

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE
RECURSOS NATURALES**

ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA

**ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA
HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO PORTLAND CONTENIENDO
MUCÍLAGO DE NOPAL**

PRESENTA

ALEJANDRA DEL CARMEN PINEDA AMAYA

DIRECTORES DE TESIS

DR. PRISCILIANO FELIPE DE JESÚS CANO BARRITA

DR. RAÚL GUILLERMO ENRIQUEZ HABIB

SANTA CRUZ XOXOCOTLÁN, OAXACA.

DICIEMBRE 2015



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

SIP-14 bis

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 19 del mes de noviembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca** (CIIDIR-OAXACA) para examinar la tesis de grado titulada: "Estudio por Resonancia Magnética Nuclear de la hidratación de pastas de cemento portland conteniendo mucílago de nopal",

Presentado por la alumna:

Pineda	Amaya	Alejandra del Carmen
Apellido paterno	materno	nombre(s)

Con registro:

B	1	3	0	1	4	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita



Dr. Francisco Castellanos León



M. en C. Frank Manuel León Martínez



Dr. Raúl Guillermo Enríquez Habib



Dra. Luicita Lagunéz Rivera

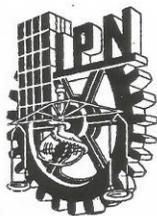
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. José Rodolfo Martínez y Cárdenas



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 02 del mes de diciembre del año 2015, el (la) que suscribe **Pineda Amaya Alejandra del Carmen**, alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro B130143, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Drs. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y Raúl Guillermo Enríquez Habib y cede los derechos del trabajo titulado: **“Estudio por Resonancia Magnética Nuclear de la hidratación de pastas de cemento portland conteniendo mucílago de nopal”**, y cede los derechos al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó alejandradelcarmenpineda@gmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Pineda Amaya Alejandra del Carmen



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

RESUMEN

El presente trabajo presenta el estudio por resonancia magnética nuclear del núcleo ^{29}Si del efecto ocasionado al añadir 1% (w) de mucílago de nopal en pastas de cemento Portland ordinario, empleando extracto de nopal (*Opuntia-ficus indica*) de aproximadamente un 1 año de edad. Dicho extracto fue centrifugado y ultrafiltrado a través de un cartucho de fibra hueca de polisulfona de corte molecular de 30 KDa. La muestra ultrafiltrada fue precipitada con etanol y liofilizada. Se elaboraron siete muestras de pasta de cemento conteniendo 1% (w) de mucílago de nopal purificado, con su respectivo control sin aditivo, para estudiar su hidratación en edades de 1, 3, 7, 14, 28, 56 y 90 días. Se realizó el estudio de cada par de muestras por difracción de rayos-X y espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido del núcleo ^{29}Si . Los resultados indican un porcentaje menor de hidratación en pastas conteniendo mucílago de nopal dentro de los primeros días de hidratación, así como, una mayor formación de estructuras poliméricas en pastas con el aditivo a los 90 días de hidratación.

ABSTRACT

In the present work, the ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of the effect caused by adding 1% (in weight) of 1 year old cactus mucilage (*Opuntia ficus-indica*) to ordinary Portland cement pastes is reported. The extract was centrifuged and ultrafiltered using a peristaltic pump, through a hollow fiber cartridge of polysulfone with molecular cutoff of 30 kDa. The sample was precipitated with ethanol and freeze-dried. 7 cement samples were prepared containing 1% (w) of purified cactus mucilage, with their respective controls, thus rendering 14 cement samples. The degree of hydration was followed by x-ray diffraction and solid state ^{29}Si NMR spectroscopy analysis, at 1, 3, 7, 14, 28, 56 and 90 days. All samples containing cactus mucilage showed a lower degree of hydration respect to controls mainly at early stages, although their final hydration at 90 days was comparable to its corresponding control sample containing no mucilage.

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico que me brindó durante el período de realización de mis estudios de posgrado.

Al **Instituto Politécnico Nacional** por haberme abierto sus puertas y brindado las facilidades para la elaboración de mi tesis. En especial, un agradecimiento al **Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita** por brindarme su amistad y la oportunidad de crecer como ser humano; además, del legado de conocimientos que me proporcionó, y sobre todo por el apoyo recibido a lo largo de la elaboración de este trabajo.

Al Instituto de Química de la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haberme abierto sus puertas durante mi estancia académica de agosto a diciembre del 2014. Mi infinito agradecimiento al **Dr. Raúl Guillermo Enríquez Habib** por brindarme su amistad y el apoyo académico recibido a lo largo de la elaboración de este trabajo.

A la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) del Instituto Politécnico Nacional por la beca **BEIFI** (Programa Institucional de Formación de Investigadores) otorgada de agosto del 2014 a agosto de 2015.

Al honorable jurado de examen integrado por: Dr. Francisco Castellanos León, Dra. Luicita Lagunez Rivera y el M. en C. Frank Manuel León Martínez.

DEDICATORIA

A Dios...

Por darme la oportunidad de existir y vivir cada una de las experiencias que me han tocado a lo largo de mi vida, gracias por los buenos momentos pues de ellos he disfrutado, pero sobre todo... Gracias por los malos momentos pues de estos he **crecido**.

A mi familia...

Gracias por acobijarme en los tiempos difíciles y ser el motor de mi vida. Con especial cariño dedico este trabajo a mis amados padres: Profr. Germán Antonio Amaya y Yanjo y Sra. Carmen Elena Heinze Ramírez. Quienes siempre estuvieron a mi lado apoyándome a lo largo de mis estudios, **gracias por su infinito amor y comprensión**. Sin la ayuda de ustedes la elaboración de este sueño no hubiese sido posible. A mi queridas hermanas Mariana, Elizabeth y Marina gracias por ser mi **fortaleza**.

A mi pareja...

M. en D. Eduardo Ulises Torres Rosas, quien con amor y paciencia me motivaba a seguir adelante en momentos difíciles. **Gracias por tu cariño y comprensión**.

A mis amigos...

Adriana, Anita, David, Jesús y Pedro. **Gracias por las risas y los gratos momentos**, los llevaré siempre en mi corazón.

.... *Muchas Gracias!!*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Momentos magnéticos y niveles de energía para un núcleo con un número cuántico de espín $\pm 1/2$	10
Figura 2.2 Esquema de adquisición de la señal mediante RMN.....	13
Figura 2.3 Esquema ilustrando el dispositivo experimental para realizar rotación al mágico (MAS).....	15
Figura 2.4 Representación química de una estructura cristalina de Tobermorita. (Andersen et al., 2004).....	16
Figura 4.1 Espectros de FTIR de la purificación de mucílago de nopal.....	22
Figura 4.2 Difractograma de Mucílago purificado <i>Opuntia Ficus-indica</i>	23
Figura 4.3 A) Estructura cristalina de Wedelita y B) Estructura cristalina de Cristobalita.....	24
Figura 4.4. A) Mucílago (M) de nopal purificado por precipitación con solventes, B) Depósito de cristales de oxalato de calcio tetraédricos (T) y cúbico (C), de mucílago <i>Opuntia Ficus-indica</i>	24
Figura 4.5 Micrografía del Mucílago de nopal.....	25
Figura 4.6. Espectros de H^1 de RMN del proceso de purificación del mucílago de nopal.....	26
Figura 4.7 Espectros de COSY del mucílago de nopal.....	27
Figura 4.8 Difractogramas obtenidos para las pastas de cemento portland conteniendo 1% (w) de mucílago de nopal (M) hasta 90 días de hidratación y sus respectivos controles (C).....	29
Figura 4.9 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para C_2S	30
Figura 4.10 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para C_3S	31
Figura 4.11 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para CSH.....	32
Figura 4.12 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para Portlandita.....	33
Figura 4.13 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para Etringita.....	35
Figura 4.14 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la fase Q^0 pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).....	36

Figura 4.15 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de Alita pastas de cemento con mucilago de nopal (M) y su control (C).....	37
Figura 4.16 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de Belita en pastas de cemento con mucilago de nopal (M) y su control (C).....	38
Figura 4.17 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de la estructura Q ¹ en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).....	39
Figura 4.18 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la estructura Q ² en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).....	40
Figura 4.19 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la estructura Q ² (1A1) en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).....	41
Figura 4.20 Comparación de los espectros de Si ²⁹ de resonancia magnetica nuclear a 1 día de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.....	42
Figura 4.21 Comparación de los espectros de Si ²⁹ de resonancia magnetica nuclear a 3 días de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.....	43
Figura 4.22 Comparación de los espectros de Si ²⁹ de resonancia magnetica nuclear a 3 días de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.....	45
Figura 4.23 Espectro de Si ²⁹ de resonancia magnetica nuclear de 56 días de hidratación.....	46
Figura 4.24 Espectro de Si ²⁹ de resonancia magnetica nuclear de 90 días de hidratación.....	47

CONTENIDO

CAPÍTULO 1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.1.1.Delimitación del problema	2
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	3
1.3. ANTECEDENTES	3
1.3.1.Análisis químico de mucílago	3
1.3.2. El uso del mucílago de nopal en el concreto	4
1.3.3. Análisis químico de pastas de cemento mediante RMN	6
1.4. OBJETIVOS	8
1.4.1. Objetivo general	8
1.4.2. Objetivos específicos.....	8
1.5. HIPÓTESIS	8
CAPITULO II.- MARCO TEÓRICO	9
2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	9
2.2. FENÓMENO DE RELAJACIÓN	12
2.2.1. Relajación espín-red o logitudinal.....	12
2.2.2. Relajación transversal o espín-espín.....	12
2.2.3. Relajación espín red en el sistema rotante.....	12
2.3. EXPERIMENTO DE UN PULSO.....	12
2.4. ROTACIÓN DEL ÁNGULO MÁGICO (Magin angle Spinning (MAS)).....	13
2.5 RMN DE ²⁹ Si EN EL ESTADO SÓLIDO.....	15
2.6. PROCESO HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	16
CAPÍTULO III.- MATERIALES Y MÉTODO	18
3.1. MATERIALES	18
3.2. MÉTODO	18
3.2.1. Extracción y purificación de mucílago de nopal.....	18

3.3. ELABORACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO.....	19
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	19
3.4.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)	20
3.4.2. Difracción de rayos-x (DRX)	20
3.4.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear para líquidos (RMN)	20
3.4.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear para sólidos con Si ²⁹ (RMN)....	20
CAPÍTULO V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
4.1. EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE MUCILAGO DE NOPAL.....	21
4.1.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)	21
4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX)	22
4.1.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear para líquidos (RMN)	26
4.2. HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO	28
4.2.1. Difracción de rayos-X (DRX)	28
4.2.2. Resonancia magnética nuclear con átomo de Si ²⁹ (RMN).....	35
CAPÍTULO V.- CONCLUSIONES.....	48
REFERENCIAS.....	50

CAPÍTULO 1.-INTRODUCCIÓN

El material de construcción más usado en el mundo es el concreto, el cual es una mezcla de cemento Portland, agua, aditivos químicos y/o minerales y agregados pétreos (arena y grava). La pasta de cemento constituye aproximadamente entre 25% y 40% del volumen total del concreto y tiene la función de unir a los agregados pétreos (Mehta, 1998). La calidad del concreto depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas de la pasta de cemento y los agregados.

Un parámetro importante que influye en la calidad del concreto es la cantidad de agua utilizada con relación a la cantidad de cemento (relación agua/cemento en peso). Al utilizar una relación agua/cemento (a/c) baja se reduce la porosidad, lo cual conduce a un incremento de la resistencia a la compresión y a la flexión, disminuye la permeabilidad y reduce cambios volumétricos (retracción y expansión), así como una mejor unión entre el concreto y el acero de refuerzo. Sin embargo, al utilizar una baja relación a/c la trabajabilidad disminuye, haciendo difícil la colocación y compactación del concreto fresco. Por lo cual, es necesario usar aditivos para modificar las propiedades físico-químicas del concreto en estado fresco y/o endurecido. Sin embargo, la inclusión de dichos aditivos aumenta el costo del concreto, además de que algunos pueden ser tóxicos. Debido a lo anterior en la década de los 90's se inició con el desarrollo y aplicación de aditivos químicos que permitieron la obtención del concreto de alto desempeño (High Performance Concrete), el cual es un material de mayor calidad y durabilidad (Canpolat et al., 2012).

Existen varios tipos de concretos de alto desempeño, cada uno con características propias dependiendo de las propiedades deseadas del material. Un tipo de concreto de alto desempeño es el concreto autoconsolidable (Self-Consolidating Concrete) el cual es capaz de fluir fácilmente entre el acero de refuerzo por acción de la gravedad y sin mostrar segregación, compactándose sin necesidad de vibración (Okamura and Ozawa, 1996). Con el uso del concreto autoconsolidable se tiene la posibilidad de incrementar la homogeneidad del concreto colocado en una estructura, ya que no depende de la calidad de la mano de obra, sino más bien de las características de fluidez y de resistencia a la segregación del concreto. Para lograr esto se requiere del uso de aditivos superplastificantes y modificadores de viscosidad (Canpolat et al., 2012, Janowska-Renkas, 2013, Palacios et al., 2009, Puertas and Vazquez, 2001).

Investigaciones previas (León-Martínez et al., 2014) han demostrado que el mucílago de nopal es una alternativa como agente modificador de viscosidad de bajo costo y de fácil obtención. Sin embargo, otras investigaciones han demostrado efectos distintos o contradictorios causados por la adición de mucílago de nopal a cementos. No es claro si los cambios observados son debidos al tipo de extracción usada en la obtención de mucílago de nopal, la falta de purificación del hidrocoloide, la relación mucílago/cemento, o por la misma naturaleza del nopal, como sus condiciones de crecimiento y cosecha (Nobel et al., 1992, Sepúlveda et al., 2007).

Es por lo anterior, que el presente trabajo plantea la purificación de mucílago de nopal mediante tres pasos: ultrafiltración tangencial, precipitación etanólica y liofilización. Lo anterior tuvo como finalidad generar un aditivo en polvo para añadir a pastas de cemento, las cuales fueron analizadas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear del núcleo ^{29}Si en estado sólido (RMN) y difracción de rayos-x en polvos (DRX)

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Investigaciones sobre el uso del mucílago de nopal de la especie *Opuntia ficus-indica* en materiales base cemento Portland (León-Martínez et al., 2014, Chandra et al., 1998), han demostrado que aumenta la viscosidad en pastas de cemento, aumenta la resistencia mecánica (Ventolà et al., 2011, Chandra et al., 1998, Torres Acosta et al., 2009) y disminuye el volumen de poros. Por otra parte, (Ramirez-Arellanes et al., 2012). observaron una disminución de la resistencia Por lo cual, es necesario indagar con técnicas más sofisticadas el efecto del mucílago de nopal sobre el proceso de hidratación del cemento Portland.

1.1.1. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA

El presente trabajo se enfoca a la realización del análisis químico mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , de la hidratación de pastas de cemento Portland con relaciones a/c= 0.30 hidratadas en presencia de 1 % en peso de mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica*).

1.2. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo se justifica desde un punto de vista científico, tecnológico, económico, ecológico y social. Científicamente, generaría mayor conocimiento de las interacciones químicas entre el mucílago de *Opuntia* y la matriz cementante, favoreciendo la formulación de teorías que expliquen los efectos observados. Por otro lado el valor tecnológico y económico que tendría el presente proyecto sería el generar bases científicas para la extracción de mucílago de nopal en escala industrial. Lo anterior requeriría la implementación y desarrollo de nuevas tecnologías tanto para la extracción del mucílago como de los desechos y derivados del cactus. Desde el punto de vista ecológico y social, se obtendría el conocimiento para generar un aditivo a partir de recursos renovables, añadiendo un valor agregado al nopal, además de ser un producto orgánico altamente biodegradable.

1.3. ANTECEDENTES

1.3.1. ANALISIS QUIMICO DE MUCÍLAGO

Habibi *et al.* (2004), estudiaron pectinas extraídas de mucilago de nopal *Opuntia ficus-indica*. Se obtuvieron pectinas con contenido de azúcar neutro de 0.48 y 0.36 moles/mol; cada extracto se fraccionó en 5 secciones los cuales posteriormente fueron purificadas por cromatografía de exclusión por tamaño y estudiadas por RMN 1D y 2D (HMBC y HMQC) en 400 MHz 2D (Habibi et al., 2004).

Deng *et al* (2006), desarrollaron un método para esterificar galacturonas (RG) extraídas del mucílago de *Arabidopsis* spp. Mediante espectroscopia de RMN se determinó el grado de esterificación utilizando el método 1D HMQC con ^{13}C -yodometano; la composición de monosacáridos se determinó utilizando ^1H , ^{13}C RMN 1D y 2D, y por espectrometría de masas MALDI-TOF. Dichas técnicas determinaron pesos moleculares bajos añadidos a dos residuos de la columna vertebral RG y una única cadena lateral. El presente artículo nos proporciona las condiciones para caracterizar monosacáridos mediante espectroscopia RMN y MALDITOF, además de un análisis detallado de la detección de cadenas largas de galactosa y ramnosa (Deng et al., 2006).

Matsuhiro *et al.* (2006) caracterizaron mucílago de *Opuntia ficus indica*, el cual mostró un rendimiento del 3.8% de mucílago, que contenía un 23.4% de ácido galacturónico. El análisis cromatográfico líquido-gas indicó la presencia de arabinosa, ramnosa, xilosa y galactosa. Se realizó cromatografía de permeación en gel sobre Sepharose CL-4B que mostró que el polisacárido está compuesto de al menos cinco fracciones e. gr. una fracción insoluble con rendimiento 44.3%, conteniendo xilosa, ramnosa y galactosa y, 28.0% de ácido urónico. Otra fracción soluble conteniendo ácido urónico 16.0%, arabinosa y galactosa con rendimiento de 15.6%. Estos resultados indican que el mucílago *O. ficus indica* es una mezcla compleja de polisacáridos, donde menos del 50% corresponde a un polisacárido similar a la pectina. A las muestras se les realizó análisis por espectroscopia de RMN en 400 MHz, determinándose además que la Arabinosa no está presente como ramificación (Matsuhiro *et al.*, 2006).

Deg *et al.* (2009), realizaron una caracterización estructural de ramnogalacturonanos ramificados (RGS) de mucilago *Arabidopsis thaliana*, Se presentan distintos métodos para generar fragmentos de oligosacáridos del mucílago importante para seleccionar la técnica de purificación; posteriormente se realizó la caracterización mediante espectrometría de masas MALDIT-TOF que funciona presión de 1.0e-007 Torr, un voltaje de aceleración de 20 kV, una tensión de red de 90% de voltaje de aceleración, un tiempo de retardo de extracción de 500 ns, y un intervalo de masa de 320 a 5000. Los espectros de masas se adquirieron con un promedio de 100 disparos de láser. De igual forma las muestras analizaron por espectroscopía de RMN 2D, las muestras se disolvieron en D₂O (99.96% D), y los espectros se registraron un espectrómetro Varian INOVA 600 (funcionando en 599.739 MHz para ¹H y 150.816 MHz para ¹³C. (Deng *et al.*, 2009).

1.3.2. EL USO DEL MUCÍLAGO DE NOPAL EN EL CONCRETO

Chandra *et al.* (1998) investigaron el efecto causado por el extracto de nopal en las propiedades de mortero y concreto ordinario. Dicho estudio se realizó con una relación agua/cemento de 0.50 para todas las mezclas, una solución de mucílago de nopal fue reemplazando el 0%, 50% y 100% del agua de mezclado. Los resultados indicaron una reducción en la fricción de la mezcla ocasionada por los polisacáridos contenidos en el

mucílago de nopal, de igual forma demostraron reducción en el tamaño y cantidad de los cristales de hidróxido de calcio. También observaron un retraso en el desarrollo de la resistencia en etapas tempranas con un aumento considerable a la compresión a los 28 y 90 días en comparación con los especímenes de referencia (Chandra et al., 1998).

Torres *et al.* (2009) estudiaron los efectos producidos en la resistencia al añadir sábila deshidratada a pastas de cemento y morteros. De igual forma investigaron el beneficio de emplear mucílago de nopal como agente modificador de viscosidad para la fabricación de concreto autoconsolidable. Cabe resaltar que en las pastas de cemento elaboradas con mucílago de nopal se extrajo un 30%, 40% y 50% en peso-cemento y fue reemplazado por ceniza volante con el propósito de reducir el costo del material cementante. Los morteros se realizaron con una relación agua/cemento fija de $a/c=0.35$, y dos tipos de mezclas, un control (agua) y otra con 100% de mucílago de nopal por agua de mezclado, con curados de 1 y 7 días. Los resultados de resistencia a la compresión a los 28 y 56 días, mostraron que los morteros con mucílago de nopal incrementaron la resistencia hasta un 16% respecto al control, lograron mayor impermeabilidad y un aumento en la viscosidad. Por otro lado las muestras contenedoras de sábila indicaron una reducción del 28 % en la resistencia respecto al control (Torres Acosta et al., 2009).

Ramírez *et al.* (2012), estudiaron la hidratación y microestructura de concreto conteniendo mucílago de nopal. Su experimentación consistió en emplear cemento portland blanco y mucílago de nopal con 1% de benzoato de sodio para evitar su descomposición, para usarse en la elaboración de mezclas de mortero y concreto. Las mezclas de mortero con relación $a/c=0.30$, 0.45 y 0.60, se elaboraron con y sin mucílago de nopal, y se les realizaron pruebas de extensibilidad en la mesa de fluidez, tiempos de fraguado, se obtuvieron imágenes de la microestructura con microscopía electrónica de barrido (MEB), y se estudió la hidratación del cemento mediante difracción de rayos X (DRX) a 28, 56 y 120 días. Las mezclas de concreto se diseñaron de acuerdo al método ACI 211, para las relaciones 0.45 y 0.60, y para la relación 0.30, se utilizó el método HPC. Los tiempos de curado en húmedo de los especímenes fueron de 0 y 7 días. Los resultados de las pruebas en pastas y concretos con relaciones agua/cemento de 0.30, 0.45 y 0.60, fueron: que el mucílago aumentó la

viscosidad y disminuyó la extensibilidad en las pastas de cemento; en la microestructura de la pasta no se formaron cristales de hidróxido de calcio a diferencia de la muestra de control, el mucílago actuó como agente retardante en el fraguado y hubo un aumento en la resistencia de compresión axial y en el módulo de elasticidad en los concretos con relación mucílago/cemento de 0.30, y una reducción para los de 0.45% y 0.60% con respecto a las muestras de control (Ramirez-Arellanes et al., 2012).

Martinez *et al.* (2014), estudiaron el aumento de viscosidades generado por aditivos en la producción de concreto autocompactante (SCC). Este artículo presenta las propiedades reológicas en ensayos de corte de rotación y de oscilación de las pastas de cemento y morteros con una relación w / c de 0.50 conteniendo mucílago extraído de nopal *Opuntia ficus-indica*, con la finalidad de utilizarlo como agente modificador de viscosidad (AAV). Para fines de comparación, se utilizó un agente modificador de viscosidad comercial basado en goma welan. El flujo de asentamiento fue examinado por J-ring, caja en L, V-embudo y columna segregación estática con la finalidad de evaluar las propiedades en estado fresco del SCC. Los resultados indicaron un aumento significativo en la viscosidad de cizallamiento, así como una dependencia con el aumento de la concentración de mucílago. Las dispersiones acuosas de mucílago de nopal (MUC) exhibieron un comportamiento reofluidificante ($n < 1$). En las pruebas de cizallamiento constante hubo un aumento de viscosidad de cizallamiento. Las pruebas de barrido de amplitud de tensión realizadas en pastas de cemento y morteros mostraron que el estrés de flujo en la prueba oscilatoria está más relacionada con el rendimiento de estrés Herschel-Bulkley. El mucílago de nopal aumenta y mantiene una mayor viscosidad a velocidades de cizallamiento $> 5 [s^{-1}]$, esta información será útil para el análisis reológico de las pastas de cemento que contendrán mucílago de nopal purificado y demás compuestos obtenidos del proceso de ultrafiltración realizado al mucílago de nopal. (León-Martínez et al., 2014).

1.3.3. ANÁLISIS QUÍMICO DE PASTAS DE CEMENTO MEDIANTE RMN

Roncero *et al.* Estudiaron cuatro tipos de aditivos superplastificantes en pastas de cemento tipo 1 con relación a/c de 0.33, las técnicas de análisis utilizadas fueron difracción de rayos-x y resonancia magnética nuclear de ^{29}Si . Las edades de las pastas fueron 15 minutos, 2, 7,

14, 28 días, a las pastas se les incorporó la máxima cantidad de superplastificante, esto se corroboró mediante el estudio del cono de Marsh. Cabe mencionar que el presente estudio realizó un control sin aditivo para cada muestra. El análisis de RMN ^{29}Si fue realizado en un espectrómetro Bruker de 300 MHz de estado sólido, con una rotación de 3800 Hz. Mediante esta técnica observaron y describieron que en etapas tempranas hay una menor polimerización de los silicatos en las muestras que contenían el aditivo, lo cual se reflejó como una disminución en la proporción de la fase Q^1 en las edades de 2 a 28 días. Además de que el análisis de dichos espectros reflejó una menor formación de dímeros, lo cual es indicativo de una menor formación del gel de silicato de calcio hidratado. Por otra parte el análisis de difracción de rayos-x se realizó en un equipo Siemens D-500 con un paso de ángulo de 0.05° de $4-70^\circ$; mediante esta técnica determinaron la presencia de etringita en las muestras con 15 minutos de hidratación, asimismo detectaron la presencia de portlandita en muestras mayores a 2 días de hidratación. El autor también comenta que el pico de fase de C_2S es mayor en comparación a C_3S , es así como los resultados muestran diferencias en los grados de hidratación al utilizar un aditivo superplastificante, además de concluir que ello afecta el grado de desarrollo de la etringita (Roncero et al., 2002).

Mendes *et al*, estudiaron, las similitudes y diferencias del cemento Portland ordinario durante su hidratación con un 35 % de escoria de alto horno, las técnicas de caracterización que utilizaron fue ^{29}Si y ^{27}Al mediante RMN y difracción de rayos-X. Se realizaron especímenes cilíndricos de pasta de cemento de 5 cm de diámetro por 10 cm de largo; cada pasta se mezcló por 5 minutos a 80 rpm, y desmoldados al siguiente día. Posteriormente a los 28 días fueron triturados y secados a 60°C por 2 días. Los datos de RMN para ^{29}Si fueron procesados mediante la corrección de la línea base para regularizar los espectros y la normalización de la señal máxima, para permitir la comparación entre las muestras. Las desconvoluciones fueron realizadas para seis señales principales reportadas para CPO. Se observan picos relacionados con la estructura Q^0 en -70.0 , -71.3 , -73.8 ppm. Los picos relacionados con la estructura Q^1 fueron observados en -77.4 , -79.0 , y los picos relacionados con Q^2 ($1Al$) en -81.2 y Q^2 en -84.4 . Mediante estas señales fueron realizados los análisis cuantitativos de las diferentes estructuras del CPO y se determinó que no hay grandes cambios entre los silicatos obtenidos de la pasta de CPO, y la pasta con 35% de

escoria de alto horno. Ambas pastas presentaron desplazamientos químicos asignados a Q^0 , dos desplazamientos químicos asignados para Q^1 y Q^2 . Por otra parte la pasta con escoria de alto horno tenía cambios en la señal de los aluminatos, lo que indicaba un cambio en la adición de dicho elemento a los silicatos de calcio. Por otra parte los resultados obtenidos por DRX arrojaron 3 fases principales para las pastas de CPO, hidróxido de calcio, calcita y etringita. Cabe mencionar que esta última no fue reportada para la muestra con 35% de escoria de alto horno. (Mendes et al., 2011)

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , el efecto del mucílago de nopal en el proceso de hidratación del cemento Portland.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extraer la emulsión de nopal, purificar el mucílago y liofilizar cada una de las etapas de purificación.
- Analizar mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear para líquidos con el núcleo de ^1H , cada una de las etapas del proceso de purificación del mucílago de nopal y FTIR.
- Analizar el mucílago de nopal liofilizado mediante DRX y FTIR
- Elaborar pastas de cemento relación a/c 0.30 conteniendo mucílago de nopal al 1 % en peso (W) y, detener su hidratación a 1, 3, 7, 14, 28, 56 y 90 días.
- Analizar los polvos de las pastas de cemento mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido con la antena de Si^{29} (RMN) y difracción de rayos x- para polvos (DRX).

1.5. HIPÓTESIS

- La inclusión de mucílago de nopal en pastas de cemento afecta el proceso de hidratación del cemento.

CAPITULO II.- MARCO TEÓRICO

2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Para explicar las propiedades magnéticas de ciertos núcleos, es necesario describir su conducta al interactuar con un campo magnético suponiendo que giran alrededor de un eje propiedad comúnmente denominada espín nuclear. Los núcleos con espín tienen un momento angular ρ que depende de su masa. Además, la componente observable máxima de este momento angular está cuantizada y debe ser múltiplo entero o semi-entero de:

$$\frac{h}{2\pi} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde h es la constante de Planck. El número máximo de componentes del espín o valores de ρ para un núcleo en particular, dependen del número cuántico del espín. Se encuentra entonces que los estados discretos que tendrá el núcleo, están descritos por la relación:

$$2I + 1 \quad (\text{Ec. 2})$$

donde I es el número cuántico angular nuclear o de espín nuclear del núcleo atómico correspondiente, y puede tomar valores enteros o semienteros.

Un núcleo posee carga, su espín origina un campo magnético análogo al campo que se produce cuando una corriente eléctrica fluye a través de una bobina. El momento magnético resultante μ se orienta a lo largo del eje del espín y es proporcional al momento angular ρ , como se muestra en la ecuación 1:

$$\mu = \gamma \cdot \rho \quad (\text{Ec. 3})$$

La interacción entre el espín nuclear y el momento magnético conduce a una serie de estados cuánticos magnéticos observables, dados por la siguiente ecuación:

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (\text{Ec. 4})$$

Los núcleos de interés en el presente estudio tienen un número cuántico de espín $I = m = +1/2$ y $m = -1/2$

NIVELES DE ENERGÍA EN UN CAMPO MAGNÉTICO

Cuando se somete un pequeño campo magnético, como el de un núcleo, a un campo externo de mayor intensidad (B_0), su momento angular ρB se alinea en una de las dos direcciones posibles con respecto al campo, en función de su estado cuántico magnético, lo que supone una cuantificación de la dirección:

$$\rho B = m \frac{h}{2K} \quad (\text{Ec. 5})$$

En donde para el número cuántico magnético o de orientación m se cumple

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$$

Al estado de menor energía, se le llama *estado de espín alfa* e indica una alineación paralela al campo magnético externo. Por otra parte, al estado de mayor energía, se le llama *estado de espín beta* y es cuando la alineación es anti-paralela al campo magnético externo como se ilustra en la figura 2.1. Debido a que el estado de espín α es menor en energía, es de esperarse que haya más espines α que β ; sin embargo esta diferencia de energías entre los niveles es muy pequeña, y las transiciones entre ambos niveles se producen en la región de radiofrecuencia del espectro. Como consecuencia de esto, la diferencia de poblaciones entre los dos niveles es muy baja. Cabe mencionar que en ausencia del campo magnético externo, los momentos magnéticos de los núcleos poseen una orientación aleatoria y la magnetización neta es cero.

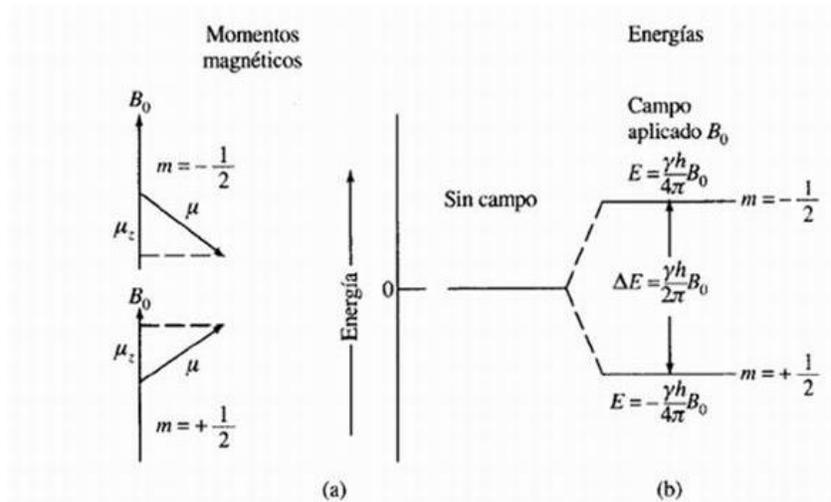


Figura 2.1 Momentos magnéticos y niveles de energía para un núcleo con un número cuántico de espín $\pm 1/2$

Así, para calcular la energía potencial E de un núcleo en estas dos orientaciones, o estados cuánticos, se utiliza la siguiente ecuación:

$$E = -\frac{\gamma\hbar}{2\pi}B_0 \quad (\text{Ec. 6})$$

La ecuación para el estado de menor energía (alfa) con $m=+1/2$ viene dada por:

$$E_{+1/2} = -\frac{\gamma\hbar}{4\pi}B_0 \quad (\text{Ec. 7})$$

Para el estado de mayor energía (beta) con $m=-1/2$:

$$E_{-1/2} = \frac{\gamma\hbar}{4\pi}B_0 \quad (\text{Ec. 8})$$

De este modo el gradiente de energía ΔE entre los dos estados viene dada por:

$$\Delta E = \frac{\gamma\hbar}{4\pi}B_0 - \left(-\frac{\gamma\hbar}{4\pi}B_0\right) = \frac{\gamma\hbar}{2\pi}B_0 \quad (\text{Ec. 9})$$

Para espectroscopía, las transiciones entre los niveles energéticos se producen por absorción o emisión de radiación electromagnética de una frecuencia ν_0 que corresponde en energía a ΔE . Así, sustituyendo la relación de Planck $\Delta E=h\nu_0$ en la ecuación anterior, se obtiene la frecuencia de la radiación necesaria para producir la transición. Es decir, la frecuencia de una transición magnética es proporcional a la intensidad magnética del campo aplicado B_0 con una constante de proporcionalidad de $\gamma/2\pi$. (D. A. Skoog, 2001)

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{Ec. 10})$$

2.2. FENÓMENO DE RELAJACIÓN

Por relajación se entiende el proceso de retorno a la posición de equilibrio de la magnetización cuando esta ha sido perturbada por un pulso de radio frecuencia. Debemos considerar tres tipos de procesos:

2.2.1. Relajación espín-red o longitudinal: el cual corresponde a la recuperación de la componente de la magnetización total medida en la dirección del campo B_0 . El tiempo que dura este proceso se denomina T_1 y es el que gobierna la rapidez con la cual los pulsos de radio frecuencia pueden ser repetidos en un experimento simple de un pulso y adquisición, evitándose la saturación energética de la muestra en estudio.

2.2.2. Relajación transversal o espín-espín: Se mide como la rapidez en la disminución de las componentes de magnetización transversales a la dirección B_0 de la magnetización y se le relaciona con la “pérdida de fase de los espines en el plano xy ”. El tiempo de duración de este proceso se denomina T_2 y está relacionado con el ancho de líneas de la señal de RMN.

2.2.3. Relajación espín red en el sistema rotante: gobierna el equilibrio de la magnetización perpendicular a B_0 en presencia de radio frecuencia. El tiempo que caracteriza este proceso se denomina $T_{1\rho}$.

Para sólidos, se cumple la siguiente relación entre estos tres tiempos de relajación:

$$T_2 \ll T_{1\rho} \ll T_1$$

Siendo T_2 del orden de decenas de microsegundos, $T_{1\rho}$ del orden de decenas de milisegundos y T_1 desde varios segundos hasta horas.

2.3. EXPERIMENTO DE UN PULSO

El experimento más simple que puede realizarse en RMN es el experimento de un solo pulso. Analicemos el efecto de esta secuencia de pulsos sobre la magnetización del sistema. Si se aplica un pulso de 90° , la magnetización, inicialmente en equilibrio con el eje z es

volteada al plano xy cuando precesa en torno al eje z. Esta precesión produce un flujo magnético en la bobina que rodea a la muestra, generando una fuerza electromotriz que puede ser detectada. Esta señal se denomina señal inducida por decaimiento libre (FID) (ver Figura 2.3). Como la magnetización transversal es un estado de no equilibrio, la FID disminuye con el tiempo (T_2) al ir desvaneciéndose el campo magnético. Al realizar una Transformada de Fourier (FT) de la señal, se observa un espectro de frecuencia cuyo ancho está relacionado con el tiempo de decaimiento de la FID. Si en la muestra hay núcleos iguales, pero con diferentes entornos este hecho se manifestará en una diferencia en el valor del campo estático local y consecuentemente en una diferencia en las frecuencias de precesión.

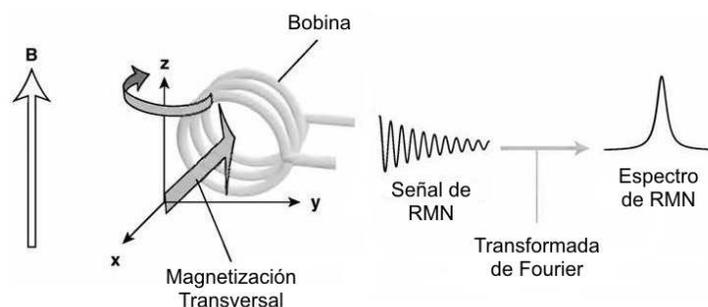


Figura 2.2 Esquema de adquisición de la señal mediante RMN

Esto da lugar a que el espectro muestre varias líneas de resonancia, una para cada sitio distinto. En general, se deben realizar varias repeticiones consecutivas del experimento para acumular datos y conseguir una buena relación señal ruido. El tiempo que se debe esperar entre cada experimento está determinado por T_1 y es aproximadamente $5T_1$.

2.4. ROTACIÓN DEL ÁNGULO MÁGICO (Magic Angle Spinning (MAS))

La diferencia entre la RMN de estado líquido y la RMN de estado sólido radica principalmente en el grado de movilidad molecular. En los líquidos, las moléculas son libres para realizar movimientos de rotación y traslación de manera isotrópica. La rotación es particularmente importante porque promedia a cero interacciones que tienen dependencia orientacional.

Por lo tanto, en líquidos, todas las interacciones anisotrópicas que dependen del término $(3\cos^2\theta - 1)$ no son observables de manera directa. Las líneas espectrales son angostas y usualmente bien resueltas. En RMN de estado sólido la situación es diferente, debido a que los movimientos rotacionales de las moléculas están restringidos. Por lo tanto, la mayoría de las interacciones anisotrópicas permanecen. Además, las muestras en polvo consisten en un gran número de pequeños cristales, y cada cristal tiene su propia orientación angular, como resultado se obtienen líneas espectrales anchas. De esta manera, para obtener una alta resolución en RMN de estado sólido se necesitan imitar los procesos de promediación que se producen en un líquido.

El término rotación al ángulo mágico se refiere a una rotación física de la muestra en un ángulo de 54.7° , que se conoce como ángulo mágico, con respecto a la dirección z del campo B_0 . Al rotar muy rápidamente la muestra alrededor de este eje se consigue un efecto de angostamiento de las líneas espectrales. Para acercarnos a un espectro similar al que se obtendría en estado líquido, se utiliza la técnica llamada MAS (Magic Angle Spinning, Rotación en el ángulo Mágico). Para entender por qué esta técnica es tan exitosa al momento de angostar las líneas de resonancia, recordemos que la interacción de corrimiento químico, la interacción dipolar, y la interacción cuadrupolar de primer orden tienen la misma dependencia angular. Para un tensor axial simétrico, la parte espacialmente dependiente de la frecuencia de un cristal puede expresarse como $(1/2)(3\cos^2\theta - 1)$, donde θ denota el ángulo entre la dirección del tensor y el campo B_0 . Entonces, para una muestra estática, no hay corrimiento de frecuencia anisotrópico para aquellos cristales con $\theta = 54.7^\circ$. Pensemos en el dispositivo experimental que muestra la figura 2.4. Si rotamos la muestra alrededor de un eje inclinado un ángulo θ_R con respecto al campo aplicado, entonces θ , el ángulo que describe la orientación del tensor de interacción fijo de un núcleo dentro de la molécula, varía con el tiempo mientras la molécula rota con la muestra. El promedio de $(3\cos^2\theta_R - 1)$ es donde los ángulos θ_R y β quedan definidos como se muestra en la figura 2.4. El ángulo β es entre el eje z de los ejes principales del tensor de interacción y el eje físico de rotación de la muestra; θ_R es el ángulo entre el campo aplicado y el eje de rotación; θ es el ángulo entre el eje principal z del tensor de interacción y el campo aplicado B_0 . El ángulo β está fijo para un núcleo en una muestra

sólida, pero al igual que θ , toma todos los valores posibles en una muestra en polvo. El ángulo θ_R puede modificarse externamente. Si colocamos θ_R igual a 54.7° , luego $(3\cos 2\theta - 1) = 0$, por lo tanto el promedio $(3\cos 2\theta - 1)$ también en cero. Entonces, como la velocidad de la rotación es lo suficientemente alta como para que θ promedie rápido comparado con la anisotropía de la interacción, la anisotropía de la interacción se promedia a cero. Esta técnica promedia la anisotropía asociada con cualquier interacción que genere un corrimiento en las energías Zeeman del sistema de espines, tal como la anisotropía de corrimiento químico y el acoplamiento dipolar. Si la frecuencia de rotación no es suficientemente rápida comparada con el rango de frecuencias que cubre la interacción, o sea 3 o 4 veces mayor, aparecen lo que se llama bandas rotacionales. Estas son líneas angostas que aparecen en adición a la línea de corrimiento químico isotrópico. Sus posiciones en frecuencia respecto de esta son $\pm n\nu_R$ ($n=1, 2, \dots$), por lo que cambian con la velocidad de rotación de la muestra, no así la línea isotrópica (L. D. Field, 2008)

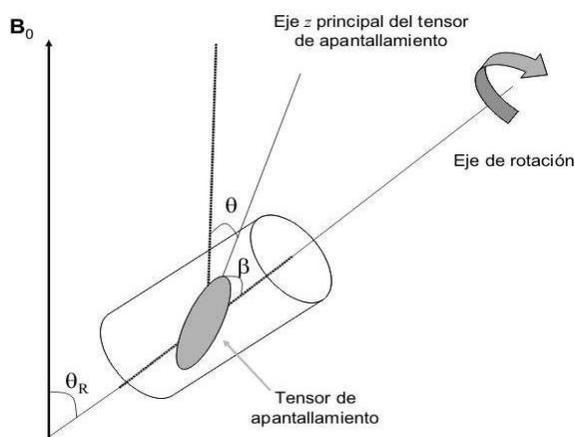


Figura 2.3 Esquema ilustrando el dispositivo experimental para realizar rotación al mágico (MAS).

2.5. RMN DE ^{29}Si EN EL ESTADO SÓLIDO

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de Si^{29} es una técnica usada para caracterizar en estado sólido la polimerización de los silicatos en pastas de cemento, mediante el tetraedro de SiO_4^- . Ahora bien las diferentes estructuras dentro de una pasta de

cemento se dividen en: monómeros, dímeros y polímeros. Los monómeros designados como Q^0 , son los tetraedros de SiO_4^- de las fases anhídridas del cemento (C_3S , C_2S), las cuales al entrar contacto con agua reaccionan y se transforman en el gel de silicato de calcio hidratado (Tobermorita).

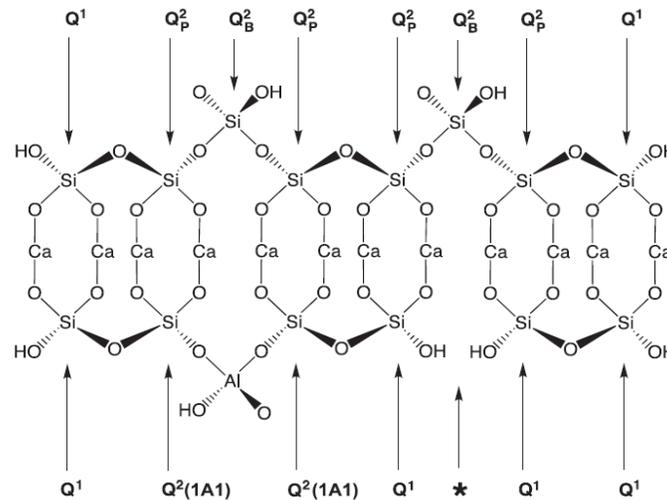


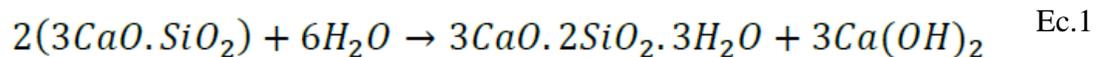
Figura 2.4 Representación química de una estructura cristalina de Tobermorita. (Andersen et al., 2004)

Durante este proceso dos tetraedros de SiO_4^- (Q^0) se conectan a través de sus átomos de oxígeno dando origen a las estructuras de mayor tamaño molecular denominadas dímeros designados como Q^1 , dichos dímeros se enlazan mediante los átomos de oxígeno de una molécula de SiO_4^- para generar una polimerización y formar la Tobermorita, como se muestra en la Figura 2.4.

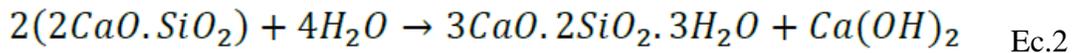
2.6. PROCESO HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Se denomina pasta de cemento hidratado a pastas elaboradas a partir de cemento Portland, la cual constituye el principal aglomerante en el concreto. Químicamente, la hidratación del cemento Portland consiste en una serie de reacciones entre los minerales del clínker, el sulfato de calcio y el agua generando una serie de productos sólidos, principalmente silicatos de calcio hidratados, hidróxido de calcio y sulfoaluminatos de calcio hidratados, cuyas etapas de obtención son las siguientes:

La primera etapa es la de disolución, en la que el cemento se mezcla con el agua y empieza el consumo de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sucesivamente de esto al reaccionar con C_3A da lugar a la formación de Etringita. Durante la segunda etapa del proceso, los productos de hidratación crecen hasta estar en contacto los unos con los otros. Esto sucede aproximadamente a las tres horas y media de haber iniciado la hidratación, posterior a esto la tercera etapa, también conocida como fraguado de la pasta. Sucede a 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 predominan las reacciones de hidratación del silicato tricálcico y bicálcico las cuales se muestran a continuación:

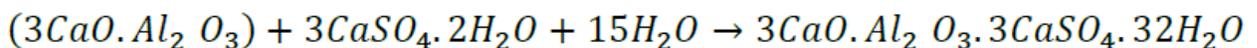


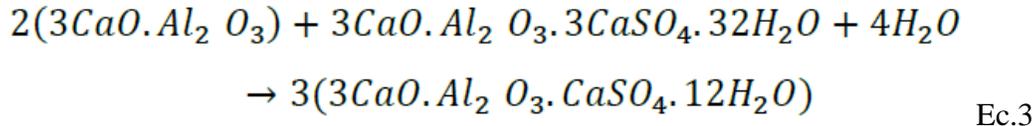
- C_3S (alita) ilustrada en la Ec 1: es el silicato cálcico más inestable presente en el cemento, y que al reaccionar con el agua se convierte en hidróxido de calcio y silicato hidratado también como gel de Tobermorita.



- C_2S (Belita) ilustrada en la Ec.2: al hidratarse también se convierte en gel de Tobermorita y en hidróxido de calcio, pero con menor cantidad de hidróxido.

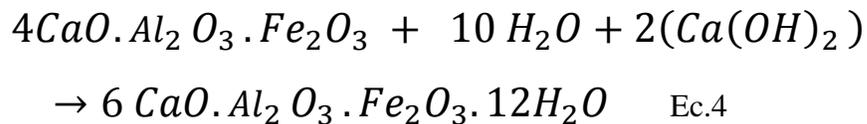
Cuando la pasta ya fraguó, comienza en endurecimiento de la misma. Se termina de consumir el yeso presente en el cemento y la Etringita se transforma en monosulfatos, que tienen mayor densidad; la reacción química de esta etapa se ilustra a continuación. Mientras tanto el silicato tricálcico y bicálcico continúan hidratándose aumentando el contenido de silicato hidratado de calcio e hidróxido de calcio en la pasta endurecida, dando lugar a un proceso difusivo accionando una disminución en la velocidad de las reacciones de hidratación, este proceso continuara de forma más lenta.





Las reacciones anteriores muestran el proceso de combinación entre el yeso y agua el cual genera etringita, esto sucede a los pocos minutos de hidratación. El aluminato de calcio al entrar en contacto con etringita y agua se convierte en monosulfato

- C₃A (Alumina): El aluminato tricalcico reacciona con el hidróxido de calcio y agua generando en aluminato de calcio hidratado.
- C₄AF (Ferrita): El ferroaluminato tetracálcico reacciona con hidróxido de calcio formando ferro aluminato de calcio hidratado mostrada en la Ec.4



CAPÍTULO III.- MATERIALES Y MÉTODO

3.1. MATERIALES

Para la extracción del mucílago se recolectaron cladodios de nopal (*Opuntia-ficus indica*), de aproximadamente un 1 año de edad, obtenidos del rancho Tlapanochestli; ubicado en Santa María Coyotepec, Oaxaca. Para la elaboración de pasta de cemento se utilizó cemento portland ordinario CPO-30RS marca HOLCIM-APASCO, el cual satisface las norma ASTM C-150 y la norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-2004.

3.2. MÉTODO

3.2.1. EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE MUCÍLAGO DE NOPAL

8.4 kg de cladodios fueron cortados manualmente en rebanadas rectangulares, de aproximadamente 5 mm de espesor. Las rebanadas fueron maceradas en agua destilada, empleando una relación agua/ nopal de 1.5:1 en peso durante tres horas con agitación manual con calentamiento a una temperatura de 60 °C. El extracto obtenido se decantó y se filtró consecutivamente por tres mallas de tamaño de poro 6, 40 y 75 μm. Al extracto se le

realizó una prueba de sólidos totales y 250 ml del extracto fue liofilizados a 4.5 mbar de presión y -50°C. Al polvo obtenido se le realizó un análisis de FTIR

La muestra obtenida se centrifugó por 10 minutos a 3500 rpm con la finalidad de eliminar partículas suspendidas. La muestra mostró dos fases: un sobrenadante amarillento transparente y un sedimento sólido verde oscuro, el cual se decantó para separarlo. Una alícuota del sobrenadante se dejó en reposo por 2 semanas con la finalidad de verificar que no hubiese nuevamente un sedimentado. Al sedimento se le realizó un análisis de FTIR.

Mediante una bomba peristáltica se ultrafiltraron 7.5 L del sobrenadante amarillento por 2 h 40 min. El flujo fue 2 L/min a través de un cartucho de ultrafiltración de fibra hueca de polisulfona de corte molecular de 30 kDa, con la finalidad de concentrar el mucílago y al reducir la cantidad de agua. Durante el proceso de ultrafiltración se obtuvieron dos fases: la fase permeada con un peso molecular menor de 30 kDa y la fase retenida (Mult) con un peso igual y mayor a 30 kDa. Posteriormente el retenido fue lavado con etanol usando una relación 1:2 para precipitar los polisacáridos en suspensión. Posteriormente el precipitado fue secado por 24 h en una campana de flujo laminar con aire seco, el sólido obtenido fue triturado hasta obtener un polvo fino Todas las muestras fueron caracterizados por FTIR y RMN para líquidos.

3.3. ELABORACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO

Para la preparación de pasta de cemento se dispersó el mucílago precipitado con agua y se agitó por 20 minutos a 250 rpm. Posteriormente se añadió poco a poco sobre el cemento y se mezclaron manualmente, la cantidad de mucílago es 1% en peso en proporción a la cantidad de cemento, en la pasta. Las pastas fueron curadas en húmedo a 25 °C a 1, 3, 7, 14, 28, 56, y 90 días.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describe brevemente las condiciones de trabajo para las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales, extractos obtenidos y las pastas de cemento elaboradas para la presente investigación.

3.4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se utilizó un equipo para FTIR con un muestreador de reflectancia total atenuada (ATR) se utilizó para identificar los grupos químicos característicos de cada muestra, en equipo Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 en un rango de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos por muestra, todos por duplicado.

3.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Se utilizó un Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Ni y rendija de 0.625 °. En la óptica difractada se utilizó una rendija de 8 mm y 5 ° en la rendija Soller. Un detector Dtex ultra de alta velocidad obtuvo los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo.

Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 2 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 5 grados/min.

3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA LÍQUIDOS (RMN)

Se acumularon 120 barridos para cada muestra en espectrómetro JEOL de 300 MHz, con un tiempo de relajación de 1.5 s, el solvente utilizado fue D_2O . Se realizó un estudio en dos dimensiones COSY bajo las mismas condiciones.

3.4.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA SÓLIDOS (RMN)

Se acumularon aproximadamente 7500 barridos para cada muestra en un JEOL de 300 MHz, con un tiempo de relajación de 12 s. usando un rotor de 4mm para estado sólido operando a 59.6 Mhz para Silicio.

CAPÍTULO V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE MUCÍLAGO DE NOPAL

La concentración de sólidos totales del extracto de nopal (*Opuntia-ficus indica*) de aproximadamente un 1 año de edad, fue de 11.52 g/L con un pH de 5.23 y 1.3 °Bx. Asimismo, se determinó la concentración de sólidos totales del residuo obtenido durante la ultrafiltración (permeado), la cual fue de 11.12 g/L; este resultado demuestra que el compuesto mayoritario en el extracto de mucílago de nopal se caracteriza por tener un peso molecular menor a 30 kDa. Dicho compuesto cristalizó durante el proceso de liofilización, indicando que es un compuesto mayoritario y razonablemente puro, el cual no ha sido descrito anteriormente. Por otra parte la concentración obtenida de mucílago de nopal al precipitar con etanol relación 1:2, fue de 0.40 g/L, es decir 0.4%, resultado mucho menor en comparación al 3.8% reportado por Matsuhira y Saenz en el 2006 (Matsuhira et al., 2006), pero muy similar al 0.56% reportado por Forni en 1994 (Forni et al., 1994). Este resultado puede deberse a varios factores como el tipo de extracción empleada, la edad de los nopales, las condiciones de crecimiento y el tipo de suelo donde se realizó la cosecha (Sepúlveda et al., 2007, Nobel et al., 1992).

4.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR) DE EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE MUCÍLAGO DE NOPAL.

La imagen 4.1 muestra los espectros de FTIR de extractos en polvo liofilizados obtenidos durante el proceso de extracción y purificación de mucílago de nopal. Se observa concordancia con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X que se discuten más adelante, ya que según lo reportado por (Monje and Baran, 2004) las señales en aproximadamente 1317 cm^{-1} y 780 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo carboxilato del oxalato de calcio monohidratado (whewellite), así como a la deformación del enlace OCO respectivamente.

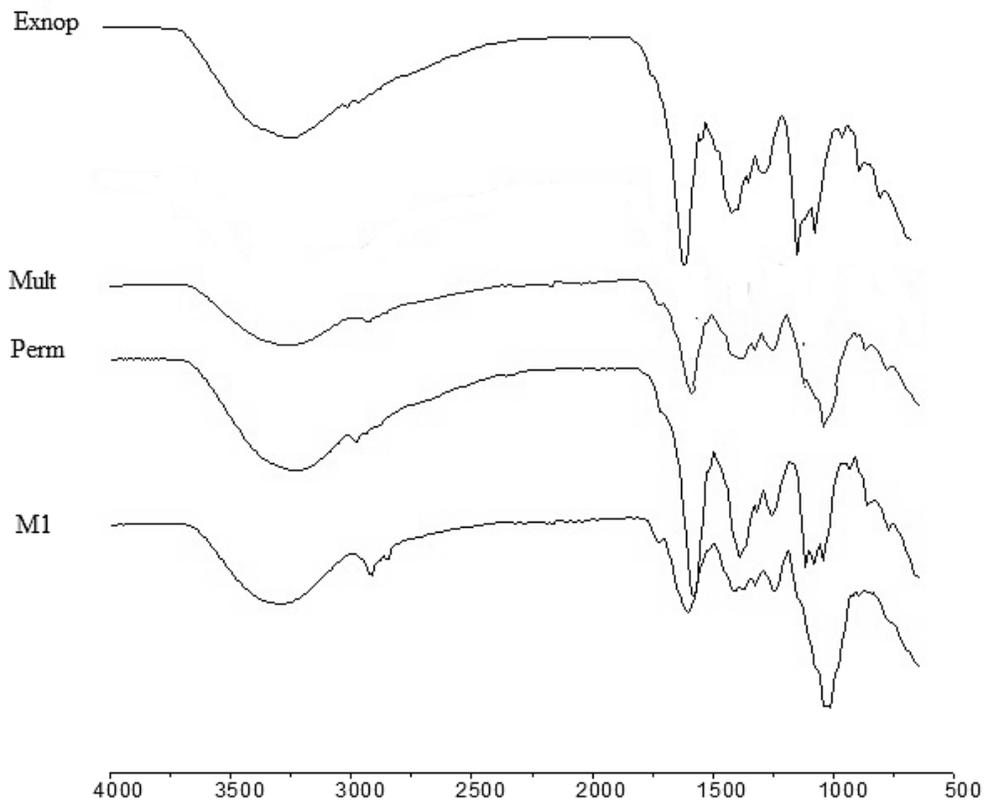


Figura 4.1 Espectros de FTIR de la purificación de mucilago de nopal

Por otra parte la banda de 3300 cm^{-1} corresponde al grupo hidroxilo perteneciente a los diferentes carbohidratos encontrados en la muestra y se atribuye la banda en 1650 cm^{-1} a un grupo carbonilo. Este se atribuye al carboxilo de la terminación de las cadenas de poli y mono sacáridos. En 2640 cm^{-1} se ve la presencia de dos pequeñas bandas las cuales se atribuyen a los estiramientos característicos del enlace C-H para compuestos saturados como los azúcares, lo que resulta congruente con la presencia de las bandas características de la flexión en el enlace C-H en 1350 cm^{-1} . Por otra parte se cree que el pico correspondiente a $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ pertenece al enlace C-O por el que están unidos los monosacáridos en la cadena del polímero.

4.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) DE MUCÍLAGO DE NOPAL

Las fases presentes en el patrón de difracción de rayos X del mucilago de nopal *Opuntia ficus indica* (Figura 4.2), corresponde a la Weddellita $[\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{2.375}]$ con

estructura tetragonal y grupo espacial $I4/m$ (87), los parámetros de red correspondientes son: $a=12.371$, $b=12.371$, $c=7.357$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (Figura 4.3 A).

Asimismo fueron identificadas trazas correspondientes a la cristobalita β (SiO_2), con estructura cúbica y grupo espacial $Fd-3m$ (227), los parámetros de red correspondientes son $a=7.147$, $b=7.147$, $c=7.147$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (Figura 4.3 B).

La fase Weddellita en la estructura del mucílago es debida a la presencia de depósitos intercelulares que almacenan dos tipos de oxalato de calcio monohidratado (Whewellita) y cristales de oxalato de calcio di-hidrtado (Weddellita)(Lepage and Tawashi, 1982).

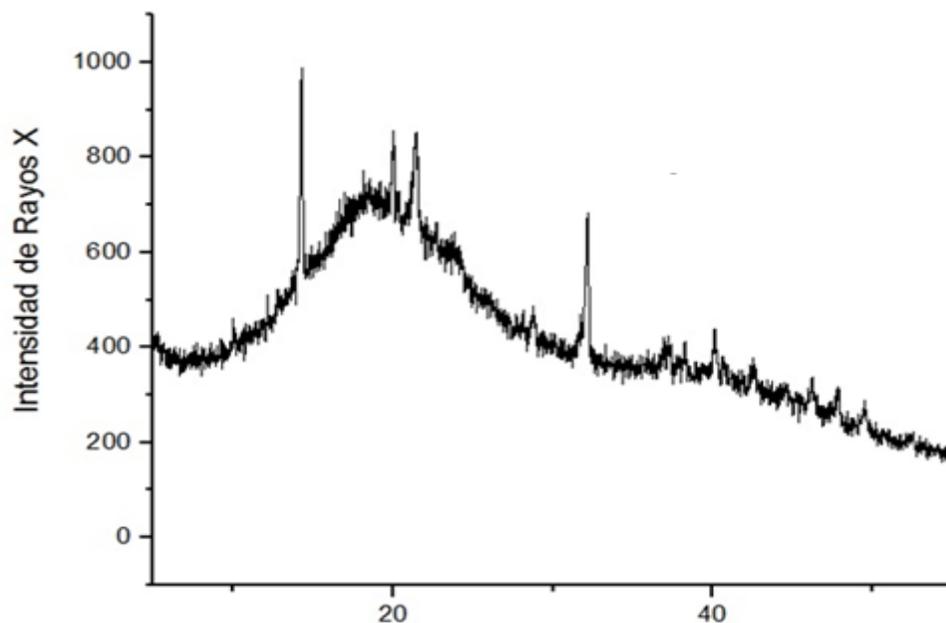


Figura 4.2 Difractograma de mucílago purificado *Opuntia ficus-indica*

La presencia de oxalato de calcio (cristales idioblastos), en los tejidos de la planta no parece estar directamente relacionado con el contenido en el suelo del carbonato de calcio. De las catorce especies de cactáceas es posible encontrar depósitos de oxalato de calcio cristalino. Sólo la especie de Whewellita está presente en la subfamilia *Opuntioideae*. Los otros depósitos solo de Weddellita están en la subfamilia *Cereoideae*.

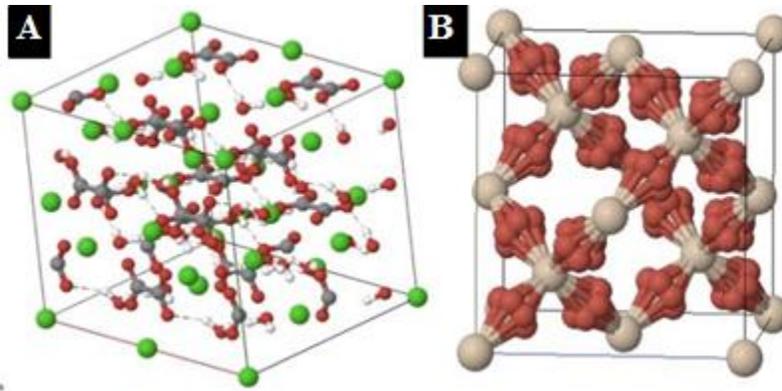


Figura 4.3 A) Estructura cristalina de Wedellita y B) Estructura cristalina de Cristobalita

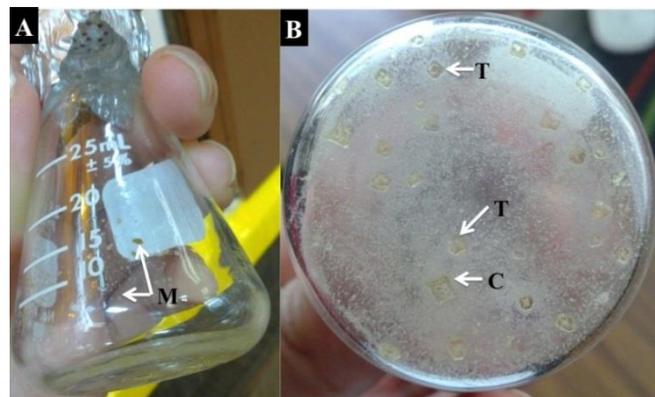


Figura 4.4. A) Mucílago (M) de nopal purificado por precipitación con solventes, B) Depósito de cristales de oxalato de calcio tetraédricos (T) y cúbico (C), de mucílago *Opuntia Ficus-indica*.

Por su parte Trachtenberg considera que en los nopales *Opuntia ficus* la presencia de calcio en las células de mucílago y las paredes celulares son debido al régimen de crecimiento de cristales de oxalato, el cual se asemeja a la célula de *parénquima* (Lepage and Tawashi, 1982) sugiriendo que el calcio es transferido activamente a partir de cristales de oxalato a las células de mucílago. Pennisi considera que el hábito cristalino de los cristales de oxalato de calcio corresponde a tetraedros con caras, la cual encierra dos pirámides tetragonales así como una dirección atípica presente en la clase tetragonal (Pennisi et al., 2001).

Por su parte Malainine reportó dos sedimentos los cuales presentaron todas las reflexiones en el difractograma específicamente el sedimento A presentó la clase del

oxalato de calcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), creado con una única molécula de agua en el cristal. El sedimento B presenta una mezcla de fases coexistiendo silicio cúbico (Si) y dos formas de oxalato de calcio: whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$) (Malainine et al., 2003). En comparación con el patrón obtenido del mucilago *Opuntia ficus indica* fueron corroboradas las dos fases correspondientes a Wedelita [$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{2.375}$] y cristobalita β (SiO_2), presentando porcentaje de fases. Al comparar los resultados obtenidos por DRX con los patrones de difracción, se determinó la presencia de carbonato de calcio (Malainine et al., 2003).

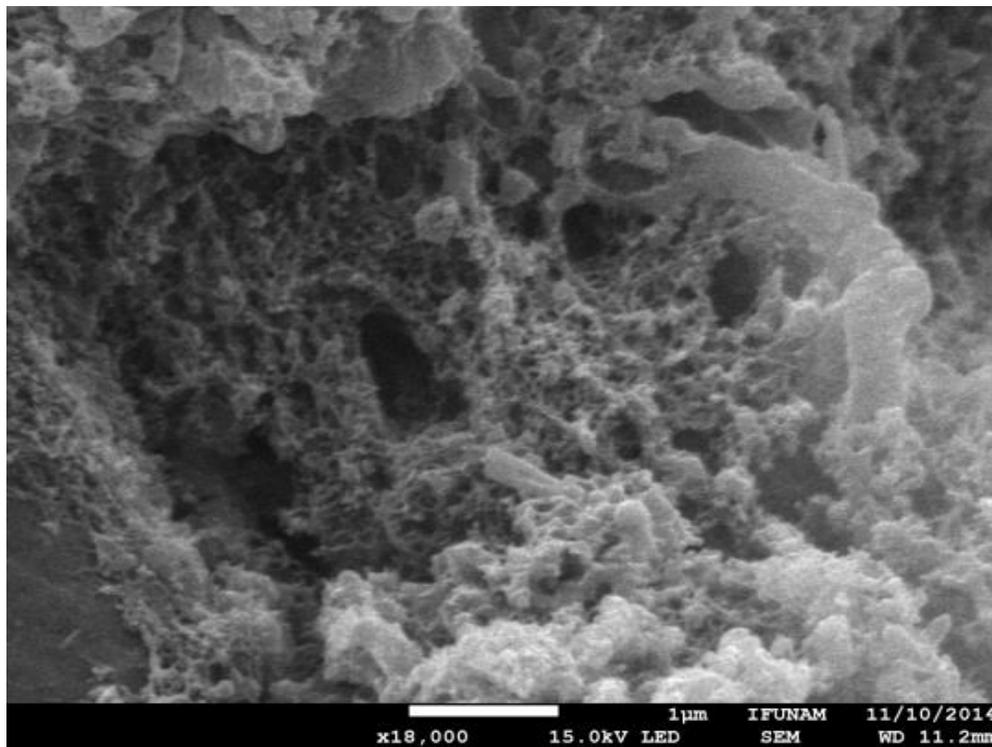


Figura 4.5 Micrografía del mucílago de nopal

La figura 4.5 muestra una micrografía obtenida mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca Jeol, la imagen tomada a 18000 x y 15 kV. En la micrografía es posible observar claramente pequeñas aglomeraciones del polímero, sin embargo se clasificó como amorfa. Las secciones planas dentro de las micrografías pertenecen a las placas de preparación de las muestras.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA LÍQUIDOS (RMN) DE LA EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE MUCÍLAGO DE NOPAL.

La imagen 4.6 muestra las cuatro etapas del proceso de purificación monitoreadas por RMN, en estas se puede ver un doble de dobles en 6.8 ppm, esta clase de señales puede indicar un sistema AB y la presencia de un posible grupo aromático, el cual se muestra con mayor intensidad al ir purificando.

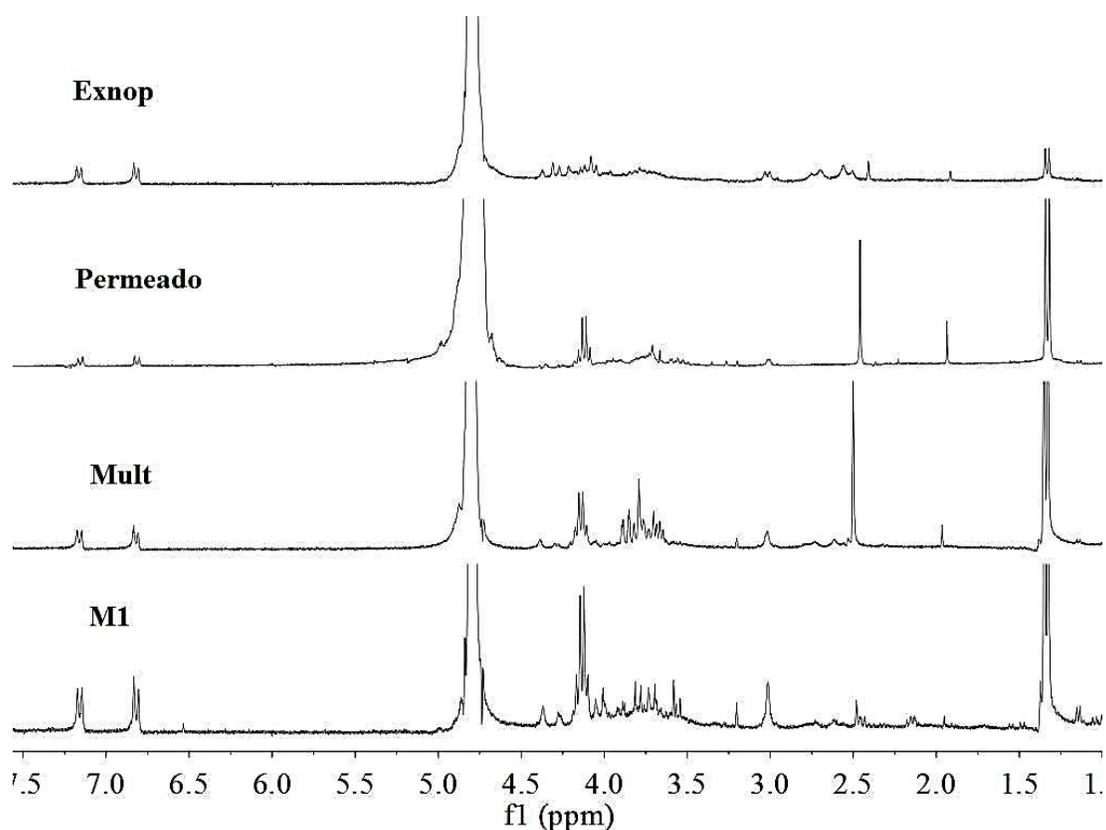


Figura 4.6. Espectros de ^1H de RMN del proceso de purificación del mucílago de nopal

Posteriormente en menor frecuencia se observa una señal en 4.8 ppm, correspondiente al agua residual en la muestra o la interacción de la molécula con los grupos hidroxilo. Un sistema AB doble de dobles en 4.3 el cual se va intensificando durante el proceso de purificación, lo cual puede indicar que esta señal pertenece al polímero, estudios de esta índole (Matsuhira et al., 2006) asignan esta señal a la presencia de ácido

galacturónico junto con las señales en 4.87, 4.52, 4.3, 4.06 y 3.88 ppm. Sin embargo, en el presente análisis no aparecen todas las señales reportadas, esto puede deberse a la presencia de más compuestos en las ramificaciones del polímero y no solo a ramnosa.

Debido a que la muestra ExNop solo fue soluble en agua destilada se procedió a ocupar D₂O como disolvente para su análisis. La Figura 4.6 muestra el espectro obtenido, cabe resaltar que al utilizar el óxido de deuterio como solvente los grupos hidroxilos de la muestra no aparecen en el espectro debido al intercambio entre el hidrógeno de la muestra y el deuterio del solvente con dos gotas de DMSO razón por la cual se puede apreciar la señal del TMS en 0. Los picos encontrados entre 4.5-3.5 son característicos de azúcares, parte la señal encontrada en 3ppm por la forma denota la presencia de una amina, el doble en *ca.* 1.5 ppm es característico del grupo metilo, el cual está presente en la ramnosa.

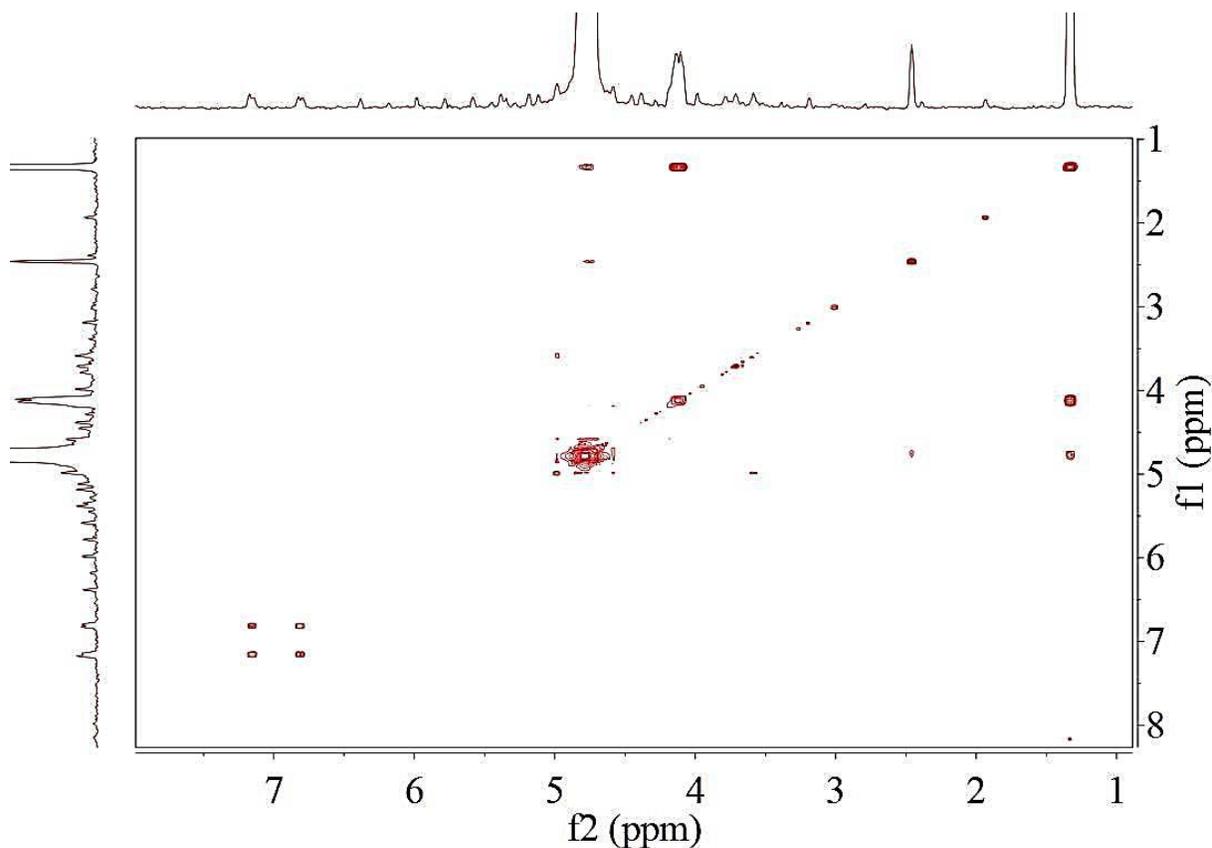


Figura 4.7 Espectros de COSY de la sección polimérica de mucílago de nopal

El espectro COSY mostrado en la figura 4.7 indica la falta de interacción entre el grupo aromático con alguna otra sección del polímero, lo que indica que este puede no pertenecer a la macro molécula, si no ser incorporado por el proceso de extracción. Por otra

parte la señal correspondiente a 1.3 ppm interactúa con la de 4.3 y 4.8 ppm, lo que se interpreta como que el grupo característico de esta banda está junto un grupo OH, a la vez entre grupo OH está unido a el grupo correspondiente a la señal 2.5 que se atribuye a u grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_3$.

4.2. HIDRATACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO

4.2.1. Difracción de rayos-x (DRX)

Los patrones de difracción de 1, 3, 7, 14, 28, 56 y 90 días de hidratación con y sin mucílago de nopal se presentan en la Figura 4.8. En estos se puede notar las típicas fases cristalinas de un cemento Portland ordinario, observando cambios en las intensidades. Identificando la presencia de etringita monosulfatos y portlandita como subproductos de las reacciones de hidratación y la composición de las fases de anih del cemento tales como alita, belita, C_3A y C_4AF , al igual que la formación silicatos de calcio hidratados.

El estudio de los difractogramas obtenidos se realizó mediante el software Match! edición 2.0. Las principales fases detectadas en los difractogramas fueron:

- Larnite con estructura cristalina monoclinica y grupo espacial P21/n (14), los parámetros de red correspondientes son: $a=9.31, b=6.7565, c=5.5059, \beta = 94.46^\circ$.
- Hartrurite con estructura cristalina monoclinica y grupo espacial $\text{Cm}(8)$, los parámetros de red correspondientes son: $a=33.083, b=7.027, c=18.499, \beta = 94.12^\circ$.
- Etringite con estructura cristalina Hexagonal y grupo espacial $\text{P31c}(159)$, los parámetros de red correspondientes son: $a=11.224, c=21.408$.
- Portlandite con estructura cristalina Hexagonal y grupo espacial P3m1 (164), los parámetros de red correspondientes son: $a=3.5918, c=4.9063$.
- Tobermorite con una estructura cristalina tipo C-1 y grupo espacial C-1, los parámetros de red correspondientes son: $a=11.156, b=7.303, c=9.566, \alpha = 101.08^\circ, \beta = 92.83^\circ, \gamma = 89.98^\circ$

Un análisis cuantitativo mediante la técnica de intensidades relativas de las fases principales del cemento (C_3S y C_2S) fue realizado. Además de un análisis para los productos de hidratación como CSH, Portlandita y Etringita.



Figura 4.8 Difractogramas obtenidos para las pastas de cemento portland conteniendo 1% (w) de mucílago de nopal (M) hasta 90 días de hidratación y sus respectivos controles (C).

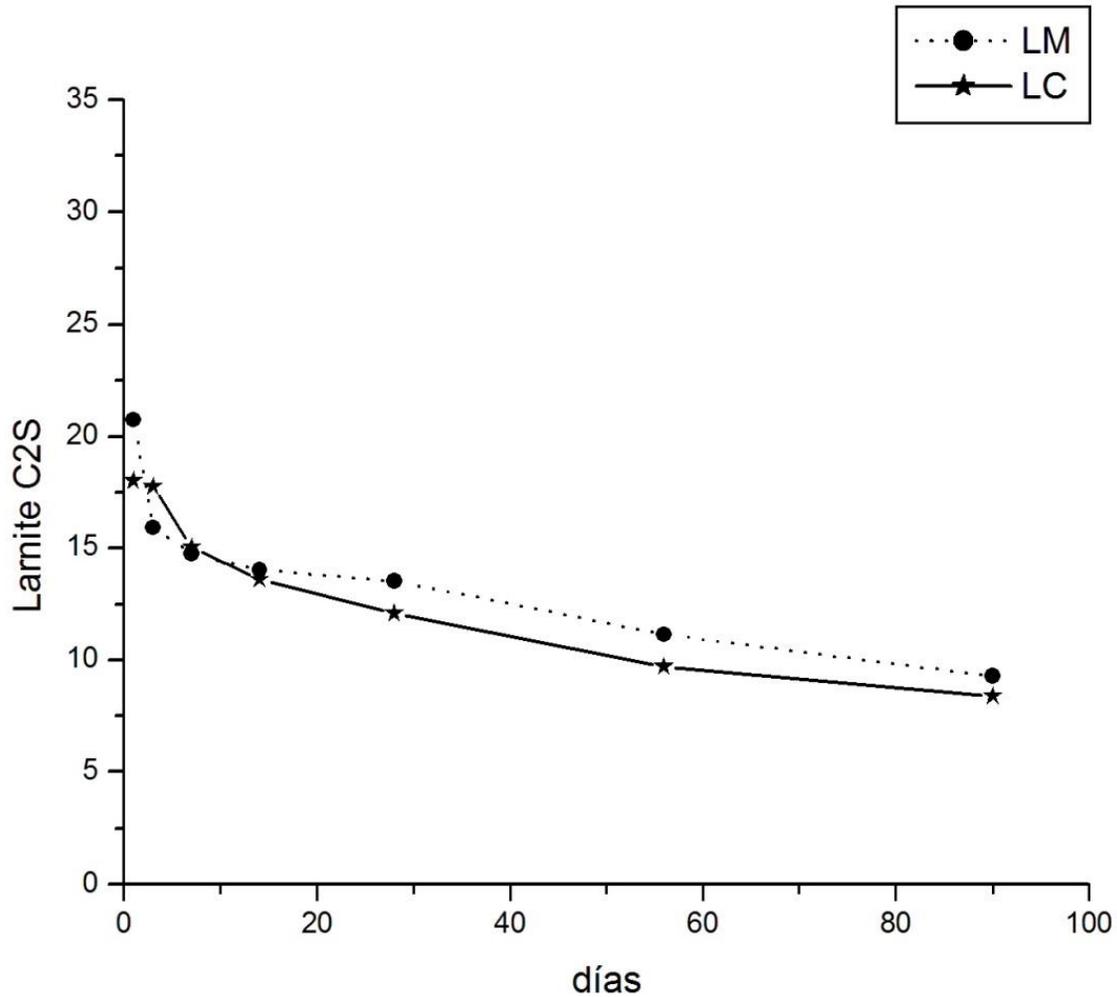


Figura 4.9 Porcentajes relativos de C_2S obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X. (LM) Pasta con 1% de mucílago de nopal (LC) control

La figura 4.9 las curva obtenidas para el análisis cuantitativo de la fase C_2S residual en pastas con y sin aditivo durante la hidratación. A los 28 días de hidratación la cantidad de belita se encuentra en mayor cantidad en las pastas con 1% de mucílago de nopal, lo que puede indicar que el aditivo no ocasiona un retraso en la velocidad de reacción de C_2S , debido a que este componente se encuentra en menor porcentaje en cemento Portland, en comparación de C_3S . Por otra parte la gráfica de la figura 4.10 muestra los porcentajes de C_3S obtenidos en las pastas con aditivo (HM) y sin aditivo (HC). El primer día de hidratación la gráfica muestra una diferencia de 5% en peso entre la muestra con mucílago y su control, en comparación con la gráfica de C_2S la cual muestra al primer día de

hidratación cantidades de belita similares, esto debido que el porcentaje de la fase C_3S es mayor y por ende tiene una mayor área de contacto con el aditivo. Se piensa que esta diferencia en los porcentajes podría explicar la afinidad del retraso en la reacción de alita y no en la de belita.

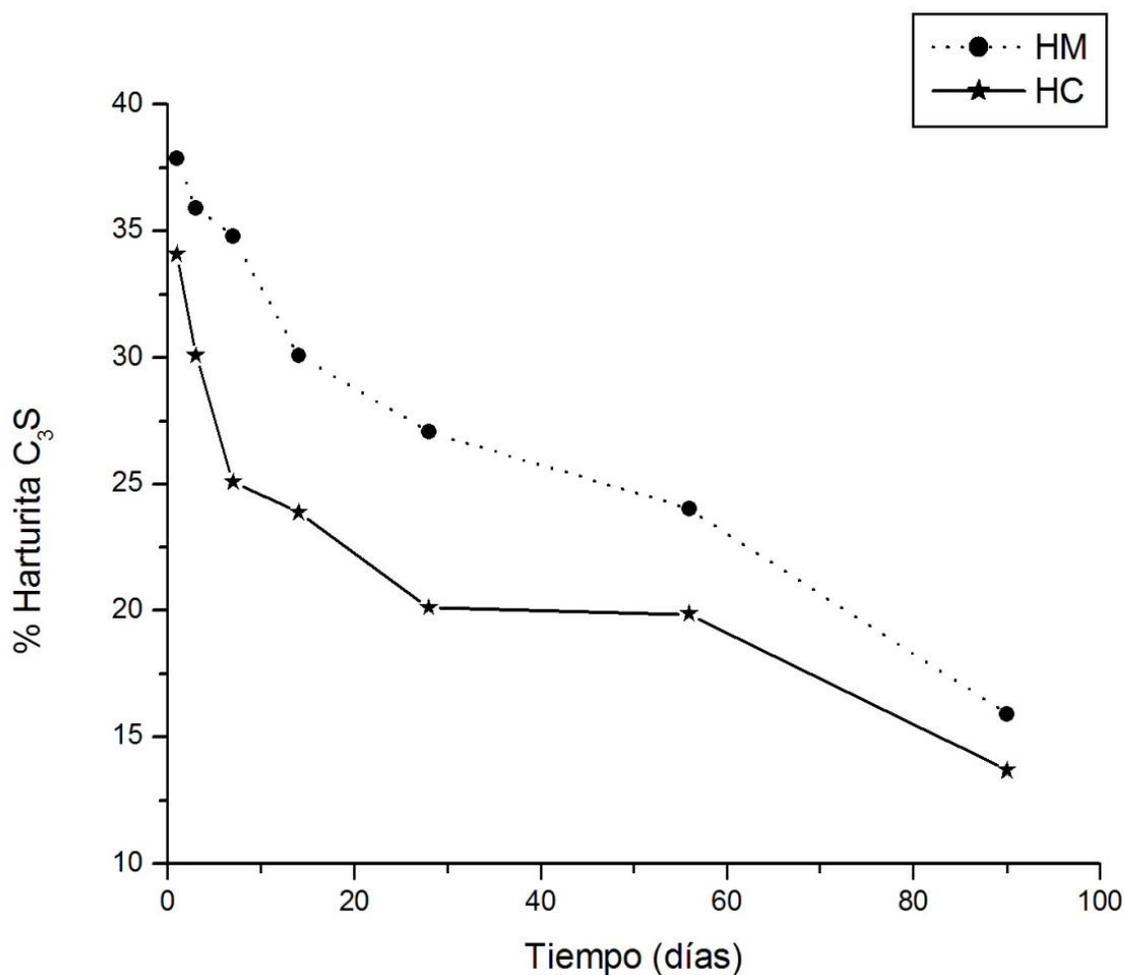


Figura 4.10 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para C_3S . (HM) Pasta con 1% de mucílago de nopal (HC) control

Por otra parte, a pesar de que las pastas de cemento con aditivo mostraron cantidades de alita menores que los controles, al pasar el tiempo de hidratación los porcentajes de ambas muestras comienzan a aproximarse. Es decir, que el porcentaje de Alita en las pastas con mucílago de nopal, es similar a edades tardías. Por ejemplo, en la gráfica podemos observar que, dentro del periodo de 1 a 28 días de hidratación se puede

observar una menor cantidad de alita en las pastas de cemento sin el aditivo. Esto debido la alita es la fase que reacciona con mayor rapidez a edades tempranas, y es el formador de una mayor cantidad de Portlandita, durante el proceso de hidratación.

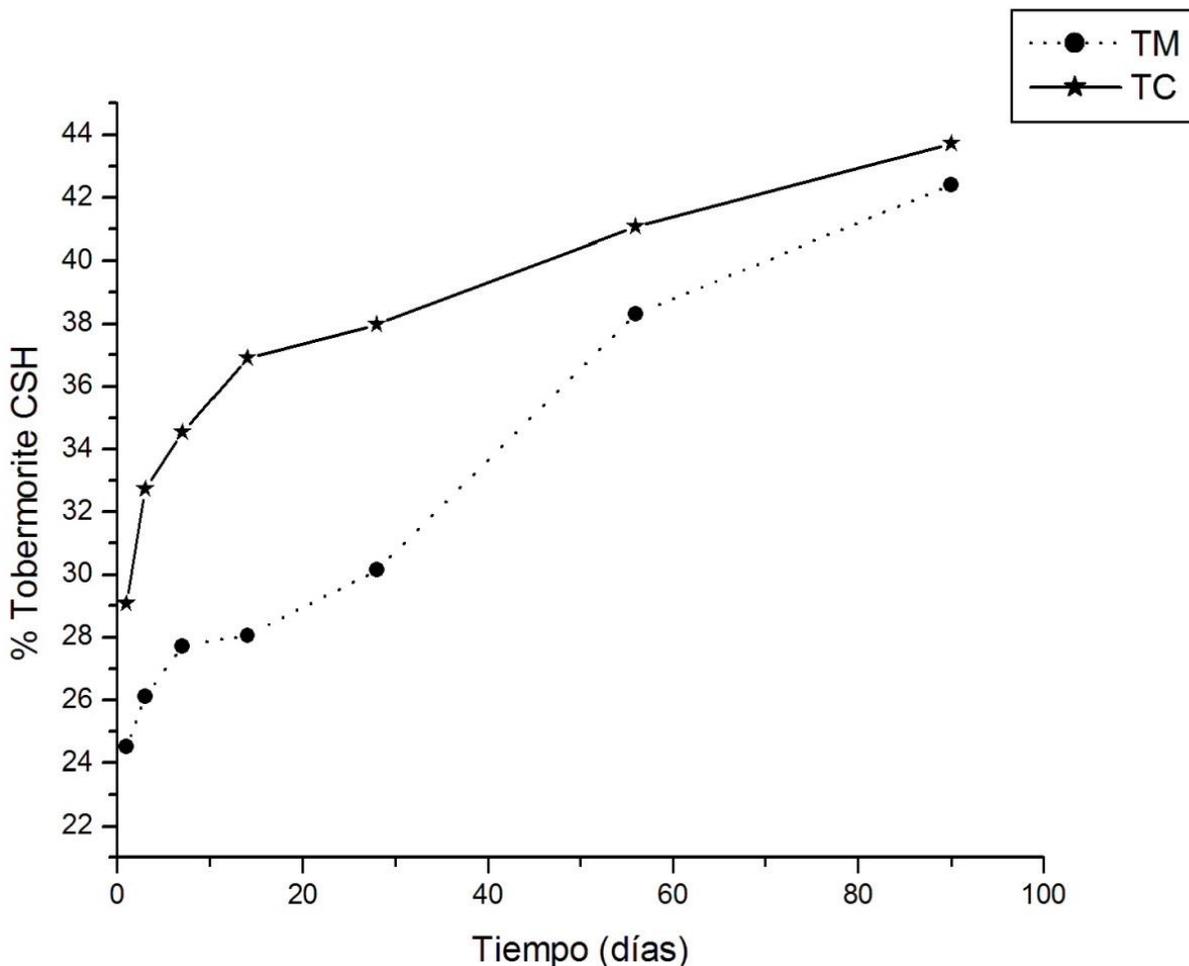


Figura 4.11 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para CSH. (TM) Pasta con 1% de mucílago de nopal (TC) control

A los 90 días de hidratación las concentraciones de este compuesto varían en un 3 % entre el aditivo y el control. Lo anterior indica que a edades tardías la reacción de hidratación de C_3S se estabiliza. Esto puede deberse a que el mucílago de nopal absorbe agua al momento de realizar la pasta generando un curado interno, además de añadir al medio iones de calcio. Lo cual se ve reflejado en la Figura 4.11 en donde se puede notar que la cantidad de productos de la reacción de C_3S y C_2S , son menores en las pastas de cemento con mucílago de nopal; sin embargo el gráfico correspondiente a la belita no

muestra mayor cambio entre los porcentajes de la muestra control y la muestra con el aditivo. Este retraso en la hidratación se debe a la reacción incompleta de la alita, la cual reacciona lentamente en estadios tempranos de hidratación.

Por otra parte, la Figura 4.11 muestra la gráfica correspondiente a los porcentajes de silicato hidratado de calcio (CSH). En ella, se puede observar una diferencia entre las gráficas de las pastas con (TM) y sin aditivo (TC) hasta los 56 días de hidratación. Al llegar a 90 días de hidratación, la diferencia entre ambos porcentajes es de 3.5 %. Es decir, que la cantidad de productos de hidratación entre la muestra con mucílago y su control es muy similar en estadios tardíos. Por otra parte, la tendencia mostrada por la gráfica de las pastas con mucílago de nopal, indica un incremento en los porcentajes del contenido de CSH durante el periodo de 28 a 90 días. Esto podría indicar una mayor reacción de la fase belita la cual se ve reflejada en un aumento en los productos de hidratación.

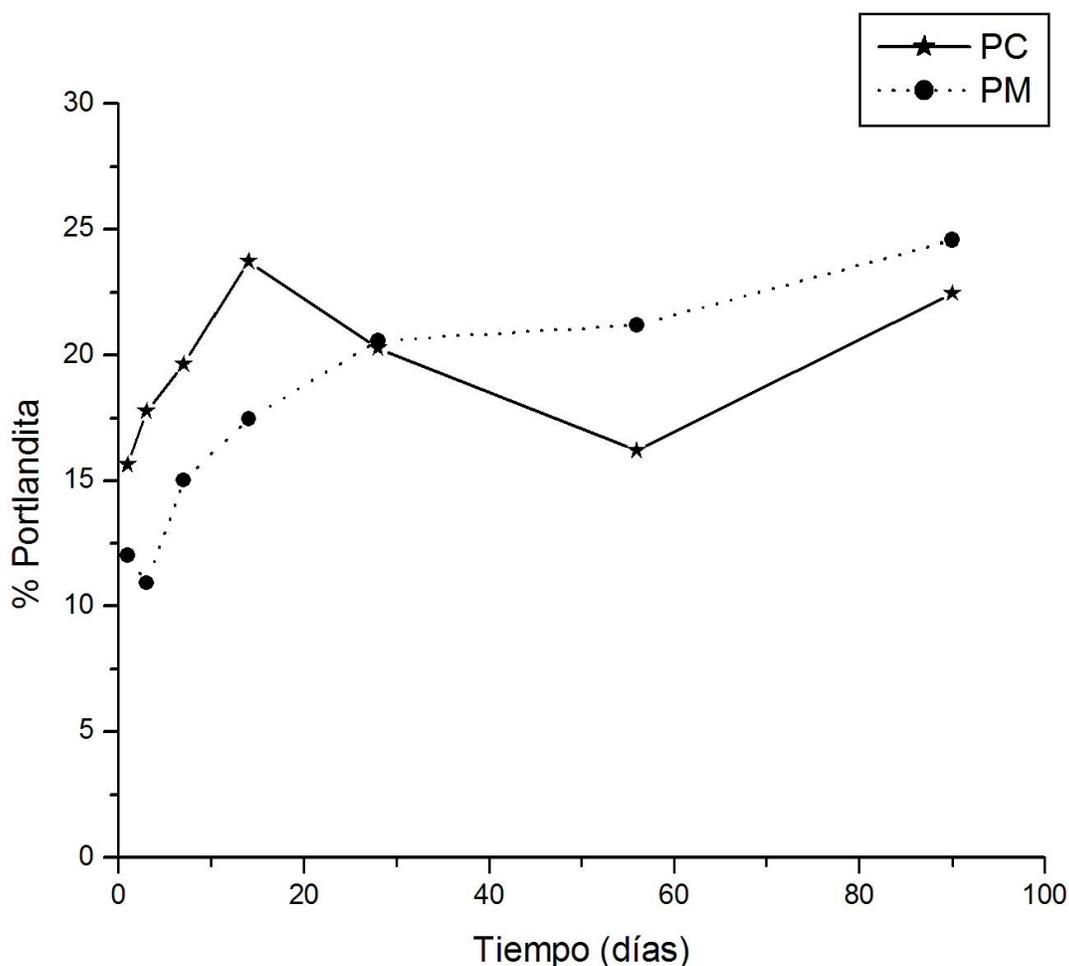


Figura 4.12 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para Portlandita. (PM) Pasta con 1% de mucílago de nopal (PC) control

La Figura 4.12 muestra los porcentajes de hidróxido de calcio, el cual es un subproducto de hidratación del cemento. En dicha gráfica se puede observar un mayor contenido de este compuesto en las muestras sin aditivo. A su vez, cabe mencionar que a 3 días de hidratación se ve una disminución de 1% en el porcentaje de hidróxido de calcio en las muestras con mucílago de nopal, debido a la reacción de la fase C_3A , para la formación de aluminatos tetracálcicos, los cuales según la literatura se forman dentro de las primeras horas de hidratación. Asimismo, los primeros 28 días de hidratación, las pastas con mucílago de nopal muestran un aumento en los porcentajes de hidróxido de calcio, probablemente debido a la hidratación tardía de Alita dentro.

Al comparar el incremento de los porcentajes de cada muestra, se observa que la gráfica de la pasta sin mucílago de nopal a los 14 días de hidratación tiene 10% en peso mayor cantidad de hidróxido de calcio que la muestra con aditivo. Los porcentajes de las pastas con aditivo entre 28 y 56 días varían 1%, lo anterior se podría adjudicar a que la reacción de los aluminatos es más lenta y en mayor proporción que en la muestra sin aditivo. Lo anterior indica que la presencia del aditivo retiene la reacción de la fase C_3A en los primeros días de hidratación y genera una reacción prolongada de 28 a 56 días, pudiendo ser benéfico, debido a que se genera una disipación mayor del calor de hidratación generado por la reacción de C_3A , dando como resultado menor expansión por dentro del material y por ende una mayor durabilidad del mismo.

Todo lo anterior, tiene coherencia con los resultados obtenidos para el análisis cuantitativo para la formación de etringita, mostrado en la Figura 4.13. En el cual se puede indicar una mayor cantidad de etringita en la muestra sin aditivo dentro de los primeros 56 días de hidratación. Haciendo hincapié en la gráfica correspondiente a los porcentajes de las pastas de cemento sin mucílago de nopal (EC), en esta se puede observar un aumento en la formación de etringita en la primera semana de hidratación, el cual posteriormente disminuye, debido a la formación de los monosulfoaluminatos de calcio, sin embargo la muestra control permanece semiconstante durante los 90 días de hidratación. A su vez, la gráfica correspondiente a la muestra con el aditivo indica un aumento en cantidad de Etringita, esto debido al retraso en la reacción de C_3A con el yeso, el cual comienza a reaccionar después de los 14 días de hidratación.

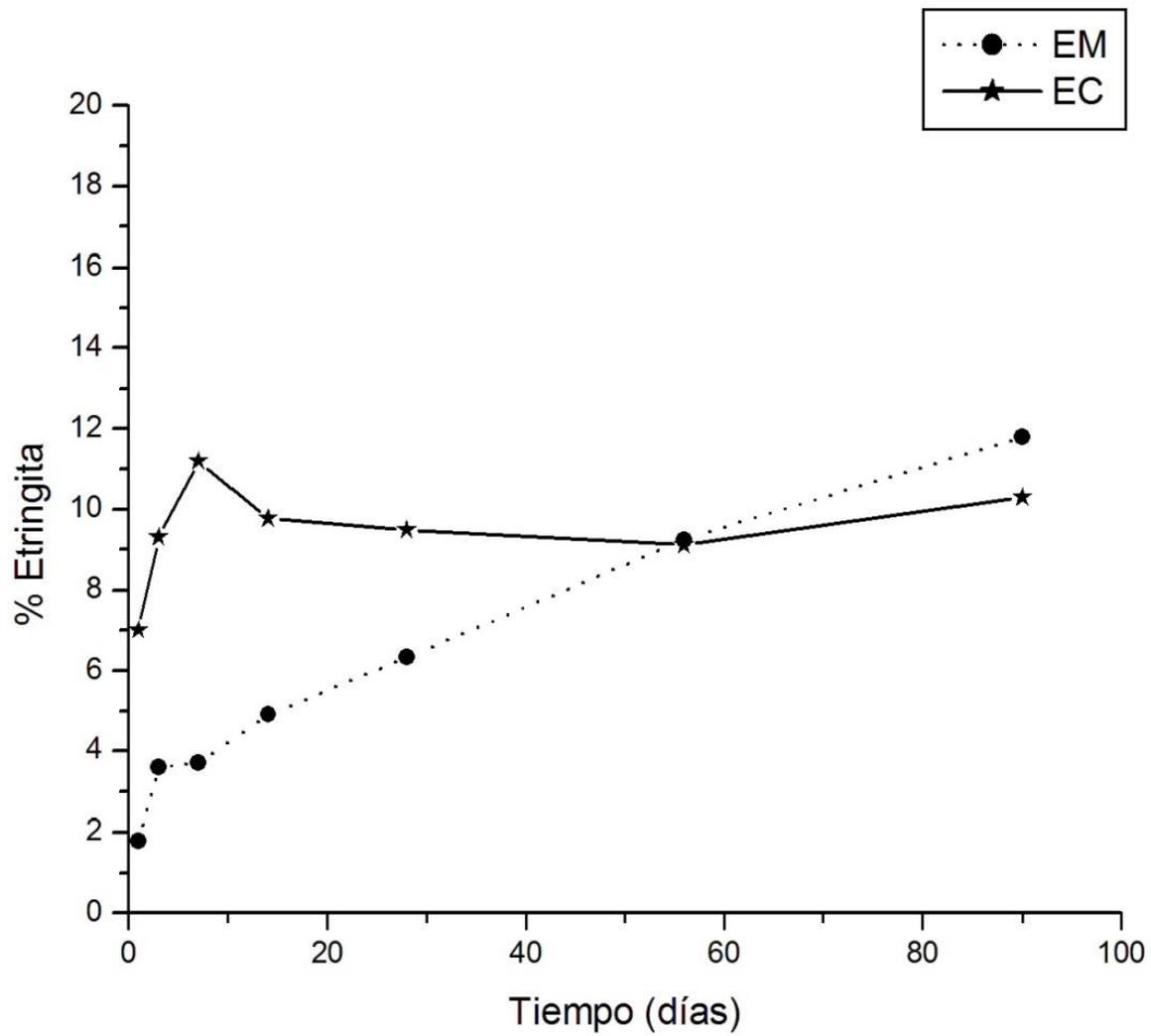


Figura 4.13 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de difracción de rayos-X para Etringita. (EM) Pasta con 1% de mucílago de nopal (EC) control

4.2.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{29}Si (^{29}Si RMN)

Los resultados del análisis cuantitativo realizado a las pastas de cemento con y sin mucílago de nopal, fueron interpretados mediante el software MestreNova, con el que se realizaron desconvoluciones para cada fase, y se detectó el área bajo las curvas con la finalidad de obtener un porcentaje correspondiente a Q0, Q1, Q2, Q2(1A1), así como las cantidades de alita y belita. Los resultados indican los porcentajes de polimerización y la composición interna de los cementos hidratados, este método ha sido utilizado en

investigaciones previas (Johansson et al., 1999, Mendes et al., 2011, Sáez del Bosque et al., 2014, Rawal et al., 2010).

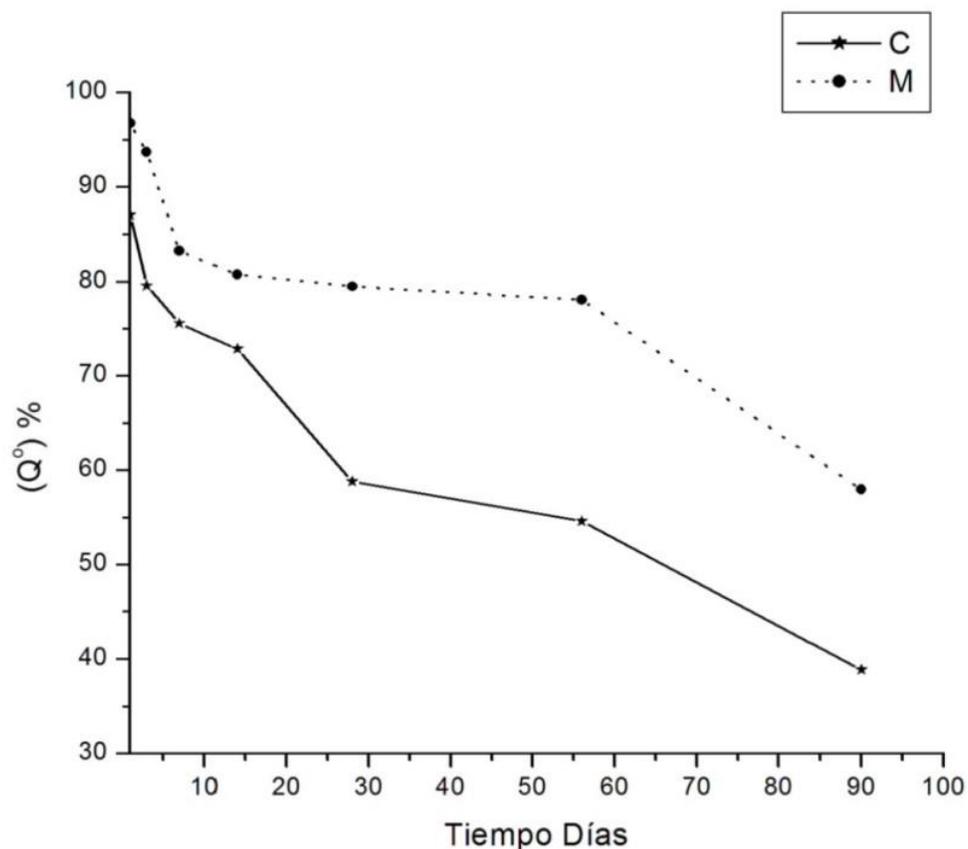


Figura 4.14 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la fase Q^0 pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).

Según investigaciones realizadas con CPO (Mendes et al., 2011, Lippmaa et al., 1982, Johansson et al., 1999) indican que la sección entre -70 ppm y -73.8 ppm corresponde a la estructura Q^0 , y se adjudica a las fases sin hidratar del cemento (C_3S y C_2S). En la figura 4.14 se muestra el análisis cuantitativo para dicha zona. En ella es posible observar que la tendencia de la curva es similar en ambos casos, y aunado a esto cabe mencionar que la cantidad de fases anhidras del cemento (C_3S y C_2S) es mayor en la muestra con el aditivo (M), en comparación al control (C). Lo anterior indica un retraso en el proceso de hidratación del cemento, efecto ocasionado por el mucílago de nopal, como se indicó anteriormente.

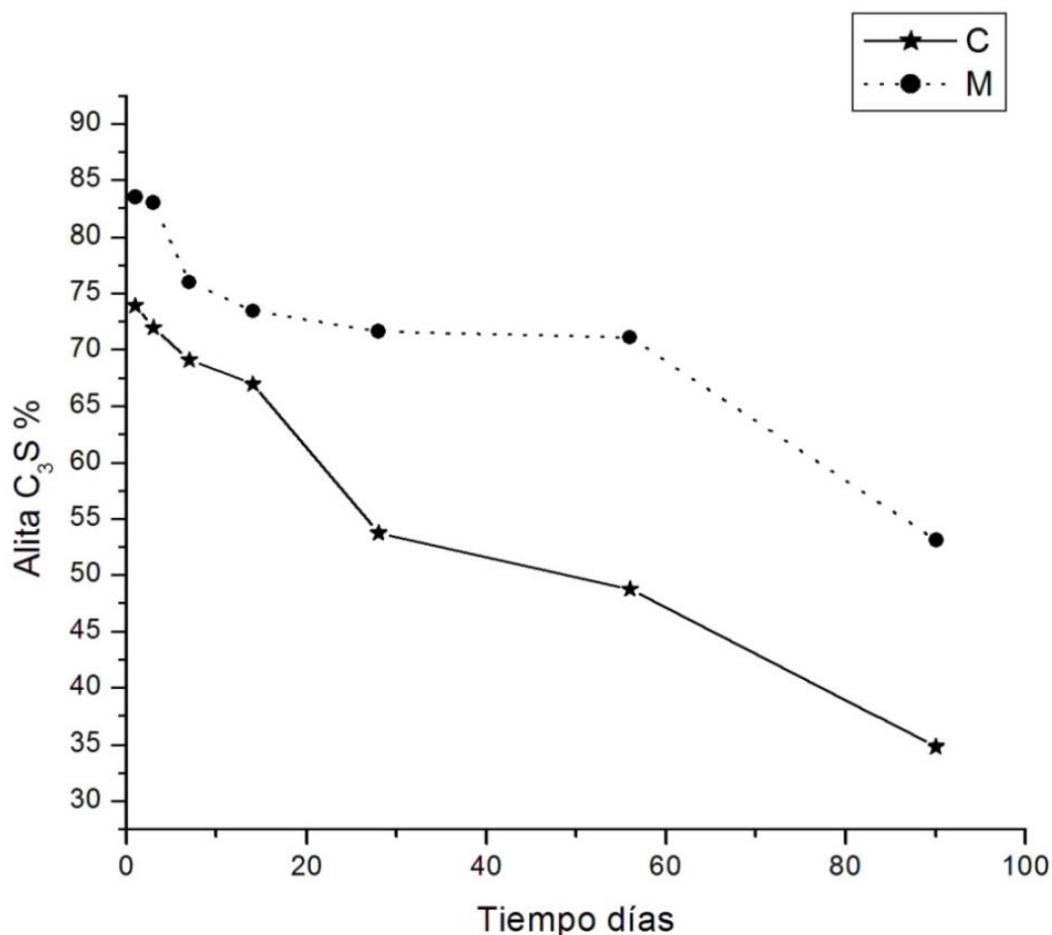


Figura 4.15 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de Alita pastas de cemento con mucilago de nopal (M) y su control (C)..

Por otra parte, investigaciones previas reportaron (Mendes et al., 2011), una señal característica para Alita en -73.1 ppm para CPO. La figura 4.15 muestra el análisis cuantitativo realizado para la Alita (C_3S), en pastas de cemento con y sin aditivo. En dicha gráfica se puede observar un retardo en la reacción del C_3S , que puede deberse a una disminución en la presencia de agua, debido a que el mucílago pudo haber retenido agua al momento de estar en contacto con la mezcla, y este fenómeno haya afectado en mayor medida al componente mayoritario presente en el cemento.

Por otro lado, en la figura 4.16 se muestra el análisis para la Belita (C_2S), la cual se ha reportado con una señal en -73.8 ppm (Goñi et al., 2010). La gráfica muestra una tendencia similar en las pastas con y sin mucílago. Ello, muestra que el aditivo retrasa la hidratación de Alita, y no la de Belita. Esto puede deberse a la diferencia de los porcentajes

internos para cada fase, lo cual es congruente con el hecho de que la Alita reacciona de diferente manera en muestras con y sin mucílago.

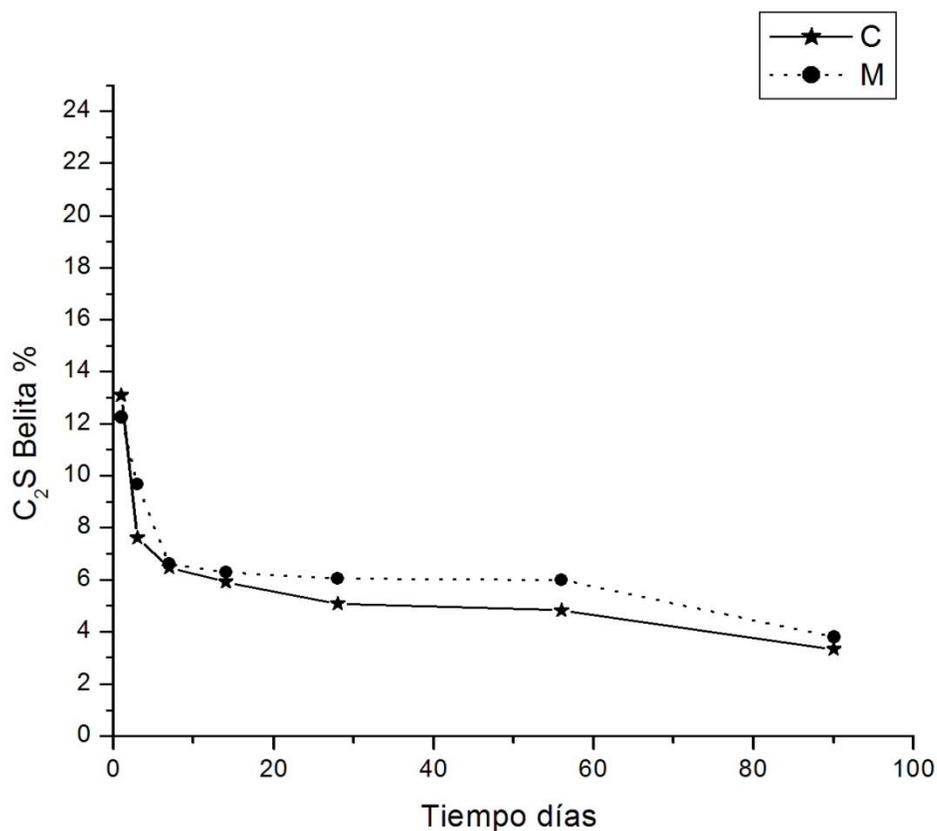


Figura 4.16 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de Belita en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).

Lo anterior fue corroborado mediante el análisis cuantitativo de DRX para la portlandita Figura 4.12, en el cual se puede observar una mayor cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el sistema con mucílago, se piensa que la saturación del sistema se debe a la presencia de los oxalatos de calcio, los cuales influyeron en la detección de la Portlandita.

Por lo que se refiere a la sección Q^1 o zona de los dímeros, investigaciones previas hacen referencia que dicha fase se encuentra entre -74 ppm y -80 ppm (Mendes et al., 2011, Roncero et al., 2002). En esta sección se puede notar, que la muestra con el aditivo (MQ1) tiene un porcentaje similar de estructuras diméricas en comparación a su control (CQ1), hasta los 14 días de hidratación. Sin embargo al pasar de los 14 días esta muestra un

comportamiento constante en la formación de dicha estructura, además de mostrar menores porcentajes en comparación a la gráfica sin aditivo

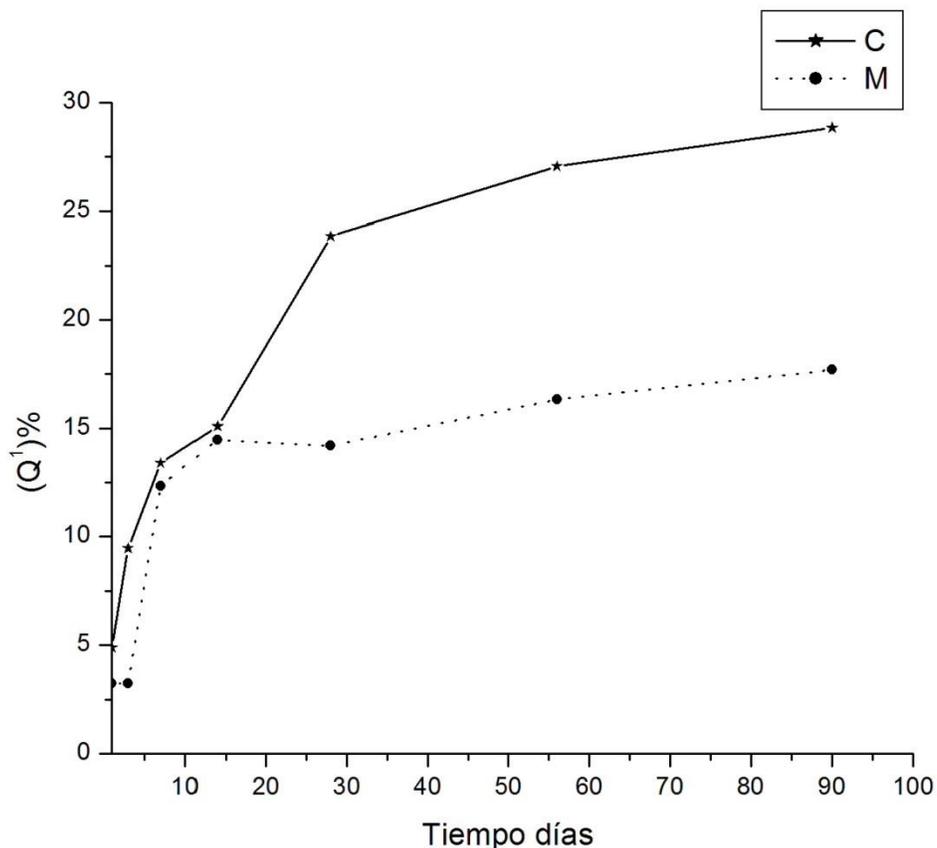


Figura 4.17 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear de la estructura Q^1 en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C).

Esto indica una menor formación de estructuras díméricas a edades tardías en las pastas con mucílago de nopal. Sin embargo este efecto no se observa en el análisis de la polimerización de las estructuras, mostrado en la figura 4.18. Gráfico correspondiente a la sección de Q_2 entre -81 ppm a -84.5 ppm (Johansson et al., 1999, Mendes et al., 2011, Hjorth et al., 1988, Parry-Jones et al., 1989). En ella se observan porcentajes menores de la estructura Q^2 en la muestra con el aditivo (MQ2) entre 1 y 56 días de hidratación, sin embargo a los 90 días el porcentaje de la muestra con mucílago es mayor que su control. Lo que indica que el aditivo a edades tardías genera una polimerización mayor dentro del material, indicando una mayor cantidad de tobermorita que su control. Esto puede deberse a que el uso del mucílago de nopal aumenta la cantidad de C-S-H a edades tardías, durante el proceso de hidratación del cemento. Por otra parte, es posible que al disminuir la velocidad

de reacción la compactación interna entre las partículas de los productos de hidratación mejore, creando un material con mayor cohesión. Cabe mencionar que las estructuras diméricas se encuentran en las esquinas de las cadenas moleculares de C-S-H (Tobermorita), como se indica en artículos relacionados con el tema. (Andersen et al., 2004). La disminución en el porcentaje de dichas estructuras indica que el aditivo ocasiona la formación de estructuras moleculares de mayor tamaño.

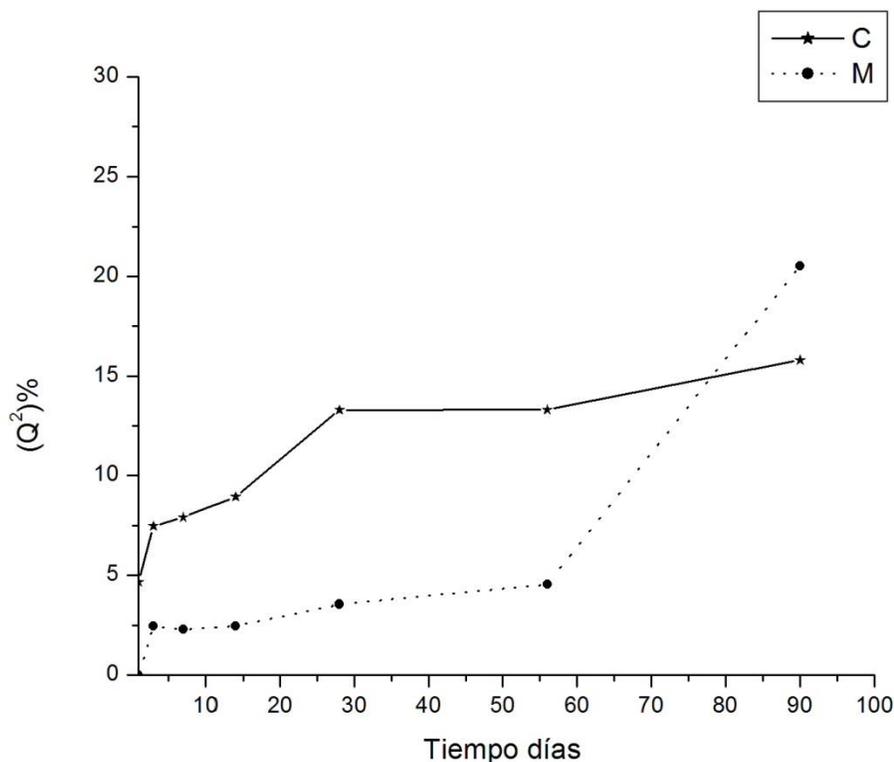


Figura 4.18 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la estructura Q^2 en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C)

Por otra parte los aluminatos dentro de las cadenas de C-S-H pueden ser detectados mediante RMN, siguiendo el modelo propuesto por Richardson, el cual dice que los átomos de AlO_4 son enlazados entre los puentes internos en la formación de C-S-H. La figura 4.19 muestra las gráficas de los porcentajes de aluminatos en las muestras con aditivo (MQAl) y sin aditivo (CQAl). En esta se puede observar una disminución en el porcentaje de átomos de aluminio dentro de las cadenas C-S-H, atribuible a una reducción en la velocidad de reacción de la fase C3A causada por la presencia del aditivo. Asimismo, se piensa que el C3A comienza a reaccionar en edades tardías, lo que puede corroborarse con un aumento

en el porcentaje de etringita, además de un aumento en el porcentaje de los aluminatos, como se muestra en la siguiente figura.

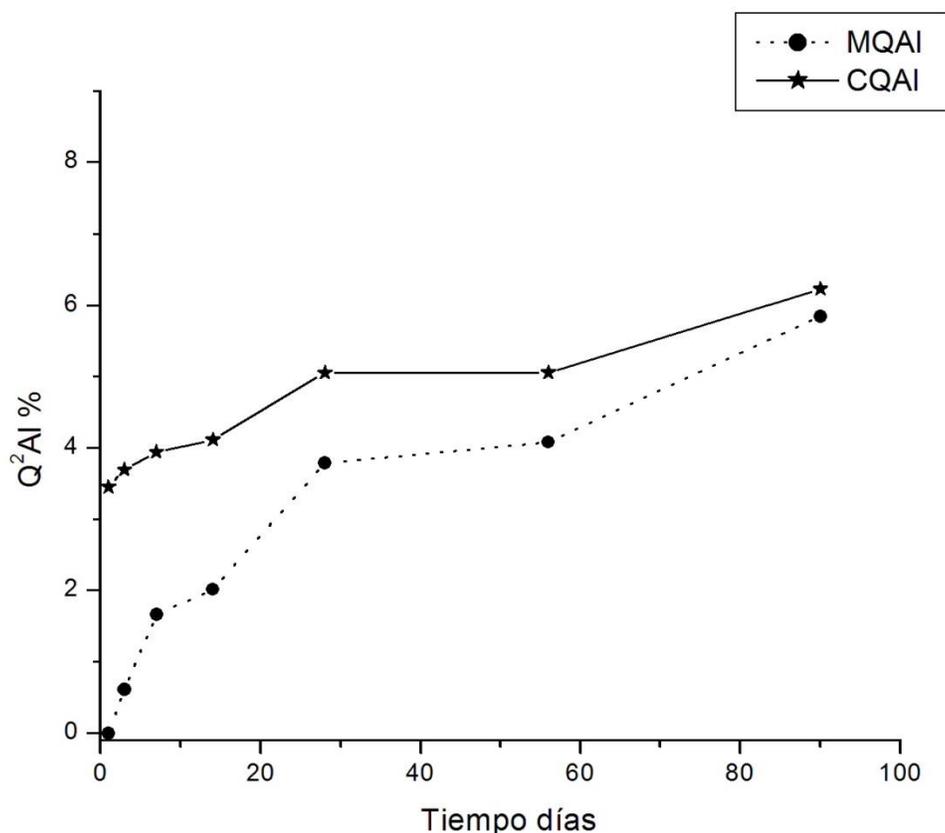


Figura 4.19 Porcentajes obtenidos del análisis cuantitativo de resonancia magnética nuclear para la estructura Q^2 (1Al) en pastas de cemento con mucílago de nopal (M) y su control (C)

Aunado a lo anterior se realizó un análisis cualitativo, de los diferentes picos encontrados en los espectros de resonancia magnética nuclear de las pastas de cemento con y sin mucílago de nopal. Cabe mencionar que todos los espectros muestran las señales características para las estructuras Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^2 (1Al). La figura 4.20, muestra la comparación de los espectros obtenidos a 24 h de hidratación, para las pastas con 1% de mucílago de nopal y su respectivo control. En el espectro correspondiente a la muestra con aditivo, es posible observar tres señales dentro de la zona de la estructura Q^0 entre -66 ppm y -74 ppm (Roncero et al., 2002), la primera señal se muestra en -70 ppm y es correspondiente según la literatura a silicato tricalcico (C_3S) que no ha reaccionado (Rawal

et al., 2010). Al comparar la señal de -70 ppm con la del espectro sin aditivo, es posible notar una diferencia tanto en las dimensiones (ancho y alto) de la señal, como en el área bajo la curva determinada por el software, la cual indica una mayor concentración de C_3S en la muestras con aditivo.

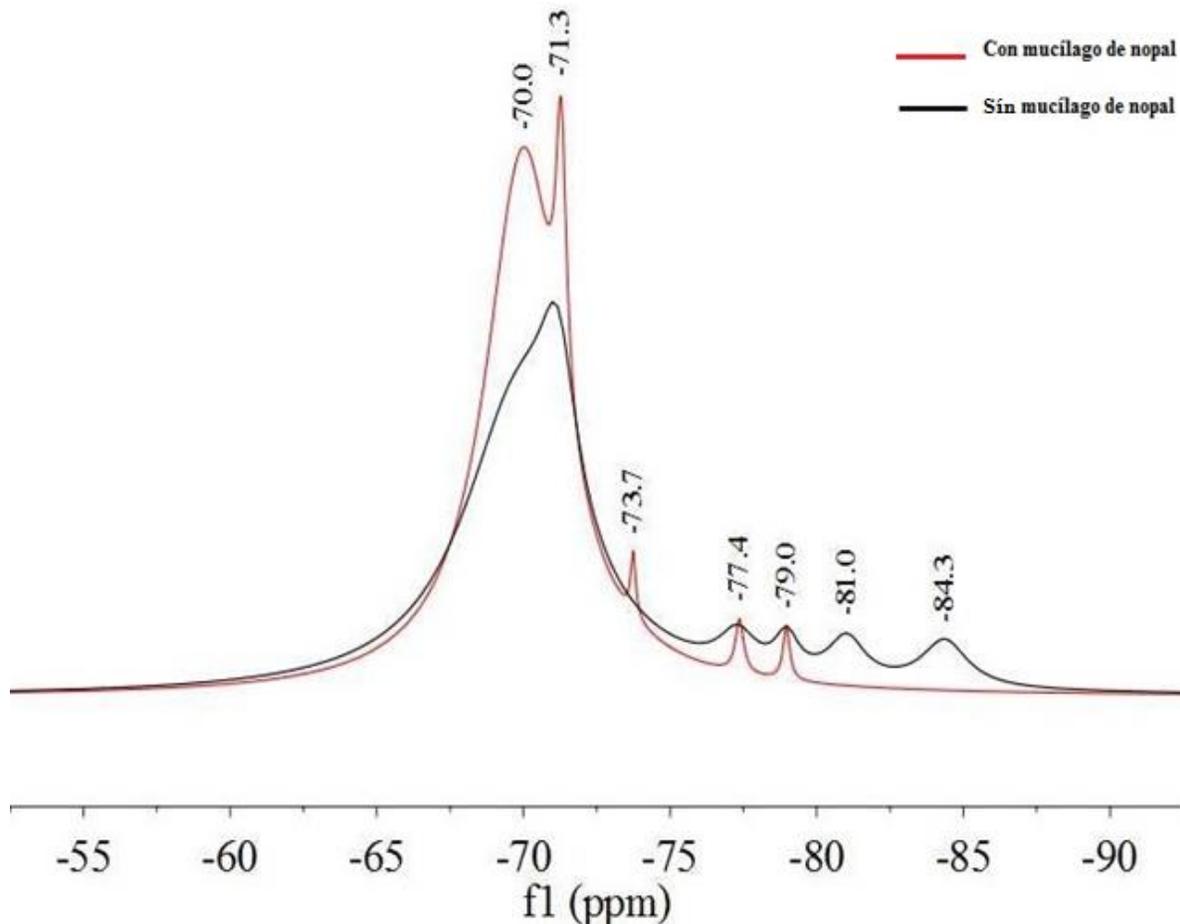


Figura 4.20 Comparación de los espectros de Si^{29} de resonancia magnetica nuclear a 1 día de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.

Aunado a lo anterior, la segunda señal observada dentro de la zona correspondiente a las estructuras Q^0 en ambas muestras, se encuentra en -71.3 ppm, en concordancia con trabajos previos, se muestra que dicha señal se debe a la presencia de silicato dicalcico (C_2S) (Johansson et al., 1999, Goñi et al., 2010, Mendes et al., 2011). Es así como al comparar ambos espectros, en dicha señal es posible observar, una disminución en las proporciones y

área bajo la curva del pico de C_2S en -71.3 ppm. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos, del análisis cuantitativo de las intensidades relativas elaborado por difracción de rayos-x. El cual indica una mayor concentración de C_3S en las muestras con aditivo, pero concentraciones similares de C_2S en ambas muestras, cabe mencionar que dichos resultados indican una mayor concentración de belita en la muestra con aditivo durante las primeras 24 h de hidratación.

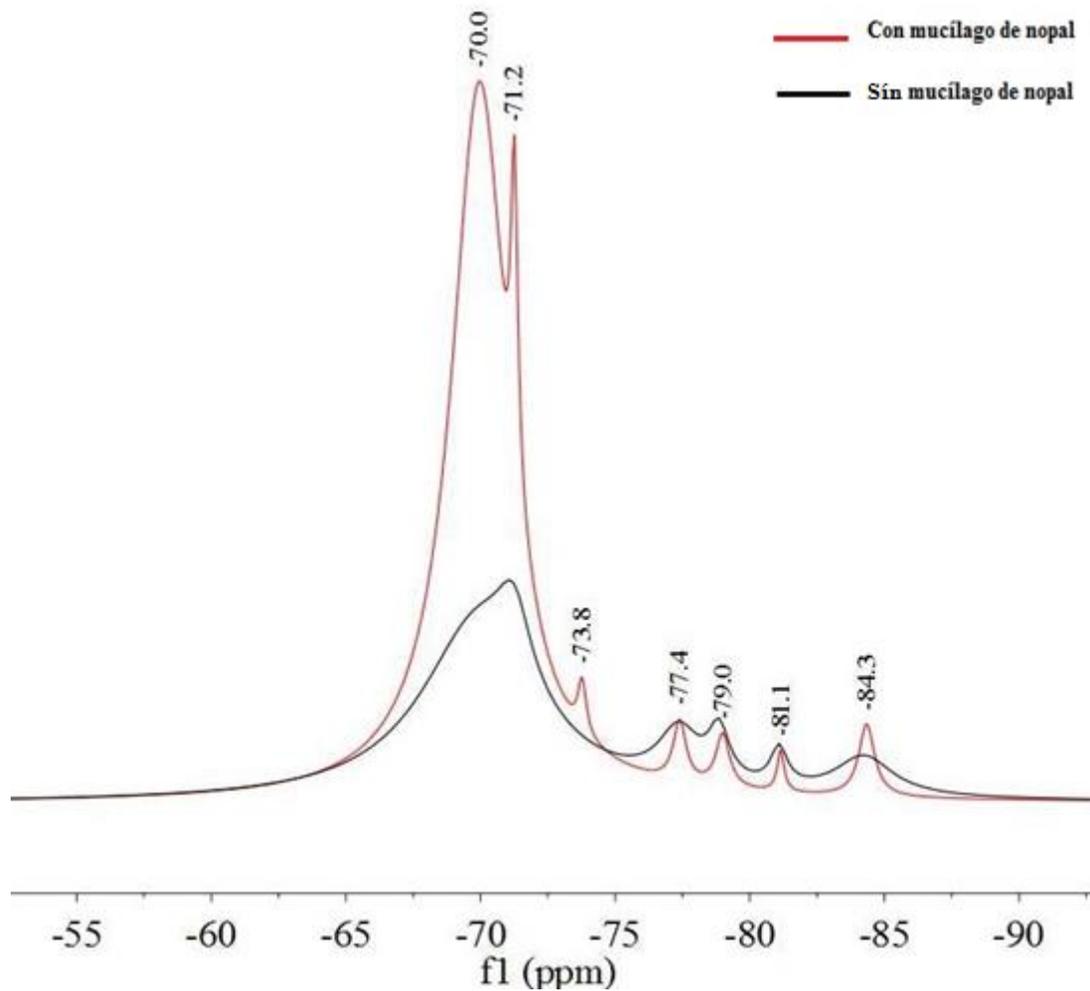


Figura 4.21 Comparación de los espectros de Si^{29} de resonancia magnetica nuclear a 3 días de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.

Por lo cual se piensa que durante, las primeras 24 h del proceso de hidratación, el aditivo actúa como una barrera física disminuyendo la velocidad de reacción del silicato tricalcico. Por otra parte, la tercera señal en -73.8 ppm observada solamente en el espectro de la pasta con mucilago de nopal. Se trata según investigaciones previas de una de las diferentes

señales características relacionadas con la presencia de C_3S , la cual se piensa este presente solamente en el espectro con aditivo debido a que el mucílago saturó el medio impidiendo su reacción (Johansson et al., 1999). Por otra parte los espectros muestran dos señales en -77.4 ppm y -79 ppm las cuales están relacionadas según trabajos de esta índole con la formación de estructuras dimeras o tipo Q^1 (Mendes et al., 2011, Johansson et al., 1999). Aunado a lo anterior, cabe mencionar la ausencia de dos señales en -81 ppm y 84.3 ppm al comprar ambos espectros, dichas señales han sido reportadas como las sustituciones de Al en las cadenas estructuras de tetrahedros de SiO_4 , denominadas C-S-H (Mendes et al., 2011). Lo anterior denota una ausencia de la formación de C-S-H, en la muestra con el aditivo, lo cual concuerda con el aumento de concentración de fase C_3S en el espectro de la muestra con mucilago de nopal (Andersen et al., 2004).

Los resultados indican una ausencia de estructuras de alto peso molecular como productos en la hidratación, en la muestra con aditivo, en su lugar los espectros indican la presencia de estructuras molecular de menor tamaño durante la hidratación a 24 h. Algo semejante ocurre, en la Figura 4.21 la cual muestra la comparación de los espectros de las pastas de cemento con mucilago de nopal y sin mucilago con 3 días de hidratación. Se puede observar la presencia de las señales mencionadas anteriormente de C_3S y C_2S dentro de la zona correspondiente a Q^0 , por otra parte el software indica un aumento del área bajo la curva en los picos de la sección Q^1 y Q^2 para el espectro sin el aditivo. De igual modo se denota un aumento en la concentración de las estructuras dimeras en la muestra con el aditivo, además de mostrar la presencia de las señales correspondientes a Q^2 (1Al) y Q^2 , las cuales no aparecieron en el espectro tomado a las 24h de hidratación. Lo cual indica que retraso en la formación de estructuras moleculares de mayor tamaño, este fenómeno pudiera ser favorable dentro de la formación de C-S-H, debido a que aumenta el tiempo de estructuración de la tobermorita, lo cual resulta en un mejor acomodo de las partículas internas en el material.

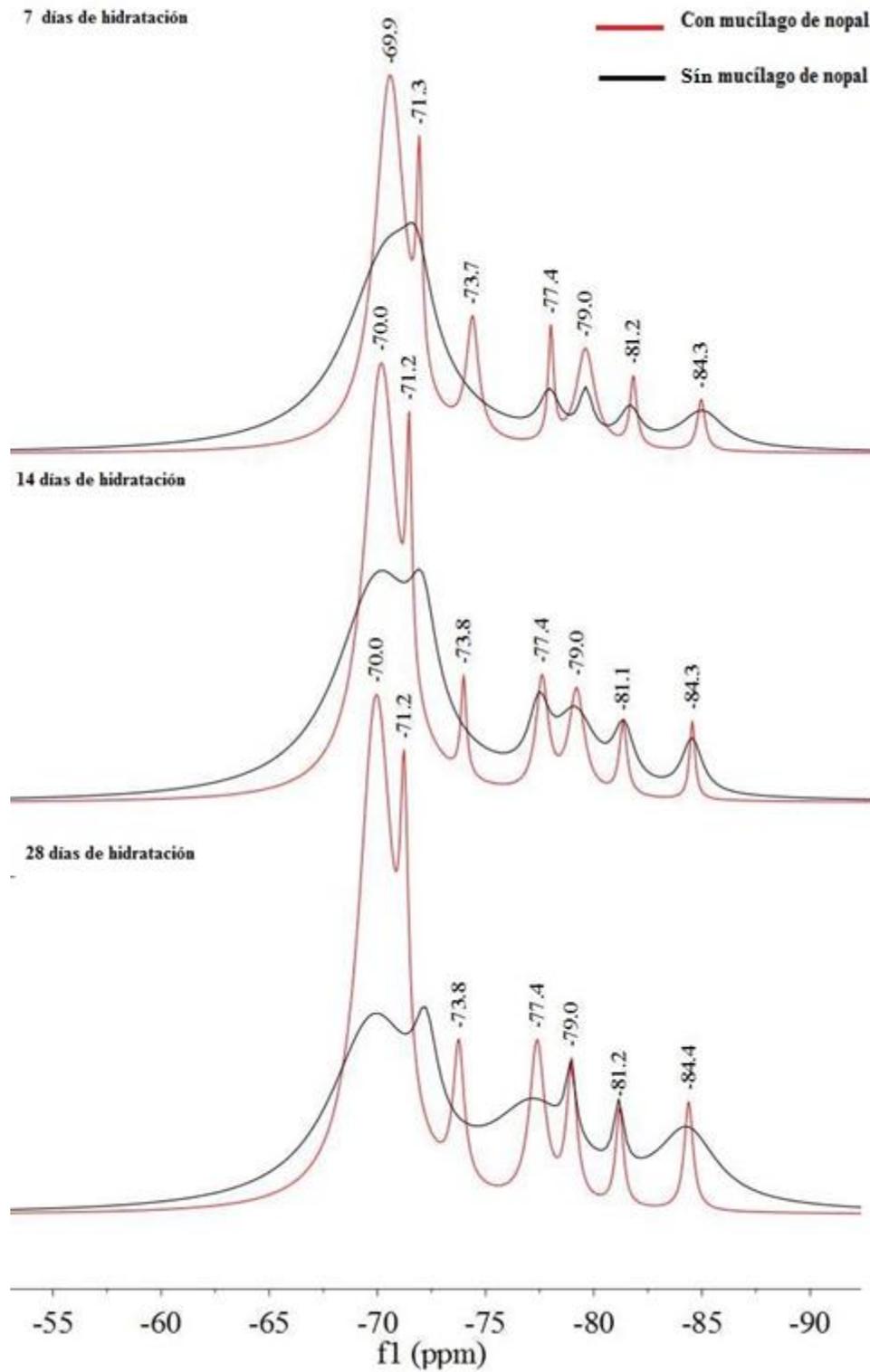


Figura 4.22 Comparación de los espectros de Si^{29} de resonancia magnetica nuclear a 3 días de hidratación, con mucilago de nopal y sin mucilago de nopal.

Con seguimiento al análisis cualitativo realizado por RMN, la figura 4.22 muestra la comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear, con mucílago de nopal y sin mucílago a 7, 14 y 28 días de hidratación, en los cuales se puede observar un aumento del área bajo la curva para los picos de las estructuras Q1, Q2 (1Al) y Q2, correspondientes a las estructuras de los productos de hidratación, cabe mencionar que los espectros no muestran la presencia de una nueva fase o corrimiento químico. Por otro lado, también es posible notar una disminución en la sección indicada para las fases Q^0 en todas las muestras, a pesar de esto, al comparar la concentración de los espectros con aditivo y sin aditivo a las diferentes edades de hidratación, la cantidad obtenida en la muestra con mucílago de nopal es menor para C_3S en todas las muestras.

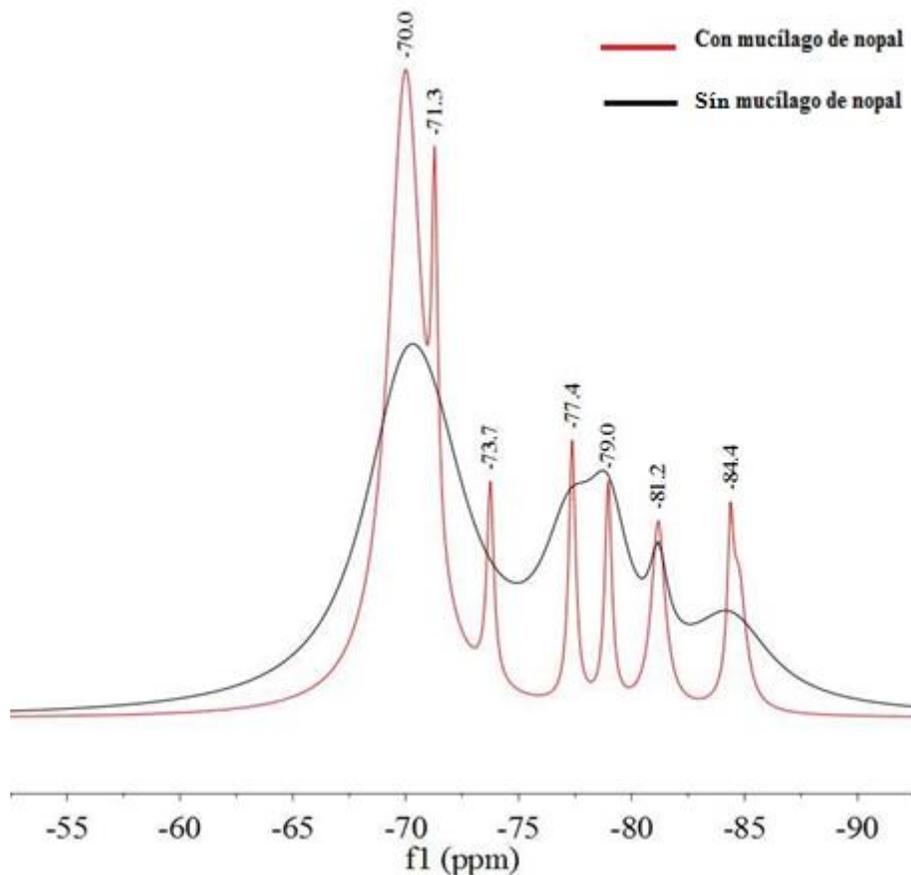


Figura 4.23 Espectro de Si^{29} de resonancia magnética nuclear de 56 días de hidratación.

Por otro lado, cabe mencionar que dicho fenómeno sigue sin presentarse en el pico de C_2S el cual muestra porcentajes similares para todas las muestras. Por otra parte la señal encontrada en -73.7 ppm la cual fue mencionada anteriormente, como la presencia de un

tipo de polimorfismo de C_3S , mantiene constante su concentración en todos los espectros con aditivo. Reportó que dicha señal mostró una falta de hidratación y no reaccionó durante el proceso.

Aunado a lo anterior la figura 4.23 y 4.24 muestran, la comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear de las pastas de cemento con 56 y 90 días de hidratación respectivamente. En los cuales se puede observar, que a 56 días los productos de hidratación están en menor cantidad en la pasta sin mucilago de nopal, efecto contrario que en el espectro de 90 días, donde los productos de hidratación están presentes con mayor intensidad. Lo cual indica que las pastas con mucilago de nopal al final del proceso generaron una mayor cantidad de productos de hidratación.

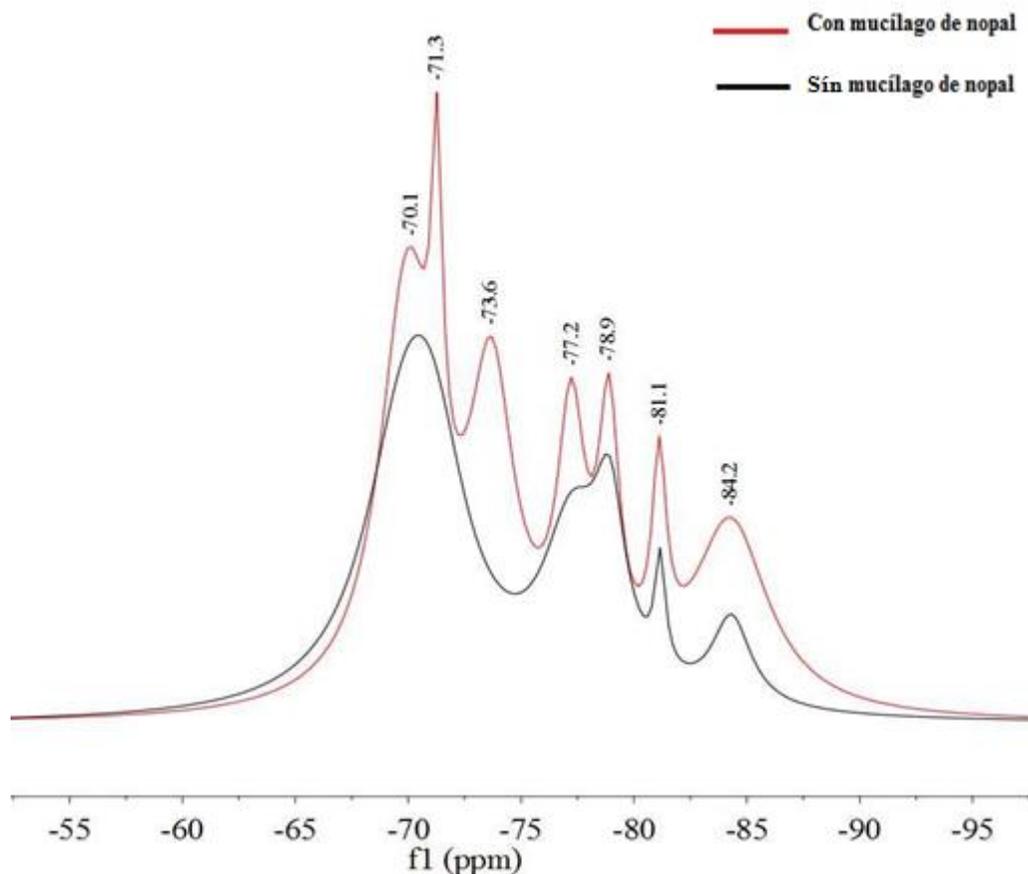


Figura 4.24 Espectro de Si^{29} de resonancia magnética nuclear de 90 días de hidratación.

CAPÍTULO V.- CONCLUSIONES

1. En este trabajo se demostró la factibilidad de emplear la RMN de ^{29}Si para estudiar el proceso de hidratación del cemento Portland con y sin adición de mucílago de *Opuntia ficus indica* en función del tiempo de fraguado.
2. Se pudo procesar el mucílago de *Opuntia ficus-indica* para separar la fracción polimérica de alto peso molecular que fue empleada como aditivo en la pasta de cemento Portland con objeto de estudiar su efecto en la hidratación en tiempos variables.
3. Se pudo comprobar que el polímero de alto peso molecular precipitable con etanol existe en aproximadamente 0.4%, mientras que el remanente está constituido por componentes de peso molecular inferior a aproximadamente 30 KDa.
4. El análisis de los espectros de RMN de ^1H en el estado líquido, permitió observar la presencia de señales características de ácido galacturónico, como ha sido descrito en la literatura (Matsuhiro et al., 2006).
5. El espectro de dos dimensiones COSY determinó la presencia de un grupo aromático ajeno a la estructura del polímero que se considera parte de los componentes fitoquímicos del mucílago de *Opuntia ficus-indica* y que permanecen en los diferentes pasos de la purificación.
6. El análisis de difracción de rayos-x para polvos, determinó la presencia fases cristalinas características de Wedelita [$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{2.375}$] (oxalatos de calcio con estructura tetragonal), y cristobalita- β (óxidos de silicio [SiO_2] de estructura cúbica).
7. El análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) del mucílago de nopal confirmó la presencia de wedelita.
8. El análisis cualitativo realizado a los difractogramas de Rayos X, de las pastas de cemento conteniendo mucílago de nopal al 1 % en peso muestran que el mucílago de nopal no ocasiona la formación de una nueva fase cristalina durante el proceso de hidratación con cemento Portland ordinario.
9. El análisis cuantitativo obtenido de los difractogramas de rayos x muestra que de las dos fases principales del cemento C_3S y C_2S , solamente la primera se ve afectada en su tiempo de hidratación y como resultado los porcentajes de CSH y *Portlandita*.

Por otra parte, los difractogramas muestran que el mucílago de nopal disminuye la producción de *Etringita* en etapas tempranas mientras que esta se ve aumentada en los estadios finales.

10. En el análisis cuantitativo realizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si las muestras de cemento conteniendo mucílago muestran mucho menor grado de polimerización (estructuras Q^2) dentro del período de 56 días de fraguado, pero éstas superan al control al término del periodo de 90 días, efecto que puede considerarse benéfico en las propiedades mecánicas deseadas para el concreto.
11. El retraso en la formación de las fases Q^0 , ocasiona un menor porcentaje de estructuras Q^1 y Q^2 durante los primeros 56 días de hidratación.
12. El análisis cualitativo realizado por RMN de ^{29}Si , muestra que el mucílago de nopal no genera la formación de una nueva fase o compuesto durante el proceso de hidratación con cemento Portland ordinario.
13. El análisis por desconvolución de los espectros de RMN de ^{29}Si , muestra ser una poderosa herramienta para la identificación de las fases del proceso de fraguado permitiendo la identificación de las estructuras presentes y su porcentaje a lo largo del proceso.

REFERENCIAS

- ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H. J. & SKIBSTED, J. 2004. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 34, 857-868.
- CANPOLAT, F., KUMAR, R., NAIK, T. R. & RAMME, B. W. 2012. Development of high-strength, economical self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*.
- CHANDRA, S., EKLUND, L. & VILLARREAL, R. R. 1998. Use of Cactus in Mortars and Concrete. *Cement and Concrete Research*, 28, 41-51.
- D. A SKOOG, F. J. H., T.A. NIEMANN 2001. Principios de análisis instrumental
- DENG, C., O'NEILL, M. A., HAHN, M. G. & YORK, W. S. 2009. Improved procedures for the selective chemical fragmentation of rhamnogalacturonans. *Carbohydrate Research*, 344, 1852-1857.
- DENG, C., O'NEILL, M. A. & YORK, W. S. 2006. Selective chemical depolymerization of rhamnogalacturonans. *Carbohydrate Research*, 341, 474-484.
- FORNI, E., PENCI, M. & POLESELLO, A. 1994. A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel. *Carbohydrate Polymers*, 23, 231-234.
- GOÑI, S., PUERTAS, F., HERNÁNDEZ, M. S., PALACIOS, M., GUERRERO, A., DOLADO, J. S., ZANGA, B. & BARONI, F. 2010. Quantitative study of hydration of C3S and C2S by thermal analysis: evolution and composition of C-S-H gels formed. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 102, 965-973.
- HABIBI, Y., HEYRAUD, A., MAHROUZ, M. & VIGNON, M. R. 2004. Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carbohydrate Research*, 339, 1119-1127.
- HJORTH, J., SKIBSTED, J. & JAKOBSEN, H. J. 1988. ^{29}Si MAS NMR studies of portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 18, 789-798.
- JANOWSKA-RENKAS, E. 2013. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38, 1204-1210.
- JOHANSSON, K., LARSSON, C., ANTZUTKIN, O. N., FORSLING, W., KOTA, H. R. & RONIN, V. 1999. Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ^{29}Si magic-angle-spinning NMR study. *Cement and Concrete Research*, 29, 1575-1581.
- L. D. FIELD, S. S. A. J. R. K. 2008. Organic Structures from Spectra.
- LEÓN-MARTÍNEZ, F. M., CANO-BARRITA, P. F. D. J., LAGUNEZ-RIVERA, L. & MEDINA-TORRES, L. 2014. Study of nopal mucilage and marine brown algae extract as viscosity-enhancing admixtures for cement based materials. *Construction and Building Materials*, 53, 190-202.
- LEPAGE, L. & TAWASHI, R. 1982. Growth and characterization of calcium oxalate dihydrate crystals (weddellite). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71, 1059-1062.

- LIPPMAA, E., MÄGI, M., TARMAK, M., WIEKER, W. & GRIMMER, A. R. 1982. A high resolution ^{29}Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate. *Cement and Concrete Research*, 12, 597-602.
- MALAININE, M. E., DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M. R. & MAHROUZ, M. 2003. First Evidence for the Presence of Weddellite Crystallites in *Opuntia ficus indica* Parenchyma. *Zeitschrift für Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*, 58, 812-816.
- MATSUHIRO, B., LILLO, L. E., SÁENZ, C., URZÚA, C. C. & ZÁRATE, O. 2006. Chemical characterization of the mucilage from fruits of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Polymers*, 63, 263-267.
- MENDES, A., GATES, W., SANJAYAN, J. & COLLINS, F. 2011. NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates. *Materials and Structures*, 44, 1773-1791.
- MONJE, P. V. & BARAN, E. J. 2004. Complex biomineralization pattern in cactaceae. *Journal of Plant Physiology*, 161, 121-123.
- NOBEL, P. S., CAVELIER, J. & ANDRADE, J. L. 1992. MUCILAGE IN CACTI - ITS APOPLASTIC CAPACITANCE, ASSOCIATED SOLUTES, AND INFLUENCE ON TISSUE WATER RELATIONS. *JOURNAL OF EXPERIMENTAL BOTANY*, 43, 641-648.
- OKAMURA, H. & OZAWA, K. 1996. Self-compacting high performance concrete. *Structural Engineering International: Journal of the International Association for Bridge and Structural Engineering (IABSE)*, 6, 269-270.
- PALACIOS, M., PUERTAS, F., BOWEN, P. & HOUST, Y. F. 2009. Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes. *Journal of Materials Science*, 44, 2714-2723.
- PARRY-JONES, G., AL-TAYYIB, A. J., AL-DULAIJAN, S. U. & AL-MANA, A. I. 1989. ^{29}Si MAS-NMR hydration and compressive strength study in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 19, 228-234.
- PENNISI, S. V., MCCONNELL, D. B., GOWER, L. B., KANE, M. E. & LUCANSKY, T. 2001. Intracellular calcium oxalate crystal structure in *Dracaena sanderiana*. *New Phytologist*, 150, 111-120.
- PUERTAS, F. & VAZQUEZ, T. 2001. Early hydration cement. Effect of admixtures superplasticizers. *MATERIALES DE CONSTRUCCION*, 51, 53-61.
- RAMIREZ-ARELLANES, S., CANO-BARRITA, P. F. D., JULIAN-CABALLERO, F. & GOMEZ-YANEZ, C. 2012. Concrete durability properties and microstructural analysis of cement pastes with nopal cactus mucilage as a natural additive. *MATERIALES DE CONSTRUCCION*, 62, 327-341.
- RAWAL, A., SMITH, B. J., ATHENS, G. L., EDWARDS, C. L., ROBERTS, L., GUPTA, V. & CHMELKA, B. F. 2010. Molecular Silicate and Aluminate Species in Anhydrous and Hydrated Cements. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 7321-7337.
- RONCERO, J., VALLS, S. & GETTU, R. 2002. Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques. *Cement and Concrete Research*, 32, 103-108.
- SÁEZ DEL BOSQUE, I. F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., MARTÍN-PASTOR, M. & BLANCO-VARELA, M. T. 2014. Effect of temperature on C-S-H gel nanostructure in white cement. *Materials and Structures*, 47, 1867-1878.

- SEPÚLVEDA, E., SÁENZ, C., ALIAGA, E. & ACEITUNO, C. 2007. Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. *Journal of Arid Environments*, 68, 534-545.
- TORRES ACOSTA, A. A., CELIS MARTINEZ, C. E., MARTINEZ MOLINA, W. & LOMELI GONZALEZ, M. G. 2009. MEJORA EN LA DURABILIDAD DE MATERIALES BASE CEMENTO, UTILIZANDO ADICIONES DESHIDRATADAS DE DOS CACTACEAS. Instituto Mexicano del Transporte.
- VENTOLÀ, L., VENDRELL, M., GIRALDEZ, P. & MERINO, L. 2011. Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics. *Construction and Building Materials*, 25, 3313-3318.