

MEZCLA ACELERANTE PARA COMPOSICIONES HIDRAULICAS

El objeto de la presente invención es una mezcla novedosa que comprende un acelerador endurecedor para composiciones hidráulicas basadas en cemento Portland y otros materiales de cemento complementarios.

Antecedentes

Los aceleradores de endurecimiento son mezclas que son ampliamente utilizadas en la industria de construcción para aumentar la resistencia mecánica de mezclas de cemento en tiempos de curado cortos. Su uso está dictado por la necesidad de remoción más rápida de formas de acero, y en consecuencia, la recuperación y reutilización más rápida de los mismos, o para permitir que el trabajo avance más rápidamente si dichas estructuras están sometidas a una carga considerable unos pocos días después de su ubicación. El uso de mezclas acelerantes es más extendido en las áreas y periodos geográficos con los climas más fríos, debido a que las temperaturas bajas ralentizan la reacción de hidratación del cemento, con el resultado que se necesitan tiempos de curado más largos para que la estructura alcance los suficientes valores de resistencia mecánica para ser autosuficientes. Las mezclas acelerantes aumentan la resistencia mecánica en tiempos de curado cortos porque ellas aceleran la tasa de reacción de hidratación del cemento, pero no afectan la cantidad total de cemento que reacciona con agua en tiempos más largos, y por lo tanto, no alteran sustancialmente la resistencia mecánica final del producto.

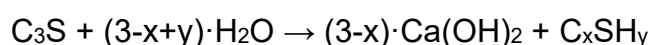
Se conocen varios compuestos inorgánicos que tienen propiedades acelerantes, incluyendo cloruros, fluoruros, carbonatos, nitritos, nitratos, tiosulfatos y tiocianatos. Los compuestos orgánicos usados como aceleradores incluyen trietanolamina, dietanolamina, urea, glioxal y formato.

Los cloruros y nitratos, en particular cloruro de calcio y nitrato de calcio, están entre los aceleradores más efectivos, pero tienen el inconveniente de promover la

corrosión de las barras de refuerzo, de modo que su uso en concreto reforzado está excluido. El formato de calcio no presenta dicho riesgo, y actúa como un acelerador de endurecimiento cuando un porcentaje pequeño del mismo en peso de la masa de cemento se adiciona; el mayor límite en su uso se basa en su baja solubilidad en agua, lo cual previene su uso en soluciones acuosas; por lo tanto, este debe ser usado en forma de polvo a ser adicionado directamente al concreto al momento de mezclar.

Otros aceleradores orgánicos, tales como trietanolamina, actúan como aceleradores de hidratación de cemento en dosis bajas (0.025 por ciento en peso del peso del cemento), mientras que ellos reducen la tasa de hidratación a dosis mayores (0.06 por ciento en peso del peso de cemento).

La acción de los aceleradores es principalmente realizada hacia las fases de silicato que constituyen el cemento, en particular, silicato de tricalcio, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, el principal constituyente del cemento Portland. La importancia del silicato de tricalcio, el cual se abrevia como C_3S ($\text{C} = \text{CaO}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$) en química de cemento, se debe al hecho que es el constituyente más abundante en el cemento Portland (50 a 70 por ciento), y especialmente porque contribuye al endurecimiento de la pasta de cemento. Debido a la reacción de esta fase con agua, el cemento se endurece y se transforma, en unas pocas horas, de una masa plástica vertible a un conglomerado endurecido capaz de soportar tensiones mecánicas considerables. La reacción de hidratación del silicato de tricalcio es la siguiente:



El producto que se forma por la hidratación de C_3S con agua, específicamente hidrato de silicato de calcio, es un compuesto en composición indeterminado, en donde las proporciones de los varios constituyentes ($\text{C} = \text{CaO}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$) varían de acuerdo con el tiempo y las condiciones de curado. Por esta razón, y la ausencia de una estructura cristalina bien definida, dicho compuesto es genéricamente indicado por el nombre de “gel de hidrato de silicato de calcio” y

la notación C-S-H. C-S-H es un producto poroso que cubre los gránulos de cemento y se caracteriza por un área superficial grande; se presenta como una masa de partículas fibrosas con una longitud de hasta unas pocas micras y un grosor de unas pocas décimas de micra, cuya interconexión contribuye a determinar las propiedades de unión del cemento.

El mecanismo de acción de los aceleradores descritos anteriormente, aún no se ha entendido completamente, pero se cree que dichos compuestos aceleran la reacción de hidratación de C_3S por medio de procesos de adsorción superficial, quelación de iones, precipitación de sales insolubles, y modificación de la microestructura de las fases hidratadas. Una revisión extensiva de la literatura científica y de patentes sobre aceleradores de endurecimiento se encontrará en Collepardi, M., “Scienza e Tecnologia del Calcestruzzo”, *Hoepli Editore, Milán*, 1987, pp. 335-337, en Ramachandran, V.S., “Manual de Mezclas de Concreto – Segunda edición”, *Noyes Publications, Prk Ridge, N.Y.*, 1995, pp 185-273 y pp. 1047-1049, y Cheung, J. y otros, “Impacto de Mezclas sobre la Cinética de Hidratación de Cemento Portland”, *Cement and Concrete Research*, 41, 2011, pp. 1289-1309.

Se ha reportado que C-S-H puede actuar como un acelerador de hidratación de C_3S (Kondo, R., Daimon, M., *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 1969). Estos resultados fueron recientemente confirmados usando C-S-H sintético, obtenido por precipitación de una solución de nitrato de calcio y una solución de metasilicato de sodio (Thomas, J.J. y otros, *J. Phys. Chem.*, 113, 2009, pp. 4327-4334). Se ha demostrado que la adición de dicho precipitado a pastas de cemento Portland actúa como una semilla de cristalización para el producto de C-S-H mediante la hidratación del C_3S del cemento, acelerando su nucleación y precipitación, tanto en las partículas de cemento como en la porosidad capilar de la mezcla, con desarrollo acelerado consecuente de la resistencia mecánica y características mejoradas de durabilidad de los conglomerados endurecidos.

WO2010026155 describe un proceso para la producción de C-S-H útil como un acelerador de endurecimiento, en donde la precipitación de hidrato de silicato de calcio a partir de soluciones acuosas que contienen iones de calcio y silicato o iones de sílice es realizada en la presencia de un superplastificante de polímero ramificado para mezclas de cemento (“polímero comb”). Ejemplos de dichos compuestos son éteres de policarboxilato basados en terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutil-poli(etilenglicol)-5800 con un peso molecular (Mw) de aproximadamente 40000 g/mol, terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutil-poli(etilenglicol)-12000 con un peso molecular (Mw) de aproximadamente 73000 g/mol, y éteres de carboxilato basados en copolímeros de ácido metacrílico y metoxi polietilenglicol metacrilato-5000 con un peso molecular (Mw) de aproximadamente 40000 g/mol.

Un inconveniente del método descrito en WO2010026155 es la presencia de concentraciones altas de álcali y aniones de nitrato, los cuales permanecen en el producto final como subproductos de reacción. Los metales alcalinos presentes representan una causa potencial de degradación de concreto, porque ellos pueden reaccionar con la fracción de sílice amorfo presente en algunos tipos de agregados, dando lugar a reacciones de expansión (ASR – Reacción de Sílice Álcali) los cuales dan lugar a tensiones en el concreto endurecido, al punto de causar grietas y degradación a la estructura. Los aniones de nitrato corroen las barras de refuerzo, lo cual descarta el uso de dichas mezclas en la producción de concreto reforzado.

Un ejemplo comercial de un producto hecho por dicho método es el producto Master Y-Seed 100 (BASF), cuya hoja de datos declara un contenido de 5% de álcali.

US 5,709,743 reivindica el uso de un acelerador de asentamiento y endurecimiento para aglutinantes silíceos, en la forma de una suspensión acuosa, obtenidos por hidratación y molienda de una suspensión de un aglutinante hidráulico silíceo. La mezcla, basada en el efecto acelerante de semillas de C-S-H, es obtenida

al hidratar cemento Portland, u otro aglutinante hidráulico rico en fases de silicato, a temperaturas que varían de 5°C a 90°C, en la presencia de una cantidad de agua tal como para formar una relación en peso de agua a aglutinante (W/B) que varía de 0.6 a 25, y sometiendo la suspensión resultante a un proceso de molienda en un
5 molino de micronización hasta obtener el tamaño de partícula deseado. Alternativamente, las etapas de hidratación y molido pueden ser concomitantes, y se pueden realizar, por ejemplo, en un molino de porcelana con bolas de corindón. El producto final tiene un contenido de sólido en el rango de 5% a 55% en peso, y sedimentación en una cantidad de al menos 60% de la altura inicial después de 2
10 días.

El inconveniente de este método es la necesidad de moler en húmedo la suspensión de cemento y agua, lo que requiere molinos industrial grandes, lo cual involucra consumo considerable de energía y costos de mantenimiento.

Los aceleradores de endurecimiento desarrollados hasta la fecha, los cuales
15 principalmente actúan sobre las fases de silicato del cemento Portland, no son igualmente efectivos hacia sistemas hidráulicos en donde el cemento Portland es parcialmente o completamente reemplazado con aglutinantes alternos, en particular con subproductos industriales que se originan de otros tipos de producción, tales como ceniza voladora de estaciones de energía térmica operada con carbón o
20 planta de explosión granulada de horno de escoria obtenida en los procesos de fabricación de hierro fundido, los cuales son usados para reducir el consumo de cemento Portland.

Estos materiales cementosos complementarios únicamente contribuyen al desarrollo de la resistencia mecánica en tiempos de curado más largos (60 días
25 después de mezclar), mientras que ellos no hacen dicha contribución en tiempos de curado cortos (24 horas o menos). En consecuencia, no más de 15 a 25% de cemento Portland puede ser reemplazado con materiales cementosos complementarios, que de otra forma habrá un retraso inicial excesivo en la etapa de

endurecimiento del concreto y una reducción en propiedades mecánicas en tiempos de curado cortos, llevando a desaceleración inaceptable de los procesos de construcción. De hecho, hasta que el concreto vertido haya alcanzado valores suficientes de resistencia mecánica para ser autosuficiente, las formas acero no
5 pueden ser removidas, y el trabajo de construcción no puede proceder.

Descripción de la invención

La presente invención se relaciona con una mezcla novedosa basada en semillas de C-S-H en suspensión acuosa, obtenida a partir de cemento Portland u otros aglutinantes hidráulicos con una base de silíceo, capaz de producir una mezcla
10 aceleradora que es altamente efectiva en promover el desarrollo rápido de la resistencia mecánica de mezclas de cemento y, al mismo tiempo, no presenta ninguno de los inconvenientes de las mezclas aceleradores desarrolladas hasta la fecha.

La invención se relaciona con el proceso para obtener dicha mezcla. En particular, el proceso de acuerdo con la invención, a diferencia del método descrito
15 en WO2010026155, no introduce álcalis o iones de nitrato en el producto final, y, por lo tanto, no aumenta el riesgo de promover la reacción de agregado de álcali y corrosión de las barras de refuerzo cuando el producto es usado en concreto. Además, el proceso de acuerdo con la invención, a diferencia de US 5,709,743, no
20 requiere una etapa de molido para asegurar la máxima eficacia de las semillas de C-S-H y la estabilidad de la suspensión resultante. La mezcla de acuerdo con la invención, bien sea sola o en formulación con carbonato de calcio, es particularmente efectiva en la activación de materiales cementosos complementarios tales como ceniza voladora y escoria de horno de planta de
25 explosión granulada, promoviendo su endurecimiento incluso cuando hay poco o no hay cemento Portland presente. Esta característica aumenta considerablemente el porcentaje de sustitución de materiales cementosos complementarios en

composiciones hidráulicas, sin penalizar la resistencia mecánica en tiempos de curado cortos.

El aspecto crucial de la invención es que la reacción de hidratación del cemento Portland (u otro aglutinante hidráulico con una base silíceas) es realizada en suspensión acuosa, en la presencia de ácidos carboxílicos o las sales de calcio de éstos, polietanolaminas o mezclas de éstas. Ahora, se ha encontrado sorprendentemente que al realizar la reacción de hidratación del aglutinante hidráulico en una solución acuosa de dichos compuestos, en ácido fórmico particular, ácido acético o las sales de calcio de éstos, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, isopropanolamina o mezclas de éstos, en lugar de en agua pura como se describe en US 5,709,743, las propiedades acelerantes del producto final se mejoran sorprendentemente, y las suspensiones acuosas resultantes de los productos obtenidos son perfectamente estables y no son más objeto a procesos de sedimentación.

Estos resultados parecen ser atribuibles a la formación de compuestos entre los iones de calcio en donde el medio de reacción es extremadamente rico y las sustancias orgánicas (ácidos carboxílicos o compuestos amino), bajo las condiciones hidrotérmicas que caracterizan el proceso de síntesis que da lugar a la formación de los productos de acuerdo con la presente invención. Estos compuestos, genéricamente denominados MOF (Estructuras Metal-Orgánicas), son materiales esencialmente cristalinos que consisten de iones de metal coordinados con aglutinantes orgánicos rígidos para crear estructuras de una, dos o tridimensionales con muy alta porosidad. El espacio vacío en el material puede alcanzar 90 por ciento del volumen del mismo, con áreas superficiales internas muy altas, las cuales pueden superar 6000 m²/gramo (Zhou, H., Long, J.R. y Yaghi, O.M., Chem. Rev, 2012, 112 (2), pp. 673-674).

La cantidad de los ácidos carboxílicos o sales de calcio de los mismos y polietanolamina a ser usados de acuerdo con la invención, varía dentro de un rango

amplio, de 2% a 40%, preferiblemente de 5% a 25%, e incluso más preferiblemente de 10% a 20% del peso del cemento Portland u otros aglutinantes hidráulicos a base principalmente de silicato.

Todos los tipos de cemento Portland, y los otros cementos descritos en el
5 Estándar UNI-EN 197-1:2006, pueden ser convenientemente utilizados de acuerdo con la invención. Ejemplos de cementos son aquellos a base únicamente de escoria de huella y yeso (tipo CEM I), cementos de piedra caliza (tipo CEM II/A-L, CEM II/B-L, CEM II/A-LL, CEM II/B-LL), cementos de escoria de horno de estallido (tipo CEM II/A-S, CEM II/B-S), y cementos puzolánicos (tipo CEM IV/A, CEM IV/B). Los
10 cementos con el mayor contenido de fase de silicato son naturalmente preferibles, porque ellos pueden producir, por hidratación, la máxima cantidad de semillas de C-S-H.

La cantidad de agua necesaria para desarrollar la hidratación de aglutinante en una forma que es útil para los propósitos de la invención, varía dentro de un
15 rango amplio, entre una relación de agua/aglutinante que varía de $W/B = 1$ a $W/B = 6$, preferiblemente de $W/B = 1.5$ a $W/B = 4$, e incluso más preferiblemente de $W/B = 2$ a $W/B = 3$.

La hidratación del aglutinante en la solución acuosa que contiene los compuestos de acuerdo con la invención es preferiblemente realizada en tanques o
20 reactores de agitación, a presión atmosférica y a temperaturas que varían de 10°C a 90°C , preferiblemente de 20°C a 80°C , e incluso más preferiblemente de 40°C a 60°C , para tiempos que varían de 2 horas a 300 horas.

La agitación puede ser continua o discontinua, con agitadores de ancla o de rotor, los cuales deben ser efectivos con el fin de garantizar la homogeneización de
25 la masa durante la reacción. Sistemas auxiliares de ultradispersión pueden ser convenientemente asociados con los sistemas tradicionales de agitación.

Desde el punto de vista operacional, el reactor o tanque se llena con la cantidad establecida de agua en donde se disuelve el compuesto de acuerdo con la

invención. La temperatura se ajusta al valor establecido para la reacción, y el aglutinante hidráulico se adiciona gradualmente bajo agitación.

La reacción de hidratación puede ser realizada en la presencia de ingredientes auxiliares tales como agentes dispersantes, agentes controladores de viscosidad o estabilizantes, para dar al producto final las propiedades deseadas. Los agentes dispersantes que pueden ser usados incluyen, por ejemplo, ácido glucónico y las sales del mismo, polímeros a base de polietercarboxilato, sulfonato de lignina, condensados de sulfonato de naftaleno y sulfonato de melamina con formaldehído, derivados de polisacárido y polímeros fosfonados. Los agentes de control de viscosidad que pueden ser usados con carbonato de sodio, derivados de polisacárido seleccionados del grupo que comprende metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (MHPC) y/o copolímeros con un peso molecular promedio mayor a 500000 g/mol, preferiblemente mayor a 1000000 g/mol, que contienen unidades estructurales preferiblemente derivadas de monómeros no iónicos de (met)acrilamida y monómeros sulfonados, o poliureas modificadas. Ácidos hidroxicarboxílicos o sales de los mismos, tales como ácido cítrico, ácido málico o ácido oxálico, pueden ser usados como estabilizantes. Alternativamente, dichos ingredientes auxiliares pueden ser adicionados al final de la reacción de hidratación.

La adición de carbonato de sodio o sulfato de sodio durante o al final de la etapa de hidratación efectivamente promueve las propiedades hidráulicas de materiales cementosos complementarios tales como ceniza voladora, escoria de horno de explosión granulada molida y arcillas calcinadas, incluso en la ausencia de cemento Portland. En combinación con carbonato de sodio o sulfato de sodio, la mezcla de acuerdo con la invención puede, por lo tanto, ser convenientemente usada para la producción de mezclas hidráulicas que no usan cemento Portland, conocidas como “geopolímeros” o aglutinantes activados por álcali, específicamente

sistemas aglutinantes en donde las unidades estructurales de aluminosilicato son condensadas con los iones de sodio que se originan de carbonato de sodio. La cantidad utilizable de carbonato de sodio a ser adicionado varía de 3% a 40%, preferiblemente de 5% a 30%, e incluso más preferiblemente de 10% a 20% del peso seco de la suspensión hidratada.

Se debe notar que el acelerador de acuerdo con la invención, opcionalmente combinado con carbonato de sodio o sulfato de sodio, puede ser usado como activador de mezclas basadas en aglutinantes “geopolímero”, también en combinación con el plastificante normal y mezclas superplastificantes. Este aspecto representa una mejora considerable sobre el estado del arte, porque es conocido que los activadores de “geopolímero” comunes, tales como aquellos basados en silicatos de álcali e hidróxidos de álcali, son incompatibles con el uso de plastificantes y superplastificantes.

El acelerador de acuerdo con la invención puede ser adicionado a la unidad de producción de concreto, junto con el agua de mezcla y otras mezclas, o puede ser premezclado, opcionalmente en forma sólida después de secado, con los otros constituyentes de la mezcla, tal como cemento, ceniza voladora u otros materiales cementosos complementarios. El acelerador de acuerdo con la invención también puede ser adicionado durante la etapa de molido de escoria de huella. La dosis típica del acelerador de acuerdo con la invención puede variar de 1% a 60%, preferiblemente de 2% a 45%, e incluso más preferiblemente de 5% a 35% del peso de los materiales cementosos usados para la producción de la mezcla de cemento.

Las características detalladas de la invención se describen en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

56 g de formato de calcio se disolvieron en 1400 g de agua a 80°C, y la solución resultante fue mantenida bajo agitación, con un agitador mecánico, en un vaso de cristal de 2000 ml, hasta que el formato de calcio se había disuelto

completamente. 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, de acuerdo con la clasificación del estándar UNI-EN 197-1:2006, fueron adicionados a dicha solución en 30 segundos a la temperatura de 80°C. Las características del cemento 52.5R usado se definen en la siguiente tabla.

5 **Tabla 1. Características del cemento 52.5R usado**

Ingrediente/Parámetro	Unidad de medición	Valor
C3S	%	50.9
C2S	%	27.6
C3A	%	5.6
C4AF	%	11.1
CaO	%	1.6
SO3	%	3.5
Tamaño de partícula promedio	µm	9.94

La reacción de hidratación se continúa, bajo agitación, a la temperatura de 80°C por 6 horas. Durante la reacción, el producto permanece en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volver más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es enfriado y transferido a un contenedor plástico. Se obtienen aproximadamente 2000 g de producto, con un contenido de materia seca de 32% medido a 105°C a un peso constante.

Ejemplo Comparativo 1

560 g del cemento 52.5R de la Tabla 1 fueron adicionados a 1400 g de agua a 80°C por medio del mismo procedimiento como se describió en el Ejemplo 1. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, por 6 horas, a la temperatura de 80°C. Durante la reacción, el producto permanece en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volver más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es enfriado y transferido a un contenedor plástico. Se obtienen aproximadamente 1950 g de producto, con un contenido de materia seca de 31.5% medido a 105°C a un peso constante.

Ejemplo 2

Los productos del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 fueron evaluados como aceleradores de endurecimiento en pruebas de mortero plástico, como se especifica en el estándar UNI-EN 197-1:2006, usando arena estándar y una relación de arena/cemento = 3. El cemento usado para hacer los morteros plásticos fue el mismo cemento CEMI 52.5R que en la Tabla 1. La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) basada en polímeros a base de polietilcarboxilato, fue usada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Todas las mezclas fueron hechas con una relación de agua/cemento W/C = 0.42, contando cualquier agua introducida con las mezclas como agua de mezcla en los varios casos.

Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm con los morteros, y se dejaron curar bajo condiciones de laboratorio estándar (20°C y 95% R/H). Se midió su resistencia compresiva después de curado de 7 horas y de 24 horas. Las composiciones y las características de los morteros se muestran en la Tabla 2 más adelante. Se hicieron otras dos mezclas (Mezcla 3 y Mezcla 4) a modo de comparación. La Mezcla 3 fue hecha al adicionar separadamente al producto del Ejemplo Comparativo 1 la misma cantidad de formato de calcio que fue introducida en la mezcla por el producto del Ejemplo 1 (2.5 g). La Mezcla 4 contiene formato de calcio únicamente, en la misma cantidad que fue introducido por el Ejemplo 1 (2.5 g). La proporción de las mezclas del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 fue 6.2% de materia seca como un porcentaje del peso del cemento en ambos casos.

Tabla 2. Composición y características de morteros plásticos que contienen la mezcla de acuerdo con la invención, y pruebas comparativas

Ingrediente/Parámetro	Unidad de Medición	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
Cemento 52.5R	g	450	450	450	450
Arena estándar	g	1350	1350	1350	1350
Agua	g	129.8	128.4	128.4	189

Ejemplo 1		g	87.1	-	-	-
Ejemplo Comparativo 1		g	-	88.5	88.5	-
Formato de calcio 100%		g	-	-	2.5	2.5
Dynamon SP1		g	4.5	4.5	4.5	2.0
Propagación		mm.	180	178	175	185
Resistencia de compresión	7 horas	MPa	14.5	7.8	8.0	1.4
	24 horas	MPa	30.0	30.1	29.8	29.5

Como se puede ver a partir de los resultados en la Tabla 2, la Mezcla 1, que contiene la mezcla del Ejemplo 1 de la invención, es la que desarrolla resistencia mecánica más rápidamente (14.5 MPa después de curado de 7 horas). El producto

 5 del Ejemplo Comparativo 1, usado en la Mezcla 2, fue sintetizado sin formato de calcio y, después de curado de 7 horas, desarrolla a aproximadamente la mitad de la resistencia mecánica del producto de acuerdo con la invención (7.8 MPa después de curado de 7 horas). La adición de una cantidad de formato de calcio equivalente al introducido con el producto del Ejemplo 1 (2.5 g) al producto del Ejemplo

 10 Comparativo 1 no altera sustancialmente el desarrollo de la resistencia mecánica, aumentando el valor de resistencia mecánica después de 7 horas de 7.8 MPa a 8.0 MPa. La contribución modesta del formato de calcio adicionado directamente a la mezcla también se confirma por los valores bajos de resistencia de la Mezcla 4, que contiene únicamente formato de calcio, la cual desarrolla una resistencia mecánica

 15 de únicamente 1.4 MPa después de 7 horas. Después de curado de 24 horas, todos los especímenes alcanzaron valores equivalentes de resistencia mecánica, como era de esperarse, dado que todas las mezclas tienen la misma relación de agua/cemento.

Los resultados de este ejemplo demuestran que al realizar la reacción de

 20 hidratación del aglutinante hidráulico en una solución de formato de calcio (Ejemplo 1 de acuerdo con la invención), en lugar de agua pura (Ejemplo Comparativo 1), las propiedades acelerantes del producto final se mejoran sorprendentemente, y que

dicha mejora supera ampliamente el efecto de la simple combinación de cantidades equivalentes de formato de calcio y una mezcla obtenida por hidratación de cemento Portland en agua sola, bajo las mismas condiciones (Ejemplo Comparativo 1).

Ejemplo 3

En este ejemplo, el formato de calcio (CaF) de la síntesis del Ejemplo 1 fue reemplazado por otras sustancias, de acuerdo con las recetas definidas en la Tabla 3 a continuación. En particular, se utilizó 1005 de acetato de calcio (CaAC) (Receta 3A), dietanolamina (DEA) en 85% de solución acuosa (Receta 3B) y trietanolamina (TEA) en 85% de solución acuosa (Receta 3C). El tipo de cemento suado es el mismo que el del Ejemplo 1, como son los métodos de síntesis. A modo de comparación, se realizó una síntesis bajo las mismas condiciones que la síntesis del Ejemplo 1, en donde el formato de calcio fue reemplazado por una cantidad equivalente de 100% de nitrato de calcio (CaN) (Receta 3COMP), comúnmente usada como un acelerador de hidratación de cemento.

Tabla 3. Recetas de las síntesis realizadas al reemplazar formato de calcio con otras sustancias y mezclas de las mismas, y comparación con la receta basada en nitrato de calcio

Receta No.	COMPOSICION						% contenido de materia seca
	H2O	Cemento 52.5R	CaAc	DEA 85%	TEA 85%	CaN	
3A	1400	560	56	-	-		33
3B	1390	560	-	66	-		32
3C	1390	560	-	-	66		33
3COMP	1400	560	-	-	-	56	32

La Tabla 4 a continuación muestra las características de los morteros hechos con los productos sintetizados de acuerdo con las recetas en la Tabla 3.

Tabla 4. Composición y características de morteros plásticos que contienen las mezclas de acuerdo con la invención producidas con ácidos

carboxílicos y etanolaminas, en comparación con una mezcla producida con nitrato de calcio (Ejemplo 3COMP)

Ingrediente/ Parámetro		Unidad de Medida	Mezcla 5	Mezcla 6	Mezcla 7	Mezcla 8	Mezcla 9
Cemento 52.5R		g	450	450	450	450	450
Arena estándar		g	1350	1350	1350	1350	1350
Agua		g	129.8	128.1	125.2	128.1	125.2
Ejemplo 1 (CaF)		g	93.5	-	-	-	-
Ejemplo 3a (CaAc)		g	-	90.9	-	-	-
Ejemplo 3b (MEA)		g	-	-	93.8	-	-
Ejemplo 3c (TEA)		g	-	-	-	90.9	-
Ejemplo 3COMP (CaN)		g	-	-	-	-	93.8
Dynamon SP1		g	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Propagación		Mm	180	178	175	185	186
Resistencia a compresión	7 horas	MPa	14.5	15.2	13.8	14.6	7.1
	24 horas	MPa	30.0	30.1	29.8	29.5	30.2

Como se verá a partir de los resultados de la Tabla 4, las mezclas hechas con las mezclas producidas con acetato de calcio, monoetanolamina y trietanolamina todas desarrollan resistencias mecánicas muy altas en tiempos de curado cortos (7 horas), los cuales son idénticos a los de acetato de calcio. La mezcla 3COMP, aunque es producida con nitrato de calcio, uno de los aceleradores de cemento más potentes, desarrolla resistencias mecánicas mucho menores, idénticas a las del producto sintetizado únicamente con agua (Ejemplo Comparativo 1, Tabla 2, Mezcla 2).

Ejemplo 4

Se disolvieron 56 g de formato de calcio en 1400 g de agua a temperatura ambiente (22°C), y la solución resultante se mantuvo bajo agitación con un agitador

mecánico en un frasco de vidrio de 2000 ml hasta que el formato de calcio estaba completamente disuelto. 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, que tiene las características reportadas en la Tabla 1, se adicionaron a dicha solución en 30 segundos. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, a la temperatura de 22°C por 288 horas. Durante la reacción, el producto permanece en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2000 g de producto, con un 40% de contenido de materia seca medido a 105°C a un peso constante.

Una alícuota de 5 g del producto fue centrifugada para separar la fase acuosa. El material separado que se separó fue lavado repetidamente con acetona para inhibir las reacciones de hidratación, y se dejó secar por 15 minutos en un horno a 60°C, obteniendo un polvo seco de color gris pálido.

Ejemplo Comparativo 2

560 g del cemento 52.5R de la Tabla 1 se adicionaron a 1400 g de agua a 22°C mediante el mismo procedimiento como se describió en el Ejemplo 1. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, a la temperatura de 22°C. Durante la reacción, el producto permanece en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 1950 g de producto, con un 37% de contenido de materia seca medido a 105°C a un peso constante.

Una alícuota de 5 g del producto fue centrifugada para separar la fase acuosa. El material separado que se separó fue lavado repetidamente con acetona para inhibir las reacciones de hidratación, y se dejó secar por 15 minutos en un horno a 60°C, obteniendo un polvo seco de color gris pálido.

Ejemplo 5

Las muestras del Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 2, después de ser centrifugadas, lavadas con acetona y secadas, fueron analizadas por ESEM (Microscopio Electrónico de Escaneo Ambiental) para el análisis microestructural. Los resultados se indican en las figuras a continuación. La Figura 1 muestra una
5 imagen del producto del Ejemplo 4, sintetizado en la presencia de 10% de formato de calcio a cemento, mientras que la Figura 2 muestra una imagen del producto del Ejemplo Comparativo 2, sintetizado sin formato de calcio.

La comparación de las imágenes en las Figuras 1 y 2 demuestra la diferencia significativa en las microestructuras de los dos productos. De hecho, mientras el
10 producto del Ejemplo Comparativo 2 (Figura 2), sintetizado sin formato de calcio, toma la forma de un conjunto de partículas con dimensiones de unas pocas micras, el producto del Ejemplo 4 (Figura 1), sintetizado en la presencia de 10% de formato de calcio, presenta una estructura completamente diferente, en donde un número
15 muy grande de partículas submicrónicas están asociadas con partículas más grandes. Este resultado demuestra el efecto sorprendente del formato de calcio en la modificación de la microestructura de los productos de hidratación de cemento durante la síntesis del producto de acuerdo con la invención.

El área superficial específica fue medida por la técnica BET sobre las mismas muestras usadas para el análisis microestructural en el Ejemplo 4 y el Ejemplo
20 Comparativo 2, usando un instrumento Beckman-Coulter SA3100. Los resultados del análisis indican un valor de área superficial específica de 154 m²/gramo para la muestra del Ejemplo 3 y un valor de 27 m²/gramo para la muestra del Ejemplo Comparativo 2, demostrando el gran aumento en el área superficial específica del producto sintetizado en la presencia de 10% de formato de calcio en comparación
25 con el sintetizado en agua pura.

Estas diferencias tienen un efecto significativo en las propiedades acelerantes de los dos productos, evaluados en pruebas de mortero plástico con los productos del Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 2. Las pruebas fueron realizadas

por los mismos métodos como se reporta en el Ejemplo 2. Los resultados se definen en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5. Composición y características de morteros plásticos que contienen la mezcla del Ejemplo 4, y el producto del Ejemplo Comparativo 2

Ingrediente/Parámetro		Unidad de Medida	Mezcla 10	Mezcla 11
Cemento 52.5R		g	450	450
Arena estándar		g	1350	1350
Agua		g	129.4	129.4
Ejemplo 4		gr.	87.1	-
Ejemplo Comparativo 2		gr.	-	94.2
Dynamon SP1		gr.	4.5	4.5
Propagación		mm.	180	178
Resistencia a compresión	6 horas	MPa	13.4	1.3
	7 horas	MPa	17.5	2.2

Como se verá, la mezcla 10, que contiene la mezcla del Ejemplo 4 de acuerdo con la invención, sintetizada con 10% de formato de calcio, desarrolla resistencias mecánicas después de curado de 6 y 7 horas las cuales son aproximadamente 10 veces mayores a las de la mezcla 11, hecha con la mezcla del Ejemplo Comparativo 2, sintetizado en agua pura.

Ejemplo 6

Se disolvieron 112 g de formato de calcio en 1400 g de agua a temperatura ambiente (22°C), y la solución resultante se mantuvo bajo agitación con un agitador mecánico en un vaso de vidrio de 2000 m hasta que el formato de calcio se disolvió completamente. 560 g de cemento Portland 52.5R, que tiene las características reportadas en la Tabla 1, fueron adicionados a esta solución en 30 segundos. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, a la temperatura de 22°C por 60 horas. Durante la reacción, el producto permanece en la forma de suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el

producto es transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2000 g de producto, con un contenido de materia seca de 40%, medido a 105°C a un peso constante.

Ejemplo Comparativo 3

- 5 100 g de cemento Portland 52.5R que tiene las características reportadas en la Tabla 1 fueron dispersados en 1000 ml de agua a 22°C y fueron hidratados por 60 horas en un jarro de alúmina con un volumen de 8 litros, cargado con 4 kg de bolas de alúmina que tienen un diámetro de entre 20 mm y 40 mm. La velocidad de rotación del jarro fue 70 rpm, como se reporta en el ejemplo A1 de US 5,709,743.
- 10 Se obtuvieron aproximadamente 1100 g de una suspensión de cemento hidratado con un 13% de contenido de materia seca, medido a 105°C a un peso constante.

Ejemplo Comparativo 4

- 560 g de cemento Portland 52.5R que tiene las características reportadas en la Tabla 1 fueron dispersados en 1400 ml de agua a 22°C y fueron hidratados por
- 15 60 horas en un jarro de alúmina con un volumen de 8 litros, cargado con 4 kg de bolas de alúmina que tienen un diámetro de entre 20 mm y 40 mm. La velocidad de rotación del jarro fue 70 rpm, como se reporta en el ejemplo A1 de US 5,709,743. Se obtuvieron aproximadamente 1550 g de una suspensión de cemento hidratado con un 39% de contenido de materia seca, medido a 105°C a un peso constante.

20 **Ejemplo 7**

Los productos del Ejemplo 6 y los Ejemplos Comparativos 3 y 4 fueron probados en pruebas de mortero plástico, usando el mismo cemento Portland 52.5R que tiene las características de la Tabla 1.

- La dosis de las diferentes mezclas fue regulada para asegurar que la misma
- 25 cantidad de mezcla sobre una base seca, específicamente 5% del peso del cemento, fuera adicionada en todos los casos.

Se utilizó la mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) para lograr la capacidad de trabajo deseada. Todas las mezclas fueron hechas con una relación

de agua/cemento = 0.42, contando cualquier agua introducida con las mezclas como agua de mezcla en los varios casos. Después de la medición de propagación, especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm fueron hechos con los morteros, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Se midieron las resistencias a compresión después de curado de 6 y 7 horas, y los resultados se definen en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6. Composición y características de morteros plásticos que contienen la mezcla del Ejemplo 6 de la invención y de los Ejemplos Comparativos 3 y 4, producidos de acuerdo con las enseñanzas de US 5,709,743

Ingrediente/Parámetro		Unidad de Medida	Mezcla 12	Mezcla 13	Mezcla 14
Cemento 52.5R		g	450	450	450
Arena estándar		g	1350	1350	1350
Agua		g	155.2	38.5	153.8
Ejemplo 6		g	56.3	-	-
Ejemplo Comparativo 3		g	-	173.0	-
Ejemplo Comparativo 4		g	-	-	57.7
Dynamon SP1		g	4.5	4.5	4.5
Propagación		mm	180	178	185
Resistencia a compresión	6 horas	MPa	4.5	2.0	0.3
	7 horas	MPa	8.6	4.2	1.2

Los resultados mostrados en la Tabla 6 demuestran que el producto del Ejemplo 6 acelera el desarrollo de resistencia mecánica en tiempos de curado cortos (6 y 7 horas) en una mayor medida que los productos de los Ejemplos Comparativos 3 y 4, sintetizados de acuerdo con las enseñanzas de US 5,709,743, las cuales involucran aumentar la finura del producto por medio del proceso de molido en húmedo durante la etapa de hidratación del cemento.

Ejemplo 8

Se disolvieron 112 g de formato de calcio en 1400 g de agua a 60°C, y la solución resultante se mantuvo bajo agitación, con un agitador mecánico, en un vaso de vidrio de 2000 ml, hasta que el formato de calcio se disolvió completamente.

5 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, que tiene las características reportadas en la Tabla 1, fueron adicionados a esta solución en 30 segundos, a la temperatura de 60°C. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, por 8 horas. A lo largo de la reacción, el producto permanece en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el
10 producto es enfriado y transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2050 g de una dispersión acuosa fluida, con un contenido de materia seca de 39%, medido a 105°C a un peso constante.

Ejemplo 9

El producto del Ejemplo 8 fue usado para hacer mezclas cementosas en
15 donde el cemento fue reemplazado progresivamente con ceniza voladora que se origina de plantas de termocombustión de combustible fósil. Dichos subproductos son usados para reemplazar parcialmente cemento en mezclas cementosas, ya que ellos son materiales cementosos complementarios los cuales, a su vez, forman productos de cemento muy similares al hidrato de silicato de calcio C-S-H que se
20 deriva del cemento. El beneficio de usar ceniza voladora en mezclas cementosas es el impacto ambiental menor que se deriva de la dosis más baja de cemento, y la mejora que dichos subproductos producen en la durabilidad de los conglomerados cementosos. Sin embargo, la reacción de la ceniza voladora en las mezclas cementosas se desarrolla más lentamente; en consecuencia, aunque a tiempos de
25 curado largos (90 días o más) produce resistencias mecánicas muy similares a las de las mezclas basadas en cemento únicamente, las resistencias a corto plazo son mucho menores, haciendo así posible golpear los encofrados que contienen el concreto fresco rápidamente, y por lo tanto, retrasando el progreso del trabajo. Así,

aunque es deseable introducir grandes cantidades de ceniza voladora en las mezclas cementosas, la proporción de 15-20% del peso del cemento no debe ser superada por las razones indicadas anteriormente.

El cemento usado para hacer morteros plásticos fue el mismo cemento 52.5R que en la Tabla 1, mientras que la composición de la ceniza voladora usada, clasificable como tipo F de acuerdo con el estándar ASTM C618, se indica en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 7. Composición de cenizas voladora usada para hacer morteros plásticos, que reemplaza parcialmente el cemento Portland

Tipo ASTM C618	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	Densidad g/cm ³
F	18.1	38.8	14.7	3.3	2.1-3.0

La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) fue usada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Todas las mezclas fueron hechas con una relación de agua/aglutinante W/B = 0.42, donde “aglutinante” significa la suma del cemento y la ceniza voladora. El agua de mezclado fue calculada al incluir el agua introducida en la mezcla con el producto del Ejemplo 8, que tiene un peso seco de 39%.

Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Se midió su resistencia a compresión después de curado de 7 horas, 24 horas y 90 días. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8. Composición y características de morteros plásticos hechos con el producto del Ejemplo 8 que contiene varias cantidades de ceniza voladora en lugar de cemento

Mezcla No.	Composición de mezcla (gramos)	Tasa de flujo	Resistencia a compresion (MPa)
------------	--------------------------------	---------------	--------------------------------

	52.5R CEMI	Ceniza voladora F	Ejemplo 8 (materia seca 39%)	Arena estándar	H2O	Dynamon SP1	W/B	(mm)	7 h	24 h	90 días
15	450	0	0	1350	189	3.0	0.42	220	1.2	37.0	55
16	308	142	90	1350	108	5.3	0.42	190	7.3	27.0	57
17	250	200	90	1350	108	4.8	0.42	195	4.3	20.5	52
18	150	300	90	1350	108	4.0	0.42	200	1.2	17.5	53
19	308	142	0	1350	189	2.5	0.42	210	0	12.5	52

Los resultados de las pruebas de mortero plástico mostrados en la Tabla 8 indican que la mezcla de acuerdo con la invención acelera el desarrollo de las resistencias mecánicas en tiempos de curado cortos (7 horas), incluso en mezclas que contienen proporciones grandes de ceniza voladora, sin afectar su resistencia final a largo plazo (90 días). De hecho, en la presencia del acelerador del Ejemplo 8, es posible no sólo eliminar el retraso en tiempos de curado cortos causado por la introducción de ceniza voladora en mezclas cementosas, sino también aumentar el valor del mismo, a diferencia de con la mezcla hecha con cemento Portland únicamente. De hecho, al reemplazar 32% de cemento con ceniza voladora, la resistencia después de 7 horas aumenta de 1.2 MPa (Mezcla 15) a 7.3 MPa (Mezcla 16), y al reemplazar 44% del mismo, aumenta a 4.3 MPa (Mezcla 17). Para valores de reemplazo de 67% (Mezcla 18), la resistencia a compresión después de 7 horas de curado es el mismo que el de la mezcla de referencia con cemento Portland únicamente (Mezcla 15). En la ausencia del acelerador del Ejemplo 8 de acuerdo con la invención, esto es imposible después de 7 horas, porque aún está muy suave (Mezcla 19).

Ejemplo 10

El producto del Ejemplo 8 fue usado para hacer mezclas cementosas en donde el cemento fue reemplazado progresivamente por escoria de alto horno granulada molida (GGBFS). Dichos subproductos son usados para reemplazar

parcialmente el cemento en mezclas cementosas, ya que ellos son materiales cementosos complementarios los cuales, a su vez, forman productos de cemento muy similares al hidrato de silicato de calcio C-S-H que se deriva del cemento. El beneficio de usar GGBFS en mezclas cementosas, como en el caso de ceniza voladora, es el bajo impacto ambiental que se deriva de la dosis menor de cemento, y la mejora que producen dichos subproductos en la durabilidad de los conglomerados cementosos. Sin embargo, la reacción de la escoria en las mezclas cementosas se desarrolla más lentamente; en consecuencia, aunque en tiempos de curado largos (90 días o más) produce resistencias mecánicas muy similares a las de las mezclas basadas en cemento únicamente, las resistencias a corto plazo son mucho menores, haciendo así posible golpear los encofrados que contienen el concreto fresco rápidamente, y por lo tanto, retrasando el progreso del trabajo. Así, aunque es deseable introducir grandes cantidades de GGBFS en las mezclas cementosas, la proporción de 15-20% del peso del cemento no debe ser superada por las razones indicadas anteriormente.

El cemento usado para hacer morteros plásticos fue el mismo cemento 52.5R que en la Tabla 1, mientras que la composición de la escoria usada se reporta en la tabla 9 a continuación.

Tabla 9. Composición de la escoria de alto horno granulada molida (GGBFS) usada para hacer los morteros plásticos, que reemplazan parcialmente el cemento Portland

Ingredientes principales				Densidad g/cm ³
% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	
40.3	35.1	13.6	8.4	2.9

La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) fue usada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Todas las mezclas fueron hechas con una relación de agua/aglutinante W/B = 0.42, donde “aglutinante” significa la suma del cemento y la escoria. El agua de mezcla fue calculada al incluir el agua introducida en la

mezcla con el producto del Ejemplo 7, que tiene un peso seco de 39%. Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Se midió su resistencia a compresión después de curado de 7 horas, 24 horas y 90 días. Los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10. Composición y características de morteros plásticos hechos con el producto del Ejemplo 8 que contiene varias cantidades de GGBFS en lugar de cemento

Mezcla No.	Composición de mezcla (gramos)							Tasa de flujo	Resistencia a compresión (MPa)		
	52.5R CEMI	GGBFS	Ejemplo 8 (materia seca 42.6%)	Arena estándar	H2O	Dynamon SP1	A/P	(mm)	7h	24h	90 días
15	450	0	0	1350	189	3.0	0.42	220	1.2	37.0	55
20	308	142	90	1350	108	5.3	0.42	210	9.8	29.8	57
21	250	200	90	1350	108	4.8	0.42	200	5.5	24.3	52
22	150	300	90	1350	108	5.5	0.42	215	1.6	20.0	53
23	308	142	0	1350	189	4.3	0.42	205	0	17.5	54

Los resultados de las pruebas de mortero mostradas en la Tabla 10 indican que la mezcla del Ejemplo 8 de la invención acelera el desarrollo de la resistencia mecánica en tiempos de curado cortos (7 horas) incluso en mezclas que contienen grandes cantidades de escoria, sin perjudicar su resistencia final a largo plazo (90 días). De hecho, en la presencia del acelerador del Ejemplo 8, es posible no sólo eliminar el retraso en tiempos de curado cortos causado por la introducción de escoria en las mezclas cementosas, sino también aumentar el valor de resistencia mecánica en tiempos de curado cortos (7 horas), a diferencia de con la mezcla hecha con cemento Portland únicamente. De hecho, si se reemplaza 32% del cemento con escoria, la resistencia después de 7 horas aumenta de 1.2 MPa

(Mezcla 15) a 9.8 MPa (Mezcla 20), y si se reemplaza el 44%, esta aumenta a 5.5 MPa (Mezcla 21). Para valores de reemplazo de 67% (Mezcla 22), la resistencia a compresión después de curado de 7 horas es aún mayor a la de la mezcla de referencia con cemento Portland únicamente (Mezcla 15). En la ausencia del
5 acelerador del Ejemplo 8 de acuerdo con la invención, es imposible el desmolde después de 7 horas, debido a que el espécimen está aún demasiado suave (Mezcla 23).

Ejemplo 11

Se disolvieron 112 g de formato de calcio en 1700 g de agua a 60°C, y la
10 solución resultante se mantuvo bajo agitación, con un agitador mecánico, en un vaso de vidrio de 2000 ml, hasta que el formato de calcio se disolvió completamente. 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, que tiene las características reportadas en la Tabla 1, fueron adicionados a esta solución en 30 segundos, a la temperatura de 60°C. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, por 8 horas. A lo largo
15 de la reacción, el producto se presenta en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es enfriado y transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2370 g de una dispersión acuosa fluida, con un contenido de materia seca de 34%, medido a 105°C a un peso constante, y una viscosidad de
20 2000 cP, medido a 20°C.

El producto resultante de la síntesis fue dividido en 3 alícuotas de 750 g cada uno. Uno de ellos se mantuvo sin cambios, mientras que diferentes alícuotas de carbonato de sodio en polvo Na_2CO_3 fueron adicionados a los otros dos. La adición se llevó a cabo bajo agitación, adicionando el carbonato en polvo a la suspensión
25 acuosa de la mezcla en 10 minutos. La adición de carbonato de sodio produjo un aumento en la viscosidad de la suspensión acuosa. La agitación continuó por 30 minutos después del final de la adición. Se produjeron las muestras reportadas en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11. Descripción de muestras que contienen varias alícuotas de carbonato de sodio Na₂CO₃

Muestra	Ejemplo 11 (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	% Na ₂ CO ₃ (*)
11 tq	750	0	0
11 NC1	750	20	7.8
11 NC2	750	40	15.7

(*) Na₂CO₃ como un porcentaje de la fracción seca de la mezcla del Ejemplo

5 11 (34%).

Ejemplo 12

Las muestras del Ejemplo 11 fueron utilizadas para hacer mezclas cementosas en donde el cemento fue reemplazado completamente por ceniza voladora de plantas de termocombustión de combustible fósil, clasificable como tipo

10 F de acuerdo con el estándar ASTM C618, y que tiene la composición reportada en la Tabla 7. La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) fue utilizada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Se midió

15 su resistencia a compresión después de curado de 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 12 a continuación.

Tabla 12. Composición y características de morteros plásticos basados en ceniza voladora hechos con los productos del Ejemplo 11

Mezcla No.	Composición de mezcla (gramos)							Tasa de flujo	Resistencia a compresión (MPa)	
	Ceniza voladora F	Mezcla		Arena estándar	H ₂ O	Dynamon SP1	W/B (*)	(mm)	7 días	28 días
24	450	Ninguno	0	1350	100	5.0	0.22	200	0	0
25	450	11 tq	264.7	1350	30	5.0	0.45	190	0.9	2.5

26	450	11 NC1	264.7	1350	30	5.0	0.45	195	1.3	4.3
27	450	11 NC2	264.7	1350	30	5.0	0.45	200	3.5	9.8
28	450	Na ₂ CO ₃	14.1	1350	100	5.0	0.22	180	0	0

(*) La relación de agua/aglutinante W/B se calculó al incluir en el cálculo el agua introducida en la mezcla con el producto del Ejemplo 11, que tiene un contenido de materia seca de 34%.

Los resultados de las pruebas de mortero plástico en la Tabla 12 demuestran el efecto favorable sobre el desarrollo de resistencia mecánica producido por la combinación de la mezcla del Ejemplo 11 con carbonato de sodio. La ceniza voladora sola no exhibe ninguna propiedad hidráulica; de hecho, la mezcla no. 24, basada en ceniza voladora únicamente, no desarrolla resistencia mecánica, incluso después de curado de 28 días. La adición de la mezcla del Ejemplo 11, sin carbonato de sodio, produce activación modesta de la ceniza voladora (2.5 MPa después de 28 días de curado, mezcla No. 25). La combinación de carbonato de sodio con la mezcla de acuerdo con la invención mejora progresivamente la resistencia a compresión de los especímenes (mezclas No. 26 y 27); este resultado es definitivamente sorprendente, teniendo en cuenta que el carbonato de sodio solo, adicionado a la misma dosis como en la mezcla no. 27, no hace contribución al desarrollo de la resistencia mecánica de la ceniza voladora (mezcla no. 28).

Ejemplo 13

Las muestras del Ejemplo 11 fueron usadas para hacer mezclas cementosas en donde el cemento fue completamente reemplazado por escoria de horno granulada molida (GGBFS) que tiene la composición definida en la Tabla 9. La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) fue usada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Se midió su

resistencia a compresión después de curado de 24 horas, 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Tabla 13 a continuación.

Tabla 13. Composición y características de morteros plásticos a base de GGBSF hechos con los productos del Ejemplo 11

Mezcla No.	Composición de mezcla (gramos)							Tasa de flujo	Resistencia a compresión (MPa)		
	GGBFS	Mezcla		Arena estándar	H ₂ O	Dynamon GP1	W/B (*)	(mm)	24h	7 días	28 días
29	450	Ninguno	0	1350	200	4 .0	0 .44	210	0	0	0
30	450	11 tq	264 .7	1350	80	4 .0	0 .57	170	1 .1	15 .1	21 .9
31	450	11 NC1	264 .7	1350	80	4 .0	0 .57	180	1 .3	13 .6	20 .2
32	450	11 NC2	264 .7	1350	80	4 .0	0 .57	195	6 .5	14 .3	19 .8
33	450	Na ₂ CO ₃	14 .1	1350	200	4 .0	0 .44	195	0	19 .0	25 .0

(*) La relación agua/aglutinante W/B se calculó al incluir el cálculo del agua introducida en la mezcla con el producto del Ejemplo 11, que tiene un contenido de materia seca de 34%.

Los resultados de las pruebas de mortero plástico en la Tabla 13 demuestran el efecto favorable sobre el desarrollo de la resistencia mecánica producido por la combinación de la mezcla de acuerdo con la invención con carbonato de sodio. Como en el caso de ceniza voladora, la escoria de horno sola no exhibe ninguna propiedad hidráulica; de hecho, la mezcla no. 29, basada en GGBFS únicamente, no desarrolla resistencia mecánica, incluso después de 28 días de curado. La combinación de carbonato de sodio con la mezcla de acuerdo con la invención mejora progresivamente la resistencia a compresión de los especímenes después de curado de 24 horas (mezclas no. 31 y 32). Este resultado es definitivamente sorprendente, teniendo en cuenta que el carbonato de sodio solo, adicionado a la

misma dosis que en la mezcla no. 31, no promueve de ninguna forma el desarrollo de la resistencia mecánica de GGBFS después de 24 horas (mezcla no. 33).

Ejemplo 14

Se disolvieron 112 g de formato de calcio en 1653 g de agua a 60°C, y la
5 solución resultante se mantuvo bajo agitación, con un agitador mecánico, en un
vaso de vidrio de 2000 ml, hasta que el formato de calcio se disolvió completamente.
75 g de una solución 37% acuosa de un agente dispersor de polímero basado en
un copolímero de ácido metacrílico y un éster de polioxietileno de ácido metacrílico,
comúnmente usado como superplastificante para mezclas cementosas, luego
10 fueron adicionados. Dicho polímero se caracteriza por un peso molecular promedio
Mw, medido por cromatografía de permeación de gel, en cantidades hasta Mw =
80000 dalton, relación de grupos de ácido a grupos de éster A/E = 7, y longitud de
cadena de polioxietileno de 5000 dalton. 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, que
tiene las características reportadas en la Tabla 1, fueron adicionados a la solución
15 clara resultante en 30 segundos, a la temperatura de 60°C. La reacción de
hidratación se continuó, bajo agitación, por 8 horas. A lo largo de la reacción, el
producto se presenta en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a
volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es enfriado y
transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2400 g de
20 una dispersión acuosa fluida, con un contenido de materia seca de 33%, medido a
105°C a un peso constante, y una viscosidad de 400 cP, medido a 20°C. Como se
verá, la presencia del polímero dispersante produce una reducción considerable en
la viscosidad del producto final, como es evidente a partir de una comparación con
el producto del Ejemplo 11, sintetizado bajo las mismas condiciones, pero sin el
25 polímero dispersante.

Ejemplo Comparativo 5

150 g de una solución acuosa al 37% de un agente dispersante de polímero
basado en un copolímero de ácido metacrílico y un éster de polioxietileno de ácido

metacrílico, comúnmente usada como superplastificante para mezclas cementosas, fueron adicionados a 1607 g de agua. Dicho polímero se caracteriza por un peso molecular promedio M_w , medido por cromatografía de permeación de gel, en una cantidad hasta 80000 dalton, relación de grupos ácido a grupos éster $A/E = 7$, y longitud de cadena de polioxietileno 5000 dalton. 560 g de cemento Portland tipo 52.5R, que tiene las características reportadas en la Tabla 1, fueron adicionados a la solución clara resultante en 30 segundos, a la temperatura de 60°C. La reacción de hidratación se continuó, bajo agitación, por 8 horas. A lo largo de la reacción, el producto se presenta en la forma de una suspensión fluida, cuyo color gris tiende a volverse más pálido con el tiempo. Al final de la reacción, el producto es enfriado y transferido a un contenedor plástico. Se obtuvieron aproximadamente 2300 g de una dispersión acuosa fluida, con un contenido de materia seca de 32%, medido a 105°C a un peso constante, y una viscosidad de 400 cP a 20°C.

Ejemplo 15

Los productos del Ejemplo 14 y el Ejemplo Comparativo 5 fueron evaluados en pruebas de mortero plástico, usando el mismo cemento Portland 52.5R que tiene las características de la Tabla 1. Se hizo una mezcla de referencia a base de cemento únicamente a modo de comparación.

La mezcla superplastificante Dynamon SP1 (Mapei) fue usada para lograr la capacidad de trabajo deseada. Todas las mezclas fueron hechas con una relación de agua/cemento = 0.42, contando cualquier agua introducida con las mezclas como agua de mezcla en los varios casos.

Después de la medición de propagación, se hicieron especímenes prismáticos con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, y se dejaron curar bajo condiciones estándar de laboratorio (20°C y 95% R/H). Las resistencias a compresión fueron medidas después de curado de 6, 8, 10 y 24 horas, y los resultados se muestran en la Tabla 14 a continuación.

Tabla 14 Composición y características de los morteros plásticos que contienen la mezcla del Ejemplo 14 de la invención, en comparación con el producto del Ejemplo Comparativo 5 y la referencia basada en cemento únicamente

Ingrediente/Parámetro		Unidad de Medida	Mezcla 34	Mezcla 35	Mezcla 36
Cemento 52.5R		g	450	450	450
Arena estándar		g	1350	1350	1350
Agua		g	154	154	189
Ejemplo 15		g	53	-	-
Ejemplo Comparativo 5		g	-	53	-
Referencia		g	-	-	-
Dynamon SP1		g	1.6	1.6	2.5
Propagación		mm	210	240	225
Resistencia a compresión	6 horas	MPa	2.4	0	0.3
	8 horas	MPa	8.1	0.7	0.9
	10 horas	MPa	18.5	2.4	3.2
	24 horas	MPa	32.3	31.8	30.7

Los resultados mostrados en la Tabla 14 demuestran que el efecto acelerante de la mezcla de acuerdo con la invención no está influenciado sustancialmente por la adición de un agente dispersante a base de polietercarboxilato. De hecho, la mezcla 34, que contiene la mezcla del Ejemplo 15, exhibe un efecto acelerante considerable en comparación con la referencia (Mezcla 36). Por el contrario, la mezcla que contiene el producto del Ejemplo Comparativo 5, basada en el superplastificante únicamente (mezcla 35), demuestra que el polímero dispersante solo no ejerce ningún efecto acelerante, sino que actualmente causa un retraso inicial en la hidratación en comparación con la mezcla de referencia.

Ejemplo 16

Las muestras del Ejemplo 14 y el Ejemplo Comparativo 5 fueron analizadas por la técnica XRPD, usando un difractómetro modelo PANalytical X’Pert Pro MPD

equipado con un detector X'Celerator. Las muestras fueron adquiridas al exponer los polvos a radiación Co-K $\alpha_{1,2}$, generada por un ánodo Co con voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los espectros de difracción se muestran en la Figura 3. El espectro de la muestra que corresponde al Ejemplo 14 es representado por la línea más oscura en la parte superior, mientras que el espectro relacionado con el Ejemplo Comparativo 5 es representado por la línea gris debajo. Como se verá, el espectro que corresponde al producto del Ejemplo 14, sintetizado en la presencia de formato de calcio, presenta algunos picos (6.78 Å, 5.20 Å y 4.14 Å) los cuales no están presentes en el espectro de la muestra del Ejemplo Comparativo 5, en donde el formato de calcio no fue adicionado durante la síntesis. Sin embargo, dichos picos no corresponden a los picos de formato de calcio cristalino, sino que son indexados consistentemente con una célula tetragonal u ortorrómbica que tiene un volumen de 380-390 angstroms³ o 790 angstroms³, e indican diferentes estructuras polimórficas en donde el catión de calcio es coordinado con el aglutinante de formato para crear una estructura cristalina tridimensional típica de MOF (Estructuras Orgánicas de Metal). Se cree que la alta porosidad de estas estructuras, confirmada por el enorme aumento en el área superficial específica de los productos de acuerdo con la presente invención comparado con aquellos sintetizados en agua pura (ver los datos BET definidos en el Ejemplo 5), es la razón fundamental para el efecto acelerante mejorado y la estabilidad de los productos de acuerdo con la presente invención.