

# Efecto de tres puzolanas naturales en la hidratación de los cementos portland

## *Effect of three natural pozzolans in portland cement hydration*

V. RAHHAL<sup>(\*)</sup>, R. TALERO<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>Departamento de Ingeniería Civil Facultad de Ingeniería-U.N.C.P.B.A., Argentina

<sup>(\*\*)</sup>Instituto de Ciencias de la Construcción E. Torroja-C.S.I.C.

ARGENTINA/ESPAÑA

Fecha de recepción: 10-V-02

Fecha de aceptación: 18-X-02

### RESUMEN

El uso de las puzolanas naturales se remonta a la antigüedad, no obstante, actualmente continúa su utilización. La composición química y morfológica de las puzolanas naturales, sumado al tamaño de sus partículas, las califican como más o menos reactivas. En el estudio de las mismas, se han aplicado variadas técnicas para el análisis de sus interferencias en las reacciones de hidratación de los cementos portland; así como para la evaluación de las propiedades resistentes y duraderas que pueden conferirle a los hormigones, morteros o pastas de los que formen parte. Este trabajo versará sobre los efectos que produce la incorporación de tres puzolanas naturales a dos cementos portland de muy diferente composición mineralógica. Las técnicas aplicadas para su estudio han sido: la calorimetría de conducción y el ensayo de Fratini. Los resultados obtenidos permiten determinar que la actividad puzolánica de las adiciones y los efectos de aceleración o retraso de las reacciones de hidratación, varían según la composición del cemento portland con el cual se utilicen. Los efectos de dilución, estimulación, aceleración o retraso de las reacciones, el comportamiento a modo de focos de disipación del calor y la actividad puzolánica dependen de los porcentajes de las puzolanas naturales en las mezclas y de la edad considerada.

**PALABRAS CLAVE:** puzolanas naturales, calorimetría de conducción, estimulación, disipación

### 1. INTRODUCCIÓN

El uso de las puzolanas naturales se remonta a la antigüedad. Los morteros de cal y puzolana fueron usados por los romanos en muchos tipos de estructuras, incluyendo las obras de carácter marítimo. El buen estado en que se encuentran hoy muchas de estas

### SUMMARY

Natural pozzolans have been used since ancient times and continues to be used today. The chemistry and morphological composition of natural pozzolans and their particle size distribution allows classifying them as more or less reactive pozzolan. In this research several techniques have been used to study the influence of pozzolan on portland cement hydration as much as to evaluate the mechanical and durable properties of concretes, mortars and pastes containing pozzolans. This paper describes the effect of incorporating three natural pozzolans to two cements with very different mineralogical composition. The techniques used were: conduction calorimetry and Fratini test. Results proved that pozzolanic activity and the acceleration and retardation of hydration reaction depend on the mineralogical composition of the portland cement used. Effects of dilution, stimulation, acceleration or retardation reactions, behavior into areas of heat dissipation and pozzolanic activity depend on the percentage of pozzolan used and the age in which it has been analyzed

**KEYWORDS:** natural pozzolans, conduction calorimetry, stimulation, dissipation

### 1. INTRODUCTION

Natural pozzolans have been used since ancient times. Romans in different types of structures including seashore constructions used lime and pozzolan mortars. The good preservation condition of these constructions speaks of the durability of the

construcciones pone de manifiesto la durabilidad del aglomerante (1). Las puzolanas se usan hoy en morteros, como adiciones directas al hormigón, y como componentes de cementos puzolánicos o como mezclas finamente divididas de cemento portland con puzolanas.

La norma EN 197 (2) caracteriza los cementos con puzolanas naturales como CEM II/A-P y CEM II/B-P según que el contenido de puzolana natural incorporado oscile entre el 6 a 20% y el 21 a 35%, respectivamente; o en CEM IV/A y CEM IV/B, según que el contenido de adiciones puzolánicas: humo de sílice (D), puzolana natural (P), puzolana natural calcinada (Q), ceniza volante silícea (V), o ceniza volante cálcica (W), oscile entre el 11 a 35% y el 36 a 55%, respectivamente.

La reactividad de las mismas define su mayor o menor hidraulicidad; que está fundamentalmente relacionada con la condición amorfa de su estructura (3). La diferenciación del carácter de las adiciones se ha basado en las generalidades de su comportamiento, frente a los ataques de los sulfatos por un lado (4) y de los cloruros por otro (5); clasificando estas adiciones en silícico férrico alumínicas, silícico alumínicas y alumínico silícicas.

En cuanto a las interacciones que producen las puzolanas sobre las reacciones de la hidratación de los componentes de los cementos portland, del estudio de los sistemas puzolana-silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y puzolana-aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) (6), se ha obtenido que aceleran la reactividad del silicato tricálcico y también la del aluminato tricálcico. También se ha encontrado que dichas interacciones, resultan estimuladas por la elevación de la temperatura y por el aumento de la relación cal/puzolana (1, 6).

Por medio del estudio calorimétrico de pastas de cemento/adición (60/40, en peso), se ha observado que se adelanta la aparición del segundo máximo coincidente con la hidratación masiva del silicato tricálcico, y la del tercer máximo, coincidente con la transformación de etringita a monosulfoaluminato de calcio hidratado (6). No obstante, se ha hallado que variando el porcentaje de adición puzolánica de 0 a 90, la misma se ha comportado para los menores porcentajes de incorporación como estimuladora de las reacciones de hidratación y para los mayores, a modo de focos de disipación de calor (7). En otra experiencia, para un 30% de reemplazo de cemento por puzolana natural, se ha observado un aumento del calor de hidratación durante las primeras horas, y luego una disminución del mismo, con respecto al cemento sin adición (8), evidenciando en función del tiempo, una estimulación y una dilución.

*agglomerate (1). Pozzolans are used now in mortars as a direct addition into concrete and as composites for pozzolan cement, or as a fine admixture to portland cement.*

*Standard EN 197 (2) characterizes cements with natural pozzolans as CEM II/A-P and CEM II/B-P depending on the addition of natural pozzolan varying from 6 to 20%, and 21 to 35% respectively; or as CEM IV/A and CEM IV/B, depending upon pozzolan additions content (silica fume (D), natural pozzolan (P), oxidized natural pozzolan (Q), siliceous fly ash (V), or calcium fly ash (W)) would vary from 11 to 35% and 36 to 55% respectively.*

*Their reactivity defines its degree of hydraulicity, which is mainly related with amorphous conditions of its structure (3). The differentiation of the additions characteristics has been based in one hand on their particular behavior against sulfates (4) and in the other hand of chlorides (5). These additions have been classified as silica ferric aluminum, silica aluminum and aluminum siliceous.*

*As for interactions the pozzolan cause on hydration reaction of portland cement compounds, it has been found that the system pozzolan-tricalcium silicate ( $C_3S$ ) and pozzolan-tricalcium alumina ( $C_3A$ ) (6) show an acceleration of the reactivity of tricalcium silicate and also this of tricalcium aluminate. It has also been found that these interactions are stimulated by the rise of temperature and by the augment of lime/pozzolan ratio (1, 6).*

*Through calorimetric study of cement/additive pastes (60/40 in weight), it has been observed that appearance of the second maximum appears earlier coinciding with the massive hydration of tricalcium silicate, and this of the third maximum coinciding with the transformation of ettringite into hydrated calcium monosulfoaluminum (6). In another hand, it has been found that when changing the percentage of pozzolan addition from 0 to 90, it has behaved as stimulator of hydration reactions for minor percentages, and for bigger ones it has behaved as focal points of heat dissipation (7). In another experiment, when replacing 30 % of the cement by natural pozzolan, an increase of hydration heat during first hours has been observed, followed by a decrease of the heat which does not occurred to cement without addition (8) which evidenced a stimulation and a dilution as a function of time.*

Sin embargo, se ha encontrado que al aumentar de 20 a 40 el porcentaje de adición puzolánica a un cemento, el calor total de hidratación liberado durante las primeras 120 horas disminuye (9), poniendo en evidencia un efecto de dilución. Por otra parte, se ha hallado que, en coincidencia con la disminución del calor de hidratación, al aumentar el porcentaje de reemplazo, han aumentado los tiempos de fraguado, disminuyendo la trabajabilidad y la resistencia mecánica a las primeras edades, si bien la tendencia de este último parámetro ha ido desapareciendo con la edad (10).

Con respecto a la finura de las adiciones, se ha encontrado que el aumento de la finura provoca un aumento de la actividad puzolánica de las adiciones (10); observándose una tendencia al aumento del calor de hidratación al aumentar la finura de las adiciones hasta un cierto punto (11); y en coincidencia con la estimulación de la hidratación, se ha hallado una buena correlación entre el calor de hidratación y la cal fijada a 2 y 24 horas (8).

En cuanto a las formas para evaluar la actividad puzolánica de las adiciones, se ha realizado por medio del consumo de CH, revelado por difracción de rayos X (12, 13), y por medición de la resistencia eléctrica (13). Otras formas de evaluar la reactividad puzolánica de las adiciones se han desarrollado a partir de la espectroscopía infrarroja, analizando los espectros antes y después de varios tratamientos como han sido: ataque ácido-base con posterior calcinación a 1.000 °C, calcinación a 1.000 °C y tratamiento con ácido salicílico en medio metanólico (14). No obstante, se ha encontrado que las técnicas no siempre son coincidentes, en algunos casos las adiciones que cumplen la actividad puzolánica con cal, no lo hacen con cemento, y viceversa (15).

En las experiencias citadas no se ha individualizado la variabilidad en el comportamiento cuando los cementos portland que se adicionan poseen diferente composición mineralógica. Con el objetivo de aportar conocimientos sobre dicho aspecto, en el presente trabajo se expone un estudio sobre la influencia de la incorporación de distintos porcentajes de puzolanas naturales, en la hidratación de cementos portland con composiciones mineralógicas extremas.

## 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los materiales seleccionados para realizar la experiencia fueron:

- Dos cementos portland, uno de elevado contenido en C<sub>3</sub>A, denominado CP1 y otro de mínimo contenido en C<sub>3</sub>A, denominado CP2.
- Tres adiciones puzolánicas naturales con una finura muy similar (de Olot «O»: silícico férreo alumínica, de

However, when increasing from 20 to 40 the percentage of pozzolanic addition to cement the total hydration heat released during the first 120 hours decreases (9) evidencing a dilution effect. Besides, coinciding with hydration heat decrease due to the replacement percentage change, setting time has increased, which makes a lower workability and mechanical strength at early ages, although this parameter progressively disappeared as time went by (10).

Regarding the fineness of additives, the more fine they are the higher is the pozzolanic activity (10), and a tendency of the hydration heat to increase when augmenting the fineness, to some extent, has been observed (11); as for hydration stimulation, a good correlation was found between hydration heat and lime fixation at 2 to 24 hours (8).

The evaluation of pozzolanic activity of additives has been based on HC consumption through XRD (12, 13) and measuring electric resistance (13). Other ways used to evaluate the pozzolanic activity of additives were carried out through infrared spectroscopy, analyzing spectra before and after the following treatments: basic-acid attack with further calcinations at 1.000 °C, calcination at 1.000 °C and treatment with salicylic acid in methanol mean (14). However, the techniques issues are not always coincidental since in some cases additives provoking pozzolanic activity with lime don't do it with cement and vice versa (15).

In these experiments, behavior variability has not been individualized when portland cements added had different mineralogical composition. Thus, with the purpose to make distinct such aspects, this work introduces a study on the influence of different percentages of natural pozzolans in portland cement hydration in cements with extreme mineralogical compositions.

## 2. MATERIALS AND METHODOLOGY

Materials selected to carry out experiments were:

- Two portland cements, one with high C<sub>3</sub>A content named CP1, and another with a minimum C<sub>3</sub>A content named CP2.
- Three natural pozzolan additions which fineness was similar (from Olot "O", silica ferric aluminum; from

Almagro «A»: silílico alumínica, y de Canarias «C»: alumínico silícica (4, 5)).

- Como agua de mezclado en todos los casos se utilizó agua destilada.

La composición química, la densidad y la finura Blaine de los cementos portland y de las adiciones puzolánicas, se presentan en la Tabla 1. A partir de los resultados de la composición química, y aplicando las fórmulas de Bogue, se obtuvo la composición potencial de los cementos portland, que se muestra en la Tabla 2.

Las muestras para el estudio, fueron los cementos portland puros, y las elaboradas a partir de las mezclas cemento/adición en las proporciones en masa 80/20 y 60/40. En la Tabla 3, se presentan los tiempos de fraguado y la relación agua material cementíceo (a/mc, en peso).

La actividad puzolánica fue evaluada por comparación de la cantidad de hidróxido de calcio que pasado un período de tiempo determinado, en este caso 2, 7 y 28 días, contenía la disolución acuosa en contacto con la muestra hidratada a 40 °C, con la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio en una disolución alcalina también a 40 °C. Dicho ensayo se considera positivo cuando la concentración de hidróxido de calcio en la disolución de la muestra queda por debajo de la isoterma de solubilidad.

La evolución de la velocidad de liberación de calor, fue realizada por medio de un calorímetro de conducción para pastas. La temperatura de base para las mediciones fue de 25°C. Los registros se completaron durante las primeras 48 horas de hidratación.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 4, se presentan las determinaciones de las concentraciones de OH<sup>-</sup> y CaO a las edades de 2, 7 y 28 días. Aparecen en negrita aquellos puntos cuya intersección quedó por debajo de la isoterma de solubilidad (resultado de actividad puzolánica positivo). En la misma puede observarse que a la edad de 2 días, sólo las mezclas con la adición C en la proporción 60/40, mostraron puzolanicidad positiva; a la edad de 7 días, las mezclas entre el CP1 y las adiciones A y C, y la mezcla CP2/C 60/40, mostraron actividad puzolánica; y, finalmente, a los 28 días, todas las mezclas 60/40 mostraron actividad puzolánica positiva, más las mezclas 80/20 de la adición C.

Del seguimiento de las concentraciones de OH<sup>-</sup>, puede observarse que para las mezclas con la puzolana O, fue creciente con la edad. Con el CP1 a los 2 días, se registraron valores inferiores al del propio CP1

Almagro "A", silica aluminum; from Canary Islands "C" aluminum silica (4, 5)).

- In all cases, distilled water was used for mixing.

*Chemical compositions, density and Blaine fineness of portland cements and of pozzolan additions are represented in Table 1. From chemical composition, and applying the Bogue formulae, the potential composition of portland cements was obtained (Table 2).*

*Samples for study were made of pure portland cement and of cement/addition with mass proportion mixture of 80/20 and 60/40. Setting time and water/cementing material ratio is shown in Table 3 (w/cm, in weight).*

*The pozzolan activity was evaluated comparing the amount of calcium hydroxide contained by the aqueous solution in contact with hydrated sample at 40 °C after a determined period of time (in this case 2, 7 and 28 days) with the isotherm of calcium hydroxide solubility in an alkali solution also at 40 °C. Such test is considered positive when concentration of calcium hydroxide in sample solution stays under the solubility isotherm.*

*The evolution of speed evolution of heat release was measured by a conduction calorimeter for pastes. Basic temperature for measurements was 25 °C. The registration was completed during the first 48 hydration hours.*

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

*Table 4 shows the concentrations of OH<sup>-</sup> and CaO at ages 2, 7 and 28 days. In bold characters are represented the intersection points that stayed below the solubility isotherm (positive pozzolan activity). It can also be observed that at two days, only the mixes with C addition in proportion 60/40 showed positive pozzolanicity. At 7 days, admixtures between CP1 and A and C additions, and CP2/C 60/40, showed a pozzolan activity; finally at 28 days all 60/40 admixtures showed positive pozzolan activity in addition to 80/20 mixtures of addition C.*

*Through a follow up of OH<sup>-</sup> concentrations it can be seen that in admixtures with pozzolan O, that they were growing with age. In CP1 at two days lower values than the CP1 itself (evidencing a diluting effect) and*

TABLA 1/TABLE 1

Características de los materiales  
(*Characteristics of materials*)

Materiales <i>Materials</i>	Cementos/Cements		Adiciones/Additions		
	CP1	CP2	O	A	C
PF (%)	1.60	1.11	0.40	3.92	6.92
RI (%)	0.70	0.15	1.10	-	0.43
SiO <sub>2</sub> (%)	19.18	21.70	45.12	41.38	54.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6.44	1.52	13.84	19.36	20.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.75	4.11	13.82	12.05	3.12
CaO (%)	63.94	67.97	10.48	11.11	2.38
MgO (%)	1.48	0.42	9.54	10.58	2.04
Na <sub>2</sub> O (%)	0.90	0.43	3.18	1.24	5.64
K <sub>2</sub> O (%)	0.52	0.20	2.40	0.44	5.17
SO <sub>3</sub> (%)	3.50	2.34	0.46	0.00	0.00
Total/Total (%)	100.01	99.95	100.94	100.08	99.98
Densidad/Density	3.08	3.21	3.08	2.41	2.68
SEB, m <sup>2</sup> /kg	319	301	404	403	402

TABLA 2/TABLE 2

Composición potencial de los cementos  
(*Potencial composition of cements*)

Componentes <i>Compounds</i>	CP1	CP2
C <sub>3</sub> S (%)	51.05	79.43
C <sub>2</sub> S (%)	16.48	2.29
C <sub>3</sub> A (%)	14.11	0.00
C <sub>4</sub> AF (%)	5.33	10.19

TABLA 3/TABLE 3

Tiempos de fraguado y relación a/mc  
(*Setting time and w/cm ratio*)

Muestras <i>Samples</i>	Fraguado (h:m)/Setting time inicial/initial final/final total/total	Relación a/mc (en peso) Ratio w/cm (in weight)	
CP1 100	3:20	5:10	1:50
CP1/O 80/20	3:10	4:30	1:20
CP1/O 60/40	2:50	4:45	1:55
CP1/A 80/20	2:35	4:20	1:45
CP1/A 60/40	2:40	5:15	2:35
CP1/C 80/20	3:00	4:20	1:20
CP1/C 60/40	2:45	3:50	1:05
CP2 100	4:30	6:15	1:45
CP2/O 80/20	4:00	6:30	2:30
CP2/O 60/40	3:45	6:25	2:40
CP2/A 80/20	5:05	6:40	1:35
CP2/A 60/40	1:25	4:45	3:20
CP2/C 80/20	4:55	6:50	1:55
CP2/C 60/40	4:35	6:35	2:00

TABLA 4/TABLE 4

Resultados de puzolanicidad a las edades de 2, 7 y 28 días  
(Results of pozzolanicity at ages 2, 7 and 28 days)

Muestra Sample	2 días/days (mM/l) [OH] [CaO]	7 días/days (mM/l) [OH] [CaO]	28 días/days (mM/l) [OH] [CaO]	
CP1 100	72.50	7.60	71.25	6.80
CP1/O 80/20	67.50	9.80	75.00	8.70
CP1/O 60/40	64.00	11.30	69.00	9.00
CP1/A 80/20	68.00	9.85	<b>64.40</b>	<b>3.80</b>
CP1/A 60/40	59.50	10.35	<b>71.55</b>	<b>3.65</b>
CP1/C 80/20	83.00	5.10	<b>82.25</b>	<b>3.30</b>
CP1/C 60/40	<b>83.50</b>	<b>2.30</b>	<b>99.99</b>	<b>2.05</b>
CP2 100	42.50	21.50	39.45	16.55
CP2/O 80/20	45.00	21.00	47.50	16.45
CP2/O 60/40	47.00	21.60	48.00	16.25
CP2/A 80/20	47.50	20.30	48.50	16.00
CP2/A 60/40	46.00	19.90	44.50	12.05
CP2/C 80/20	56.00	11.15	64.75	7.60
CP2/C 60/40	<b>61.50</b>	<b>5.00</b>	<b>86.95</b>	<b>1.55</b>
				<b>200.00</b>
				<b>0.60</b>

(evidenciando el efecto de dilución) y posteriormente a los 28 días valores superiores, posiblemente debido a que el aporte de cationes alcalinos de la adición O (4,76% Na<sub>2</sub>O<sub>total</sub>), fue superior al del CP1 (1,24%), Tabla 1. Con el CP2, se observó que las concentraciones de OH<sup>-</sup> aparecieron por encima del CP2, desde los 2 días, manifestándose el efecto de estimulación que provocaron las partículas de la adición actuando como centros de nucleación de los cristales de hidróxido de calcio liberado por el cemento.

Por otra parte, las concentraciones de CaO de las mezclas, se mantuvieron decrecientes con la edad. Con el CP1, al principio los valores resultaron superiores a los del propio CP1 evidenciando un efecto estimulador de las reacciones de hidratación. A los 28 días, los valores fueron inferiores a los del CP1, mostrando el comportamiento puzolánico de la adición. Con el CP2, las concentraciones de CaO de las mezclas fueron comparables a las del CP2 a los 2 días, reafirmando el efecto estimulador, pues poseían menor cantidad de cemento para liberar hidróxido de calcio. A los 28 días, los valores se mostraron inferiores a los del CP2, reafirmando la actividad puzolánica.

En el caso de las mezclas con la adición A, las concentraciones de OH<sup>-</sup> crecieron entre los 2 y los 28 días. Con el CP1, se registraron a los 2 días valores inferiores a los del propio CP1 (evidenciando el efecto de dilución); y, posteriormente, a los 28 días, valores superiores a los del CP1, por lo cual la adición A no provocó una disminución de los cationes alcalinos dado

later on, at 28 days, values were higher, possibly because the contribution of alkaline cations of O additions (4.76% Na<sub>2</sub>O<sub>total</sub>) was higher than the CP1 (1.24%) Table 1. Regarding CP2, OH concentrations appeared above the CP2 starting at 2 days with a stimulation effect of the hydration incited by the particles of addition, acting on as nucleation points of portlandite crystals liberated from cement hydration.

In the other hand CaO concentration in admixtures were decreasing with age. In PC1 starting values were higher than the PC1 itself evidencing a stimulation effect from hydration reactions. At 28 days values were lower than those of the CP1, which indicated the pozzolan behavior of the addition. With CP2, CaO concentrations of admixtures were comparable to those of CP2 at 2 days, which prove the stimulating effect since they contained a smaller amount of portland cement for liberating calcium hydroxide. At 28 days, values appeared to be lower than CP2, which confirmed pozzolanic activity.

In the case of admixtures with A addition, OH concentrations grew between 2 and 28 days. With CP1, at 2 days, values lower than those of the CP1 itself were registered (evidencing the dilution effect); and at 28 days values higher than CP1, reason why addition A did not provoked a decrease of alkaline cations since it

que poseía 1,53 %  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ , Tabla 1. Mientras que las concentraciones de CaO fueron decrecientes con la edad entre 2 y 7 días, mostrando al principio valores superiores a los del propio CP1 (evidenciando un efecto estimulador de las reacciones de hidratación) y, posteriormente, entre los 7 y los 28 días, se manifestó una disminución de la concentración de CaO con el aumento del porcentaje de reemplazo, mostrando simultáneamente el efecto de dilución y el comportamiento puzolánico de la adición.

En el caso de las mezclas con el CP2, se observan las mismas intencionalidades de comportamientos, si bien en las primeras edades las concentraciones de  $\text{OH}^-$  de las mezclas aparecieron por encima del CP2, lo hicieron en forma gradual con respecto al porcentaje de adición, evidenciando el efecto de dilución. Las concentraciones de CaO de las mezclas fueron comparables a las del CP2 a los 2 días, confirmando el efecto de estimulación. A los 28 días la disminución gradual de las concentraciones de CaO reafirmó el efecto de dilución y la puzolanicidad de la adición.

Por ultimo, con respecto a la adición C, las concentraciones de  $\text{OH}^-$  de sus mezclas, fueron crecientes con la edad, registrándose los mayores valores para la mezcla 60/40, dado que la adición C aportó mayor cantidad de cationes alcalinos (9,04%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ ) que ambos cementos, 1,24% el CP1 y 0,56% el CP2, Tabla 1. Por otra parte, las concentraciones de CaO, fueron decrecientes con la edad y con el porcentaje de reemplazo, mostrando el efecto de dilución. Sin embargo sus valores resultaron menores a los estimados matemáticamente suponiendo a la adición como un inerte, evidenciando la actividad puzolánica.

Con respecto al comportamiento de una misma puzolana natural frente a dos cementos de diferente composición mineralógica: en las mezclas con las adiciones puzolánicas O y A, con el CP1, se presentaron tendencias semejantes: las concentraciones de  $\text{OH}^-$  a 2 y 28 días se presentaron por debajo y por encima de la del CP1, respectivamente, y las de CaO a la inversa; mientras que para las mezclas con la adición C, se presentaron siempre por encima las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y siempre por debajo con las concentraciones de CaO. En todas las mezclas con el CP2, las concentraciones de  $\text{OH}^-$  se presentaron por encima y las de CaO, por debajo. Resultando para las adiciones puzolánicas silícico férreo alumínica (la O) y silícico alumínica (la A), distintos comportamientos según sea el cemento con el cual se mezclen; mientras que la adición alumínico silícica (la C) presentó la misma tendencia frente a cementos de composiciones mineralógicas opuestas. Todo lo cual permite afirmar que las adiciones puzolánicas no siempre se comportan igual frente a distintos cementos; fortaleciendo el

*had 1.53%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$  (Table 1). However, the CaO concentrations decreased with age between 2 and 7 days, showing at the beginning higher values than those of the CP1 itself (evidencing a stimulation effect of hydration reactions), later on, between 7 and 28 days, there was a decrease of the CaO concentration and an increase of replacement percentage, showing at the same time the dilution effect and the pozzolan behavior of the addition.*

*In the case of CP2 mixtures, behavior tendencies were observed. However, at early ages the  $\text{OH}^-$  concentrations in the mixture gradually appeared above the CP2 as for the mixture percentage, evidencing the dilution effect. The CaO concentrations of the mixtures were similar to those of the CP2 at 2 days, which confirmed the stimulation effect. At 28 days the gradual decrease of CaO concentrations confirmed the dilution effect and the pozzolanicity of the addition.*

*As for addition C, the  $\text{OH}^-$  concentrations of their mixtures were increasing with age. The highest value registered was for the 60/40 mixtures since addition C brought a bigger amount of alkaline cations (9.04%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}$ ) than CP1 (1.24%) and CP2 (0.56 %) (Table 1). In another hand, CaO concentrations decreased with age and with replacement percentage, which showed the dilution effect. However its values were lower than those mathematically reckoned assuming the addition as an inert, which evidenced the pozzolan activity.*

*Regarding behavior of one natural pozzolan in contrast with two portland cements of different mineralogical composition, in mixtures CP1 with pozzolan additions O and A, similar tendencies were found:  $\text{OH}^-$  concentrations, at 2 and 28 days, were below and above those of the CP1 respectively; and those of CaO vice versa; while for mixtures with admixture C they always appeared above  $\text{OH}^-$  concentrations, and always below those of the CaO. In all CP2 mixtures,  $\text{OH}^-$  concentrations appeared above, and those of CaO were below. Resulting behavior for silica ferrous aluminum pozzolan addition (O) and silica aluminum (A) is according to the cement it has been mixed with; while aluminum silica addition (C) showed the same tendency in portland cement of opposite mineralogical composition. Accordingly it is inferred that additions do not have always the same behavior when confronted to different portland cements, which prove that some*

estudio en el cual, algunas adiciones que presentan actividad puzolánica con cal, no la presentan con cemento y viceversa (13).

En las Figuras 1, 2 y 3, se presentan las curvas calorimétricas realizadas durante las primeras 48 horas, para las muestras con las adiciones O, A y C, respectivamente.

En la Figura 1, las curvas de liberación de calor de las mezclas con el CP1, presentaron en el primer mínimo y en el segundo y tercer máximos, un adelanto con respecto al CP1. Sin embargo, la mezcla 60/40 mostró un retraso con respecto a la 80/20. Con respecto a la intensidad de las velocidades de liberación de calor en dichos puntos singulares fueron menores que las del patrón de referencia. A su vez disminuyó con el aumento del porcentaje de reemplazo para el primer mínimo y el segundo máximo, mientras que para el tercer máximo aumentó con el incremento del porcentaje de adición incorporado.

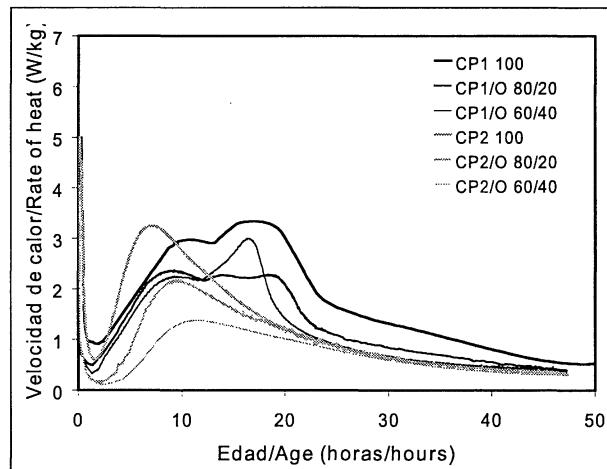


Figura 1.- Curvas calorimétricas con la adición O.  
Figure 1.- Calorimetric curves with addition O.

*additions that show pozzolan activity with lime does not show it with portland cement and vice versa (13).*

*Figures 1, 2 and 3 represent calorimetric curves corresponding to the first 48 hours for samples with additions O, A and C respectively.*

*In Figure 1, curves of heat release of mixtures with CP1 displayed in first minimum, and second and third maxima, a progress regarding the CP1. However mixture 60/40 displayed a deceleration compared to mixture 80/20. As for the speed of heat release in those particular points, they were lower than those of the reference. The increase of the replacement percentage slowed down on the first minimum and second maximum, while the third maximum went up with the increase of the addition percentage.*

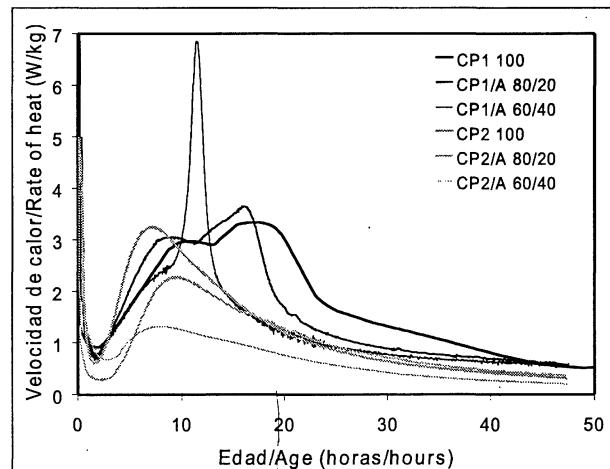


Figura 2.- Curvas calorimétricas con la adición A.  
Figure 2.- Calorimetric curves with addition A.

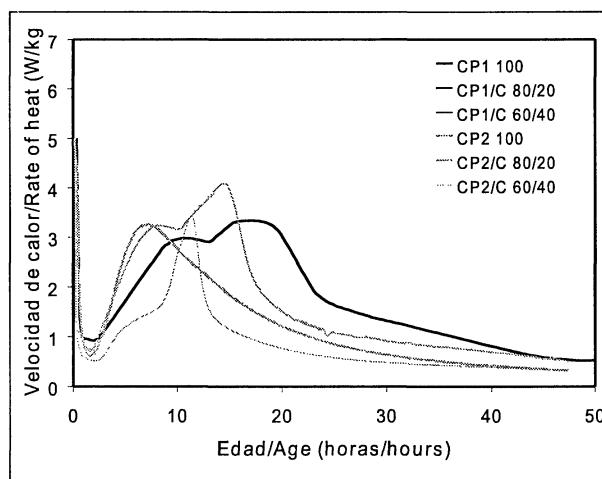


Figura 3.- Curvas calorimétricas con la adición C.  
Figure 3.- Calorimetric curves with addition C.

Para las muestras con el CP2, Figura 1, el primer mínimo y el segundo máximo se retrasaron, y más con el aumento del porcentaje de reemplazo. Con respecto a la velocidad de liberación de calor, se observó una atenuación con respecto a los del cemento puro, creciente con el aumento del porcentaje de reemplazo.

En la Figura 2, las curvas de liberación de calor de las mezclas con el CP1, presentaron en el primer mínimo y en el segundo y tercer máximos, un adelanto con respecto al CP1, creciente con el aumento del porcentaje de reemplazo. Con respecto a la intensidad de las velocidades de liberación de calor en dichos puntos singulares fue menor que la del patrón de referencia en el primer mínimo; en el segundo máximo disminuyó con el aumento del porcentaje de reemplazo, sin embargo el de la mezcla 80/20 fue mayor que el del patrón de referencia. Para el tercer máximo aumentó con el incremento del porcentaje de adición incorporado y fue para ambas mezclas, mayor que la del CP1.

Para las muestras con el CP2, Figura 2, el primer mínimo y el segundo máximo se retrasaron, y más con el aumento del porcentaje de reemplazo. Con respecto a la velocidad de liberación de calor en el primer mínimo aumentó; en el segundo máximo se observó una atenuación con respecto al del cemento puro, creciente con el aumento del porcentaje de reemplazo.

En la Figura 3, las curvas de liberación de calor de las mezclas con el CP1, presentaron en el primer mínimo un adelanto, y un retraso, con el aumento del porcentaje de reemplazo; en el segundo y tercer máximos, un adelanto con respecto al CP1, creciente con el aumento del porcentaje de reemplazo. Con respecto a la intensidad de las velocidades de liberación de calor en dichos puntos singulares, se atenuó con el aumento del porcentaje de reemplazo. Sin embargo el segundo máximo de la mezcla 80/20 fue mayor que el del patrón. La velocidad del tercer máximo fue para ambas mezclas mayor que la del CP1.

Para las muestras con el CP2, Figura 3, el primer mínimo y el segundo máximo se retrasaron, y más con el aumento del porcentaje de reemplazo. Con respecto a la velocidad de liberación de calor en los puntos singulares, se observó una atenuación respecto al cemento puro, decreciente en el primer mínimo y creciente en el segundo máximo con el aumento del porcentaje de reemplazo.

En este caso, del análisis de las curvas calorimétricas, el comportamiento de las puzolanas naturales difiere según sea el cemento portland utilizado y también según sea el porcentaje de adición incorporado. Por una parte en la mayoría de las mezclas con el CP1, se

*In CP2 samples (Figure 1), the first minimum and second maximum slowed down, and more with the increase of replacement percentage. As for the heat release speed a retardment was observed compared to this on pure cement, which augmented as the replacement percentage increased.*

*Curves of heat release (Figure 2) in admixtures with the CP1 showed in the first minimum and second and third maxima, a progress with respect to CP1 that sped up when the replacement percentage grew. The speed rate of heat release in such particular points was lesser than the reference model for the first minimum and decreased in the second maximum, however in mix 80/20 it was higher than the reference model. The third maximum augmented with the increase of the addition percentage added, for both mixes it was higher than this of the CP1.*

*In samples made with CP2 (Figure 2) the first minimum and second maximum slowed down, and even more with increasing replacement percentage. Speed rate of heat release augmented in the first minimum; in the second maximum a retardment compared to this of pure cement was observed which grew with replacement percentage increase.*

*Curves of heat release of CP1 mixtures (Figure 3) represented a progress in the first minimum and a retardment with the increase of replacement percentage. In the second and third maximum a progress compared to this of the CP1 that grew with increasing replacement percentage. Regarding speed rate of heat release in such particular points slowed down with augment of replacement percentage. However the second maximum of the 80/20 mix was bigger than this of the model. The speed of the third maximum was higher than this of the CP1 for both mixes.*

*In samples made with CP2 (Figure 3) the first minimum and the second maximum were retarded, and still more when increasing the replacement percentage. Regarding heat release speed in those particular points, a slow down was observed compared with this of pure cement, decreasing in the first minimum and growing in the second maximum with the increase of the replacement percentage.*

*Analysis of calorimetric curves indicates that behavior of natural pozzolans vary in accordance with the kind of portland cement used and also with the addition percentage. In one hand, in most of the mixtures with CP1, the appearance of the particular points was in*

producieron adelantos en la aparición de los puntos singulares, que pudieron deberse a una aceleración de las reacciones, como ha sido expresado por unos autores (6) y más al aumentar el porcentaje de adición (excepto con la adición O). En cambio, en las mezclas con el CP2, se han registrado retrasos y más al aumentar el porcentaje de reemplazo, como ha sido expresado por otros autores (9).

En todos los casos el segundo máximo resultó menor a medida que aumentó el porcentaje de adición tanto con el CP1 como con el CP2; mientras que el tercer máximo (con el CP1) crecía con el aumento del porcentaje de reemplazo para las mezclas con las adiciones O y A, y mayor que el propio CP1 para las adiciones A y C. En general, en coincidencia con los momentos en los cuales ocurrieron el primer mínimo y el segundo máximo, se produjeron los tiempos iniciales y finales de fraguado de las mezclas, respectivamente, excepto el inicio de fraguado de la mezcla CP1/A 60/40.

En la Tabla 5 puede observarse el calor total desarrollado durante las primeras 48 horas de hidratación de las muestras. Los valores obtenidos ponen de manifiesto un efecto de dilución por haber resultado siempre los valores de las mezclas 60/40 menores que los de las mezclas 80/20 y éstas, a su vez, que los respectivos patrones, como ha sido anticipado en anteriores investigaciones (8, 9). También se ha podido evidenciar el efecto estimulador de las reacciones de hidratación ejercido por las partículas de las puzolanas, en coincidencia con experiencias anteriores (6-8) y también un efecto a modo de focos de disipación de calor (7), por haber resultado sus valores superiores e inferiores respectivamente a los proporcionales de los respectivos patrones de referencia (238 y 178 kJ/kg para 20 y 40% de reemplazo del CP1, y 169 y 127 kJ/kg para 20 y 40% de reemplazo del CP2).

*advance, that could be due to an acceleration of reactions, as pointed out by some authors (6), and still more with augment of addition percentage (except for addition O). In another hand, in mixtures with CP2 retardments have been registered that increase as the replacement percentage grew, according to other authors (9).*

*In all cases the second maximum appeared to be diminishing as the addition percentage augmented, both in the CP1 and in the CP2, while for mixtures O and A, the third maximum (with CP1) appeared to be growing as the replacement percentage grew and was bigger than the own CP1 for A and C additions. In general terms, initial and final setting times of mixes coinciding with appearance time of the first minimum and the second maximum occurred at initial and final time respectively, except for the initial setting time of mix CP1/A 60/40.*

*Table 5 shows the total heat developed in samples during the first 48 hydration hours. Values obtained indicate a dilution effect, for values of mixes 60/40 have been always smaller than those of mixes 80/20, and in turn than the respective models, as a previous research anticipated (8, 9). Moreover, the stimulating effect of hydration reaction that the pozzolan particles exerted on the pozzolan particles has been observed coinciding with previous research (6 -8); and also an effect shaped as focal points of heat dispersion (7) since its values have been evidenced higher and lower, respectively, than the equivalent of each reference model (238 and 178 kJ/kg for 20 and 40 % of the CP1 replacement, and 169 and 127 kJ/kg for 20 and 40% of the CP2 replacement).*

TABLA 5/TABLE 5

Calor total a las 48 horas  
(*Total heat at 48 hours*)

Muestra <i>Sample</i>	Calor total, kJ/kg <i>Total heat, kJ/kg</i>
CP1 100	298
CP1/O 80/20	217
CP1/O 60/40	196
CP1/A 80/20	269
CP1/A 60/40	231
CP1/C 80/20	275
CP1/C 60/40	149

Muestra <i>Sample</i>	Calor total, kJ/kg <i>Total heat, kJ/kg</i>
CP2 100	212
CP2/O 80/20	153
CP2/O 60/40	117
CP2/A 80/20	167
CP2/A 60/40	113
CP2/C 80/20	195
CP2/C 60/40	105

Generalizando los comportamientos observados, puede interpretarse que la incorporación de las puzolanas naturales, sea cual fuera la composición mineralógica del cemento portland con el cual se mezclen, en principio ejerce un efecto de estimulación de las reacciones de hidratación de los componentes del cemento portland, por el aumento de hidróxido de calcio verificado por la ubicación de sus puntos representativos en el ensayo de puzolanicidad (en la zona de sobresaturación, Tabla 4). Dicho efecto después de las primeras horas comienza a detenerse para hacerse notable el efecto de dilución por el porcentaje de reemplazo, por la disminución creciente de las velocidades de liberación de calor principalmente en el segundo máximo (Figuras 1-3) y en el calor total (Tabla 5). Para los cementos con elevado contenido de  $C_3A$ , la incorporación de puzolanas naturales, más bien acelera las reacciones (posiblemente hasta un determinado porcentaje); para los cementos de bajo contenido de  $C_3A$ , a medida que aumenta el contenido de puzolanas naturales las reacciones se desaceleran. De tal manera que al cabo de 48 horas las partículas de puzolanas naturales alcanzan a actuar a modo de focos de disipación del calor, puesto que el calor total de las algunas mezclas 80/20 y 60/40 ha resultado menor al 80 y 60%, respectivamente, del calor total liberado por los cementos portland puros (Tabla 5). Posteriormente, se manifiesta la actividad puzolánica que se acelera con el tiempo y con el aumento del porcentaje de reemplazo, puesto que la disminución relativa de las  $[CaO]$  ha resultado creciente (Tabla 4).

#### 4. CONCLUSIONES

De la experiencia realizada con dos tipos de cemento con composiciones mineralógicas extremas y con las puzolanas naturales utilizados, se puede concluir que:

- No todas las puzolanas naturales muestran igual puzolanicidad cuando se ensayan junto a cementos de distinta composición mineralógica.
- La génesis, evolución y desarrollo de las curvas de liberación de calor (adelantos o retrasos, incrementos o atenuaciones), de sus cementos de mezcla, resultan ser intensamente afectados por las características mineralógicas de los cementos portland.
- En general los adelantos o retrasos en la aparición de los puntos singulares de las curvas calorimétricas dependen fuertemente del tipo de cemento utilizado en las mezclas, adelantándose para las mezclas con los cementos de elevado contenido en  $C_3A$  y atrasándose para los de bajo contenido de  $C_3A$ .

*The interpretation drawn from the general behaviors observed is that incorporation of natural pozzolans, no matter what the mineralogical composition of the portland cement is, starts provoking a stimulation effect of cement compounds due to the increase of calcium hydroxide, verified through localized points found in the pozzolanicity test (in supersaturation zone, Table 4). Such an effect, after the first hours, starts slowing down and the dilution effect caused by the replacement percentage starts to be noticeable, due to the decrease of heat release speed, mainly in the second maximum (Figures 1-3) and of total heat (Table 5). For cements of high  $C_3A$  content, incorporation of these pozzolans accelerated reactions to an extent (possibly some percentage). For cements of low  $C_3A$  content, the more the content of those natural pozzolans augmented, the more the reactions slowed down, in such a way, at 48 hours, in these natural pozzolans particle behavior could be considered as focal points of heat dispersion, yet the total heat of some 80/20 and 60/40 mixes ended to be below 80 and 60 % respectively of the total heat released by pure portland cements (Table 5). Later on the pozzolan activity showed up and goes accelerating with time and with the increase of replacement percentage, since the relative decrease of  $[CaO]$  has speeded up (Table 4).*

#### 4. CONCLUSIONS

*From the experiment carried out with two types of portland cement having extreme mineralogical composition, and with the three pozzolans used, the following conclusions were drawn up:*

- . Not all natural pozzolans show the same pozzolan activity when tested with portland cements of different mineralogical composition.*
- . Origin, evolution and development of the curves of heat evolution (progress or slow down, increases or decreases) of the mixed cements, appear to be deeply influenced by mineralogical characteristics of portland cements.*
- . Generally advanced and retarded appearance of particular points in calorimetric curves depend mainly on these natural pozzolans on the kind of cement used in the mixture, being in progress for portland cements with high  $C_3A$  content, and slowing down for those of low, low  $C_3A$  content.*

· En la velocidad de liberación de calor del tercer máximo de la curva calorimétrica correspondiente se ha observado, un aumento con el incremento del porcentaje de reemplazo y/o valores superiores al del cemento de referencia.

· Los valores de calor total, obtenidos al cabo de 48 horas, permiten verificar con la utilización de los dos cementos empleados y con los dos porcentajes de reemplazos usados, los efectos de dilución, estimulación y el comportamiento a modo de focos de disipación del calor.

## 5. AGRADECIMIENTOS

A la Fundación Rotaria y a la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires por la financiación de las investigaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Taylor, «La química de los cementos» Ediciones Urmo (1971), capítulo 14.
- (2) Norma EN 197, "Cemento: Composiciones, especificaciones y criterios de conformidad para cementos comunes" (2000).
- (3) Mehta, "Pozzolanic and Cementitious Byproducts as Mineral Admixtures for Concrete - A Critical Review" Fly Ash, Silica Fume Slag & Other Mineral By Products in Concrete. ACI SP 79-1 (1993), pp. 1-46.
- (4) Talero Morales, "Contribución al Estudio Analítico y Físico-Químico del Sistema: Cementos Puzolánicos-Yeso-Agua (a  $20 \pm 2$  °C)", Tesis Doctoral (1986).
- (5) Mejía Gutierrez, "Contribución al estudio analítico y físico-químico del sistema cementos portland-puzolanas y escoria siderúrgica-cloruros y agua", Tesis Doctoral (1997).
- (6) Takemoto y Uchikawa, «Hydratation des ciments pouzzolaniques» 7<sup>mo</sup> Congreso Internacional de Química del Cemento. IV (1980), pp. 2/1-2/29.
- (7) Rahhal y Batic, «Mineral Admixtures Contribution to Heat of Hydration Development» Cement, Concrete and Aggregates. Vol 19 (1994), pp. 150-158.
- (8) Sánchez de Rojas y Frías, "The pozzolanic activity if different materials, its influence on the hydration heat in mortars" Cement and Concrete Research. Vol. 26 (1996), pp. 203-213.
- (9) Sánchez de Rojas, Luxán, Frías y García, "The influence of different additions on portland cement hydration heat" Cement and Concrete Research. Vol. 23 (1993), pp. 46-54.
- (10) Shannag y Yeginobali, «Properties of Pastes, Mortars and Concretes Containing Natural Pozzolan» Cement and Concrete Research. Vol. 25 (1995), pp. 647-657.
- (11) Rahhal y Batic, «Influencia de la finura de las adiciones minerales activas sobre el calor de hidratación» Hormigón N° 25 (1994), pp. 37-46 y Casa N° 80, pp. 64-68.
- (12) Rahhal y Batic, «Seguimiento de la reacción puzolánica de cementos compuestos por DRX» Anales de la Asociación Química Argentina. Vol 83 N° 1-2 (1995), pp. 35-47.
- (13) Tashiro, Ikeda e Inoue, «Evaluation of Pozzolanic Activity by the Electric Resistance Measurement Method» Cement Concrete Research. Vol. 24 (1994), pp. 1133-1139.
- (14) Luxán, «Estudio de las puzolanas de origen volcánico mediante espectroscopía de absorción infrarroja» Cuadernos de Investigación, Instituto Eduardo Torroja, N° 32 (1976), pp. 5-21.
- (15) Mullick, Babu y Bhaskara Rao, «Evaluation of pozzolanic activity and its impact on specification of blended cements» 8<sup>vo</sup> Congreso Internacional de Química del Cemento. IV (1986), pp. 308-311.

. *In heat release speed on the third maximum of the corresponding calorimetric curve, an increase was observed when augmenting the replacement percentage, and/or higher values than those of the reference cement.*

. *Total heat values, obtained at 48 hours, allow to verify, using the two portland cements and the two replacement percentages, the dilution and stimulation effects of hydration and the behavior which results as focal points of heat release from particles of natural pozzolans tested.*

## 5. ACKNOWLEDGEMENTS

*We want to thank the Rotary Foundation and the Central National University of Buenos Aires Province for financing this research.*