

USO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) EN EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO

Teresa M. Piqué, Analía Vázquez*

RESUMEN

Este trabajo es una revisión bibliográfica sobre el uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) como posible técnica para estudiar la hidratación del cemento. Se compararon trabajos en los que se estudió la hidratación de distintas pastas a edades tempranas. En los mismos se analizó el crecimiento de los productos de hidratación desde que el cemento es mezclado con el agua. Las pastas de cemento utilizadas en dos de los trabajos son modificadas con polímeros por lo que se aprecia el retardo en el crecimiento de uno de los productos de hidratación (hidróxido de calcio) en el tiempo por acción de los polímeros dentro de la matriz de cemento. Los picos más importantes son: el hidróxido de calcio, el yeso, el silicato de calcio hidratado, el carbonato de calcio y el de etringita. El pico a los 3643 cm^{-1} corresponde al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que se forma mientras las fases de silicato se disuelven. El yeso genera un pico a los 3550 cm^{-1} . Los picos a 1796 , 2513 , 2875 , 2983 y $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se deben al carbonato de calcio. Los carbonatos se ven para los números de onda 1428 cm^{-1} , 878 cm^{-1} y 736 cm^{-1} . En el rango de $970\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se observó un crecimiento del silicato de calcio hidratado (C-S-H) a medida que se produce la hidratación. Se han detectado picos a 1225 cm^{-1} después de la hidratación, que apunta a la formación temprana de etringita.

Palabras claves: espectroscopia infrarroja; hidratación del cemento

SUMMARY

This work consists of a literature review on the use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) as a possible technique to study the hydration of cement. We compared studies in which we studied the hydration of different pastes at early ages. It was also analyzed the growth of the hydration products when the cement is mixed with water. Cement pastes used in two of the works are modified with polymers, which can be seen by the delay in growth of one of the hydration products (calcium hydroxide) in time by action of the polymers within the cement matrix. Major peaks are: calcium hydroxide, gypsum, hydrated calcium silicate, calcium carbonate and the ettringite. The peak at 3643 cm^{-1} corresponding to calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), which is formed while the silicate phases are dissolved. The gypsum generates a peak at 3550 cm^{-1} . The peaks at 1796 , 2513 , 2875 , 2983 and $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ were due to calcium carbonate. The carbonates occur for wavenumbers 1428 cm^{-1} , 878 cm^{-1} and 736 cm^{-1} . In the range of $970\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ was observed an increase of calcium silicate hydrate (CSH) as hydration occurs. Peaks were detected at 1225 cm^{-1} after hydration, which points to the early formation of ettringite.

Keywords: infrared spectroscopy, cement hydration.

RESUMO

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica sobre o uso da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) como uma possível técnica para estudar a hidratação do cimento. Comparamos os trabalhos nos quais se estudou a hidratação de diferentes massas com pouca idade. Nos mesmos foi analisado o crescimento dos produtos de hidratação quando o cimento foi misturado com a água. As massas de cimento utilizadas em dois dos trabalhos são modificadas com polímeros pelo que se observa o retardamento no crescimento de um dos produtos

*Grupo de Polímeros y Materiales Compuestos- Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (INTECIN). Laboratorio de Química de Materiales- Laboratorio de Materiales y Estructuras- Departamento de Construcciones- Facultad de Ingeniería- Universidad de Buenos Aires (UBA). Analía Vázquez funge como autora responsable.

de hidratação (hidróxido de cálcio) no tempo por ação dos polímeros dentro da matriz de cimento. Os picos mais importantes são: o hidróxido de cálcio, o gesso, o silicato de cálcio hidratado, o carbonato de cálcio e o de etringita. O pico aos 3643 cm^{-1} corresponde ao hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que se forma enquanto as fases de silicato se dissolvem. O gesso gera um pico aos 3550 cm^{-1} . Os picos a 1796 , 2513 , 2875 , 2983 e $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se devem ao carbonato de cálcio. Os carbonatos são observados para os números de onda 1428 cm^{-1} , 878 cm^{-1} e 736 cm^{-1} . Na faixa de $970\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se observou um crescimento do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na medida em que se produz a hidratação. Detectaram-se picos a 1225 cm^{-1} depois da hidratação, que aponta à formação precoce de etringita.

Palavras chave: espectroscopia infravermelha, hidratação do cimento.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de esta técnica en el área de investigación del cemento y hormigón [concreto] data de 1968, en el Quinto Simposio de Química del Cemento en Tokio. La Espectroscopia Infrarroja (IR) tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo y cuantitativo de los grupos funcionales presentes en el material. Las áreas de aplicación pueden ser: la determinación del progreso en la hidratación, las reacciones con distintos aditivos, la cristalinidad de los productos de hidratación y la identificación de las distintas fases. El estudio de las fases hidratadas está limitado a una estimación cualitativa. Se estudia la formación de los compuestos hidratados de la pasta de cemento como el silicato de calcio hidratado (C-S-H), el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la etringita y también la existencia de carbonatación¹.

El objetivo de este trabajo es introducir a los usuarios de materiales con matrices de cemento sobre las posibilidades que tiene esta técnica en cuanto a su uso que es el seguimiento de la hidratación de pastas de cemento a medida que se van formando los productos de hidratación. Se identificarán las longitudes de onda correspondiente para cada grupo funcional y se ilustrarán los resultados por medio de tres trabajos en que la hidratación se sigue desde el momento en que la pasta de cemento se mezcla con el agua.

PRINCIPIOS BÁSICOS DE FUNCIONAMIENTO DEL IR

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo (Tabla 1)².

Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.

Infrarrojo	cm^{-1}
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR.

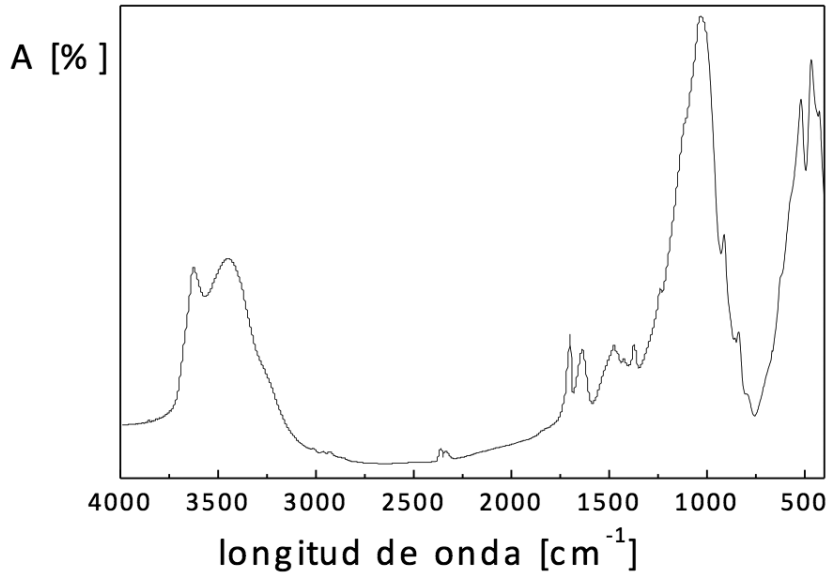
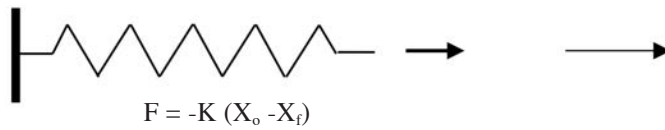


Fig. 1. Absorción [% A] versus longitud de onda [cm⁻¹].

Cuando se hace un análisis IR se mide la intensidad del haz antes (I_0) y después (I) de que interaccione con la muestra. El resultado se expresa en función de la frecuencia de la luz incidente³. Para estudiar las frecuencias se utiliza el modelo del Oscilador Armónico Simple (OAS) basado en la Ley de Hooke. La molécula será considerada como las dos masas (m_1 y m_2) que están unidas por un resorte de constante K .



Si se consideran las moléculas como dos masas unidas por un resorte:



Fig. 2. Esquema de oscilador armónico aplicado al análisis de frecuencias de las moléculas.

Si hay resonancia entre la frecuencia de la vibración, la luz es absorbida y se produce un desplazamiento que genera una energía potencial (E).

$$E = \frac{1}{2} \cdot K \cdot y^2 \tag{1}$$

siendo K la constante de la fuerza del enlace e y el desplazamiento.

Una frecuencia natural de vibración para un sistema se puede expresar como:

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

donde:

v_m es la frecuencia de un modo de vibración natural que depende solo de K y μ .

K es la fuerza del enlace.

m_1 y m_2 son las masas de los átomos.

μ es la masa reducida.

Se produce la absorción si la frecuencia del haz incidente coincide con v_m .

El modelo OAS tiene como contrapartida que ignora algunos efectos, como por ejemplo de rotura de enlaces³.

LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

La hidratación del cemento es un proceso físico-químico bastante complejo. La hidratación ocurre desde que el cemento entra en contacto con el agua, cambiando de un estado fluido a uno sólido. Es fundamental conocer los mecanismos de hidratación para conocer las propiedades finales del hormigón [concreto].

La hidratación es un proceso que cambia a medida que pasa el tiempo. Se empieza a contar desde que el cemento entra en contacto con el agua. Las etapas de hidratación pueden dividirse en cinco. La primera etapa es la de disolución, en la que el cemento se mezcla con el agua. Dura aproximadamente una hora. Durante esta etapa se forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etringita y comienza la hidratación del silicato tricálcico.

Durante la segunda etapa, después de la primera hora y hasta las tres horas y media, aproximadamente, los productos de hidratación crecen hasta estar en contacto los unos con los otros, se forma silicato de calcio hidratado, más etringita y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La tercera etapa se conoce también como fraguado de la pasta. Sucede entre las tres horas y media y las siete horas. Estando los productos de hidratación en contacto los unos con los otros, la pasta pierde movilidad, perdiendo también su comportamiento plástico y comenzando a comportarse como un sólido. Durante este período domina la hidratación del silicato tricálcico observándose una importante producción de silicato de calcio hidratado y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Cuando la pasta ya fraguó, comienza en endurecimiento de la misma. Se termina de consumir el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presente en el cemento y la etringita se transforma en monosulfatos, que tienen mayor densidad. Mientras tanto el silicato tricálcico continúa hidratándose aumentando el contenido de silicato de calcio hidratado en la pasta endurecida. Endurecida la pasta, comienza un proceso difusivo, por lo que el proceso desacelera. La hidratación continúa pero de forma más lenta⁴.

ESTADO DEL ARTE

Ylmén *et. al.*, (2007)⁵ utilizó Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) mediante "Reflectancia Difusa" para monitorear la transformación química de los productos de hidratación del cemento durante las tres primeras etapas de la hidratación. Para el estudio del cemento y de las pastas de cemento se fabricaron pastillas de bromuro de potasio (KBr).

Para estudiar la hidratación desde que el cemento entra en contacto con el agua debieron detener la hidratación a tiempos predeterminados. En este trabajo se utilizó la técnica de congelamiento en seco con nitrógeno líquido. Con esta técnica se asegura que se retardaran los procesos químicos, mientras la evaporación de agua a bajas temperaturas minimiza las transformaciones químicas inducidas térmicamente. Hay que tener en cuenta que con este método puede ser afectada la morfología de la muestra, por ejemplo, el agua absorbida en la etringita puede ser parcialmente removida y las propiedades morfológicas pueden cambiar con la extracción del agua. En la Tabla 2 se presentan posibles asignaciones para las diferentes bandas encontradas en los espectros que se verán a continuación:

Tabla 2. Asignación posible a los picos observados en las siguientes figuras⁵.

Longitudes de onda [cm ⁻¹]	Asignación posible
656-658	ν_4 of SiO ₄
714	ν_4 of CO ₃
847-848	Al-O, Al-OH
877-878	ν_2 of CO ₃
1011-1080	Sílice polimerizada
~ 1100-1200	ν_3 of SO ₄
1200-1202	Singenita, thenardita
1400-1500	CO ₃
1620-1624	ν_2 del agua en los sulfatos
1640-1650	ν_2 H ₂ O
1682-1684	ν_2 del agua en los sulfatos
1795-1796	CaCO ₃
2513-2514	CaCO ₃
2875-2879	CaCO ₃
2983-2984	CaCO ₃
3319-3327	Singenita, thenardita
3398-3408	ν_3 del agua en los capilares
3457	$\nu_1 + \nu_3$ del H ₂ O
3554	ν_3 del agua en el yeso
3611	sulfato de calcio anhidro
3641-3644	Ca(OH) ₂

Siendo ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 distintos modos vibracionales.

En las Figuras 3, 4 y 5 se observa el proceso de hidratación monitoreado desde que el cemento entra en contacto con el agua hasta las siguientes seis horas. Lo que se observa en la Fig. 3 es el espectro completo del cemento hidratado y del no hidratado. En la zona de 900 a 1200 cm⁻¹ se pueden ver pequeños picos. Estos resaltan el proceso de hidratación observándose el crecimiento de la banda desde los 15 segundos. Se utiliza como referencia el espectro del cemento no hidratado.

Debido a la presencia de agua absorbida por los sulfatos, en el espectro de cemento anhidrido aparecen dos picos, uno a 1623 cm⁻¹ y otro más pequeño a los 1684 cm⁻¹. El agua es absorbida sobre todo en el yeso que también genera un pico a los 3550 cm⁻¹. La banda en el cemento anhidro a los 3661 cm⁻¹ corresponde a agua absorbida de otros componentes.

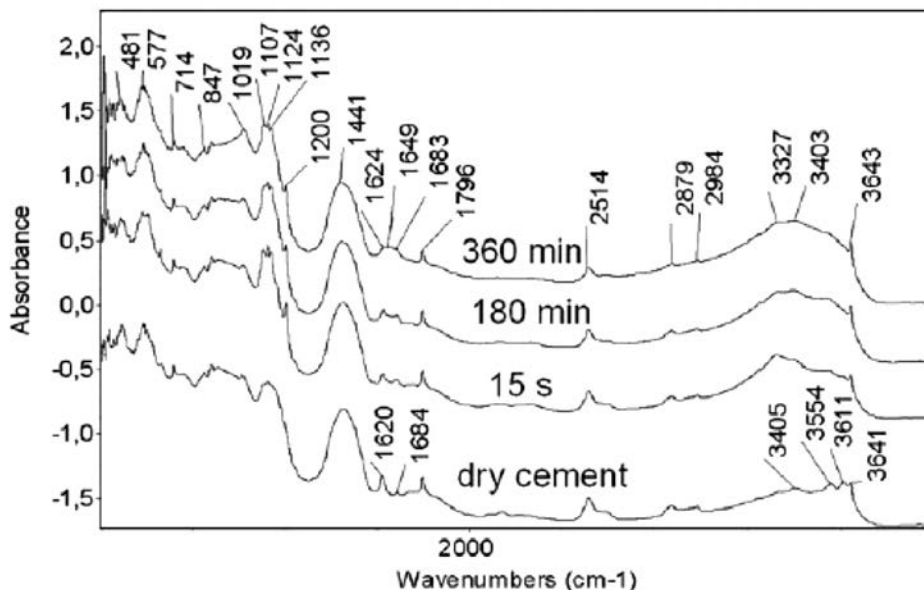


Fig. 3. Absorción del cemento seco como fue recibido y cemento hidratado durante 15 segundos, 180 minutos y 360 minutos luego que el cemento fue mezclado con el agua⁵. Reimpresión de Cement and Concrete Research, Vol 39/ 5, R. Ylmén, U. Jäglid, B.-M. Steenari y I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, páginas No. 433-439, Copyright (2009), con permiso de Elsevier.

Las bandas que se forman a los 15 segundos no pueden ser asociadas al endurecimiento del cemento. Estas se van a utilizar como referencia en la Fig. 4.

Los sulfatos presentes en el cemento Portland originalmente son yeso, sulfato de calcio semihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de calcio anhídrido (CaSO_4). Cuando se añade agua al cemento los sulfatos reaccionan con los aluminatos produciendo etringita.

Las bandas características de los sulfatos se encuentran generalmente en el rango de los 1100-1200 cm^{-1} . Resulta difícil interpretar esta área del espectro debido a que los sulfatos generan numerosos picos y se generan superposiciones, es por esto que no se hace un análisis en profundidad de esta zona del espectro.

En la Fig. 3 pueden observarse picos en el cemento anhídrido en los 1100-1200 cm^{-1} , debido a la presencia de sulfatos amorfos. A los 15 segundos de hidratación se transforman en los picos hallados en 1100, 1200 y 3320 cm^{-1} indicando una rápida disolución del sulfato seguido de la cristalización de los mismos. Esto demostraría la cristalización temprana de los sulfatos que permanecerían luego inactivos⁵. En la Fig. 4 se observan cambios hasta los 30 minutos, en consistencia con la formación de etringita, para luego no ver modificaciones significativas.

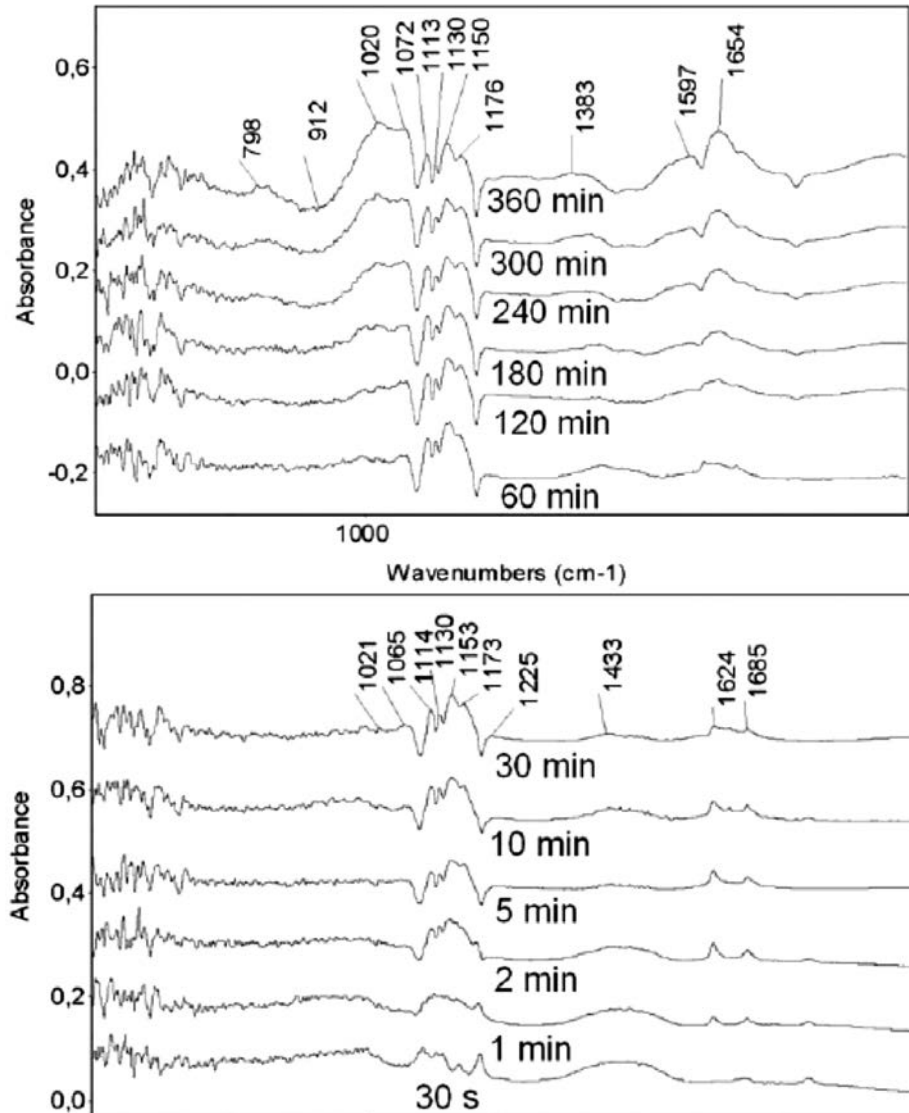


Fig. 4. Espectro de cemento hidratado para distintos tiempos de hidratación desde 30 segundos a 360 minutos en el rango de 500-2000 cm^{-1} en los cuales se ha restado el espectro de 15 segundos⁵. Reimpresión de Cement and Concrete Research, Vol 39/ 5, R. Ylmén, U. Jäglid, B.-M. Steenari y I. Panas, Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, páginas No. 433-439, Copyright (2009), con permiso de Elsevier.

Después de 2 horas de hidratación se observan nuevas intensidades en los espectros desde los 900 cm^{-1} hasta los 1000-1100 cm^{-1} . Se cree que este cambio refleja la disolución del silicato tricálcico y la reacción simultánea de la sílice para formar silicato de calcio hidratado (C-S-H). Para focalizarse en la química de la sílice, en la Fig. 5 se utiliza como base el espectro adquirido luego de 30 segundos de hidratación.

El crecimiento monótono del C-S-H está asociado a las intensidades 970-1100 cm^{-1} . El hombro que se produce desde los 800-970 cm^{-1} se mueve en función del tiempo y es debido a la disolución del silicato tricálcico.

El pico que aparece a los 3643 cm^{-1} y que se observa en la Fig. 3, corresponde al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se forma mientras las fases de silicato se disuelven. Los picos a $1796, 2513, 2875, 2983$ y $1350\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se deben a la porción de carbonato de calcio presente en el cemento. La cantidad de carbonato de calcio parece decrecer con el progreso de la hidratación.

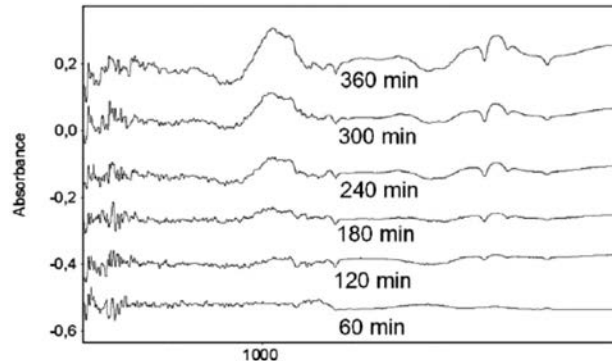


Fig. 5. Espectro de cemento hidratado para distintos tiempos de hidratación desde 30 segundos a 360 minutos en el rango de $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ en los cuales se ha restado el espectro de 30 minutos ⁵. Reimpresión de: Ylmén; U. Jäglid; B.-M. Steenari, and I. Panas, "Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques", en *Cement and Concrete Research*, vol. 39, núm. 5, pp. 433-439, May 2009.

Otro caso de estudio es el de Knapen *et. al.* (2008)⁶ quienes estudiaron con este método la hidratación de una pasta de cemento modificada con polímeros solubles en agua. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la presencia del polímero en la hidratación de la pasta de cemento.

Los polímeros utilizados en este trabajo fueron acetato de polivinilo (PVAc), metil celulosa (MC) e hidroxietil celulosa (HEC) en muy bajas proporciones (1% en peso de cemento).

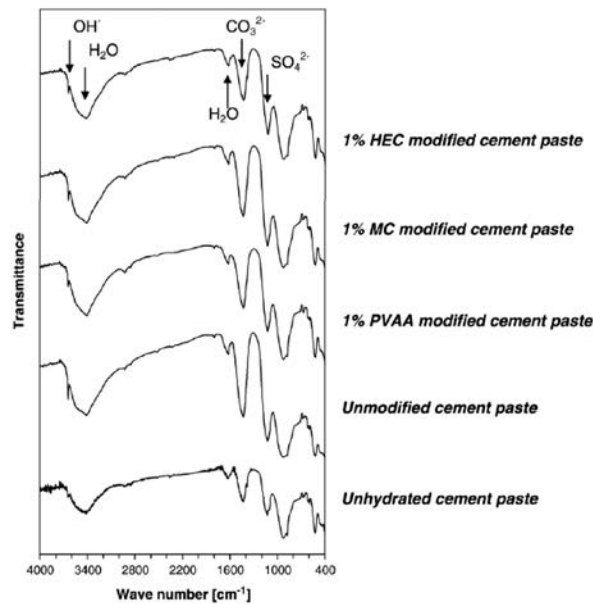


Fig. 6. Espectro de FTIR para pastas sin modificar y modificadas con 1% en peso⁶. Reimpresión de *Cement and Concrete Research*, Vol 39/1, E. Knapen y D. Van Gemert, Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, páginas No. 6-13, Copyright (2009), con permiso de Elsevier.

El ensayo FTIR también fue realizado por “Reflectancia Difusa”. En la Fig. 6 se observa un espectro comparativo de la pasta con y sin polímero a las 4 horas de hidratación.

En el rango entre $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas de H_2O y de OH^- . Están también presentes en el espectro del cemento no hidratado debido a que el KBr es altamente higroscópico y el cemento puede tener algo de humedad residual. Un aumento de OH^- asociada al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se puede ver para los 3642 cm^{-1} cuando se compara con la pasta no hidratada de cemento. Los picos de la vibración del modo S-O se encuentran en el rango de $1100-1700\text{ cm}^{-1}$. En el cemento no hidratado se encuentran numerosos picos dentro de ese rango⁵.

Luego de 4 horas de hidratación se encuentran picos en 1122 cm^{-1} que se refieren a la formación temprana de C-S-H. El progreso de la hidratación puede verse también en un cambio en el pico del S-O que se mueve hacia un número de ondas de $926-970\text{ cm}^{-1}$ debido a la reacción del SiO_4^{2-} durante la formación de C-S-H. De todos modos la reacción de los silicatos no puede verse a las 4 horas de hidratación. Los carbonatos se ven para los números de onda 1428 cm^{-1} , 878 cm^{-1} y 736 cm^{-1} . Las bandas asociadas a los polímeros no pueden detectarse por su escasa concentración y por la superposición parcial con las fases tanto hidratadas como no hidratadas⁶.

Como el tercer y último caso de estudio⁷ se utilizó FTIR para estudiar la diferencia en el grado de hidratación de un cemento modificado con un polímero soluble en agua, el poli(vinil alcohol) (PVA). El FTIR se realizó también por “Reflectancia Difusa”.

Se estudió la pasta de cemento modificada con PVA. Este polímero fue modificado previamente con bentonita natural. Por lo tanto hubieron tres casos de estudio: una pasta de cemento Portland sin modificar, una pasta modificada con PVA y una tercer pasta modificada con PVA+bentonita.

En la Fig. 7 se comparan los espectros FTIR de la pasta de cemento y la pasta de cemento modificado con polímeros a los 4 días de hidratación. En el rango de $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas correspondientes al agua y OH^- . Estas bandas también están presentes en el espectro de la pasta seca⁵. Se registra un aumento, en comparación con la pasta seca, de la banda del OH^- asociada a las moléculas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en los 3643 cm^{-1} . Los picos que se detectan a 1225 cm^{-1} apuntan a la formación temprana de etringita después de la hidratación.

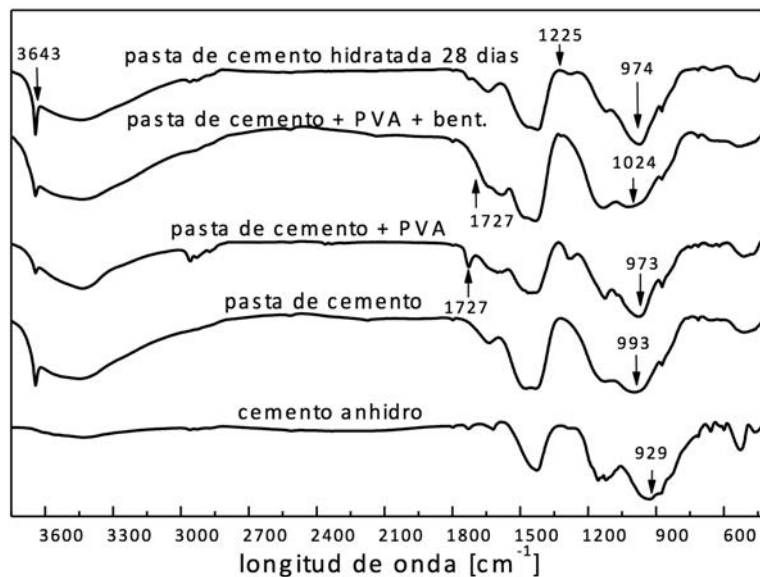


Fig. 7. Espectros FTIR de cemento seco, pasta de cemento hidratada 4 días, pasta de cemento modificada con PVA y con PVA+bentonita hidratado 4 días y pasta de cemento hidratada 28 días.

El avance de la hidratación también se caracteriza por un desplazamiento de los picos asociados a los silicatos a mayores números de onda, de $926\text{ a }970\text{ cm}^{-1}$, debido a la reacción de la SiO_4^{2-} durante la formación de C-S-H. Las bandas asociadas con el polímero se pueden detectar a 1740 cm^{-1} . Éstas se presentan debido a la vibración del enlace del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del grupo acetato en PVA parcialmente hidrolizado.

Las muestras de cemento hidratado no modificado poseen un pico más alto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que los de las pastas de cemento modificadas con PVA y PVA+bentonita. Además, el cemento de 28 días tiene el pico más grande. Esto indicando que el polímero y el polímero con bentonita producen un retardo en la hidratación del cemento.

El pico a 1225 cm^{-1} que muestra la cantidad de SiO_4^{2-} en la pasta es mayor cuando hay bentonita, debido a que este material se compone básicamente de silicatos. La bentonita tiene picos en 915 cm^{-1} y en la región⁸ de $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. El primer pico no se distingue por la superposición con los picos relacionados a los silicatos y a los sulfatos, pero el picos en la región de los hidroxilos es ligeramente más ancho para la pasta de cemento Portland modificada con PVA+bentonita⁷.

CONCLUSIÓN

El seguimiento en el tiempo de los espectros, así como su comparación con el espectro del cemento seco permite determinar el grado de hidratación. Si se realiza un seguimiento *in situ* en el equipo podría determinarse cuantitativamente el grado de hidratación teniendo en cuenta la altura o el área de los picos.

Las bandas más importantes serían las correspondientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma como producto de la hidratación del cemento, la banda de la sílice polimerizada y la correspondiente a los sulfatos que puede usarse para la verificación del aumento del contenido de etringita a temprana edad.

BIBLIOGRAFÍA

1. V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 2001.
2. D. R. C. Catalina Gomez Hoyos, "Evaluación del curado de resinas fenólicas tipo novolaca modificadas con lignina por espectroscopia infrarroja", Universidad Pontificia Bolivariana, 2008.
3. M. Font, "Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI", Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra.
4. Z. Li, *Advanced Concrete Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
5. R. Ylmén; U. Jäglid; B.-M. Steenari, and I. Panas, "Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques", en *Cement and Concrete Research*, vol. 39, núm. 5, pp. 433-439, May 2009.
6. E. Knapen; D. Van Gemert, "Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers", en *Cement and Concrete Research*, vol. 39, núm. 1, pp. 6-13, enero, 2009.
7. T. M. Piqué; H. Balzamo; A. Vázquez, "Evaluation of the hydration of portland cement modified with polyvinyl alcohol and nano clay", en *Key Engineering Materials*, vol. 466, pp. 47-56, enero, 2011.
8. S. Sonawane; P. Chaudhari; S. Ghodke; S. Phadtare; S. Meshram, "Ultrasound assisted adsorption of basic dye onto organically modified bentonite (nanoclay)", en *Industrial Research*, vol. 68, 162-167, febrero, 2009.