



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Departamento de Física Aplicada II

Escuela de Ingenierías Industriales

TESIS DOCTORAL

Sobre la influencia de la composición, concentración y adiciones en el comportamiento de flujo viscoso no-newtoniano de pastas de cemento volcánico andino

Nicolás Marcelo Páez Flor

Programa de Doctorado en Ingeniería Mecatrónica

Director:

Dr. Francisco José Rubio-Hernández

Departamento de Física Aplicada II

Co-Director:

Dr. José Francisco Velázquez Navarro

Departamento de Ingeniería Mecánica, Térmica y de Fluidos

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA


Tesis presentada para la obtención del título de Doctor Ingeniero Industrial, Universidad de Málaga, 2018





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Nicolás Marcelo Páez Flor

 <http://orcid.org/0000-0002-3270-9677>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios y a mi familia que siempre me han apoyado en todas las metas que me he propuesto o que la vida me ha impuesto. Sin ellos, este proyecto no habría llegado a su culminación.

Quiero agradecer especialmente a los tres “gurús” de mi vida profesional: Mi Padre Ernesto que me siempre me inculcó el uso de la lógica y el ingenio, mi Profesor Reinaldo que me encaminó por en el mundo de la ciencia y especialmente agradezco a mi director de tesis Paco, mi amigo y colega que también lo considero parte de mi familia.

Agradezco esas horas de debate con mis padres y mis hermanos después de cada cena. Esas horas en las que discutíamos y debatíamos de cualquier tema, desde las ciencias exactas a las no tan exactas. Esa motivación de analizar y cuestionar cualquier tema me ha llevado hasta este punto.

Agradezco también esas horas de debate entre Reinaldo, Paco y los amigos. Esos debates ya más académicos, aunque de vez en cuando también entramos en otros temas apasionantes. Agradezco finalmente esas muchísimas horas de debate con los reólogos en el laboratorio: Ana, Jose y Paco. Aunque al principio poco o nada podía aportar, hoy en día me es posible participar con comodidad gracias a su conocimiento compartido.

Agradezco al insuperable, inmensurable e inimaginable apoyo de mi abuelita Marcela, esa personita que nunca dudó ni un segundo en apoyarme toda la vida. Desde pequeño siempre conté con ella, para lo bueno y para lo malo, inclusive cuando olvidaba en casa alguna tarea de la universidad. No puedo imaginar mi vida sin contar con su apoyo en todos los sentidos, sus acciones, sus consejos y hasta sus oraciones.

Agradezco a Eline por enseñarme otra versión de mí. Con su ejemplo de lucha diaria, de responsabilidad, de entrega en su trabajo, de entrega para su gente, con su interminable sonrisa para la vida y con su gran corazón, me ha motivado para salir adelante y luchar frente a cualquier obstáculo que se presente.

Agradezco a mi madre por su constante soporte a la distancia. Siempre pude contar con ella para solucionar cualquier emergencia “al otro lado del charco”, especialmente lo relacionado con mi hijo Nicolás.

Agradezco finalmente a mi hijo Nicolás, mi gran inspiración. Forma parte de cada momento, crucial o no, procurando que todo lo que hago repercuta en su bienestar y en un mejor futuro para él.

DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a mi hijo Nicolás y a mi querida abuelita Marcela. Cada paso que he dado en la vida, cada paso que doy y cada paso que daré lo haré pensando en ustedes. Los quiero con todo mi corazón.



Índice

RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	19
1.1. Estudio preliminar. Hipótesis de partida	19
1.2. Objetivos y desarrollo del trabajo	21
2. MATERIALES	27
2.1. Cemento	27
2.2. Materiales sustitutivos del cemento	29
2.3. Puzolana volcánica natural (PVN).	31
2.4. Aditivos para mezclas autocompactantes	34
3. MÉTODOS	38
3.1. Caracterización de la fase sólida	38
3.2. Reometría	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5. CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	80
APÉNDICE: ARTÍCULOS RESULTANDES DE LA TESIS	83



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Respuesta viscosa de la PVN con agua y aditivo, relación agua/puzolana de 0.40 y 2% de aditivo plastificante acrílico (Sika Viscocrete) en relación al peso de la puzolana (pag.20).
- Figura 2. Respuesta viscosa del caolín con agua y aditivo a distintas concentraciones de aditivo y relación agua/caolín (pag.20).
- Figura 3. Proceso de fabricación del cemento (pag.27).
- Figura 4. Cenizas volantes (Clase C), metacaolín, humo de sílice, cenizas volantes (Clase F), escoria y esquisto calcinado (pag.30).
- Figura 5. Puzolana volcánica natural, Otavalo (Ecuador) (pag.33).
- Figura 6. Estadística mundial del uso de la PNV. Tasa global de Clinker obtenida de estimaciones de emisiones y datos de producción de cemento. Proporciones de producción de cemento por tipo (pag.33).
- Figura 7. Elementos estructurales complejos que requieren el uso de hormigones autocompactantes (pag.35).
- Figura 8. Efecto estérico de los aditivos súperplastificantes (pag.36).
- Figura 9. Representación de la interacción entre partículas producida por los CSHs (pag.37).
- Figura 10. Algunos ejemplos de microscopias de los cementos comerciales, cemento puro y PNV (pag.38).
- Figura 11. Representación gráfica de la distribución de partículas de los cementos comerciales Armaduro, Selvalegre, Campeón (Páez y col., 2017), cemento puro y PVN (Páez y col., 2018) (pag.39).

- Figura 12. Resultados de la Difracción de Rayos X de los cementos comerciales (Campeón, Armaduro y Selvalegre), del cemento puro y de la PVN (pag.41).
- Figura 13. Reómetro absoluto de esfuerzo controlado Mars III (Haake) (pag.44).
- Figura 14. Comportamientos viscosos estacionarios (pag.46).
- Figura 15. Geometría plato-plato rugosa y geometría de vanos concéntrica (pag.49).
- Figura 16. Diseño para obtener curvas de flujo estacionario (pag.50).
- Figura 17. Saltos de escalón para determinar la evolución de la estructura en reposo (pag.52).
- Figura 18. Ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constante para determinar la evolución de la estructura en reposo (pag.54).
- Figura 19. Resultados de la evolución de la micro-estructura en reposo (pag.56).
- Figura 20. Resultados de las CFE. Respuesta del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para los tres cementos comerciales (pag.57).
- Figura 21. Probetas de los tres cementos comerciales con adiciones de agregado grueso inerte, Armaduro, Selvalegre y Campeón (pag.58).
- Figura 22. Fracción de partículas del agregado grueso/pasta de cemento correspondiente a 10 sección de corte horizontal realizados a las probetas de los tres cementos comerciales (pag.59).

- Figura 23. Tubería axilsimétrica de radio R y longitud l, perfiles de velocidad y esfuerzo de un material viscoplástico en una tubería axilsimétrica (pag.61).
- Figura 24. Resultados de la influencia de la composición y la concentración en pastas de cemento volcánico de la microestructura en reposo (pag.62).
- Figura 25. Resultados de la influencia de la composición y la concentración en pastas de cemento volcánico de la CFE (pag.63).
- Figura 26. Inconvenientes de la viscosidad plástica como parámetro para analizar la resistencia a la segregación en los materiales cementosos (pag.65).
- Figura 27. CFE de PCP y PCPN a 0.45 en la relación agua-sólido. La dosificación del aditivo fue la recomendada por el fabricante en cada uno de los casos (pag.67).
- Figura 28. Curvas de viscosidad aparente de PCP y PCPN a 0.45 en la relación agua-sólida. La dosificación del aditivo fue la recomendada por el fabricante en cada uno de los casos (pag.68).
- Figura 29. CFE y curvas de viscosidad aparente de PCPN a tres porcentajes de sustitución de puzolana (0, 20% y 40%), dos porcentajes de aditivo Sika-Viscocrete (1% y 2% en peso de la fase sólida) y una relación agua- sólido de 0,35% en peso (pag.70).
- Figura 30. Comparación de las CFE de pastas de cemento con sustituciones parciales de PVN al peso (20% y 40% w/w) y al volumen (20% y 40% v/v) (pag.72).
- Figura 31. CFE de Pasta de cemento con aditivo Sika 175 (*Shear-thickening*) y suspensión coloidal de sílica fumada en polipropilenglicol (*Shear-thinning*) (pag.73).



LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Tipos de cementos (pag.28).
- Tabla 2. Descripción de los súperplastificantes utilizados en este estudio según el fabricante y su naturaleza (pag.37).
- Tabla 3. Densidad real con helio del cemento puro, la PVN y como referencia de los cementos comerciales cemento Selvalegre (pag.41).
- Tabla 4. Área superficial específica del cemento puro, la PVN y los cementos comerciales Armaduro, Campeón y Selvalegre (pag.42).
- Tabla 5. Resultados de la porosimetría del cemento puro y la PVN (pag.42).
- Tabla 6. Resultados de las medidas electroforéticas del cemento puro, la PVN y del cemento comercial Selvalegre (pag.43).
- Tabla 7. Resultados de la difracción de Rayos-X de la PVN, y los cementos comerciales Campeón, Armaduro y Selvalegre (pag.55).
- Tabla 8. Ajustes de las CFE a diferentes modelos reológicos para las PCPN a distintas concentraciones de agua-mezcla y distintos porcentajes de sustitución del cemento por la puzolana (pag.64).
- Tabla 9. Ajustes al modelo de viscosidad aparente de las tres relaciones de cemento-mezcla con las tres sustituciones de cemento por puzolana a dos diferentes dosificaciones de aditivo (pag.71).



LISTA DE SIMBOLOS

A	Parámetro del modelo Robertson-Stiff	(Pa·s ^c)
α_k	Parámetro del modelo De Kee	(s)
α_{YK}	Parámetro del modelo Yahia Khayat	(s)
B	Parámetro del modelo Robertson-Stiff	(1/s)
c	Parámetro del modelo Robertson-Stiff	(-)
c_{MB}	Parámetro del modelo Bingham Modificado	(Pa·s ²)
E_m	Eficiencia para una bomba de desplazamiento positivo	(-)
k	Parámetro del modelo Herschel-Bulkley	(Pa·s ⁿ)
n	Parámetro del modelo Herschel-Bulkley	(-)
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla	(1/s)
l	Longitud de la tubería	(m)
η	Viscosidad aparente	(Pa·s)
η_{diff}	Viscosidad diferencial	(Pa·s)
$\eta_{p1,2,3}$	Viscosidades plásticas propuestas	(Pa·s)
η_B	Viscosidad plástica para el modelo de Bingham	(Pa·s)
η_{MB}	Viscosidad plástica para el modelo de Bingham Modificado	(Pa·s)
η_c	Viscosidad plástica para el modelo de Casson	(Pa·s)
η_k	Viscosidad plástica para el modelo de De Kee	(Pa·s)

η_{YK}	Viscosidad plástica para el modelo de Yahia-Khayat	(Pa·s)
p	Presión	(Pa)
P_h	Presión hidráulica, bomba de desplazamiento positivo	(W)
Q	Caudal	(m ³ /s)
r	Variación del radio de tubería	(m)
R	Radio total de tubería	(m)
R_p	Radio de sólido cilíndrico	(m)
τ	Esfuerzo de cizalla	(Pa)
$\tau_{1,2,3}$	Curvas de flujo estacionario propuestas	(Pa)
τ_{rz}	Esfuerzo de cizalla ejercido en un elemento diferencial	(Pa)
τ_y	Límite de fluencia	(Pa)
τ_B	Límite de fluencia para el modelo de Bingham	(Pa)
τ_{MB}	Límite de fluencia para el modelo de Bingham Modificado	(Pa)
τ_{HB}	Límite de fluencia para el modelo de Herschel-Bulkley	(Pa)
τ_c	Límite de fluencia para el modelo de Casson	(Pa)
τ_k	Límite de fluencia para el modelo de De Kee	(Pa)
τ_{YK}	Límite de fluencia para el modelo de Yahia-Khayat	(Pa)
V_z	Velocidad de cizalla en la tubería	(m/s)
V_p	Velocidad del sólido cilíndrico	(m/s)

ABREVIATURAS

BET	Área superficial específica
CFE	Curva de Flujo Estacionario
CSH	Silicato de Calcio Hidratado
CP	Cemento Portland
CPN	Cemento Puzolánico Natural
IECA	Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones
B	Modelo de Bingham
MB	Modelo de Bingham Modificado
C	Modelo de Casson
HB	Modelo de Herschel-Bulkley
RS	Modelo de Robertson-Stiff
K	Modelo de De Kee
YK	Modelo de Yahia-Khayat
PCP	Pasta de Cemento Portland
PCPN	Pasta de Cemento Puzolánico Natural
PVN	Puzolana Volcánica Natural
SCAI	Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SK	Sika-Viscocrete, aditivo



RESUMEN

El Cemento Portland (CP) es parte fundamental en la elaboración de distintos tipos de mezclas cementosas (pastas, morteros, hormigones) utilizadas en distintos tipos de elementos constructivos tales como columnas, vigas, losas, paredes, juntas, etc. En el proceso constructivo, los ingenieros necesitan que el CP cumpla con una serie de características mecánicas y químicas específicas que permitan una elaboración cómoda de las mezclas, una manipulación eficiente del material cementante en estado fresco y, finalmente, que dichos elementos constructivos adquieran la resistencia en estado endurecido suficiente para poder soportar las cargas para las cuales han sido diseñadas. El uso de materiales sustitutos del CP se ha extendido en muchos países con el triple fin de obtener mejoras en sus propiedades (tanto en estado fresco como endurecido), disminuir costos de producción y disminuir la emisión de dióxido de carbono en la atmosfera. Con relación a este último objetivo, es importante destacar que la producción mundial de cemento genera el 5% de CO₂.

EL gobierno nacional del Ecuador, por medio de la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología (SENESCYT), otorgó becas a profesores investigadores de todo el mundo (becas Prometeo) para realizar estancias de investigación en las universidades ecuatorianas y, así, potenciar líneas de investigación prioritarias para el desarrollo del país. El profesor Francisco José Rubio Hernández, Catedrático de la Universidad de Málaga, consiguió en 2014 una beca Prometeo para desarrollar un programa de investigación en Reología de materiales prioritarios para el desarrollo industrial de Ecuador en la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE. Esta Universidad nombró como contraparte al profesor Nicolás Marcelo Páez Flor, que había finalizado el año anterior un Máster en Hidráulica Ambiental en la Universidad de Málaga. Resultado de esta estancia se planteó el estudio del comportamiento viscoso de pastas de cemento obtenidas por sustitución de cemento con adiciones de puzolana volcánica natural (PVN), abundante en la región andina de Ecuador, ya que este país cuenta con varios volcanes en estado activo.

Aunque el CP comercial producido en Ecuador utiliza como sustituto parcial PVN, únicamente existían, en el momento de plantear esta investigación, estudios de las ventajas de esta sustitución en estado endurecido del producto final, no existiendo estudios conocidos sobre su comportamiento en estado fresco. Los ejemplos que demuestran la necesidad de conocer el comportamiento en estado fresco de un material cementoso, es decir, justo después de terminar la mezcla de sus diferentes componentes, son variados:

- Al colocar hormigón verticalmente para formar una columna, es necesario aplicar vibraciones a diferentes alturas para evitar la segregación de los agregados más pesados. El proceso es costoso. Afortunadamente, gracias al empleo de métodos reológicos, se ha podido constatar que el uso de aditivos plastificantes permite reducir, incluso eliminar, la necesidad de vibración de los nuevos hormigones.
- Dependiendo del tiempo establecido para que la hidratación del cemento, debida a su reacción con el agua, sea la adecuada para determinada aplicación práctica, resulta necesario el uso de aditivos retardantes del fraguado. La presencia de estos aditivos retardantes modifica el comportamiento reológico del material cementoso, que necesita, por lo tanto, ser adecuadamente caracterizado.
- Habitualmente se utilizan pastas de cemento para reparar construcciones verticales. En este caso, es necesario que el material se reestructure rápidamente una vez aplicado, aunque sin perder su docilidad para aceptar fácilmente cambios en su forma durante el proceso de aplicación.
- Dependiendo de las características físicas y químicas de los agregados y aditivos utilizados en las mezclas habrá que seleccionar la bomba y su potencia necesarias para mover la mezcla en estado fresco de manera óptima (según las limitaciones en el tiempo) y eficiente (consumiendo la menor cantidad de energía).
- Finalmente, es evidente que si las mezclas cementosas son muy viscosas, los trabajadores necesitarán mayor esfuerzo para ubicarlas en los elementos constructivos. Por otra parte, si el tiempo de duración del material en el estado fresco es excesivamente corto, los trabajadores se

ven obligados a ubicar las mezclas antes de que comiencen los procesos de hidratación irreversibles.

De manera general, se puede afirmar que el estudio del comportamiento viscoso de cualquier fluido está dirigido a determinar la influencia que tienen diferentes parámetros físicos y químicos en su viscosidad. De forma algo más concreta, en el caso de materiales cementosos, el objetivo del estudio viscoso consiste en cuantificar los cambios de viscosidad que experimentan las mezclas en función de su composición, características de las adiciones (forma, volumen, tamaño, reactividad, porosidad, densidad), velocidad de deformación y temperatura. Adicionalmente, la evolución del valor de la viscosidad con el tiempo cuando se mantiene una velocidad de agitación establecida, es otro aspecto de especial interés a la hora de obtener un material con óptimas características para su aplicación en estado fresco y posterior rendimiento cuando alcanza el estado endurecido. Ciertamente, la Reología, que es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, no solamente estudia el comportamiento viscoso de los fluidos (en este caso, pastas de cemento), sino que también estudia el comportamiento viscoelástico de los materiales. Este último aspecto ha quedado fuera de análisis. En esta tesis se ha centrado el interés únicamente en la respuesta viscosa de pastas de cemento resultantes de la sustitución de CP por determinadas proporciones de PVN, considerando el papel jugado en dicha respuesta por la relación agua/sólido y el tipo y cantidad de material plastificante. El estudio de la influencia de materiales plastificantes tiene como objeto encontrar una formulación de hormigón autocompactante, tan útil en zonas sísmicas como los Andes ecuatorianos, que tenga como base el cemento volcánico aquí considerado. Se inició esta investigación partiendo de la hipótesis enunciada por Farris (1968), Ferraris and Gaidis (1992), entre otros; admitir que la respuesta viscosa de las pastas de cemento es capaz de predecir la respuesta viscosa de morteros (pasta de cemento más árido fino) y hormigones (mortero más árido grueso). Dado que en Ecuador se comercializan cementos resultantes de la sustitución parcial de CP con PVN, este estudio comenzó, lógicamente, con el análisis del comportamiento viscoso de pastas de cemento obtenidas con cementos comerciales distribuidos por la empresa Lafarge con sede en Otavalo (Ecuador). Se realizaron dos tipos de ensayos. Con el primero se obtuvo la

viscosidad estacionaria de las pastas de cemento a distintas velocidades de cizalla. Con el segundo ensayo reológico se obtuvo el valor del esfuerzo con el que las pastas respondían al aplicarles la máxima velocidad de cizalla, tras mantener las muestras en reposo durante tiempos crecientes (respetando condiciones de reversibilidad estructural en cada caso). De esta forma se obtuvieron dos curvas características, la primera proporciona información sobre la evolución del esfuerzo de cizalla con la velocidad de cizalla (curva de flujo estacionario) y la segunda permite tener una idea de la evolución de la microestructura de la muestra en reposo en función del tiempo y consecuentemente, de la evolución, con el tiempo de reposo, de su límite de fluencia. Los resultados de este estudio dieron lugar al primero de los artículos que conforman el compendio recogido en la tesis doctoral, que ha sido publicado en *Advances in Cement Research* (2017).

Los cementos comerciales utilizados en esta primera fase se diferenciaron entre sí por el porcentaje de sustitución de CP con PVN, siendo desconocida a priori, por razones comerciales, la proporción de CP sustituida en cada caso (fue necesario analizar la composición mineralógica de cada cemento y la de la PVN para estimar dicho parámetro). Por lo tanto, para determinar la influencia en la respuesta viscosa de las pastas según la cantidad de CP sustituida, se procedió a realizar un análisis de los cambios provocados por la sustitución con distintas cantidades de PVN a un CP puro. Se concluyó que las diferencias en los valores del área superficial específica (mayor en la puzolana) y la densidad (mayor en el cemento) de las partículas de cada componente sólido determinan el aumento observado de la viscosidad de las pastas de cemento puzolánico natural (PCPN) con respecto al valor obtenido con pastas de cemento Portland (PCP). Los resultados de este estudio fueron enviados para su publicación, encontrándose actualmente en revisión, a la revista *Construction and Building Materials*.

La PVN es un material proveniente de “actividad volcánica”, la cual está generalmente vinculada con actividad sísmica. Por lo tanto, una de las aplicaciones del cemento volcánico diseñado en esta investigación, específicamente pensada para su uso en Ecuador, dada la localización de su producción, ha de referirse a su utilización en construcciones anti-sísmicas. Para

este tipo de aplicaciones se diseñó en Japón en la década de 1980 un hormigón denominado genéricamente auto-compactante. Con el uso de hormigones auto-compactantes se puede incrementar el reforzamiento de estructuras de hormigón armado, ya que el árido grueso utilizado en este tipo de hormigones es de un tamaño relativamente pequeño (alrededor de 15mm), y no precisan de vibración para conseguir una distribución homogénea de sus componentes gracias a su alta capacidad en minimizar el indeseable efecto de segregación. De esta forma, se ve incrementada apreciablemente la resistencia a la flexión de las construcciones, obteniendo como resultado una estructura sismo-resistente. Para conseguir este resultado se precisa del concurso de aditivos plastificantes. En esta tercera fase del estudio se ensayaron varios tipos de aditivos de uso común suministrados por dos fabricantes. De esta forma se determinó, en primer lugar, el tipo de aditivo (policarbonato o acrílico) más eficaz con las PCPN, objeto de nuestra investigación. La eficacia de los aditivos viene determinada por su efecto en dos parámetros característicos de la respuesta reológica (viscoplástica) de los materiales cementantes. Por un lado, su capacidad para reducir el valor del límite de fluencia (lo que facilita el flujo del material en estructuras intrincadas) y aumentar la viscosidad plástica de la pasta de cemento (lo que reduce el riesgo de segregación de los áridos dispersados en dicha matriz). Una vez comprobada la mayor eficacia del aditivo acrílico en la consecución de una pasta de cemento volcánico autocompactante, se realizó un estudio detallado de dicho tipo de aditivo variando la sustitución de cemento por puzolana, la concentración de agua en la pasta y la concentración de aditivo. Los resultados de este estudio dieron lugar al segundo de los artículos que conforman el compendio recogido en la tesis doctoral, que ha sido publicado en *Advances in Cement Research* (2018).

Se observó que uno de los aditivos dio lugar a respuesta no monótona en las curvas de flujo estacionario obtenidas con ambas pastas, es decir, para determinado intervalo de velocidad de cizalla se observó una disminución de la respuesta en esfuerzo de cizalla con el aumento de la velocidad, que discrepa del comportamiento formalmente esperado, es decir, aumento del esfuerzo con

la velocidad de cizalla, o viscosidad diferencial positiva. El estudio del estado del conocimiento sobre este comportamiento permitió confirmar que éste era un comportamiento ya observado en otros materiales, resultado de diferentes tipos de inestabilidades. Curiosamente, la literatura mostraba inequívocamente que solo se obtenía este comportamiento si la curva de flujo estacionario del material que presentaba comportamiento *shear-thinning* era obtenida en modo de velocidad controlada, mientras que dicha curva debía obtenerse en modo de esfuerzo controlado para observar pendiente negativa si el material presentaba comportamiento *shear-thickening*. Hasta ese momento nadie había justificado este comportamiento, salvo por la genérica apelación ya señalada a inestabilidades manifestadas por bandas de cizalla (shear-banding) u ocasionadas por deslizamiento del material en las paredes del rotor. Se propuso una explicación del fenómeno basada en la combinación de dos aspectos, por un lado, el modo en que un reómetro actúa sobre el material para obtener información sobre su respuesta mecánica y, por otro, la naturaleza del material objeto de estudio. Los resultados de este estudio dieron lugar al tercero de los artículos que conforman el compendio recogido en la tesis doctoral, que ha sido publicado en *Rheologica Acta* (2018).

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Estudio preliminar. Hipótesis de partida

Se inició este estudio con un análisis de viabilidad de posibles adiciones minerales sustitutivas de CP considerando, como condición previa, su abundancia. Se consideró, por ejemplo, la posibilidad de utilizar caolín debido a la existencia de grandes cantidades de este material a nivel mundial. El caolín se utiliza actualmente en forma de metacaolín debido a que mejora las propiedades mecánicas del hormigón (Khatib, 2008; Sfikas y col., 2014). Sin embargo, al ser un producto derivado del caolín, requiere de un consumo energético adicional que encarece el producto final. Por otra parte, se ha demostrado que el uso del caolín sin tratamiento previo afecta negativamente a la resistencia mecánica del hormigón (Ramakrishna y col., 2010).

Otro material considerado en este análisis previo fue puzolana volcánica natural (PVN). La razón fundamental es su abundancia en la zona andina, especialmente en Ecuador y en Perú. Este material, así como el caolín, se obtienen de yacimientos naturales, lo que representa disminución en los costos de producción, ya que no requieren de procesos adicionales salvo el proceso de molienda el cual es realizado conjuntamente con el cemento en ambos casos.

Dado que uno de los objetivos en este trabajo es diseñar pastas de cemento susceptibles de ser utilizadas en aplicaciones propias de hormigones auto-compactantes, es necesario que el material sustituto presente dos comportamientos reológicos característicos en presencia de aditivos dispersantes tal como lo hace el CP. Se realizaron estudios con PVN y un plastificante acrílico de Sika tratando de disminuir el valor del límite de fluencia y aumentar la viscosidad en función de la velocidad, es decir, cambio de comportamiento *shear-thinning* a comportamiento *shear-thickening*.

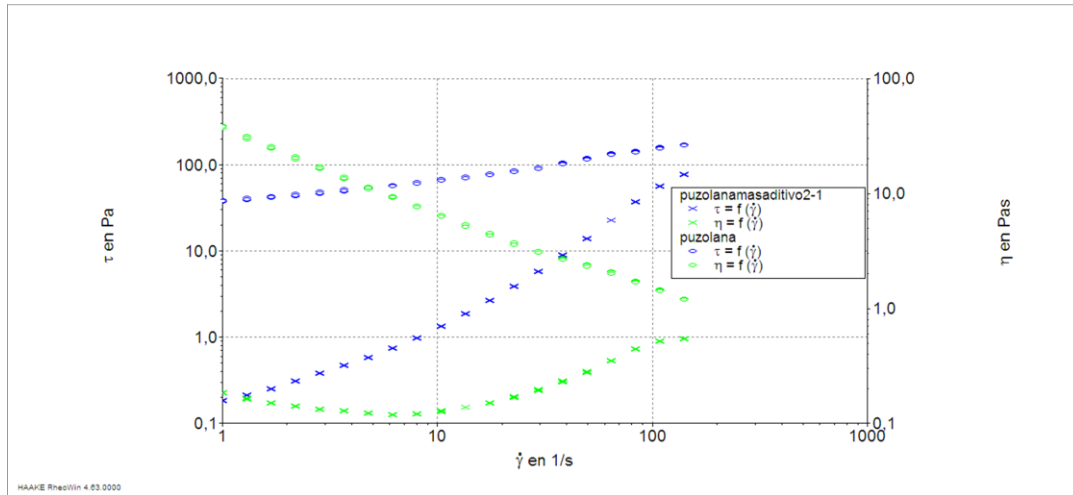


Figura 1. Respuesta viscosa de la PVN con agua y aditivo, relación agua/puzolana de 0.40 y 2% de aditivo plastificante acrílico (Sika Viscocrete) en relación al peso de la puzolana. Se observa que el límite de fluencia disminuye y a partir de 10 s^{-1} el comportamiento pasa a ser *shear-thickening* debido a la presencia de aditivo plastificante.

Mientras que la mezcla agua, puzolana y aditivo dispersante presentó ambas características deseadas (Figura 1), mezclas como caolín, agua y aditivo dispersante solo presentan disminución en el límite de fluencia (Figura 2).

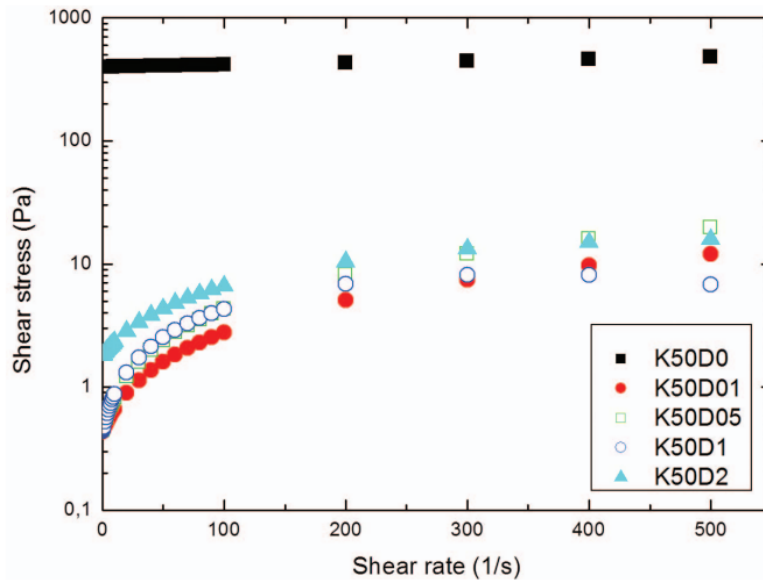


Figura 2. Respuesta viscosa del caolín con agua y aditivo a distintas concentraciones de aditivo y relación agua/caolín. Aunque la presencia de dispersante provoca una clara disminución del valor del límite de fluencia, la suspensión de caolín con aditivo sigue mostrando comportamiento *shear-thinning*. (Rubio-Hernández y col., 2016).

Como resultado de este estudio preliminar se decidió centrar el presente estudio reológico en el comportamiento de pastas de cemento con sustitución parcial de CP por PVN.

1.2. Objetivos y desarrollo del trabajo

Una vez decidido el material sustitutivo parcial del CP, es decir, la PVN originaria de los Andes, se inició el estudio reológico de las PCPN considerando tres cementos distribuidos por la empresa Lafarge en Ecuador, cuyos nombres comerciales son Selvalegre, Armaduro y Campeón. De estos materiales se sabe que se obtienen por molienda conjunta de Clinker y cierta cantidad no determinada de PVN obtenida en la región andina. Con los ensayos de flujo estacionario se puede visualizar la respuesta viscosa de las pastas de cemento cuando fluyen a distintas velocidades de cizalla. Para realizarlos se hizo uso de un reómetro de esfuerzo controlado, Haake MARS III, que es capaz de funcionar en los dos modos de esfuerzo controlado y velocidad controlada.

Más adelante se consideró las implicaciones que en la medida de la curva de flujo estacionario tienen el uso de uno u otro modo de cizalla. Las muestras de pasta de cemento se prepararon en el laboratorio a temperatura ambiente y siempre utilizando el mismo protocolo de mezcla, ya que es un hecho probado que el procedimiento de preparación de las muestras incide en la respuesta reológica de los materiales cementosos. Haciendo uso de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Málaga, se determinó la composición química de cada uno de los tres cementos utilizados en este primer estudio utilizando difracción de rayos X. De esta forma se pudo estimar la cantidad de CP sustituido en cada caso. Se obtuvo información sobre la morfología del CP y la PVN por medio de varias técnicas experimentales tales como microscopía electrónica de barrido o SEM, picnometría, método BET, porosimetría, etc., las cuales serán descritas en la sección 3.1. Esta información será determinante a la hora de relacionar el comportamiento reológico de las pastas de cemento con su posible microestructura.

En este sentido, resultó de especial importancia la realización de ensayos reológicos que permitieron obtener información indirecta sobre la evolución de la

microestructura desarrollada en las pastas en función del tiempo cuando estas se encuentran en reposo. Concretamente, tras mantener la muestra en reposo durante cierto tiempo para permitir que desarrollara cierto nivel estructural, fue sometida a cizalla continua mediante la aplicación de una velocidad de cizalla constante (salto escalón). Con estos ensayos y la información previamente obtenida sobre la composición química y la morfología de las fases sólidas, se pudo justificar el hecho observado: con la presencia de puzolana la microestructura de la pasta de cemento se desarrolla más rápidamente y es, finalmente, mayor cuando alcanza su valor máximo. Para complementar este estudio se comprobó que con las PCPN se producía menor segregación. Para ello, se prepararon sendas probetas con mezclas de los cementos comerciales ecuatorianos y un árido de tamaño intermedio (5mm). Se comprobó que, efectivamente, con el cemento de mayor contenido puzolánico la segregación de árido grueso fue menor. Los resultados de este estudio dieron lugar a una publicación en la revista *Advances in Cement Research* (Páez-Flor y col. 2017).

Considerando que las marcas comerciales utilizan mezclas en proporciones no especificadas, se procedió a realizar un estudio de flujo viscoso estacionario de PCPN utilizando un CP puro, es decir, sin ningún tipo de adición, sustituyéndolo parcialmente con diferentes porcentajes de PVN andina. Se realizaron ensayos manteniendo constantes la temperatura y el protocolo para la preparación de las mezclas. En este estudio se analizó la influencia de la composición de la mezcla puzolana/cemento y de la concentración de sólido (relación agua/sólido).

Para el estudio del aumento de microestructura con el tiempo de reposo se utilizó cizalla oscilante en vez de utilizar saltos de escalón, técnica utilizada en el primer estudio. Tras mantener la muestra en reposo durante cierto tiempo para permitir que desarrollara cierto nivel estructural, fue sometida a cizalla oscilante de frecuencia y amplitud fijas (ésta última muy pequeña para evitar que se produjera ruptura estructural y solo se produjeran pequeñas deformaciones en la misma). Los resultados obtenidos fueron enviados a la revista *Construction and Building Materials* (Páez-Flor y col., en revisión).

El hecho de que la PVN se encuentre, por su naturaleza, en zonas volcánicas las cuales son, generalmente, también zonas sísmicas, motivó para trabajar en

la búsqueda de comportamiento auto-compactante en las PCPN. El interés por este tipo de material cementoso proviene de que sus características, es decir, facilidad de flujo (o bajo límite de fluencia) y resistencia a la segregación (o alta viscosidad plástica) resultan adecuadas para ser utilizado como material de relleno en estructuras de acero intrincadas, lo que le dota de alta resistencia a flexión; cualidad necesaria para una estructura sismo-resistente. Se utilizaron varios aditivos de varias marcas comerciales para determinar el más idóneo, es decir, aquél que es más compatible desde el punto de vista químico con el cemento utilizado. Se utilizaron diferentes mezclas variando la concentración de sólido, la composición de la fase sólida y utilizando diferentes aditivos. Los resultados de este estudio se publicaron en la revista *Advances in Cement Research* (Páez-Flor y col. 2018).

Resulta interesante destacar que la presencia de aditivos dispersantes tiene como efecto evitar el contacto permanente entre partículas cementosas (cemento y puzolana), lo que favorece la posibilidad de que se observe comportamiento *shear-thickening* (aumento de la viscosidad con la velocidad de cizalla) ya que se dan las dos condiciones necesarias para que este comportamiento pueda ser observado, suspensiones dispersas y altamente concentradas. En cualquier caso, independientemente de que el fluido responda con un comportamiento *shear-thickening* o *shear-thinning*, el esfuerzo normalmente debe crecer con la velocidad de cizalla. En el estudio anteriormente indicado se observó que en determinado intervalo de velocidad de cizalla el esfuerzo disminuía con la velocidad de cizalla. Tras consultar en la bibliografía se concluyó que el fenómeno ya había sido observado anteriormente y que, curiosamente, se había manifestado de forma peculiar.

Concretamente, la pendiente negativa en la curva de flujo estacionario se presentaba en materiales *shear-thinning* únicamente si el reómetro se utilizaba en modo de velocidad controlada pero, sorprendentemente, solo se obtenía pendiente positiva cuando la curva de flujo estacionario del mismo material se obtenía en modo de esfuerzo controlado. Lo contrario ocurría cuando el material mostraba comportamiento *shear-thickening*. Se propuso una explicación para la observación de este fenómeno fundamentada en la metodología utilizada por un

reómetro cuando utiliza uno u otro modo de cizalla y en la alta sensibilidad del material a la acción mecánica que un reómetro, en cualquier caso, ejerce sobre él. Los resultados obtenidos fueron publicados en la revista *Rheologica Acta* (Rubio-Hernández y col. 2018).

Finalmente se realizó un estudio de la dependencia temporal de la viscosidad de estas pastas con el aditivo que presentó la mejor respuesta auto-compactante. Para esto se observó cómo varía la respuesta viscosa de las muestras cuando se impone una velocidad de cizalla o un esfuerzo cortante. Se ha comprobado que los estudios de evolución temporal necesariamente tienen que ser elaborados en modo de esfuerzo controlado para poder obtener fielmente la evolución temporal del material en los primeros estadios. Actualmente, se está elaborando un artículo basado en esta parte final de la tesis (Páez-Flor y col., en elaboración). Esta tesis doctoral se enmarca dentro de un proyecto de investigación sobre el comportamiento reológico de hormigones que contengan puzolana volcánica natural como sustituto parcial del CP. El objetivo específico de esta tesis es el estudio del comportamiento reológico de las pastas de cemento constituyentes de dichos hormigones.

La hipótesis fundamental, subyacente en este proyecto, es que el hormigón es una suspensión de árido grueso en un mortero y éste, a su vez es una suspensión de árido fino en pasta de cemento. Siendo la pasta de cemento la fase que tiene capacidad aglutinante, es previsible que la respuesta reológica del hormigón venga determinada por la de la pasta de cemento. Las pastas de cemento, siempre que no se supere la fase de inducción de la hidratación del cemento, se pueden tratar como sistemas coloidales. Un sistema coloidal se puede definir como una suspensión compuesta por dos fases, una líquida y la otra sólida dispersa en la anterior, de tal forma que las partículas sólidas suspendidas deben tener un diámetro medio comprendido, aproximadamente, entre el nanómetro y la micra. En términos más específicos, la característica primordial en un sistema coloidal es que su comportamiento viene determinado por fuerzas de interacción atractivas y repulsivas entre las partículas sólidas suspendidas.

Cuando el cemento se pone en contacto con el agua, la superficie de cada partícula de cemento reacciona químicamente con el agua y forma componentes CSH (el silicato de cálcico hidratado, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, aparece como resultado de la hidratación del silicato cálcico, principal componente del CP, convirtiéndose éste en un gel cementoso) que dan lugar a unión quasi-permanente de las partículas. Cuando la mezcla está siendo agitada, las partículas no se adhieren fácilmente unas a otras evitando así la formación de agregados. Cada partícula de cemento continúa así su proceso de hidratación que no solamente afecta a su superficie, sino que se extiende a todo el volumen de la partícula hasta que haya reaccionado completamente con el agua o hasta que el agua disponible se agote (dependerá de la relación agua/cemento).

Si se permite que se produzca floculación de partículas, restará parte de la partícula sin reaccionar y las propiedades cementantes no serán las adecuadas. Cuando todas las partículas han reaccionado con el agua comienza el período de inducción y es aquí cuando procede realizar el estudio reológico. Los grupos CSH que se generan alrededor de las partículas darán lugar a que se conecten entre sí, formando flóculos. Estos flóculos o agregados de partículas incrementan la micro-estructura del material dando como resultado un comportamiento aparentemente sólido. Cuando los aditivos plastificantes son adicionados a las pastas de cemento, el efecto es totalmente contrario, las partículas de cemento quedan apantalladas por las moléculas de los aditivos impidiendo la reacción con el agua, formación de CSH y, consecuentemente, la unión entre ellas.

Tras aceptar que la pasta de cemento sea tratada como sistema coloidal, se selecciona el material sólido que debería sustituir parcialmente al cemento Portland. Se consideró la posibilidad de utilizar, entre otros materiales, caolín y puzolana volcánica natural. Después de seleccionar esta segunda adición, se procedió a estudiar el flujo viscoso estacionario de pastas de cemento comercial volcánico natural (artículo I). A continuación el estudio se centró en el comportamiento de flujo viscoso estacionario de pastas de cemento volcánico natural diseñado a partir de sus dos componentes básicos, cemento Portland y puzolana volcánica natural (artículo II). La observación de comportamiento de

flujo viscoso no monótono llevó a plantear la necesidad de su justificación (artículo III). Finalmente, se analizó la respuesta viscosa estacionaria de PCVN con aditivos autocompactantes (artículo IV).

2. MATERIALES

2.1. Cemento

El Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA) define al cemento como un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

Siendo el material más utilizado en la industria de la construcción, su característica principal es su capacidad para adherir o ligar uno o varios materiales, enlazándolos mediante productos resultantes de transformaciones químicas. El cemento se obtiene (Figura 3) a partir de la mezcla de calizas y arcillas calcinadas molidas y mezcladas con adiciones de distintos tipos para obtener propiedades específicas de acuerdo a requerimientos puntuales. Al mezclarlo con agregados pétreos (grava y/o arena) y agua se obtiene el hormigón, el cual es una mezcla plástica fluida que fragua con el tiempo (se endurece) y finalmente adquiere alta resistencia y durabilidad; si el agregado es únicamente arena (o una grava con tamaños de partícula del mismo orden que la arena) la mezcla se conoce como mortero.

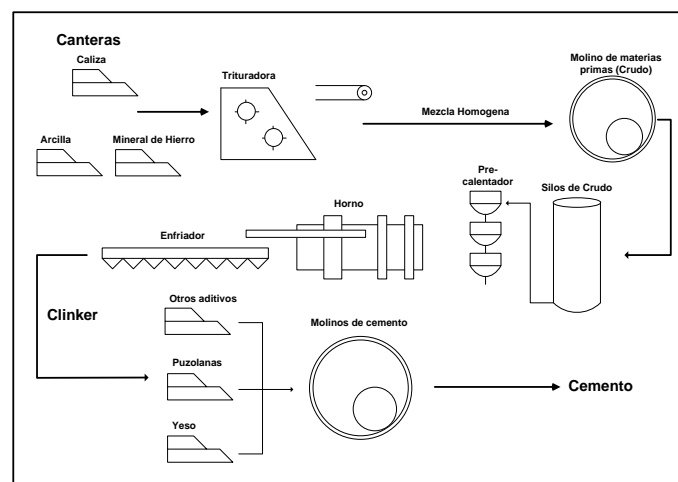


Figura 3. Proceso de fabricación del cemento.

El cemento más utilizado hoy en día es el tipo Portland (Tabla 1), el cual resulta de la pulverización del Clinker (o Clinker Portland, es un producto de la incineración de caliza y arcilla, compuesto de silicato tricálcico, silicato bicálcico, aluminato tricálcico y ferritoaluminato tetracálcico; tras mezclarlo con yeso y moler la mezcla se obtiene cemento tipo Portland) con adiciones de yeso (sulfato de calcio) para regular el tiempo de fraguado. Todos los materiales que se adicionan al cemento suelen ser pulverizados conjuntamente con el Clinker para que la mezcla final sea lo más homogénea posible. Sin embargo, los procesos de pulverización pueden dar tamaños de partículas diferentes debido a la distinta dureza de cada componente de la mezcla. Además, la realización de procesos de pulverización por separado incrementa los costos de producción.

Tabla 1. Tipos de cementos (Fuente: IECA)

Código	Denominación	Designación	Clinker K	Escoria de alto horno S	Humo de sílice D	Puzolanas Naturales P	Cenizas Volantes V	Caliza L	Componentes Minoritarios Adicionales (2)
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
CEM III	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S CEM II/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	-----	-----	-----	-----	0-5 0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-----	6-10	-----	-----	-----	0-5
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/A-P CEM II/B-P	80-94 65-79	-----	-----	6-20 21-35	-----	-----	0-5 0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V CEM II/B-V	80-94 65-79	-----	-----	-----	6-20 21-35	-----	0-5 0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-----	-----	-----	-----	6-20 21-35	0-5
	Cemento Portland Mixto (3)	CEM II/A-M CEM II/B-M	80-94 65-79	-----	-----	6-20 21-35	(4) (5) (4) (5) (6)	-----	-----
CEM III	Cemento de horno Alto	CEM III/A CEM III/B	35-64 20-34	36-65 66-80	-----	-----	-----	-----	0-5 0-5
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A CEM IV/B	65-89 45-64	-----	-----	11-35 (4) 36-55 (4)	-----	-----	0-5 0-5
CEM V	Cemento Compuesto	CEM V/A	40-64	18-30	-----	18-	30	-----	0-5

Los cementos puzolánicos presentan características especiales para determinado tipo de requerimientos. Estos son utilizados sobre todo en la construcción de estructuras que pueden verse afectadas por agentes corrosivos externos como la humedad. Además, son destacables su alta resistencia mecánica a largo plazo y su durabilidad. Por las razones ya señaladas anteriormente, se centró este estudio en el análisis del comportamiento reológico de PCPN. La puzolana que se utilizó para su fabricación es natural de tipo

volcánico, procedente de emisiones seculares del volcán Reventador (Otavalo, Ecuador). También se utilizó en este estudio un cemento especial tipo I Portland resultante de molienda de Clinker, sin ningún tipo de adiciones. Este material fue suministrado específicamente para fines de investigación por la empresa Financiera y Minera (Grupo Italcementi). Sus especificaciones técnicas y certificado de control están incluidas en los anexos de este documento.

2.2. Materiales sustitutivos del cemento

En las pasadas décadas ha habido un creciente interés por perfeccionar el rendimiento de productos ya existentes. Entre los materiales objeto de esta actividad se encuentra el cemento. Es bien sabido que es el producto elaborado más utilizado en la industria de la construcción y la edificación, por lo que cualquier mejora en su rendimiento, por pequeña que ésta sea, seguramente tendrá gran repercusión práctica. La búsqueda de mejoras en el rendimiento de este material se han centrado en varios aspectos, concretamente en:

- Modificar o mejorar sus propiedades características,
- Reducir la relación costo/beneficio, y
- Limitar su impacto medioambiental.

Una estrategia diseñada para la consecución de estos objetivos consiste en sustituir, al menos parcialmente, la cantidad de cemento en la formulación de pastas, morteros y hormigones con materiales de origen natural o artificial (Figura 4). El procedimiento consiste sencillamente en reemplazar la cantidad máxima posible de cemento por el material sólido elegido sin afectar negativamente, más bien mejorar, cualidades exigidas a un buen material cementoso, como son su resistencia mecánica y durabilidad, cuando alcanza el estado endurecido, y el tiempo de fraguado y su trabajabilidad, cuando es manejado en estado fresco. En cualquier caso, la reducción de los costes de producción y en el impacto medioambiental son evidentes valores añadidos para el éxito del método de sustitución parcial de cemento.



Figura 4. De izquierda a derecha: cenizas volantes (Clase C), metacaolín, humo de sílice, cenizas volantes (Clase F), escoria y esquisto calcinado.

Como se ha indicado, los materiales elegidos pueden ser de origen natural o artificial. La lista es muy variada, siendo destacable la gran diferencia entre ellos tanto por su naturaleza, como por su origen, formación, usos o cualidades. Una clasificación que resulta claramente adecuada dada su finalidad es la que distingue entre materiales puzolánicos y no puzolánicos. Y esto se debe a que es precisamente la actividad puzolánica del cemento la que permite que, al entrar en contacto con agua, tras un intervalo temporal determinado, se produzca la transformación de este material de pulverulento a pétreo.

Las puzolanas son materiales de silicio o silicio-aluminio que poseen características cementosas, aunque limitadas en comparación con las del cemento. Lo relevante es que al reaccionar con agua presentan propiedades cementosas adecuadas para la construcción (Ramezaniapour, 2014). Los materiales no puzolánicos sin embargo, al carecer de propiedades cementosas, simplemente se usan como material de relleno en pastas, morteros y hormigones. Por supuesto, incluso en este caso se exige que no afecten de manera considerable a las propiedades requeridas para el uso del material cementoso resultante y, efectivamente, supongan un beneficio económico, social y/o medioambiental. La sustitución parcial de cemento con materiales puzolánicos y no puzolánicos disminuye costos de producción, debido a la enorme cantidad de energía que representa el procesamiento para la obtención de cemento Portland, y el hecho de que estos materiales suelen ser residuales o utilizables sin necesidad de procesamiento adicional. Esto, a su vez, disminuye las

emisiones de dióxido de carbono al medioambiente procedentes de la industria de fabricación del cemento, que se estima suponen un 5% del total anual.

Entre los principales materiales de sustitución de cemento actualmente utilizados se puede citar, entre otros (Figura 4), cenizas volantes, cenizas volcánicas, piedra pómez, caolín, ceniza de combustible pulverizado, ceniza de cáscara de arroz, escoria de alto horno, piedra caliza, meta-caolín. La mayoría de estos materiales son sub-productos (residuos) de procesos industriales, otros son de origen natural, como es el caso de las cenizas volcánicas, la piedra pómez y el caolín, aunque éste último requiere de un proceso químico adicional para obtener el material realmente útil, el metacaolín.

2.3. Puzolana volcánica natural

La sustitución parcial de cemento por puzolana llega a alcanzar valores de hasta un 60% en peso. Las puzolanas pueden ser, tal como se indicó anteriormente, naturales o artificiales. La reacción química del silicio y silicio-aluminatos de la puzolana con agua, que presentan propiedades cementantes adecuadas para la construcción (Ramezani pour, 2014), se denomina reacción puzolánica, siendo la capacidad de reacción puzolánica la que define el grado puzolánico de estos materiales (Dodson, 1990).

La cantidad de sustitución de cemento permitida depende de las propiedades puzolánicas y cementosas (facilidad para aglomerar) del material sustitutivo elegido. El uso de materiales puzolánicos mezclados con cemento puede dar lugar a mejoras en la cohesividad, consolidación, fluidez, tiempo de fraguado, resistencia mecánica a largo plazo y durabilidad en varias de sus posibles prestaciones (pasta, mortero hormigón). Las puzolanas naturales pueden ser materiales calcinados o puros. Algunos ejemplos son: ceniza volcánica, piedra pómez, tobas volcánicas, esquistos, opalinos y tierras diatomeas. El ejemplo más antiguo de uso de aglutinantes hidráulicos con puzolana natural data del 5000 antes de Cristo en la zona del Golfo Pérsico. Las subsiguientes aplicaciones son del 1600 antes de Cristo en la isla Egea de Thera (actual Santorini) y del 79 antes de Cristo en la bahía de Nápoles. En estos dos casos

se utilizaron puzolanas volcánicas de ceniza y piedra pómez (Ramezaniapour, 2014).

Los romanos y los griegos utilizaron puzolanas naturales durante 2000 años. Algunas estructuras de esta época aún existen en Italia, Irán, Grecia y España. Estructuras más recientes, como el canal de Suez y el puerto de Alejandría, fueron construidos también con estos materiales. La persistencia de estas estructuras con el paso de varios milenios demuestra la alta durabilidad que adquieren las construcciones realizadas con este tipo de materiales. El uso de la puzolana volcánica natural, además de reducir costos de producción, mejorar algunas de las propiedades características de los materiales cementosos, reducir la emisión de gases de efecto invernadero y reducir el consumo de energía, también aporta beneficios evidentes para el desarrollo de economías locales, que se benefician de la extracción y comercialización de esta materia prima.

La puzolana volcánica natural está compuesta por la mezcla de ceniza volcánica y piedra pómez. Se encuentra fácilmente en grandes depósitos estratificados producto de antiguas erupciones volcánicas. Estados Unidos, Irán, Canadá, Perú y Ecuador son algunos de los países donde se puede obtener este material de manera abundante. Dependiendo de la composición química y mineralógica de los materiales que pertenecen a cada zona volcánica, cada puzolana volcánica tiene una composición específica, manteniendo en común la presencia de materiales silicios o silicio-alumínicos. Concretamente la Andesina, un mineral compuesto fundamentalmente de albita (NaAlSiO_3) en un 50-70% y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), es el componente dominante en las puzolanas volcánicas naturales de la región Andina.

Como se mencionó, las puzolanas pueden tener propiedades físicas y químicas muy variables dependiendo de su origen, composición, etc. En este estudio se utilizó PVN compuesta de ceniza volcánica y piedra pómez obtenida de yacimientos formados por erupciones del volcán Reventador perteneciente a la cordillera de los Andes, Ecuador (Figura 5).



Figura 5. Puzolana volcánica natural, Otavalo (Ecuador). Fuente propia.

Aunque las proporciones en la mezcla ceniza volcánica/piedra pómez no están definidas, existen estudios que demuestran que las características en estado endurecido del hormigón resultante del uso individualizado de cada uno de ellos no varían considerablemente (Hossain, 2005). Por esta razón, se puede tratar como un componente único homogéneo. En este estudio se utilizó la puzolana volcánica natural tal cual se extrae de la cantera (Figura 5).

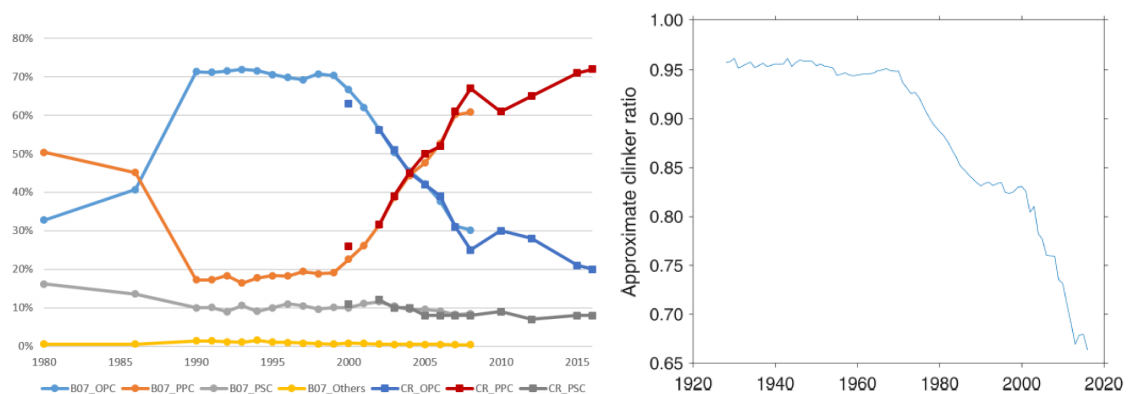


Figura 6. Estadística mundial del uso de la PNV. Derecha: Tasa global de Clinker obtenida de estimaciones de emisiones y datos de producción de cemento. Izquierda: Proporciones de producción de cemento por tipo. B07: Bapat y col. (2007), CR: CRISIL (varios años). OPC: cemento Portland ordinario, PPC: cemento puzolánico Portland, PSC: cemento de escoria Portland. Fuente: Andrew RM 2018.

2.4. Aditivos para mezclas autocompactantes.

Las mezclas autocompactantes no precisan de vibraciones adicionales para fluir y adquirir la compactibilidad requerida por el usuario. Esta cualidad es necesaria en hormigones diseñados para edificar grandes estructuras, adicionalmente debido a su alta resistencia mecánica y larga durabilidad.

Los hormigones autocompactantes se desarrollaron inicialmente en Japón en 1986 (Okamura y Ouchi, 2003). Japón se encontraba en una recesión económica importante que afectaba a la industria de la construcción. No se contaba con suficiente personal cualificado y se buscaba mejorar los costos de producción y fabricación de los materiales de construcción. El uso de hormigón autocompactante supone la sustitución de varios trabajos mecánicos realizados por operarios.

Por ejemplo, la puesta en obra se ve facilitada por su elevada fluidez, y el proceso para realizar el acabado superficial se ve disminuido considerablemente en tiempo y mano de obra requerida dependiendo de la calidad del acabado superficial. El hormigón autocompactante revolucionó la industria de la construcción ya que, no solamente mejoró la eficiencia de la puesta en obra, sino que también permitió la creación de nuevas y complejas construcciones.

Al construir elementos estructurales complejos (figura 7), por ejemplo, resulta necesario diseñar columnas de grandes dimensiones con armaduras de alta densidad, que no permiten realizar el proceso de vibración, necesario para evitar que se produzca segregación y sedimentación del árido grueso. El uso de hormigones autocompactantes también hace posible, siendo la utilidad que motivó a trabajar en esta línea, incrementar la cantidad de acero en los elementos estructurales para diseñar así edificaciones más resistentes a cargas sísmicas.



Figura 7. Elementos estructurales complejos que requieren el uso de hormigones autocompactantes. De derecha a izquierda: Hotel Marina Bay y rascacielos del centro de Singapur. Fuente propia.

Las zonas que sufren de mayor afectación por movimientos sísmicos suelen ser también zonas con mucha actividad volcánica. De esta manera, la obtención de hormigones autocompactantes con cemento puzolánico natural se convierte en una tarea de evidente interés práctico. Para poder obtener mezclas autocompactantes es necesario adicionar a la pasta de cemento aditivos líquidos que eviten la agregación de partículas sólidas en el medio acuoso.

Los aditivos para materiales cementosos pueden ser de naturaleza orgánica o de origen inorgánico. Tienen como objetivo modificar las propiedades reológicas de los materiales cementosos en estado fresco. Se pueden utilizar como retardantes (aumentan el tiempo de fraguado), acelerantes (disminuyen el tiempo de fraguado), plastificantes (aumentan la fluidez de la mezcla), inclusores de aire (permiten la permanencia de cierta cantidad de burbujas de aire en la mezcla) o autocompactantes (reducen el límite de fluencia y aumentan la viscosidad plástica).

Los aditivos autocompactantes también se denominan súperplastificantes. Estos aditivos aíslan a cada una de las partículas cementantes (cemento y puzolana en este caso) e impiden la formación de agregados de partículas en la suspensión acuosa, tal como se ha señalado. Esto hace que la mezcla utilizada tenga una microestructura en reposo más débil, lo cual permite que fluya más fácilmente reduciendo incluso la relación agua/sólido.

Una clasificación general de este tipo de aditivos los divide en tres grupos: lignosulfonatos, naftalenosulfonatos/melaninasulfonatos y policarboxilatos. Los primeros constituyen la primera generación de aditivos súperplastificantes, que son extraídos en el proceso de producción de celulosa en la industria del papel.

El segundo grupo engloba a una serie de productos que se obtienen en el proceso de refinado del carbón y durante la fabricación de polímeros sintéticos. Esta segunda generación de súperplastificantes presenta claras mejoras tanto en las prestaciones autocompactantes como en la resistencia mecánica del hormigón endurecido.

Finalmente, la última generación de aditivos autocompactantes, los policarboxilatos, presenta mejoras en el comportamiento en ambos estados de los materiales cementosos. Su mayor eficiencia radica, principalmente, en el hecho de que son macromoléculas que poseen cadenas laterales en “forma de peine” (figura 8), a diferencia de lo que ocurre con los súperplastificantes de las dos generaciones anteriores, donde la estructura molecular es lineal.

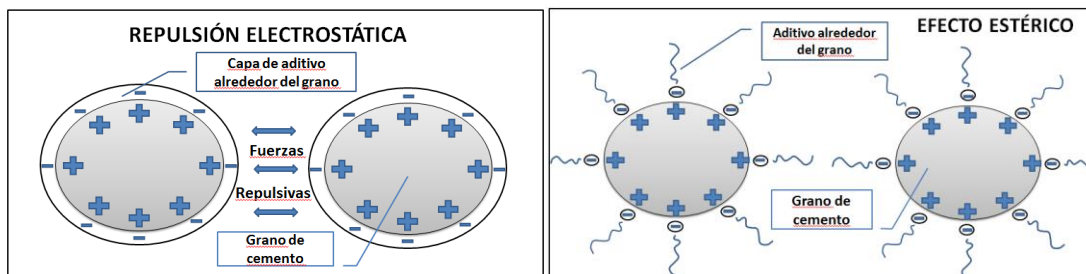


Figura 8. Efecto electrostático y estérico de los aditivos plastificantes.

Estas macromoléculas se adhieren en la superficie de las partículas cementosas evitando el contacto con otras partículas por un efecto denominado estérico. Así la partícula queda aislada tanto de otras partículas sólidas como del medio dispersante, ralentizando la reacción química de hidratación. Consecuentemente, este tipo de aditivos también funciona como aditivo retardante.

Efectivamente, la tendencia natural de las partículas cementosas es la de formar, al entrar en contacto con el agua, una capa a su alrededor, compuesta por

componentes CSH (Figura 9), que favorece la unión entre ellas y, eventualmente, la sedimentación de los agregados de partículas que rápidamente se forman. El aditivo autocompactante lo que hace es minimizar la producción de CSH y, por lo tanto, el contacto entre partículas cementosas.

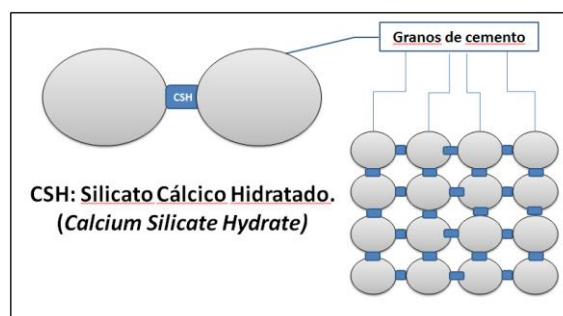


Figura 9. Representación de la interacción entre partículas producida por los CSHs.

A continuación, en la tabla 2, se detallan los aditivos utilizados en este estudio, con sus características generales y específicas. Cabe recalcar que el porcentaje de saturación aquí mostrado es dado por el fabricante así como el valor del pH. La densidad y el porcentaje de residuo seco fueron medidos en el laboratorio.

Tabla 2. Descripción de los súperplastificantes utilizados en este estudio según el fabricante y su naturaleza (Páez y col., 2018).							
Nombre	Fabricante	Tipo	Detalle	Densidad (Kg/m ³)	pH	Saturación (%)	Residuo seco (%)
Sika 175	SIKA	Lingosulfonato	Modificado	1200	3	1	43
LiCa	AXIM (SIKA)	Lingosulfonato	Cálcico	1350	7	1	30
Melcret	BASF	Lingosulfonato	Acido naftaleno formaldehído	1002	7	2,5	29
Driver 3	AXIM (SIKA)	Copolímero	Modificado	1010	6	1,5	35
Sika Viscocrete	SIKA	Copolímero	Policarboxilato	1100	5	2	26
NP/1/1096	FOSROC (BASF)	Copolímero	No comercial	1044	7	2	28



3. MÉTODOS

3.1 Caracterización de la fase sólida

Como se verá más adelante, el conocimiento de determinadas características físico-químicas de los materiales constituyentes de las PCPN es fundamental a la hora de interpretar su comportamiento reológico. Concretamente, la forma de las partículas, la fracción de volumen que ocupan en la suspensión, la relevancia de las interacciones interpartícula, la reactividad química de cada componente, el área superficial específica y la porosidad de las partículas, influyen de forma determinante en la respuesta reológica de las pastas de cemento. Para realizar esta caracterización de los materiales se contó con los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, que cuenta con equipos especializados para tal fin.

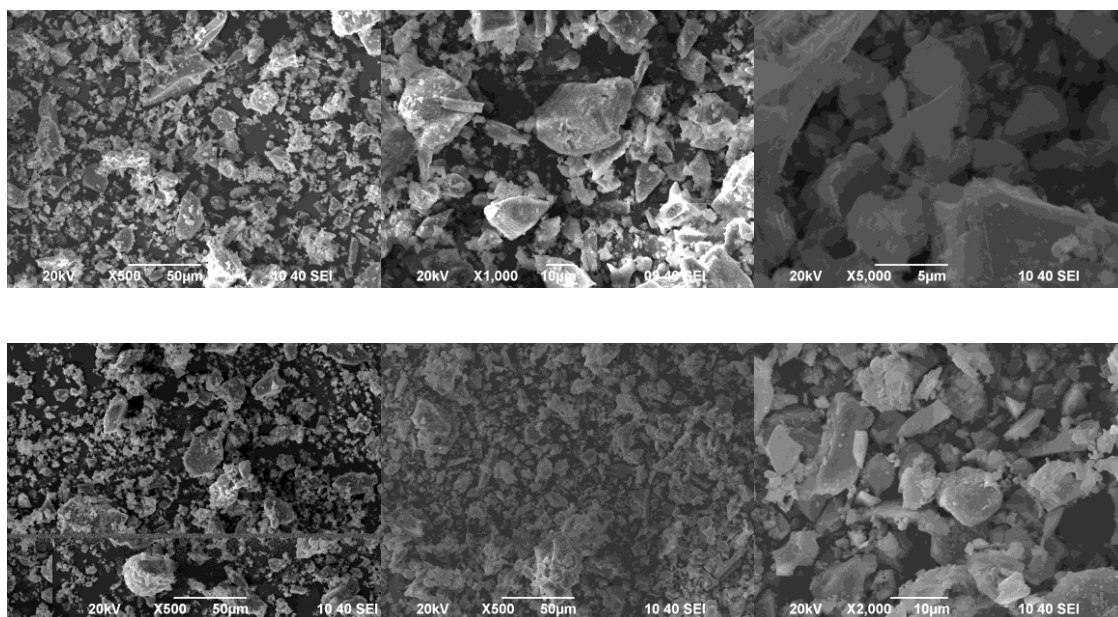


Figura 10. Algunos ejemplos de microscopias de los cementos comerciales, cemento puro y PNV. Arriba: Cemento Campeón (x500), Armaduro (x1000) y Selvalegre (x5000) de izquierda a derecha. Abajo: Cemento puro (x500) y PNV (x500 y x1000) de izquierda a derecha (Páez y col., 2017 y Páez y col., 2018)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se utilizó para obtener imágenes con distintas resoluciones de las muestras de cemento y puzolana (Figura 10). Estas imágenes sirvieron para conocer la forma y distribución de tamaño de las partículas (polidispersidad) (Figura 11). Para ello, se procesaron las imágenes SEM utilizando una aplicación del software Matlab.

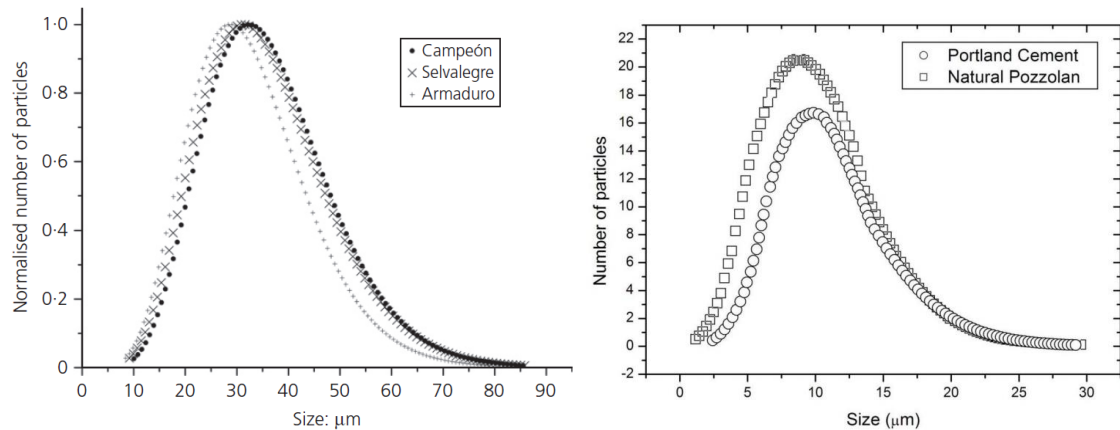
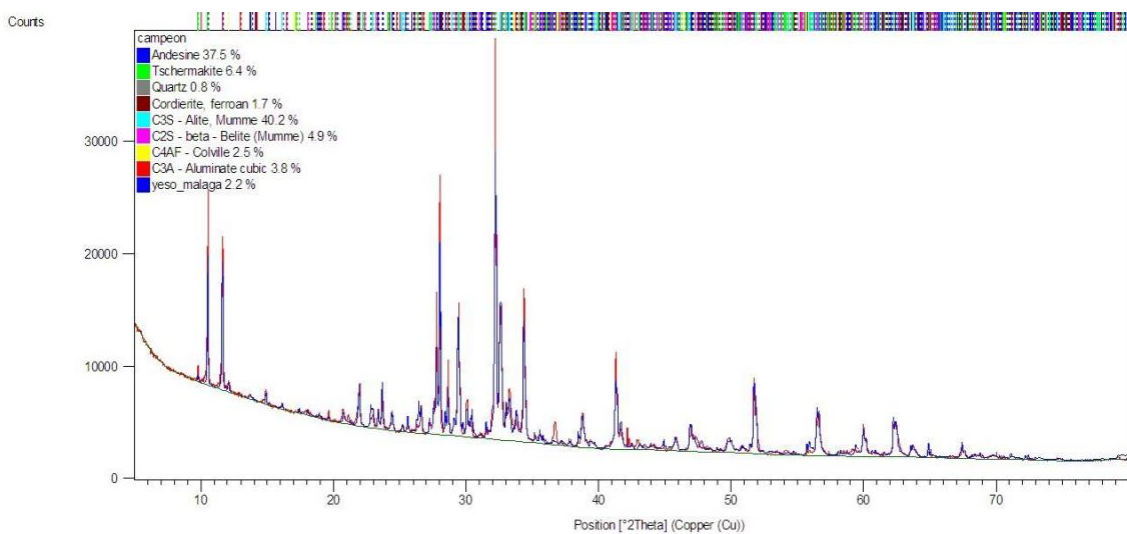
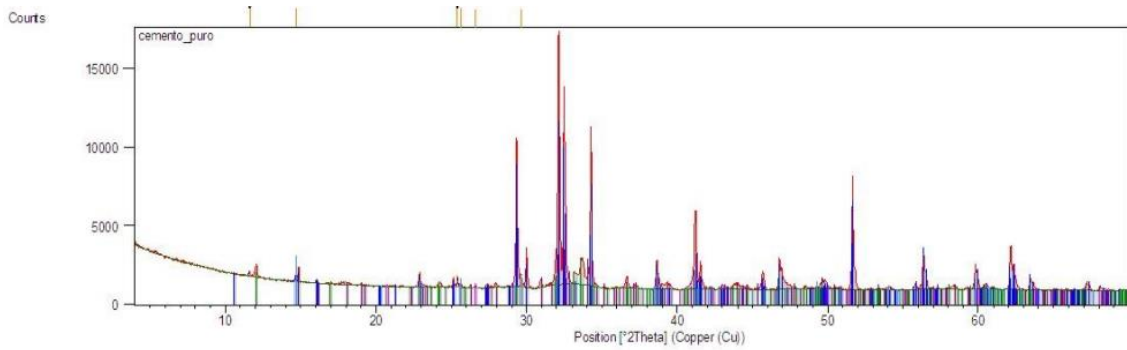
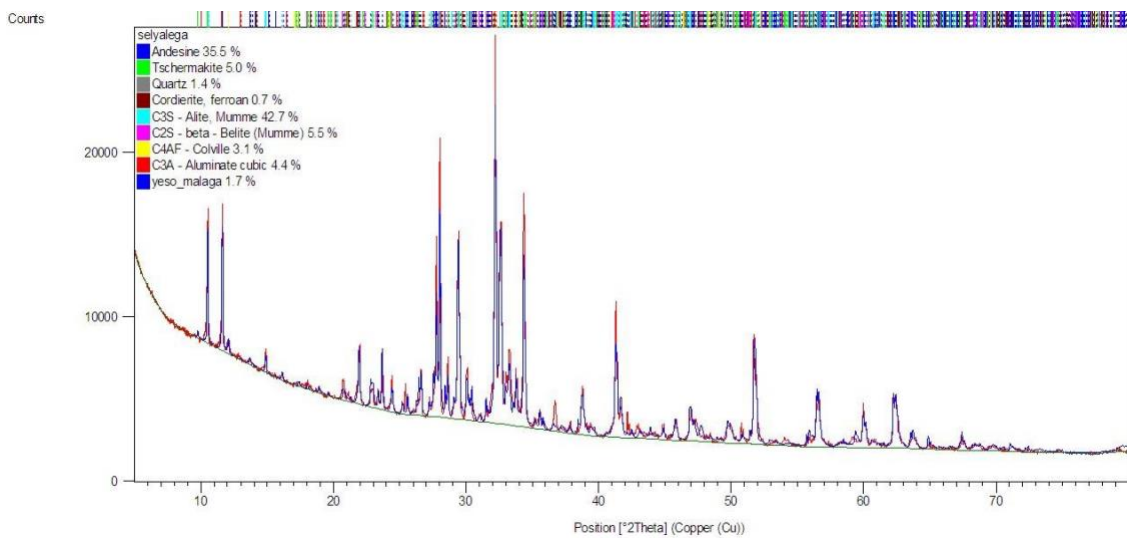
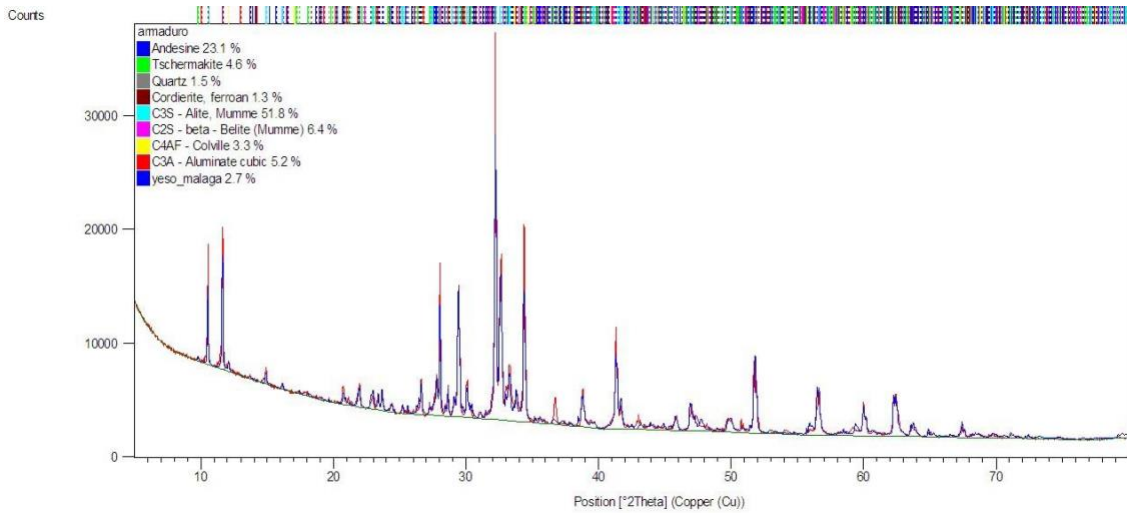


Figura 11. Representación gráfica de la distribución de partículas de los cementos comerciales Armaduro, Selvalegre, Campeón (Páez y col., 2017), cemento puro y PVN (Páez y col., 2018).

Se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X aplicando un ajuste mediante el método de Rietveld para identificar las fases cristalinas existentes en cada fase sólida. Los datos de difracción se obtuvieron usando radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (1.5406\AA) mediante un difractómetro de PANalytical. Esto permite conocer los componentes o elementos cristalinos que forman parte de los cementos comerciales, cemento puro y PNV (figura 12).





Peak List

98-024-5077; Ca ₂ O ₄ Si ₁ ; Dicalcium Silicate; Dicalcium Silicate; Monoclinic
98-008-1100; Ca ₃ O ₅ Si ₁ ; Hatrurite; Hatrurite; Monoclinic
00-035-0617; Ca ₁ S _{0.4} 10.67H ₂ O; Calcium Sulfate Hydrate; Monoclinic
98-004-2498; O ₂ Si ₁ ; Quartz; high; Quartz; high; Hexagonal
98-015-9702; Ca ₁ O ₄ Si ₁ ; Anhydrite; Anhydrite; Hexagonal
96-900-3341; Ca ₈ O ₀ Fe _{6.54} Al _{1.46} O ₂₀ 00; Brownmillite; Brownmillite; Orthorhombic

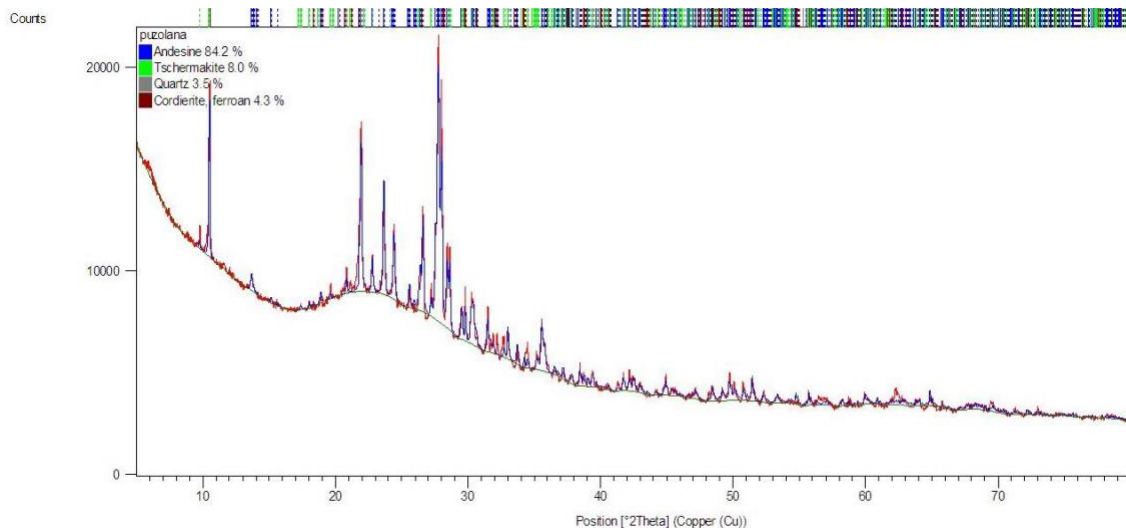


Figura 12. Resultados de la Difracción de Rayos X de los cementos comerciales (Campeón, Armaduro y Selvagre), del cemento puro y de la PVN (Páez y col., 2017 y Páez y col., 2018)

Para obtener la densidad real de las partículas sólidas objeto de este estudio se utilizó una técnica no destructiva que utiliza el método de desplazamiento del gas helio para medir el volumen. Para esto se utilizó el picnómetro ACCUPYC II 1340 realizando 10 purgas y 10 ciclos de medidas para obtener los resultados descritos en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad real con helio del cemento puro, la PVN y como referencia de los cementos comerciales cemento Selvagre.

Muestra	Densidad Promedio (g/cm ³)	Desviación Estándar (g/cm ³)
Cemento Puro	3,1683	0,0021
PVN	2,5297	0,0005
Selvagre	2,9762	0,0016

El área superficial específica se realizó utilizando el equipo ASAP 2420 el cual funciona a base de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y argón. Estas generan una variación de presión relativa del gas a temperatura constante y registran el volumen de gas absorbido en la superficie del sólido. En la tabla 4 se exponen los resultados obtenidos para los tres cementos comerciales, el cemento puro y la PVN.

Tabla 4. Área superficial específica del cemento puro, la PVN y los cementos comerciales Armaduro, Campeón y Selvalegre.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Error (m ² /g)
Cemento Armaduro	1,2568	±0,0042
Cemento Campeón	1,3141	±0,0052
Cemento Selvalegre	1,3578	±0,0049
PVN	6,0488	±0,0180
Cemento Puro	2,8408	±0,0825

Una vez obtenidos los resultados de densidad y área superficial específica, se procedió a realizar de medidas de porosidad para contrastar los resultados anteriores y poder entender de mejor manera la morfología de cada una de las partículas sólidas aquí estudiadas. Una técnica (intrusión-extrusión) sencilla y rápida es la porosimetría de mercurio la cual se realizó utilizando el equipo AutoPore IV 9500. El mercurio sometido a alta presión penetra en el sistema poroso y permite el cálculo de mesoporo ancho y macropoco, así como la distribución de tamaños de poros. Por medio de esta técnica se obtuvo el volumen total de intrusión, el área total de poro, diámetro medio de poro volumétrico, diámetro medio de poro superficial, promedio de diámetro medio de poro y la porosidad porcentual del cemento puro y de la PVN (tabla 5).

Tabla 5. Resultados de la porosimetría del cemento puro y la PVN.

Parámetro	Cemento Puro	PVN
Volumen total de intrusión (mL/g)	0,4905	0,5595
Área total de poro (m ² /g)	1,520	2,997
Diámetro medio de poro (volumen) (nm)	2098	2751,2
Diámetro medio de poro (superficie) (nm)	865,4	76
Promedio de diámetro medio de poro (4V/S) (nm)	1290,5	746,8
Porosidad porcentual (%)	59,2	56,3

La determinación del potencial zeta de las partículas de todos los materiales mencionados permite cuantificar la intensidad de la interacción repulsiva interpartícula, lo que permite tener una idea de la estabilidad de la suspensión

frente a la agregación de partículas. Si la atracción entre partículas es muy fuerte se forman aglomerados de partículas y la microestructura de la suspensión estará más desarrollada, mientras que si la atracción entre partículas es muy baja o domina la repulsión, no se formarán agregados y la microestructura será débil. Este análisis es clave en los materiales cementosos a la hora de considerar la posibilidad de que exista segregación y sedimentación, ya que éstas afectan sustancialmente a la resistencia mecánica, a la durabilidad y también a la estética de los elementos estructurales. Este parámetro se obtuvo a partir de medidas de movilidad electroforética, realizadas con un ZetaSizer IIc (Malvern, Inglaterra) localizado en el Laboratorio de Reología (Tabla 6).

Tabla 6. Resultados de las medidas electroforéticas del cemento puro, la PVN y del cemento comercial Selvalegre.				
Muestra	Diámetro sin sonicar (nm)	Diámetro sonicando (nm)	Potencial Z sin sonicar (mV)	Potencial Z sonicando (mV)
Cemento Puro	2552	1240	-8,32	-2,61
PVN	1982	1755	-20,37	-21,5
Cemento Selvalegre	4934	1117	-2,41	-15,7

El conocimiento del área superficial específica y de la porosidad permiten predecir si las partículas van a absorber mayor o menor cantidad de agua o aditivo. Este dato adicional es muy importante, ya que de las microscopías electrónicas se deduce que las partículas de cemento puro y de PVN tienen tamaños y forma similares, lo que haría pensar, si se carece de esta información, que la demanda de fase líquida sería la misma en ambos casos.

Otra propiedad característica, indispensable para el análisis e interpretación de los resultados de este estudio reológico, es la densidad de las partículas. Como se verá más adelante, la respuesta viscosa está influenciada directamente por el volumen de partículas sólidas suspendidas en el fluido, por lo que es imprescindible contar con los valores de densidad de las partículas.

3.2. Reometría

La Reología estudia la deformación y el flujo de la materia. Las técnicas experimentales asociadas a esta ciencia o Reometría, sirven como herramienta para determinar el comportamiento mecánico de los materiales diseñando protocolos experimentales específicos. La Reología centra su campo de trabajo en el estudio del comportamiento no-newtoniano de los fluidos.



Figura 13. Reómetro absoluto de esfuerzo controlado Mars III (Haake).

De manera genérica se puede decir que los reómetros son dispositivos que mediante el uso de geometrías específicas, donde se colocan las muestras objeto de estudio provocan en el material en cuestión un flujo estandarizado. Los reómetros más versátiles, utilizados en esta investigación, son los que generan flujo de cizalla. El reómetro utilizado en este estudio (Figura 13) es un reómetro de esfuerzo controlado, es decir, aplica siempre a la muestra un esfuerzo de cizalla. No obstante, en principio es posible considerar como variables independientes tanto el esfuerzo como la deformación (o su velocidad) mediante la selección adecuada con el software que gobierna al dispositivo. De esta forma se obtendrán los parámetros reológicos característicos del material, viscosidad, módulos viscoso y elástico, etc. Por ejemplo, si se selecciona el modo de esfuerzo controlado, cuando al material se le aplica un esfuerzo de cizalla determinado por medio de la parte móvil (rotor) de la geometría y se mide la velocidad de cizalla resultante con la que gira, el cociente entre el esfuerzo y la velocidad permitirá conocer su viscosidad aparente. El término aparente hace referencia al hecho de que la viscosidad calculada de esta forma correspondería

a la de un material newtoniano (en el que el esfuerzo de cizalla es directamente proporcional a la velocidad de cizalla, siendo la viscosidad la constante de proporcionalidad) que se moviera con la misma velocidad de cizalla al aplicarle dicho esfuerzo.

Es interesante destacar que, aunque los reómetros de esfuerzo controlado permiten establecer como variable independiente la velocidad o el esfuerzo, al imponer una velocidad de cizalla, el equipo impondrá sucesivos valores de esfuerzo, siguiendo determinado algoritmo, hasta conseguir el valor de la velocidad previamente impuesta. Este proceso requiere de cierto tiempo, lo que tendrá una influencia decisiva cuando se analice la dependencia de la viscosidad del material con el tiempo, especialmente en los estados iniciales, aunque será irrelevante en estudios de estado estacionario. Por otra parte, si bien es cierto que si se impone el valor del esfuerzo en los ensayos no existirá el problema antes mencionado en estudios de estado transitorio, habrá que tomar en consideración el tiempo de respuesta del material debido a la inercia del mismo. Finalmente, no tomar en consideración posibles cambios en la inercia del equipo y de la geometría es una fuente de error que debe ser evitada, en este sentido, cada vez que se realizó un ensayo se corrigieron ambos valores de inercia.

Los comportamientos no-newtonianos actualmente conocidos se clasifican en puramente viscosos y viscoelásticos. En el primer caso, el material se aleja del comportamiento newtoniano porque su viscosidad estacionaria varía con el esfuerzo o velocidad que se le aplica, o porque la viscosidad muestra comportamiento transitorio cuando se le aplica un esfuerzo o velocidad constantes. Al primer grupo de comportamientos puramente viscosos (Figura 14) pertenecen fenómenos tales como *shear-thinning* (disminución de la viscosidad con la cizalla), *shear-thickening* (aumento de la viscosidad con la cizalla), y viscoplasticidad (el material es incapaz de fluir sino se supera un valor umbral de esfuerzo). Al segundo grupo de comportamientos puramente viscosos pertenece el interesante fenómeno denominado tixotropía y su opuesto (anti-tixotropía). Un material muestra comportamiento tixotrópico cuando su viscosidad disminuye con tiempo al aplicarle una cizalla, volviendo a su estado original cuando dicha cizalla es eliminada.

Cuando no toda la energía se disipa cuando el material fluye, almacenándose parte de ella, se dice que el comportamiento no-newtoniano es viscoelástico. En cualquiera de los casos, es importante señalar que la razón última por la que un material es susceptible de mostrar comportamiento no-newtoniano radica en la existencia de una microestructura capaz de verse alterada por una acción externa. La ausencia de este cambio dará lugar a comportamiento newtoniano.

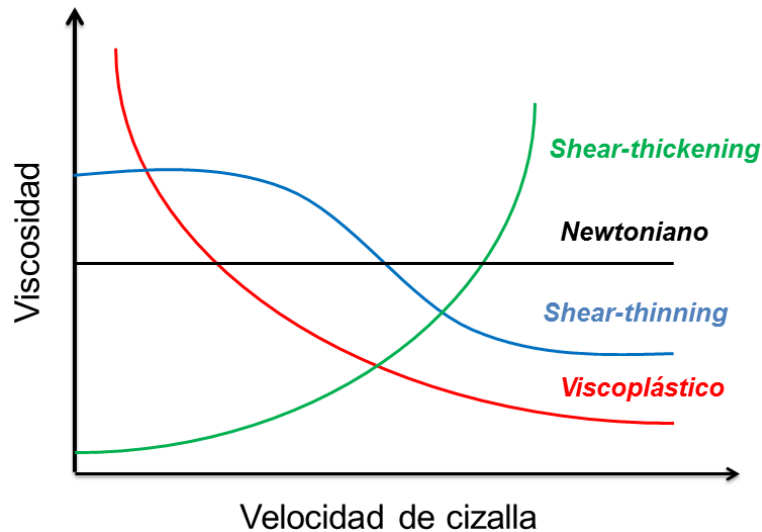


Figura 14. Comportamientos viscosos estacionarios.

Los materiales cementosos son puestos en obra cuando se encuentran en estado fresco, es decir, fluyen. Su rendimiento cuando alcanzan el estado endurecido depende de su comportamiento en estado fresco. Más concretamente, el conocimiento de parámetros tales como la viscosidad, el límite de fluencia o su evolución con el tiempo de reposo, permite ponerlos en obra de forma tal que su comportamiento en estado endurecido resulte ser el más eficiente. Estos parámetros reológicos son, entre otras cosas, dependientes de la concentración de fase sólida, del tipo de fase sólida y del tipo y concentración de aditivos utilizados.

Se ha demostrado que el estudio reológico de las pastas de cemento se puede correlacionar con el comportamiento reológico de morteros y hormigones (Farris RJ, 1968; Ferraris CF and Gaidis JM, 1992 y Rubio-Hernández FJ y col., 2013b). Este hecho facilita el trabajo de laboratorio, no solo porque es más cómodo al utilizar mezclas más manejables, ahorrando materia prima y tiempo de

preparación, sino porque, además, solo si el espaciado entre ambos elementos de la geometría de cizalla es suficientemente pequeño se verifica la condición de cizalla simple, o distribución lineal del campo de velocidades en la dirección del gradiente. Se recomienda que el espacio entre geometrías sea al menos 2 o 3 veces el tamaño máximo de partícula presente en la muestra para que se cumpla razonablemente bien la condición de sistema homogéneo, está claro que es imposible cumplir con la condición de cizalla simple cuando se trabaja con suspensiones de áridos gruesos.

En resumen, es importante tener en cuenta que la Reometría impone tres condiciones cuando se realiza un ensayo reológico:

1. no deben existir cambios químicos ni físicos en el material,
2. su comportamiento debe ser homogéneo,
3. y el flujo ha de ser laminar.

Como cualquier técnica experimental debe cumplir, además, con que las medidas sean reproducibles y repetibles.

Es interesante destacar que el orden seguido durante el proceso de mezcla de los componentes (agua, cemento, áridos, aditivos, etc.) tiene influencia directa en los resultados de la respuesta reológica del material cementoso, por lo que siempre hay que mantener el mismo orden de mezclado y especificarlo con detalle para que pueda ser reproducido. Para conseguir pastas homogéneas se realizó una mezcla inicial manual de los componentes (fase sólida y fase líquida) seguido por agitación mecánica durante 10 minutos.

Posteriormente, se realizó otra mezcla manual y, una vez colocada la muestra en el equipo, se realizó un primer ensayo cuyos resultados fueron descartados, siendo considerado como fase final de preparación de las muestras. Los resultados de los ensayos 2-4 fueron propiamente utilizados para posterior análisis. Dado que los materiales cementosos provienen de la mezcla de materiales muy diversos y dependen del tipo de yacimiento del que fueron extraídos, es razonable ampliar el nivel de dispersión de los resultados hasta un valor del 10% a la hora de exigir su reproducibilidad y repetitividad.

Otra fuente de error especialmente relevante en materiales cementosos es la presencia constante de cambios químicos debidos a la hidratación progresiva del cemento iniciada desde que se produce su primer contacto con agua. Aunque, para reducir su efecto, los estudios reológicos se realizan en el período de inducción (que es la fase que sigue a la hidratación temprana, justo cuando no se observan cambios relevantes en la curva de evolución de calor), existen cambios químicos ya que la formación de CSH continúa inexorablemente. Estas reacciones químicas, aunque lentas, dan lugar a variaciones en los resultados de los ensayos reológicos porque se extienden en el tiempo. Por otra parte, es precisamente cuando los materiales cementosos están en el periodo de inducción cuando se ubican en los elementos estructurales. Por ello, es en ese momento cuando interesa realizar los ensayos y estudios reológicos. El uso de aditivos específicos permite disminuir considerablemente la reacción de hidratación de los materiales cementosos ya que reducen la reacción de las partículas cementosas con agua. Cabe esperar en ese caso una mayor reproducibilidad y una mayor repetitividad de los resultados.

Una vez indicadas las condiciones que deben cumplir los ensayos reológicos en general y como se han adaptado al caso de materiales cementosos, se procederá en la descripción de los ensayos realizados en este estudio. El análisis del comportamiento en estado fresco de los materiales cementosos (trabajabilidad) existe mucho antes del uso de los reómetros actuales. Estos estudios se realizaban (y se realizan) con técnicas semiempíricas, siendo las más conocidas: el cono de Abrams, la caja en L, la caja en U, el embudo en V, el anillo de barras, el ensayo Orimet, el ensayo de caja de relleno o el ensayo de tamiz vertical.

Se ha comprobado que los resultados dependen de la habilidad del operador y no permiten la caracterización de los materiales en función de sus propiedades mediante mediciones precisas y directas. No obstante, son técnicas muy útiles a la hora de realizar controles de calidad in situ ya que las técnicas experimentales más modernas requieren equipos más sofisticados que no pueden ser operados sino en laboratorios con adecuaciones especiales. En este estudio se trabajó con un Reómetro de esfuerzo controlado. Para el caso de materiales cementosos los

fabricantes de este tipo de equipos han diseñado geometrías específicas para evitar o disminuir afectaciones como la sedimentación y el deslizamiento de la muestra. Las geometrías utilizadas en este trabajo fueron la geometría de vanos y la geometría de plato-plato rugosa (Figura 15).

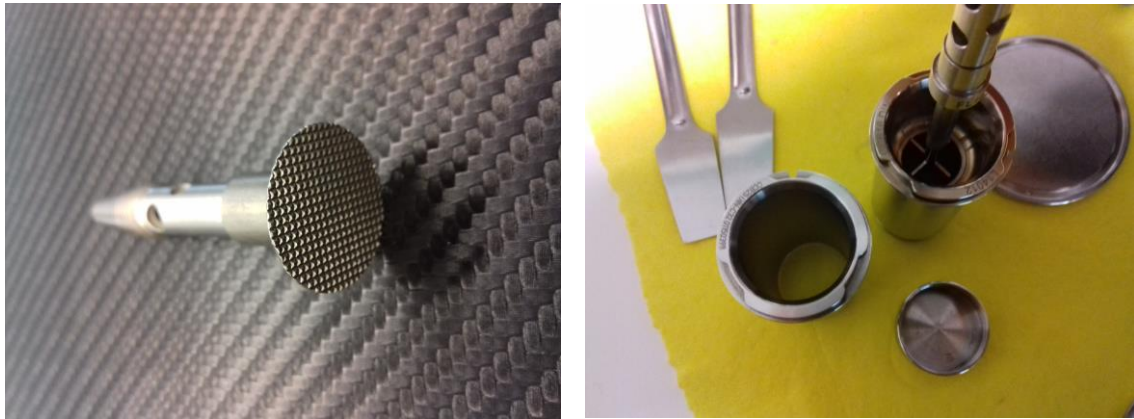


Figura 15. De izquierda a derecha, geometría plato-plato rugosa y geometría de vanos concéntrica.

Con la geometría de vanos se consigue minimizar la posibilidad de deslizamiento de la muestra ya que, a diferencia de lo que ocurre con la geometría de cilindros concéntricos, el propio material hace de pared adyacente al mismo material. El uso de la geometría de plato-plato permite minimizar el efecto de la sedimentación en las medidas ya que la altura de las muestras, entre las geometrías, no será mayor a un milímetro. Se utilizan, en este caso, superficies rugosas para evitar o minimizar los efectos del deslizamiento. Los ensayos reológicos utilizados en este estudio fueron: curva de flujo estacionario para determinar la facilidad de flujo y resistencia a la segregación (figura 16), saltos escalón para determinar la evolución de la estructura en reposo (figura 17), y ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constante para determinar también la evolución de la estructura en reposo (figura 18).

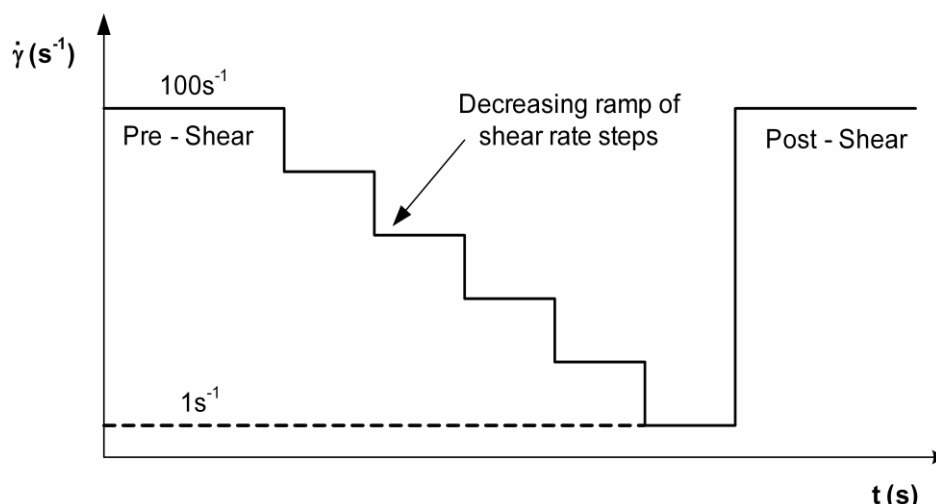


Figura 16. Diseño para obtener curvas de flujo estacionario (Páez y col., 2018).

Las curvas de flujo estacionario (CFE) son representaciones gráficas de los valores de esfuerzo estacionario para cada velocidad de cizalla aplicada. Estas curvas pueden ser de tipo creciente o decreciente; desde la menor velocidad de cizalla hasta la mayor o viceversa. Para obtener cada valor de esfuerzo estacionario se impone una velocidad de cizalla manteniéndola hasta que el valor del esfuerzo medido se mantenga invariable dentro de un margen de error establecido. Una vez alcanzado el valor estacionario, este puede variar debido a limitaciones del equipo, reacciones químicas en la muestra durante el período de inducción o efectos de segregación o sedimentación. Dado que estas fuentes de incertidumbre son difíciles de controlar, es razonable admitir un margen de fluctuación mayor en el caso de materiales cementosos para aceptar que se ha alcanzado un estado estacionario. En este caso, una variación del 10% en el valor del esfuerzo durante un intervalo de tiempo no inferior a 10s es un criterio adecuado.

Antes de realizar los ensayos reológicos es necesario aplicar una fase de pre-cizalla con el objeto de eliminar formaciones microestructurales incontroladas resultantes de la puesta aleatoria de la muestra en la geometría. A la fase de pre-cizalla le siguió un tiempo de reposo para permitir que la muestra desarrollara cierto nivel estructural. La razón por la que, en el caso de materiales cementosos es conveniente aplicar cizalla decreciente es que así se reduce su velocidad de hidratación. Terminada la secuencia de valores de velocidad de cizalla decreciente, se repite la fase de pre-cizalla (aunque ahora debería denominarse post-cizalla) con el objeto de constatar que el material no ha sufrido cambios físicos ni químicos durante el ensayo reológico. Los materiales cementosos muestran comportamiento viscoplástico. En este estudio se obtuvo el valor del límite de fluencia mediante el ajuste de diferentes modelos (Yahia and Khayat, 2001 y Güllü 2016),

Bingham (B) $\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$ (1)

Bingham Modificado (MB) $\tau = \tau_{MB} + \eta_{MB} \dot{\gamma} + c_{MB} \dot{\gamma}^2$ (1)

Herschel-Bulkley (HB) $\tau = \tau_{HB} + k \dot{\gamma}^n$ (2)

Casson (C) $\tau = \tau_c + \eta_c \dot{\gamma} + 2\sqrt{\tau_c \eta_c} \sqrt{\dot{\gamma}}$ (3)

De Kee (K) $\tau = \tau_k + \eta_k \dot{\gamma} e^{-\alpha_k \dot{\gamma}}$ (4)

Robertson-Stiff (RS) $\tau = A(\dot{\gamma} + B)^c$ (5)

Yahia-Khayat (YK) $\tau = \tau_{YK} + 2\sqrt{\tau_{YK} \eta_{YK}} \sqrt{\dot{\gamma} e^{-\alpha_{YK} \dot{\gamma}}}$ (6)

Donde τ es el esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla, τ_B , τ_{MB} , τ_{HB} , τ_c , τ_k , AB^c , and τ_{YK} representan el límite de fluencia y el resto de coeficientes pueden estar asociados individualmente a propiedades características dependientes del material, del rango de aplicación y de la limitación de cada modelo. Por ejemplo, los modelos de Hershel-Bulkley y de Robertson-Stiff proporcionan coeficientes K y A con unidades extrañas, dependientes de los valores de n y C obtenidos por el ajuste matemático. Si se requiere comparar respuestas reológicas de distintos materiales y dichos ajustes proporcionan coeficientes diferentes resulta imposible comparar los coeficientes K y A ya que tendrán unidades distintas, a pesar de que existen en la literatura gran cantidad de publicaciones en las que se comparan estos coeficientes sin tomar en cuenta sus diferentes unidades de medida.

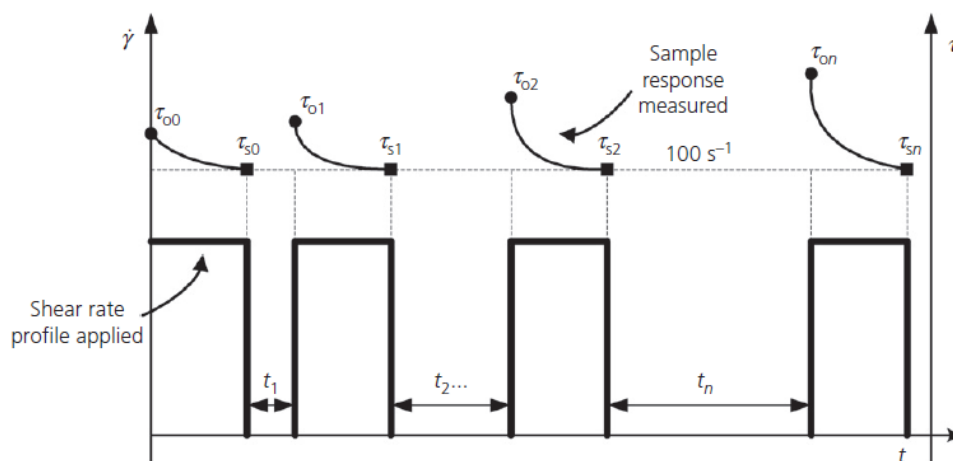


Figura 17. Saltos de escalón para determinar la evolución de la estructura en reposo. Las curvas superiores simbolizan la respuesta del esfuerzo para cada salto y los escalones inferiores representan la velocidad impuesta para cada salto mientras el tiempo de reposo aumenta (Páez y col., 2017).

Los ensayos de saltos de escalón para determinar la evolución temporal de la estructura en reposo (Figura 17) se realizan con el objeto de obtener el valor inicial del esfuerzo, medido justo después de que el material haya sido mantenido en reposo durante diferentes intervalos de tiempo. Este ensayo se realiza después de haber aplicado la fase de pre-cizalla que en este caso consta en aplicar un esfuerzo lo bastante grande para destruir toda su micro-estructura y así poder medir la evolución de esta en función del tiempo. No obstante, aunque su uso sea muy extendido, en nuestra opinión este ensayo no es suficientemente preciso. La razón se encuentra en que, aunque las inercias del equipo y de la geometría puedan ser conocidas y controladas, la evolución de la microestructura puede crecer indefinidamente confundándose con procesos naturales de hidratación del cemento con tiempos de reposo muy grandes. Así pues, aunque la tendencia lógica de la representación gráfica del esfuerzo inicial (Figura 16) frente al tiempo de reposo previo debería ser monótonamente creciente hasta alcanzar un valor máximo de esfuerzo correspondiente a la microestructura máxima que puede alcanzar dicho material dejado en reposo, a veces se obtienen crecimientos sin límite del esfuerzo inicial, erróneamente interpretados como aumento reversible de la microestructura del material (Roussel, 2006 y Roussel y col., 2012).

Los ensayos oscilatorios, a frecuencia y amplitud constantes (Figura 18), son más eficientes a la hora de estudiar la evolución de la estructura en reposo de los materiales cementantes porque evitan el problema anteriormente descrito con los saltos escalón. Una de sus cualidades es que sus resultados no dependen de un solo valor, sino que es una progresión de medidas que representan el comportamiento de la microestructura a cizallas oscilatorias. La amplitud de estas oscilaciones es tan pequeña, que se puede aceptar que la estructura es analizada sin ser destruida.

Sin embargo, este procedimiento experimental es extenso y requiere de un análisis previo para encontrar los valores de frecuencia y amplitud mínimos que permitan asimilar la respuesta del material al estado de quasi-reposo. Primero se realizan varios ensayos manteniendo constantes tanto la frecuencia como la amplitud. Progresivamente el valor de la amplitud se va disminuyendo en esta serie de ensayos (Figura 18a, paso 1). Una vez que se observe que la respuesta del material no varíe apreciablemente en esta secuencia de ensayos, se procede de nuevo pero ahora se mantiene constante el valor de la amplitud y se disminuye progresivamente para cada ensayo el valor de la frecuencia (Figura 18b, paso 2). Finalmente, terminado este procedimiento, se repite una vez más manteniéndolos valores de frecuencia y mínima amplitud (Figura 18b, paso 3).

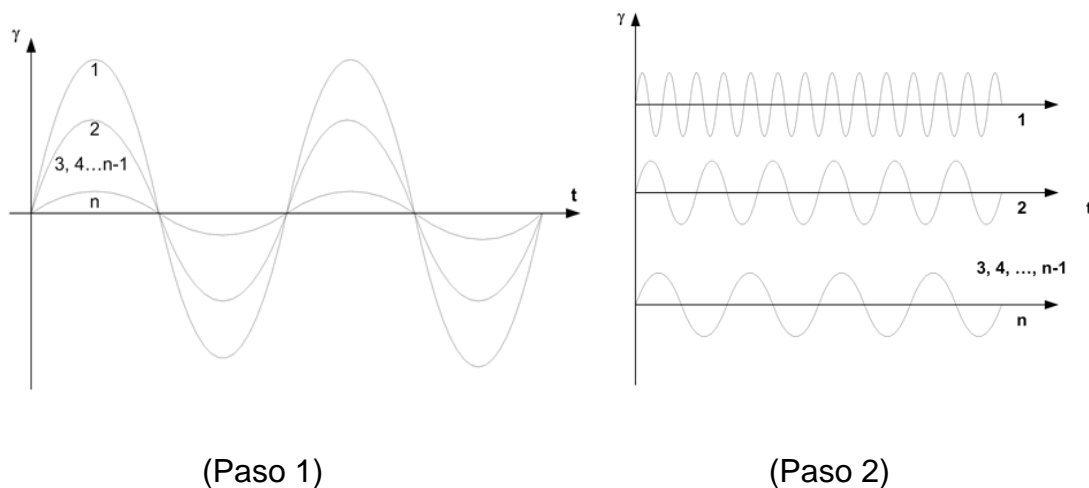
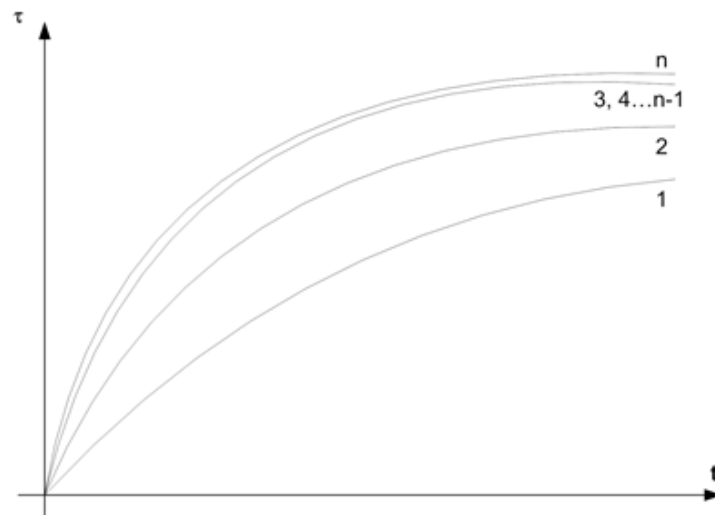


Figura 18a. Ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constante para determinar la evolución de la estructura en reposo (Páez y col., en revisión por Construction and Building Materials).



(Paso 3)

Figura 18b. Ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constante para determinar la evolución de la estructura en reposo (Páez y col., en revisión por Construction and Building Materials).



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en el apartado anterior, se realizó un estudio previo para conocer el comportamiento reológico de posibles candidatos sustitutos parciales para el CP. Este estudio consistió en analizar CFE de mezclas formadas por un aditivo dispersante, el sustituto parcial y agua para determinar así la posibilidad de realizar mezclas autocompactantes con estos componentes. Se observó que la pasta de puzolana natural no solamente presentó ambos resultados, necesarios para obtener respuesta autocompactante, sino que también este material mejora el rendimiento de los hormigones en aplicaciones hidráulicas.

Tabla 7. Resultados de la difracción de Rayos-X de la PVN, y los cementos comerciales Campeón, Armaduro y Selvalegre.				
% EN PESO (desviación estándar)				
Nombre	puzolana	Campeón	Armaduro	Selvalegre
Andesina	84(1)	37(2)	23(2)	36(2)
Tschermakita	8(2)	6(2)	5(2)	5(2)
Cuarzo	3(9)	0,8(8)*	2(9)	1(8)
Cordierita (Fe)	4(1)	2(1)	1(2)	0,7(1)*
Silicato tricálcico		40(3)	52(3)	43(3)
Silicato bicálcico		5(3)	6(4)	6(3)
Aluminato ferrato tetracálcico		3(1)	3(1)	3(1)
Aluminato tricálcico		4(1)	5(1)	4(1)
Yeso		2(1)	3(1)	2(1)

***aquellos porcentajes inferiores al 1% han de considerarse aproximados debido a la propia naturaleza del análisis ya que su porcentaje se encuentra muy próximo al límite de cuantificación.**

Los resultados del estudio de difracción de rayos X con PCPN comerciales, Armaduro, Selvalegre y Campeón, muestran, en primer lugar, que el cemento Armaduro (el que ofrece mayor resistencia mecánica del hormigón fabricado con él) es el que menos adiciones de puzolana natural tiene (Tabla 6). Las fichas técnicas de los cementos comerciales se encuentran al final de este documento en el apartado de Anexos, en ellas se puede observar cómo afecta la presencia de PVN en la resistencia mecánica de estos cementos comerciales (a 7, 14 y 28

días). Existen varios estudios que demuestran que los cementos volcánicos naturales mejoran, entre otras propiedades, la resistencia mecánica en los hormigones pero dichos estudios especifican cambios en el proceso tradicional de molienda y también especifican que dicha resistencia mejora más allá de los 28 días. De todas maneras, el estudio de la influencia de la resistencia mecánica (estado endurecido) no es parte de este estudio sino únicamente la respuesta viscosa de las PCPN. Se realizaron saltos escalón para determinar la evolución de la estructura que se desarrolla cuando la pasta se deja en reposo. Con este estudio se pudo conocer el tiempo que requiere la microestructura de cada muestra para generarse en reposo, así como el nivel microestructural máximo alcanzado. El criterio utilizado para llegar a este resultado es admitir que mayor respuesta en esfuerzo inicial tras aplicar el salto escalón, más desarrollada estará la microestructura en la pasta de cemento (Figura 19).

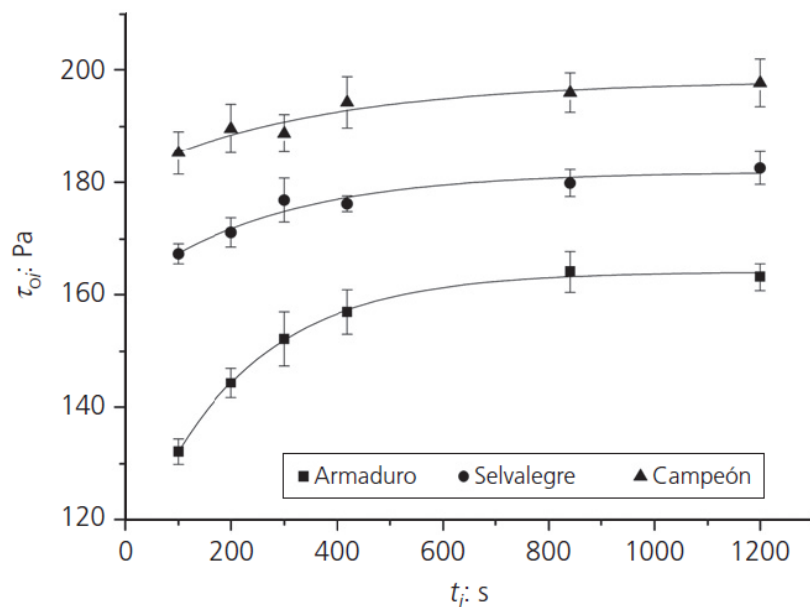


Figura 19. Resultados de la evolución de la micro-estructura en reposo. Respuesta del esfuerzo de cizalla inicial después de cada salto en función del tiempo para los tres cementos comerciales (Páez y col., 2017).

Las curvas de flujo estacionario demostraron comportamiento *shear-thinning* viscoplástico en los tres casos (Figura 20). Después de analizar varios modelos reológicos comúnmente utilizados para materiales cementantes se optó por

utilizar el modelo de Bingham Modificado ya que presentó los mejores coeficientes de correlación ($r^2 > 0,9987$).

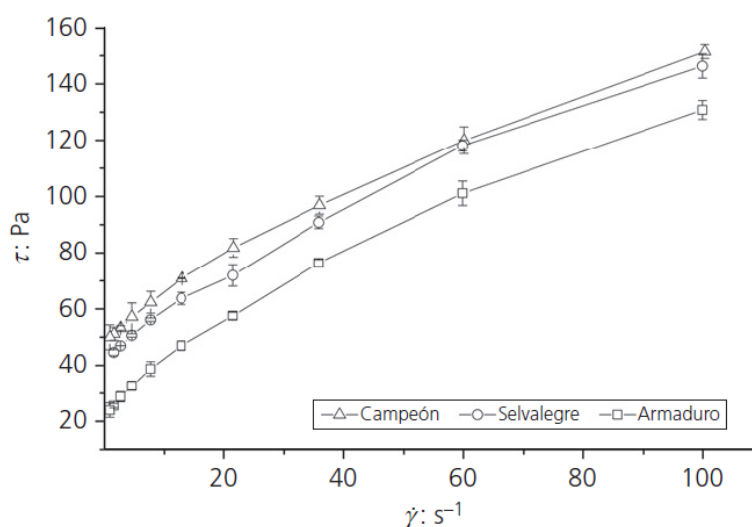


Figura 20. Resultados de las CFE. Respuesta del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para los tres cementos comerciales (Páez y col., 2017).

Estos resultados se justifican de la siguiente forma. El CP y la PVN reaccionan químicamente con el agua y producen componentes CSH, que sirven de puente de unión entre las partículas. Esto hace que el sistema tienda a flocular debido a la formación de agregados de partículas, incrementando así la extensión y resistencia de su microestructura, cuando el sistema se encuentra en el estado de reposo. Cuando se aplica cizalla a la muestra, los agregados de partículas se irán erosionando y, eventualmente, rompiendo en agregados más pequeños, dependiendo de la resistencia de la microestructura y de la intensidad de la cizalla aplicada. Consecuentemente, su viscosidad disminuirá porque, en virtud de la intensidad de la cizalla aplicada, las fuerzas hidráulicas superarán a las fuerzas de atracción entre partículas. En las figuras 19 y 20 se observa que la respuesta del esfuerzo es más alta cuando menor es la cantidad de CP sustituido por PVN. La microscopía electrónica mostró que las partículas de los tres cementos comerciales tienen aproximadamente la misma forma y distribución de tamaño, lo cual lleva a pensar, dada la diferencia de densidades entre ellas, que el área superficial específica (BET) de las partículas de PVN será mayor que el de las partículas de CP.

No se puede aventurar una justificación más detallada de los comportamientos observados porque, al tratarse de cementos comerciales, pueden existir posibles adiciones más o menos específicas, desconocidas, que pueden influir en la respuesta reológica de cada producto.

El resultado del incremento de la respuesta en esfuerzo debido a la presencia de la puzolana es un resultado interesante puesto que implica que incrementa su viscosidad, el nivel de su microestructura y por ende, su resistencia a la segregación y sedimentación. Al existir un incremento en la microestructura, no solamente las partículas o agregados de partículas de cemento y puzolana están unidos unos a otros, sino que existe la posibilidad de que los agregados inertes que se añadan a la mezcla (agregados finos o gruesos) puedan estar distribuidos de manera uniforme, es decir, sin que se produzca el indeseable efecto de segregación. Los agregados inertes no interactúan entre sí ni con las partículas cementantes pero dependen de las cualidades de las pastas cementosas para no segregarse. Para poder verificar esta conjetura, se realizaron probetas con un agregado grueso pequeño (diámetro promedio aproximado: 8 mm) de color blanco para poder distinguirlo de la mezcla y poder evaluar la resistencia a la segregación de cada una de las pastas de cementos comerciales (figura 21).

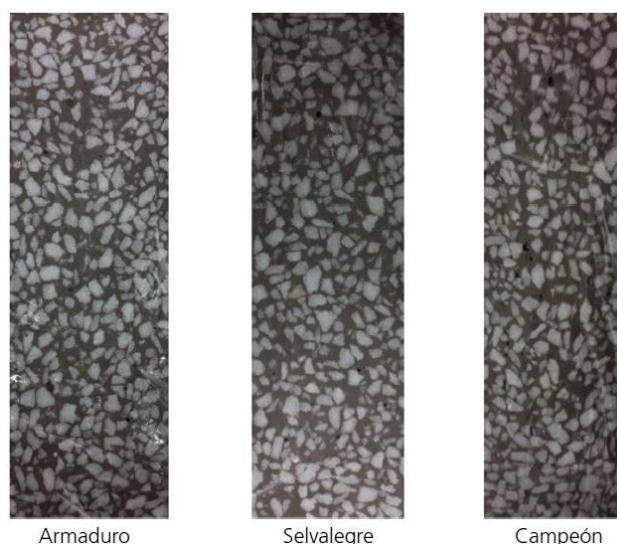


Figura 21. Probetas de los tres cementos comerciales con adiciones de agregado grueso inerte, Armaduro, Selvagre y Campeón de izquierda a derecha (Páez y col., 2017).

Para el análisis de las imágenes se utilizó una rutina de cálculo del software Matlab, que permitió diferenciar los agregados de la pasta de cemento. Así se pudo determinar su distribución vertical en cada probeta. Los resultados confirmaron el incremento de resistencia a la segregación cuanto mayor es la presencia de PVN en el cemento comercial (figura 22).

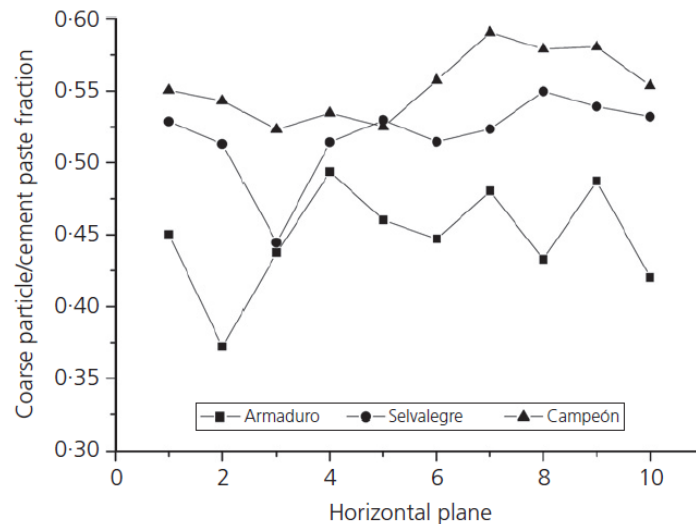


Figura 22. Fracción de partículas del agregado grueso/pasta de cemento correspondiente a 10 secciones de corte horizontal realizados a las probetas de los tres cementos comerciales (Páez y col., 2017).

Para culminar el estudio viscoso de estos cementos comerciales, se llevó a cabo un análisis de interés práctico; el cálculo aplicado a una situación real de interés ingenieril. Se consideró bombear PCVN por una tubería axilsimétrica de radio R y longitud l suponiendo flujo estacionario (Figura 23). Al aplicar el balance de fuerzas en un elemento diferencial del fluido se obtuvo:

$$p(\pi r^2) - (p + \Delta p)\pi r^2 = \tau_{rz} 2\pi r l \quad (8)$$

Resolviendo en función del esfuerzo:

$$\tau_{rz} = -\frac{\Delta p r}{l} \quad (9)$$

Y para el esfuerzo en la pared ($r=R$):

$$\tau_w = -\frac{\Delta p R}{l} \quad (10)$$

Donde p es la presión ejercida por el bombeo y τ_{rz} es el esfuerzo de cizalla ejercido por el elemento diferencial. Como se ha mencionado anteriormente, un fluido viscoplástico fluye únicamente a partir de que el esfuerzo de cizalla aplicado supere el límite de fluencia del material. Por esta razón hay que considerar que cerca del eje de la tubería, donde el esfuerzo es menor que el límite de fluencia (figura 23), la pasta de cemento se mueve como un sólido cilíndrico. El radio de este sólido cilíndrico (R_p) se lo relacionó con el límite de fluencia (τ_y) y el esfuerzo de cizalla en la pared (τ_w) (Chhabra y Richardson, 1999).

$$R_p = R \frac{\tau_y}{\tau_w} \quad (11)$$

A continuación se obtuvo el gradiente de velocidad en la región donde la pasta de cemento está en estado líquido ($R_p < r < R$), para obtener el perfil de velocidad se utilizó el modelo de Bingham Modificado:

$$\tau_{rz} = \tau_{MB} + \eta_{MB} \left(-\frac{dV_z}{dr} \right) + c_{MB} \left(-\frac{dV_z}{dr} \right)^2 \quad (12)$$

Donde $-\frac{dV_z}{dr}$ representa la velocidad de cizalla. Sustituyendo la ecuación 9 en la ecuación 12 e integrando utilizando las condiciones de contorno de no deslizamiento ($V_z = 0$ en $r = R$), se obtiene el perfil de velocidades en la región mencionada. La velocidad del sólido cilíndrico (V_p) se obtiene al sustituir $r = R_p$ en el perfil de velocidad obtenido. Posteriormente se calcula el caudal utilizando la ecuación 13 donde V_z representa el perfil de velocidad mencionado anteriormente.

$$Q = \int_0^R 2\pi r V dr = \int_0^{R_p} 2\pi r V_p dr + \int_{R_p}^R 2\pi r V_z dr \quad (13)$$

$$P_h = \frac{Q \Delta p}{E_m} \quad (14)$$

τ_{MB} , η_{MB} y c_{MB} se obtuvieron de ajustar el modelo de Bingham para los tres cementos comerciales, R y l se obtienen de aplicaciones prácticas comunes de la industria del cemento. Utilizando la ecuación 14 que representa la potencia

hidráulica de una bomba de desplazamiento positivo (muy común en materiales cementosos) es posible calcular la potencia necesaria para poder bombear cada uno de los cementos comerciales aquí estudiados. Como era de esperar, las pastas que tienen mayor sustitución parcial de PVN requieren más potencia empezando con la pasta de cemento Campeón (466 W), seguida por la pasta de cemento Selvalegre (437 W) y finalmente la pasta de cemento Armaduro (358 W).

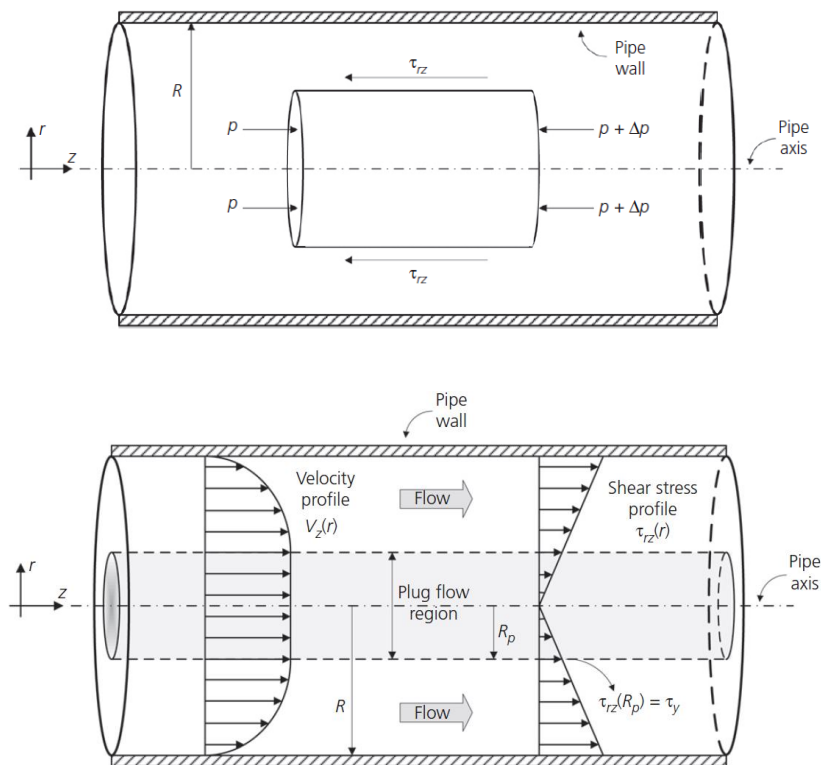


Figura 23. Tubería axilsimétrica de radio R y longitud l (arriba), perfiles de velocidad y esfuerzo de un material viscoplástico en una tubería axilsimétrica (abajo), (Páez y col., 2017).

Para determinar de forma más concluyente la influencia de la sustitución de CP por PVN en la respuesta viscosa de las pastas de cemento volcánico natural se procedió con CP puro (sin ningún tipo de añadidos adicionales) y sustituciones progresivas específicas de puzolana natural. Esta vez el estudio de la evolución microestructural se llevó a cabo mediante un ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constante. El estudio se realizó con pastas obtenidas a partir de distintas sustituciones de CP con puzolana y con distintas concentraciones de sólido (figura 24).

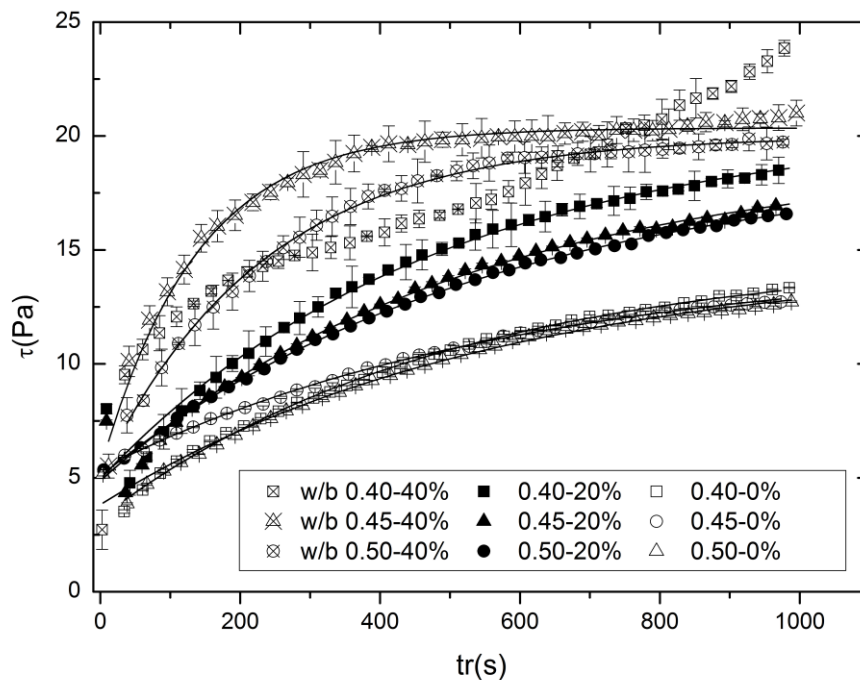


Figura 24. Resultados de la influencia de la composición y la concentración en pastas de cemento volcánico de la microestructura en reposo (Páez y col., en revisión por Construction and Building Materials).

También se obtuvieron CFE con el objeto de obtener la respuesta viscosa de cada pasta de cemento en función de la velocidad de cizalla (figura 25). Los resultados confirman que la resistencia o extensión de la micro-estructura aumenta debido a la creciente presencia de puzolana natural. Se justificó este resultado apelando a la mayor área superficial específica de la puzolana comparada con la del cemento. Para confirmarlo, se obtuvo el área BET de cada tipo de partículas y se comprobó que, efectivamente, las partículas de PVN tienen mayor área superficial específica que las partículas de CP. Cuando el área superficial específica (tabla 4) es diferente para partículas de formas, distribución de tamaños de partícula (figura 11) y composiciones químicas basadas en silicatos y aluminatos de calcio (tabla 7) esencialmente iguales, se concluye que sus componentes se conforman de forma diferente, es decir, sus densidades serán distintas. Esto puede llevar a pensar que la densidad de estos materiales debe ser tomada en consideración como una razón adicional que permita justificar la diferente respuesta viscosa observada en cada caso, ya que

las relaciones agua/sólido se realizan en función del peso de cada componente y no de su volumen.

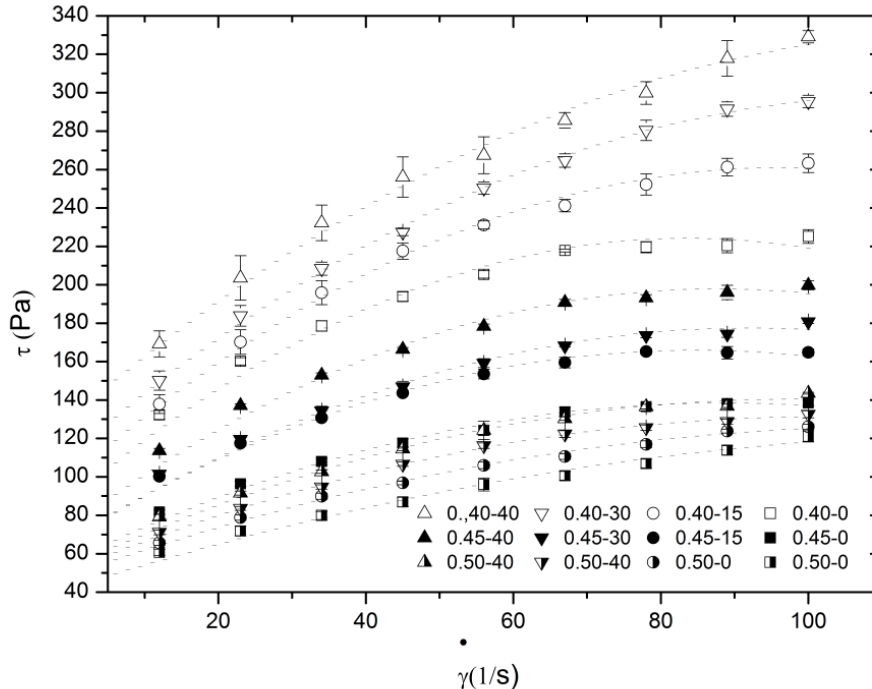


Figura 25. Resultados de la influencia de la composición y la concentración en pastas de cemento volcánico de la CFE (Páez y col., en revisión por Construction and Building Materials).

Por lo tanto, se determinó la densidad de estos materiales y se obtuvo como resultado que la densidad del cemento es mayor que la de la puzolana. Por lo tanto, al sustituir cemento por puzolana el número de partículas aumenta, lo que intuitivamente permite inferir que mayor será su nivel microestructural, confirmando así los resultados anteriormente presentados. Las curvas de flujo estacionario fueron ajustadas a los modelos matemáticos más utilizados en Reología de materiales cementosos (Tabla 8). Después de un detallado análisis de los modelos, así como de los ajustes realizados se concluyó que el modelo que mejor representa los resultados obtenidos es el Bingham Modificado. Este modelo fue seleccionado porque presentó un ajuste satisfactorio, sus coeficientes pueden ser interpretados y relacionados con propiedades características útiles desde el punto de vista práctico y no presenta una complejidad matemática exagerada a la hora de implementarlo para la resolución de problemas de flujo.

Tabla 8. Ajustes de las CFE a diferentes modelos reológicos para las PCPN a distintas concentraciones de agua-mezcla y distintos porcentajes de sustitución del cemento por la puzolana.

water/sólido	0,40				0,45				0,50			
puzolana %	40	30	15	0	40	30	15	0	40	30	15	0
Modified Bingham (MB)												
τ_{MB} (Pa)	131±4	119±2	99±2	88±5	74±5	68±4	67±3	56±3	53±3	51±1	49±2	42±3
μ_{MB} (Pa·s)	3,3±0,2	3,3±0,1	3,4±0,1	3,3±0,3	2,8±0,2	2,4±0,2	2,3±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1	1,2±0,1
$C_{MB} \cdot 10^{-3}$ (Pa·s ²)	-13±2	-15±1	-17±1	-19±2	-16±2	-14±2	-13±1	-11±1	-9±1	-8±1	-6±1	-5±1
r^2	0,995	0,9988	0,9973	0,9849	0,986	0,9879	0,9905	0,9906	0,9892	0,988	0,9892	0,9843
Bingham (B)												
τ_B (Pa)	151±8	134±8	126±10	118±12	99±10	87±8	90±8	73±6	67±6	63±5	58±4	50±3
μ_B (Pa·s)	1,92±0,14	1,82±0,14	1,59±0,17	1,3±0,2	1,19±0,17	1,1±0,14	0,93±0,13	0,8±0,1	0,8±0,1	0,79±0,08	0,76±0,06	0,75±0,06
r^2	0,954	0,9461	0,9029	0,817	0,8477	0,8742	0,8303	0,8576	0,8996	0,9209	0,9458	0,9505
Casson (C)												
τ_C (Pa)	113±3	98±4	93±6	89±8	74±7	65±5	69±6	55±4	50±3	47±3	43±1,3	35,1±1,2
μ_C (Pa·s)	0,58±0,03	0,58±0,04	0,49±0,06	0,37±0,07	0,36±0,06	0,33±0,05	0,26±0,05	0,23±0,03	0,27±0,03	0,24±0,02	0,23±0,01	0,26±0,02
r^2	0,9953	0,991	0,9745	0,9322	0,9493	0,9639	0,9399	0,9555	0,9758	0,981	0,9942	0,995
Herschel-Bulkley (HB)												
τ_{HB} (Pa)	111±6	94±8	70±14	16±29	23±16	32±10	26±19	28±11	32±6	40±6	40±2	31±2
K (Pa·s)	15±2	15±4	25±9	64±25	44±13	29±8	37±16	24±8	17±4	9±3	7,1±1,2	7±1,2
n	0,57±0,04	0,57±0,05	0,45±0,06	0,26±0,06	0,31±0,05	0,35±0,04	0,30±0,07	0,34±0,06	0,41±0,05	0,50±0,07	0,55±0,03	0,54±0,03
r^2	0,9963	0,9923	0,9866	0,986	0,9908	0,9928	0,9826	0,9874	0,9931	0,9866	0,9969	0,9971
Robertson-Stiff (RS)												
A (Pa·s ^c)	54±4	49±5	59±7	71±96	71±63	55±63	67±63	64±147	34±3	35±49	22±2	19±2
B (1/s)	8,2±1,4	7±2	3±2	-6±16	-5±20	-2±27	-5±22	-13±72	2,3±0,9	-1±31	6,4±1	4,9±1,5
C	0,38±0,02	0,39±0,02	0,33±0,03	0,19±0,16	0,2±0,2	0,3±0,3	0,2±0,2	0,2±0,5	0,31±0,02	0,3±0,3	0,37±0,01	0,39±0,02
r^2	0,9979	0,9957	0,9905	0,5589	0,6305	0,6142	0,4578	-0,693	0,9941	0,4778	0,9983	0,9949
De Kee (K)												
τ_K (Pa)	128±4	109±2	95,8±1,4	82±4	70±4	64±3	65±2	54±2	51±3	50,3±1,1	47±1	41±3
μ_K (Pa·s)	3,6±0,2	3,6±0,1	3,90±0,09	4,2±0,2	3,5±0,2	3±0,2	2,9±0,2	2,3±0,1	2,09±0,16	1,77±0,07	1,50±0,08	1,4±0,2
$\alpha_K \cdot 10^{-3}$	6,1±0,5	6,6±0,2	8,5±0,2	10,0±0,6	10,0±0,6	9,3±0,7	11,0±0,5	9,8±0,6	8,4±0,7	7,7±0,4	6,6±0,5	5,7±1,1
r^2	0,9979	0,9988	0,9992	0,9928	0,9912	0,9915	0,9941	0,9935	0,991	0,9978	0,9965	0,9834
Yahia-Khayat (YK)												
τ_{YK} (Pa)	104±5	86±7	71±7	56±4	47±3	45±3	47±4	39±3	37±3	39±4	37±2	31±1,4
μ_{YK} (Pa·s)	1,06±0,19	1,3±0,3	1,7±0,4	2,5±0,4	2,2±0,3	1,5±0,3	1,5±0,3	1,1±0,2	1,01±0,18	0,7±0,18	0,50±0,08	0,55±0,07
$\alpha_{YK} \cdot 10^{-3}$	-1,6±1,1	-0,8±1,4	2,3±1,3	6,6±0,7	5,4±0,7	4,1±0,8	6±1	4,8±0,9	2,6±0,9	1,0±1,6	-0,6±0,9	-1,5±0,7
r^2	0,9951	0,9914	0,9897	0,9957	0,9964	0,9962	0,9921	0,9935	0,9948	0,9873	0,9963	0,9979

El modelo Bingham Modificado permite obtener valores numéricos del límite de fluencia y de la viscosidad plástica, así como cuantificar de manera comparable el grado de no-linealidad del comportamiento viscoplástico de cada pasta de cemento. Se relacionó la resistencia a la segregación con la viscosidad aparente en vez de con la viscosidad plástica, que ha sido utilizada durante mucho tiempo como parámetro para caracterizar la resistencia a la segregación de los materiales cementosos.

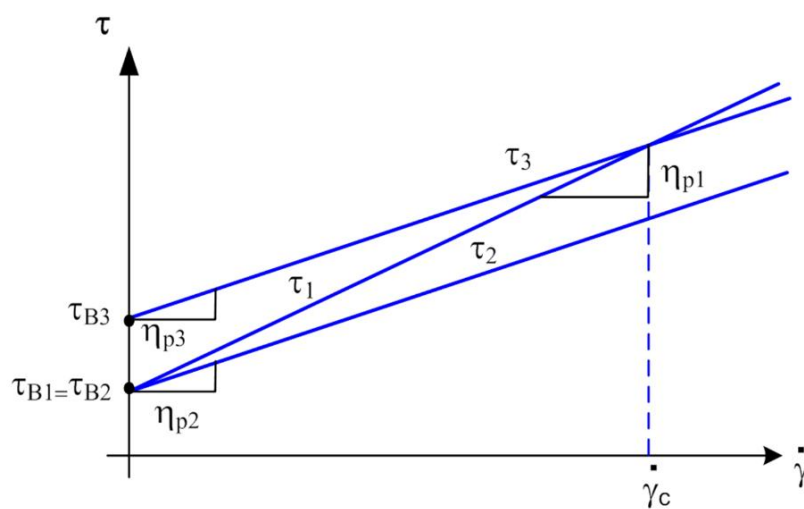


Figura 26. Inconvenientes de la viscosidad plástica como parámetro para analizar la resistencia a la segregación en los materiales cementosos (Páez y col., en revisión por Construction and Building Materials).

En la figura 26 se puede observar como dos materiales con distinta respuesta reológica ($\tau_2 < \tau_3$) poseen la misma viscosidad plástica. Al interpretar la figura en mención se puede analizar que el material τ_3 tendrá valores más altos de viscosidad aparente para cada velocidad de cizalla que el material τ_2 lo cual indica que tiene mayor microestructura y por ende mayor resistencia a la segregación.

Cuando comparamos τ_3 y τ_1 observamos que la viscosidad aparente de τ_1 es menor que la de τ_3 hasta determinada velocidad de cizalla para luego ser mayor, mientras que la viscosidad plástica de τ_1 siempre es mayor. Es por esto que la viscosidad plástica se puede relacionar con la resistencia a la segregación

únicamente cuando los materiales analizados parten del mismo límite de fluencia, sino, la viscosidad aparente es la propiedad del material que tiene que ser tomada en cuenta para el análisis de la resistencia a la segregación. Si decimos que la microestructura cambia de acuerdo a la cizalla aplicada y la resistencia a la segregación depende de la microestructura, el parámetro o coeficiente relacionado a la resistencia a la segregación no puede ser una constante y tendrá que ser dependiente de la cizalla aplicada al material.

La tercera parte de este estudio plantea dos retos. En primer lugar, se trata de diseñar hormigones autocompactantes a partir de cemento volcánico. En segundo lugar, se pretende aislar las partículas sólidas utilizando un aditivo dispersante que permita eliminar el efecto del área superficial específica a la hora de interpretar los resultados reológicos. Para cumplir con ambos objetivos se utilizaron distintos tipos de aditivos, esto permitió verificar la compatibilidad química y la eficacia de cada aditivo con el cemento volcánico.

Se obtuvieron varias CFE manteniendo la misma relación agua/cemento y agua/sólido (0.45% en peso) y se dosificó el aditivo según lo establecido por el fabricante. Como se ve en la figura 27, tanto la PCP como la PCPN pasan de tener una respuesta *shear-thinning* en ausencia de aditivo a mostrar comportamiento *shear-thickening* cuando se utilizaron los aditivos Sika-Viscocrete, Driver, NP/1/1096 y LiCa.

Aunque la concavidad o convexidad de las CFE permiten visualizar tales comportamientos, *shear-thinning* cuando es convexa y *shear-thickening* cuando es cóncava, resulta mucho más evidente la existencia de uno u otro comportamiento cuando se representa la viscosidad aparente frente a la velocidad de cizalla (Figura 28).

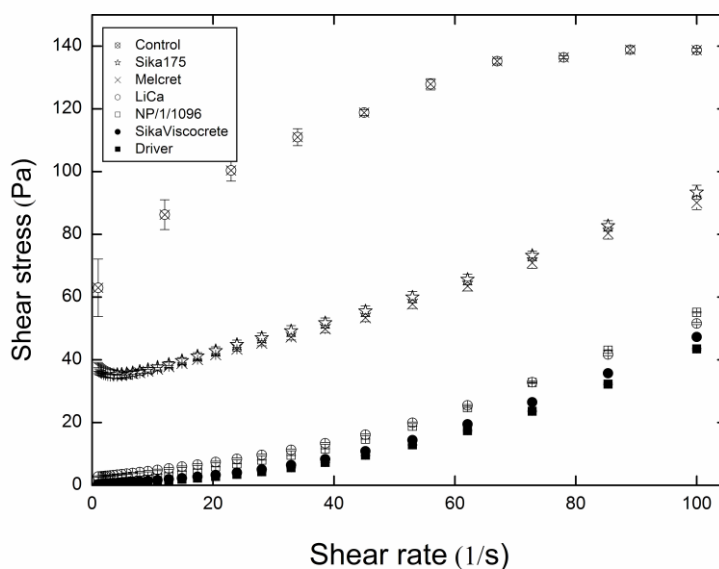
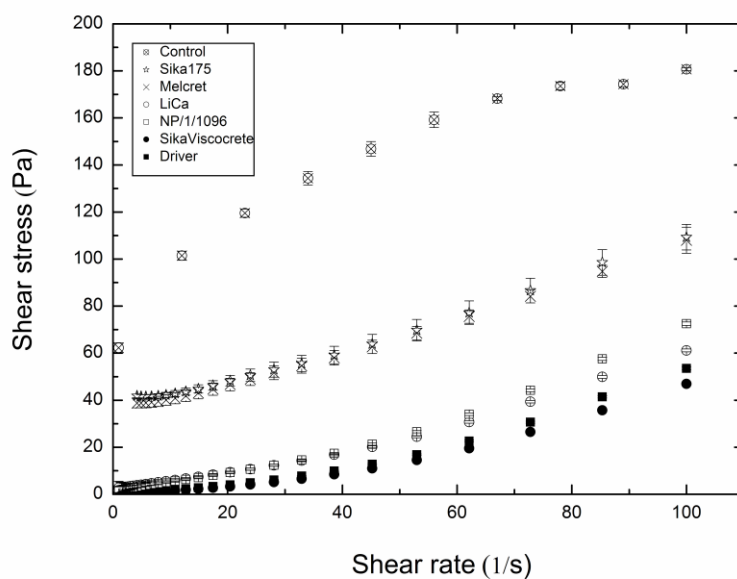


Figura 27. CFE de PCP (abajo) y PCPN (arriba) a 0,45 en la relación agua-sólido. La dosificación del aditivo fue la recomendada por el fabricante en cada uno de los casos (Páez y col., 2018).

En las curvas de viscosidad aparente se evidencia que el comportamiento *shear-thickening* viene precedido por un ligero comportamiento *shear-thinning*. Por lo tanto, se puede afirmar que las pastas de cemento volcánico con aditivos plastificantes muestran comportamiento *shear-thinning* en el intervalo de pequeñas velocidades de cizalla y comportamiento *shear-thickening* cuando la

velocidad de cizalla supera cierto valor crítico, dependiente del plastificante utilizado.

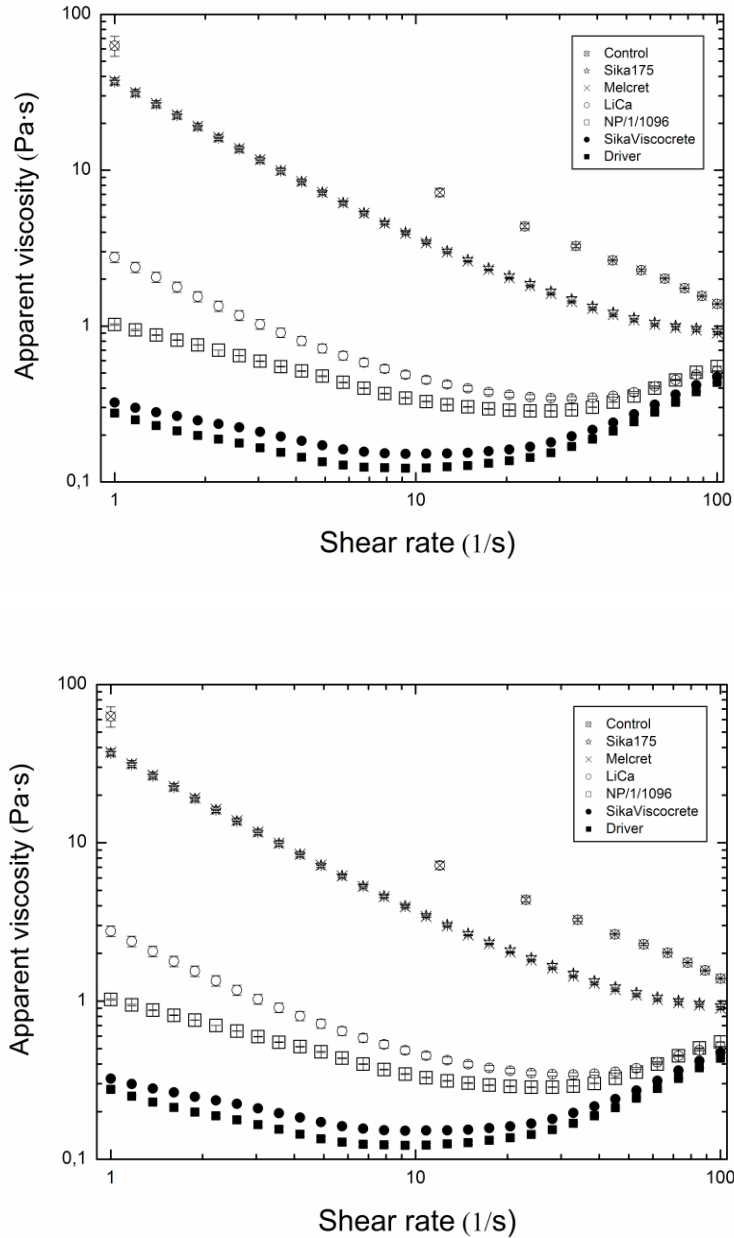


Figura 28. Curvas de viscosidad aparente de PCP (abajo) y PCPN (arriba) a 0,45 en la relación agua-sólida. La dosificación del aditivo fue la recomendada por el fabricante en cada uno de los casos (Páez y col., 2018).

Para las pastas con los aditivos Sika-175 y Melcret, el comportamiento fue *shear-thinning* en todo el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. El hecho de que los aditivos plastificantes sean capaces de generar comportamiento *shear-*

thickening en las pastas de cemento volcánico, indica que son capaces de dispersar los agregados de partículas formados por la interacción entre las partículas cementosas al reaccionar con el agua o, con más propiedad, evitan que tal proceso de agregación se produzca. De la información mostrada en la figura 27 se deduce que el efecto dispersante de los aditivos sigue el orden ascendente Sika175 < Melcret < LiCa < NP/1/1096 < Sika-Viscocrete < Driver. Por lo tanto, se puede inferir de estos resultados que los aditivos LiCa, NP/1/1096, Sika-Viscocrete (SK) y Driver son los mejores candidatos para el diseño de pastas de cemento autocompactantes, especialmente los dos últimos por ser más eficientes a la hora de disminuir el valor del límite de fluencia. De las cuatro opciones planteadas, se decidió realizar un estudio más profundo considerando diferentes concentraciones de aditivo, de sólido y diferentes composiciones de la fase sólida, utilizando el aditivo SK, por tratarse de uno de los plastificantes de uso más extendido. En este caso, los resultados experimentales mostrados en las curvas de viscosidad aparente (figura 29) se ajustaron al modelo de Galindo-Rosales y col. (2011) considerando únicamente las dos primeras regiones analizadas por el modelo y aquí encontradas, ya que la tercera región, que muestra comportamiento *shear-thinning* no fue observada en el intervalo de velocidad de cizalla aquí considerado. Los valores de los parámetros del ajuste se muestran en la Tabla 4. Se observó claramente que cuanto más concentrada es la fase sólida, sea porque la relación agua sólido es menor o porque se sustituyó más cemento por puzolana, la región de comportamiento *shear-thinning* desaparece a valores menores de velocidad de cizalla. La misma situación se presentó cuando aumentó la concentración de aditivo en la mezcla.

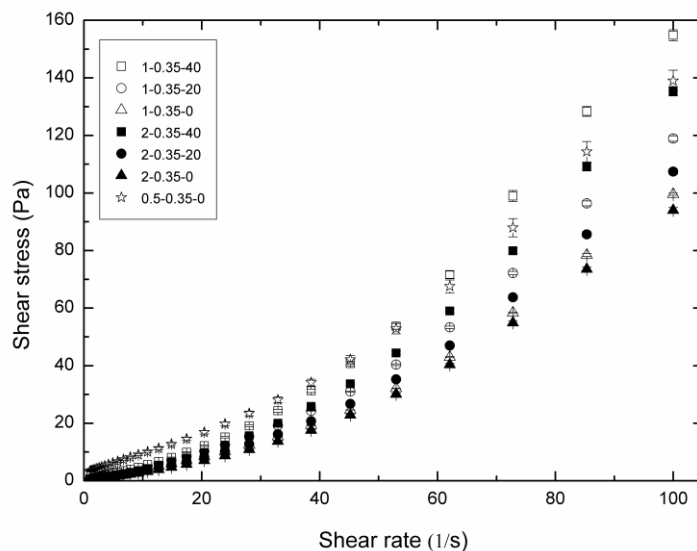
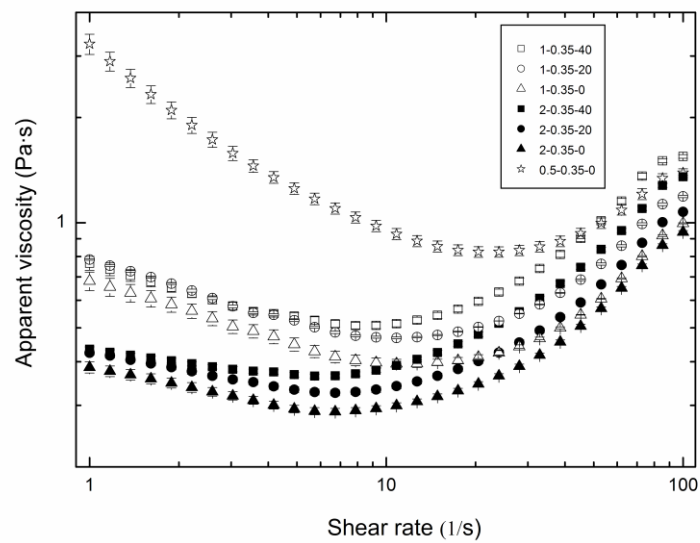


Figura 29. CFE (abajo) y curvas de viscosidad aparente (arriba) de PCPN a tres porcentajes de sustitución de puzolana (0, 20% y 40%), dos porcentajes de aditivo Sika-Viscocrete (1% y 2% en peso de la fase sólida) y una relación agua- sólido de 0,35% en peso. Las otras relaciones no han sido incluidas ya que muestran la misma tendencia en los resultados (Páez y col., 2018).

En este análisis resulta oportuno recordar que una mayor sustitución en peso de cemento por puzolana supone también un aumento del volumen ocupado por la fase sólida en la suspensión debido a la diferencia en el valor de la densidad de ambos tipos de partículas. Teniendo en cuenta este hecho, se procedió a

analizar los resultados de este estudio caracterizando la concentración de las pastas de cemento volcánico no por su relación (en peso) agua/sólido, sino por la fracción en volumen ocupada por el sólido (figura 30).

Tabla 9. Ajustes al modelo de viscosidad aparente de las tres relaciones de cemento-mezcla con las tres sustituciones de cemento por puzolana a dos diferentes dosificaciones de aditivo (Páez y col., 2018).						
Aditivo (%)	w/s	Sustitución de CP (%w/w)	η_o (Pa s)	$\dot{\gamma}_c$ (1/s)	η_c (Pa s)	r^2
1	0,35	40	0,94	7,90	0,51	0,9990
		20	0,90	10,83	0,47	0,9981
		0	0,79	11,34	0,39	0,9985
	0,40	40	0,91	11,32	0,44	0,9977
		20	0,88	14,16	0,40	0,9990
		0	0,77	16,43	0,38	0,9463
	0,45	40	0,86	13,49	0,33	0,9954
		20	0,79	15,09	0,29	0,9958
		0	0,54	18,04	0,23	0,9964
2	0,35	40	0,48	5,74	0,36	0,9988
		20	0,46	6,72	0,33	0,9986
		0	0,42	7,34	0,28	0,9986
	0,40	40	0,46	6,75	0,26	0,9919
		20	0,40	8,12	0,22	0,9979
		0	0,36	9,73	0,21	0,9966
	0,45	40	0,40	7,88	0,20	0,9845
		20	0,38	9,24	0,18	0,9941
		0	0,34	12,79	0,16	0,9904

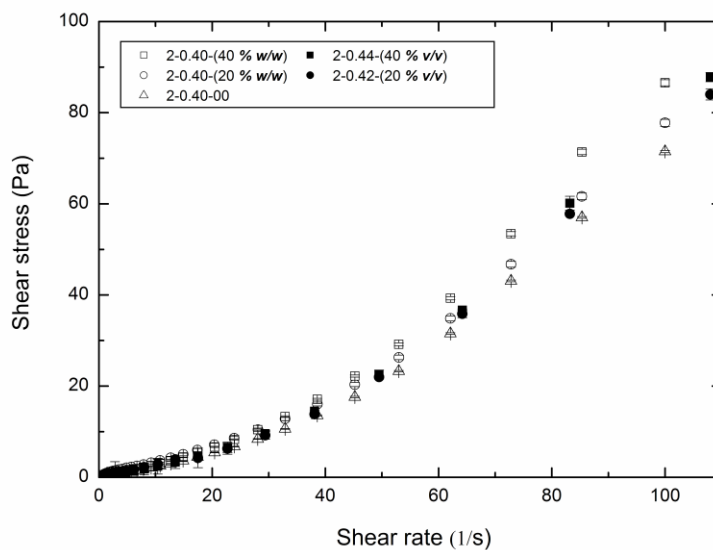


Figura 30. Comparación de las CFE de pastas de cemento con sustituciones parciales de PVN al peso (20% y 40% w/w) y al volumen (20% y 40% v/v). Se incluye la CFE de pasta de cemento sin adiciones; todas las relaciones agua/sólido son al 40% y 2% de aditivo con relación al peso de la fase sólida (Páez y col., 2018).

Se observa claramente en la figura 30 que la dispersión entre cada resultado disminuyó, la cota de error de los resultados experimentales con aditivo no supera el 5% y la dispersión está alrededor del 15%, pero aún existe una diferencia apreciable entre cada CFE lo cual se puede atribuir al aumento en la demanda de aditivo debido al incremento del área superficial específica que tiene la puzolana en comparación al cemento, o que el efecto dispersante del aditivo no sea exactamente igual en ambos materiales. En otras palabras, el grado de repulsión que provoca el aditivo entre las partículas difiere entre las partículas de cemento y las de puzolana y/o entre ellas mismas. En cualquier caso, es evidente que la presencia de PVN demanda mayor cantidad de aditivo en los materiales cementosos.

Es interesante señalar que algunas CFE mostraron pendiente negativa en determinado intervalo de velocidades de cizalla. Tras comprobar que este inesperado resultado no era consecuencia de falta de control en el procedimiento de medida, se procedió a tratar de explicarlo o, al menos, justificarlo. Después de revisar los resultados ya publicados por otros autores donde se describía la

observación de CFE no monótonas (Buscall y col., 2015^a; Pan y col., 2015), se obtuvieron y analizaron CFE en modo control de esfuerzo y control de velocidad de cizalla de dos materiales (Figura 31), con pronunciadas respuestas *shear-thinning* (pasta de cemento con aditivo Sika 175) y *shear-thickening* (suspensión coloidal de sílica fumada en polipropilenglicol). Las razones físicas que justifican la observación de pendiente negativa en CFE se pueden agrupar genéricamente bajo el término inestabilidades del material. Su origen se encuentra en la formación de capas que deslizan entre sí cuando se aplica un esfuerzo (*shear-banding*) o por deslizamiento en las paredes de la geometría utilizada para el análisis reométrico. Independientemente de la razón física que la justifique, resulta interesante destacar que dicho comportamiento se puede observar cuando el reómetro funciona en ambos modos de control de cizalla, esfuerzo controlado o velocidad controlada, aunque dependiente del tipo de comportamiento de flujo estacionario mostrado por el material, *shear-thickening* o *shear-thinning*, respectivamente.

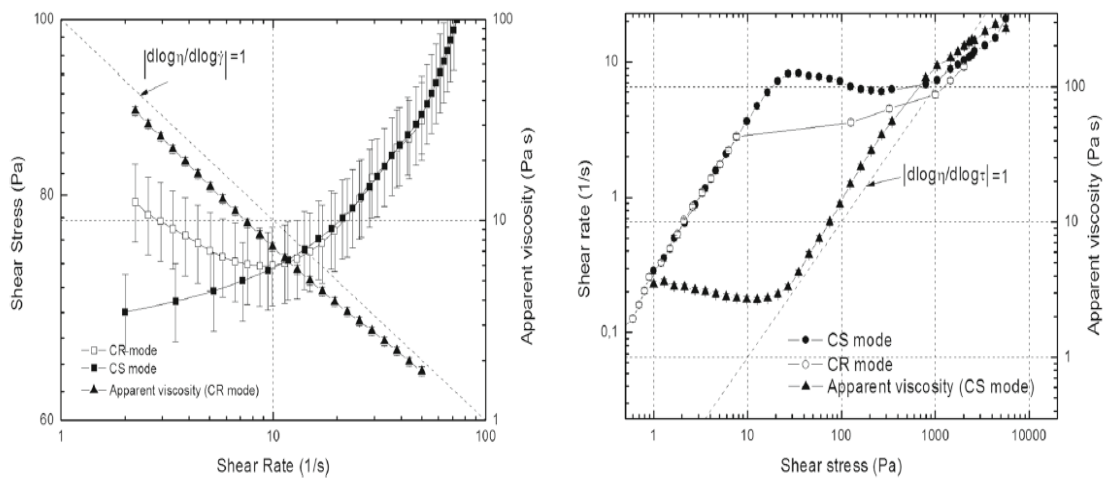


Figura 31. CFE de izquierda a derecha: Pasta de cemento con aditivo Sika 175 (Shear thickening) y suspensión coloidal de sílica fumada en polipropilenglicol (Shear thinning), (Rubio-Hernández y col., 2018).

Si el comportamiento es *Shear-thinning*, es posible observar pendiente negativa únicamente si la Curva de Flujo Estacionario se realiza en modo de control de velocidad, variable independiente es la velocidad de cizalla. Si el comportamiento es *Shear-thickening*, la posibilidad de observar pendiente negativa será en cambio en modo de esfuerzo controlado, en este caso el

esfuerzo será la variable independiente. El estudio de este singular comportamiento se basa en el análisis de la viscosidad aparente ($\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$) y la viscosidad diferencial ($\eta_{diff} = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$) cuando la variable independiente es la velocidad de cizalla. La viscosidad aparente es la viscosidad newtoniana para cada velocidad de cizalla y mientras esta incrementa, la viscosidad aparente siempre será positiva. En cambio la viscosidad diferencial es la variación que existe en el esfuerzo a pequeños cambios de velocidad de cizalla y esta viscosidad puede llegar a ser negativa (pendiente negativa) cuando la variación en el esfuerzo sea considerablemente grande:

$$\eta_{diff} = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \frac{d(\eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} = \frac{d\eta(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \dot{\gamma} + \eta \quad (15)$$

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} < 0 \text{ cuando } \left| \frac{d\eta(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \right| \dot{\gamma} > \eta \text{ entonces } \left| \frac{d\eta(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \right| > \frac{\eta}{\dot{\gamma}} \quad (16)$$

$$\text{lo que nos lleva a: } \left| \frac{d \log \eta}{d \log \dot{\gamma}} \right| > 1 \quad (17)$$

Esto demuestra matemáticamente que tanto para materiales newtonianos ($\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = 0$) y materiales *Shear-thickening* ($\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} > 0$) no es posible obtener pendiente negativa en las CFE. Un análisis similar se llevó a cabo al analizar las medidas en modo de esfuerzo controlado:

$$\frac{1}{\eta_{diff}} = \frac{d\dot{\gamma}}{d\tau} = -\frac{\tau}{\eta^2} \frac{d\eta}{d\tau} + \frac{1}{\eta} \quad (18)$$

$$\frac{d\dot{\gamma}}{d\tau} < 0 \text{ cuando } \left| \frac{d\eta}{d\tau} \right| \frac{\tau}{\eta^2} > \frac{1}{\eta} \text{ entonces } \left| \frac{d\eta}{d\tau} \right| > \frac{\eta}{\tau} \quad (19)$$

$$\text{lo que nos lleva a: } \left| \frac{d \log \eta}{d \log \tau} \right| > 1 \quad (20)$$

De igual manera que comprobado matemáticamente que los materiales newtonianos ($\frac{d\dot{\gamma}}{d\tau} = 0$) y *Shear-thinning* ($\frac{d\dot{\gamma}}{d\tau} > 0$) no pueden presentar comportamiento con pendiente negativa en las CFE. En la gráfica 30 se puede observar que el rango de valores de la CFE sin pendiente negativa, coinciden las medidas realizadas tanto en esfuerzo controlado como en velocidad controlada.

Esto se debe a que en ese rango de valores la función es biyectiva, esto quiere decir que es invertible en dicho rango. Una explicación física de la dependencia del modo de medida y comportamiento del material en CFE con pendiente negativa se planteó en este análisis. Cuando el comportamiento es *Shear-thinning*, un incremento en la velocidad acompañado por la rápida disminución de la microestructura puede dar como resultado que el esfuerzo de cizalla final sea menor que el esfuerzo de cizalla aplicado antes de dicho incremento. De la misma manera se considera para un material *Shear-thickening*; un incremento en el esfuerzo acompañado por el rápido aumento de la microestructura puede dar como resultado que la velocidad de cizalla final sea menor que la velocidad de cizalla aplicada antes de dicho incremento.



5. CONCLUSIONES

Para poder examinar el comportamiento viscoso de tres cementos puzolánicos naturales comerciales se analizaron los resultados obtenidos de las curvas de flujo estacionario y curvas de tiempo de reposo realizadas. Esto permitió obtener información del estado estático y dinámico de cada una de las mezclas, las cuales se han considerado en este estudio como suspensiones de cemento y polvo volcánico (cenizas volcánicas y polvo de piedra pómez) en agua y la fase líquida de gel producto de la reacción química entre los materiales cementantes y agua. Las curvas de tiempo de reposo mostraron un crecimiento exponencial de la microestructura inmóvil de las tres pastas de cemento, hubo ausencia de hidratación en los tres casos lo cual muestra ventajas en el tiempo de trabajabilidad. Las pastas de cemento con mayor cantidad de PVN desarrollaron un crecimiento de la microestructura más acelerado.

En términos prácticos esto demanda de esfuerzo mayor requerido por estos materiales en estado fresco cuando los tiempos de reposo son alargados. Los resultados de las curvas de flujo estacionario sugieren que existe menor fluidez y mayor resistencia a la segregación cuando la presencia de PVN en las pastas de cemento es mayor. Estos dos factores son fundamentales en lo referente a la trabajabilidad y puesta en obra de este tipo de materiales por lo cual es necesario tomar en cuenta estudios de costo-beneficio y posibles cambios en los tamaños de partículas en la búsqueda de obtener mezclas apropiadas para aplicaciones específicas. Un incremento en la viscosidad (menor fluidez) requiere mayor energía a la hora de movilizar materiales cementosos en estado fresco pero una baja resistencia a la segregación requiere acciones adicionales como tiempos de vibrado más largos o el uso de aditivos que encarecen el producto final.

Las fuerzas coloidales y los enlaces SCH son los que determinan el comportamiento reológico de los materiales cementosos. Después de realizar un estudio morfológico de las partículas de cemento y PVN se encontró que la

forma, el tamaño y la naturaleza de estas partículas son muy similares pero también se encontró que difieren considerablemente en relación a su área superficial específica y densidad. Es posible afirmar entonces que el número de enlaces entre estas partículas es mayor cuando aumenta la presencia de PVN ya que sus partículas son menos densas y poseen un área superficial específica mayor. Al realizar el estudio viscoso de pastas de cemento puro con adiciones específicas de PVN se confirmó el resultado de las pastas comerciales, la microestructura en reposo aumenta y alcanza su máximo valor más rápido mientras mayor es la concentración de PVN. Las curvas de flujo estacionario de estas muestras fueron ajustadas a varios modelos utilizados muy comúnmente para materiales cementosos. Al final se concluyó que el modelo de Bingham Modificado fue el más adecuado debido a presentar buenos coeficientes de correlación para cada ajuste, no poseer una gran dificultad matemática a la hora de resolver problemas de flujo, ofrecer significado físico a sus coeficientes y mantener estabilidad en las unidades de dichos coeficientes a cualquier clase de ajuste para poder así comparar resultados con otros materiales.

En este sentido se puede establecer que el valor del límite de fluencia aumentó, como era de esperarse, debido al incremento de enlaces por la presencia de PVN. Otro parámetro interesante del análisis de los coeficientes del modelo de Bingham Modificado se obtiene al calcular la velocidad de cizalla para el esfuerzo máximo ($\dot{\gamma}_m = \frac{\eta_p}{c}$). Este parámetro es capaz de predecir la velocidad de cizalla donde comienzan a producirse inestabilidades en el flujo. Al revisar las definiciones de resistencia a la segregación en materiales cementosos y su relación con las fuerzas interparticulares de atracción-repulsión, se concluyó que la viscosidad aparente debería ser usada para cuantificar esta característica cementosa y no la viscosidad plástica la cual se ha venido utilizando durante mucho tiempo.

Al incluir la presencia de aditivos plastificantes a las PCPN en la búsqueda del comportamiento autocompactante, se llegó a la conclusión que los aditivos copoliméricos son mucho más eficientes que los lingosulfonatos para reducir la viscosidad, tanto para estas pastas como para las pastas de cemento sin PVN. La eficacia de los aditivos utilizados siguió el siguiente orden: Sika Viscocrete >

Driver > NP/1/1096 > LiCa > Melcret > Sika 175. Tras realizarse las curvas de flujo estacionario de PCVN a diferentes concentraciones de fase sólida, sustitución por PVN y porcentaje de aditivo Sika Viscocrete, se realizó el ajuste de dichos resultados experimentales a la función de viscosidad aparente propuesta por Galindo-Rosales y col., (2011a; 2011b) donde se observó lo siguiente:

1.- La viscosidad a velocidad de cizalla cero y la velocidad de cizalla donde cambia la respuesta (thinning a thickening) disminuye cuando aumenta la dosificación de plastificante. Esto indica que las suspensiones menos floculadas tienen respuesta thickening a velocidades de cizalla menores, en otras palabras, los agregados de partículas que forman la estructura de los materiales *shear-thickening* se forman a cizallas más bajas; coincidiendo con el análisis de Barnes (1989).

2.- La viscosidad a velocidad de cizalla cero aumenta cuando la sustitución de CP aumenta. Este resultado se justificó por el incremento del número de partículas en la suspensión y el efecto de distorsión en el campo de flujo; en otras palabras está relacionado con la fracción de volumen sólido que la fracción de masa sólida.

3.- La velocidad de cizalla donde cambia la respuesta a *Shear-thickening* disminuye cuando la sustitución de CP aumenta. Este resultado va acorde también con Barnes (1989) ya que es el resultado del incremento en la fracción de volumen sólido.

Finalmente, del análisis del estudio de la pendiente negativa observada en las pastas de cemento con aditivo Sika 175 se concluyó que para observar este comportamiento inusual es necesario contar con dos condiciones: La variación de la viscosidad estacionaria del fluido con la velocidad de cizalla debe ser muy pronunciada y el modo del control de la cizalla debe ser seleccionado adecuadamente. La primera condición es relacionada directamente con la naturaleza No-Newtoniana del material y la segunda está relacionada al método de cálculo que realiza internamente el reómetro.



BIBLIOGRAFÍA

Andrew RM (2018) *Global CO2 emissions from cement production*. CICERO Center for International Climate Research, Oslo 0349, Norway: 195-217.

Buscall R, Kusuma TE, Stickland AD, Rubasingha S, Scales PJ, Teo HE, Worrall GL (2015a) *The non-monotonic shear-thinning flow of two strongly cohesive concentrated suspensions*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 222:112–120.

Chhabra RP and Richardson JF (1999) *Non-Newtonian Flow: Fundamentals and Engineering Applications* Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.

Dodson VH (1990) *Pozzolans and the pozzolanic reaction*. In *Concrete admixtures*. Springer, Boston, MA, 159-201.

Ferraris CF and Gaidis JM (1992) *Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste*. *ACI Materials Journal* 89(4): 388–393.

Farris RJ (1968) *Prediction of the viscosity of multi modal suspensions from viscosity data*. *Transactions of the Society of Rheology* 12(2): 281–301.

Galindo-Rosales FJ, Rubio-Hernández FJ, and Sevilla A (2011a) *An apparent viscosity function for shear thickening fluids*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 166(5-6): 321-325.

Galindo-Rosales FJ, Rubio-Hernández FJ, Sevilla A, and Ewoldt RH (2011b) *How Dr. Malcom M. Cross may have tackled the development of “An apparent viscosity function for shear thickening fluids”*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 166(23-24): 1421-1424.

Güllü H (2016) *Comparison of rheological models for jet grout cement mixtures with various stabilizers*. *Construction and Building Materials* 127(1): 220-236.

Hossain KMA (2005) *Volcanic ash and pumice as cement additives: pozzolanic, alkali-silica reaction and autoclave expansion characteristics. Cement and Concrete Research*, 35(6): 1141-1144.

Khatib JM (2008) *Metakaolin concrete at a low water to binder ratio. Construction and Building Materials* 22(8): 1691–1700.

Okamura H and Ouchi M (2003) “Self Compacting Concrete”. *Journal of Advanced Concrete Technology* 1(1): 5-15.

Páez-Flor NM, Rubio-Hernández FJ, and Velázquez-Navarro JF (2017) *Steady viscous flow of some commercial Andean volcanic Portland cement pastes. Advances in Cement Research* 29(10): 438-449.

Páez-Flor NM, Rubio-Hernández FJ, and Velázquez-Navarro JF (2018). *Effect of some plasticizers on viscous flow properties of natural pozzolanic cement pastes. Advances in Cement Research*: 1-38.

Pan ZC, de Cagny H, Weber B, Bonn D (2015) *S-shaped flow curves of shear thickening suspensions: direct observation of frictional rheology. Physical Review E* 92:032202 5 pp.

Ramakrishna G, Sivamoorthy Reddy S and Narasimha VL (2010) *Studies on the Effect of Kaolinite Blended Cement Mortar and Concrete. International RILEM Conference on Material Science*: 317-327.

Ramezani pour AA (2014) *Cement Replacement Materials. Springer Geochemistry/Mineralogy. Springer, Heidelberg, Germany*: 1-46.

Roussel N (2006) *A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. Cement and Concrete Research* 36(10): 1797–1806.

Roussel N, Ovarlez G, Garrault S and Brumaud C (2012) *The origins of thixotropy of fresh cement pastes. Cement and Concrete Research* 42(1): 148–157.

Rubio-Hernández FJ, Velázquez-Navarro JF and Ordóñez-Belloc LM (2013b) Rheology of concrete: a study case based upon the use of the concrete equivalent mortar. *Materials and Structures* 46(4): 587–605

Rubio-Hernández FJ, Páez-Flor NM, Gómez-Merino AI, Sánchez-Luque FJ, Delgado-García R, and Goyos-Pérez L. (2016) The Influence of High-Concentration Na Hexametaphosphate Dispersant on the Rheological Behavior of Aqueous Kaolin Dispersions. *Clays and Clay Minerals*, 64(3): 210-219.

Rubio-Hernández FJ, Páez-Flor NM, and Velázquez-Navarro JF (2018) Why monotonous and non-monotonous steady-flow curves can be obtained with the same non-Newtonian fluid? A single explanation. *Rheologica Acta*, 57(5): 389-396.

Sfikas IP, Badogiannis EG and Trezos KG (2014) Rheology and mechanical characteristics of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin. *Construction and Building Materials* 64(1): 121–129.

Shen JN, Xie ZX, Griggs D and Shi YZ (2012) Effects of Kaolin on Engineering Properties of Portland Cement Concrete. *Applied Mechanics and Materials Trans Tech Publication* 174:76-81.

Yahia A and Khayat KH (2001) Analytical models for estimating yield stress of highperformance pseudoplastic grout. *Cement and Concrete Research* 31(5):731-738.



APÉNDICE.

ARTÍCULOS RESULTANTES DE LA TESIS

Artículo I

Nombre de la revista científica	Advances in Cement Research
Título	Steady viscous flow of some commercial Andean volcanic Portland cement pastes.
Título en español	Flujo estacionario viscoso de algunas pastas comerciales de cemento Portland volcánicas andinas.
Autores	Páez-Flor NM, Rubio-Hernández FJ y Velázquez-Navarro JF.
Año de publicación	2017
Volúmen, número y páginas	29, 10, 438-449

Artículo II

Nombre de la revista científica	Construction and Building Materials
Título	Microstructure-at-rest evolution and steady viscous flow behavior of fresh natural Pozzolanic cement pastes
Título en español	Evolución de la microestructura en reposo y comportamiento de flujo viscoso estacionario de pastas frescas de cemento puzolánico natural
Autores	Páez-Flor NM, Rubio-Hernández FJ y Velázquez-Navarro JF.
Año de publicación	En revisión
Volúmen, número y páginas	-

Artículo III

Nombre de la revista científica	Advances in Cement Research
Título	Effect of some plasticizers on viscous flow properties of natural pozzolanic cement pastes., 1-38.
Título en español	Efecto de algunos plastificantes en las propiedades del flujo viscoso de las pastas de cemento puzolánicas naturales.
Autores	Páez-Flor NM, Rubio-Hernández FJ y Velázquez-Navarro JF.
Año de publicación	Electrónica: 6 de julio de 2018
Volúmen, número y páginas	DOI: 10.1680/jadcr.18.00058

Artículo IV

Nombre de la revista científica	Rheologica Acta
Título	Why monotonous and non-monotonous steady-flow curves can be obtained with the same non-Newtonian fluid? A single explanation.
Título en español	¿Por qué se pueden obtener curvas de flujo continuo monótonas y no monótonas con el mismo fluido no newtoniano? Una sola explicación.
Autores	Rubio-Hernández FJ, Páez-Flor NM y Velázquez-Navarro JF.
Año de publicación	2018
Volúmen, número y páginas	57, 5,389-396