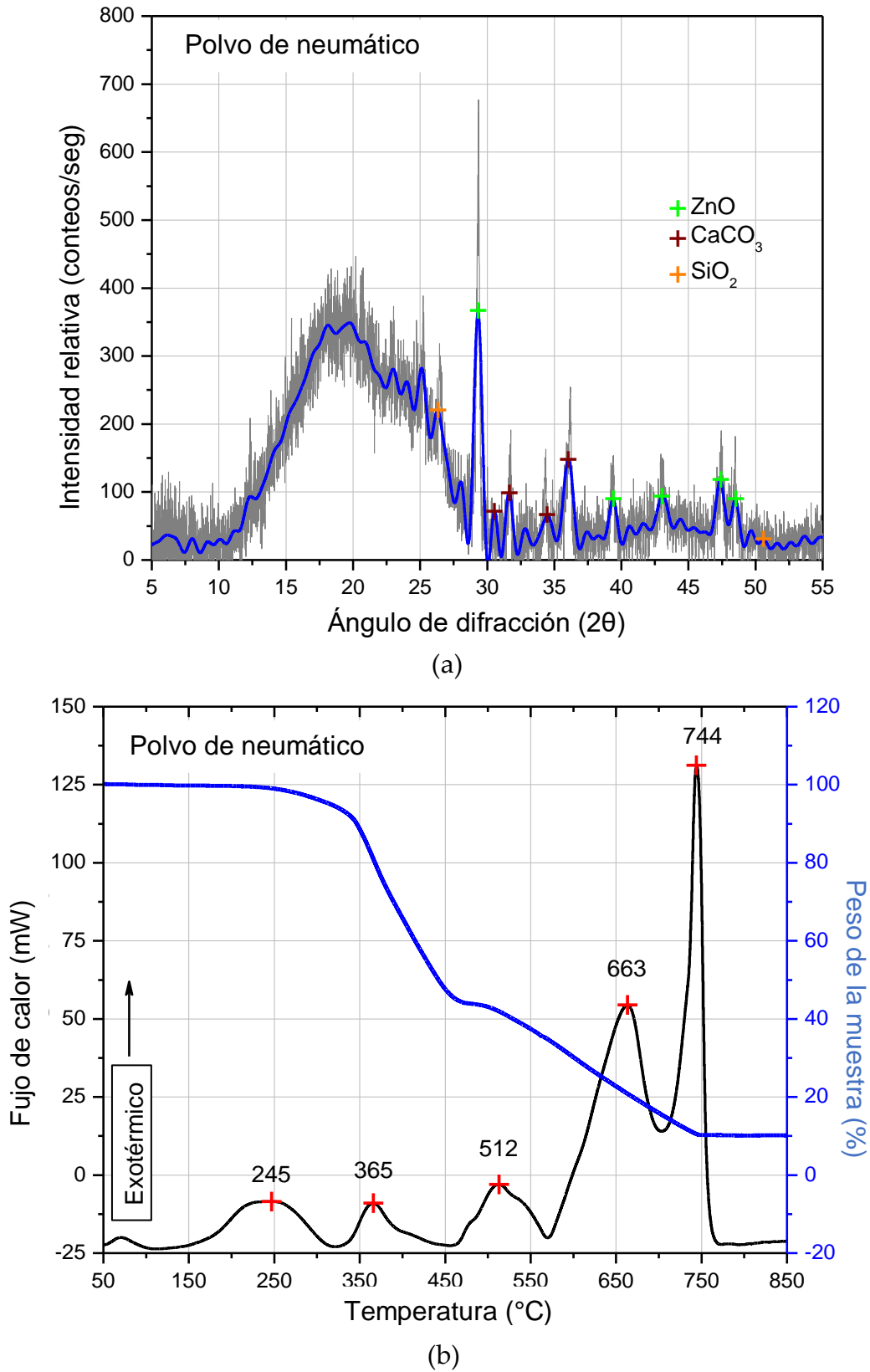


Fig. 2.5. (a) Patrón de DRX del polvo de neumático y su (b) curva de ATG/ATD.

2.3.1.3. Anhidrita de desecho (CaSO_4)

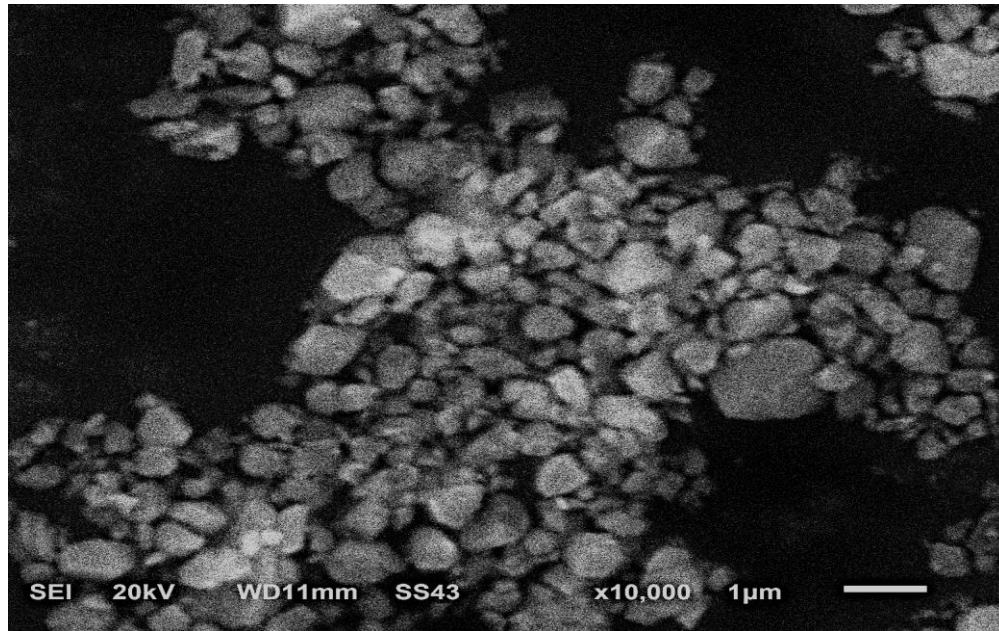
La anhidrita (CaSO_4) utilizada en esta investigación es del tipo fluoro-yeso. Una vez recibido el material, fue procesado por trituración. En la Fig. 2.6(a), se muestra una imagen de MEB de las partículas de CaSO_4 . El análisis de tamaño de partícula determinó un diámetro promedio de 750 nm. Asimismo, la Fig. 2.6(b) presenta el patrón de DRX de la anhidrita de desecho, comprendido entre los 20 y 60° del ángulo de difracción, el cual corrobora la presencia del CaSO_4 [69] y del CaF_2 [70]. Este último compuesto, posiblemente se mantuvo sin reaccionar durante la producción del ácido fluorhídrico.

2.3.1.4. Humo de sílice (HS)

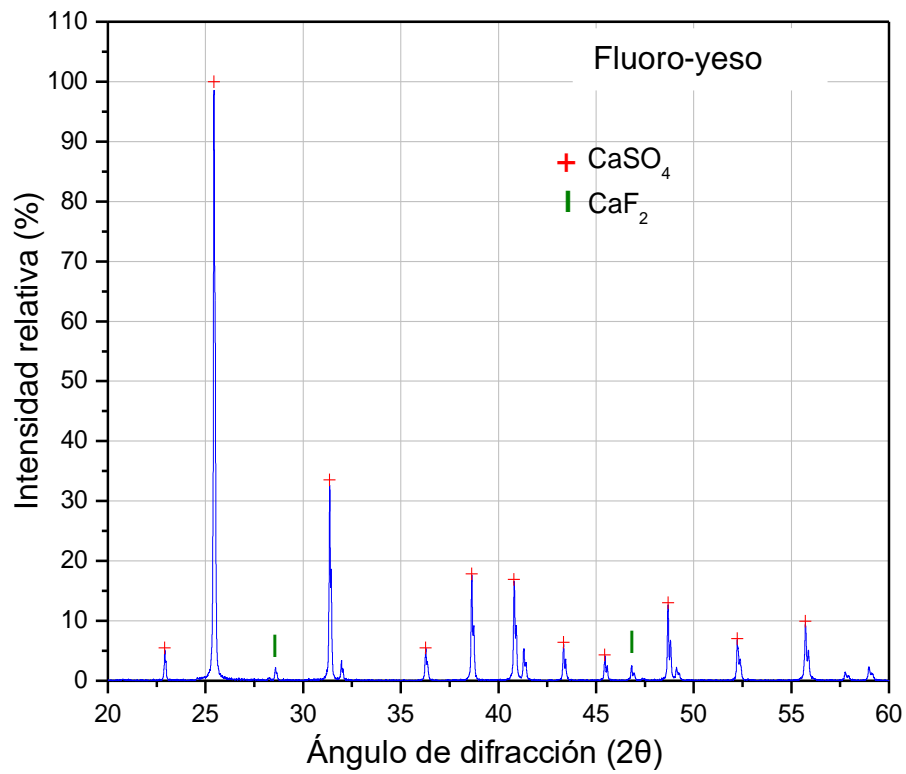
La Fig. 2.7(a), muestra una imagen de MET del humo de sílice utilizado en esta investigación, el análisis de tamaño de partícula confirma un tamaño promedio de 80 nm. El patrón de DRX del humo de sílice de la Fig. 2.7(b), comprendido entre los 5 y 65° del ángulo de difracción, confirma que contiene la fase amorfa del SiO_2 , la cual es característica de este material [71]. Asimismo, los resultados de la caracterización por FRX, muestran que la composición química del material contiene 99.87%Si y 0.13%Ca, es decir, se espera un contenido de ~99.87% en peso de SiO_2 (lo cual coincide con los datos del fabricante de 99.8% SiO_2 [82]).

2.3.1.5. Cloruro de calcio (CaCl_2)

El CaCl_2 utilizado es un polvo blanco, con una densidad de 2.15 g/cm³ y una solubilidad de 81.3 g/l (a 25 °C). Su tamaño de partícula es menor a 0.7 mm y la composición química es al menos un 97% CaCl_2 , según el análisis de FRX [83].

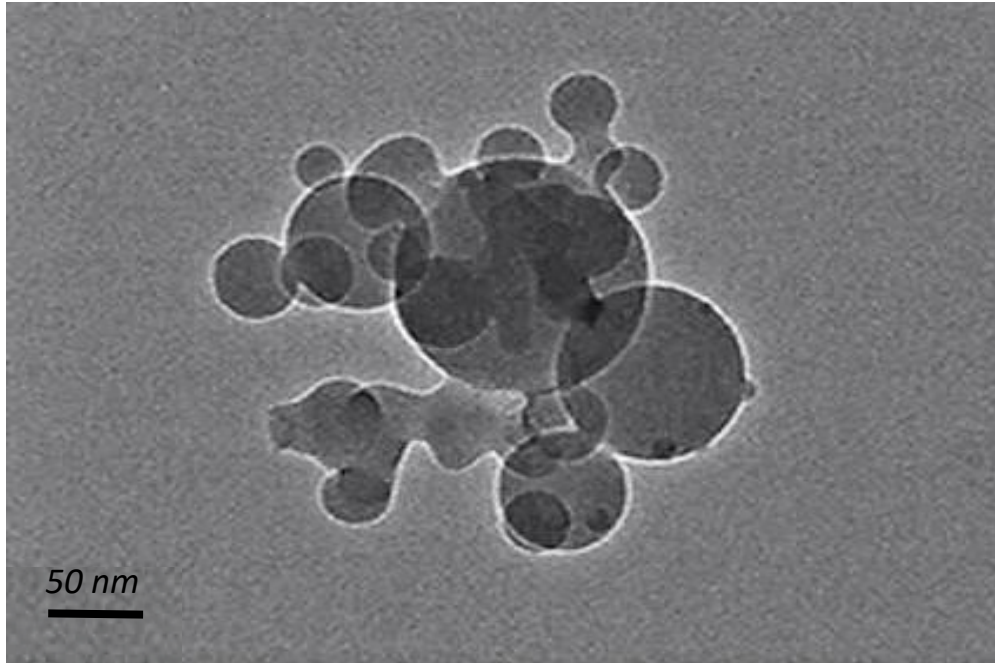


(a)

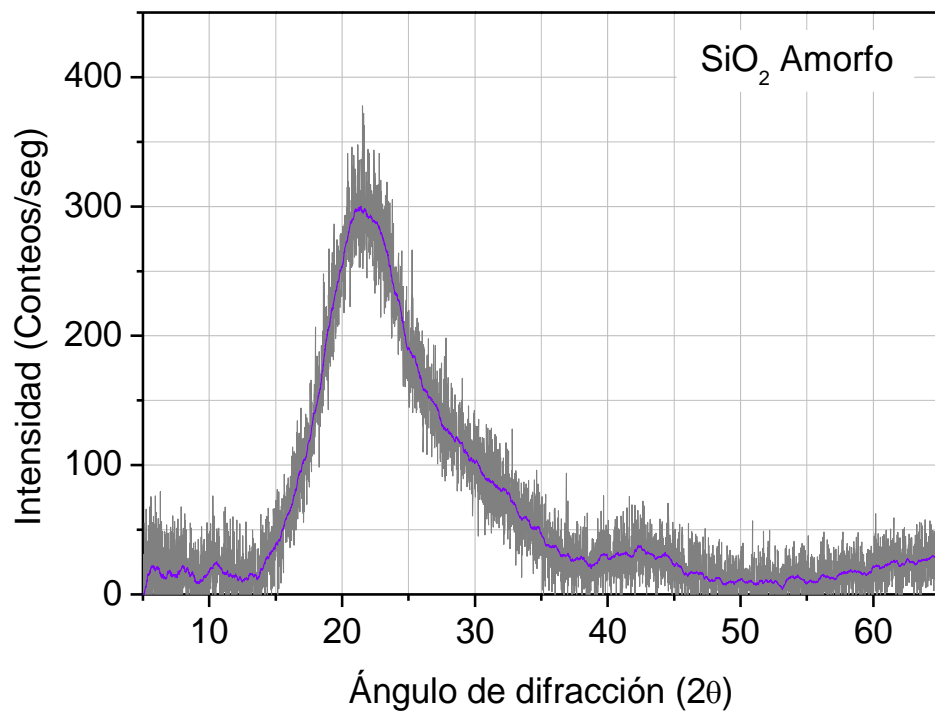


(b)

Fig. 2.6. (a) Imagen de MEB del CaSO_4 y su (b) patrón de DRX.



(a)



(b)

Fig. 2.7. (a) Imagen en MET del humo de sílice y su (b) patrón de DRX.

2.3.2. Dosificación de las mezclas cementantes

El estudio se llevó a cabo considerando mezclas de tipo binarias, ternarias y cuaternarias, mismas que se describen en la Tabla 2.5. Las diferentes mezclas, fueron seleccionadas con el fin de abarcar tres aspectos:

1. Corroborar el efecto del polvo de neumático sobre la resistencia de compresión de las mezclas cementantes, con base en la literatura revisada. Este diseño de mezcla consideró evaluar el efecto del polvo de neumático sin tratar, el polvo con tratamiento superficial (térmico o químico) y el polvo en combinación con cargas de refuerzo (anhidrita y humo de sílice).
2. Evaluar el efecto del polvo de neumático y los catalizadores inorgánicos (cloruro de calcio y humo de sílice) sobre la cinética de hidratación, con respecto a la pasta de cemento.
3. Evaluar el efecto de los catalizadores inorgánicos sobre la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad, en las mezclas cementantes.

En la Tabla 2.5, se puede observar que la cantidad de agua en las mezclas se mantiene constante en todos los casos, con una relación $a/c = 0.4$. El material cementante puede ser cemento Portland compuesto (CPC) o una combinación de cemento-humo de sílice, etc., según lo indique la respectiva dosificación. Para realizar las mezclas de cemento-neumático-anhidrita (CNA), la combinación de polvo de neumático con CaSO_4 , se obtiene como una mezcla homogénea en una proporción de neumático: $\text{CaSO}_4 = 3:1$, derivada del tratamiento superficial que se detalla en la sección 2.3.3.1. Todas las cantidades, son porcentajes en peso basados en la cantidad de cementante utilizada, excepto para el CaCl_2 , la cual se determinó respecto al peso total de la mezcla. La cantidad de CaCl_2 fue seleccionada debido a: i) se reporta que la cantidad del 5% en peso para el CaCl_2 , permite la máxima aceleración en el desarrollo de la resistencia de compresión a los 28 días de fraguado [8,10]. ii) El interés de incorporar este material es sólo para corroborar que el efecto de un catalizador puede contrarrestar el de los inhibidores del polvo de neumático. La cantidad óptima de humo de sílice (2.5% en peso) incorporada en las mezclas cementantes, se determinó como consecuencia de los resultados de resistencia de compresión (sección 4.2), donde se observó que esta es la cantidad mínima que conlleva el máximo efecto de refuerzo, es decir, el máximo incremento de la resistencia de compresión con respecto a la pasta de cemento de referencia.

Tabla 2.5. Diseño de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias.

Mezcla		Material	Contenido (% en peso)					a/c	
B I N A R I A	Cemento-neumático (CN)	Polvo de neumático (PN)	0	2.5	5	10	20	0.4	
		Cemento (CPC)	100	97.5	95	90	80		
	Cemento-neumático tratado térmicamente (CN _t)	Polvo de neumático tratado térmicamente (PN _t)	0	2.5	5	10	20	0.4	
		Cemento (CPC)	100	97.5	95	90	80		
	Cemento-Anhidrita (CA)	Anhidrita (CaSO ₄)	0	2.5	5	10	20	0.4	
		Cemento (CPC)	100	97.5	95	90	80		
	Cemento-Humo de Sílice (CHS)	Humo de Sílice (HS)	0	1.25	2.5	3.75	5	0.4	
		Cemento (CPC)	100	98.75	97.5	96.25	95		
	T E R N A R I A	Cemento-Neumático-Anhidrita (CNA)	Mezcla de PN con CaSO ₄ en proporción PN:CaSO ₄ = 3:1	0	2.5	5	10	20	0.4
			Cemento (CPC)	100	97.5	95	90	80	
		Cemento-Neumático-Cloruro de Calcio (CNc)	P. Neumático (PN)	0	2.5	5	10	20	0.4
			Cemento (CPC)	95	92.5	90	85	75	
Cloruro de calcio (CaCl ₂)			5						
C U A T E R N A R I A		Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Anhidrita (CHNA)	Humo de Sílice (HS)	2.5					0.4
	Mezcla de PN con CaSO ₄ en proporción PN:CaSO ₄ = 3:1		0	2.5	5	10	20		
	Cemento (CPC)		97.5	95	92.5	87.5	77.5		
	Cemento- Humo de Sílice-Neumático-Cloruro de Calcio (CHNc)	Humo de Sílice (HS)	2.5					0.4	
		P. Neumático (PN)	0	2.5	5	10	20		
		Cemento (CPC)	92.5	90	87.5	82.5	72.5		
		Cloruro de calcio (CaCl ₂)	5						

CPC= cemento Portland compuesto

2.3.3. Elaboración de las mezclas cementantes y preparación de agregados

La elaboración de todas las mezclas cementantes, se realizó por medio del siguiente método de mezclado y curado:

- i) Mezclar en seco el cemento con agregado(s) hasta homogeneizar.
- ii) Verter la cantidad de CaCl_2 en el agua y mezclar hasta homogeneizar la solución para el caso de los sistemas catalizados. Posteriormente, añadir la solución con CaCl_2 a los polvos secos y mezclar hasta homogeneizar la pasta. En el caso de los sistemas sin catalizador, añadir el agua destilada a los polvos secos y mezclar hasta homogeneizar la pasta.
- iii) Vaciar la mezcla fresca en el molde y compactar para lograr una distribución uniforme y evitar porosidades, por medio de un apisonador de acero de 10 mm de diámetro y 50 mm de altura. El vaciado se realizó en tres capas de aproximadamente el mismo espesor y cada capa se compactó con 25 golpes.
- iv) Desmoldar las probetas a las 24 hrs del vaciado.
- v) Curar las probetas en agua saturada con cal. La saturación de cal en el agua fue realizada por medio de un contenido de 2 gr/litro.

La elaboración y curado de las probetas se realizaron de acuerdo con las normas ASTM C39 y C31 [84,85]. Los tiempos de curado y las dimensiones de las probetas, variaron según el tipo de ensayo realizado, esta información se describe en cada sección según corresponde.

Cabe mencionar que, previamente a la preparación de algunas de las mezclas, fue necesario acondicionar los agregados de fluoro-yeso y del polvo de neumático, tratándolos superficialmente como se describe a continuación.

2.3.3.1. Tratamiento superficial del fluoro-yeso

La neutralización del remanente de H_2SO_4 contenido en la anhidrita de desecho, se realizó mediante un tratamiento superficial con hidróxido de amonio (NH_4OH) [86] o con el polvo de neumático. La anhidrita tratada con NH_4OH , fue utilizada para realizar las mezclas de cemento-anhidrita. En el caso del tratamiento de la anhidrita con el polvo de neumático, al finalizar la neutralización se obtiene una mezcla homogénea con una proporción de neumático: $\text{CaSO}_4=$ 3:1. Este agregado de neumático-anhidrita, se utilizó para elaborar las mezclas de cemento-neumático-anhidrita y cemento-neumático-anhidrita-humo de sílice. El procedimiento para realizar el tratamiento superficial de la anhidrita fue:

- i) Mezclar una solución de agua y fluoro-yeso hasta homogeneizar; ii) agregar el agente neutralizador (NH_4OH o polvo de neumático, según corresponda) y mezclar hasta homogeneizar; iii) repetir paso i) y ii) hasta obtener una solución con $\text{pH}= 7$; iv) filtrar y lavar el material sólido con agua destilada; v) secar al aire libre.

El control del pH durante el tratamiento superficial se realizó a través de un dispositivo OAKTON pH/CON 510 Series y todos los tratamientos se realizaron a $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente).

2.3.3.2. Tratamiento superficial del polvo de neumático

El tratamiento superficial del polvo de neumático se realizó para obtener dos tipos de agregados: i) el polvo de neumático tratado térmicamente y ii) el polvo de neumático tratado químicamente.

El procedimiento para realizar el tratamiento térmico fue [47]:

i) Colocar el polvo de neumático en una mufla a 200°C durante 1 hora; ii) enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente; iii) desaglomerar las partículas por medio de mortero.

Asimismo, siguiendo el procedimiento de la sección 2.3.3.1, se realizaron dos tratamientos químicos al polvo de neumático por medio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 23 °C y ácido clorhídrico (HCl) a 40 °C, con el fin de evaluar el efecto de los tratamientos superficiales sobre su comportamiento mecánico. Los resultados de esta evaluación se encuentran en la sección 4.1.

2.3.4. Diseño de experimentos

Siendo la experimentación parte del proceso científico y uno de los medios para conocer el funcionamiento de los sistemas y procesos, el diseño experimental es una herramienta fundamental en el área de la ingeniería, para mejorar el desempeño de un proceso de manufactura o en el desarrollo de nuevos procesos. Algunas aplicaciones típicas del diseño experimental son [87]:

1. Optimización de un proceso: significa mejorar el rendimiento de un proceso mediante la determinación de las variables que afectan la respuesta de este, mientras se reduce su variabilidad con respecto a los requerimientos proyectados. Esto disminuye costos y tiempos de desarrollo.
2. Diseño de un proceso o producto novedoso: se pueden llevar a cabo evaluaciones y comparaciones entre las configuraciones de diseños preexistentes y diseños novedosos. Esto permite identificar los factores y sus tratamientos o niveles, así como, las combinaciones de estos para evaluar el efecto sobre la respuesta de interés. Finalmente, se determinan los factores que tienen mayor influencia sobre el nuevo proceso o producto y, mediante su análisis, se mejora el diseño.
3. Caracterización de un proceso: se refiere a la selección y determinación de los parámetros de diseño, responsables del funcionamiento adecuado o deterioro del desempeño de un proceso.

Por lo tanto, el uso del diseño experimental en estas áreas resulta en procesos de fabricación más sencillos, con un menor costo, tiempos de diseño y desarrollo más reducidos, así como la mejora del desempeño y confiabilidad de los productos.

El diseño de experimentos consiste en el planteamiento experimental con base en un enfoque científico, cuyo objetivo es llevar a cabo un experimento por medio de la mayor eficiencia posible. Esto sugiere la obtención de datos adecuados para el análisis con métodos estadísticos que llevarán a conclusiones válidas y objetivas. El enfoque estadístico del diseño experimental es básico para lograr conclusiones significativas a partir de los datos recabados, debido a que es el único enfoque objetivo para su análisis al estar sujetos a errores experimentales. En consecuencia, el análisis

estadístico de datos y el diseño de experimentos se encuentran íntimamente relacionados, de tal modo que el método de análisis dependerá del tipo de diseño utilizado [21,87].

En este contexto, un experimento es el proceso mediante el cual, un conjunto de variables o factores (controlables y no controlables), transforman deliberadamente un material (unidad experimental) y esto resulta en una respuesta u observación. Asimismo, cada factor puede presentar un conjunto de niveles o tratamientos. Por lo tanto, los principales objetivos del experimento son determinar: i) los factores y tratamientos que tienen mayor influencia sobre la respuesta; y ii) que ajuste de los factores controlables y sus tratamientos, resulta en el valor deseado para la respuesta, con la mínima variabilidad y el menor efecto de los factores no controlables [21].

Asimismo, la experimentación forma parte de un proceso de aprendizaje. Todo inicia de un conjunto de conjeturas respecto a un fenómeno o sistema de interés, que llevan a la experimentación para generar datos sobre este y, después, se usa dicha información para establecer nuevas conjeturas, nuevos experimentos y así, sucesivamente. Estas conjeturas, pueden plantearse a partir de los conocimientos técnicos, teóricos y prácticos del experimentador acerca del sistema en estudio, lo cual es efectivo si se cuenta con un acervo suficiente. Sin embargo, este enfoque presenta básicamente dos desventajas: i) la combinación de los niveles de los factores que resultan en una respuesta no-satisfactoria, llevan al replanteamiento de un sin número de combinaciones con una nula garantía de éxito en cada ocasión; y ii) una respuesta satisfactoria, lleva a la suspensión del experimento sin la garantía de contar con la solución óptima [10].

Existe un enfoque eficiente que permite el estudio de los múltiples factores y los datos experimentales observados: el diseño factorial. Por diseño factorial se entiende que, en cada ensayo o réplica completa del experimento, se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores y, por lo tanto, cada experimento realizado o corrida incluye la aplicación de una de estas combinaciones. En este enfoque, las observaciones se usan para calcular los efectos individuales de cada factor sobre la respuesta, así como para determinar si existe una interacción entre estos.

Esta información permite conocer cual combinación de factor/tratamiento es la óptima para lograr una respuesta de interés y cual carece de importancia. Básicamente, mientras que el efecto principal representa si el cambio de tratamiento de un factor favorece a la variable de respuesta o no; el efecto de interacción muestra si el efecto del factor antes mencionado difiere al aplicar el cambio de tratamiento de otro factor. De esta manera, el diseño factorial implica un análisis sistemático de los efectos principales y la consideración de las interacciones, que en comparación con el enfoque basado sólo en el conocimiento técnico-teórico-práctico, proporciona resultados más eficientes para determinar los parámetros que afectan a la respuesta de interés y, además, con un número mínimo de experimentos [87].

Dentro de los diseños factoriales generales, hay casos especiales que son importantes por su uso generalizado en el trabajo de investigación y por su valor práctico. El más importante de estos casos es el diseño factorial 2^k , el cual consta de k factores, cada uno con sólo dos niveles, que bien pueden ser cualitativos o cuantitativos. Asimismo, una réplica del experimento se define por 2^k observaciones. Este diseño es de particular utilidad en las etapas iniciales de un trabajo experimental, donde es común investigar una gran cantidad de factores. Además, proporciona el número menor de corridas para estudiar los k factores en un diseño factorial completo. También cabe mencionar

que, el uso de dos niveles por factor sugiere que la respuesta tiene un comportamiento aproximadamente lineal para el rango de estos niveles, lo cual es un supuesto razonable al inicio del estudio de un proceso [21,87].

El diseño factorial 2^3 se utiliza cuando existen tres factores de interés, A, B, y C, cada uno con dos niveles, designados como nivel superior (+) y nivel inferior (-). Este diseño tiene una representación geométrica a causa de las ocho combinaciones de tratamientos que pueden realizarse, las cuales forman las aristas de un cubo y se le denomina: gráfica de cubo (Fig. 2.8). Las ocho corridas del diseño factorial 2^3 , se pueden enlistar como en la Tabla 2.6 para formar la matriz de diseño, donde las etiquetas (1), a, b, ab, c, ac, bc y abc, son las combinaciones de los tratamientos que, también, representan el total de las n observaciones hechas para cada combinación.

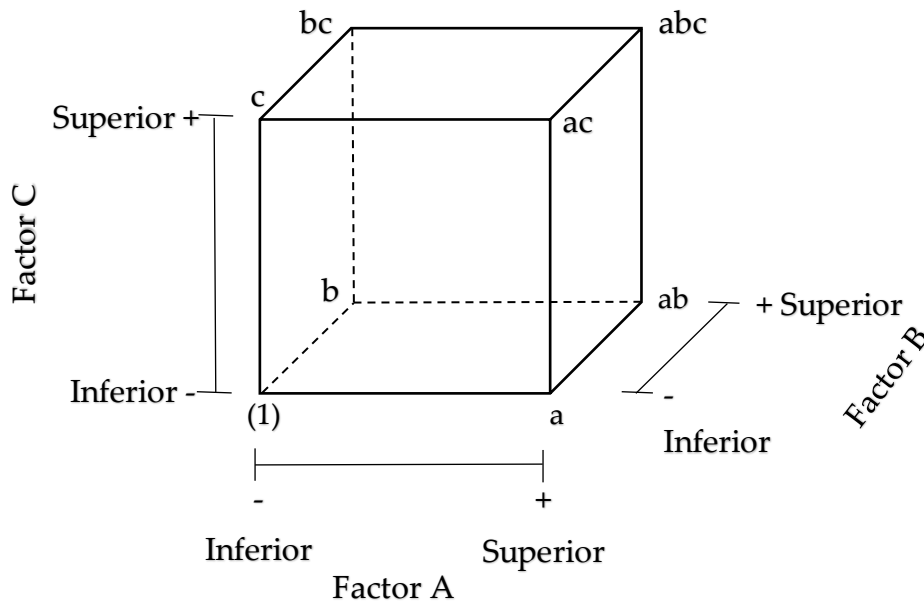


Fig. 2.8. Gráfica de cubo para el diseño factorial 2^3 .

Tabla 2.6. Matriz de diseño para el diseño factorial 2^3 [87].

Corrida	Factor			Etiqueta
	A	B	C	
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Además, las ocho combinaciones están asociadas a siete grados de libertad, donde tres de estos se refieren a los efectos principales de los factores A, B, C, y los cuatro restantes se relacionan con las interacciones del factor A con el factor B (AB), del factor A con el factor C (AC), del factor B con el factor C (BC) y de los tres factores simultáneamente (ABC) [87].

La estimación de los efectos principales de los factores A, B y C, se determina mediante las ecuaciones:

$$A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$B = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$C = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \quad \text{Ec. 2.3}$$

Mientras que, la estimación de los efectos de las interacciones de los factores AB, AC, BC y ABC, se determina mediante las ecuaciones:

$$AB = \frac{1}{4n} [abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)] \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$AC = \frac{1}{4n} [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$BC = \frac{1}{4n} [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad \text{Ec. 2.7}$$

Finalmente, el concepto de interacción puede representarse por medio de un modelo de regresión del experimento factorial para los factores A, B y C, como se define a continuación:

$$y = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC + \beta_{ABC} ABC + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{8n} [abc + bc + ab + b + ac + c + a + (1)] \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$\beta_A = \frac{A}{2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$\beta_B = \frac{B}{2} \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$\beta_C = \frac{C}{2} \quad \text{Ec. 2.12}$$

$$\beta_{AB} = \frac{AB}{2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$\beta_{AC} = \frac{AC}{2} \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$\beta_{BC} = \frac{BC}{2} \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$\beta_{ABC} = \frac{ABC}{2} \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde y es la respuesta, las β_i son parámetros cuyos valores deben determinarse y ε es el error aleatorio. Como se puede observar en las ecuaciones 2.9-2.16, las estimaciones de los parámetros β_i están relacionadas con los valores de los efectos de los factores, sean principales o de las interacciones. Además, estos parámetros son útiles para determinar cuantitativamente la contribución estos efectos; es decir, un valor relativamente pequeño de los parámetros β_i , indicarían si un efecto principal o una interacción es despreciable o inexistente [87].

2.3.4.1 Diseño factorial 2^3 para las mezclas cementantes

En esta investigación, el diseño factorial 2^3 se utilizó para determinar dos diseños de mezclas para efectuar el diseño de experimentos: i) mezcla de cemento-neumático-anhidrita-humo de sílice y ii) mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-cloruro de calcio. Los factores utilizados para evaluar el efecto sobre la resistencia de compresión (σ_c) de las mezclas cementantes fueron: i) polvo de neumático, ii) anhidrita, iii) humo de sílice y iv) cloruro de calcio. Los ensayos de resistencia de compresión se realizaron a los 28 días de fraguado.

El objetivo de estos diseños de mezcla alternativos al convencional descrito en la sección 2.3.2, fue aprovechar las herramientas de análisis del diseño factorial 2^3 para determinar la cantidad óptima de los factores con el fin de incorporar la mayor cantidad de neumático con la cual se alcanza la resistencia de compresión de la mezcla de referencia (60 MPa). El primero de estos diseños, considera los factores: i) polvo de neumático, ii) anhidrita y iii) humo de sílice. Mientras que, el segundo diseño considera los factores: i) polvo de neumático, iii) humo de sílice y iv) cloruro de calcio. La Tabla 2.7, presenta los niveles de los factores utilizados en ambos diseños, mientras que la Tabla 2.8, contiene la matriz experimental para los diseños de mezcla.

Tabla 2.7. Factores y niveles utilizados en esta investigación para el diseño factorial 2^3 .

Mezcla de Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Anhidrita		
Factor	Nivel	
	Inferior (% en peso)	Superior (% en peso)
Cantidad de Humo de Sílice	0	2.5
Cantidad de Polvo de Neumático	1.875	15
Cantidad de Anhidrita	0.625	5
Mezcla de Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Cloruro de Calcio		
Factor	Nivel	
	Inferior (% en peso)	Superior (% peso)
Cantidad de Humo de Sílice	0	2.5
Cantidad de Polvo de Neumático	1.875	15
Cantidad de Cloruro de Calcio	0	5

Estas combinaciones de factores y niveles fueron seleccionadas porque producen las mejores respuestas de resistencia de compresión en las mezclas cementantes, según se observó en el diseño de mezclas convencional de la presente investigación. Es por esta razón que son los factores de interés para cumplir con el objetivo de resistencia de compresión, incorporando la mayor cantidad de polvo

de neumático y la mínima concentración de humo de sílice. Las mezclas se elaboraron con base en los procedimientos de la sección 2.3.3 y las cantidades de los materiales son relativas al peso de cementante, excepto para el cloruro de calcio, el cual es una cantidad relativa al peso total de la mezcla. Este diseño factorial 2^3 fue realizado por medio del software “Minitab 18.1” y los resultados se encuentran en la sección 4.4.

Tabla 2.8. Matriz experimental del diseño factorial 2^3 utilizada en esta investigación.

Mezcla de Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Anhidrita				
Corrida	Factor			Etiqueta
	Humo de Sílice (% en peso)	Polvo de neumático (% en peso)	Anhidrita (% en peso)	
1	0	1.875	0.625	(1)
2	2.5	1.875	0.625	a
3	0	15	0.625	b
4	2.5	15	0.625	ab
5	0	1.875	5	c
6	2.5	1.875	5	ac
7	0	15	5	bc
8	2.5	15	5	abc
Mezcla de Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Cloruro de Calcio				
Corrida	Factor			Etiqueta
	Humo de Sílice (% en peso)	Polvo de neumático (% en peso)	Cloruro de Calcio (% en peso)	
1	0	1.875	0	(1)
2	2.5	1.875	0	a
3	0	15	0	b
4	2.5	15	0	ab
5	0	1.875	5	c
6	2.5	1.875	5	ac
7	0	15	5	bc
8	2.5	15	5	abc

2.4. Caracterización de la cinética de hidratación de las mezclas cementantes

La literatura reporta una relación entre el grado de avance de la cinética de hidratación y la resistencia de compresión de las mezclas cementantes. Para un contenido de 5% en peso de CaCl_2 , se puede esperar el efecto máximo de este catalizador con respecto a la pasta de cemento. Dicho efecto, conlleva la aceleración de las reacciones de hidratación a los 28 días de fraguado que representan un aumento en la resistencia de compresión de ~40% y, como máximo, sería posible alcanzar un incremento en

dicha resistencia de ~50% al utilizar en conjunto la cantidad óptima de humo de sílice (2.5% en peso) de esta investigación (ver sección 2.3.2) [8,10].

Asimismo, esta reportado que la pérdida de la resistencia de compresión de las mezclas de cemento con 10% en peso de neumático, esta entre el 40-60% a los 28 días de fraguado con respecto a la pasta de cemento [1]. En consecuencia, se parte de la hipótesis de que las reacciones de hidratación en esta mezcla de cemento-neumático se encuentran entre el 40-60% de desarrollo con respecto a la mezcla de referencia y, por lo tanto, como primera aproximación, este contenido de neumático es muy cercano al máximo efecto inhibitor que se podría compensar en esta investigación por medio de la combinación de los catalizadores de CaCl_2 y de humo de sílice [8,10,21]. Además, debido a que no existen precedentes respecto a la evaluación de la cinética de hidratación en mezclas de cemento-neumático, se ha decidido utilizar el 10% en peso de polvo de neumático bajo la suposición de que el efecto inhibitor es significativo para poder ser observado por medio de la técnica de difracción de rayos X; ya que, como se planteó inicialmente, el objetivo de evaluar la cinética de hidratación es sólo comprobar que existe un efecto inhibitor sobre las reacciones del cemento Portland.

Por lo tanto, la cinética de hidratación se estudió en cuatro tipos de mezcla: la pasta de cemento, el cemento con 10% en peso de polvo de neumático, el cemento con 2.5% en peso de humo de sílice y el cemento con 5% en peso de cloruro de calcio. Asimismo, para realizar el seguimiento de las reacciones de hidratación, fueron necesarias cuatro técnicas: Impedancia Eléctrica (IE), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Difracción de Rayos X (DRX). Los principios básicos para esta caracterización y las condiciones de operación de las técnicas se describen en las siguientes secciones.

2.4.1. Seguimiento por Impedancia Eléctrica (IE) de las mezclas cementantes

El método de Impedancia Eléctrica (IE), ha sido utilizado para caracterizar la evolución de la hidratación de los silicatos cálcicos durante el proceso de fraguado y de endurecimiento de las mezclas cementantes, ya que, la respuesta eléctrica puede reflejar los diferentes mecanismos existentes en términos de la química del material. Cuando se aplica un campo eléctrico oscilatorio a un material como la pasta de cemento, existe la presencia de iones que son capaces de desplazarse a lo largo del material, haciendo que se presente cierto grado de conducción eléctrica. Es evidente que esta conductividad disminuye conforme la mezcla cementante se solidifica. Por otra parte, la presencia de carga en la superficie de las partículas que conforman al cemento, aun cuando no pueden desplazarse libremente, son capaces de vibrar o de generar momentos dipolares bajo la acción de dicho campo eléctrico (Fig. 2.9). Los iones libres, junto con modos vibracionales y momentos dipolares inducidos, conllevan a la presencia de polarización en la pasta de cemento, cuya magnitud puede verse reflejada en términos de la impedancia que presenta el material en función del tiempo.

La frecuencia a la cual está alternando el campo eléctrico, juega un papel importante en los mecanismos de polarización, ya que, en función de la frecuencia, ciertos mecanismos serán más relevantes que otros. Por consiguiente, dependiendo de la curva de impedancia vs. tiempo, se puede monitorear el avance de las reacciones químicas que causan el fraguado y el endurecimiento de la pasta de cemento [88].

En esta investigación, se realizó el monitoreo de la hidratación de las mezclas por impedancia eléctrica durante las primeras 24 horas de fraguado y endurecimiento. La evaluación tiene como fin

registrar el cambio en la respuesta de resistividad vs. tiempo de las mezclas de pasta de cemento, de cemento con 10% en peso de polvo de neumático y de cemento con 2.5% en peso de humo de sílice. Los ensayos fueron realizados por triplicado a temperatura ambiente de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

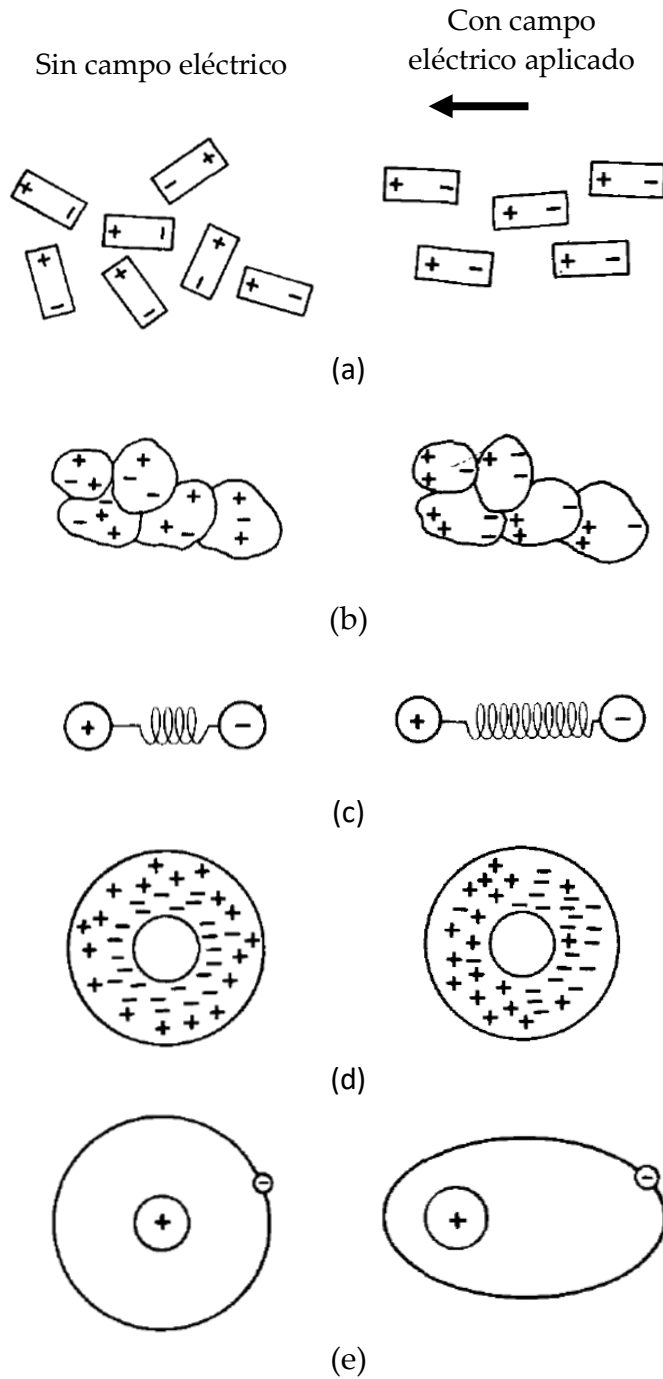


Fig. 2.9. Esquema con los mecanismos de polarización existentes en una pasta de cemento: (a) dipolar, (b) interfacial, (c) atómica/molecular (d) de capa coloidal y (e) electrónica [88].

Para medir la resistividad de las mezclas cementantes, se utilizó un equipo RCON de GIATEC SCIENTIFIC, el cual puede barrer de 1 a 10,000 Hz. Por lo general, en la literatura se ha encontrado que el utilizar una frecuencia de 500Hz, conduce a curvas representativas del fraguado [88]. En el presente trabajo de investigación, se emplearon muestras con un diámetro de 1.27 cm y una altura de 1.1 cm. Además, el equipo fue programado para que realizara determinaciones de impedancia cada 2 minutos por un periodo de 24 horas.

2.4.2. Seguimiento por Análisis Térmico Diferencial (ATD) de la formación de Ca(OH)_2 en las mezclas cementantes

Como se describió en la sección 1.2.1, la hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento Portland, trae consigo la producción de Ca(OH)_2 . Por lo tanto, el aumento de la cantidad de esta fase ha sido utilizada para evaluar el avance de las reacciones de hidratación [89]. El análisis térmico diferencial es una de las técnicas que permite observar este fenómeno, ya que, la reacción de descomposición



puede medirse por medio del cambio en la temperatura de la mezcla cementante a estudiar, respecto a la temperatura del material de referencia (alúmina). Esta reacción, se ve indicada en las curvas de análisis térmico diferencial como un evento térmico que ocurre entre los 420 y 560 °C. Dicho evento térmico está asociado con un pico de temperatura de tipo endotérmico, observable en la curva de la diferencia de temperatura (ΔT) vs. temperatura [90,91]. El área bajo la curva de tal pico es directamente proporcional al calor absorbido durante la reacción y, por consiguiente, a la cantidad del Ca(OH)_2 relacionado con esta reacción de descomposición. Finalmente, las cantidades de Ca(OH)_2 pueden estimarse por medio de una curva de calibración y graficarse en función del tiempo para determinar el avance de las reacciones de hidratación en los silicatos cálcicos [89].

Las muestras evaluadas por análisis térmico diferencial fueron la mezcla de pasta de cemento y de cemento con 5% en peso de CaCl_2 con 1, 3, 7 y 28 días de fraguado. Todas las mediciones se realizaron por triplicado en un equipo DTA-7 Perkin Elmer, utilizando muestras de ~55mg y con un programa de calentamiento que comenzó a temperatura ambiente y terminó en los 600 °C, aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de aire seco.

2.4.2.1. Curva de calibración

La Fig. 2.10, muestra la curva de calibración utilizada en esta investigación para evaluar las áreas del pico endotérmico debido a la descomposición del Ca(OH)_2 en las mezclas de cemento Portland compuesto- Ca(OH)_2 . La calibración se realizó para cantidades del 8, 12, 16 y 20% en peso de Ca(OH)_2 . Se puede observar una buena correspondencia entre la tendencia lineal y los datos experimentales hasta el 20% en peso, lo cual demuestra la aplicabilidad del análisis térmico diferencial para estimar la cantidad de Ca(OH)_2 .

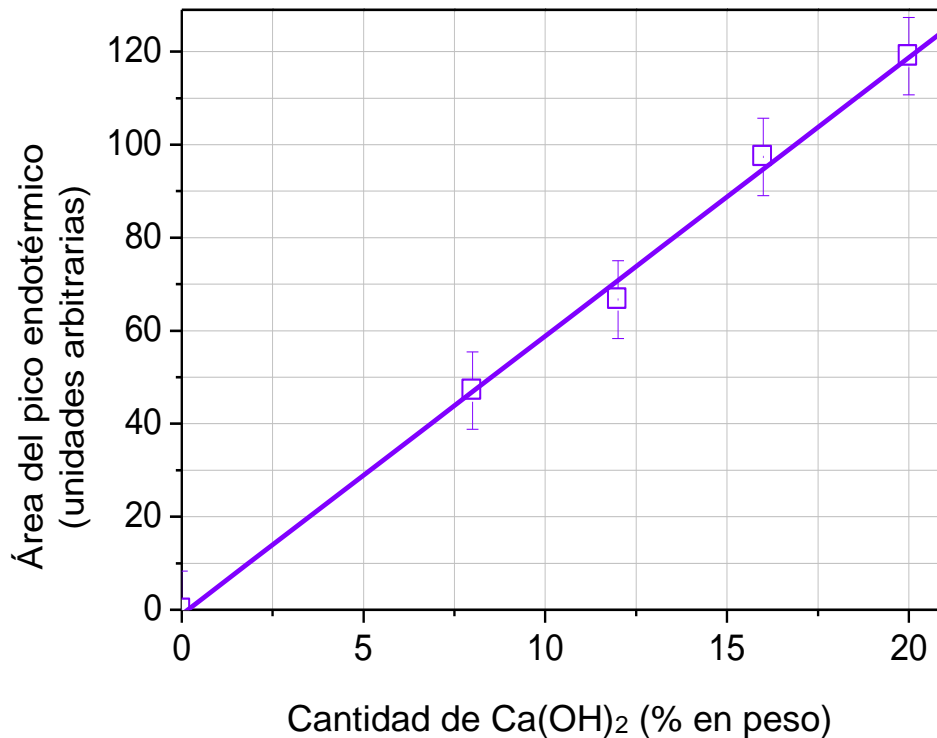


Fig. 2.10. Curva de calibración para la estimación de la cantidad de Ca(OH)_2 mediante análisis térmico diferencial.

2.4.3. Seguimiento por Difracción de Rayos X (DRX) de la formación de Ca(OH)_2 y la reacción del silicato tricálcico en las mezclas cementantes

Durante el avance de las reacciones de hidratación, la formación del Ca(OH)_2 está asociada con la hidratación de los silicatos cálcicos, principalmente, la reacción del silicato tricálcico durante los primeros 28 días de fraguado. Como se detalló en la sección 2.2.1.1, es posible identificar el silicato tricálcico por medio de DRX en el cemento anhidro y, por lo tanto, es posible identificar el silicato tricálcico sin reaccionar en las mezclas cementantes. Asimismo, el compuesto de Ca(OH)_2 tiene una estructura cristalina hexagonal, con un patrón de difracción característico que puede ser identificado por este método [8,10,92,93].

Descrito cualitativamente, el pico de difracción más intenso del Ca(OH)_2 se encuentra en el ángulo $2\theta = 34.088^\circ$, correspondiente a la familia de planos (101); mientras que, tres de los principales picos de difracción del silicato tricálcico, se encuentran en los ángulos $2\theta = 29.472^\circ$, $2\theta = 32.255^\circ$ y $2\theta = 34.412^\circ$, siendo el último, el pico de intensidad relativa del 100%. Desafortunadamente, al igual que

el pico asociado al Ca(OH)_2 , el pico de mayor intensidad del silicato bicálcico aparece en el ángulo $2\theta = 34.397^\circ$, muy cercano al del silicato tricálcico en $2\theta = 34.412^\circ$. Dada la proximidad de estos picos, la determinación de los patrones de difracción se debe de efectuar en condiciones experimentales de operación muy rigurosa.

En general, esto implica que, conforme avanza la reacción de hidratación de los silicatos cálcicos y se da lugar a la formación del Ca(OH)_2 , el pico de difracción en $2\theta = 34.088^\circ$ asociado al hidróxido de calcio, crecerá en intensidad al aumentar la cantidad de Ca(OH)_2 producido. Asimismo, los picos de difracción asociados al silicato tricálcico ($2\theta = 29.472^\circ$, $2\theta = 32.255^\circ$ y $2\theta = 34.412^\circ$) disminuirán de intensidad en la medida que este silicato se consume en la reacción de hidratación. Finalmente, en función de la calidad de los patrones de difracción, se realiza una evaluación cuantitativa de Ca(OH)_2 y del silicato tricálcico sin reaccionar, obtenidas por el método de Refinamiento Rietveld. La confiabilidad de este método dependerá de los datos medidos y del software que sea empleando [93].

En esta investigación, el seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX se realizó para las mezclas de pasta de cemento, de cemento con 5% en peso de CaCl_2 y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático. Las probetas utilizadas tenían un diámetro de 3 cm y una altura de 0.6 cm. Las mediciones se llevaron a cabo a diferentes tiempos de fraguado (1, 3, 7 y 28 días de fraguado). Finalmente, a partir de los resultados de análisis químico obtenidos con el procesamiento de los datos en el software "Match!", se obtuvo la evolución de la reacción de hidratación mediante las cantidades de Ca(OH)_2 y silicato tricálcico sin reaccionar en función del tiempo.

2.5. Caracterización de las propiedades mecánicas de las mezclas cementantes

La respuesta mecánica bajo esfuerzos de compresión en el estudio de las mezclas de cemento Portland puede ser modificada por el efecto de agentes inhibidores, como los compuestos presentes en el polvo de neumático, y por el efecto de agentes catalizadores como el humo de sílice y el cloruro de calcio. La modificación de las propiedades mecánicas es a causa del retraso o aceleración de las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos del cemento Portland como se detalló en la sección 1.2.5. En consecuencia, por medio de evaluar la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad de las mezclas cementantes, con diferentes adiciones de polvo de neumático y catalizadores inorgánicos, es posible confirmar si el efecto de los agentes catalizadores logra compensar el efecto de los agentes inhibidores, para que las propiedades mecánicas de estas mezclas sean similares a las de la pasta de cemento.

2.5.1. Resistencia de compresión

El programa de ensayos de compresión consideró las mezclas cementantes realizadas con un diseño de mezcla convencional (detalladas en la sección 4.2), y las elaboradas debido al diseño factorial 2^3 (descritas en la sección 2.3.4.1). La resistencia de compresión se evaluó en base a la norma ASTM C39 [94], utilizando probetas cilíndricas de 2.4 cm de diámetro y 5.2 cm de altura. Los ensayos de compresión se realizaron a temperatura ambiente ($23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$) por medio de una máquina universal, aplicando una velocidad de carga constante de 2.5 mm/s. En este caso, los ensayos se realizaron a 1,

3, 7 y 28 días de fraguado. Adicionalmente, para evaluar el efecto de los tratamientos superficiales en el polvo de neumático sobre su comportamiento mecánico, los ensayos de compresión se realizaron a una velocidad constante de 0.5 mm/min (ver sección 4.1).

2.5.2. Módulo de elasticidad

Con base en la norma ASTM C469 [95], se obtuvo la evolución del módulo de elasticidad en el tiempo mediante los resultados del ensayo de resistencia de compresión. Este módulo sólo se obtuvo para comparar las mezclas de cemento con 10% en peso de polvo de neumático y cemento con 5% en peso de cloruro de calcio, respecto a la pasta de cemento, debido a que el interés es corroborar que el efecto de catalización/inhibición en las mezclas se corresponde con los resultados de la evaluación de la cinética de hidratación. Adicionalmente, fueron evaluados experimentalmente los módulos de las mezclas de cemento-neumático, cemento-neumático-cloruro de calcio y cemento-neumático-cloruro de calcio-humo de sílice, con la finalidad de demostrar la efectividad de su estimación teórica por medio de la regla de mezclas de Voigt (deducida en la sección 1.2.6.1). Todas las determinaciones se realizaron a 1, 7 y 28 días de fraguado (ver sección 4.3).

Resumen del Capítulo 2

En el presente capítulo se describió la metodología experimental, la cual incluye tres caracterizaciones, dos diseños de mezcla y el procedimiento para la elaboración de las probetas. La primera caracterización, es relativa a la obtención de las propiedades fisicoquímicas de los materiales base, mismas que se utilizaron para describir al cemento Portland, el polvo de neumático, la anhidrita de desecho, el humo de sílice y el cloruro de calcio. La segunda caracterización, tiene como objetivo presentar el procedimiento para validar que la presencia del polvo de neumático causa un efecto inhibitor en las reacciones de hidratación del cemento Portland. La tercera caracterización, se diseñó para evaluar la resistencia de compresión, el módulo de elasticidad y el efecto de los tratamientos superficiales del neumático sobre su respuesta mecánica de compresión. Por último, se describieron dos diseños de mezcla con base en: i) las caracterizaciones experimentales o ii) en un diseño de experimentos factorial 2^k .

En el Capítulo 3 se presentan los resultados de la cinética de hidratación para las mezclas cementantes. Cabe señalar que, debido al análisis de los antecedentes de la cinética de hidratación de mezclas de cemento convencional, se concluye que probablemente el 10% en peso sería la máxima cantidad de neumático que podría mantener la resistencia de compresión de la referencia, al utilizar como catalizador de CaCl_2 y el humo de sílice en una mezcla de cemento Portland compuesto.

*CAPÍTULO 3: Efecto del
polvo de neumático en las
reacciones de hidratación de
los silicatos cálcicos en el
cemento Portland y la
evaluación de catalizadores
inorgánicos*

CAPÍTULO 3: Efecto del polvo de neumático en las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento Portland y la evaluación de catalizadores inorgánicos.

En este capítulo se presentan los resultados, tanto tablas como gráficas, de la evaluación de las reacciones de hidratación en las mezclas cementantes en función del tiempo, utilizando como catalizador inorgánico principal el cloruro de calcio. La sección 3.1, presenta los resultados del seguimiento de la cinética de hidratación mediante la técnica de impedancia eléctrica. La sección 3.2, presenta los resultados del seguimiento mediante la técnica de análisis térmico diferencia. Finalmente, la sección 3.3, presenta los resultados del seguimiento mediante la técnica de difracción de rayos X.

3.1. Seguimiento por Impedancia Eléctrica (IE) de las mezclas cementantes

A continuación, se presentan los resultados del seguimiento de las reacciones de hidratación por medio de Impedancia Eléctrica (IE). Con esta técnica se evaluó la respuesta de la resistividad eléctrica de las mezclas cementantes en función del tiempo, tal como se describió en la sección 2.4.1.

3.1.1. Resultados del seguimiento de las mezclas de Pasta de Cemento, Cemento con Polvo de Neumático y Cemento con Humo de Sílice por IE

La Fig. 3.1, presenta los resultados de la impedancia eléctrica para las mezclas de pasta cemento, cemento con 10% en peso de polvo de neumático y cemento con 2.5% en peso humo de sílice. Como se puede observar, todas las curvas tienden a aumentar la resistividad eléctrica conforme transcurre el tiempo, lo cual indica que los iones en la solución van perdiendo movilidad, las reacciones de hidratación avanzan y esto demuestra que las mezclas están fraguando.

Está establecido que el proceso de hidratación y fraguado sigue una serie de etapas [88]. En el caso de la pasta de cemento, existe una etapa inactiva en la cual no se observa variación de la impedancia durante las primeras 2 horas; finalizada esta etapa, da comienzo el proceso de gelación o el inicio del endurecimiento. Para el caso de la mezcla de cemento con humo de sílice, se observa que la etapa inactiva solamente dura 1 hora, después de la cual ocurre una gelación apreciable. En lo referente a la muestra de cemento con polvo de neumático, la curva muestra claramente que la dicha etapa dura más de 4 horas, por lo que el inicio de la gelación se ve afectado.

Por otra parte, las curvas de las mezclas de pasta de cemento y de cemento con humo de sílice, continúan aumentando el valor de la resistividad hasta las 24 horas; mientras que la curva de la mezcla de cemento con polvo de neumático se estabiliza a las 22 horas, lo cual sugiere un periodo recesivo en el avance de las reacciones de hidratación y, por ende, del endurecimiento de la mezcla.

Esto coincide con lo reportado en la literatura respecto al efecto inhibitor de los compuestos de Zn/Pb en mezclas de cemento Portland [50-52]. Asimismo, puede observarse que en general, los valores de resistividad vs. tiempo tienden a ser menores para la mezcla de cemento con polvo de neumático y mayores para la mezcla de cemento con humo de sílice, con respecto a la pasta de cemento. Por lo tanto, las curvas indican que, mientras el polvo de neumático inhibe el fraguado de la mezcla cementante, el humo de sílice cataliza las reacciones que causan el fraguado.

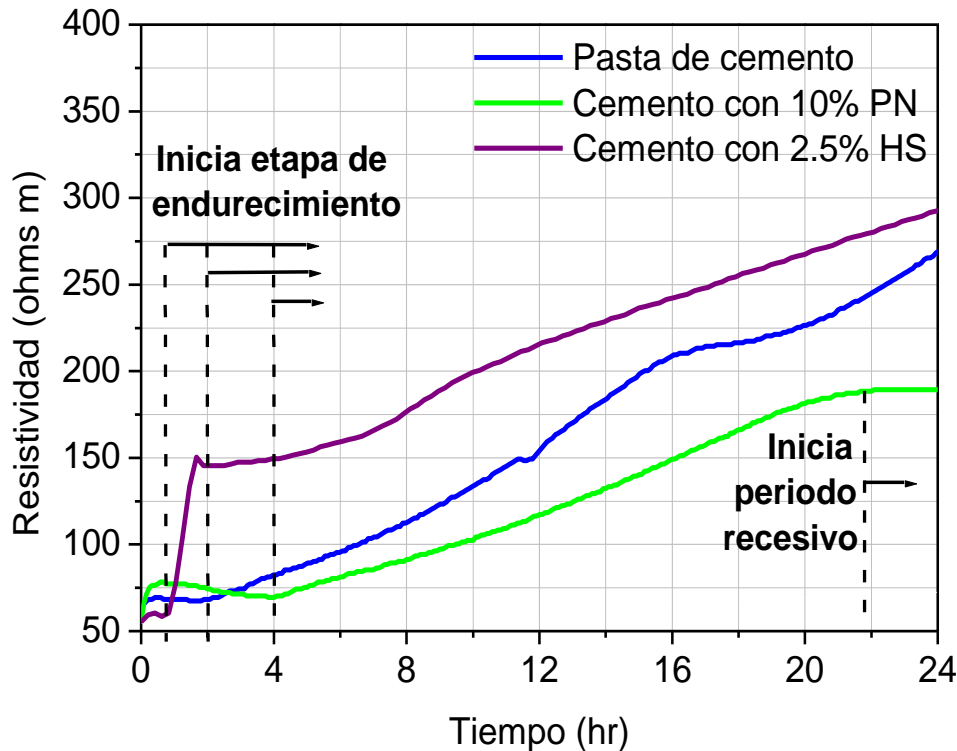


Fig. 3.1. Resultados de impedancia eléctrica para las mezclas de pasta de cemento, cemento con 10% en peso de polvo de neumático (PN) y cemento con 2.5% en peso de humo de sílice (HS).

3.2. Seguimiento por Análisis Térmico Diferencial (ATD) de las mezclas cementantes

A continuación, se presentan los resultados del seguimiento de las reacciones de hidratación por medio de Análisis Térmico Diferencia (ATD). Con esta técnica se evaluó la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de las mezclas cementantes en función del tiempo, tal como se describió en la sección 2.4.2.

3.2.1. Resultados del seguimiento de las mezclas de Pasta de Cemento y de Cemento con CaCl_2 por ATD

La Fig. 3.2(a) y (b) presentan las curvas de análisis térmico diferencial, donde puede observarse la evolución de la hidratación en las mezclas de pasta de cemento y de cemento con 5% en peso de CaCl_2 , respectivamente, para 1, 7 y 28 días de fraguado.

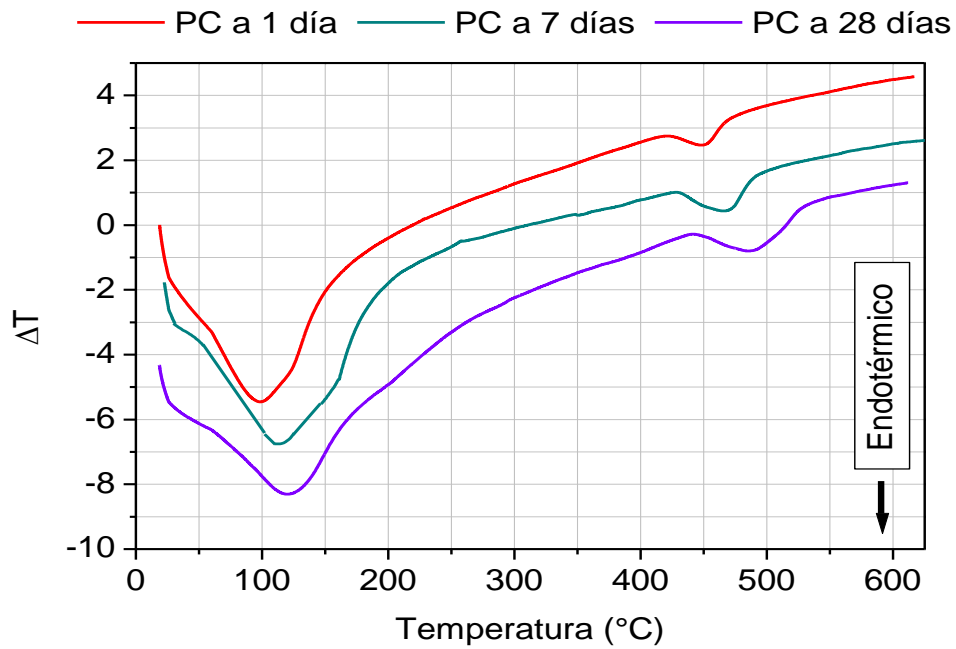
En ambas mezclas, se pueden observar dos eventos térmicos, el primero entre 50-150 °C, y el segundo entre 430-530 °C para los tres tiempos de fraguado. El evento térmico entre 50-150 °C, marca la evaporación del agua residual, así como la deshidratación de los compuestos formados entre los aluminatos y el yeso (ettringitas) [92]. Por otra parte, el evento endotérmico debido al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la hidratación del cemento, ocurre entre los 430-530 °C para los diferentes tiempos de fraguado. El crecimiento de este producto de hidratación es visible conforme el área del pico térmico aumenta. La Tabla 3.1 presenta los resultados del cálculo del área bajo el pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función del tiempo, para las mezclas de pasta de cemento y de cemento con CaCl_2 .

Tabla 3.1. Evolución del área bajo el pico endotérmico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función del tiempo para las mezclas de pasta de cemento y de cemento con 5% en peso de CaCl_2 .

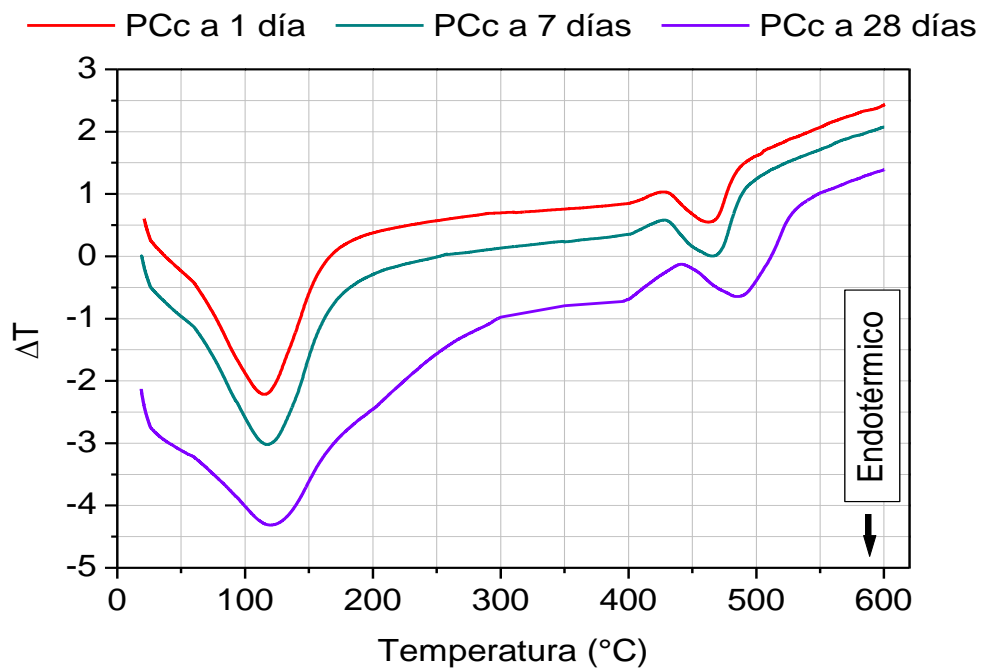
Tiempo de fraguado (días)	Área bajo el pico endotérmico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (J/gr)	
	Pasta de Cemento	Cemento con 5% en peso de CaCl_2
1	35.66	39.31
3	46.35	57.25
7	62.60	74.71
28	93.32	96.87

Finalmente, después de comparar los valores del área del pico endotérmico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con los de la curva de calibración, fue posible graficar la evolución de la hidratación en términos de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vs. tiempo (Fig. 3.3). En esta gráfica se puede apreciar que la mezcla de cemento con CaCl_2 , tiene un mayor contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante todos los tiempos de fraguado, siendo la diferencia más notable entre 1-7 días de fraguado.

Estos resultados indican que el CaCl_2 cataliza las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos, sobre todo en los primeros días de fraguado. La tendencia de la curva también muestra que a los 28 días de fraguado, ambas mezclas tienen prácticamente la misma cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, por lo tanto, esto indica que la producción de este compuesto llegó a su máximo. Este comportamiento coincide con el reportado en la literatura [89].



(a)



(b)

Fig. 3.2. Curvas de análisis térmico diferencial de (a) la pasta de cemento (PC) y de (b) la mezcla de cemento con 5% en peso de $CaCl_2$ (PCc) a 1, 7 y 28 días de fraguado.

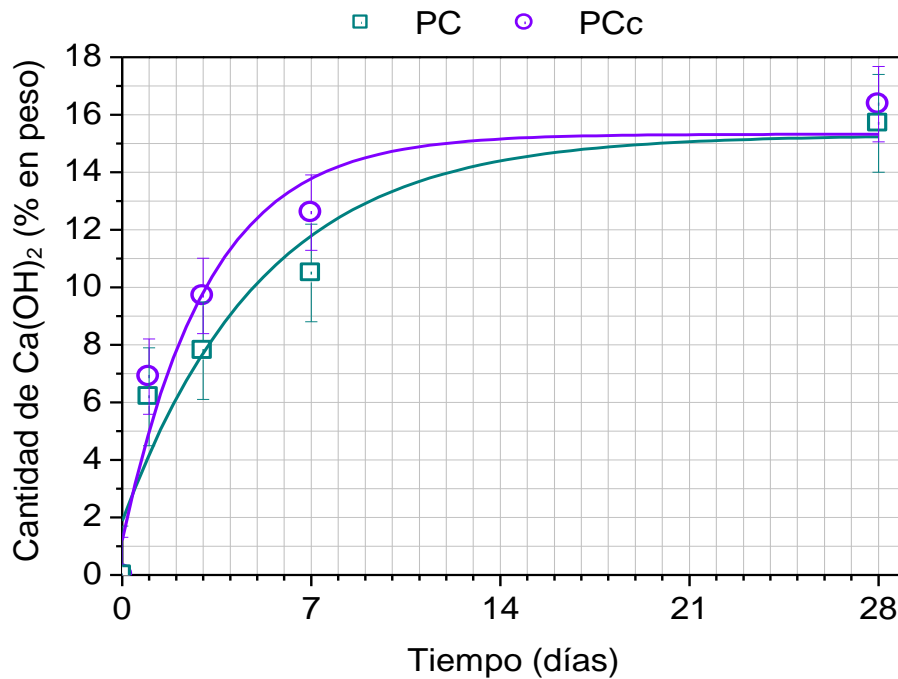


Fig. 3.3. Evolución de la cantidad de Ca(OH)_2 en función del tiempo para las mezclas de pasta de cemento (PC) y cemento con 5% en peso de CaCl_2 (PCc).

3.3. Seguimiento por Difracción de Rayos X (DRX) de las mezclas cementantes

A continuación, se presentan los resultados del seguimiento de las reacciones de hidratación por medio de Difracción de Rayos X (DRX). Con esta técnica se evaluó la evolución de la formación de Ca(OH)_2 y la reacción de los silicatos cálcicos de las mezclas cementantes en función del tiempo, tal como se describió en la sección 2.4.3.

3.3.1. Resultados del seguimiento de la Pasta de Cemento por DRX

La Fig. 3.4, muestra la evolución de las reacciones de hidratación de la pasta de cemento mediante DRX a 1, 7 y 28 días de fraguado. En estos patrones de DRX, se puede observar que la intensidad relativa del pico principal de Ca(OH)_2 ($2\theta = 34.088^\circ$) aumenta de 30 a 60% del primer día al día 28 de fraguado; mientras que, el pico principal de silicato tricálcico ($2\theta = 34.412^\circ$), que comenzaba cerca del 80% de intensidad relativa en el cemento Portland compuesto anhidro (Fig. 2.2(b)), cae del 30 al 17% del día 1 al día 7 de fraguado y se vuelve prácticamente 9% al día 28 de fraguado. Estos resultados son comparables con los reportados en la literatura [93,96]. La cantidad de Ca(OH)_2 y silicato tricálcico sin reaccionar, obtenida con el método Rietveld a partir del seguimiento por DRX de la pasta de cemento, se presenta en la sección 3.3.4.

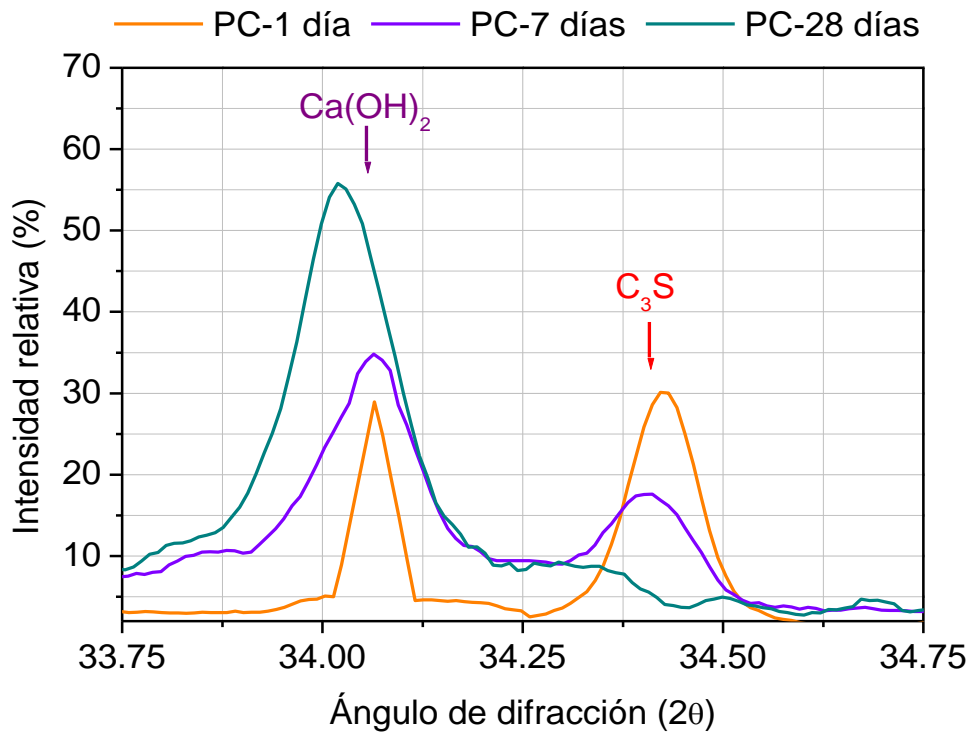


Fig. 3.4. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la pasta de cemento (PC) a 1, 7 y 28 días de fraguado. C_3S = Silicato tricálcico, $Ca(OH)_2$ = Hidróxido de calcio.

3.3.2. Resultados del seguimiento de la mezcla de Cemento- $CaCl_2$ por DRX

La Fig. 3.5, muestra la DRX con la evolución de las reacciones de hidratación de la mezcla de cemento con 5% en peso de $CaCl_2$ a 1, 7 y 28 días de fraguado. En estos patrones de DRX, se puede observar que la intensidad relativa del pico principal de $Ca(OH)_2$ ($2\theta=34.088^\circ$), aumenta de 38 a 66% del día 1 al día 28 de fraguado, lo cual indica cualitativamente un mayor avance en las reacciones de hidratación con respecto a la pasta de cemento.

Por otro lado, el pico principal de silicato tricálcico ($2\theta=34.412^\circ$), cae del 80% en el cemento Portland compuesto anhidro (Fig. 2.2(b)), al 14% en el día 1, volviéndose prácticamente un 8% a partir del día 7 de fraguado; mientras que, el segundo pico principal del mismo silicato ($2\theta=32.255^\circ$), se consume del 21 al 15% entre el día 1 y el día 28 de fraguado. Resultados similares están reportados por [89,97], demostrando el efecto catalizador del $CaCl_2$. La cantidad de $Ca(OH)_2$ y silicato tricálcico sin reaccionar, obtenida con el método Rietveld, a partir del seguimiento por DRX de la mezcla de cemento con $CaCl_2$, se presenta en la sección 3.3.4.

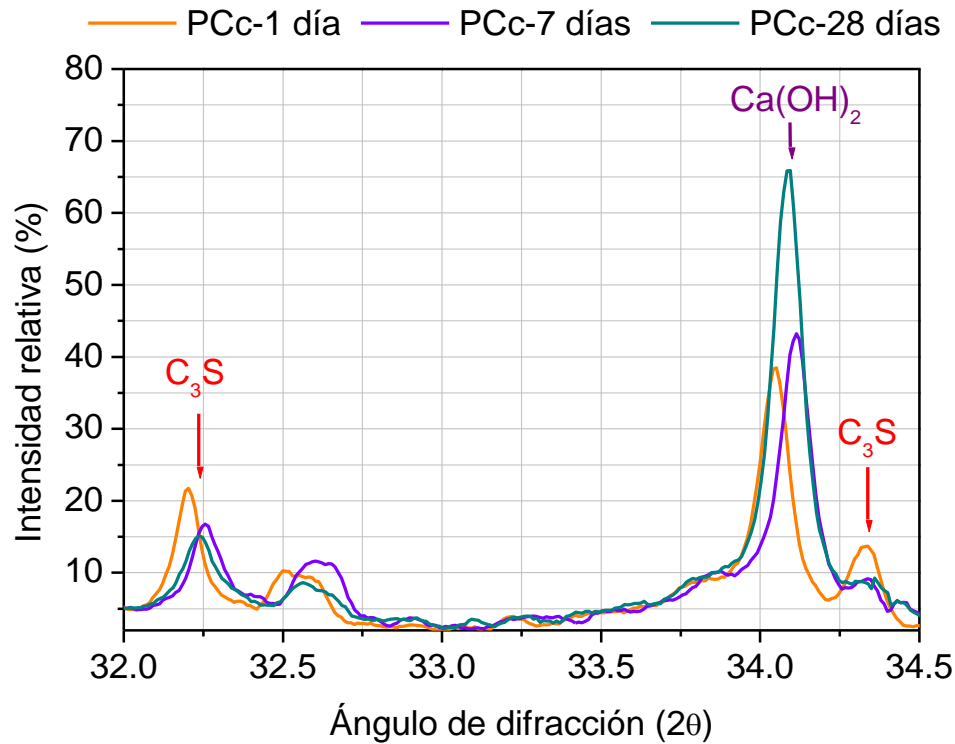


Fig. 3.5. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la mezcla de cemento con 5% en peso de $CaCl_2$ (PCc) a 1, 7 y 28 días de fraguado. C_3S = Silicato tricálcico, $Ca(OH)_2$ = Hidróxido de calcio.

3.3.3. Resultados del seguimiento de la mezcla de Cemento-Neumático por DRX

La Fig. 3.6, muestra la evolución de las reacciones de hidratación de la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático mediante DRX a de 1, 7 y 28 días de fraguado. Para este caso, en los patrones de DRX se observa que la intensidad relativa del pico principal de $Ca(OH)_2$ ($2\theta = 34.088^\circ$), aumenta del 5 al 24% del día 1 al día 28 de fraguado, lo cual indica cualitativamente un menor avance en las reacciones de hidratación con respecto a la pasta de cemento.

Por otro lado, el pico principal de silicato tricálcico ($2\theta = 34.412^\circ$), cae del 80% en el cemento Portland compuesto anhidro (Fig. 2.2(b)), al 61% en el día 1 y al 21% en el día 28 de fraguado. La cantidad de $Ca(OH)_2$ y silicato tricálcico sin reaccionar, obtenida con el método Rietveld a partir del seguimiento por DRX de la mezcla de cemento con polvo de neumático, se presenta en la sección 3.3.4.

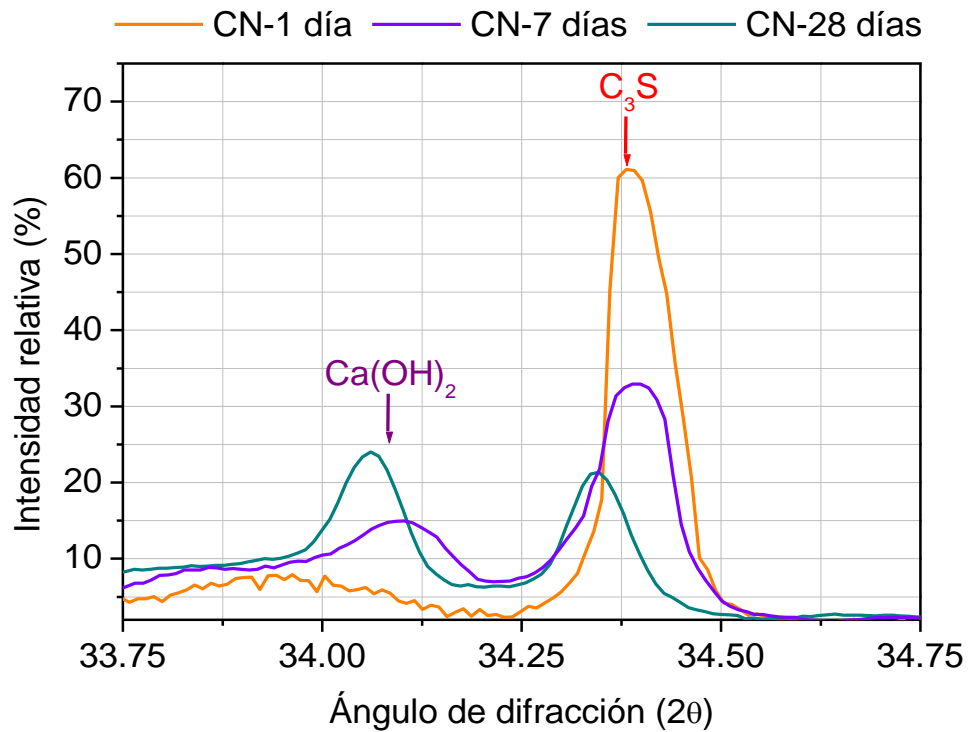
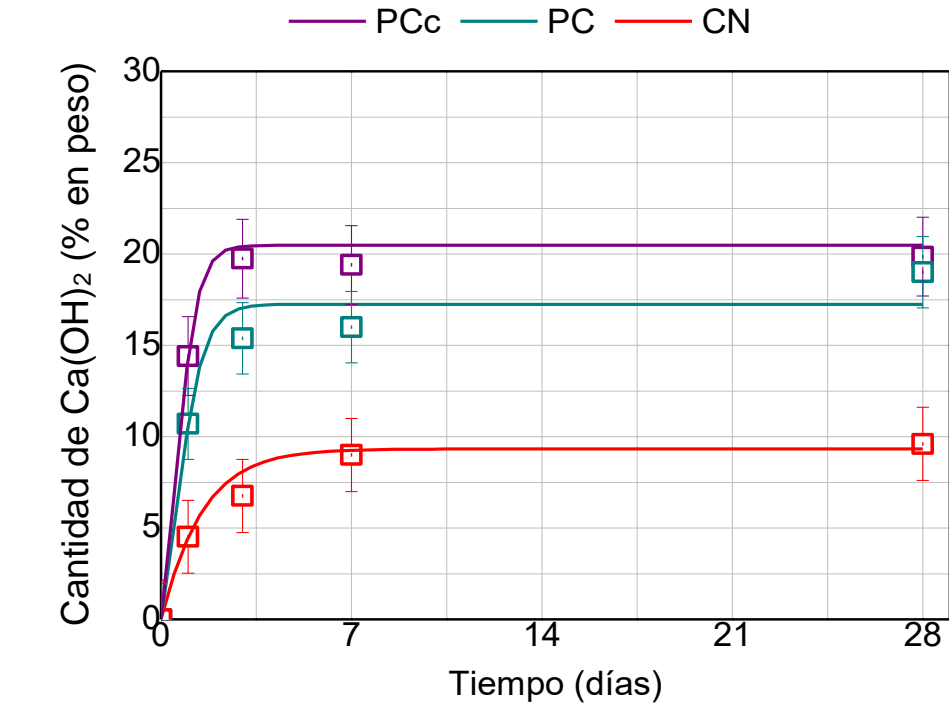


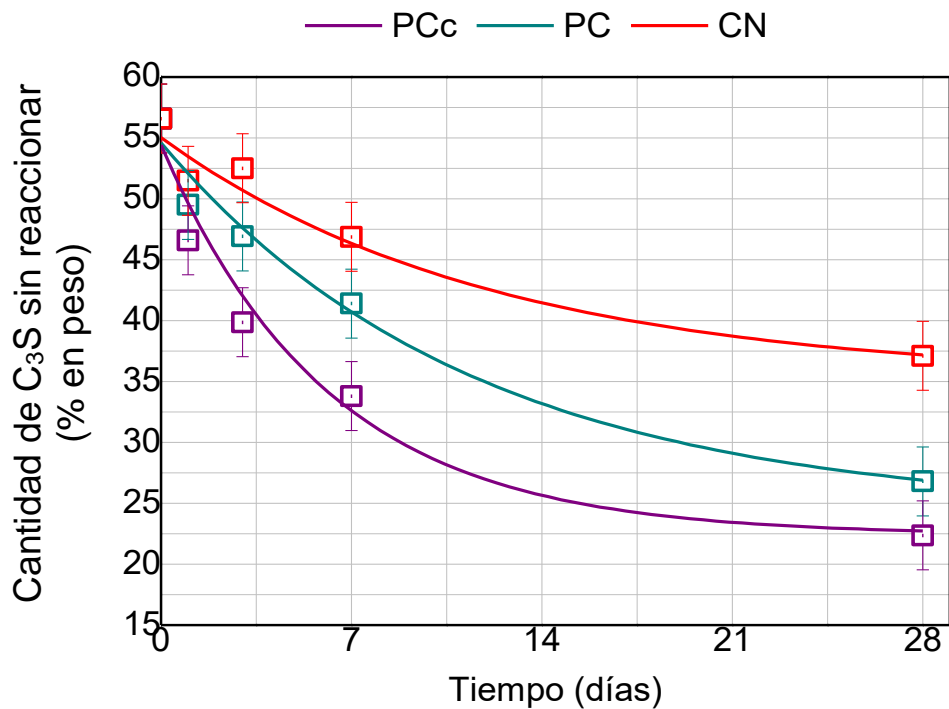
Fig. 3.6. Seguimiento de las reacciones de hidratación por DRX para la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático (CN), a 1, 7 y 28 días de fraguado. C_3S = Silicato tricálcico, Ca(OH)_2 = Hidróxido de calcio.

3.3.4. Cantidad de Ca(OH)_2 generada y de silicato tricálcico sin reaccionar

La Fig. 3.7(a) y (b) presentan, respectivamente, los resultados de la cuantificación por método Rietveld, para la cantidad de Ca(OH)_2 y la cantidad de silicato tricálcico sin reaccionar, de las mezclas de pasta de cemento, de cemento con 5% en peso de CaCl_2 y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático. La evaluación cuantitativa demuestra una vez más, que la cantidad de Ca(OH)_2 es mayor para la mezcla de cemento con CaCl_2 , lo cual indica que dicho compuesto cataliza las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos (Fig. 3.7(a)). De manera similar al estudio de análisis térmico diferencial, se aprecia que la cantidad de Ca(OH)_2 , tiende a ser la misma entre la mezcla de pasta de cemento y la de cemento con CaCl_2 a los 28 días de fraguado; asimismo, la diferencia de la cantidad de Ca(OH)_2 entre estas mezclas, es mayor durante los primeros días de fraguado [89,97].



(a)



(b)

Fig. 3.7. Evolución en el tiempo de la cantidad de (a) hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y de (b) silicato tricálcico (C_3S) sin reaccionar para las mezclas de pasta de cemento (PC), de cemento con 5% en peso de CaCl_2 (PCc) y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático (CN).

Por otro lado, la cantidad de Ca(OH)_2 para la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático, es menor respecto a la de pasta de cemento, haciendo evidente el efecto inhibitor de los compuestos de Zn/Pb. De manera inversa a los resultados de Ca(OH)_2 , la cantidad de silicato tricálcico sin reaccionar en la mezcla de cemento con polvo de neumático, tiende a ser mayor que en la pasta de cemento para todos los tiempos (Fig. 3.7(b)). Mientras que, las cantidades de silicato tricálcico sin reaccionar para la mezcla de cemento con CaCl_2 , tienden a ser menores a la pasta de cemento para todos los tiempos de fraguado evaluados.

Esto corrobora que la cantidad sin reaccionar de silicato tricálcico disminuye con el aumento de la cantidad de Ca(OH)_2 para todas las mezclas cementantes [93]. Cabe mencionar que, como fue señalado en la sección 1.2.1, a los 28 días de fraguado existe un remanente de silicato tricálcico para las mezclas cementantes, que puede prolongar la reacción de hidratación por más de un año. Esta reacción cesa conforme los productos de hidratación rodean a las partículas de clinker, impidiendo que el agua alcance más granos de silicato tricálcico para reaccionar químicamente [8,10,20].

Resumen del Capítulo 3

En este capítulo, se presentaron los resultados para la evaluación de la cinética de hidratación de las mezclas de cemento Portland. El seguimiento por impedancia eléctrica y difracción de rayos X demostraron, por primera vez en la literatura, que la mezcla de cemento-neumático inhibe el progreso de las reacciones de hidratación en la pasta de cemento, lo cual sucede durante todos los tiempos de fraguado (1, 3, 7 y 28 días). Mientras que, resultó ser mayor el desarrollo de la cinética de hidratación de las mezclas de cemento con cloruro de calcio o humo de sílice en comparación con la pasta de cemento durante los mismos tiempos de fraguado.

A continuación, en el Capítulo 4 se determinaron las propiedades mecánicas de las mezclas cementantes para corroborar su correspondencia con la cinética de hidratación y, principalmente, evaluar la efectividad del catalizador para compensar el efecto inhibitor del Zn/Pb que contiene el neumático en las mezclas de cemento.

*CAPÍTULO 4: Determinación
de la resistencia a la
compresión en función del
polvo de neumático y
catalizador*

CAPÍTULO 4: Determinación de la resistencia a la compresión en función del contenido de polvo de neumático y catalizador.

En este capítulo se presentan los resultados de resistencia de compresión y el módulo de elasticidad para las mezclas cementantes evaluadas. Además, se muestra el análisis comparativo de los resultados experimentales de dicho módulo con la estimación teórica de la regla de mezclas de Voigt para las mezclas de cemento-neumático con catalizador. La sección 4.1, se destinó a la discusión del efecto de los tratamientos superficiales en el polvo de neumático sobre su comportamiento mecánico. Finalmente, el análisis de efectos principales y de interacciones para la resistencia de compresión de las mezclas elaboradas por medio del diseño factorial 2^k, se encuentra en la sección 4.4.

4.1. Efecto del tratamiento químico y térmico en el Polvo de Neumático

El programa de ensayos de compresión incluye mezclas cementantes adicionadas con polvo de neumático tratado química y térmicamente. La presente sección, describe el efecto sobre el polvo de neumático de diferentes tratamientos superficiales, para decidir si es conveniente utilizarlos para mejorar la unión neumático-cemento. Tal como se describió en la sección 2.5.1, la evaluación se realizó por medio de ensayos de compresión, para conocer la respuesta de fuerza vs. desplazamiento del polvo de neumático (con y sin los tratamientos). El polvo de neumático recibió el tratamiento térmico a 200 °C por 1 hora y los tratamientos químicos con ácido sulfúrico (H₂SO₄) a temperatura ambiente (23 °C) y con ácido clorhídrico (HCl) a 40 °C. Según lo reportado en la literatura [1-3,44,45], los tratamientos con ácidos limpian las partículas de neumático de las impurezas superficiales, como son los compuestos de Zn. En esta investigación, se catalizó el efecto del HCl mediante el incremento de la temperatura durante el tratamiento.

La Fig. 4.1, muestra los resultados de fuerza vs desplazamiento del polvo de neumático sin tratar, del tratado térmico y químicamente (HCl y H₂SO₄). Las curvas indican que el polvo de neumático tratado químicamente sufre una mayor deformación por desplazamiento para el mismo valor de carga, con respecto al polvo sin tratar. Esto significa que las partículas han perdido rigidez durante el tratamiento químico. Probablemente los ácidos disuelven los agentes de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, así como los compuestos inorgánicos de refuerzo que se encuentren próximos a la superficie [98]. El mayor efecto de reblandecimiento sucedió para el tratamiento de HCl a 40 °C. Contrario a lo reportado en la literatura [1], esta pérdida de rigidez vuelve más inadecuado el uso del polvo de neumático tratado químicamente como agregado del cemento.

Por otro lado, la curva indica que el polvo de neumático tratado térmicamente sufre menos deformación por desplazamiento para la misma carga aplicada, con respecto a los polvos sin tratar y los tratados químicamente. Dicho efecto podría estar asociado a la hipótesis planteada por otros autores [47], en relación con el aumento de rigidez superficial de las partículas de neumático, debido a la eliminación de los agentes plastificantes y aditivos de conformado durante el tratamiento térmico a 200 °C.

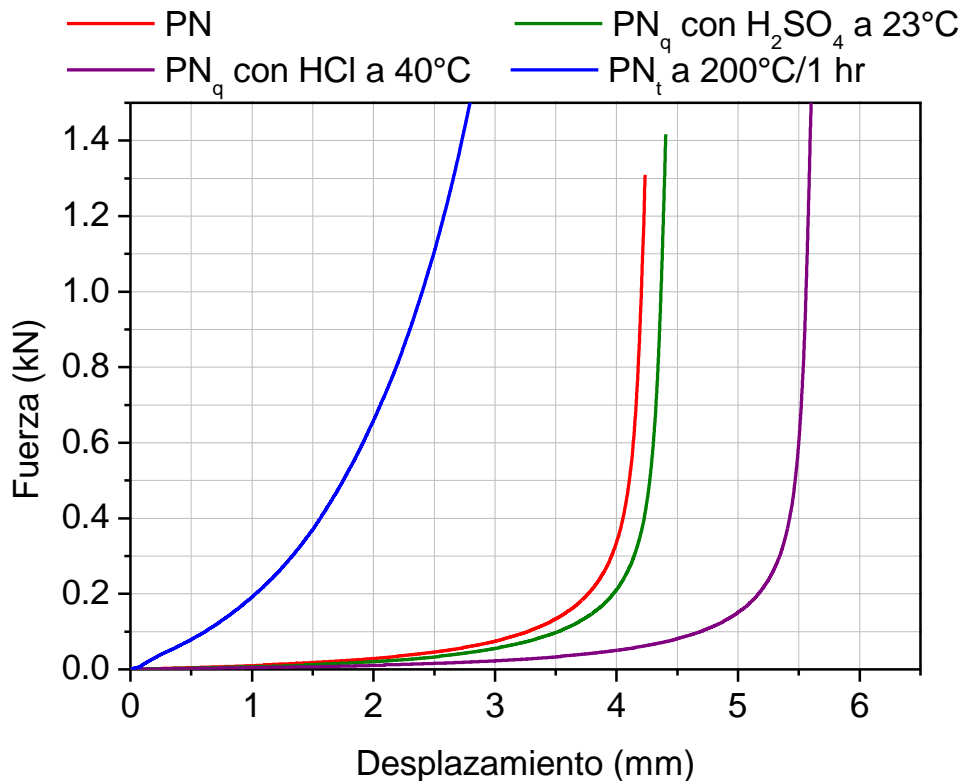


Fig. 4.1. Curva de la fuerza vs. desplazamiento para el polvo de neumático sin tratar (PN), el tratado térmicamente (PN_t) y químicamente (PN_q).

4.2. Resistencia de compresión de las mezclas cementantes

La Tabla 4.1, contiene la nomenclatura utilizada para las mezclas cementantes evaluadas en esta sección (los detalles de la dosificación se encuentran en la sección 2.3.2).

Tabla 4.1. Nomenclatura para las mezclas cementantes evaluadas en ensayos de resistencia a compresión.

Mezcla	Agregado	Contenido del agregado (% en peso)					Observación
		0	2.5	5	10	20	
Cemento-Neumático (CN)	PN	PC	CN2.5	CN5	CN10	CN20	
Cemento-Neumático tratado térmicamente (CNt)	PNt	PC	CNt2.5	CNt5	CNt10	CNt20	
Cemento-Neumático-CaCl ₂ (CNc)	PN	PCc	CNc2.5	CNc5	CNc10	CNc20	Contienen 5% en peso de CaCl ₂
Cemento-Humo de Sílice-Neumático-CaCl ₂ (CHNc)	PN	CHSc	CHNc2.5	CHNc5	CHNc10	CHNc20	Contienen 5% en peso de CaCl ₂ y 2.5% en peso de HS
Cemento-Anhidrita (CA)	CaSO ₄	PC	CA2.5	CA5	CA10	CA20	
Cemento-Neumático-Anhidrita (CNA)	Mezcla de PN-CaSO ₄ en relación 3:1	PC	CNA2.5	CNA5	CNA10	CNA20	La proporción de la mezcla PN-CaSO ₄ es 3:1
Cemento-Humo de Sílice-Neumático-Anhidrita (CHNA)	Mezcla de PN-CaSO ₄ en relación 3:1	CHS	CHNA2.5	CHNA5	CHNA10	CHNA20	Contienen 2.5% en peso de HS
Mezcla	Agregado	Contenido de Humo de Sílice (% en peso)					Observación
		0	1.25	2.5	3.75	5	
Cemento-Humo de Sílice (CHS)	HS	PC	CHS1.25	CHS2.5	CHS3.75	CHS5	

CaCl₂= cloruro de calcio, PN= polvo de neumático, PNt= polvo de neumático tratado térmicamente, CaSO₄= anhidrita, HS= humo de sílice, PC= pasta de cemento, PCc= cemento-cloruro de calcio, CHS= cemento-humo de sílice, CHSc= cemento-humo de sílice-cloruro de calcio.

A continuación, se presentan los resultados de resistencia de compresión para todas las mezclas evaluadas en esta investigación. Las curvas de resistencia de compresión vs. tiempo para las mezclas de cemento con contenidos de polvo de neumático entre 2.5-20% en peso, se muestran en la Fig. 4.2. Los resultados indican que cualquier adición de polvo de neumático, causa una pérdida de resistencia de compresión en la mezcla cementante para todos los tiempos de fraguado (1, 3, 7 y 28 días de fraguado). A los 28 días de fraguado, la pérdida con respecto a la pasta de cemento va del 22 al 63%

para un contenido de polvo de neumático de 2.5 y 20% en peso, respectivamente. Estos resultados coinciden con las evaluaciones del seguimiento de la cinética de hidratación, donde se observó que las mezclas de cemento con polvo de neumático siempre presentaban un retraso en las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos y, por ende, es apreciable en la caída de la resistencia mecánica de las mezclas respecto a la pasta de cemento. Los valores de la pérdida de resistencia de compresión también coinciden con lo reportado en la literatura revisada [1-4,47].

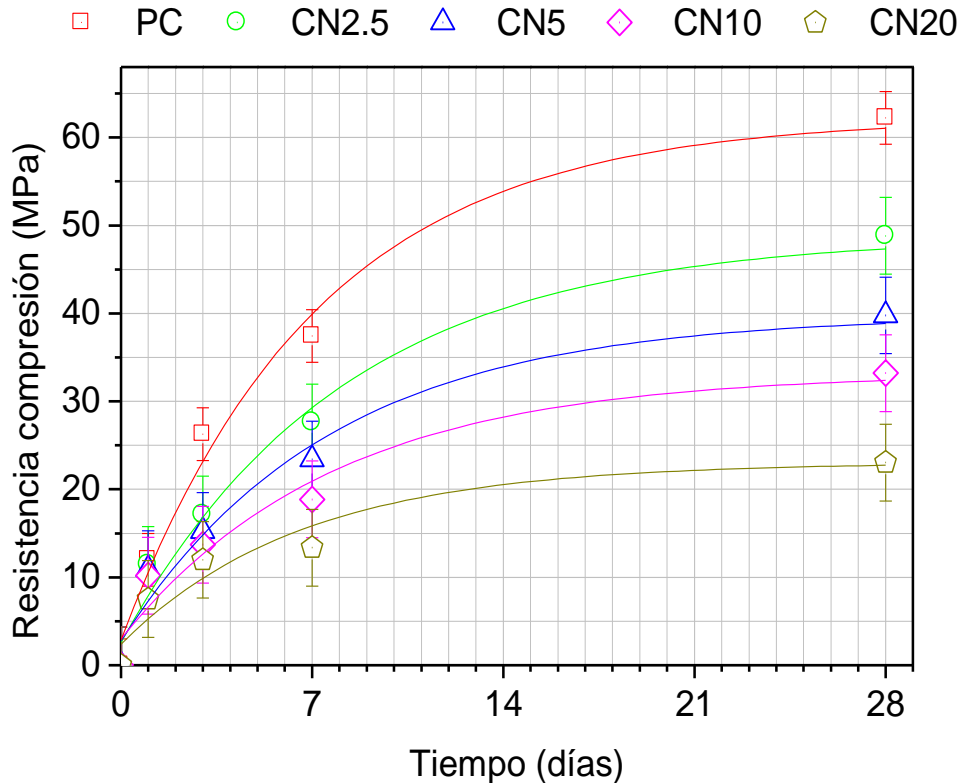


Fig. 4.2. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento con polvo de neumático (CN) en comparación con la pasta de cemento (PC).

La literatura revisada reporta que el tratamiento superficial por medio de H_2SO_4 [44] y un material de refuerzo con un módulo de elasticidad mayor al del polvo de neumático [1,25], pueden ser adecuados para disminuir la pérdida de resistencia de compresión con respecto a las mezclas cementantes adicionadas con polvo de neumático sin tratar. Para corroborarlo, se estudiaron las mezclas de cemento con $CaSO_4$, cemento- $CaSO_4$ -polvo de neumático y cemento- $CaSO_4$ -polvo de neumático-humo de sílice. Los resultados de la evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento con $CaSO_4$ y de cemento- $CaSO_4$ -polvo de neumático se presentan en la Fig. 4.3 y la Fig. 4.4, respectivamente.

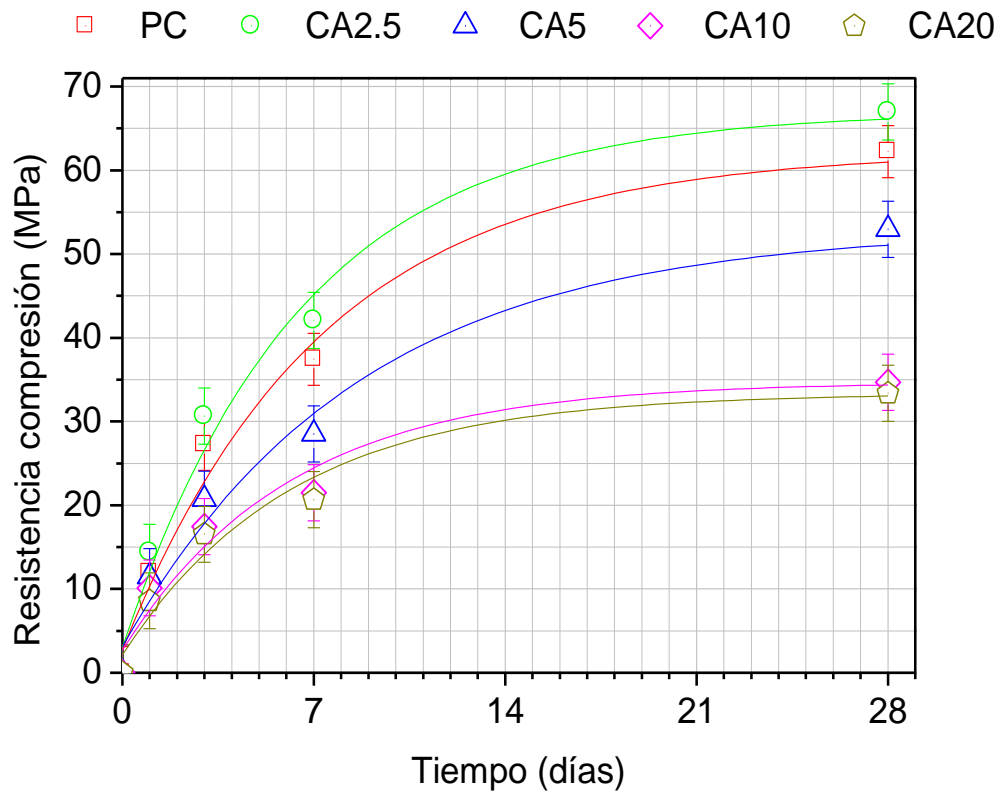


Fig. 4.3. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para la mezcla de cemento con CaSO_4 (CA) en comparación con la pasta de cemento (PC).

A los 28 días de fraguado (Fig. 4.3), las mezclas de cemento con un contenido de 2.5% en peso de CaSO_4 aumentaron la resistencia de compresión un 8% respecto a la pasta de cemento; sin embargo, para contenidos mayores, se obtuvo una pérdida de la resistencia de compresión entre el 15 y 46% para contenidos de CaSO_4 del 5% y 20% en peso, respectivamente. Además, se observa que la pérdida de resistencia mecánica en el tiempo se mantiene prácticamente constante para contenidos entre el 10-20% en peso de CaSO_4 .

Al tratar químicamente la superficie del polvo de neumático por medio del H_2SO_4 contenido en la anhidrita de desecho, se obtiene una masa homogénea de neumático- CaSO_4 en proporción 3:1, la cual fue utilizada para elaborar las mezclas de cemento- CaSO_4 -polvo de neumático. A los 28 días de fraguado (Fig. 4.4), los resultados de estas mezclas indican que la pérdida de resistencia de compresión va del 17 al 68% para contenidos de neumático- CaSO_4 de 2.5% y 20% en peso, respectivamente. En general, las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos se llevan a cabo en condiciones de pH alcalino, por lo que la pasta de cemento neutraliza el pH ácido de la anhidrita, haciendo evidente que el neumático residual sigue causando el efecto inhibitor en la cinética de hidratación. Más aun, el reblandecimiento del polvo de neumático debido al tratamiento con H_2SO_4 , no permite que la rigidez de las partículas de CaSO_4 disminuya significativamente la pérdida de resistencia mecánica.

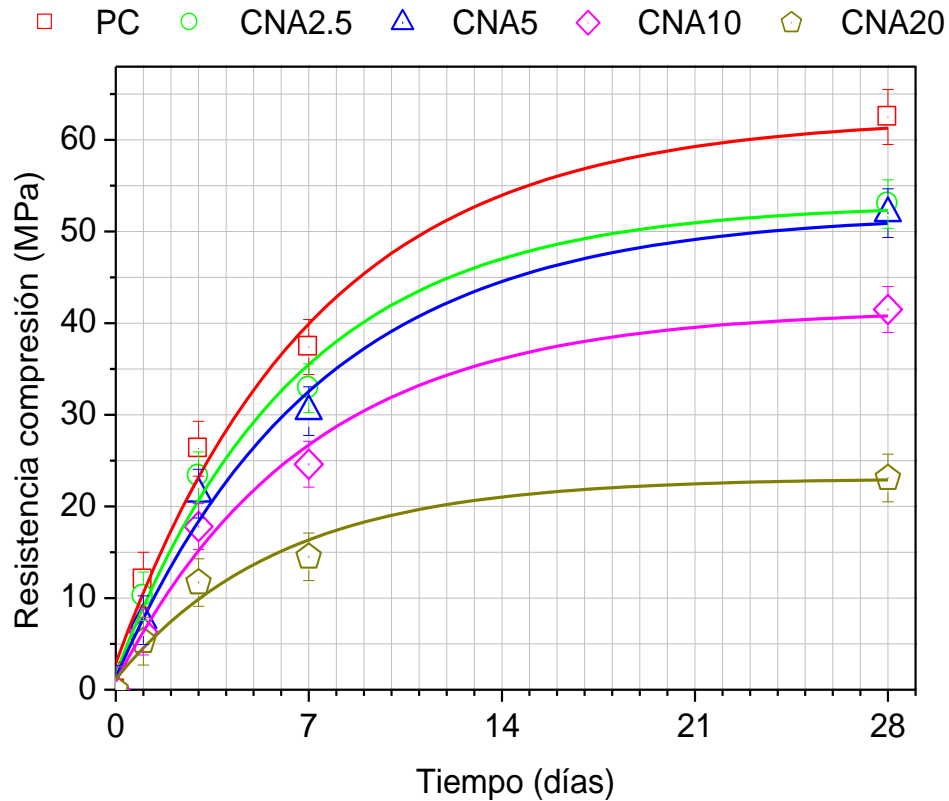
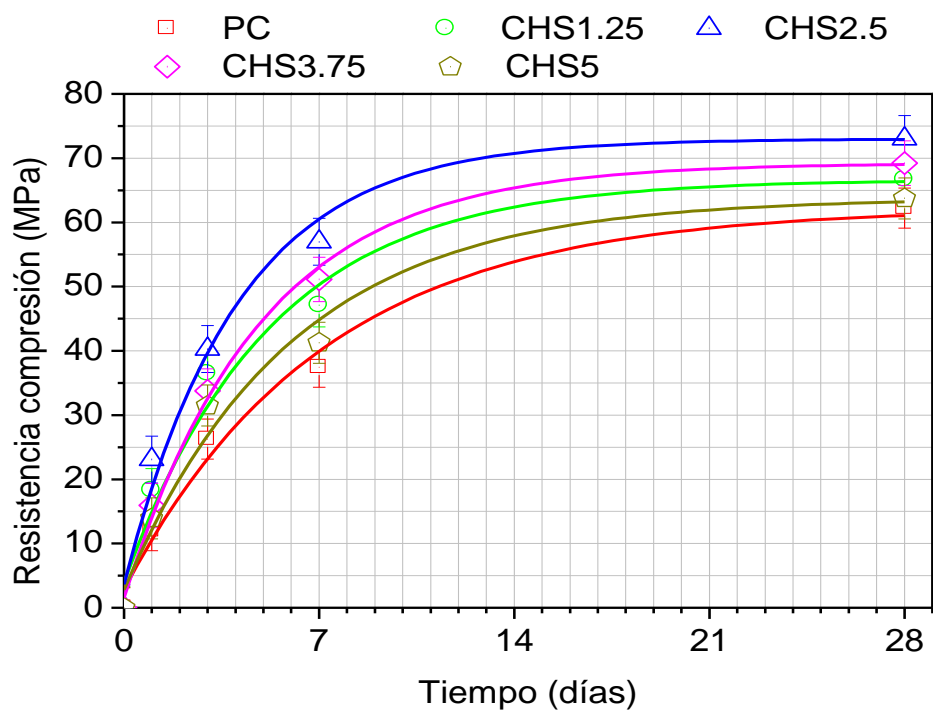


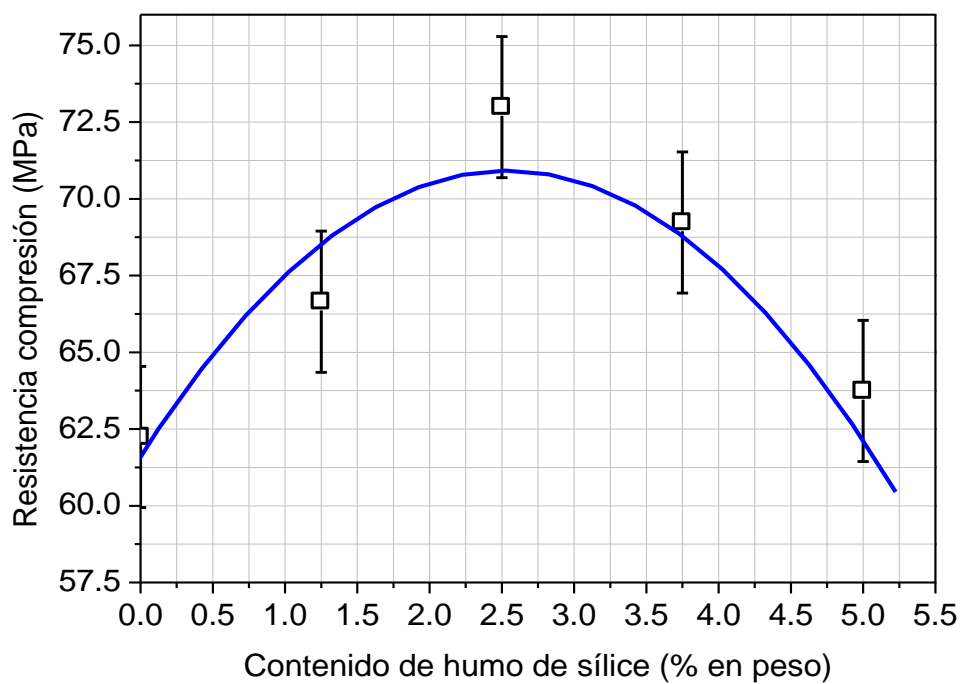
Fig. 4.4. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo de la mezcla de cemento-neumático- CaSO_4 (CNA) en comparación con la pasta de cemento (PC).

En consecuencia, la revisión bibliográfica sugiere utilizar una carga de refuerzo como el humo de sílice, por su mayor módulo de elasticidad, tamaño nanométrico y el efecto puzolánico que densifica la zona interfacial entre la matriz y el polvo de neumático [25-29]. En esta investigación, se optimizó la cantidad de humo de sílice al utilizar bajos contenidos (1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso). Posteriormente, al encontrar la cantidad óptima de humo de sílice, se mezcló con los diferentes contenidos de polvo de neumático- CaSO_4 .

Los resultados de la resistencia de compresión de las mezclas de cemento con humo de sílice a 1, 3, 7 y 28 días de fraguado, se presentan en la Fig. 4.5 (a). En esta figura, se puede observar que cualquier contenido de humo de sílice, aumenta la resistencia de compresión en relación con la pasta de cemento. Además, los resultados a 28 días de fraguado (Fig. 4.5(b)), indican que la cantidad óptima de humo de sílice es 2.5% en peso, causando un aumento en la resistencia de compresión del 17% con respecto a la pasta de cemento. Un contenido mayor al 2.5% en peso, no es tan efectivo debido a la falta de agua que permita llevar a cabo eficientemente las reacciones puzolánicas del humo de sílice [30].



(a)



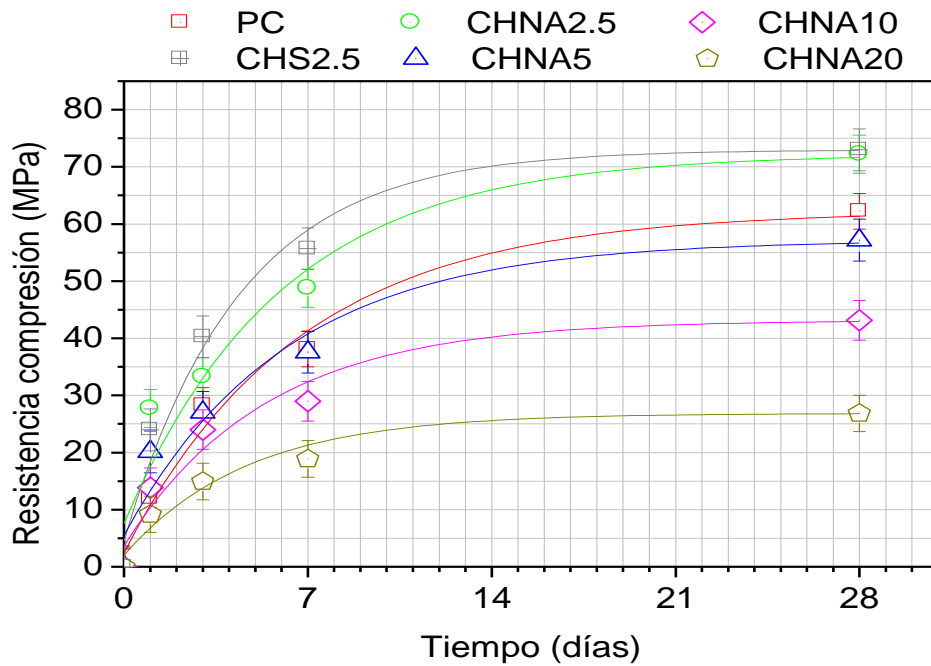
(b)

Fig. 4.5. Evolución de la resistencia de compresión para la mezcla de cemento con humo de sílice (CHS) en función (a) del tiempo y (b) del contenido de humo de sílice. PC= Pasta de cemento.

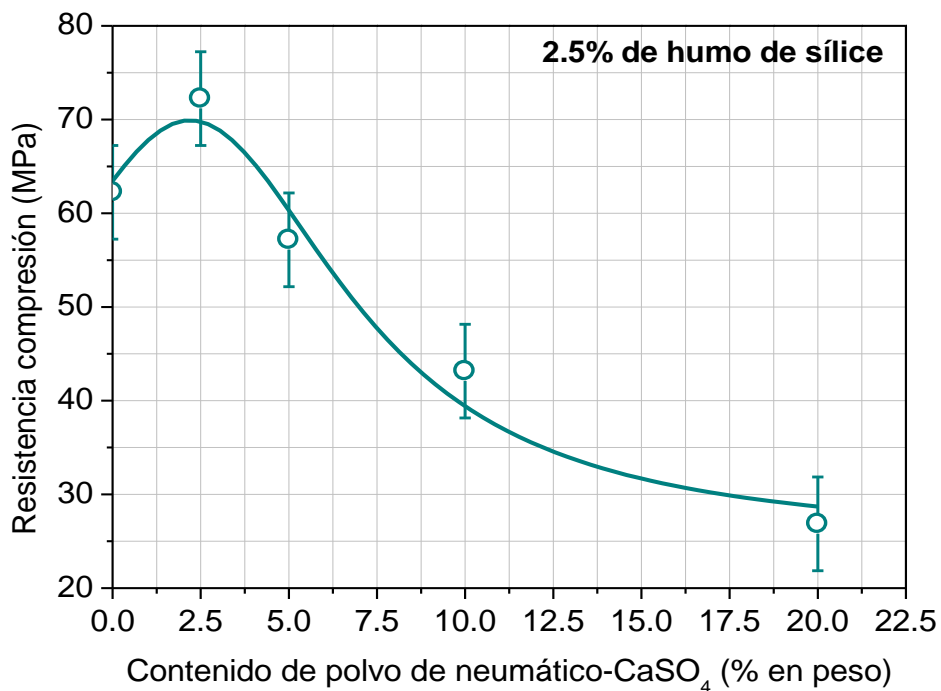
Por otra parte, la Fig. 4.6 (a) grafica las mezclas de cemento-neumático- CaSO_4 con un contenido de 2.5% en peso de humo de sílice para 1, 3, 7 y 28 días de fraguado. En esta figura, se muestra que la incorporación de 2.5% en peso de humo de sílice en la mezcla de cemento con 2.5% en peso de neumático- CaSO_4 , causó que la resistencia de compresión fuera ligeramente mayor durante todos los tiempos de fraguado, en comparación con la pasta de cemento.

En dicha mezcla, el incremento de la resistencia de compresión fue del 16% a los 28 días de fraguado (Fig. 4.6(b)), alcanzando el mismo valor de resistencia que para la mezcla de cemento con 2.5% en peso de humo de sílice (sin neumático). Por otro lado, la pérdida de resistencia de compresión fue del 8 al 57%, para las mezclas con 5 y 20% en peso de neumático- CaSO_4 , respectivamente, a pesar de la incorporación del humo de sílice.

Las curvas para las mezclas con contenidos del 5, 10 y 20% en peso de neumático- CaSO_4 , muestran como el efecto del contenido de humo de sílice cae conforme se aumenta la cantidad del polvo de neumático- CaSO_4 . Nótese que la resistencia de compresión a 1 día de fraguado para todas las mezclas de cemento-neumático- CaSO_4 -humo de sílice eran prácticamente iguales o superiores a la resistencia de compresión de la pasta de cemento, pero durante el lapso de 3 a 7 días de fraguado, las curvas cambian su tendencia y el desarrollo de la resistencia de compresión decae. Esto puede ser atribuido al efecto inhibitor de los compuestos de Zn/Pb, contenidos aún en el polvo de neumático, a pesar del tratamiento químico en conjunto con el CaSO_4 [11,44,49-52].



(a)



(b)

Fig. 4.6. Evolución de la resistencia de compresión para la mezcla de cemento-neumático-anhidrita con 2.5% en peso de humo de sílice (CHNA) en función (a) del tiempo y (c) del contenido de neumático-CaSO₄ a 28 días de fraguado. PC= Pasta de cemento.

A fin de corroborar los resultados encontrados en lo referente al tratamiento térmico aplicado en el polvo de neumático, se muestran los resultados de la resistencia de compresión en la Fig. 4.7. En este caso, la pérdida de resistencia de compresión a los 28 días de fraguado se encuentra entre el 9, 13, 16 y 29% para contenidos de 2.5, 5, 10 y 20% en peso de polvo de neumático tratado térmicamente, respectivamente. Estos resultados coinciden con lo revisado en la literatura, siendo uno de los tratamientos más efectivos entre los reportados. Esta mejora puede ser atribuida a la mayor rigidez superficial del polvo de neumático en comparación con el polvo sin tratar [1-4,47]. Como se observó en la Fig. 4.1, el neumático tratado térmicamente tiene la capacidad de sufrir una menor deformación para la misma carga, en comparación con el polvo sin tratar, lo cual, puede mejorar la transmisión de esfuerzos en la matriz de cementante.

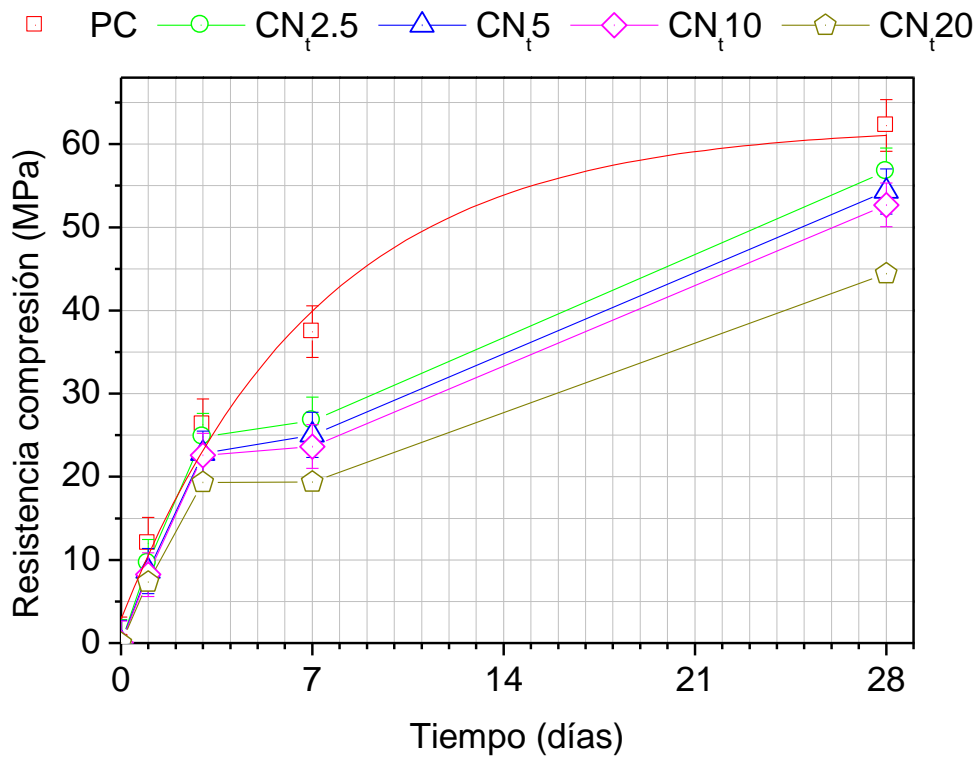


Fig. 4.7. Evolución de la resistencia a compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento con polvo de neumático tratado térmicamente (CN_i) en comparación con la pasta de cemento (PC).

Cabe resaltar que la Fig. 4.7 es inédita. La investigación anterior [47], presentó el efecto positivo sobre la recuperación de la resistencia mecánica de la mezcla de cemento-neumático a los 28 días de fraguado, por lo tanto, no existía reporte acerca de la evolución en el tiempo de la resistencia de compresión. Al analizar las curvas de esta figura, se observa que la resistencia de compresión deja de desarrollarse drásticamente entre el día 3 y el día 7 de fraguado.

Lo anterior, puede ser un indicador definitivo de que, aunque el polvo de neumático tratado térmicamente es relativamente mejor para mantener la resistencia de compresión de la mezcla en comparación con el neumático sin tratar (como sucede hasta el día 3 de fraguado), conforme entran en disolución los compuestos de Zn/Pb contenidos en estos polvos de neumático, ocurre la inhibición de las reacciones de hidratación del cemento. Por consiguiente, la resistencia mecánica no se desarrolla durante este periodo [49-52].

Finalmente, se tiene que señalar que, a pesar del potencial de los resultados obtenidos por medio de este procedimiento, si el argumento para reutilizar el polvo de neumático radica en reducir la contaminación ambiental, el añadir un tratamiento de calcinación al neumático resulta ser una contradicción.

Después de evaluar las alternativas reportadas en la literatura, para mejorar la interacción neumático-cemento, se ha corroborado que la resistencia de compresión de la matriz cementante, decae conforme se incorpora el polvo de neumático de manera indistinta al tratamiento aplicado, y que las fases reforzantes solo logran mantener la resistencia mecánica de la mezcla con contenidos de polvo de neumático tan bajos como 2.5% en peso. Esta conclusión, sugiere que el problema con el polvo de neumático es probablemente la inhibición de la cinética de hidratación de los componentes que conforman el clinker.

Por lo tanto, se procedió a evaluar si el efecto del catalizador de CaCl_2 en la mezcla de cemento Portland compuesto con humo de sílice, mitiga el efecto inhibitor del polvo de neumático en contenidos mayores a los alcanzados previamente. La Fig. 4.8, presenta los resultados de resistencia de compresión en función del tiempo, para la mezcla de cemento-polvo de neumático- CaCl_2 . La mezcla contenía polvo de neumático sin tratamiento y un 5% de CaCl_2 con respecto al peso total de la mezcla.

En el caso de esta mezcla, se observa que añadir el CaCl_2 , logró mantener las reacciones de hidratación de la mezcla con un contenido de 2.5% en peso de polvo de neumático e incluso, aumentó la resistencia de compresión un 9% respecto a la pasta de cemento a los 28 días de fraguado. Asimismo, la mezcla con 5% en peso de polvo de neumático, presentó una pérdida sutil de resistencia de compresión con respecto a la pasta de cemento del 6% a los 28 días, lo cual se observa en la Fig. 4.9. Para el mismo tiempo de fraguado, las mezclas con 10 y 20% en peso de polvo de neumático, alcanzaron una resistencia de compresión menor a la referencia por 24% y 46%, respectivamente.

La Fig. 4.10, grafica los resultados de resistencia de compresión vs. tiempo para las mezclas de cemento-humo de sílice-polvo de neumático- CaCl_2 . Esta mezcla contenía 5% en peso de CaCl_2 con respecto al peso total de la mezcla, polvo de neumático sin tratar y la cantidad de 2.5% en peso de humo de sílice.

Al combinar los efectos del CaCl_2 y el humo de sílice en la hidratación del cemento, se obtiene que la mezcla con 2.5 y 5% en peso de polvo de neumático, mantuvieron su resistencia de compresión por encima de la pasta de cemento durante todos los tiempos de ensayo. Mientras que, la mezcla con 10% en peso de polvo de neumático, mantuvo una resistencia de compresión superior a la mezcla de referencia durante los primeros días de fraguado y en la evaluación a los 28 días, alcanzó un valor muy cercano a la pasta de cemento (Fig. 4.11). También, la mezcla con 20% en peso de polvo de

neumático, mantuvo una resistencia de compresión superior a la pasta de cemento hasta los 7 días de fraguado.

Los resultados de resistencia de compresión a los 28 días de fraguado de la mezcla de cemento-neumático-humo de sílice- CaCl_2 (Fig. 4.11), muestran que, respecto de la mezcla de pasta de cemento, se logró un aumento de la resistencia de compresión de un 30% y 10% para las mezclas con 2.5 y 5% en peso de polvo de neumático, respectivamente. Mientras que, las mezclas con 10 y 20% en peso de polvo de neumático, presentan una pérdida de resistencia de compresión del 10% y 30%, respectivamente.

Esto significa que, la incorporación de catalizadores en las mezclas cementantes, logra compensar el efecto nocivo de los compuestos de Zn/Pb en contenidos bajos de polvo de neumático. Los valores de resistencia de compresión dan evidencia de que la cinética de las reacciones de hidratación no se reduce tan drásticamente cuando se incorporan catalizadores como el CaCl_2 [8,10,89].

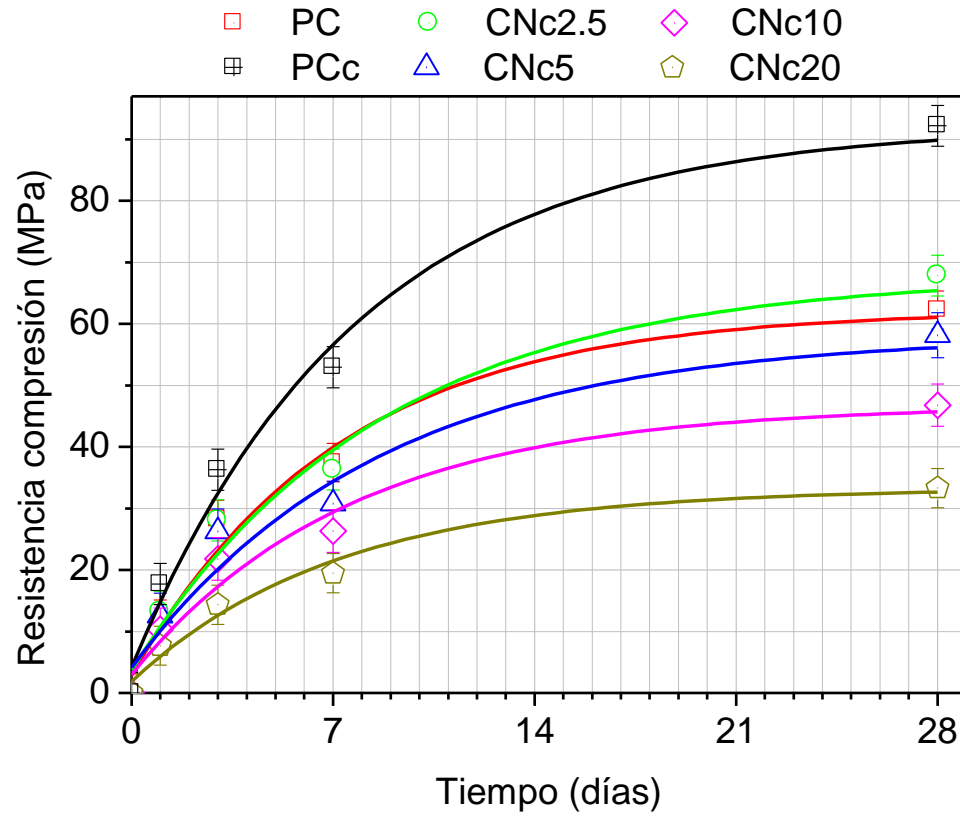


Fig. 4.8. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 (CNc) con respecto a la pasta de cemento (PC). PCc= pasta de cemento con 5% en peso de CaCl_2 .

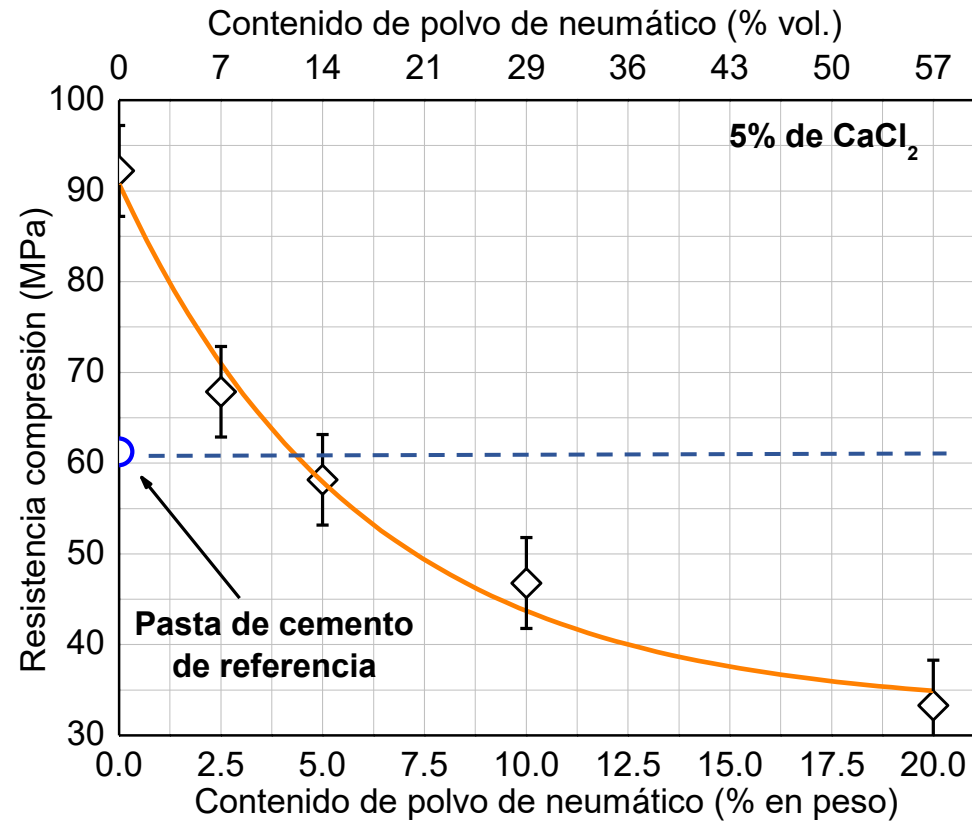


Fig. 4.9. Evolución de la resistencia de compresión para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 (CNC) en función del contenido de polvo de neumático a 28 días de fraguado.

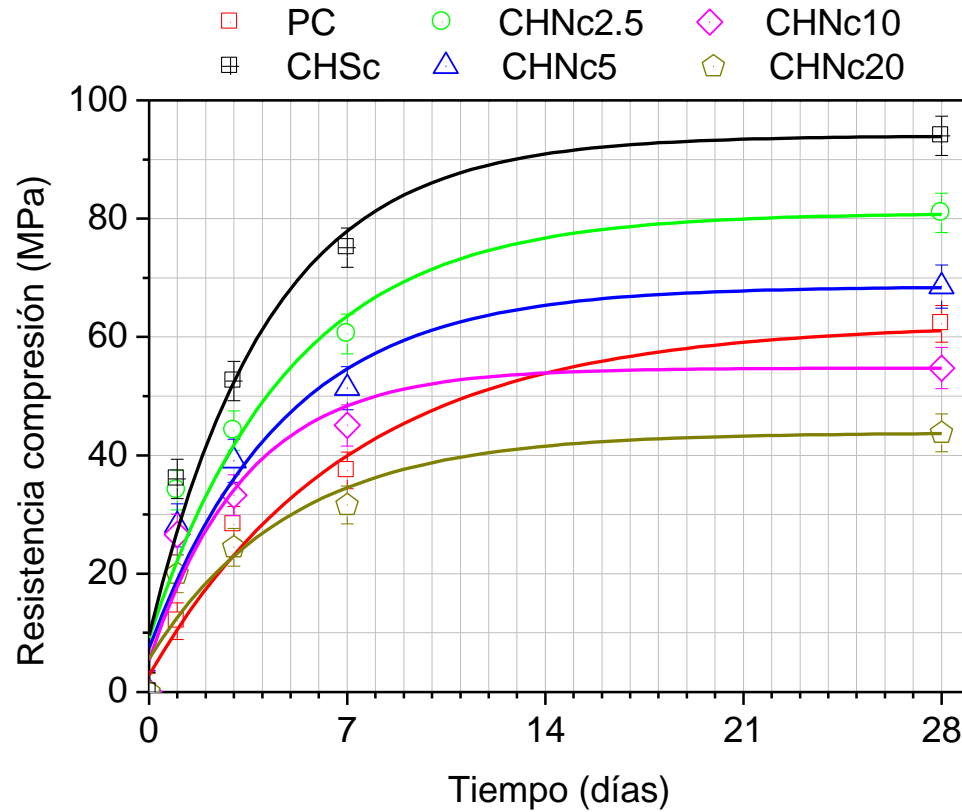


Fig. 4.10. Evolución de la resistencia de compresión en función del tiempo para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 y 2.5% en peso de humo de sílice (CHNc) con respecto a la pasta de cemento (PC). CHSc= pasta de cemento con 2.5% en peso de humo de sílice y 5% en peso de CaCl_2 .

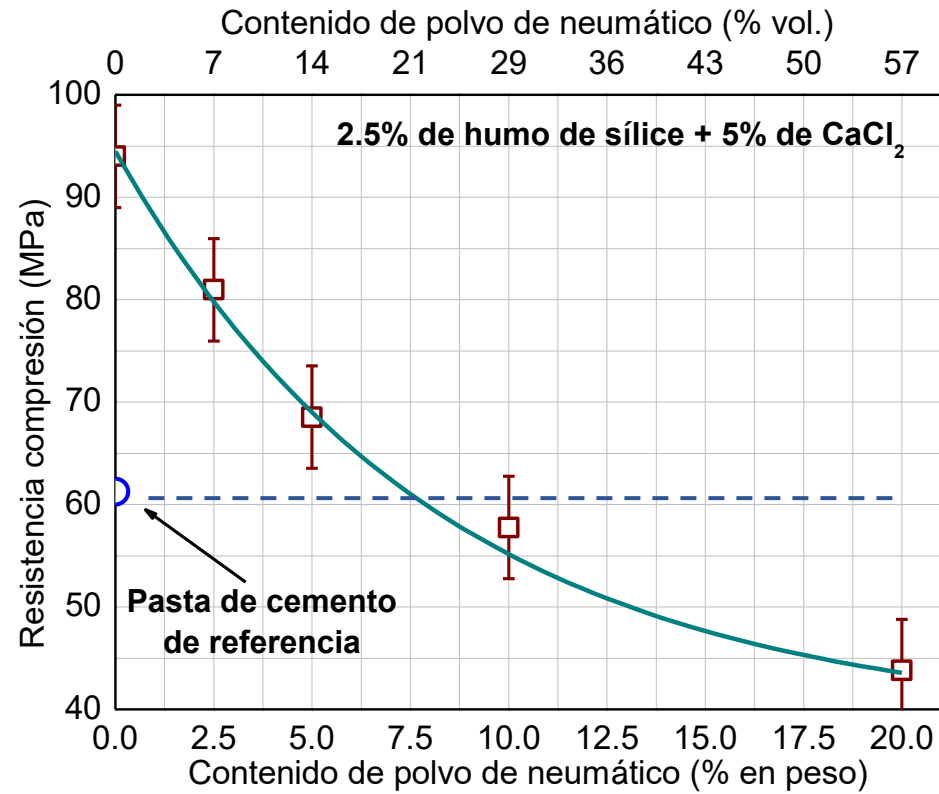


Fig. 4.11. Evolución de la resistencia de compresión para las mezclas de cemento-neumático con 5% en peso de CaCl_2 y 2.5% en peso de humo de sílice (CHNc) en función del contenido de polvo de neumático a 28 días de fraguado.

A manera de recopilación, la Fig. 4.12 es una gráfica comparativa de la resistencia de compresión vs. concentración de polvo de neumático para las mezclas de cemento-neumático, cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita, cemento-neumático- CaCl_2 , cemento-neumático tratado térmicamente y cemento-humo de sílice-neumático- CaCl_2 , a los 28 días de fraguado. Esta gráfica, indica que la presencia del polvo de neumático, tratado térmicamente o sin tratar en la mezcla de cemento, conduce a una función de resistencia de compresión vs. concentración que es monótonamente decreciente para cualquier contenido de neumático.

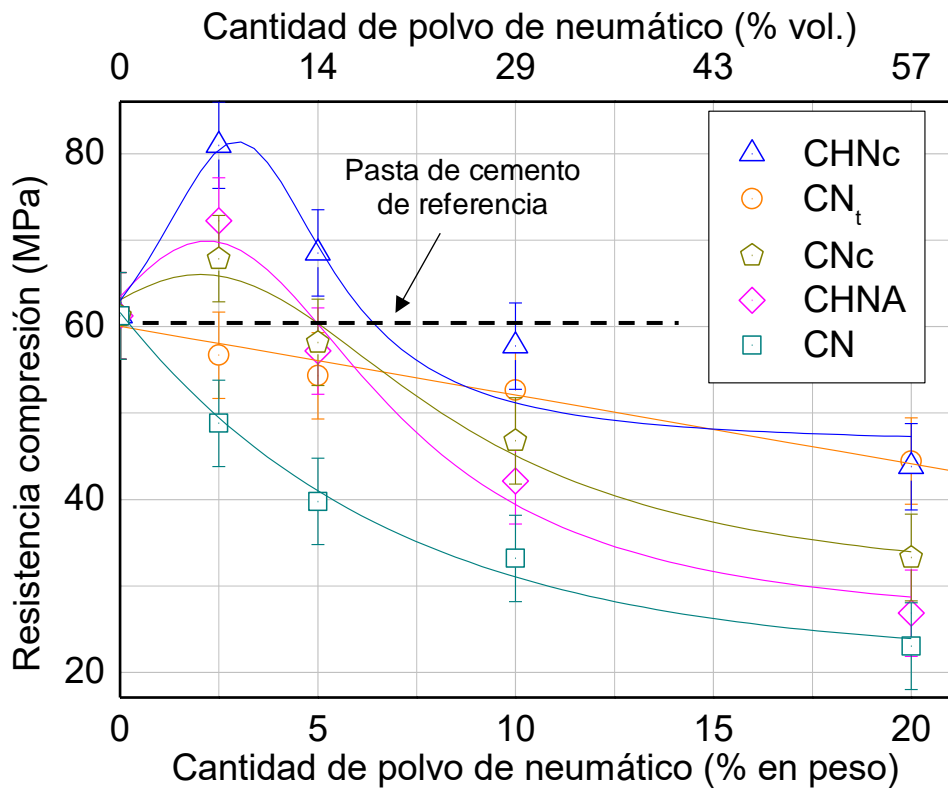


Fig. 4.12. Comparación de la resistencia de compresión a 28 días de fraguado para las mezclas de cemento-neumático adicionadas con: humo de sílice-anhidrita (CHNA), CaCl_2 (CNc) y humo de sílice- CaCl_2 (CHNc). CN y CN_t contienen polvo de neumático sin y con tratamiento térmico, respectivamente.

Por otra parte, la incorporación del catalizador de CaCl_2 en la mezcla de cemento-neumático, presenta una zona reducida de aumento de la resistencia de compresión con respecto a la pasta de cemento entre el 0 y 5% en peso de polvo de neumático, con un valor máximo de ~70 MPa. Además, el introducir los sistemas catalíticos de humo de sílice y CaCl_2 simultáneamente, la función de resistencia de compresión vs. concentración presenta una zona aumento de la resistencia entre el 0 y 7% en peso del contenido de polvo de neumático, presentando un valor máximo de ~80 MPa.

Finalmente, entre los dos sistemas de cemento-neumático que utilizan humo de sílice en su composición (mezclas con anhidrita y CaCl_2), los resultados muestran que el que contiene CaCl_2 conlleva a una mezcla de características ligeramente superiores con respecto a la pasta de cemento y a la mezcla que contiene anhidrita de desecho.

4.3. Evolución del módulo de elasticidad de las mezclas cementantes

El incremento del módulo de elasticidad (E) implica el incremento de la resistencia de compresión de la mezcla cementante. Por lo tanto, es posible determinar el avance de las reacciones de hidratación a partir de la evolución de la rigidez del material. Es decir, el módulo de elasticidad aumenta conforme avanzan las reacciones de hidratación del cemento con respecto al tiempo. Además, para el mismo tiempo de fraguado, el módulo de elasticidad se incrementa al incorporar un catalizador y decae debido a un agente inhibidor de la reacción de hidratación del cemento [1,8]. Por lo anteriormente descrito, se evaluó la evolución del módulo de elasticidad a 1, 7 y 28 días de fraguado para las mezclas de pasta de cemento, cemento con 5% en peso de CaCl_2 , y cemento con 10% en peso de polvo de neumático. La Tabla 4.2, muestra los resultados de la evolución del módulo de elasticidad en función del tiempo para dichas mezclas.

Tabla 4.2. Evolución del módulo de elasticidad en el tiempo de las mezclas de pasta de cemento, de cemento con 5% en peso de CaCl_2 y de cemento con 10% en peso de polvo de neumático.

Mezcla	Módulo elástico (GPa)		
	1 día	7 días	28 días
Cemento-5% CaCl_2	18.93	26.34	28.64
Pasta de cemento de referencia	15.76	25.43	27.29
Cemento-10%neumático	14.59	23.14	25.04

La mezcla de cemento con CaCl_2 presenta los valores más altos del módulo de elasticidad, mientras que la mezcla de cemento con polvo de neumático alcanzó los valores más bajos. Lo anterior corrobora que las reacciones de hidratación, con respecto a la pasta de cemento, se encuentran retrasadas para las mezclas que contienen el polvo de neumático y, por el contrario, se acelera la reacción para las mezclas que contienen CaCl_2 . Esto se corresponde con los resultados de la evaluación de la cinética de hidratación presentados en el capítulo 3.

En la sección 1.2.6.1, se discutió que una ecuación derivada de la regla de las mezclas de Voigt (Ec. 1.9) es una buena aproximación del módulo de elasticidad en materiales compuestos como el cemento-neumático. Por lo tanto, con el fin de evaluar la aplicabilidad de la Ec. 1.9, se obtuvo el módulo de elasticidad experimentalmente para la mezcla de cemento con 10% en peso de polvo de neumático (CN10), cemento-5% CaCl_2 con 10% en peso de polvo de neumático (CNc10) y cemento-

5%CaCl₂-2.5%humo de sílice con 10% en peso de polvo de neumático (CHNc10) a 1, 7 y 28 días de fraguado. La Tabla 4.3, presenta los módulos obtenidos experimentalmente y por estimación teórica. La desviación estándar entre los módulos teóricos y los obtenidos experimentalmente es de 1.06 GPa como máximo, por lo tanto, hay una buena correspondencia entre ambos métodos.

Tabla 4.3. Comparación del módulo elástico obtenido de las curvas de esfuerzo-deformación y el estimado mediante la regla de las mezclas de Voigt.

Mezcla	Módulo de elasticidad (GPa) (obtenido de la curva esfuerzo-deformación)			Módulo de elasticidad (GPa) (calculado por la regla de las mezclas de Voigt)		
	1 día	7 días	28 días	1 día	7 días	28 días
CN10	14.59	23.14	25.04	14.31	23.01	24.68
CNc10	17.71	24.32	26.05	17.15	23.82	25.90
CHNc10	23.80	26.02	26.99	23.02	26.56	27.27

Además, se puede observar que el valor del módulo de elasticidad de la mezcla CHNc10 es muy cercano a la pasta de cemento, lo cual se corresponde con los resultados de resistencia de compresión presentados en la sección 4.2. Esto se puede atribuir principalmente al efecto del catalizador (CaCl₂) sobre las reacciones de hidratación del cemento Portland y el humo de sílice, lo cual logró contrarrestar el efecto inhibitor del polvo de neumático, igualando el módulo de elasticidad de estas mezclas.

4.4. Resultados del diseño factorial 2³

Las figuras 4.13, 4.14 y 4.15 muestran, respectivamente, la gráfica de cubos, de los efectos principales y de las interacciones de las cantidades de polvo de neumático, humo de sílice y CaSO₄, en relación con su efecto sobre la resistencia de compresión a 28 días de fraguado. La gráfica de cubos (Fig. 4.13), presenta los resultados de la resistencia de compresión para las combinaciones de tratamientos de los factores utilizados en esta mezcla.

El estudio de los efectos principales (Fig. 4.14), confirma que al añadir 2.5% en peso de humo de sílice, 1.875% en peso de polvo de neumático y 0.625% en peso de CaSO₄, mejora la resistencia de compresión. Asimismo, la gráfica de las interacciones (Fig. 4.15), muestra que los altos contenidos de polvo de neumático inhiben el efecto del humo de sílice y el CaSO₄. Además, la resistencia de compresión la mezcla tiende a aumentar con el contenido de humo de sílice en presencia del polvo de neumático y el CaSO₄. Por último, se puede observar que la incorporación de bajos contenidos de

CaSO₄ funciona mejor y que el contenido de polvo de neumático es el factor más importante para afectar la resistencia de compresión.

El concepto de interacción puede ilustrarse también de manera cuantitativa a través de un modelo de regresión [87]. La Ec. 4.1, presenta el modelo de regresión del diseño factorial 2³ para la resistencia de compresión (σ_c) de la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita:

$$\begin{aligned} \sigma_c = & 56.96 + 9.84(\%HS) - 1.806(\%PN) - 1.045(\%CaSO_4) \\ & - 0.7318(\%HS)(\%PN) - 1.501(\%HS)(\%CaSO_4) \\ & - 0.06247(\%PN)(\%CaSO_4) + 0.1460(\%HS)(\%PN)(\%CaSO_4) \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde %HS, %PN y %CaSO₄, son la cantidad en porcentaje en peso del humo de sílice, polvo de neumático y anhidrita de desecho, respectivamente. Los rangos válidos para estas cantidades en la Ec. 4.1 son: de 0 a 2.5% en peso para %HS, de 1.875 a 15% en peso para %PN y de 0.625 a 5% en peso para %CaSO₄. El modelo sugiere que las interacciones entre %HS-%PN, %PN-%CaSO₄ y %HS-%PN-%CaSO₄ son mínimas y pueden ignorarse, siendo el efecto principal del %HS el más importante para incrementar la resistencia de compresión. A partir de evaluar este modelo de regresión, se puede concluir que la mezcla de:

cemento-4.5% neumático-2.5% humo de sílice-1.5% CaSO₄

puede igualar el valor de la resistencia de compresión de la mezcla de referencia (60 MPa), donde la cantidad de polvo de neumático a incorporar es 4.5% en peso.

Debido a todo lo anteriormente descrito, se determinó que el efecto menos significativo para incrementar la resistencia de compresión fue la anhidrita de desecho (CaSO₄). Por lo tanto, se decidió sustituir el CaSO₄ por un catalizador (CaCl₂) con el fin de maximizar la resistencia de compresión en esta nueva mezcla.

Gráfica de cubos (medias ajustadas) de Resistencia de compresión (MPa) Mezcla CHNA

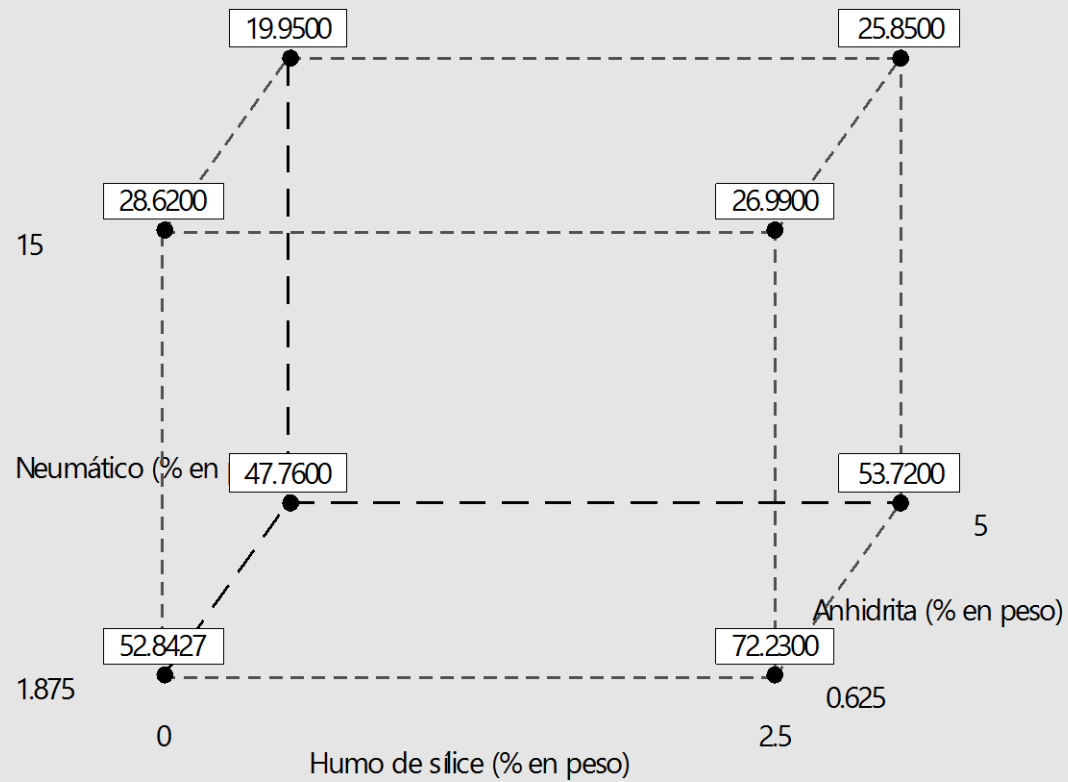


Fig. 4.13. Gráfica de cubos para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3 .

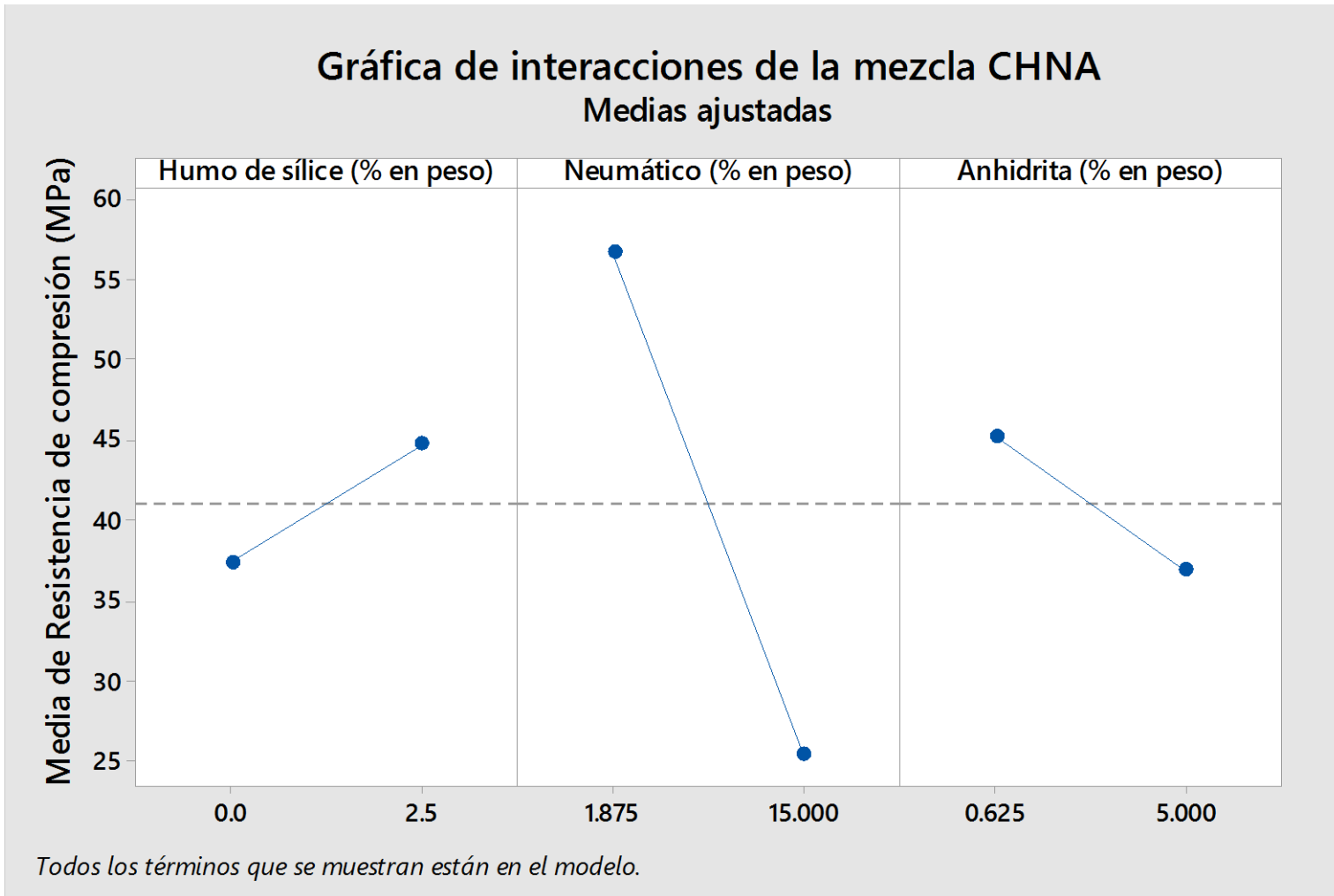


Fig. 4.14. Gráfica de efectos principales para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhídrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3 .

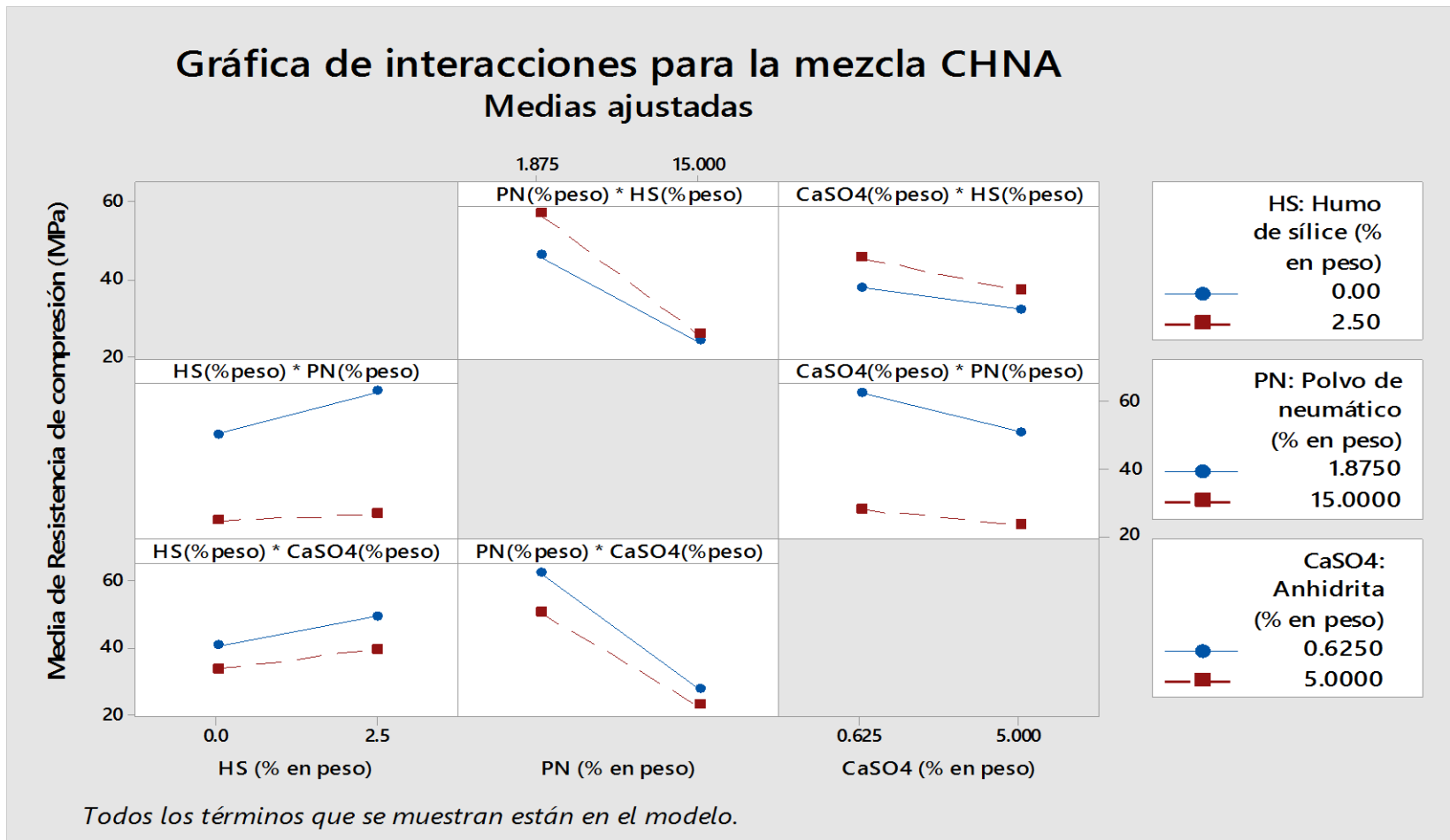


Fig. 4.15. Gráfica de interacciones para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-anhidrita (CHNA) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3 .

Las figuras 4.16, 4.17 y 4.18, muestran la gráfica de cubos, de los efectos principales y de las interacciones de las cantidades de polvo de neumático, humo de sílice y CaCl_2 , en relación con su efecto sobre la resistencia de compresión a 28 días de fraguado. La gráfica de cubos (Fig. 4.16), presenta los resultados de la resistencia de compresión para las combinaciones de tratamientos de los factores utilizados en esta mezcla. El estudio de los efectos principales (Fig. 4.17), confirma que al añadir 2.5% en peso de humo de sílice, 1.875% en peso de polvo de neumático y 5% en peso de CaCl_2 , mejora la resistencia de compresión. Además, la gráfica de las interacciones (Fig. 4.18), muestra que la resistencia de compresión de la mezcla con polvo de neumático tiende a incrementarse más con el contenido de CaCl_2 que con el de humo de sílice; asimismo, la resistencia alcanzada debido al humo de sílice se maximiza en presencia del CaCl_2 . Finalmente, la Ec. 4.2 es el modelo de regresión del diseño factorial 2^3 para la resistencia de compresión (σ_c) de la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático- CaCl_2 :

$$\begin{aligned} \sigma_c = & 55.99 + 7.207(\%HS) - 1.991(\%PN) + 4.895(\%CaCl_2) \\ & - 0.2746(\%HS)(\%PN) - 0.8502(\%HS)(\%CaCl_2) \\ & - 0.1702(\%PN)(\%CaCl_2) + 0.069(\%HS)(\%PN)(\%CaCl_2) \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde %HS, %PN y % CaCl_2 , son la cantidad en porcentaje en peso del humo de sílice, el polvo de neumático y de cloruro de calcio, respectivamente. Los rangos válidos para las cantidades empleadas en la Ec. 4.2 son: de 0 a 2.5% en peso para %HS, de 1.875 a 15% en peso para %PN y de 0 a 5% en peso para % CaCl_2 . El modelo sugiere que prácticamente sólo los tres efectos principales son relevantes, y la interacción más importante es %HS-% CaCl_2 . A partir de evaluar este modelo de regresión, se puede concluir que la mezcla de:

cemento-10.4% neumático-2.5% humo de sílice-5% CaCl_2

puede igualar el valor de la resistencia de compresión de la mezcla de referencia (60 MPa), donde la cantidad de polvo de neumático a incorporar es 10.4% en peso (30% en volumen). Por lo tanto, esta mezcla catalizada con CaCl_2 cumple con el objetivo de esta investigación, el cual es alcanzar la resistencia de la mezcla de referencia con la máxima cantidad de polvo de neumático y la mínima concentración de humo de sílice.

Gráfica de cubos (medias ajustadas) de Resistencia de compresión (MPa) Mezcla CHNc

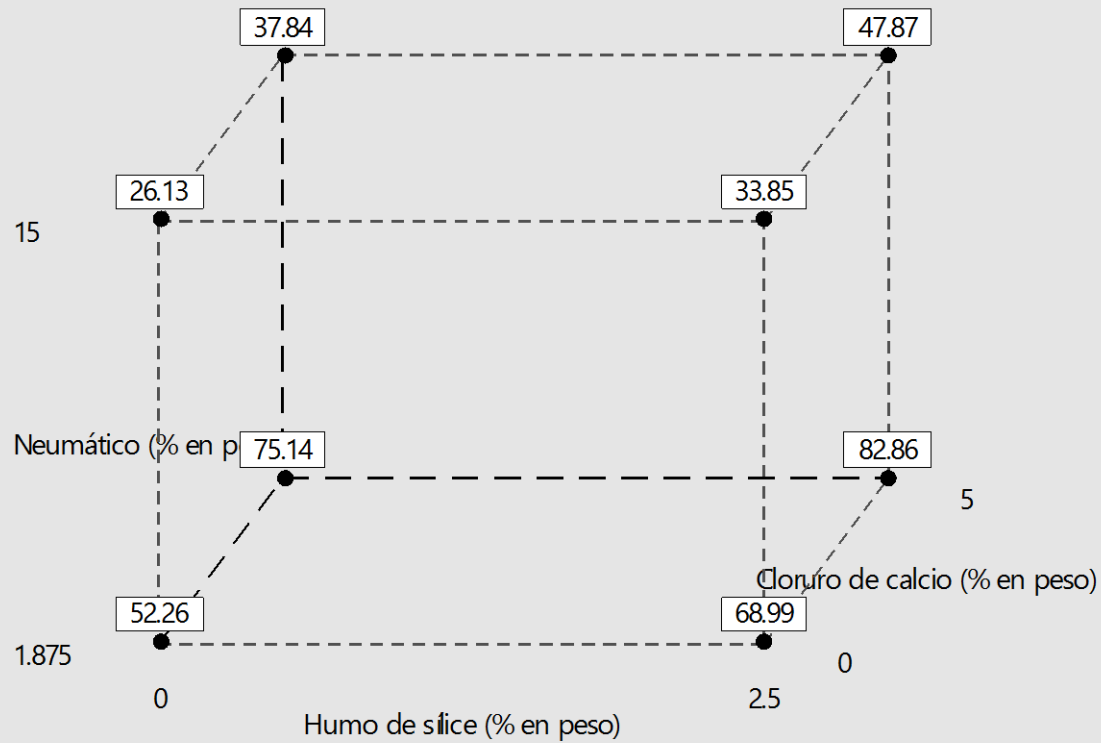


Fig. 4.16. Gráfica de cubos para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático- CaCl_2 (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3 .

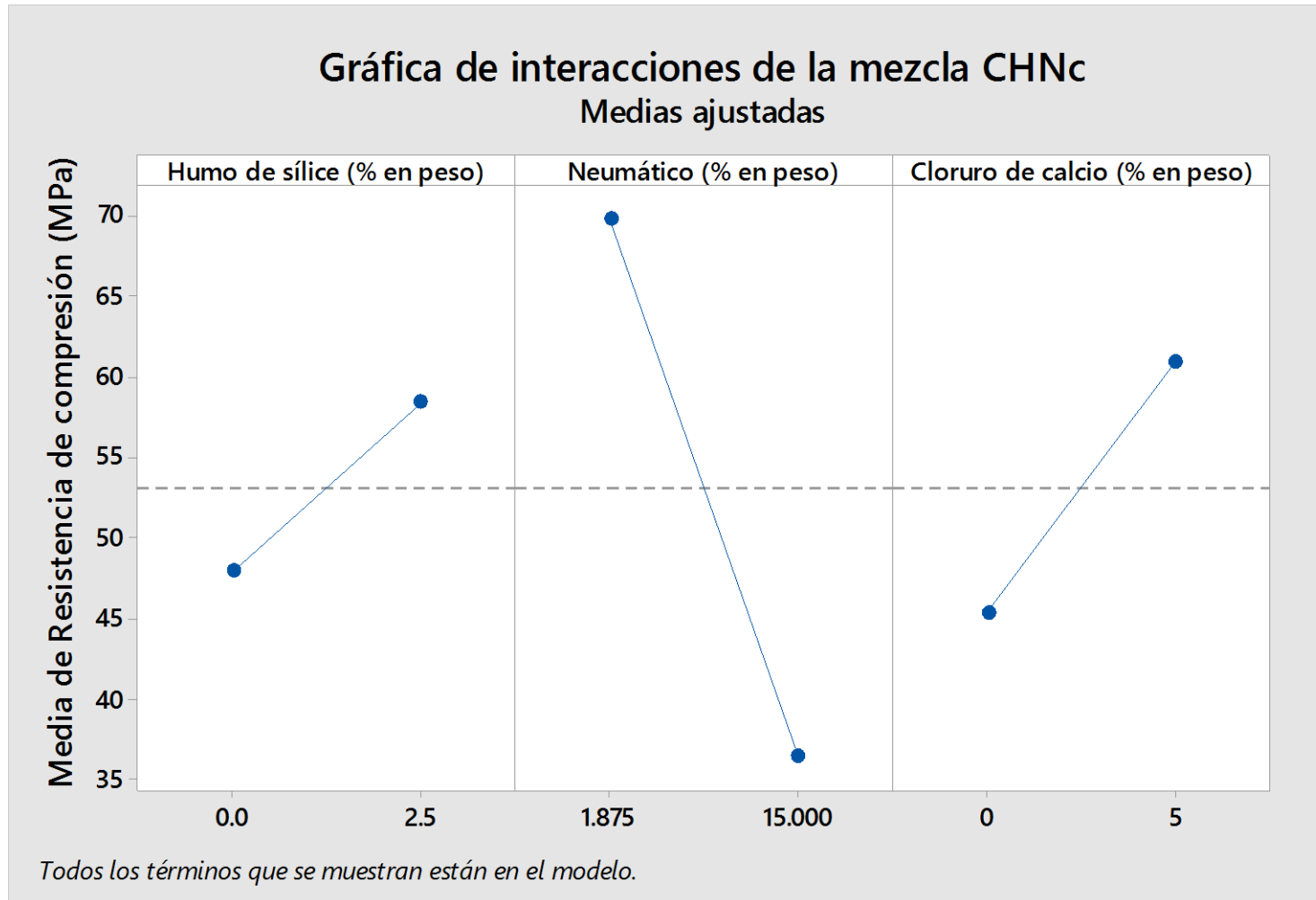


Fig. 4.17. Gráfica de efectos principales para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático- CaCl_2 (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2^3 .

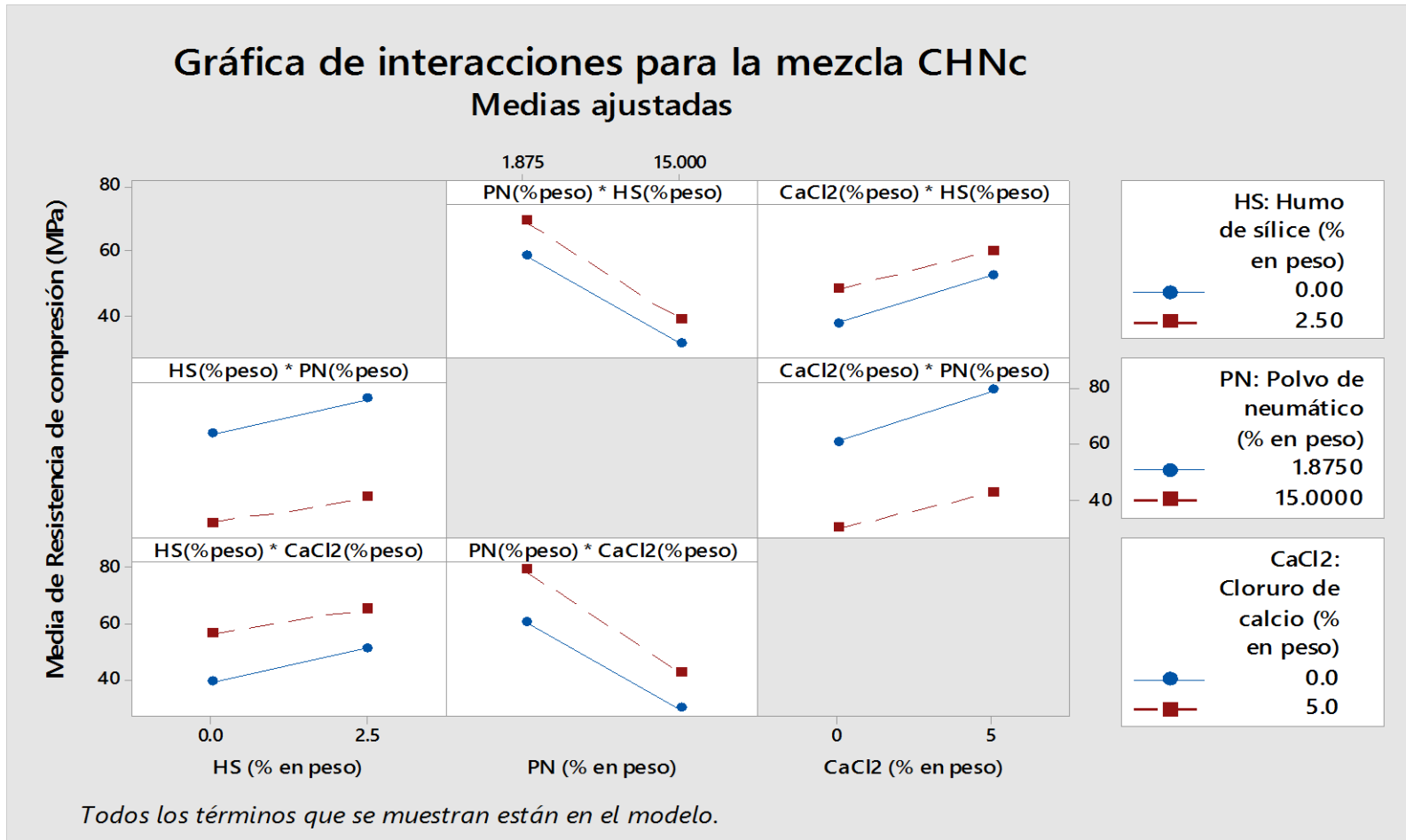


Fig. 4.18. Gráfica de interacciones para la mezcla de cemento-humo de sílice-neumático-CaCl₂ (CHNc) a 28 días de fraguado del diseño factorial 2³.

Resumen del Capítulo 4

En este capítulo se destaca que, la evaluación de la respuesta mecánica de compresión del polvo de neumático demostró que ocurre un reblandecimiento en relación con el material como se recibió, como resultado de aplicar los tratamientos químicos, ya sea con ácido sulfúrico o clorhídrico; mientras que, con el tratamiento térmico se logró rigidizar este material. Sin embargo, el efecto inhibidor del polvo de neumático no permite que las cargas de refuerzo y los tratamientos superficiales cumplan su función de manera significativa.

No obstante, al incorporar el catalizador de CaCl_2 en las mezclas de cemento con neumático sin tratar, se causó la recuperación de la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad con respecto a la pasta de cemento, incluso sin utilizar la carga de refuerzo (humo de sílice). Finalmente, a partir del análisis estadístico del diseño factorial 2^3 , se puede concluir que el efecto de este catalizador permite utilizar cantidades significativas de polvo de neumático (10% en peso, equivalente a 30% en volumen) y contenidos mínimos de humo de sílice (2.5% en peso), sin ocasionar una reducción en la resistencia de compresión con respecto a la pasta de cemento de referencia (sin contenido de neumático).

Conclusiones

La presente investigación, corroboró el efecto del contenido de polvo de neumático en el cemento Portland, enfocándose en postular por primera vez en la literatura, el efecto inhibitor de los componentes existentes en el neumático sobre la cinética de hidratación del cemento Portland.

Por ello, se elaboró un *diseño de mezclas* considerando tratamientos superficiales (químicos y térmicos), materiales de refuerzo (anhidrita de desecho y humo de sílice) para el polvo de neumático y la evaluación del efecto del catalizador inorgánico (CaCl_2), donde la mezcla de cemento-neumático con catalizador fue la que más favoreció al incremento de la resistencia a la compresión. Además, la *caracterización de los materiales* mostró que el polvo de neumático utilizado tiene cantidades importantes de compuestos de Zn (3-4% en peso) y de Pb (2% en peso).

Por medio de evaluar la *cinética de hidratación* del cemento Portland, se confirmó que incorporar el polvo de neumático en las mezclas inhibe dichas reacciones químicas en todos los tiempos determinados. Además, la evaluación de las *propiedades mecánicas* de la resistencia de compresión y el módulo de elasticidad las mezclas cementantes concuerdan con los resultados de la cinética de hidratación.

Aplicar *tratamientos superficiales* (químicos y térmicos) causan un aumento pobre de la resistencia de compresión en la mezcla de cemento neumático en relación con el costo, tiempo y beneficio que implican, principalmente, debido a que no neutralizan el efecto inhibitor del polvo de neumático. No obstante, la resistencia de compresión alcanzada debido al tratamiento superficial con CaSO_4 fue un 10% superior a la pasta de cemento de referencia. Esta investigación aprovechó por primera vez el efecto del fluoro-yeso como carga de refuerzo en mezclas de cemento-neumático y como medio para tratar químicamente al polvo de neumático.

Los resultados de cinética de hidratación, la resistencia de compresión y el *diseño de experimentos*, confirman el efecto positivo del CaCl_2 como catalizador. Ya que éste logra mantener activas las reacciones de fraguado y endurecimiento, la mezcla de:

cemento-10.4% neumático-2.5% humo de sílice-5% CaCl_2

tiene la mayor cantidad de polvo de neumático y menor cantidad de humo de sílice con la cual es posible igualar la resistencia de compresión de la pasta de cemento de referencia. Nótese que el 10.4% en peso de polvo de neumático, equivale a un 30% en volumen de reemplazo de cemento en la mezcla. Con este resultado, se consigue el objetivo que se planteó para este trabajo de investigación. Asimismo, cabe destacar que la mezcla de:

cemento-2.5% neumático-2.5% humo de sílice-5% CaCl_2

obtuvo un 30% de resistencia de compresión superior a la mezcla de referencia. En consecuencia, los resultados derivados de las mezclas catalizadas igualan o mejoran el rendimiento del resto de los tratamientos y procedimientos reportados en la literatura. Además, dichas mezclas tienen las siguientes ventajas: el polvo de neumático no requiere de ningún tipo de tratamiento, no genera subproductos contaminantes y, además, minimiza la cantidad del humo de sílice y de clinker, disminuyendo el costo del producto final.

Cabe recordar que el cemento Portland de esta investigación, está diluido con un 20% en peso de CaCO_3 . Esto también sugiere que una cantidad menor de CaCO_3 , permitiría una sustitución mayor de polvo de neumático y se lograría mantener la resistencia mecánica de la pasta de cemento de referencia.

Finalmente, si se desea continuar con el estudio del reciclaje del neumático, la línea de investigación consistiría en buscar catalizadores de mejor rendimiento y mayor costo-beneficio, que permita contrarrestar el efecto inhibitorio de los compuestos de Zn/Pb del polvo de neumático.

Referencias

- [1] Rajeev Roychand, Rebecca J. Gravina, Yan Zhuge, Xing Ma, Osama Youssf, Julie E. Mills. A comprehensive review on the mechanical properties of waste tire rubber concrete. *Construction and Building Materials*, 237 (2020) 117651. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117651.
- [2] A. Sofi. Effect of waste tyre rubber on mechanical and durability properties of concrete – A review. *Ain Shams Engineering Journal*, 9 (2018) 2691-700. doi.org/10.1016/j.asej.2017.08.007.
- [3] Yang Li, Xu Zhang, Ruijun Wang, Yan Lei. Performance enhancement of rubberised concrete via surface modification of rubber: A review. *Construction and Building Materials*, 227 (2019), 116691. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116691.
- [4] Yang Li, Shuai Zhang, Ruijun Wang, Fanning Dang. Potential use of waste tire rubber as aggregate in cement concrete – A comprehensive review. *Construction and Building Materials*, 225 (2019), 1183-201. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.198.
- [5] DV Almada, FS Yeomans, R Reynoso, D Dávila. Aplicaciones de la Anhidrita en la Construcción. In: International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology LACCEI 2005, organizer. Proceedings of the 3rd LACCEI Congress; 2005 June 8-10, Cartagena de Indias, Colombia. (LACCEI'2005; vol. 2005, special issue). p. 1-12.
- [6] Eugene C. Robertson, Richard A. Robie, Kenneth G. Books. Physical properties of salt, anhydrite and gypsum: preliminary report. *United States Department of Interior Geological Survey*, 1048 (1958) 1-40. doi.org/10.3133/tem1048.
- [7] Juan Puig Montraveta. Método rápido de análisis de anhídrido sulfúrico. *Materiales de Construcción*, 24 (1974) 91-103.
- [8] Peter C. Hewlett. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Oxford: Butterworth Heinemann Elsevier; 1988. ISBN: 9780081007730.
- [9] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2013.
- [10] HGW Taylor. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford; 1997.
- [11] J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich. *The Science and Technology of Rubber*. 4th ed. New York: Elsevier; 2005. ISBN: 9780123945846
- [12] Goldstein Research. *Global Tire Recycling Market Analysis 2025: Opportunity, Demand, Growth And Forecast 2017-2025*, <https://www.goldsteinresearch.com/report/global-tire-recycling-industry-market-trends-analysis>; 2020 [accesado el 30 de marzo del 2020].
- [13] Sijia Zheng, Mengchen Liao, Yang Chen, Michael A. Brook. Dissolving used rubber tires. *Green Chem.*, 22 (2020) 94-102. doi.org/10.1039/c9gc03545a.

- [14] Tony McNally. Polymer modified bitumen: Properties and characterisation. Cambridge: Woodhead Publishing; 2011. Chapter 4: Rubber modified bitumen, p. 72-97.
- [15] Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas CEDEX. Ficha técnica: Neumáticos Fuera de Uso (NFU), <http://www.cedex.es/NR/rdonlyres/8496201A-DDA1-43E1-BE04-D31F308A12E3/119956/NEUMATICOSFUERADEUSO1.pdf>; 2010 [accesado el 30 de marzo del 2020].
- [16] A. Salamea. Caracterización de caucho reciclado proveniente de scrap y de neumáticos fuera de uso para su potencial aplicación como materia prima [Tesis de Lic. Ing.]. Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana; 2014.
- [17] Oliver Kurth. Tire Recycling Riding On. *Global Recycling*, 24 (2019) 4-8. ISSN-Internet 2365-7936.
- [18] Jullie E. Mills, Osama Youssf, Tom Benn, Mark Ellis, Xing Ma, Yan Zhuge. Reinforced Crumb Concrete for Residential Construction, https://www.researchgate.net/publication/335755593_Reinforced_Crumb_Rubber_Concrete_for_Residential_Construction; 2019 [accesado el 30 de marzo del 2020].
- [19] TyreStewardship Australia. Test blasts at University of Wollongong: Making walls blast resistant using old tyres, <https://www.tyrestewardship.org.au/latest-news/video-making-walls-blast-resistant-with-old-tyres>; 2020 [accesado el 31 de marzo del 2020].
- [20] Michael F. Ashby, David R. H. Jones. Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design. 2nd. ed. Cambridge: Butterworth Heinemann; 1999. Chapter 20: Special topics: cements and concretes, p. 212-13.
- [21] AM Neville, JJ Brooks. Tecnología del Concreto. D.F.: Editorial Trillas; 1998.
- [22] Richard W. Goodwin. Combustion Ash Residue Management. 2nd ed. Oxford: William Andrew Elsevier; 2014.
- [23] Luis F. Ramos de Valle, Saúl Sánchez Valdés. Vulcanización y Formulación de Hules. D.F.: Limusa Noriega Editoriales; 1999.
- [24] Marco Valente, Abbas Sibai. Rubber/crete: Mechanical properties of scrap to reuse tire-derived rubber in concrete; A review. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, April-June (2019) 1-8. doi.org/10.1177/2280800019835486
- [25] Obinna Onuaguluchi. Effects of surface pre-coating and silica fume on crumb rubbercement matrix interface and cement mortar properties. *J. Cleaner Prod.*, 104 (2015) 339-345. doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.116.
- [26] Omid Rezaifar, Mohsen Hasanzadeh, Majid Gholhaki. Concrete made with hybrid blends of crumb rubber and metakaolin: Optimization using Response Surface Method. *Constr. Build. Mater.*, 123 (2016) 59-68. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.047.
- [27] Mohamed K. Ismail, Assem A. A. Hassan. Use of Metakaolin on Enhancing the Mechanical Properties of Self-Consolidating Concrete Containing High Percentages of Crumb Rubber. *J. Cleaner Prod.*, 125 (2016) 282-295.

doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.044.

[28] Mohamed K. Ismail, Mohamed A. A. Sherir, Hocine Siad, Assem A. A. Hassan, Mohamed Lachemi. Properties of Self-Consolidating Engineered Cementitious Composite Modified with Rubber. *Master Civ. Eng.*, 30 (2018) 1-9.

doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002219.

[29] Arin Yilmaz, Nurhayat Degirmenci. Possibility of using waste tire rubber and fly ash with Portland cement as construction materials. *Waste Manage.*, 29 (2009) 1541-1546.

doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.002.

[30] Rafat Siddique. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. *Resources, Conservation and Recycling*, 55 (2011) 923-932.

doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.06.012.

[31] AZO Materials. Fused Silica (Silicon Dioxide),

<https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1387>; 2002 [accesado el 2 de abril del 2020].

[32] Universidad Politécnica de Madrid (UPN). Tema VI La industria del ácido fosfórico y los fosfatos.

http://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/cap4_fosforico.pdf; 2004

[accesado el 3 de abril del 2020].

[33] Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco (España). Guías sectoriales de ecodiseño: Materiales de construcción,

<http://www.caminoispaisvasco.com/Profesion/documentostecnicos/materialesdeconstruccion>; 2010

[accesado el 3 de abril del 2020].

[34] Secretaría de Economía (México). Perfil de mercado de la fluorita,

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/287800/Perfil_Fluorita_2017.pdf; 2017 [accesado

el 3 de abril del 2020].

[35] Zhiwei Zhang, Jueshi Qian. Effect of protogenetic anhydrite on the hydration of cement under different curing temperature. *Constr. Build. Mater.*, 142 (2017) 417-422.

doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.064.

[36] Maciej Zajac, Anne Rossberg, Gwenn Le Saout, Barbara Lothenbach. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement & Concrete Composites*, 46 (2014) 99-108.

doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007.

[37] Manjit Singh, Mridul Garg. Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 571-577.

doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00209-X.

[38] Alireza Kashani, Tuan Duc Ngo, Prashastha Hemachandra, Ailar Hajimohammadi. Effects of surface treatments of recycled tyre crumb on cement-rubber bonding in concrete composite foam.

Constr. Build. Mater., 171 (2018) 467-473. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.163.

[39] Belén Muñoz-Sánchez, María José Arévalo-Caballero, María Concepción Pacheco-Menor. Influence of acetic acid and calcium hydroxide treatments of rubber waste on the properties of rubberized mortars. *Mater. Struct.*, 50 (2017) 1-16. doi.org/10.1617/s11527-016-0912-7.

- [40] Gengying Li, Zhongkun Wang, Christopher K.Y. Leung, Shengwen Tang, Jun Pan, Wensi Huang, E. Chen. Properties of rubberized concrete modified by using silane coupling agent and carboxylated SBR. *Journal of Cleaner Production*, 112 (2016) 797-807. doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.099.
- [41] Ali A. Aliabdo, Abd Elmoaty M. Abd Elmoaty, Mostafa M. AbdElbaset. Utilization of waste rubber in non-structural applications. *Constr. Build. Mater.*, 91 (2015) 195-207. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.080.
- [42] Liang-Hisng Chou, Chun-Nan Lin, Chun-Ku Lu, Cheng-Haw Lee, Maw-Tien Lee. Improving rubber concrete by waste organic sulfur compounds. *Waste Management & Research*, 28 (2010) 29-35. doi.org/10.1177/0734242X09103843.
- [43] Zhang Haibo, Gou Mifeng, Liu Xiaoxing, Guan Xuemao. Effect of Rubber Particle Modification on Properties of Rubberized Concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.*, 29 (2014) 763-768. doi.org/10.1007/s11595-014-0993-5.
- [44] Osama Youssf, Reza Hassanli, Julie E. Mills, William Skinner, Xing Ma, Yan Zhuge, Rajeev Roychand, Rebecca Gravina. Influence of Mixing Procedures, Rubber Treatment, and Fibre Additives on Rubcrete Performance. *J. Compos. Sci.*, 3 (2019) 1-17. doi.org/10.3390/jcs3020041.
- [45] Aziz Ibrahim Abdulla, Salwa Hadi Ahmed. Effect of Rubber Treated by Acidic Solution On Some Mechanical Properties of Rubberize Cement Mortar. *Engineering and Technology Journal*, 29 (2011) 2793-2806. ISSN: 16816900 24120758
- [46] Chin K. Leung, Zachary C. Grasley. Effect of micrometric and nanometric viscoelastic inclusions on mechanical damping behavior of cementitious composites. *Constr. Build. Mater.*, 35 (2012) 444-451. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.021.
- [47] El-Sayed Abd-Elaal, Sherif Araby, Julie E. Mills, Osama Youssf, Rajeev Roychand, Xing Ma, Yan Zhuge, Rebecca J. Gravina. Novel approach to improve crumb rubber concrete strength using thermal treatment. *Constr. Build. Mater.*, 229 (2019) 116901. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116901.
- [48] Zhuoming Chen, Lijuan Li, Zhe Xiong. Investigation on the interfacial behaviour between the rubber-cement matrix of the rubberized concrete. *Journal of Cleaner Production*, 209 (2019) 1354-1364. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.305.
- [49] C.R. Cheeseman, S. Asavapisit. Effect of calcium chloride on the hydration and leaching of lead-retarded cement. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 885-892. doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00053-8.
- [50] Ivan Odler, Otto Schmidt. Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with Zinc Oxide. *Journal of The American Ceramic Society*, 63 (1980) 13-16. doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10638.x.
- [51] M. Gawlicki, D. Czamarska. Effect of ZnO on the hydration of Portland cement. *Journal of Thermal Analysis*, 38 (1992) 2157-2161. doi.org/10.1007/BF01979629.

- [52] I. Fernández Olmo, E. Chacon, A. Irabien. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1213-1219. doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00545-2.
- [53] VS Ramachandran. Influence of CaCO₃ on hydration and microstructural characteristic of tricalcium silicate. *Il Cemento*, 83 (1986) 129-152.
- [54] M.C.G. Juenger, P.J.M. Monteiro, E.M. Gartner, G.P. Denbeaux. A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 19-25. doi.org/19-25. 10.1016/j.cemconres.2004.05.016.
- [55] Rajinder Pal. Electromagnetic, Mechanical, and Transport Properties of Composites Materials. New York: Taylor & Francis Group; 2015. Chapter III: Mechanical Properties of Dilute Particulate-Filled Composites, p.101-18.
- [56] Osama Youssf, Julie E. Mills, Reza Hassanli. Assessment of the mechanical performance of crumb rubber concrete. *Construction and Building Materials*, 125 (2016) 175–183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.040>.
- [57] Ayesha Siddika, Md. Abdullah Al Mamun, Rayed Alyousef, Y.H. Mugahed Amran, Farhad Aslani, Hisham Alabduljabbar. Properties and utilizations of waste tire rubber in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 224 (2019) 711–731. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.108.
- [58] Yurong Zhang, Wei Luo, Jingjing Wang, Yuanfeng Wang, Yaqin Xu, Jianzhuang Xiao. A review of life cycle assessment of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 209 (2019) 115–125. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.078.
- [59] Shuaicheng Guo, Jiong Hu, Qingli Dai. A critical review on the performance of portland cement concrete with recycled organic components. *Journal of Cleaner Production*, 188 (2018) 92-112. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.244.
- [60] E.J. Hearn. *Mechanics of Materials 1: An introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials*. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heinemann; 1997. Chapter 4 Bending, p.62-88.
- [61] P.C.L. Croxton, L.H. Martin. G.M. Mills, *Resistencia de Materiales*. D.F.: árbol editorial; 1999.
- [62] Gaceta Oficial del D.F (Gobierno de México). Normas Técnicas Complementarias para el Diseño y Construcción de Estructuras de Concreto, <http://cgsservicios.df.gob.mx/prontuario/vigente/743.pdf> ; 2005 [accesado el 6 de abril del 2020].
- [63] Mohd. Ahmed, Javed Mallick, Mohd. Abul Hasan. A study of factors affecting the flexural tensile strength of concrete. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 28 (2016) 147-156. doi.org/10.1016/j.jksues.2014.04.001.
- [64] Vahid Afroughsabet, Togay Ozbakkaloglu. Mechanical and durability properties of high-strength concrete containing steel and polypropylene fibers. *Constr. Build. Mater.*, 94 (2015) 73-82. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.051.

- [65] Yang Leng. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd; 2008.
- [66] ML Ramón García. *Introducción al Método Rietveld*. México: Universidad Nacional Autónoma de México; 2006.
- [67] M Zaharia, NF Yunos, V Sahajwalla. Recycled and Renewable Materials as Resources for Electric Arc Furnace Steelmaking. In: Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials ACMSM 2012, organizer. Proceedings of the 22nd ACMSM Congress; 2012 December, Sydney, Australia. (ACMSM'2012; vol. 2012, special issue). p. 1-8. doi.org/10.1201/b15320-5.
- [68] Juliana Soares de Faria, Rosane da Silva Toledo Manhães, Fernanda Santos da Luz, Sergio Neves Monteiro, Carlos Maurício Fontes Vieira. Incorporation of unserviceable tire waste in red ceramic. *J. Matter. Res. Technol.*, 8 (2019) 6041-6050. doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.078.
- [69] Violeta Leskeviciene, Dalia Nizeviciene. Influence of the setting activators on the physical mechanical properties of phosphoanhydrite. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 20 (2014) 233-240. doi.org/10.2298/CICEQ121127004L.
- [70] Abdessalem Ezzeddine, Ahmed Bedoui, Ahmed Hannachi, Nasr Bensalah. Removal of fluoride from aluminum fluoride manufacturing wastewater by precipitation and adsorption processes. *Desalination and Water Treatment*, October (2014) 1-13. doi.org/10.1080/19443994.2014.899515.
- [71] N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou. Partial substitution of silica fume with fine glass powder in UHPC: Filling the micro gap. *Const. Build. Mater.*, 139 (2017) 374-383. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.084.
- [72] PJ Haines. *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*. London: Blackie Academic & Professional; 1995.
- [73] RC Miranda, CC Segovia, CA Sosa. Pirólisis de Llantas Usadas: Estudio Cinético e Influencia de Variables de Operación. *Inf. Technol.*, 17 (2006) 1-14. doi.org/10.4067/S0718-07642006000200003.
- [74] Peihong Zhang, Chang Liu, Xing Tang, Maohua Zhong. The thermal criteria on rubber ignition in flashover fires under longitudinal ventilation surroundings. *Applied Thermal Engineering*, 103 (2016) 1408-1415. doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.041.
- [75] Fengzhen Chen, Jialin Qian. Studies of the thermal degradation of waste rubber. *Waste Management*, 23 (2003) 463-467. doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00090-4.
- [76] Paul T. Williams, Serpil Besler. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, 74 (1995) 1277-1283. doi.org/10.1016/0016-2361(95)00083-H.
- [77] Raqiqa tur Rasool, Pan Song, Shifeng Wang. Thermal analysis on the interactions among asphalt modified with SBS and different degraded tire rubber. *Constr. Build. Mater.*, 182 (2018) 134-143. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.104.

- [78] Euniza Jusli, Hasanan Md Nor, Ramadhansyah Putra Jaya, Zaiton Haron. Chemical Properties of Waste Tyre Rubber Granules. *Advanced Materials Research*, 911 (2014) 77-81. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.911.77.
- [79] "Cementantes Hidráulicos", NMX-C-414-ONNCCE-2014, IMCYC, 2016, p. 15.
- [80] S. Sahebian, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, Z. Sherafat, A. Lazzeri. Effect of Both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 3688-3694. doi.org/10.1002/app.25644.
- [81] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A. Luqman Chuah, W. Rashmi. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*, 72 (2015) 100-140. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004.
- [82] Sigma Aldrich, Safety Data Sheet: Silica Fume, Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=NIST2696&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dsilica%2Bfume%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>; 2020 [accesado el 11 de abril del 2020].
- [83] Sigma Aldrich, Safety Data Sheet: Calcium Chloride, Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=SIGALD&productNumber=746495&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/746495?lang=es®ion=MX>; 2020 [accesado el 11 de abril del 2020].
- [84] "Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens", ASTM C39, ASTM INTERNATIONAL, 2003, p. 1-5.
- [85] "Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field", ASTM C31, ASTM INTERNATIONAL, 2019, p. 1-5.
- [86] Carmen M. Cepeda-Jiménez, M. Mercedes Pastor-Blas, T.P. Ferrándiz-Gómez, J.M. Martín-Martínez. Influence of the styrene content of thermoplastic styrene-butadiene rubbers in the effectiveness of the treatment with sulfuric acid. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 21 (2001) 161-172. doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00048-8.
- [87] DC Montgomery. Diseño y análisis de experimentos. 2da ed. D.F.: Limusa Wiley; 2014.
- [88] W. J. McCarter, P. N. Curran. The electrical response characteristics of setting cement paste. *Magazine of Concrete Research*, 36 (1984) 42-49. doi.org/10.1680/mac.1984.36.126.42.
- [89] VS Ramachandran. Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 9 (1979) 677-684.
- [90] M. Moukwa, S. Farrington, D. Youn. Determination of Ca(OH)₂ in hydrated cement paste by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 195 (1992) 231-237. doi.org/10.1016/0040-6031(92)80066-6.

- [91] R. Vedalakshmi, A. Sundara Raj, S. Srinivasan, K. Ganesh Babu. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. *Thermochimica Acta*, 407 (2003) 49-60. doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00286-7.
- [92] Guohui Zhang, Zongli Li, Linfei Zhang, Yujuan Shang, Hang Wang. Experimental research on drying control condition with minimal effect on concrete strength. *Constr. Build. Mater.*, 135 (2017) 194-202.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.141.
- [93] Elena Jumate, Danuela Lucia Manea. Application of X Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods to the Portland cement hydration processes. *Journal of Applied Engineering Sciences*, 2 (2012) 35-42.
- [94] "Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens", ASTM C39, ASTM INTERNATIONAL, 2019, p. 1-5.
- [95] "Standard Test Method for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression", ASTM C469, ASTM INTERNATIONAL (2014) p. 1-5.
- [96] E.E. Hekal, S.A. Abo-El-Enein, S.A. El-Korashy, G.M. Megahed, T.M. El-Sayed. Hydration characteristics of Portland cement – Electric arc furnace slag blends. *HBNC Journal*, 9 (2013) 118-124. doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.05.006.
- [97] Essam A. Kishar, Doaa A. Ahmed, Maha R. Mohammed, Rehab Noury. Effect of calcium chloride on the hydration characteristics of ground clay bricks cement pastes. *BENI-SUEF University Journal of Basic and Applied Science*, 2 (2013) 20-30. doi.org/10.1016/j.bjbas.2013.09.003.
- [98] Shuai Tian, Tong Zhang, Ye Li. Research on Modifier and Modified Process for Rubber-particle Used in Rubberized Concrete for Road. *Advanced Materials Research*, 243-249 (2011) 4125-4130. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.243-249.4125.