



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDIO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE
MINERALES NATURALES Y SINTÉTICOS MEDIANTE PRUEBAS
DE EXPANSIÓN TÉRMICA.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. RICARDO SAÚL GARCÍA JIMÉNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. ELIGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. LAURO BUCIO GALINDO

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM DRA. TERESA PI PUIG
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MARZO, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

En este trabajo se aplicó la técnica de dilatometría para el estudio del proceso de deshidratación de tres minerales con un dilatómetro diseñado especialmente para trabajar con muestras pequeñas cuyas dimensiones eran $0.5 \times 0.5 \times 5\text{mm}$ aproximadamente. Para esto se dotó al dilatómetro con un sensor de deformación de alta resolución ($0.1\mu\text{m}$) y con un horno de reflexión esférico para calentar con precisión muestras de dimensiones pequeñas.

Se investigó el proceso de deshidratación de tres materiales, dos de ellos son minerales, un tipo de Zeolita y Yeso de la mina de Naica (Chihuahua, México), el tercero es una mezcla hidratada de varios minerales sintéticos, en este caso se trata de pasta de cemento tipo Portland.

La tesis consta de cuatro capítulos:

En el primero capítulo se discuten aspectos generales relacionados con los cambios de fase inducidos por el incremento de temperatura en materiales cerámicos, en particular se analiza el caso de la deshidratación de los minerales hidratados. Se incluyen también aspectos generales relacionados con las técnicas experimentales empleadas en el presente trabajo para la caracterización de los minerales estudiados antes y después de la deshidratación.

En el segundo capítulo está dedicado a la descripción detallada del diseño y funcionamiento del dilatómetro empleado en esta investigación.

En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos para las diferentes muestras estudiadas. El capítulo se divide en tres secciones, cada una de ellas dedicada a los diferentes materiales ya mencionados.

En el cuarto capítulo se presenta una discusión general, las conclusiones y el trabajo por realizar sobre este tema.

Abstract

In this work, the dilatometry technique was applied to study the dehydration process of three minerals with a dilatometer specially designed to work with small samples whose dimensions were approximately $0.5 \times 0.5 \times 5 \text{ mm}$. For this purpose, the dilatometer was equipped with a high-resolution deformation sensor ($0.1 \mu\text{m}$) and with a spherical reflection oven to accurately heat samples of small dimensions.

The process of dehydration of three materials was investigated, two of them are minerals, a type of Zeolite and Gypsum from the Naica mine (Chihuahua, Mexico), the third is a hydrated mixture of several synthetic minerals, in this case it is Portland cement paste.

The thesis consists of four chapters:

In the first chapter, general aspects related to the phase changes induced by the temperature increase in ceramic materials are discussed, in particular the case of dehydration of hydrated minerals is analyzed. General aspects related to the experimental techniques used in the present work for the characterization of the minerals studied before and after dehydration are also included.

In the second chapter it is dedicated to the detailed description of the design and operation of the dilatometer used in this investigation.

In the third chapter the experimental results obtained for the different samples studied are presented and discussed. The chapter is divided into three sections, each dedicated to the different materials already mentioned.

In the fourth chapter a general discussion is presented, the conclusions and the work to be done on this topic.

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza, por la dirección del presente trabajo y por su apoyo para incursionar como investigador en el área experimental de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.

A mis compañeros del Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, particularmente al Ing. Germain Castro, a la I. Q. M. Erendira Martinez, y al Tec. Ángel Osornio; por sus consejos, recomendaciones, y ayuda brindada.

A los técnicos académicos del IFUNAM, M. en I. Gerardo Daniel Rayo López, Ing. María Cristina Zorrilla Cangas y M. en C. Jorge Barreto Rentería, cuya labor contribuyó a la realización del trabajo que se presenta.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM y al CONACYT (CVU: 896705), por permitirme obtener este nuevo grado.

Índice general

Abstract	I
Agradecimientos	III
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	VIII
1. Introducción	1
1.1. Expansión Térmica	2
1.1.1. Expansión Térmica Negativa	4
1.1.1.1. Transiciones de Fase	5
1.2. Modelos de crecimiento, porosidad y expansión.	6
1.2.1. Mecanismos de secado	7
1.3. Dilatometría	8
1.4. Técnicas Experimentales Adicionales.	8
1.4.1. Difracción de Rayos X	8
1.4.2. Dispersión Inelástica	11
1.4.3. Dispersión Elástica	11
1.5. Espectroscopía Raman	11
2. Instrumentación	16
2.1. Instrumento	16
2.2. Adquisición de Datos	19
2.3. Calibración	20
3. Yeso	26
3.1. Sulfatos de Calcio	28
3.2. Experimentos	30
3.2.1. Termogravimetría	31
3.2.2. Dilatometría	32
3.2.3. Difracción de rayos X	38
3.2.4. Micro-Raman	40

3.3. Conclusiones del capítulo	42
4. Zeolita	46
4.1. Experimentos	47
4.1.1. Difracción de rayos X	47
4.1.2. Dilatometría	49
4.1.3. Micro-Raman	51
4.2. Conclusiones del capítulo	53
5. Pastas de cemento	55
5.1. Modelos de hidratación y porosidad	62
5.1.1. Material poroso parcialmente saturado	63
5.1.2. Microestructura de C-S-H	63
5.2. Experimentos	64
5.2.1. Termogravimetría con Espectrometría de Masas	65
5.2.2. Difracción de rayos X	67
5.2.3. Espectroscopía Micro-Raman	69
5.2.4. Expansión térmica	70
5.2.5. FT-IR	74
5.3. Conclusiones del capítulo	75
6. Discusión general, conclusiones y trabajo a futuro	80
6.1. Discusión general	80
6.2. Conclusiones	81
6.3. Trabajo	82

Índice de figuras

1.1.	La estructura de entramado en 2D muestra como se contrae la celda unitaria de una estructura ideal como consecuencia del movimiento rotacional [1].	4
1.2.	Cambio de los parámetros de red de PbTiO_3 en función de la temperatura [10].	5
1.3.	Dispersión elástica de una onda monocromática en un cristal cúbico [22].	10
1.4.	Esquema de Sistema de Espectroscopía Raman [24]	12
1.5.	Esquema de transición de niveles energéticos [24].	12
2.1.	Diagrama de conjunto del dilatómetro	17
2.2.	Detalle Horno de Reflexión Esférico	18
2.3.	Montaje en tornillo micrométrico del sensor de corrientes eddy.	20
2.4.	Curva de calibración del sensor eddyNC DT3060.	21
2.5.	Curva de expansión térmica del SiO_2 (cuarzo)	21
2.6.	Curva de expansión térmica para cobre electrolítico	23
3.1.	Estructura cristalina del yeso [8].	28
3.2.	Plano <i>a-b</i> de las estructuras cristalinas de las principales fases de Silicatos de Calcio relacionados con en el proceso de hidratación-deshidratación del Yeso [17].	30
3.3.	Análisis Termogravimétrico de una muestra de cristal de Naica	31
3.4.	Curva de expansión térmica del cristal de yeso.	32
3.5.	Cambio de longitud normalizada en función de la temperatura de una muestra de cristal de Naica.	33
3.6.	Variación del contenido de agua (gráfica superior) y evolución de las fases de Sulfatos de Calcio (gráfica inferior) en una muestra Yeso grado reactivo calentada en el intervalo de temperaturas de 22 a 350 °C, según los resultados de W. Abriel y col. [23].	35
3.7.	Imagen conjunta de TGA y dilatometría de la muestra de yeso de Naica.	36
3.8.	Posible distribución de fases de Silicatos de Calcio durante el proceso de deshidratación del Yeso.	38
3.9.	Comparación de patrones de difracción de rayos X de yeso y anhidrita. .	39
3.10.	Espectro Raman característico del yeso, con los diferentes modos vibracionales identificados.	40
3.11.	Modos Raman de extensión-contracción de la muestra de Yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).	41

3.12. Posición del modo simétrico ν_1 de la muestra de yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).	42
4.1. Comparación de patrones de XRD de la esolecita hidratada y deshidratada.	48
4.2. (a) Modelo estructural de la esolecita (b) Agrupación de iones de Ca [6].	49
4.3. Expansión térmica de zeolita (esolecita).	50
4.4. Comparación de los espectros de micro-Raman de esolecita, antes y después de la expansión térmica.	52
5.1. Representación esquemática de las etapas de la hidratación del cemento [5].	57
5.2. Micrografías de productos de hidratación [5].	58
5.3. Diagrama de los planos <i>ab</i> y <i>bc</i> de la estructura de las nanopartículas de gel CSH [11].	60
5.4. Esquema de un cúmulo de nanopartículas de CSH [8].	60
5.5. Modelo de redes de cúmulos de nanopartículas [8].	61
5.6. Esquema del proceso de deshidratación-hidratación en el gel de CSH a nivel nanoscópico [11].	62
5.7. TGA (a) y espectro MS (b) obtenidos con una muestra de pasta de cemento endurecida por 30 meses, el espectro MS corresponde al ión OH.	66
5.8. Difractograma de una muestra de pasta de cemento antes de la prueba de Dilatometría.	68
5.9. Difractogramas de una muestra de pasta de cemento después de la prueba de Dilatometría.	69
5.10. Comparación de espectros Raman de cemento simple, antes y después de la expansión térmica.	70
5.11. Expansión térmica del cemento	71
5.12. Espectro MS del ión CO_2 en intervalo de temperaturas en donde se da la descomposición del CH	74
5.13. Comparación de espectros FT-IR del cemento simple antes (r) y después (a) de la expansión térmica.	75

Índice de tablas

3.1. Cristalografía de los politipos de CaSO_4	29
3.2. Valores de α del yeso.	37
4.1. Valores calculados de α para la escolecita.	51
5.1. Composición del tipo de cemento empleado en los experimentos de Dilatometría	56
5.2. Sumario de modelos para la estructura nanométrica del C-S-H [7].	59
5.3. Composición del cemento Portland empleado en los experimentos de Dilatometría.	64
5.4. Valores de α calculados para el cemento simple.	73

*Dedicada a mis padres Araceli y José Juan, a mi hermano
Rodrigo, y a mis amigos y compañeros de batalla.*

Capítulo 1

Introducción

En estudios y aplicaciones de Ciencia e Ingeniería de Materiales, y en la industria, es un requerimiento básico el tener un buen entendimiento de la composición y estructura y su relación con las propiedades mecánicas, térmicas, y eléctricas de todos los materiales posibles. Una de estas propiedades es la expansión térmica, que es de mayor interés para la industria metalmecánica y de la construcción; considérese por ejemplo la industria aeroespacial, por sólo mencionar alguna, ya que el coeficiente de expansión térmica sirve para determinar cuando un material sufrirá una rotura por contracción de su sección transversal debido a los esfuerzos termoelásticos.

La mayoría de los materiales tienden a expandirse cuando se les somete a temperaturas elevadas y presión constante, pero recientemente se han encontrado materiales que presentan un comportamiento contrario (como son algunos óxidos metálicos), es decir, que se contraen al calentarse, o dicho de otro modo, tienen un coeficiente de expansión térmica negativa, generalmente asociado a cambios de fase [1].

Por lo que se tiene la motivación para estudiar las propiedades térmicas de materiales, y con ello a desarrollar un instrumento que permita hacer esta labor con precisión en muestras de dimensiones del orden de *mm*. El objetivo de esta tesis es presentar la calibración y prueba de un dilatómetro capaz de medir la expansión térmica de materiales y detectar cambios de fase. En particular se busca explicar el comportamiento de tres materiales cerámicos debido al agua presente en estos, los materiales elegidos para el presente estudio son cristal de yeso de la cueva de Naica (Chihuahua, México), una zeolita, y cemento Portland. El yeso y la zeolita se estudiaron como casos de referencia, ya que son minerales hidratados que presentan sólo una fase, y el agua alojada en ellos está bien identificada, con ello se pretende explicar el alojamiento de agua en porosidades y capas, así como los cambios de fase

que ocurren en el cemento Portland. Identificar el agua y dónde se aloja en el cemento permitirá explicar que esfuerzos quedan en el cemento por la entrada y salida de agua.

1.1. Expansión Térmica

El término de expansión térmica se usa para describir la dependencia con la temperatura de parámetros geométricos bajo ciertas condiciones. Esta puede ser positiva o negativa. En el caso de un material sólido, estos parámetros pueden ser su longitud o su volumen, cuando se trata de las propiedades intrínsecas del material, tales parámetros geométricos son independientes del tamaño de la muestra, y a nivel microscópico se relacionan con el parámetro de red de la celda cristalina [1].

La razón por la que la mayoría de los sólidos tienen coeficientes de expansión térmica positiva está ampliamente estudiado y es sabido que se debe principalmente a un incremento de la longitud de enlace interatómica [2]. El origen de la expansión térmica es la energía responsable de las vibraciones, traslaciones y rotaciones presentes en cualquier material con temperatura mayor a 0 K. Para visualizar la expansión térmica se pueden considerar los modos vibracionales de cada átomo atrayéndose entre sí, lo que hace decrecer la distancia entre los átomos. También se puede considerar un pozo de potencial de una molécula diatómica, en el cual al incrementar la temperatura, la población de los niveles de mayor energía vibracional crece, provocando la elongación de las distancias interatómicas. Ambos mecanismos descritos tienen efectos opuestos, por lo que la expansión puede ser positiva o negativa, dependiendo de cual sea mayor. En un principio se puede asumir que en un intervalo de temperatura amplio, el incremento relativo de la longitud ε_l es una función lineal de cambios de primer orden, es decir [3],

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica lineal.

Es sabido que el crecimiento directo de la longitud Δl de un cuerpo al calentarse es directamente proporcional a su longitud inicial l_0 , al aumento de temperatura ΔT , y del tipo de material. Tal dependencia se expresa a través del coeficiente característico de cada material. Este es el coeficiente de expansión térmica lineal α .

Reacomodando los términos en la ecuación (1.1), se tiene que las unidades de α son

$$[\alpha] = \frac{1}{^\circ\text{C}}, \quad (1.2)$$

en diversos estándares, en hojas de datos de materiales [4–7] se suele reportar a las unidades de α como

$$[\alpha] = \frac{\hat{L}}{\bar{L} \cdot ^\circ C}$$

donde \hat{L} y \bar{L} representan unidades de longitud, que pueden diferir en su orden de magnitud; por ejemplo \hat{L} puede estar en μm y \bar{L} en m .

En una descripción más adecuada [3], se debe considerar que los cambios en la temperatura son lo suficientemente pequeños de modo que el coeficiente de expansión térmica lineal está dado por

$$\alpha = \frac{d\varepsilon_l}{dT} \quad (1.3)$$

por lo que la ecuación que determina la expansión térmica viene dada por

$$\varepsilon_l = \int \alpha(T) dT \quad (1.4)$$

Una vez obtenida la forma analítica de ε es posible obtener fácilmente a α como función de T .

El coeficiente de expansión térmica se puede generalizar como un tensor [8] o campo tensorial. Sí se considera el tensor de deformaciones ε_{ij} y T la temperatura absoluta de un sólido termoelástico, el campo tensorial o tensor de expansión térmica se define como

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right|_{\sigma}, \quad (1.5)$$

donde σ representa el tensor de esfuerzos. Note que hay cierta similitud entre esta ecuación y la ecuación (1.3), y recordando que el tensor de deformaciones se define en términos del vector de desplazamiento, se puede apreciar la relación entre el desplazamiento y la temperatura. Por lo que la ecuación (1.3) sería un caso particular del tensor de expansión térmica.

Los datos obtenidos, y presentados en los siguientes capítulos, están condensados en las gráficas de *Desplazamiento relativo vs. Temperatura ($^\circ C$)*. El desplazamiento relativo carece de unidades, pues es el desplazamiento provocado por el aumento de la temperatura, tomando como referencia la temperatura ambiente, matemáticamente sería representado por $\frac{L_0 + \Delta L}{L_0}$, o su equivalente $1 + \frac{\Delta L}{L_0}$.

$$\hat{\varepsilon}(\text{Desplazamiento relativo}) = \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} = 1 + \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.6)$$

De esta forma, el valor de α se puede obtener para todo el rango de temperatura en el que se hicieron las pruebas derivando numéricamente el desplazamiento relativo, es

decir siguiendo la ecuación 1.3 y utilizando $\hat{\epsilon}$.

1.1.1. Expansión Térmica Negativa

Al fenómeno en el cual un material disminuye sus dimensiones en alguna dirección (espacial o cristalográfica) al aumentar su temperatura se le llama expansión térmica negativa. Desde un punto de vista geométrico, la expansión térmica negativa puede resultar de un efecto geométrico en los poliedros de coordinación de los átomos de la red [1]. Los poliedros de coordinación se forman al entrelazarse un átomo central con N átomos que lo circundan, en este caso se dice que el átomo central está coordinado a los N átomos que lo circundan, y se define a N como su número de coordinación (NC). El conjunto de átomos circundantes al átomo central forma un poliedro de coordinación en torno al átomo central, que puede ser un tetraedro ($NC = 4$), un octaedro ($NC = 6$), etc. , tales como tetrahedral AX_4 y/o octahedral AX_6 , en donde A es un metal y X puede ser oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N), carbono (C) o algún otro átomo no metálico. Algunos ejemplos de estas estructuras son el β -cuarzo, ZrW_2O_8 y ZrV_2O_7 . Un ejemplo del mecanismo responsable de la expansión térmica negativa es considerar la rotación de las unidades rígidas o la flexión en vértice compartido por estas unidades, se puede obtener un efecto de contracción.

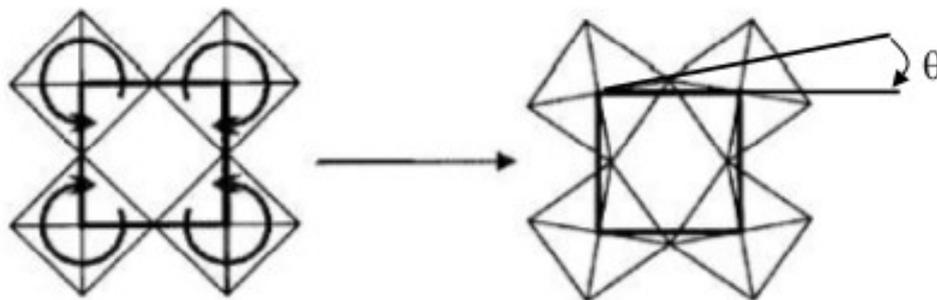


FIGURA 1.1: La estructura de entramado en $2D$ muestra como se contrae la celda unitaria de una estructura ideal como consecuencia del movimiento rotacional [1].

El área A de una celda unitaria en $2D$ para un ángulo θ está dado por [1]

$$A(\theta) = A_0 \cos^2(\theta) = A_0(1 - \sin^2(\theta)) \approx A_0(1 - \eta_A \theta^2) \quad (1.7)$$

donde η_A es una constante geométrica específica de algún modo de rotación. Las fluctuaciones angulares de estos poliedros rígidos se incrementan debido a la agitación

térmica. Esto se ve reflejado en el aumento del valor esperado del ángulo de distorsión térmica $\langle \theta^2 \rangle_T$.

1.1.1.1. Transiciones de Fase

En estado sólido pueden ocurrir transiciones de fase sólido-sólido, es decir, un material en estado de agregación sólido mantiene este mismo estado, sin embargo, su estructura cristalina cambia. Por ejemplo, el hierro fundido se solidifica al llegar a 1538°C , a esta temperatura la estructura cristalina del hierro es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y se le llama δ -hierro, al continuar enfriándose el hierro, su estructura cristalina vuelve a cambiar, esto ocurre a 1394°C y su estructura cristalina se vuelve cúbica centrada en las caras (FCC); al continuar enfriándose el hierro regresa a la estructura BCC, esto ocurre a 912°C y se le llama α -hierro, a esta temperatura el hierro es paramagnético, y al llegar a 770°C el hierro conserva su estructura cristalina pero se vuelve ferromagnético [9].

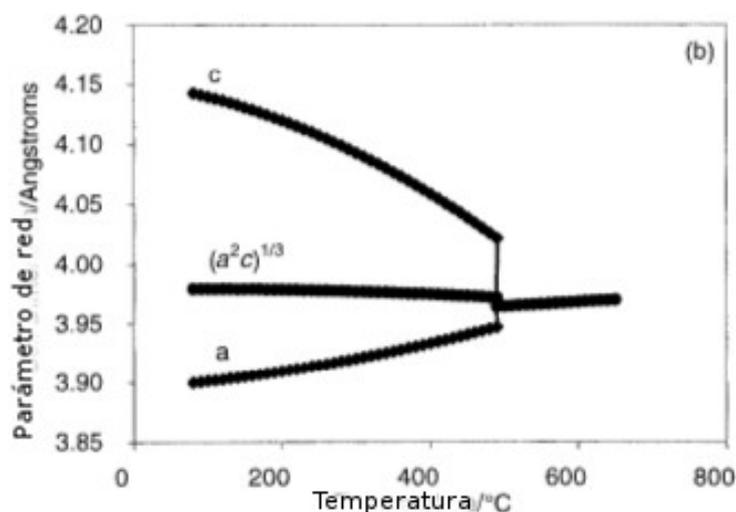


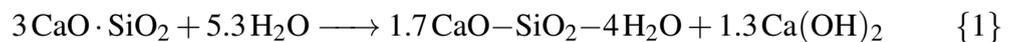
FIGURA 1.2: Cambio de los parámetros de red de PbTiO_3 en función de la temperatura [10].

En algunas circunstancias, la longitud de enlace promedio en sólidos puede decrecer con la temperatura, aunque sea en un intervalo estrecho de temperaturas. De una curva típica de fuerza de enlace-longitud de enlace, se puede inferir, por ejemplo, que la longitud de enlace de un octaedro de MO_6 siempre será más corta que la longitud de enlace promedio de un octaedro irregular [10]. El mecanismo responsable de que aparezca una expansión térmica negativa al acercarse a una transición de fase es la relación fuerza de enlace-longitud de enlace. Un ejemplo de ello se puede observar en

la dependencia de la temperatura de los parámetros de red del PbTiO_3 al acercarse a su transición ferroeléctrica-paraeléctrica a 490°C .

1.2. Modelos de crecimiento, porosidad y expansión.

El crecimiento cristalino y de grano, al igual que la expansión térmica tienen una dependencia con la temperatura, en particular la dependencia es de tipo Arrhenius [11]. En particular para estudiar el cemento Portland, se estudia al silicato tricálcico (C_3S en notación de química de cementos), y su fase hidratada denominada como C-S-H . La hidratación del C_3S ocurre por la vía de una reacción de disolución-precipitación, donde se forma C-S-H en gel e hidróxido de calcio, la reacción de forma aproximada es:



La ecuación química 1 es una reacción rápida y exotérmica, la cual se acepta por concluida con la formación de una delgada capa hidratada sobre las partículas de C_3S que actúa como barrera de difusión para los iones disueltos.

A partir del modelo de nucleación y crecimiento de Avrami se puede obtener una versión modificada que resulta muy útil al momento de analizar datos de calorimetría

$$R = Ank_{prom}^n (t - t_0)^{n-1} e^{-[k_{prom}(t-t_0)^n]} \quad (1.8)$$

donde R es la proporción de hidratación, k_{prom} es una constante de ritmo efectivo, el exponente n está limitado a tomar un valor entre 3 y 4, a la constante A se le llama constante de normalización y puede ser interpretada como la fracción de C_3S hidratada que ocurre por nucleación y crecimiento. Los valores de A indican que más del 50% de la reacción de hidratación es controlada por difusión en lugar de nucleación y crecimiento. El parámetro n podría justificar la nanoestructura de la fase gel de C-S-H , así como los sitios de alojamiento de agua, si toma valores menores a 3 los cuales han sido medidos pero con muchas variaciones.

La existencia de diferentes modelos se debe a los resultados inconsistentes en experimentos aparentemente similares, y por ello la microestructura del C-S-H no ha sido modelada de forma precisa, el modelo propuesto en [12] hace la suposición de que existen dos tipos de C-S-H de diferente densidad, basándose en resultados experimentales de porosimetría. De acuerdo a este modelo, una porosidad de 18% es

suficiente para acomodar 0.6 moles de agua por cada mol de C–S–H.

Otros modelos numéricos [13] que las propiedades macroscópicas del cemento dependen de los detalles de formación del C–S–H, y que los espacios porosos están identificados y jerarquizados desde espacios intercapa, a poros pequeños entre capas desordenadas, entre partículas en cúmulos pequeños y entre cúmulos grandes. Este modelo explica la densificación del C–S–H por el cierre de los poros más grandes, además que la porosidad depende de la altura de las láminas formadas, al igual que la distancia entre capas, y que la distribución espacial de poros se puede ajustar mediante la probabilidad de inclinación de las capas de C–S–H, la cual puede sustituir numéricamente a la aleatoriedad inducida por el gran número de semillas presentes en la preparación de pastas de cemento.

1.2.1. Mecanismos de secado

De acuerdo a los resultados de [14], la deshidratación (y contracción) en pastas de cemento se puede dividir en cuatro regiones de acuerdo a la humedad relativa (hr) presente: (1) $hr \approx 90\%$ El agua se pierde de poros grandes con pequeños esfuerzos capilares asociados. (2) $hr \approx 40\%$ el agua se pierde a poros capilares más pequeños, y poros de gel asociados a esfuerzos mayores. (3) $hr \approx 20\%$ el agua se desprende por el rompimiento de meniscos en poros nanométricos. (4) hr hasta 0% el agua sale de las intercapas causando un colapso irreversible de la estructura.

El modelo de [12] al proponer la existencia de dos C–S–H, explica de mejor forma la deshidratación, en particular cuando $hr \approx 40\%$, y desecha la idea de que la deshidratación ocurre de forma suave y progresiva, con el agua saliendo de poros cada vez más pequeños. En este modelo el agua sale primero del C–S–H de baja densidad, y después del de alta densidad.

Modelos como el propuesto en [15] aborda el problema desde los efectos de curvatura de los poros que se forman, y como estos cambian el punto de ebullición del agua, demostrado vía la ecuación de Kelvin. De acuerdo a este modelo en un poro saturado, es decir lleno de agua, la presión por la curvatura de poro sólo se ve reflejada en las deformaciones normales, y no en las de cizalla. Debido a las fuerzas de superficie, el agua que está atrapada entre capas hidrofílicas y en las superficies del C–S–H no mantiene las propiedades de bulto, y no toda se encuentra bajo esfuerzos hidrostáticos. Los modelos de porosidad y mecanismos de secado, buscan explicar como se queda atrapada el agua, cómo sale, y que pasa durante, pero estos modelos trabajan a

temperatura constante, por ello mediante la técnica de dilatometría, se busca estudiar el mecanismo de secado a presión constante, y variando la temperatura.

1.3. Dilatometría

El análisis termomecánico es una técnica para determinar los cambios dimensionales en sólidos, líquidos, o materiales pastosos como función de la temperatura o del tiempo con una fuerza definida actuando sobre el material [16–18]. La dilatometría es un caso particular del análisis termomecánico en el cual se determina el cambio de las longitudes de las muestras que tienen una carga mecánica despreciable [16].

Debido a los cambios termomecánicos que puede presentar un material al ganar o ceder calor, cómo pueden ser cambios de fase, suavizado o pasos de sinterización, la dilatometría puede proveer indicios de la composición, estructura, condiciones de producción, o posibles aplicaciones de los materiales. Los materiales más usuales para en los que se aplica este análisis incluyen los plásticos, elastómeros, adhesivos, películas, fibras, cerámicos, vidrio y metales [19].

1.4. Técnicas Experimentales Adicionales.

Adicionalmente a la dilatometría se emplearon otras técnicas espectroscópicas que fueron de gran ayuda para la interpretación de los resultados de dilatometría, además de que permiten caracterizar los materiales y saber que cambios ocurren a los materiales al ser sometidos a un aumento de la temperatura a nivel microestructural donde suele haber cambios de fase sólido-sólido o cambios en los parámetros de red. Debido a la instrumentación empleada las muestras fueron analizadas antes y después de las pruebas de dilatometría.

1.4.1. Difracción de Rayos X

Esta técnica aporta información estructural de los materiales, y de las fases presentes, lo cuál resulta útil para identificar las transiciones sólido-sólido.

La difracción es el fenómeno que determina si hay una propagación de energía que se

comporte como una onda, y ya que la radiación electromagnética tiene este comportamiento se aprovecha para la identificación de fases cristalinas. Al tener un comportamiento ondulatorio, la radiación electromagnética sigue el principio de superposición, esto significa que en un punto del espacio donde dos o más ondas se sobreponen, la intensidad del campo eléctrico \vec{E} en ese punto es igual a la suma vectorial de las intensidades, por lo que se considera al fenómeno de interferencia como la interacción de dos o más ondas produciendo una irradiación resultante que se desvía de la suma de las irradiancias componentes [20].

No existe una distinción física significativa entre interferencia y difracción, sin embargo, se considera que la interferencia es un fenómeno ocasionado por la interacción de pocas ondas, mientras que la difracción es un fenómeno que involucra a un gran número de ondas [21]. En un sentido histórico, se puede entender a la difracción como la desviación de la luz de su propagación rectilínea al encontrar un obstáculo, lo cual tiene mayor sentido si se toma en cuenta el principio de Huygens-Fresnel, el cual establece que todo punto de un frente de ondas sin obstrucciones, en un instante dado, sirve como una fuente secundaria de *onduletes*; y la amplitud del campo es la superposición de las amplitudes de estos *onduletes* [20]. Por lo que el fenómeno de interferencia es parte del fenómeno de difracción.

Los rayos X [22] se descubrieron al impactar electrones acelerados con materia, lo que produce una radiación muy penetrante, que provoca que un material fosforescente brille. Posteriormente se encontró que esta radiación son ondas electromagnéticas que resultan de la pérdida de energía de los electrones.

Considere un cristal como un arreglo periódico de átomos, y cada uno de ellos puede dispersar ondas electromagnéticas. Al interactuar con las ondas electromagnéticas, los átomos comienzan a vibrar con la misma frecuencia característica, formando dipolos que radían en la misma frecuencia. En el caso de los rayos X, se tiene una onda monocromática que es dispersada por el cristal, debido al arreglo periódico del cristal, sólo en ciertas direcciones se podrá observar interferencia constructiva. Estas condiciones se pueden obtener de forma geométrica considerando un frente de ondas monocromático dispersado por un cristal cúbico.

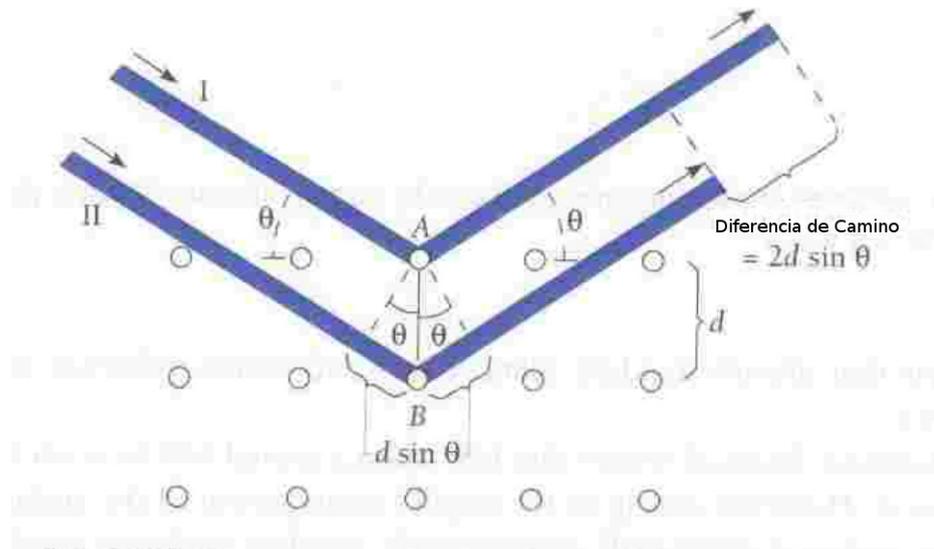


FIGURA 1.3: Dispersión elástica de una onda monocromática en un cristal cúbico [22].

Al suponer un cristal cúbico ideal, se tiene que en el arreglo periódico los átomos están igualmente espaciados en todas direcciones (ver figura 1.3). Haciendo uso de la ley de reflexión, se tiene que el ángulo con el que incide la onda plana es igual al ángulo con el que es reflejada, por lo que la distancia recorrida por la onda incidente es igual a la que recorre la onda reflejada, esto es que la onda II viaja $d \sin(\theta)$ más al incidir y al ser reflejada, por lo que la diferencia de camino óptico es $2d \sin(\theta)$, y la condición de interferencia constructiva nos dice que la diferencia de camino óptico debe ser un número entero de veces la longitud de onda, esto es

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.9)$$

donde d es la separación entre átomos o distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia, y λ es la longitud de onda. Gracias a esta ecuación se puede conocer el espacio entre planos de la red cristalina si se conoce la longitud de onda. Usualmente el blanco del difractómetro es cobre, el cual tiene una longitud de onda característica $K_{\alpha 1}$ de 1.54056 \AA . Esto hace de la difracción de rayos X, una técnica con la cual se puede hallar la estructura de un material. De forma más general, esta ecuación se suele escribir como

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1.10)$$

donde hkl denotan a los índices de Miller, los cuales se utilizan para especificar planos en una red cristalina, tal que d_{hkl} es la distancia entre planos con índices (hkl) .

1.4.2. Dispersión Inelástica

La dispersión inelástica de rayos X ocurre cuando la energía de la onda es absorbida por la muestra que se estudia, lo cual excita a un electrón de las capas interiores a un nivel de mayor energía. Este tipo de dispersión reduce la energía o incrementa la longitud de onda del rayo saliente respecto del incidente. La dispersión inelástica resulta útil para conocer estas excitaciones en la materia, pero no para conocer la distribución de dispersores dentro de la materia o estructura cristalina.

1.4.3. Dispersión Elástica

En este tipo de dispersión el rayo que sale de la muestra tiene la misma energía o la misma longitud de onda que el rayo de entrada, sólo que con diferente dirección. Este tipo de dispersión es la que se utiliza para conocer la distribución de dispersores en la materia (estructura cristalina), es decir, cómo están acomodados los átomos o moléculas del material; usualmente los rayos X utilizados tienen longitud de onda del orden de 1 Å.

1.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica desarrollada después del descubrimiento hecho por C. V. Raman en 1928 [23] donde describe una nueva forma de radiación debido a la dispersión inelástica de la luz monocromática al incidir en la superficie de un material. La radiación dispersada por las moléculas del material contiene fotones de la misma frecuencia del haz incidente, pero una parte de esta radiación dispersada contiene fotones cuyas frecuencias presentan un cambio o corrimiento; estos fotones con frecuencias diferentes al haz incidente constituyen el espectro Raman, el cual sirve para caracterizar un material tanto cualitativa como cuantitativamente.

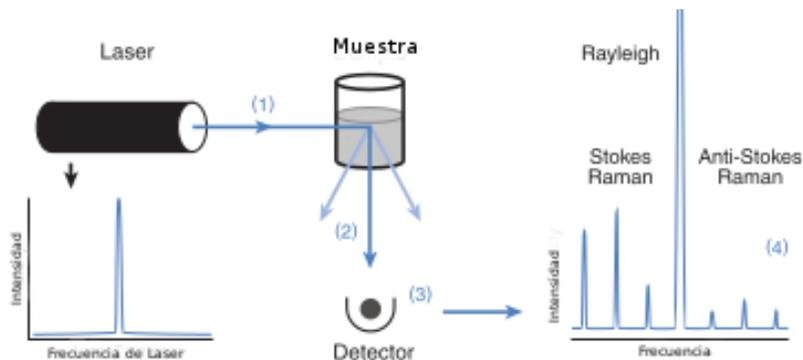


FIGURA 1.4: Esquema de Sistema de Espectroscopía Raman [24]

(1) El láser excita la muestra. (2) La luz es dispersada. (3) Parte de la luz dispersada es registrada por el detector. (4) El espectro muestra luz a la frecuencia original del láser, y las características espectrales Raman únicas de la muestra.

En la actualidad, los sistemas de espectroscopía Raman utilizan láseres como fuente de luz monocromática. Gran parte de la radiación incidente que es dispersada por el material, es de la misma frecuencia que del haz incidente, esta radiación recibe el nombre de dispersión Rayleigh o de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña porción de la luz dispersada tiene una frecuencia distinta, esto se debe a un cambio en los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas.

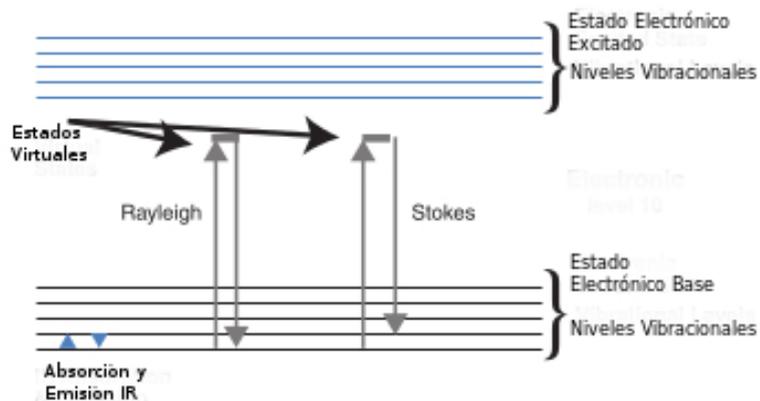


FIGURA 1.5: Esquema de transición de niveles energéticos [24].

El láser utilizado en espectroscopía Raman puede ser considerado como una onda electromagnética con un vector de campo eléctrico \vec{E} , al incidir sobre la superficie de la muestra, este campo induce un momento dipolar $\vec{P} = \alpha\vec{E}$, donde α representa la polarizabilidad molecular de la muestra. Este momento dipolar deforma la molécula de forma periódica, por lo que la molécula comienza a vibrar con una frecuencia

característica ν_m , es decir, al excitarse las moléculas con el láser de frecuencia ν_0 estas se convierten en dipolos oscilantes. Como se muestra en la figura 1.5, el campo eléctrico del láser al inducir un momento dipolar en las moléculas de la muestra, eleva la energía del sistema, el estado de polarización forma estados virtuales de energía, y la relajación del sistema es casi instantánea, el resultado de la relajación del sistema al pasar a esos estados virtuales de energía es la dispersión de la luz. La luz dispersada tiene una frecuencia con un corrimiento que se llama corrimiento Stokes-Raman si es de una frecuencia más corta que la del láser ($\nu_0 - \nu_m$), y anti-Stokes-Raman si es de una frecuencia mayor que la del láser ($\nu_0 + \nu_m$).

La espectroscopía Raman se suele utilizar en complemento con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), ya que las vibraciones que son activas en el infrarrojo frecuentemente son inactivas o débiles en el espectro Raman. Por ello la espectroscopía Raman provee información clave de la estructura molecular y de la muestra.

Referencias del capítulo

- [1] Christy De Meyer. Perspectives in the Chemistry of Negative Thermal Expansion. *Thesis submitted to the Faculty of Sciences, Universiteit Gent in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Sciences: Chemistry*, 1(1), Noviembre 2004.
- [2] W Miller, CW Smith, DS Mackenzie, and KE Evans. Negative thermal expansion: a review. *Journal of materials science*, 44(20):5441–5451, 2009.
- [3] Tadeusz Hryniewicz Zdzisław Pluta. Thermal Expansion of Solids. *Thesis submitted to the Faculty of Sciences in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Sciences: Chemistry*, 3(3), Agosto 2012.
- [4] NAS. Flat products stainless steel grade sheet. 2010. URL <http://www.northamericanstainless.com/wp-content/uploads/2010/10/Grade-304-304L-304H.pdf>.
- [5] Lenntech. Stainles steel 304 (consultado 6/10). 2015. URL <http://www.lenntech.com/stainless-steel-304.htm>.

-
- [6] Donghao Stainless Steel. 304 tp304 aisi304 1.4301 stainless steel tube (consultado 6/10). 2015. URL <http://tubingchina.com/304-Stainless-Steel-Tube-Pipe-Tubing.htm>.
- [7] AK Steel Corporation. Product data sheet 304/304l stainless steel. 2007. URL http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304l_data_bulletin.pdf.
- [8] Ryszard Wojnar. Thermodynamics of Solids with a State Equation. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 37(4), Abril 1999.
- [9] ASM International. Metallography, Structures and Phase Diagrams. *Metals Handbook*, 8(1), 1973.
- [10] John S. O. Evans. Negative Thermal Expansion Materials. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 3317–3326, 1999. doi: 10.1039/A904297K.
- [11] Jeffrey J Thomas. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(10): 3282–3288, 2007.
- [12] Hamlin M Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and concrete research*, 30(1):101–116, 2000.
- [13] Merlin A Etzold, Peter J McDonald, and Alexander F Routh. Growth of sheets in 3d confinements—a model for the C–S–H meso structure. *Cement and Concrete Research*, 63:137–142, 2014.
- [14] Harold Roper. Dimensional change and water sorption studies of cement paste. *Highway Research Board Special Report*, (90), 1966.
- [15] Ivan Vlahinić, Hamlin M Jennings, and Jeffrey J Thomas. A constitutive model for drying of a partially saturated porous material. *Mechanics of Materials*, 41(3): 319–328, 2009.
- [16] International confederation for thermal analysis and calorimetry. URL <http://www.ictac.org/>.
- [17] Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis, 2014. URL <https://www.astm.org/Standards/E381.htm>.

- [18] Standard test method for coefficient of linear thermal expansion of plastics between -30 °C and 30 °C with a vitreous silica dilatometer, 2016. URL <https://www.astm.org/Standards/D696.htm>.
- [19] Robert A Shanks, Sherri McRae, Muthukumaraswamy Pannirselvam, et al. Thermomechanical properties of polypropylene isomers and copolymers. *Engineering Our Future: Are We up to the Challenge?: 27-30 September 2009, Burswood Entertainment Complex*, page 1923, 2009.
- [20] Eugene Hecht. Optics. *Addison Wesley*, 1(4):704, 2003.
- [21] Matthew Sands Richard P. Feynman, Robert B. Leighton. The Feynman Lectures on Physics. *Addison Wesley*, 1(4):513, 1964.
- [22] Arthur Beiser. Concepts of Modern Physics. *McGraw Hill*, 1(6):564, 2003.
- [23] F. R. S. C. V. Raman. A New Radiation. *Indian Journal of Physics*, 2(2):9, Marzo 1928.
- [24] F. R. S. C. V. Raman. Introduction to Raman Spectroscopy. *Thermo Electron Corporation*, page 12, Diciembre 2003.

Capítulo 2

Instrumentación

Como parte de los objetivos particulares, está el del mejoramiento del dispositivo experimental utilizado para medir expansión térmica, el cual fue denominado como Dilatómetro con Horno de Reflexión Esférico [1].

Las modificaciones que se hicieron al dispositivo fue cambiar el sensor de desplazamiento y el sistema de adquisición de datos. La versión anterior contaba con un transformador diferencial de variación lineal (LVDT) como sensor de desplazamiento [2] con una resolución de $0.12 \frac{mm}{V}$, el cual fue reemplazado por un sensor de corrientes eddy [3] con una resolución de $0.1 \frac{mm}{V}$ si sólo se considera la linealidad del sensor. También utilizaba una tarjeta adquisidora de datos [4] que requería amplificar la señal de los termopares mediante un circuito externo, esta fase de amplificación provocaba que la señal adquirida tuviera ruido adicional al de la señal original, además del ruido provocado simplemente por cambiar entre canales, que es similar al provocado por abrir y cerrar un interruptor, por lo que fue sustituida por dos tarjetas de adquisición de datos (DAQ) que no requiere una fase previa de amplificación [5, 6], una de ellas está dedicada únicamente a adquirir la señal de los termopares, y otra la señal del sensor de corrientes eddy.

2.1. Instrumento

La instrumentación es parte de los procesos de medición y control de un laboratorio, línea de producción o manufactura. Por ello el desarrollo y calibración de instrumentos e instrumentación es necesario en la investigación, particularmente en el área de



FIGURA 2.1: Diagrama de conjunto del dilatómetro

Este dilatómetro (Figura 2.1), es un sistema capaz de medir con gran precisión las variaciones en la longitud debidas al cambio de la temperatura del material que se tiene dentro del horno, y además es capaz de medir estas variaciones en el momento que se calienta una muestra en el horno, es decir, se pueden obtener medidas de la variación en la longitud de la muestra mientras está a una temperatura controlada, sin tener que sacarla del horno para medir y así minimizar el error en las mediciones por el cambio de temperatura que tendría la muestra al ser removida del horno.

Para poder calentar la muestra, el Dilatómetro cuenta con un horno de reflexión esférico, conformado por dos espejos esféricos (diámetro = 14 cm)de aluminio y lámparas de gas halógeno (principalmente argón) de 650 W, este horno tiene una razón de calentamiento variable que se ajusta a las necesidades del usuario y del experimento, ya que cuenta con un controlador de temperatura (West 6400) que permite elegir entre tiempo para alcanzar una temperatura o razón de calentamiento, además permite iniciar un experimento con diferentes potencias de salida lo que significa que el calentamiento puede iniciar casi instantáneamente a una temperatura diferente de la temperatura ambiente. Además que puede alcanzar temperaturas superiores a 1500 °C en el punto focal, lo cual es superior a muchos sistemas comerciales de calorimetría.

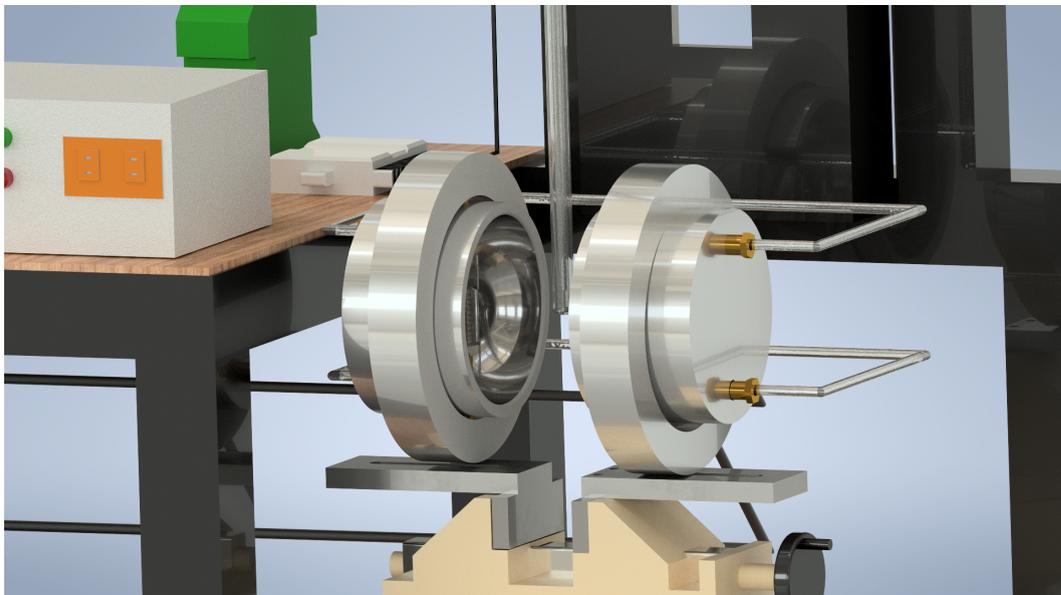


FIGURA 2.2: Detalle Horno de Reflexión Esférico

El sistema se complementa por un tubo de cuarzo de 0.5 pulgadas de diámetro y 75cm de largo que sirve de portamuestras, este tubo está abierto de un extremo y en el otro extremo sólo tiene una pequeña abertura que permite colocar un termopar para medir la temperatura de control. Dentro de este tubo se encuentra otro tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro y 75cm de largo; este tubo se encuentra abierto en un extremo y cerrado en el otro. Es en este tubo donde se colocan las muestras y cuenta con un termopar para medir la temperatura de la muestra. La configuración vertical del dilatómetro elimina el error provocado por la flexión de la barra, y el tubo interior, que actúa como portamuestras, limita a las muestras a tener una mayor expansión en la

dirección vertical, lo cual es de mayor utilidad cuando se tiene muestras cuyas propiedades no son isotrópicas.

2.2. Adquisición de Datos

Para obtener los datos de temperatura se sustituyó la tarjeta de adquisición de datos modelo 6009 por las tarjetas de adquisición con números de modelo 6211 y 9211, todas de *National Instruments*. La tarjeta 9211 está dedicada únicamente para la señal de los termopares tiene la ventaja de que no requiere que se amplifique la señal de los termopares, y que se puede configurar la compensación de la junta fría utilizando un canal de la tarjeta, o utilizar la configuración de la tarjeta para el tipo de termopar. La tarjeta 6211 se utilizó únicamente para la señal del sensor de corrientes eddy, la cual es considerada como una señal de voltaje referenciado a tierra, esta tierra es la misma que da la fuente que alimenta al sensor. Utilizar estas dos tarjetas, cada una para un tipo de señal en particular, tiene la ventaja de que las señales no interfieren entre ellas, ya que para obtener los datos estas tarjetas cambian entre canales haciendo operaciones de encendido y apagado, como un interruptor de corriente, además que los termopares tienen señales del orden de mV, mientras que el sensor de corrientes eddy es del orden de V; la desventaja es que la velocidad de muestreo está limitada por la tarjeta 9211, y que se requiere mayor preparación de la interfaz gráfica para sincronizar las señales.

Se modificó la interfaz gráfica generada mediante el software *LabView* [7], en esta interfaz gráfica se seleccionó una razón de muestreo de 3.5 Hz para disminuir el ruido por la operación del controlador de temperatura [8] cuya frecuencia de operación o generación de eventos es de 2 Hz, la velocidad de muestreo se puede ajustar, sin embargo se debe tener en cuenta que al aumentar la razón de muestreo aumenta la cantidad de datos o mediciones, y los sistemas Windows carecen de capacidad para manejar archivos con demasiados datos (más de 10000), y escoger una menor velocidad de muestreo aumenta el ruido en la señal, en particular en la temperatura. Los datos obtenidos fueron procesados posteriormente con el software *Origin 8*, para ajustar linealmente y obtener los valores del coeficiente de expansión térmica en diferentes intervalos de temperatura.

2.3. Calibración

La calibración del dispositivo consistió en tres fases, la primera que era obtener la curva de calibración del nuevo sensor, esto se hizo utilizando un tornillo micrométrico con resolución de 0.0005 mm, y un multímetro Amprobe 35-xp [9]. En una varilla de cuarzo de 10 cm de largo y 3.17 mm de diámetro se colocó un plato de aluminio de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor; el sensor y la varilla se fijaron de tal forma que el plato quedó de frente al sensor, y el plato hacía el desplazamiento. Con este montaje se registró el voltaje de salida del sensor, en pasos de 0.005 mm.



FIGURA 2.3: Montaje en tornillo micrométrico del sensor de corrientes eddy.

La forma en que se puede relacionar el voltaje de salida del sensor, que se debe al cambio en la impedancia, con el desplazamiento del plato indicaría que la relación debe ser lineal, pero la segunda fase de calibración indica que es mejor utilizar la relación cuadrática.

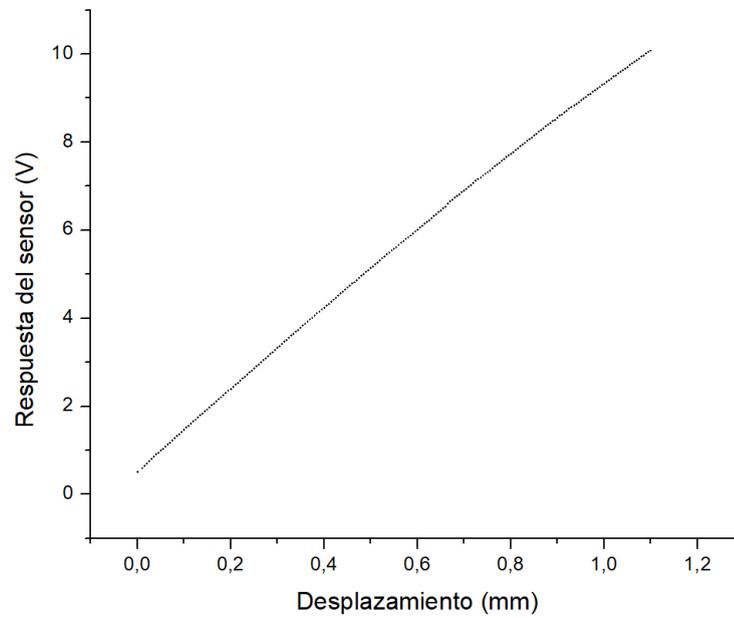
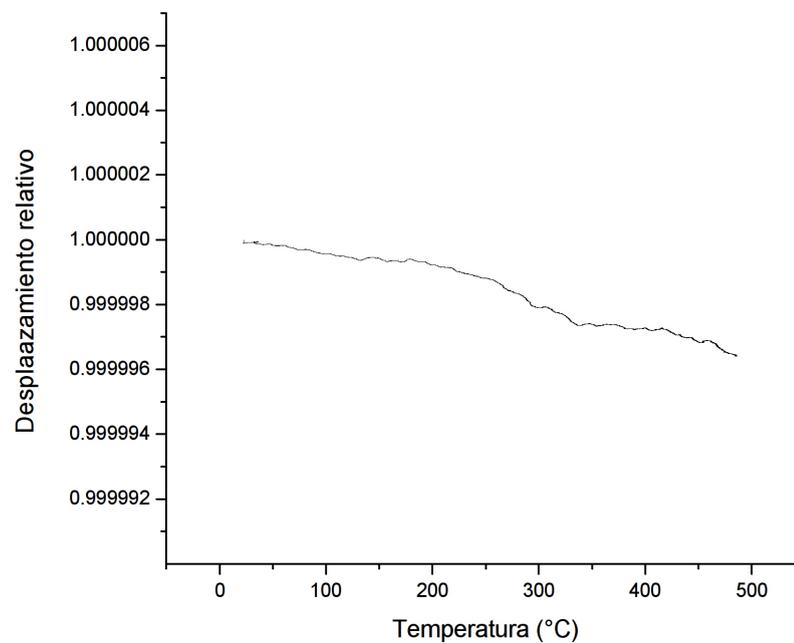


FIGURA 2.4: Curva de calibración del sensor eddyNCDT3060.

La segunda fase fue medir la expansión térmica de la varilla de cuarzo que está en contacto con las muestras, esto es para asegurar que las mediciones obtenidas posteriormente correspondan únicamente a los materiales que se van a probar. Para ello se inició el sistema sin muestra, y utilizando una rampa de calentamiento de 20 a 500°C con una razón de calentamiento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, y se obtuvo la siguiente gráfica

FIGURA 2.5: Curva de expansión térmica del SiO₂ (cuarzo)

La curva de expansión térmica del cuarzo (figura 2.5) tiene dos características importantes, la primera que se presenta es la expansión térmica negativa, haciéndose notar por la pendiente negativa de la curva, dicho de otra forma el coeficiente de expansión térmica es negativo, y además es muy pequeño (en el rango de 20-500 °C) en comparación al coeficiente de expansión térmica del cobre, como se verá más adelante, siendo este tres ordenes de magnitud menor. Además, por la escala de la gráfica también es apreciable que la deformación debida al calentamiento es prácticamente nula pero perceptible para el dispositivo. Esta expansión térmica negativa en el cuarzo se asume que se debe principalmente a la configuración del dispositivo, es decir, esta expansión térmica aparece como negativa por combinación de la expansión térmica y la gravedad. De la figura 2.5 podemos concluir que un ajuste para tomar en cuenta la expansión térmica del cuarzo sería perceptible y absolutamente necesario si el material a analizar mediante la técnica de dilatometría se expande linealmente a menor razón que el cuarzo, es decir los desplazamientos debido al cambio de temperatura de dicho material serían del orden de 10^{-9} o menores.

La tercera fase de la calibración consistió en utilizar un material de referencia, es decir utilizando el material de referencia se hizo una rampa de calentamiento para medir la expansión térmica del material y obtener el coeficiente de expansión térmica. El material de referencia utilizado fue cobre electrolítico (99.9999% puro), el cual tiene características bien definidas, y su coeficiente de expansión térmica está reportado en varios estándares y hojas de datos de fabricantes [10–14]. La rampa de calentamiento fue de 20 a 500°C con una razón de calentamiento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$.

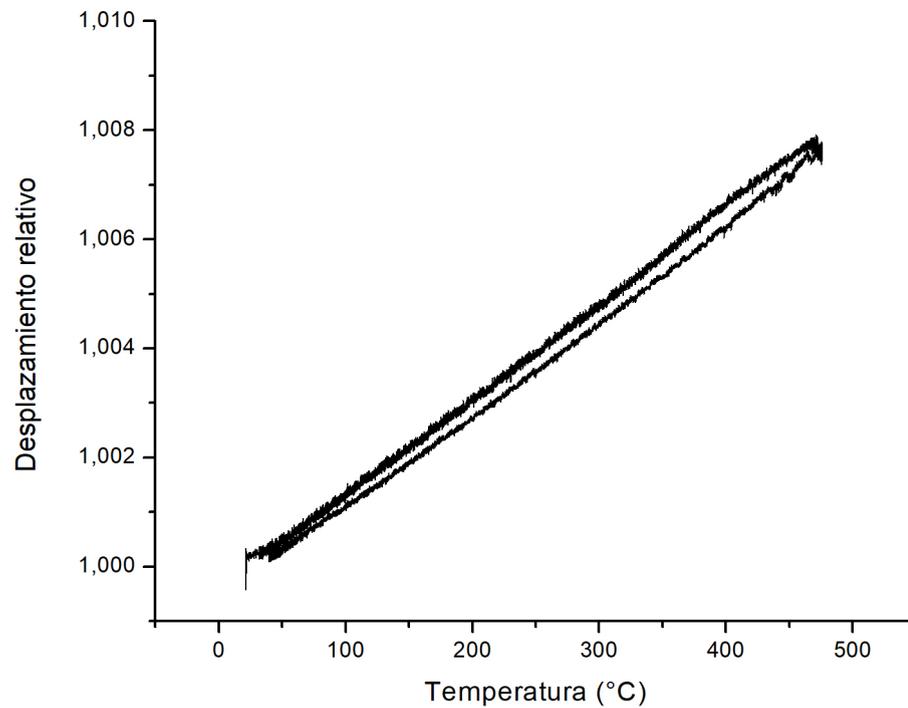


FIGURA 2.6: Curva de expansión térmica para cobre electrolítico

El valor obtenido del coeficiente de expansión térmica obtenido fue de $1.72 \times 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$, con el modelo lineal, y de $1.69 \times 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$ con el modelo cuadrático, en comparación con los valores reportados en estándares y hojas de datos, se eligió como la curva de calibración al modelo cuadrático con un error porcentual de 0.24 %.

$$d = -0.04674 + 0.09899V + 0.0014V^2 \quad (2.1)$$

Donde d representa el desplazamiento en mm, y V el voltaje en V. Cabe mencionar que otra curva de calibración con un polinomio de mayor orden nos haría caer en un sobreajuste de los datos, es decir, esta curva de calibración no podría predecir un comportamiento fuera del rango de medición o puntos que no fueron medidos. A partir de esta calibración se obtuvieron los datos correspondientes al yeso, zeolita y cementos.

Conclusiones del capítulo

La instrumentación utilizada y desarrollada permaneció con pocos cambios respecto a lo que se había hecho anteriormente [1] el mayor cambio fue agregar el sensor de corrientes eddy el cual requirió ser calibrado, y en consecuencia hacer la calibración con un material de referencia, el cual fue cobre electrolítico. Con ello se decidió que un polinomio de segundo orden fuese la curva que mejor describe la relación entre el voltaje y el desplazamiento en el sensor de corrientes eddy sin caer en el sobreajuste.

El uso de una varilla de cuarzo nos ayuda a tener un instrumento que se ve muy poco afectado por las condiciones del experimento, con lo que se garantiza que los resultados son correctos y reproducibles en el rango de temperatura utilizado en los experimentos de calibración, y en los experimentos posteriores.

Estos resultados indican que el dilatómetro que se construyó tiene un comportamiento reproducible y en principio podría usarse para el estudio de la estabilidad térmica de minerales o cerámicas sintéticas con fines de investigación o de aplicaciones tecnológicas.

La mayoría de los equipos comerciales son dilatómetros de rodillos horizontales, que requieren un horno transversal de gran tamaño para realizar estas pruebas termomecánicas en piezas de longitud mayor a 10 cm, lo cual requiere una gran cantidad de muestra que muchas veces no puede ser obtenida. Sin embargo, existe un equipo comercial[15] con el que puede ser comparado, por la configuración de dispositivo, y los estándares utilizados [16, 17]

Referencias del capítulo

- [1] Ricardo Saúl García Jiménez. Calibración, prueba y aplicaciones de un dilatómetro con horno de reflexión esférico, 5 2016. tesis que para obtener el título de Licenciatura en Física.
- [2] TE Sensor Solutions. *DC-EC Series – General purpose DC LVDT*. TE Sensor Solutions, 8 edition, 8 2017. DC-EC Series Rev 8.
- [3] MSC. *Quick Manual, eddyNCDT 3060, eddyNCDT 3061*. Micro-Epsilon, 1 2019.
- [4] Technical Communications. *NI USB-6008/6009 User Guide*. National Instruments, 6 2015.

-
- [5] Technical Communications. *USB-6211 Specifications*. National Instruments, 9 2017.
- [6] Technical Communications. *NI USB-9211/9211A User Guide and Specifications*. National Instruments, 4 1994.
- [7] Chance Elliott, Vipin Vijayakumar, Wesley Zink, and Richard Hansen. National instruments labview: A programming environment for laboratory automation and measurement. *Journal of The Association for Laboratory Automation*, 12:17–24, 02 2007. doi: 10.1016/j.jala.2006.07.012.
- [8] Ian Collins. *6400 datasheet*. WEST-CS, 12 2009.
- [9] Amprobe. *35XP-A Digital Multimeter Data Sheet*. Amprobe, 9 2007.
- [10] ASTM International. *Astm b124 / b124m-15, standard specification for copper and copper alloy forging rod, bar, and shapes*. 2015.
- [11] ASTM International. *Astm b152 / b152m-13, standard specification for copper sheet, strip, plate, and rolled bar*. 2013.
- [12] ASTM International. *Astm b187 / b187m-15, standard specification for copper, bus bar, rod, and shapes and general purpose rod, bar, and shapes*. 2015.
- [13] ASTM International. *Astm b188-15, standard specification for seamless copper bus pipe and tube*. 2015.
- [14] ASTM International. *Astm b272-12, standard specification for copper flat products with finished (rolled or drawn) edges (flat wire and strip)*. 2012.
- [15] Tma 402 f1/f3 hyperion®. URL <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/productos-soluciones/analisis-termomecanico/tma-402-f1f3-hyperion/>.
- [16] Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis, 2014. URL <https://www.astm.org/Standards/E381.htm>.
- [17] Standard test method for coefficient of linear thermal expansion of plastics between -30 °C and 30 °C with a vitreous silica dilatometer, 2016. URL <https://www.astm.org/Standards/D696.htm>.

Capítulo 3

Yeso

Los sulfatos de calcio son fases minerales muy interesantes para una gran variedad de campos que van desde diversos procesos industriales hasta la conservación del patrimonio cultural, las ciencias planetarias y las ciencias de la tierra [1]. Por ejemplo, en procesos industriales tales como la producción de ácido fosfórico o fertilizantes a base de fosfatos, desulfurización de hidrocarburos, producción hidrometalúrgica de cobre y zinc y la recuperación de gas natural y petróleo van acompañados por la cristalización de varias fases de sulfato de calcio, a saber, Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). El yeso se emplea en la agricultura para neutralizar los suelos alcalinos y salinos, y también para mejorar la permeabilidad de los materiales arcillosos, además de aportar azufre a los suelos; con ello los suelos de cultivo tienen más nutrientes y en consecuencia son más productivos. Otro efecto del yeso es la estabilización de la materia orgánica al disminuir la toxicidad de los metales pesados.

En la construcción se utiliza en guarnecidos, enlucidos, prefabricados y relieves arquitectónicos, debido a sus propiedades de aislamiento y regulación higrométrica. También se emplea como agente retardante en la producción de cemento.

Otros usos incluyen tratamiento de aguas residuales, limpieza de vinos, refinación de azúcar, como fuente de calcio en fármacos, elaboración de vendas de yeso, fabricación de moldes quirúrgicos y la producción de pasta dentífrica [2]. El empleo de minerales basados en carbonatos, silicatos y sulfatos de calcio en procesos constructivos se remonta a las primeras civilizaciones, muchos de los monumentos arqueológicos que ahora forman parte del patrimonio de la humanidad incluyen esos materiales, por eso, entender las propiedades físico-químicas de esos materiales es fundamental para actividades de restauración y conservación de ese patrimonio. En particular, el estudio

de los procesos de hidratación y/o deshidratación de los sulfatos de calcio es muy importante para esas tareas.

Respecto a las ciencias planetarias: Durante las últimas misiones a Marte, los robots exploradores han detectado la presencia de minerales basados en sulfatos, en particular la presencia de yeso y basanita, la presencia de esta última fase es de particular importancia ya que este mineral ocurre en ambientes microbianos terrestres y es un biomineral que forma parte de algunas especies de medusas [3–6].

En relación a las ciencias de la Tierra: Los minerales basados en sulfatos, son abundantes en todo el planeta, en particular en muchos mares poco profundos y en muchas zonas de subducción de placas submarinas. Una de las hipótesis más aceptadas relacionada con la extinción de los dinosaurios al final del Cretácico es que el impacto del meteorito que generó el cráter de Chicxulub en la península de Yucatán, sucedió en un mar poco profundo abundante en minerales de azufre, los cuales se volatilizaron conjuntamente con millones de toneladas de agua. Los efectos fueron devastadores por la lluvia ácida que se generó y por el bloqueo de la luz solar, ambos efectos alteraron los ecosistemas del planeta. Finalmente, varios modelos relacionados con la generación de terremotos en las zonas de subducción sugieren la influencia de los procesos de hidratación y deshidratación de los minerales de azufre [4, 7].

El yeso es un mineral con estructura cristalina monoclinica, la cual se caracteriza por la presencia de un eje binario de simetría (simetría puntual 2) o un plano de simetría (simetría puntual m); en caso de presentarse los dos, el eje binario es perpendicular al plano de simetría (simetría puntual $2/m$). Como consecuencia, uno de los ejes cristalográficos (colineal al eje binario o perpendicular al plano de simetría) es perpendicular a los otros dos, y forman entre sí un ángulo distinto a 90° (el ángulo monoclinico).

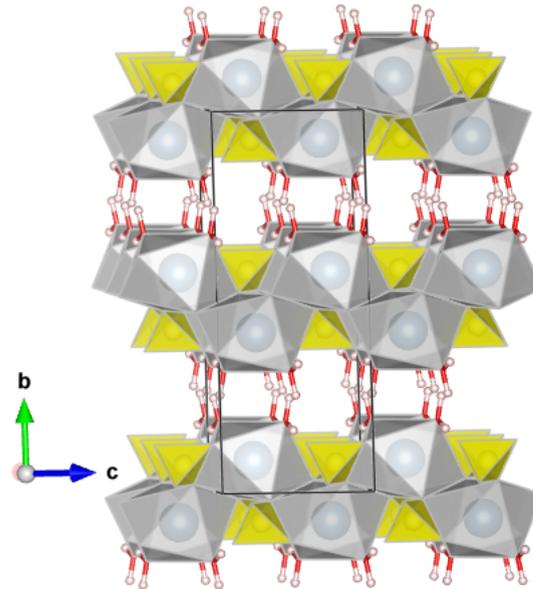


FIGURA 3.1: Estructura cristalina del yeso [8].

Existen variedades de yeso de las cuales resaltan el selítico, cristalizado, laminar, fibrosas, nodulares. En las exploraciones a la mina de Naica (Chihuahua, México) se han descubierto cavidades que contienen cristales gigantes de yeso facetados y transparentes de al rededor de 12 m de longitud y 1 m de ancho. El crecimiento cristalino evidencia que estos cristales gigantes se debieron formar en soluciones con valores de sobresaturación bajos [2, 9–11]. Otros análisis muestran que hubo fluidos de baja salinidad a una temperatura de 54°C, la cual es ligeramente menor a la temperatura en la que la anhidrita es igual de soluble que el yeso [9].

3.1. Sulfatos de Calcio

El proceso de deshidratación del yeso al incrementar su temperatura se da en forma gradual, por etapas. Asociadas a esas etapas, se observan varias transiciones de fase que paulatinamente llevan al Yeso a transformarse en Anhidrita insoluble (AII) a temperaturas superiores a 300 °C [12].

Entre la temperatura ambiente y los 300 °C aparecen una serie de fases de Sulfato de Calcio semihidratado cuya composición depende de las condiciones en que se da el calentamiento (temperatura y presión de vapor) [13]. En la Tabla 3.1 mostrada a continuación se registran algunos de los Sulfatos de Calcio asociados al proceso de

deshidratación del Yeso [14].

TABLA 3.1: Cristalografía de los politipos de CaSO_4

Sulfatos de Calcio	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β, γ [°]	Grupo espacial
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	5.679	15.202	6.522	118.43	I2/a
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	12.0317(4)	6.9269(2)	12.6712(3)	90.27(1)	I121
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	11.9845(4)	6.9292(2)	12.7505(3)	90	I121
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	6.9268(1)	6.9268(1)	12.7565(3)	120	P31
AIII- CaSO_4 Sol.	6.96865(3)	6.96865(3)	6.33044(4)	120	P6222
AIII- CaSO_4 Sol.	12.0777(7)	6.9723(4)	6.3040(2)	90	C222
AII- CaSO_4 Insol.	7.006	6.998	6.245	90	Amma

En la tabla 3.1, el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ corresponde al Yeso, fase inicial a temperatura ambiente, el AII- CaSO_4 corresponde a la Anhidrita insoluble, fase final por arriba de los 300 °C. Los $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ y $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ corresponden a tres politipos de la Basanita y los AIII- CaSO_4 a dos politipos de la Anhidrita soluble. Estas son las fases semihidratadas que se forman entre los 60 y 130 °C [14], aunque otros autores reportan entre 8 y 15 fases de este tipo con fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) [12, 15].

La obtención fácil de estas fases a partir del yeso y la dinámica de hidratación y deshidratación es lo que los hace materiales ideales para una gran variedad de aplicaciones en la industria de la construcción, esto explica porque desde la década de los 20's se han realizado investigaciones sistemáticas acerca de los mecanismos de hidratación-deshidratación de estos compuestos, empleando para ello diversas técnicas teóricas y experimentales [16, 17]. En la Figura 3.2 aparecen representadas esquemáticamente el plano a-b las tres estructuras cristalinas de los compuestos básicos asociados a los procesos de hidratación-deshidratación del Yeso.

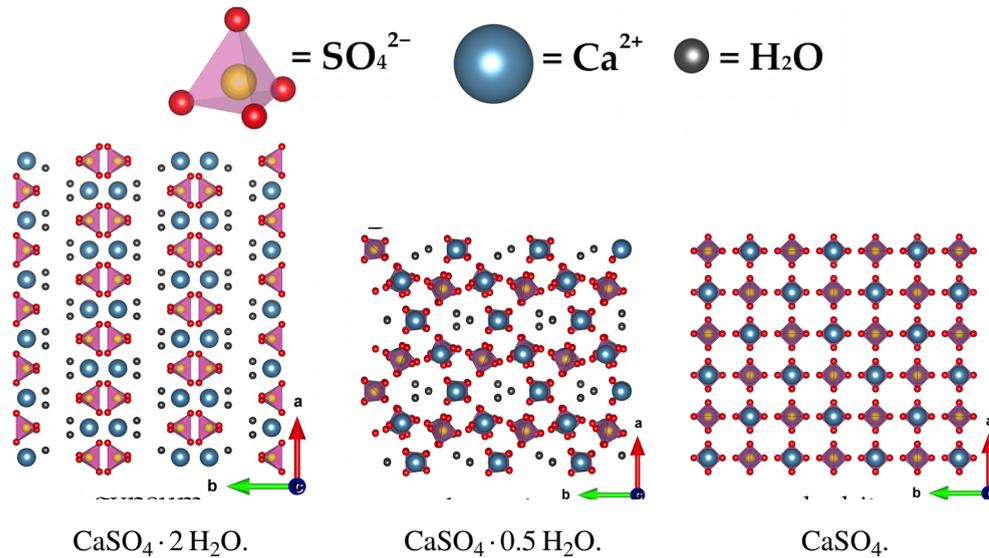


FIGURA 3.2: Plano a - b de las estructuras cristalinas de las principales fases de Silicatos de Calcio relacionados con en el proceso de hidratación-deshidratación del Yeso [17].

En la figura 3.2 se ve que los canales que contienen el H_2O están orientados a lo largo del eje a en el caso del Yeso y a lo largo del eje c en el caso la Basanita.

La identificación de las fases cristalinas reportadas en la Tabla 3.1 y su evolución con la variación de la temperatura durante el proceso de hidratación-deshidratación, en la mayoría de los casos se reporta a partir de análisis mediante técnicas espectroscópicas in situ IR, Raman, Difracción de rayos X y de Neutrones, Micro Tomografía de rayos X, Dispersión de rayos X de bajo y amplio ángulo (SAXS, WAXS) Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) entre otras [12, 14–18]. También se han empleado técnicas como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), termogravimetría (TGA) [18] y dilatometría a partir de difracción de rayos X [19, 20], sin embargo, en la mayoría de los casos los análisis se han realizado en la región de temperaturas de transición Yeso-fases semihidratadas.

3.2. Experimentos

Como primer material a analizar se utilizó yeso, en particular yeso en su forma cristalina extraído de la cueva de Naica (Chihuahua, México). Se eligió por ser un material ya se había empleado anteriormente en estudios previos relacionados con los procesos de deshidratación inducidos por el efecto de las ondas de choque y el incremento de la temperatura [21, 22]. El yeso de Naica es un monocristal del cual ya

se conocía su comportamiento, además de que tiene la característica de que el cristal tiene agua atrapada entre láminas formadas por el crecimiento del mismo, por lo que se tiene un material cristalino de una sola fase y con agua, lo cual es muy conveniente para el estudio posterior en las pastas de cementos, pues resulta ser un material que simplifica el problema a resolver y con el que se puede experimentar.

Por tratarse de un material al cual ya se había estudiado sólo se consideraron pruebas de expansión térmica, difracción de rayos X, y espectroscopia micro-Raman. A continuación se presentan los resultados de dichas pruebas.

3.2.1. Termogravimetría

Las pruebas de termogravimetría se hicieron en un equipo de TGA-DSC de la marca TA Instruments modelo Q600 en el intervalo de temperatura de 23 a 500 °C con una razón de calentamiento de $10 \frac{C}{min}$, la gráfica obtenida aparece en la Figura 3.3.

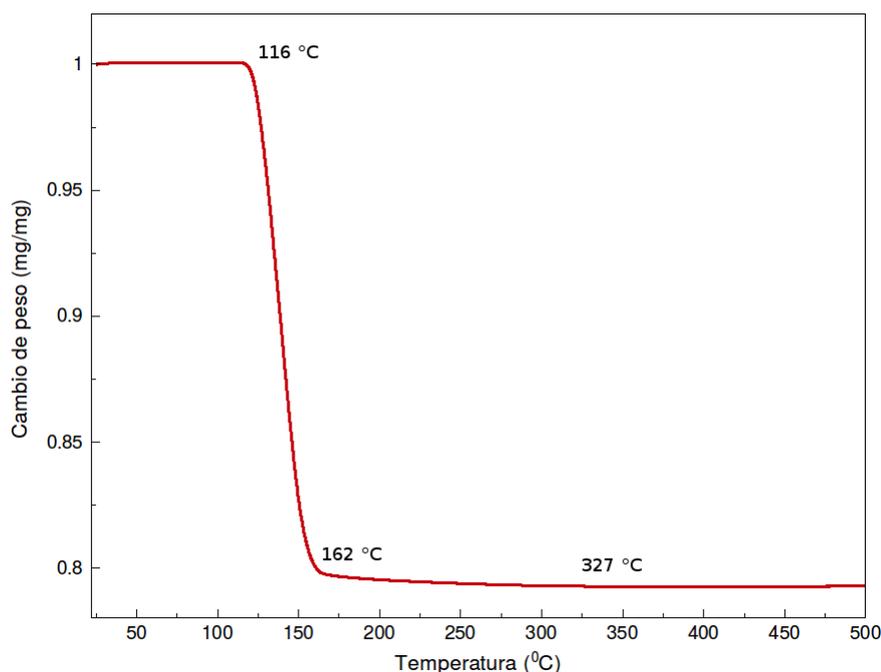


FIGURA 3.3: Análisis Termogravimétrico de una muestra de cristal de Naica

En esta gráfica se puede observar que la pérdida de peso sucede en dos etapas, la primera caracterizada por una pendiente muy pronunciada, que empieza al aumentar la temperatura alrededor de 100 °C y que continúa hasta los 160 °C, mientras que la segunda, con una pendiente negativa poco pronunciada, que va de los 160 hasta los 300 °C. A temperaturas superiores a 300 °C ya no se detecta pérdida de peso.

3.2.2. Dilatometría

Las pruebas de dilatometría en los cristales de yeso se llevaron a cabo en el dilatómetro descrito en el Capítulo 2, en el cual se seleccionó una rampa de calentamiento desde los 20 °C hasta los 500 °C, con una razón de calentamiento de $10 \frac{C}{min}$. Considerando la longitud inicial del cristal, y los datos obtenidos por el dilatómetro se obtuvo la siguiente gráfica

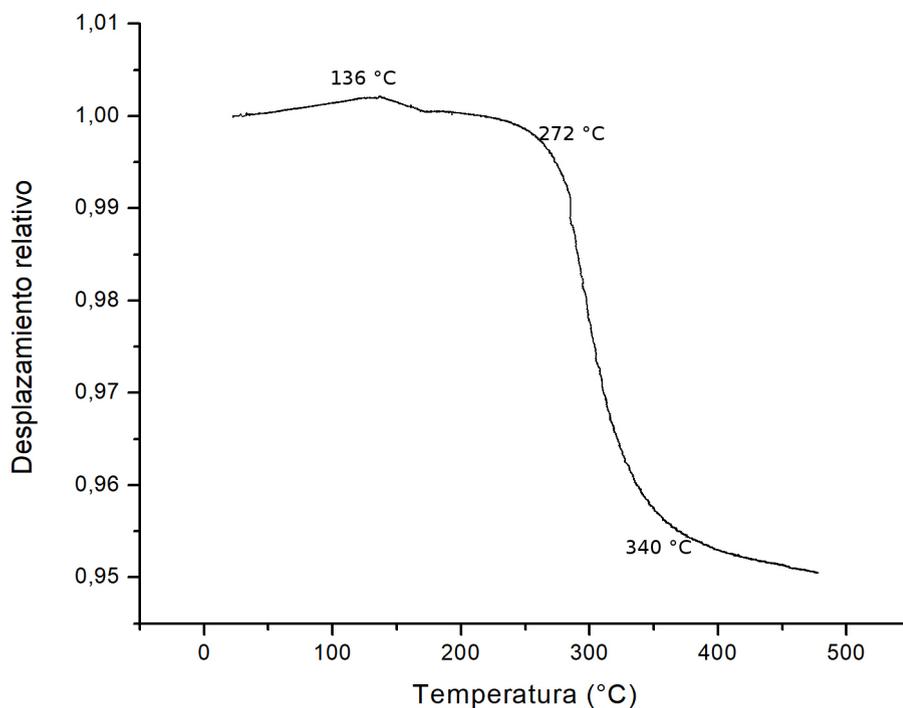


FIGURA 3.4: Curva de expansión térmica del cristal de yeso.

En la figura 3.4 se muestra el desplazamiento relativo del cristal de yeso, el cual tuvo una reducción de casi 5% en la dirección vertical, esta reducción está asociada principalmente a la pérdida de agua, la cual ocurre en dos etapas, primero por la salida de la mitad del agua, que de acuerdo con la figura 3.4 ocurre a los 150 °C y el yeso se convierte en basanita. La segunda etapa ocurre a los 280 °C, y la basanita termina por convertirse en anhidrita.

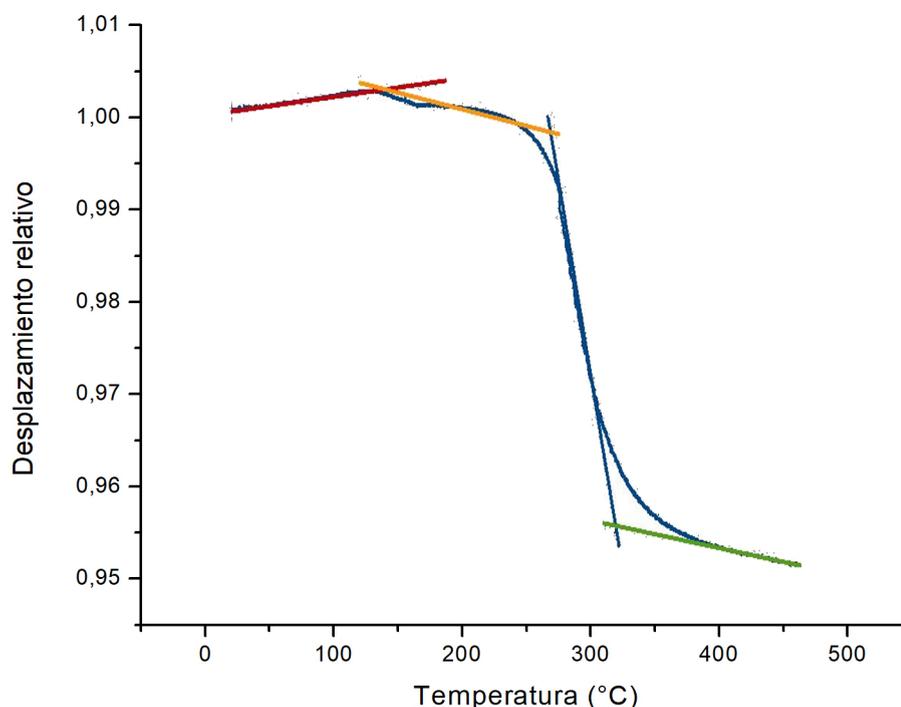


FIGURA 3.5: Cambio de longitud normalizada en función de la temperatura de una muestra de cristal de Naica.

Los cambios por deshidratación o por cambios estructurales son detectables por este instrumento, y para hacer más evidentes estos cambios resulta muy útil obtener la derivada del desplazamiento relativo, la cual resulta ser el coeficiente de expansión térmica. Como se puede observar en la figura 3.5, el coeficiente de expansión térmica permanece constante por intervalos de temperatura pero, en este caso, que ocurre una deshidratación y una reducción de las dimensiones, el coeficiente de expansión térmica tiene discontinuidades, estas discontinuidades resultan estar a las temperaturas donde ocurren los procesos de deshidratación. Estos resultados son comparables con los resultados obtenidos por TGA, por lo que la dilatometría resulta ser una técnica muy útil en particular en la detección de cambios de fase.

La variación de la longitud de la muestra, que fue de 0.05 %, sucede en varias etapas, cuatro para ser exacto. La primera se caracteriza por una pequeña expansión que se extiende hasta los 130 °C, en la segunda se observa una ligera contracción que se prolonga aproximadamente hasta los 250 °C, la tercera muestra una contracción considerable que se extiende hasta los 330 °C y finalmente, en la cuarta etapa por arriba de los 350 °C, la expansión de la muestra tiende a estabilizarse.

Es claro entonces que durante el calentamiento de la muestra de monocristal de Yeso,

además de la pérdida de peso, suceden una serie de transformaciones complejas, seguramente asociadas a la transformación de las diferentes fases de Silicatos de Calcio vinculadas a la deshidratación del Yeso. La mayor parte de los reportes relacionados con el proceso de deshidratación del Yeso se concentran en las etapas en las que se forma las fases semihidratadas, es decir entre la temperatura ambiente y 130-150 °C, incluyendo algunos estudios relacionados con la expansión térmica del Yeso que fundamentalmente se hacen a partir de mediciones de rayos X in situ para rastrear las variaciones de los parámetros de red de las fases que se forman [19, 20]. Sin embargo, existen en la literatura algunos artículos que nos permiten darle una interpretación a nuestros experimentos de Dilatometría en Yeso, por ejemplo el artículo de Abriel y col. publicado a principios de la década de los 90's [23]. En este artículo se reporta el proceso de deshidratación de polvo de Yeso grado laboratorio mediante mediciones de difracción de neutrones y de rayos X in situ, en este caso el empleo de la difracción de neutrones resultó conveniente porque a partir del efecto de dispersión incoherente del haz de neutrones inducida por los hidrógenos contenidos en las muestras y a partir de la intensidad de fondo que se genera en los patrones de difracción por este efecto, se puede calcular la cantidad de agua contenida en las muestras durante las diferentes etapas de calentamiento. A continuación, se muestra una comparación de los resultados obtenidos por dilatometría y los de estos autores.

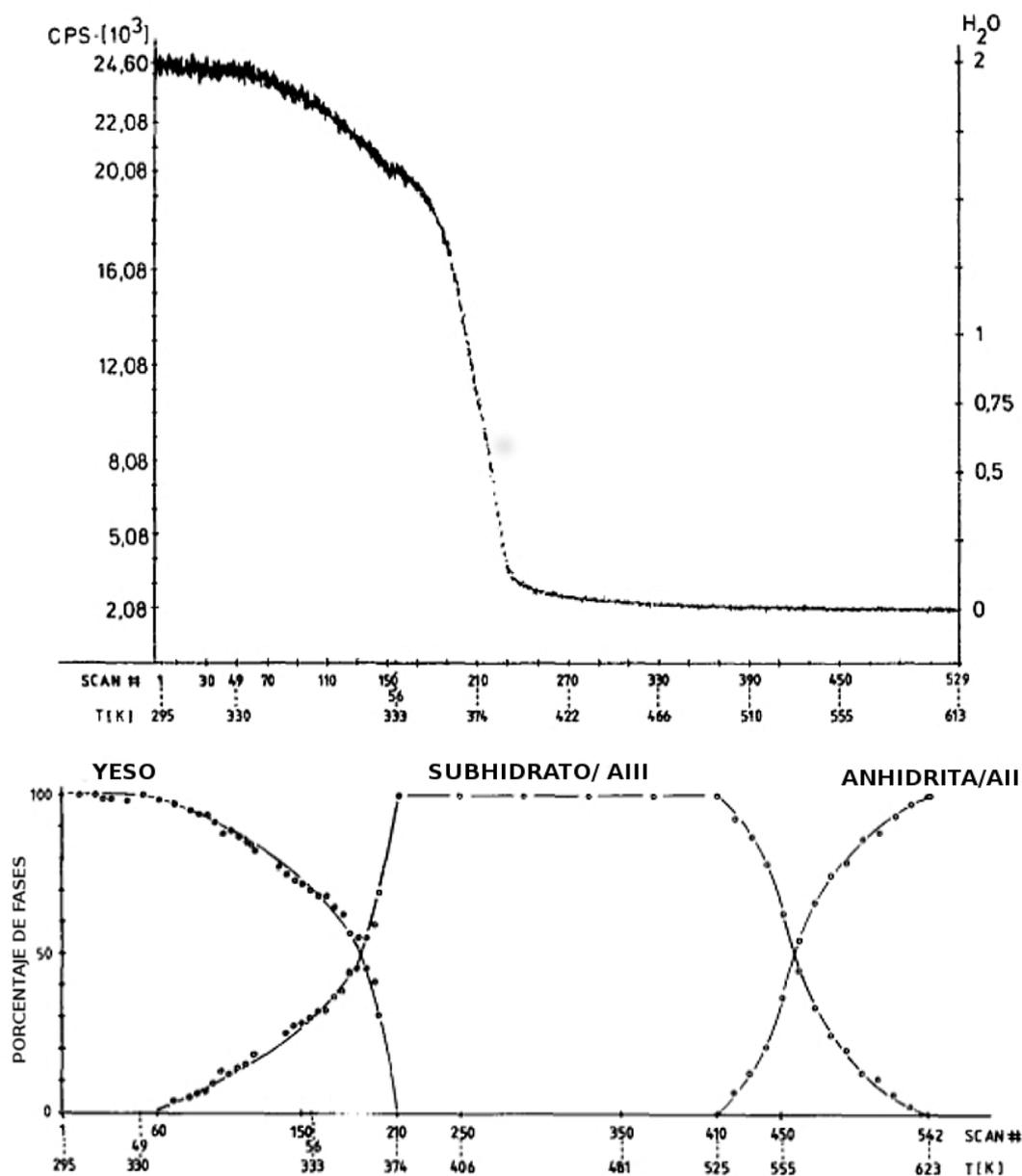


FIGURA 3.6: Variación del contenido de agua (gráfica superior) y evolución de las fases de Sulfatos de Calcio (gráfica inferior) en una muestra Yeso grado reactivo calentada en el intervalo de temperaturas de 22 a 350 °C, según los resultados de W. Abriel y col. [23].

Dos hechos se desprenden de la figura 3.6: El primero es que después de 149 °C no se detecta desprendimiento de H_2O con el calentamiento de la muestra, tal como en nuestro experimento de Termogravimetría (Figura 3.3). El segundo es que las transformaciones de fase detectadas por difracción de neutrones y rayos X en el intervalo de temperaturas de 22 a 350 °C sucede en tres etapas. En la primera, el Yeso se transforma en alguna de las fases semihidratadas y en Anhidrita soluble (AIII), esto parece coincidir con la primera etapa de expansión pequeña que detectamos con el

dilatómetro. La segunda, parece una etapa estacionaria en la que no se dan nuevas transiciones de fase; en nuestro caso, vemos una contracción ligera la cual podría atribuirse a la salida lenta del agua atrapada en los canales de diámetro nanométrico de las fases semihidratadas. La tercera etapa corresponde a la transformación de las fases semihidratadas y la Anhidrita soluble (AIII) a Anhidrita insoluble (AII), en nuestro caso (Figura 3.5), se observa una caída acentuada hasta los 350 °C. Los intervalos de temperatura para cada etapa (Figura 3.6) no coinciden estrictamente con los intervalos detectados por nosotros en los experimentos de Dilatometría (Figura 3.5), sin embargo, los rangos de temperatura son muy parecidos. Estas diferencias pueden deberse a que los experimentos se hicieron con muestras diferentes, es decir, en el caso de W. Abriel *et al.* se trata de muestras de Yeso en polvo grado reactivo y en nuestro caso en fragmentos de monocristales de Yeso de origen natural.

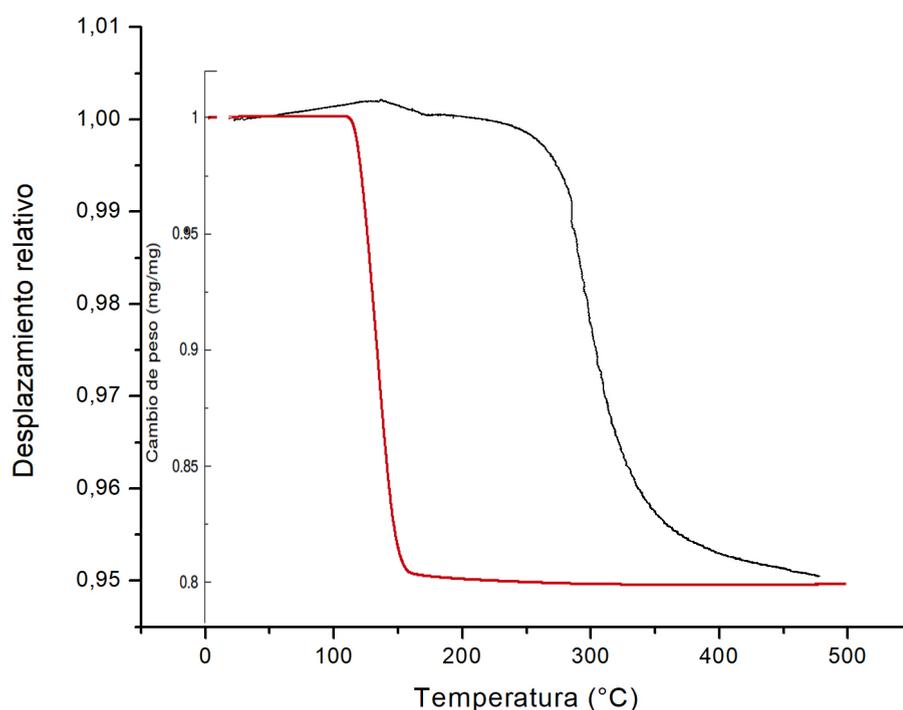


FIGURA 3.7: Imagen conjunta de TGA y dilatación térmica de la muestra de yeso de Naica.

Al comparar las dos figuras (3.6 y 3.7) podemos ver que los patrones de salida de H_2O y de transformaciones de fases son similares, por tanto una interpretación razonable para las etapas de nuestra curva de Dilatometría podría basarse en las transformaciones de fase registradas en la curva inferior de la Figura 3.6.

Otros resultados que nos proporcionan elementos para la interpretación de nuestros

experimentos de Dilatometría en Yeso son los que publicaron en un artículo relacionado con el tema A. N. Christensen *et al.* [12]. Estos autores realizaron experimentos de deshidratación de muestras de Yeso en el intervalo de temperatura de 25 a 500 °C, en este caso, los experimentos de difracción se hicieron *in situ* con rayos X de radiación de Sincrotrón. Los resultados que obtuvieron se resumen de la siguiente forma:

- Detectaron un cambio de fase en el intervalo de 109-140 °C en el que el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Yeso) se transforma en $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (Basanita).
- Detectaron otro cambio de fase en el intervalo 165-172 °C en donde el $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ se transforma en Anhidrita soluble (AIII).
- Detectaron un cambio de fase en el intervalo de 280-462 °C en donde la Anhidrita soluble (AIII) “se transforma lentamente” en Anhidrita insoluble (AII).
- Por arriba de 462 °C detectaron que se estabiliza la Anhidrita insoluble (AII).

TABLA 3.2: Valores de α del yeso.

Intervalo (°C)	$\alpha (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$	error $_{\alpha} (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$
20-130	1.9574	0.0035
130-250	-2.4375	0.01114
250-330	-54.3327	0.2656
330-500	-4.2667	0.01942

Con estos resultados y la gráfica de Dilatometría se construyó un esquema viable de la distribución de fases de los Silicatos de Calcio que se forman durante el proceso de deshidratación del Yeso en el intervalo de 23 a 500 °C (Figura 3.8).

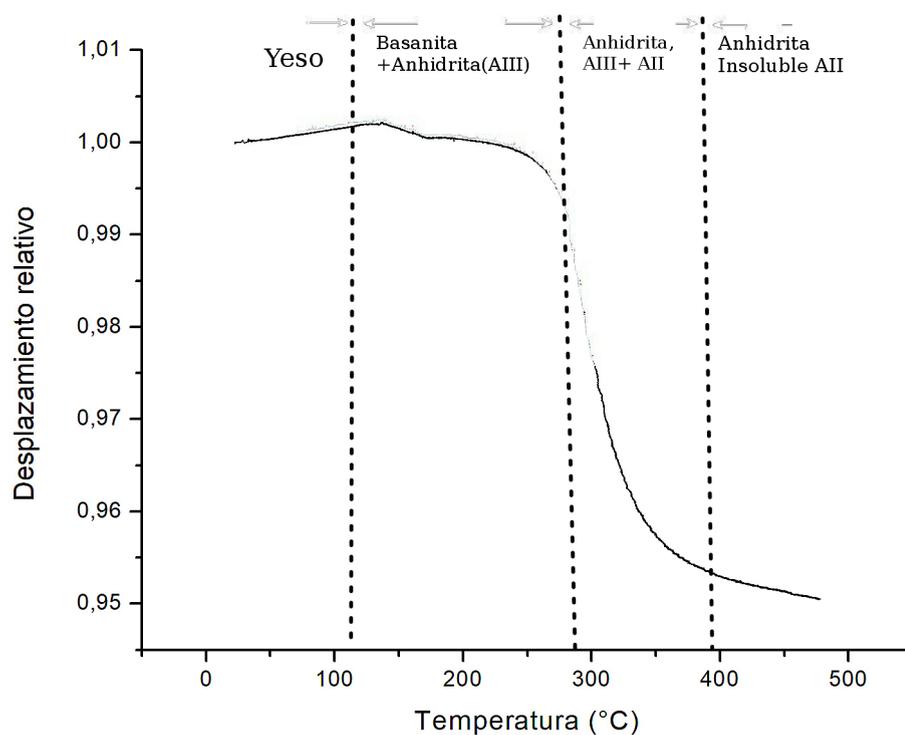


FIGURA 3.8: Posible distribución de fases de Silicatos de Calcio durante el proceso de deshidratación del Yeso.

Esta asignación es tentativa ya que deben existir ciertas discrepancias en las temperaturas de transición debidas a las diferentes condiciones de calentamiento del experimento de dilatometría con respecto a las del experimento de A. N. Christensen y col. En todo caso, el esquema general de las transiciones es razonable, se da por etapas y el Dilatómetro que se utilizó tiene la resolución suficiente para detectarlas.

3.2.3. Difracción de rayos X

A continuación se muestra una comparación de patrones de difracción del cristal de yeso, antes y después de las pruebas de dilatometría. Ambas se realizaron con una configuración estándar Bragg-Brentano en el difractor D8-Advance de Bruker, en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del IF-UNAM.

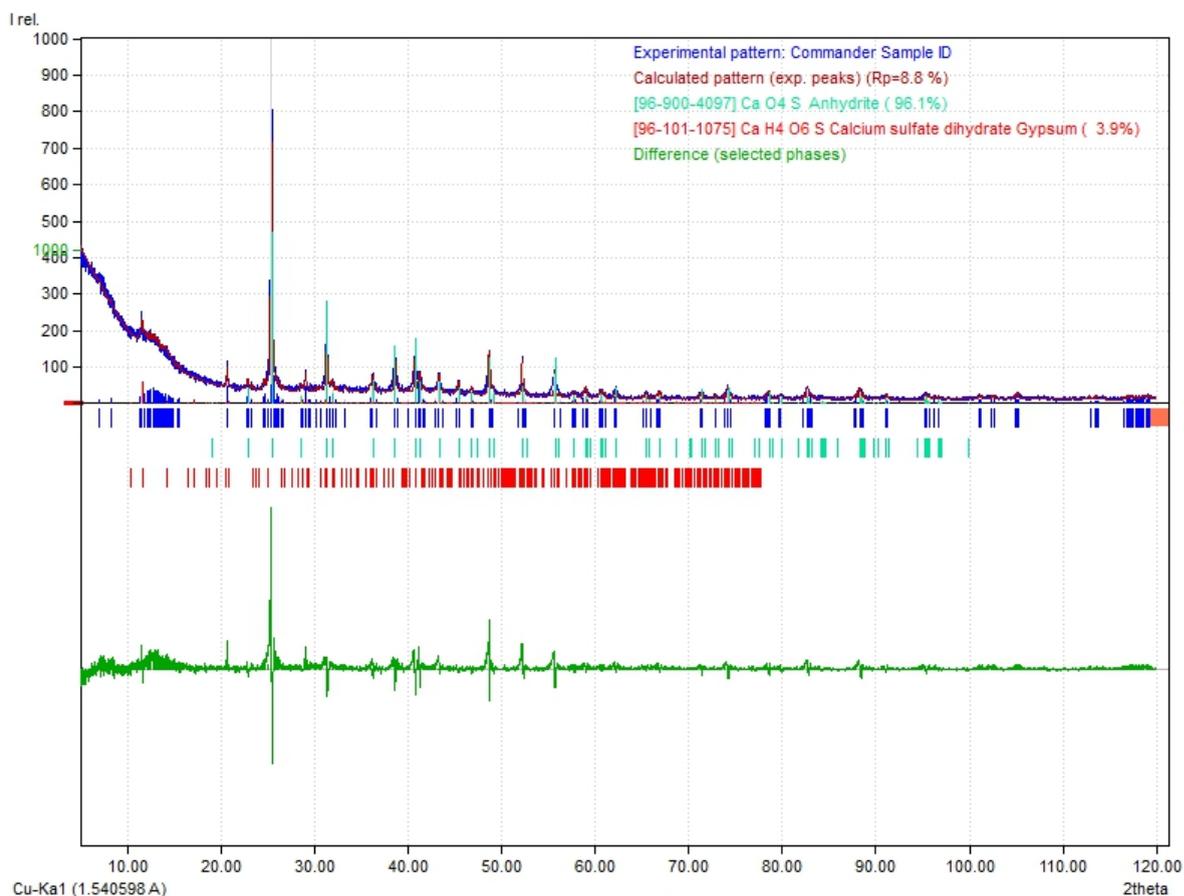


FIGURA 3.9: Comparación de patrones de difracción de rayos X de yeso y anhidrita.

En la figura 3.9, se muestran los patrones obtenidos por XRD de yeso y anhidrita, la principal diferencia entre los patrones es que en el caso de la anhidrita ya no aparece la contribución por el agua, lo cual en el caso del yeso parece parte del fondo. Con ello se afirma y se sostiene el argumento de la sección anterior de que el material se ha deshidratado. Además, los parámetros de red han cambiado, lo cual se esperaba por los resultados obtenidos por dilatometría. Con esta comparación de datos, hemos comprobado que el yeso se ha deshidratado, convirtiéndose en anhidrita, y que ha pasado de un sistema cristalino monoclinico con simetría $2/m$ ($a = 5.679(5)\text{\AA}$, $b = 15.202(14)\text{\AA}$, $c = 6.522(6)\text{\AA}$) a un sistema cristalino ortorrómbico con parámetros de red $a = (6.9995 \pm 0.3312 \times 10^{-3})\text{\AA}$, $b = (6.9935 \pm 0.3397 \times 10^{-3})\text{\AA}$ y $c = (6.2399 \pm 0.2441 \times 10^{-3})\text{\AA}$, y simetría $Ammm$.

3.2.4. Micro-Raman

Se hizo un análisis de las muestras cristalinas de Yeso antes y después del experimento de Dilatometría para garantizar que la muestra inicial era de Yeso y que al final después del calentamiento hasta 500 °C se tendría una muestra con la estructura de la Anhidrita. Empleamos para esto un micro espectrómetro Raman de la marca Thermo Fisher Scientific ($\lambda = 532$ nm) con una resolución espacial de 2 a 3 μm , con una resolución de 2 cm^{-1} , las mediciones se hicieron en el intervalo de 100 a 3600 cm^{-1} . Nuestros resultados fueron comparados con los reportados en la literatura [18].

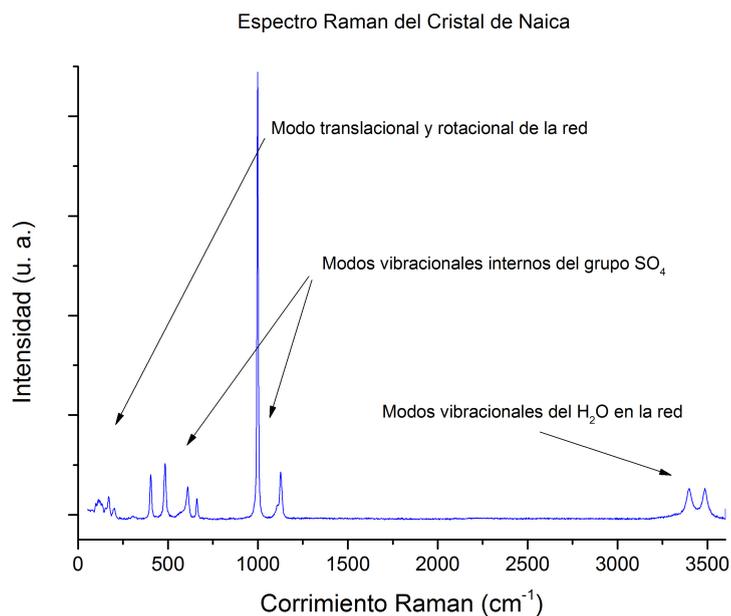


FIGURA 3.10: Espectro Raman característico del yeso, con los diferentes modos vibracionales identificados.

Además, la técnica resulta de mucha utilidad para la identificación de las fases hidratadas, hemi-hidratadas y des-hidratadas a partir del corrimiento en la frecuencia Raman de los modos vibracionales internos del grupo SO_4 y de los modos asociados a la molécula de H_2O incorporada en la red del yeso.

En la Figura 3.11 se comparan los espectros Raman de la muestra de cristal de yeso antes del experimento de expansión térmica en el intervalo de 950 a 3600 cm^{-1} y de la muestra recuperada al final del experimento.

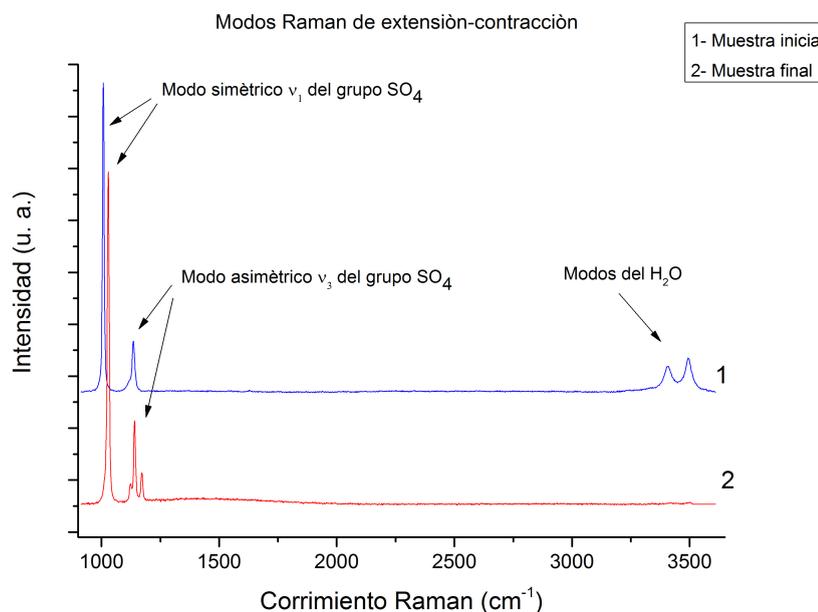


FIGURA 3.11: Modos Raman de extensión-contracción de la muestra de Yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).

Las diferencias entre ambos espectros son evidentes. Las bandas asociadas a los modos Raman de extensión-contracción del H₂O características del yeso han desaparecido completamente en la muestra recuperada del experimento de dilatación. Este resultado nos comprueba que el calentamiento hasta 500 °C genera en la muestra una fase deshidratada: la Anhidrita.

Por otro lado, las bandas correspondientes a los modos vibracionales internos (ν₁, ν₃) del grupo SO₄ también son diferentes. El modo simétrico ν₁ de la muestra recuperada aparece desplazado hacia la izquierda y la banda asociada al modo asimétrico ν₃ aparece como un triplete, estructura que es característica de la anhidrita [18]. Más aún, la posición del modo ν₁ en 1008cm⁻¹ de la muestra inicial coincide con la reportada para el yeso y la de la muestra recuperada (muestra final) en 1025cm⁻¹ con la de la anhidrita [18] (véase la Figura 3.12).

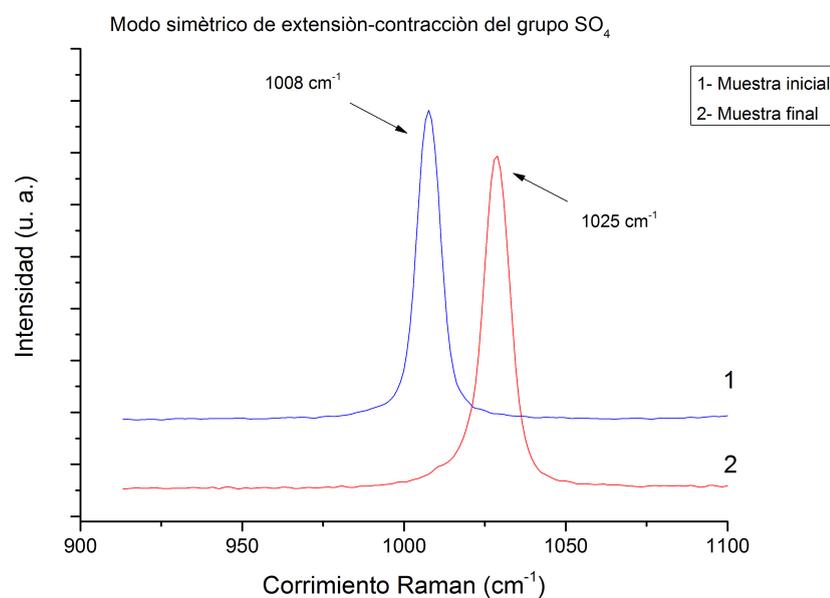


FIGURA 3.12: Posición del modo simétrico ν_1 de la muestra de yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).

Por lo tanto se puede afirmar que partiendo de una muestra de Yeso, al final del experimento de expansión térmica en el intervalo de 23 a 500 °C se obtiene una muestra de Anhidrita.

3.3. Conclusiones del capítulo

Se repitió 8 veces el experimento de expansión térmica en muestras de Yeso del mismo cristal y encontramos que el comportamiento de las muestras mono-cristalinas probadas en la misma dirección es completamente reproducible, es decir, en todos los casos se presentan las etapas de expansión-contracción que se reporta y también los análisis con espectroscopía Raman mostraron la transformación de Yeso a Anhidrita, es decir, como consecuencia del calentamiento hasta 500 °C en el Dilatómetro se consiguió la deshidratación completa del Yeso.

El empleo de muestras cristalinas de Yeso de Naica, nos permitió valorar el desempeño del dilatómetro que construimos para hacer experimentos de deshidratación de minerales, en este caso empleamos un mineral natural. Si bien es cierto que las pruebas de Dilatometría que hicimos no proporcionaron información específica acerca de las transformaciones estructurales que sufrió el Yeso con el calentamiento, si permitieron establecer intervalos de temperatura en los que se dan estas, a juzgar por las

comparaciones que hicimos con los experimentos de difracción de rayos X y de neutrones in situ reportados en la literatura [12, 23].

Referencias del capítulo

- [1] Paola Comodi, Sabrina Nazzareni, Leonid Dubrovinsky, and Marco Merlini. The high-pressure–high-temperature behavior of bassanite. *American Mineralogist*, 94(11-12):1596–1602, 11 2009. ISSN 0003-004X. doi: 10.2138/am.2009.3245. URL <https://doi.org/10.2138/am.2009.3245>.
- [2] Ingrid Garcés M. Yeso. *Minerales Industriales, Todo lo que mires está compuesto de ellos*, 1(1), Junio 2010.
- [3] Anna Szykiewicz, Fraser Goff, David Vaniman, and Michael J Pribil. Sulfur cycle in the Valles Caldera volcanic complex, New Mexico—letter 1: Sulfate sources in aqueous system, and implications for S isotope record in Gale Crater on mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 506:540–551, 2019.
- [4] CJ Renggli, AB Palm, PL King, and P Guagliardo. Implications of reactions between SO₂ and basaltic glasses for the mineralogy of planetary crusts. *Journal of Geophysical Research: Planets*.
- [5] H Nekvasil, NJ DiFrancesco, AD Rogers, AE Coraor, and PL King. Vapor-deposited minerals contributed to the martian surface during magmatic degassing. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2019.
- [6] Anneke Heins, Ilka Sötje, and Sabine Holst. Assessment of investigation techniques for scyphozoan statoliths, with focus on early development of the jellyfish *sanderia malayensis*. *Marine Ecology Progress Series*, 591:37–56, 2018.
- [7] Guangqing Chen, James A Tyburczy, and Thomas J Ahrens. Shock-induced devolatilization of calcium sulfate and implications for kt extinctions. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3-4):615–628, 1994.
- [8] R. Bennett. Electrically Conductive Building Material and Process for Producing It. *Google Patents*, 1(16), Febrero 2006.
- [9] Juan Manuel García-Ruiz, Roberto Villasuso, Carlos Ayora, Angels Canals, and Fermín Otálora. Formación de megacristales naturales de yeso en naica, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59(1):63–70, 2007.

-
- [10] DR Zimbelman, Robert O Rye, and GN Breit. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology*, 215(1-4):37–60, 2005.
- [11] WA Deer, RA Howie, J Zussman, J Bowles, and D Vaughan. Rock-forming minerals: Non-silicates: Oxides, hydroxides and sulphides. In *Geological Society of London*, 2011.
- [12] Axel Nørlund Christensen, Maja Olesen, Yngve Cerenius, and Torben R. Jensen. Formation and transformation of five different phases in the CaSO₄-H₂O System: Crystal Structure of the Subhydrate β -CaSO₄·0.5H₂O and Soluble Anhydrite CaSO₄. *Chemistry of Materials*, 20(6):2124–2132, 2008. doi: 10.1021/cm7027542. URL <https://doi.org/10.1021/cm7027542>.
- [13] Yongbo Tang, Jianming Gao, Chuanbei Liu, Xuemei Chen, and Yasong Zhao. Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite -caso₄. *ACS Omega*, 4(4):7636–7642, 2019. doi: 10.1021/acsomega.8b03476. URL <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03476>.
- [14] Axel Nørlund Christensen, Torben R. Jensen, and André Nonat. A new calcium sulfate hemi-hydrate. *Dalton Trans.*, 39:2044–2048, 2010. doi: 10.1039/B913648G. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B913648G>.
- [15] Horst Schmidt, Iris Paschke, Daniela Freyer, and Wolfgang Voigt. Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of caso₄·0.625 h₂o. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 67(6):467–475, 2011.
- [16] LS Ramsdell and EP Partridge. The crystal forms of calcium sulphate. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 14(2):59–74, 1929.
- [17] Tomasz M Stawski, Alexander Es Van Driessche, Mercedes Ossorio, Juan Diego Rodriguez-Blanco, Rogier Besselink, and Liane G Benning. Formation of calcium sulfate through the aggregation of sub-3 nanometre primary species. *Nature Communications*, 7:11177, 2016.
- [18] PSR Prasad, A Pradhan, and TN Gowd. In situ micro-raman investigation of dehydration mechanism in natural gypsum. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-*, 80(9):1203–1207, 2001.
- [19] Paolo Ballirano and Elisa Melis. Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam x-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(7):391–402, 2009.

- [20] ELISA MELIS. Thermal stability and kinetic study of $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system.
- [21] L Bucio, I Rosales, C Thions, Jacques Soullard, and E Orozco. Dehydration of a gypsum mineral induced by shock compression: a micro-Raman analysis. *Revista mexicana de física*, 62(5):470–474, 2016.
- [22] Ricardo Saúl García Jiménez. Calibración, prueba y aplicaciones de un dilatómetro con horno de reflexión esférico, 5 2016. tesis que para obtener el título de Licenciatura en Física.
- [23] W Abriel, K Reisdorf, and J Pannetier. Dehydration reactions of gypsum: A neutron and x-ray diffraction study. *Journal of solid state chemistry*, 85(1):23–30, 1990.

Capítulo 4

Zeolita

Zeolita es cualquier miembro de la familia de minerales de aluminosilicatos hidratados que contienen metales alcalinos y alcalinotérreos [1]. Las zeolitas se destacan por su flexibilidad para el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Tienen una estructura de armazón que encierra cavidades interconectadas ocupadas por grandes cationes metálicos y moléculas de agua [2, 3].

La característica estructural esencial de una zeolita es un marco tetraédrico tridimensional en el que cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros. Si todos los tetraedros contienen silicio, el marco sería neutral; la sustitución del silicio por aluminio crea un desequilibrio de carga y requiere que otros iones metálicos estén presentes en vacancias relativamente grandes del armazón. En las zeolitas naturales, estos iones metálicos son típicamente iones mono- o di-valentes, tales como sodio, potasio, magnesio, calcio y bario. Las zeolitas son similares a los minerales de feldspatos (tecto y aluminosilicatos), excepto que las cavidades son más grandes en las zeolitas y el agua está generalmente presente [4].

Estructuralmente, se clasifican por los tipos de unidades que componen el armazón, como los anillos o los tipos de poliedros. Las cavidades formadas por las unidades de armazón tienen diámetros que oscilan entre aproximadamente 2 y 8 Å, lo que permite un movimiento relativamente fácil de iones por las cavidades. Esta facilidad de movimiento de iones y agua dentro del marco permite en la zeolita la deshidratación reversible y el intercambio de cationes, propiedades que varían considerablemente con las diferencias químicas y estructurales. El carácter de deshidratación varía con la forma en que el agua está ligada en la estructura. Para aquellas zeolitas en las que el agua está fuertemente unida, la deshidratación ocurre a temperaturas relativamente altas; por el contrario, en ciertas zeolitas con grandes cavidades, parte del agua puede

liberarse a menores temperaturas. La tasa de intercambio iónico depende del tamaño y las conexiones entre las cavidades. Algunos iones se excluyen debido a propiedades estructurales específicas [3, 4].

La producción comercial con características estructurales y químicas particulares tiene como fin diferentes usos que incluyen la separación de hidrocarburos, como en la refinación de petróleo; secado de gases y líquidos; y control de la contaminación por adsorción molecular selectiva. Las zeolitas naturales se producen en las rocas volcánicas máficas (rocas con alto contenido de magnesio y hierro) como rellenos de cavidades, probablemente como resultado de la deposición de fluidos o vapores. En las rocas sedimentarias, las zeolitas aparecen como productos de alteración del vidrio volcánico y sirven como material de cementación en las rocas detríticas (rocas sedimentarias formadas por fragmentos); también se encuentran en rocas sedimentarias de origen marino y estos son los depósitos más extensos [3].

4.1. Experimentos

Debido a la característica de tener una deshidratación reversible se escogió a la zeolita como un mineral útil para el presente estudio, además que la identificación del subgrupo y el tipo de armazón que tienen simplifica la interpretación de las curvas de expansión térmica, en las cuales se espera ver una o varias discontinuidades debidas a la deshidratación. En particular se utilizó zeolita natural que fue identificada por XRD como escolecita. Estas muestras de zeolita se sometieron a pruebas de dilatometría, difracción de rayos X, infrarrojo, y micro-Raman.

4.1.1. Difracción de rayos X

En el caso de la zeolita, los resultados de XRD sirvieron para identificar la muestra, y para analizar la estructura de la muestra antes y después de la pruebas de dilatometría. También en el caso de la zeolita, los poros ocupados por agua están muy bien identificados dentro de la estructura de armazón de la zeolita (Figura 4.2), incluso este tipo de poros se les denomina cavidades zeolíticas y también aparecen en las pastas de cemento. A continuación se muestra una comparación de los patrones antes y después de las pruebas de dilatometría.

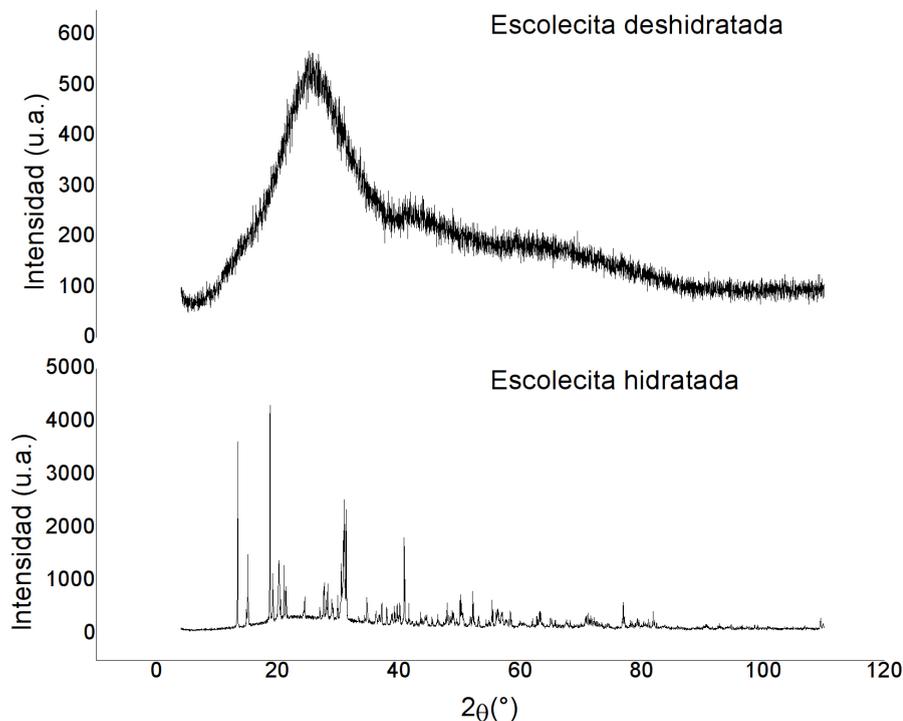


FIGURA 4.1: Comparación de patrones de XRD de la esquelita hidratada y deshidratada.

De acuerdo a los resultados de XRD, la identificación de la fase resultó ser esquelita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) con simetría espacial $F1d1$ y corresponde a las tarjetas 96-900-5549 y 96-900-5546 del *Crystallography Open Database* (COD) [5].

Además de la identificación de la fase, es evidente de la figura 4.1 que la esquelita se amorfiza (esto parece ocurrir en la segunda discontinuidad de la curva de dilatación, figura 4.3), es decir, que pierde la cristalinidad dada por la presencia de agua en la estructura de la zeolita, de lo cual se puede inferir que el agua en poros del tipo zeolítico, es responsables de mantener la estructura del material.

La amorfización como consecuencia del proceso de deshidratación es un indicio de que al quedarse sin agua las cavidades zeolíticas colapsan, lo cual aparece en los experimentos de dilatometría como una expansión térmica negativa

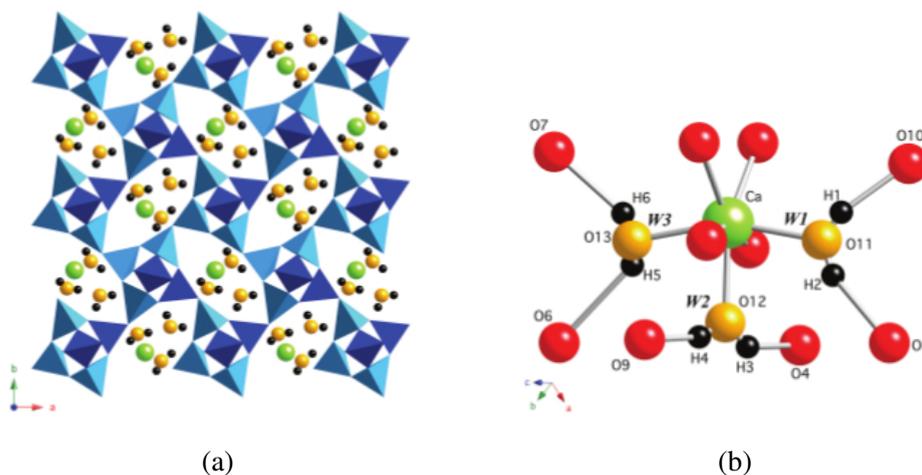


FIGURA 4.2: (a) Modelo estructural de la scolecita (b) Agrupación de iones de Ca [6].

Estos resultados son congruentes con lo reportado por [7], en donde además sus pruebas de TGA muestran que la deshidratación sucede en al menos 2 etapas, como se verá más adelante en los experimentos de dilatometría, y que también ya se había reportado en [8]. A la par de la deshidratación se propone que la amorfización es consecuencia del exceso de iones de Ca en los canales ocupados por agua [7].

4.1.2. Dilatometría

Para realizar las pruebas de dilatometría se utilizó el aparato descrito en en capítulo 2, en el cual se seleccionó una rampa de calentamiento de 20 a 500 °C con una razón de calentamiento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. Las muestras utilizadas de zeolita corresponden a una zeolita natural, estas muestras fueron cortadas para tener una longitud de 8 mm, y un diámetro menor a 3 mm. Los resultados de la dilatometría se muestran en las figuras 4.3.

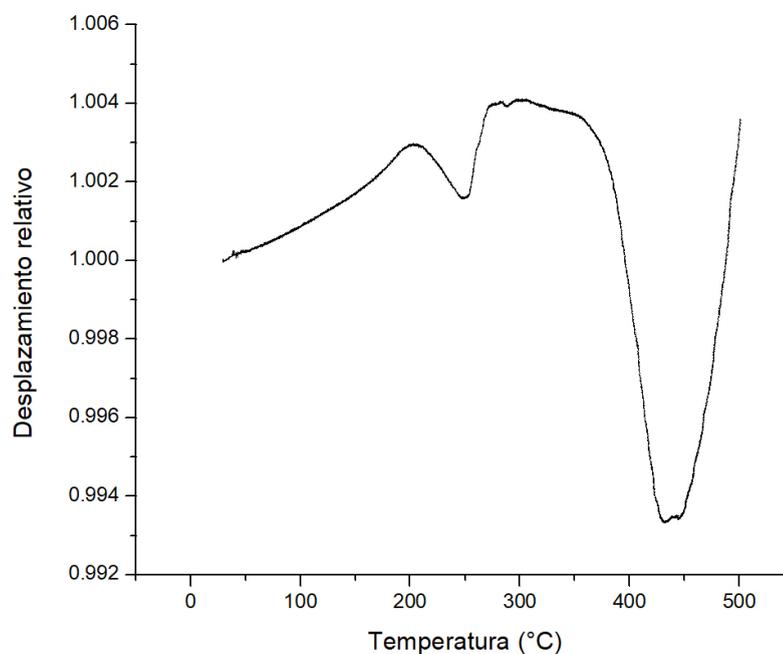


FIGURA 4.3: Expansión térmica de zeolita (escolecita).

En la figura 4.3 vemos el resultado de la expansión térmica de la zeolita del subgrupo escolecita. En esta curva de expansión térmica se pueden observar tres cambios en la dimensión vertical de la muestra, estos cambios son atribuidos a la deshidratación como se verá más adelante con las técnicas espectroscópicas. A diferencia de los otros minerales estudiados, en este caso se puede observar que en la primera y segunda etapa de deshidratación la expansión positiva de la zeolita, dada por el elongamiento de la distancia entre los átomos de la red, compite con la expansión negativa, dada por la salida de agua, siendo que en el caso del yeso, la etapa de la primera deshidratación es mucho mayor que la expansión térmica positiva de la red.

Con esta técnica se ha podido observar el proceso de deshidratación en un subgrupo de las zeolitas, en las que es evidente que la deshidratación ocurre en diferentes etapas, debido a las cavidades que forman el armazón de la zeolitas. Estos resultados muestran además la capacidad del instrumento, y que la técnica de dilatometría podría ser utilizada para la identificación de materiales, a la par de técnicas como TGA, y DSC.

La figura 4.3 muestra que en esta zeolita hay al menos tres cambios relevantes, los cuales se muestran siendo 'valles' en los cuales la expansión térmica de la zeolita pasa de tener una pendiente positiva (expansión) a tener una pendiente negativa (contracción) para continuar con una pendiente positiva, uno de esos cambios relevantes es la deshidratación, pero otro y que está confirmado por los resultados de

XRD es la amorfización del material que se le atribuye a un colapso de la estructura (Figura 4.2) que sucede al rededor de los 450 °C.

TABLA 4.1: Valores calculados de α para la escolecita.

Rango (°C)	$\alpha (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$	error $_{\alpha} (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$
20-200	1.5811	0.0036
200-250	-3.3870	0.0159
250-270	0.1189	0.0718
270-370	-44.4502	0.0069
370-430	-0.1808	0.0689
450-500	0.1892	0.0844

Estos resultados son congruentes con los resultados de TGA reportados en [7], además en [8] ya se reportaba que la deshidratación ocurría en dos pasos, además de acuerdo a [7] hay una fase intermedia llamada meta-escolecita antes de la amorfización, la cual ocurre entre 140 °C y 240 °C debido a la pérdida de una molécula de agua en la celda cristalina, a consecuencia de esto los cationes de Case reacomodan dentro de la estructura de armazón y posteriormente la fase de meta-escolecita se estabiliza hasta los 350°C donde ocurre la completa deshidratación y amorfización irreversible de la estructura. La técnica de dilatometría recupera resultados de TGA y de estudios in situ que han requerido técnicas más complicadas cómo difracción de rayos X por sincrotrón o difracción de neutrones combinadas con cámaras de temperatura, por lo que la técnica muestra su efectividad además de ser más rápida y barata.

Otro punto a favor de la técnica es definir las temperaturas en las que sucede la amorfización, ya que [9] asegura que la amorfización ocurre a temperaturas superiores a los 700 °C, mientras que [7] indica que la amorfización se da desde los 400 °C. La amorfización en los 400 °C se correlaciona y explicaría la pronunciada pendiente negativa mostrada en la figura 4.3, además de los difractogramas (figura 4.1).

4.1.3. Micro-Raman

Las mediciones de espectros en micro-Raman se realizaron con un equipo DXR de Thermo Scientific, con un láser de 532 nm, con un objetivo de microscopio de 50x. Se obtuvieron espectros para las muestras, antes y después de la expansión térmica, con

esto se pudo comparar los espectros y obtener información acerca de la deshidratación, y lo que parece ser un colapso estructural en las figuras 4.1 y 4.3.

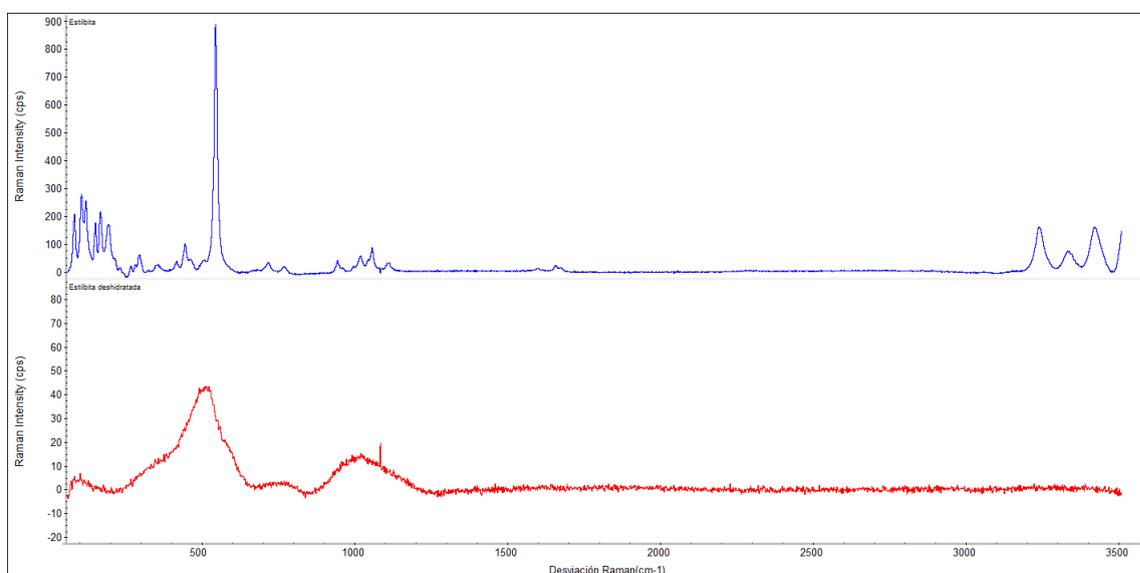


FIGURA 4.4: Comparación de los espectros de micro-Raman de eslebita, **antes** y **después** de la expansión térmica.

Los modos del agua en micro-Raman se encuentran entre 0 y 200cm^{-1} , y entre 3000 y 3500cm^{-1} los cuales están presentes en el espectro Raman de la eslebita antes de la expansión térmica y desaparecen después de la expansión térmica, con lo que se confirma la deshidratación de la zeolita. De acuerdo a [6] las bandas características de los modos vibracionales de O–H y O–O son 6, y en particular las bandas ≈ 3330 y $\approx 3580\text{cm}^{-1}$ son las que decrecen más rápido al aumentar la temperatura, por lo que la primera molécula de agua en salir de la eslebita es W2 (Figura 4.2 b). La asignación de bandas en la eslebita no se puede hacer por un criterio de correlación de distancias de OO y OH debido al desvío del ángulo en moléculas de agua por lo que las bandas que aparecen son bandas de modos combinados.

En la comparación de la figura 4.4 se puede apreciar que hubo una amorfización del material, y un colapso en la estructura debido a que las bandas más intensas desaparecen para formar sólo dos bandas muy anchas en comparación con las anteriores, y de acuerdo a los resultados de dilatometría la deshidratación sucede en más de una etapa lo que le permite al material tener un reacomodo largo, pero no llega a cristalizar, a esto se le llama el colapso de la estructura. Por la estructura característica de la zeolita, al salir el agua de esta se producen enormes huecos, los cuales no pueden ser mantenidos al seguir aumentando la temperatura.

4.2. Conclusiones del capítulo

Las zeolitas tienen importantes aplicaciones tecnológicas como catalizadores en reacciones a altas temperaturas [10] dónde el agua es un factor a considerar, o para remover metales pesados en aguas de desechos industriales [11]. Por ello es necesario entender y estudiar los mecanismos de hidratación y deshidratación en zeolitas, y al utilizar una técnica como la dilatometría se pueden resolver controversias acerca de la temperatura en la que ocurren cambios de fase y pérdidas de agua.

Mediante la técnica de dilatometría se pudieron identificar las etapas de deshidratación de dos subgrupos del grupo de minerales tectosilicatos de las zeolitas. Con las etapas de deshidratación se pudo hacer una aproximación del tamaño de los poros formados por el armazón de las zeolitas. Se continúa mostrando los alcances de la técnica de dilatometría que puede ser usada en futuro para identificación de minerales, ya que a pesar de que existen bases de datos de propiedades térmicas de varios materiales, no existen o no se encuentran disponibles curvas de expansión térmica, además que muchos de los equipos de dilatometría comerciales son de bulbo o de rodillos horizontales, por lo que habría discrepancia en los . Los resultados de espectroscopía son de gran ayuda para respaldar y explicar lo sucedido antes y después de la expansión térmica. En particular se observa en FT-IR, y micro-Raman la falta de bandas correspondientes a grupos OH, los cuales son interpretados como moléculas de agua atrapadas, y la estrechez de las bandas características como consecuencia de una estructura más compacta y menos amorfa. Los sitios en los que se guarda el agua en la zeolita son grandes y muy bien identificados, por lo que los resultados de espectroscopía y dilatometría permiten asegurar un colapso en la estructura, ya que la deshidratación de la zeolita deja huecos sin ocupar que terminan por ceder al ir aumentando la temperatura, este colapso de la estructura de armazón provoca la amorfización de la esolecita, como fue confirmado por XRD y micro-Raman, en particular porque se alcanzó una fase en la que ya no es reversible la deshidratación.

Referencias del capítulo

- [1] Dana tectosilicate classification zeolite group. URL <http://webmineral.com/dana/dana.php?class=77#.XQFIWJJKi00>.

-
- [2] Zeolites statistics and information. URL <https://www.usgs.gov/centers/nmic/zeolites-statistics-and-information>.
- [3] The Editors of Encyclopaedia Britannica. Zeolite, Dec 2018. URL <https://www.britannica.com/science/zeolite>.
- [4] D.W. Breck. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Wiley-Interscience Publication. Wiley, 1973. ISBN 9780471099857. URL <https://books.google.com.mx/books?id=aY0vAQAAIAAJ>.
- [5] Armel Le Bail. URL <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [6] BA Kolesov and CA Geiger. Behavior of h₂o molecules in the channels of natrolite and scolecite: A raman and ir spectroscopic investigation of hydrous microporous silicates. *American Mineralogist*, 91(7):1039–1048, 2006.
- [7] Georgia Cametti, Rosa Micaela Danisi, Thomas Armbruster, and Mariko Nagashima. De-and re-hydration of scolecite revisited: An in situ single-crystal x-ray study under low and high humidity conditions. *Microporous and mesoporous materials*, 208:171–180, 2015.
- [8] Glauco Gottardi and Ermanno Galli. *Natural zeolites*, volume 18. Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] K Shiva Prasad, PSR Prasad, and SR Sharma. Infrared spectroscopic study of phase transitions in natural scolecite. 2005.
- [10] Hsiu-Wen Wang and David L Bish. Infrared spectroscopic characterization of dehydration and accompanying phase transition behaviors in nat-topology zeolites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39(4):277–293, 2012.
- [11] MA Almalih, A Salih, AA Dafaallah, SAA Magid, AME Gizouli, and AS Tilal. Removal of heavy metal ions from industrial wastewater by scolecite. *J Environ Anal Toxicol*, 5(302):2161–0525, 2015.

Capítulo 5

Pastas de cemento

Hoy en día, el concreto es el material sintético de mayor producción a nivel mundial, con un consumo de más de 4.65 mil millones de toneladas [1, 2], siendo también uno de los sistemas inorgánicos más complejos. Por ello estudiar el cemento, que es el principal componente del concreto tiene un interés más allá de lo académico y de la ciencia básica por su gran impacto en la vida cotidiana.

Aún después de varios años de estudio del cemento, aún quedan dudas básicas respecto a su estructura interna, desde la escala de nanómetros a la macroescala, sus efectos en el comportamiento del concreto, los mecanismos físicos y químicos involucrados en la reacción de hidratación, la mayoría de estas preguntas pertenecen al producto primario de la hidratación y fase de unión del cemento Portland, que es el gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) [3].

El cemento es una mezcla compleja de fases inorgánicas, constituida principalmente por silicatos de calcio y aluminatos. Se produce calentando una mezcla de piedra caliza y arcilla por encima de 1450 °C. Un bajo porcentaje de sulfato de calcio se agrega a los nódulos obtenidos del clinker (producto horneado que se muele para la fabricación del cemento Portland) y se tritura finamente para producir el polvo de cemento final. Las fases principales en un cemento Portland típico son alita, belita, aluminato y ferrita. La alita es esencialmente silicato tricálcico (Ca_3SiO_5 , en notación simplificada C_3S): generalmente constituye el 50-70% de la masa total. En los cementos convencionales, es la fase más importante, ya que determina el tiempo de fraguado y el desarrollo de la resistencia a corto plazo. La belita es silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 , en notación simplificada C_2S , generalmente el polimorfo β). Constituye el 15-30% de todo el clinker; la tasa de hidratación de la belita es muy lenta, por lo que contribuye sustancialmente al desarrollo de la resistencia a largo plazo. El aluminato

($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, en notación simplificada C_3A) y la ferrita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, en notación simplificada C_4AF) son respectivamente el 5-10% y el 5-15% de los cementos Portland típicos: reaccionan químicamente muy rápido con agua, formando una serie de especies hidratadas metaestables, que eventualmente se transforman y se convierten en una fase estable final que muestra una estructura cúbica (C_3AH_6). La velocidad de reacción del aluminato es tan alta que puede causar un fraguado perjudicial, a menos que se agregue un agente de control del fraguado, como el yeso [4].

TABLA 5.1: Composición del tipo de cemento empleado en los experimentos de Dilatometría

Fase	Silicato Tricalcico	Silicato Dicálcico	Aluminato Tricálcico	Aluminato Tricálcico	Sulfato del Calcio Dihidratado
Nombre mineralógico	Alita	Belita	Celita	Ferrita	Yeso
Composición química	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO}$	$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Porcentaje en el polvo del cemento	50-70	15-30	5-10	5-15	4-6

La hidratación del cemento es un proceso exotérmico complejo que sucede por etapas y en el que el desprendimiento de la mayor parte de calor transcurre durante las primeras 24 horas. Para estudiar la hidratación de los cementos se hacen experimentos de calorimetría isotérmica, en la figura 5.1 aparece representada esquemáticamente una curva típica de desprendimiento de calor como función del tiempo durante la hidratación inicial de cemento tipo Portland. En la etapa 1 se produce la hidratación rápida del C_3A , para controlar la velocidad de hidratación de este mineral se agrega cierta cantidad de Yeso al Cemento inicial. Durante las etapas 2, 3 y 4 sucede la hidratación del C_3S y del C_4AF , la hidratación del C_3S es la que proporciona la resistencia mecánica inicial a las pastas de cemento hidratadas. Las etapas 2 y 3 son muy importantes desde el punto de vista básico y tecnológico porque en estas dos empieza la nucleación y el crecimiento de la nano y microestructura inicial que definirán las propiedades futuras de la pasta de cemento, de particular importancia es la etapa 3 ya que esta define el tiempo de fraguado de la pasta (setting), es decir la zona temporal de trabajabilidad o moldeabilidad de las pastas de cemento que es necesario

conocer para las prácticas constructivas civiles. Después del primer día de hidratación, comienza la hidratación de C_2S la cual transcurre lentamente y se prolonga por varios meses, la hidratación del C_2S proporciona la resistencia mecánica de largo plazo a las pastas de cemento, propiedad también importante en los procesos de construcción.

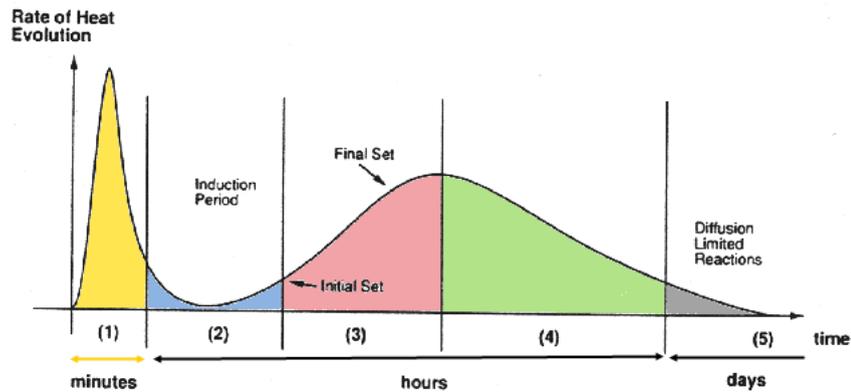
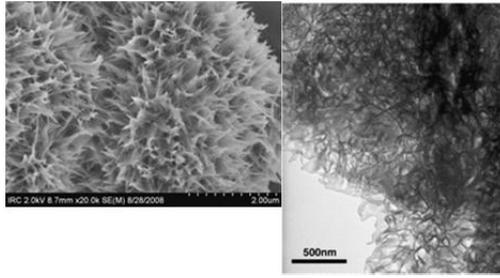


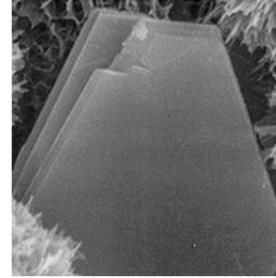
FIGURA 5.1: Representación esquemática de las etapas de la hidratación del cemento [5].

Los principales productos de hidratación que se generan con los minerales sintéticos del cemento tipo Portland durante su hidratación son los siguientes:

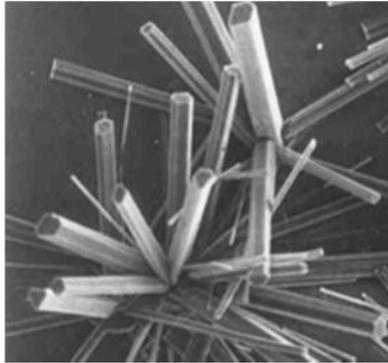
- $C_3S + C_2S + H_2O \rightarrow$ gel de CSH + Portlandita
- $C_3A + \text{Yeso} + H_2O \rightarrow$ Etringita
- $C_3S + \text{Etringita} \rightarrow$ Monosulfato



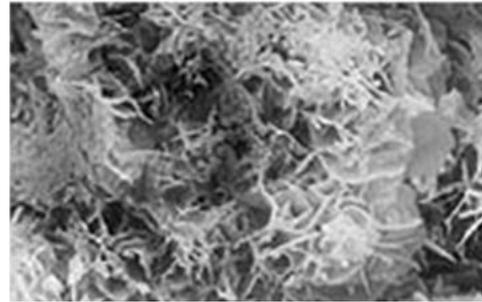
a) Estructura de gel de C-S-H.



b) Estructura laminar de la portlandita.



c) Etringita.



d) Monosulfato.

FIGURA 5.2: Micrografías de productos de hidratación [5].

El aglutinante fundamental de las pastas de cemento es el silicato de calcio hidratado (CSH) y en consecuencia es el que le proporciona a estas su resistencia a la fractura a corto y largo plazo. Por eso durante muchos años ha sido muy importante el estudio de la estructura de esta fase hidratada a nivel microscópico y nanoscópico para entender sus propiedades mecánicas y los factores que las modifican. Desde la década de los 50's se han propuesto, al menos, seis modelos para explicar la estructura del CSH. Estos modelos se agrupan en dos clases, los modelos tipo laminar y los modelos tipo coloidal (Tabla 5.2). Sin embargo, en todos ellos la cantidad de agua incorporada y su distribución entre láminas o entre las partículas coloidales juega un papel fundamental en las propiedades fisicoquímicas del silicato de calcio hidratado [6].

TABLA 5.2: Sumario de modelos para la estructura nanométrica del C-S-H [7].

Autores	Base Experimental Principal	Tipo	Características Seleccionadas
Powers (1958)	Asorción de agua Volumen de poros	Coloidal	Todos los productos son partículas de gel, 28% del volumen del poro del gel
Kantro, Brunauer, Weiss (1970)	Histéresis de adsorción de agua	Lámina Tobermorita	Gel de gran área superficial
Feldman Sereda (1970)	Adsorción de Nitrógeno, Longitud vs Humedad relativa (HR), Módulo vs HR, Peso vs HR	Láminas	Estructura arcillosa con un rol importante del agua entre láminas
Wittmann (1979)	Módulo vs HR	Coloidal	Rol importante del agua entre espacios entre partículas
Jennings (2000)	Densidad, composición, área superficial fractalidad	Coloidal	Reconciliar tantas características físicas diferentes como sea posible

De todos los modelos propuestos hasta ahora, el modelo Coloidal de Jennings es el que aparentemente permite explicar la mayoría de las propiedades que muestran las pastas de cemento [8]. En su modelo, Jennings considera al C-S-H como un gel de nanopartículas con estructuras cristalinas laminares similares a las de la Tobermorita [9], en donde cada lámina está formada por cadenas de poliedros Ca–O en coordinación eptahédrica cubiertas por átomos de Si en coordinación tetrahédrica y átomos de calcio entre las láminas (ver figura 5.3), una descripción más detallada de la estructura cristalina de estas nanopartículas aparece en la referencia [10].

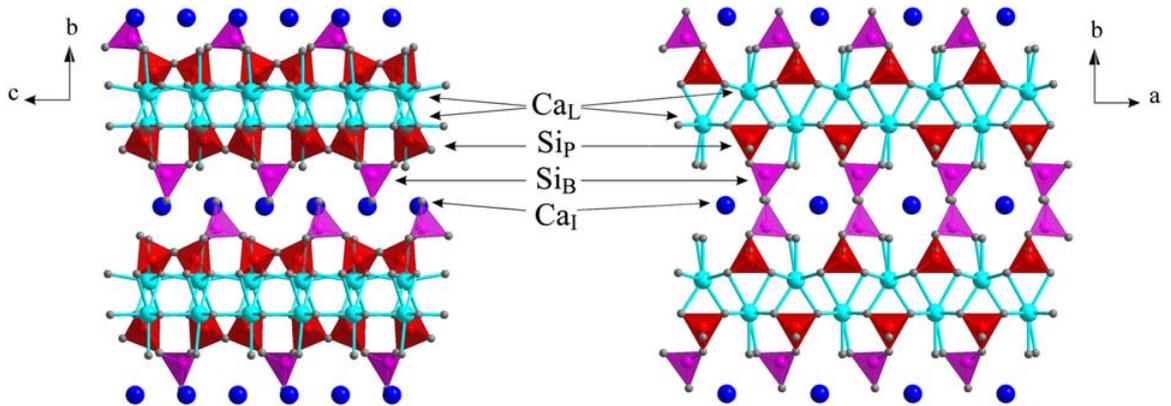


FIGURA 5.3: Diagrama de los planos *ab* y *bc* de la estructura de las nanopartículas de gel CSH [11].

Estas nanopartículas coalescen en forma de cúmulos durante las primeras etapas de hidratación del C_3S y del C_2S , un esquema de estos cúmulos aparece en la figura 5.4

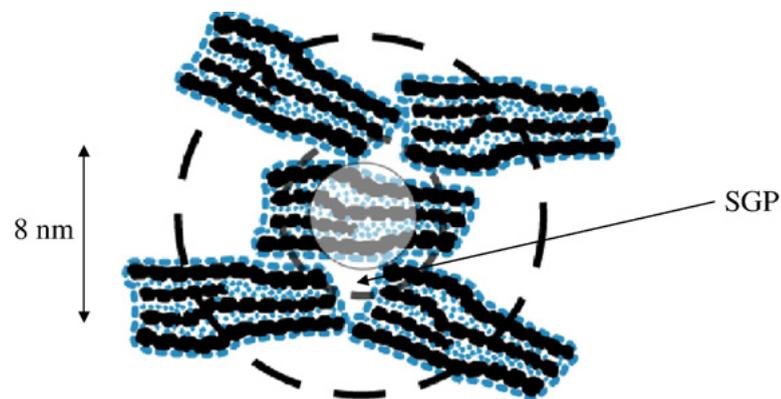


FIGURA 5.4: Esquema de un cúmulo de nanopartículas de CSH [8].

Dichos cúmulos contienen agua atrapada en la superficie y entre las láminas de las nanopartícula y además, en los poros de pequeñas dimensiones ($\approx 2 - 4$ nm) entre las nanopartículas, señalados como *SGP* en la figura 5.4.

Conforme transcurre la hidratación de los silicatos de calcio, los cúmulos se integran a su vez en redes amorfas como la que aparece en la figura 5.5.

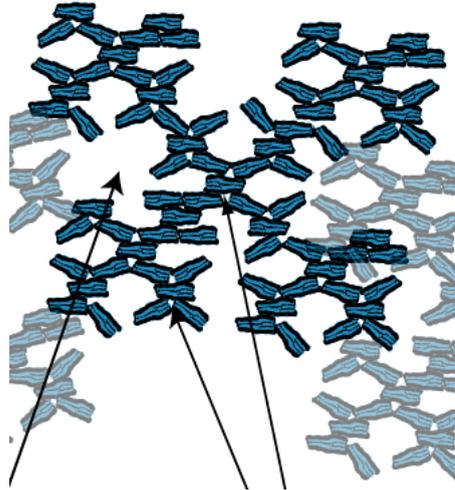


FIGURA 5.5: Modelo de redes de cúmulos de nanopartículas [8].

En la estructura de las redes de cúmulos de Jennings aparecen poros de mayores dimensiones ($\approx 6 - 12$ nm) en los que también hay agua atrapada. Según Jennings [11], existen cuatro tipos de agua atrapada en la estructura del gel de CSH:

- Agua entre las láminas que ocupan espacios del orden de 1 nm.
- Agua en los poros del gel de tamaño del orden de 1 a 10 nm.
- Agua en los poros capilares de ancho superior a los 10 nm.
- Agua superficial, es la capa delgada de agua absorbida en la superficie de poros vacíos.

Según el modelo, los diferentes tipos de agua pueden salir y entrar isotérmicamente de la estructura del gel cuando se presentan variaciones en la humedad relativa ambiental, tal como sucede con las zeolitas, la sílica gel y ciertas arcillas. En la figura 5.6 aparece un modelo de deshidratación-hidratación del gel de CSH a nivel nanoscópico.

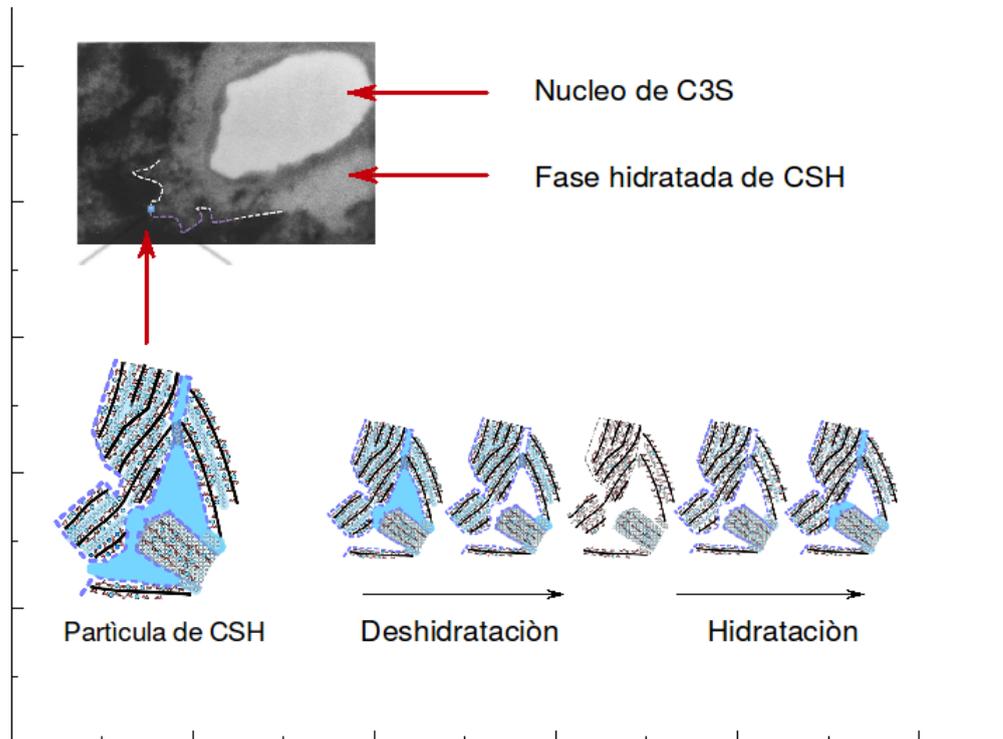


FIGURA 5.6: Esquema del proceso de deshidratación-hidratación en el gel de CSH a nivel nanoscópico [11].

5.1. Modelos de hidratación y porosidad

Como se vio anteriormente, el cemento tiene varias fases presentes, y al hidratarse producen nuevas fases, algunas se cristalizan, algunas permanecen amorfas, por ello es un material muy complejo y difícil de estudiar. Para poder interpretar mejor los resultados experimentales se han propuesto diferentes modelos que abordan el problema desde la nucleación y crecimiento de granos, la formación de poros, y la hidratación (y deshidratación) del cemento.

En particular, se presentan dos modelos, uno de ellos parte de la teoría de elasticidad y los efectos de curvatura en las propiedades termodinámicas del material; el otro modelo propone una microestructura del C-S-H que explicaría muchas de las propiedades del material, así como las discrepancias en mediciones.

5.1.1. Material poroso parcialmente saturado

El caso del cemento se puede tratar como un material poroso parcialmente saturado [12], en el cual más de un fluido ocupa el espacio poroso, y al menos un fluido se encuentra bajo una presión finita.

En el caso de las pastas de cemento se tienen dos fluidos, agua y aire, para los cuales se puede definir la presión capilar como $p_c = p_{agua} - p_{aire}$. Si además, se hace la suposición de que la presión del agua es mucho mayor que la presión del aire, en particular al secarse el cemento se tiene que la tensión volumétrica ε_V está dada por

$$\varepsilon_V = S_a p_c \left(\frac{1}{K_b} - \frac{1}{K_s} \right) \quad (5.1)$$

donde S_a es la fracción volumétrica de espacio poroso ocupado por el agua, es decir, la saturación de agua; K_b y K_s son los módulos de compresibilidad del material poroso y del grano que forman el material, respectivamente. La forma de la ecuación 5.1 recuerda a los efectos de capilaridad [13], por lo que la diferencia de los inversos de los módulos podría también interpretarse como una diferencia entre curvaturas, por lo que se podría aplicar la ecuación de Kelvin y con ello explicar las diferentes etapas de deshidratación.

5.1.2. Microestructura de C-S-H

Este modelo de microestructura busca explicar algunas observaciones (área superficial específica, densidades, tamaño de poro y agua contenida en diferentes condiciones de hidratación) proponiendo una estructura a diferentes escalas [14], en particular en la escala de 1 a 100 nm.

Primero, este modelo asume que la unidad mínima tiene una forma esférica, por lo que el área superficial específica (S) está relacionada con la densidad y el radio por

$$S = \frac{3}{\rho r} \quad (5.2)$$

La diferencia de valores de S obtenidos SAXS y SANS, y su dependencia en el cálculo del grado de reacción llevaron a este modelo a proponer la existencia de C-S-H de baja y de alta densidad, es decir, en la formación de C-S-H y pastas de cementos coexisten dos fases de C-S-H, una de baja densidad, y otra de alta densidad.

Durante el periodo de nucleación y crecimiento, la mayor parte del C-S-H formado es de baja densidad, lo cual es consistente con las mediciones obtenidas para S por

SANS, y la porosidad reportada en este periodo. El siguiente periodo de la cinética del cemento está dominada por la formación de C-S-H de alta densidad, y ayuda a explicar las discrepancias entre la porosimetría con nitrógeno y con helio.

Finalmente, según este modelo bastaría conocer el volumen molar de C-S-H para completar la reacción de precipitación que ocurre, y las proporciones de C-S-H de alta y baja densidad para explicar la porosidad, y tipos de poros o espacios capilares donde queda agua atrapada.

5.2. Experimentos

Para estos experimentos se utilizó un cemento Portland común fabricado en México, su composición se muestra en la Tabla 5.3. El carbonato de calcio que aparece en la Tabla 5.3, se agrega como material de relleno para ahorrar cemento en los procesos constructivos.

Se trabajó con muestras extraídas de pastas maduras de cemento fabricadas originalmente con una relación agua/cemento = 0.4 y endurecidas en condiciones ambientales de laboratorio durante 30 meses aproximadamente.

TABLA 5.3: Composición del cemento Portland empleado en los experimentos de Dilatometría.

Fase	Fórmula	Fase(%)
Alita	C3S	50.1
Belita	C2S	8.63
Celita	C2A	1.73
Ferrita	C4AF	3.73
Yeso	CaSO ₄ – H ₂ O	3.72
Carbonato de Calcio	CaCO ₃	32.09

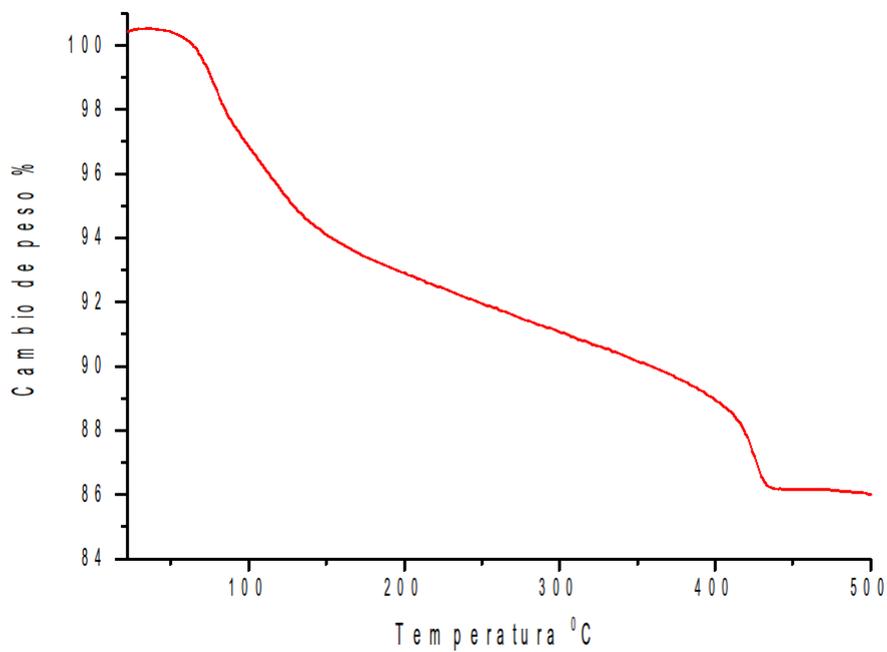
Tres tipos de Experimentos se realizaron con esas muestras:

- Experimentos de Termogravimetría (TGA) con Espectrometría de Masas (MS) simultánea en muestras de pasta de cemento desde temperatura ambiente hasta 500 °C

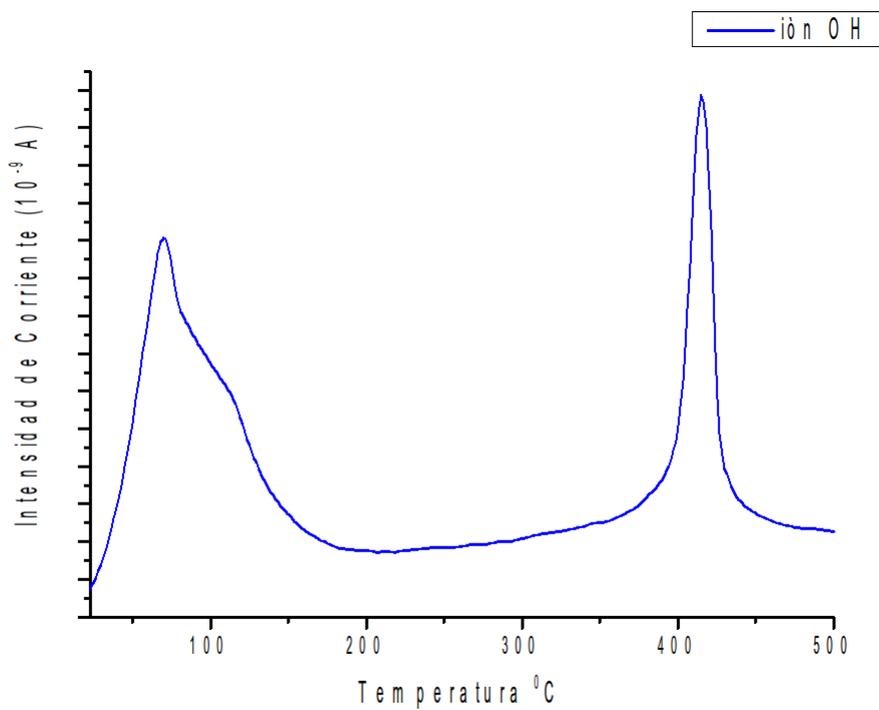
- Experimentos de Dilatometría en muestras de pasta de cemento desde temperatura ambiente hasta 500 °C con el instrumento que descrito en el Capítulo 2.
- Experimentos de difracción de rayos X en muestras de pasta de cemento antes y después de ser calentadas hasta 500 °C.

5.2.1. Termogravimetría con Espectrometría de Masas

Las pruebas de Termogravimetría con Espectrometría de Masas simultánea se hicieron en un instrumento de la marca Netzch-Thermal-Analysis en el intervalo de temperaturas de 22 a 500 °C con una razón de calentamiento de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, las gráficas obtenidas aparecen en la figura 5.7.



(a)



(b)

FIGURA 5.7: TGA (a) y espectro MS (b) obtenidos con una muestra de pasta de cemento endurecida por 30 meses, el espectro MS corresponde al ión OH.

En la gráfica del TGA se observa que la pérdida de peso de la muestra sucede en tres etapas, la primera ubicada en el intervalo de temperatura de 70 a 150 °C, la segunda de 150 a 400 °C y la tercera de 400 a 450 °C aproximadamente. La gráfica de Espectrometría de Masas (MS) revela tres picos correspondientes al desprendimiento de iones OH, los dos primeros asociados a la primera etapa y el último a la tercera, en la segunda etapa de los 150 a 400 °C el desprendimiento de iones OH es paulatino. Los resultados de los experimentos de TGA son similares a los que han reportado otros investigadores, todos ellos coinciden en que la pérdida de masa que se observa en las pastas de cemento hidratadas con el incremento de la temperatura está relacionada con una sucesión de transformaciones de fase en el siguiente orden: Etringita – CSH – Portlandita (CH) y por arriba de los 500 °C se descomponen las fases carbonatadas de las pastas de cemento [10]. Las temperaturas de descomposición de la Etringita y de gel de CSH se traslapan en el intervalo que va de 70 a 150 °C como lo observamos en nuestros resultados y la descomposición de la Portlandita (CH) ocurre en el intervalo de 400 a 550 °C dependiendo de las características de la pasta (relación agua-cemento, relación Calcio-Silicio y otras), en nuestro caso esto sucede en el intervalo de 400 a 500 °C.

5.2.2. Difracción de rayos X

El cemento utilizado para realizar los experimentos fue cemento simple, formado principalmente por portlandita o silicato tricálcico, aún así se hicieron pruebas de caracterización, la primera de estas pruebas fue difracción de rayos X, la cual sirvió para identificar las fases presentes en el cemento, antes y después del calentamiento.

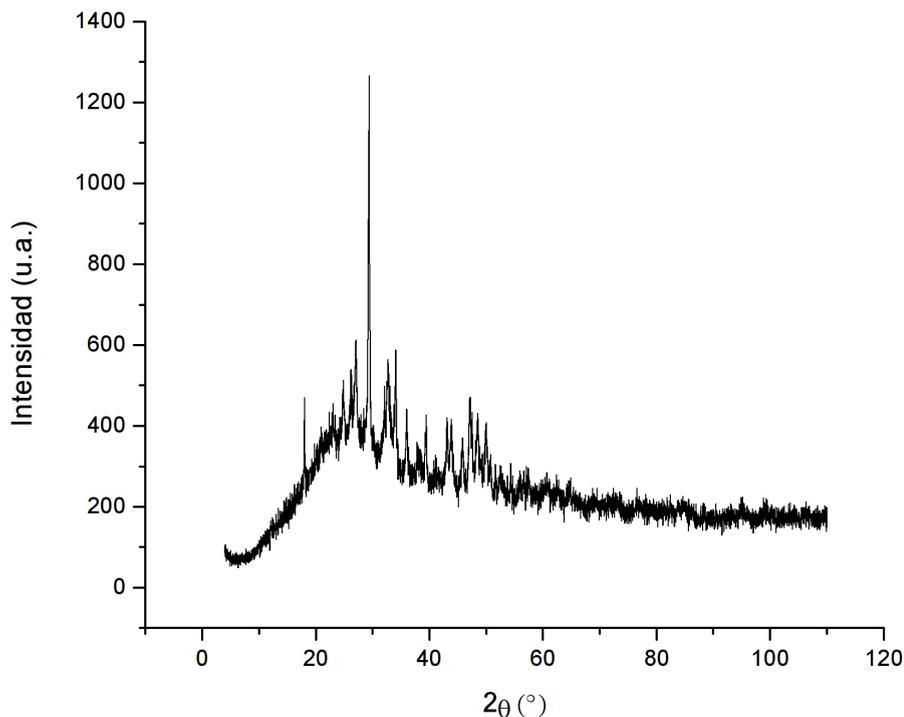


FIGURA 5.8: Difractograma de una muestra de pasta de cemento antes de la prueba de Dilatometría.

Antes de la prueba de Dilatometría, el difractograma de una muestra tomada de la pasta de cemento almacenada durante 30 meses se caracteriza por la presencia una estructura cristalina sobre en un fondo muy ancho que podría estar relacionado con la estructura amorfa del gel de CSH. Después de 30 meses es de esperarse que los silicatos tricálcico y dicálcico iniciales se hayan transformado totalmente en silicato de calcio hidratado (CSH).

El primer pico a la izquierda que se observa en la figura 5.8 corresponde a la Portlandita y el más intenso está en la región donde aparecen reflexiones de la Alita y de la Calcita [15]. Una identificación preliminar de las fases presentes en este espectro realizada mediante la base de datos del programa *MATCH!3* nos indicó la presencia mayoritaria de fases relacionadas con la calcita.

Después de la prueba de Dilatometría el difractograma que se obtuvo muestra una elevada cristalinidad, esto podría indicar que durante el enfriamiento lento de la pasta de cemento, se da un proceso de recristalización en la muestra, de hecho, los picos mas intensos que aparecen en la zona 2θ de 30° a 35° están en la región donde aparecen reflexiones asociadas a la Alita, la Belita y la tobermorita [16–18]. También se hizo una identificación preliminar de las fases presentes en este espectro, encontramos que

la Tobermorita y algunas fases asociadas con ella son las mayoritarias, aunque también aparece algo de Portlandita en la zona de los 18° .

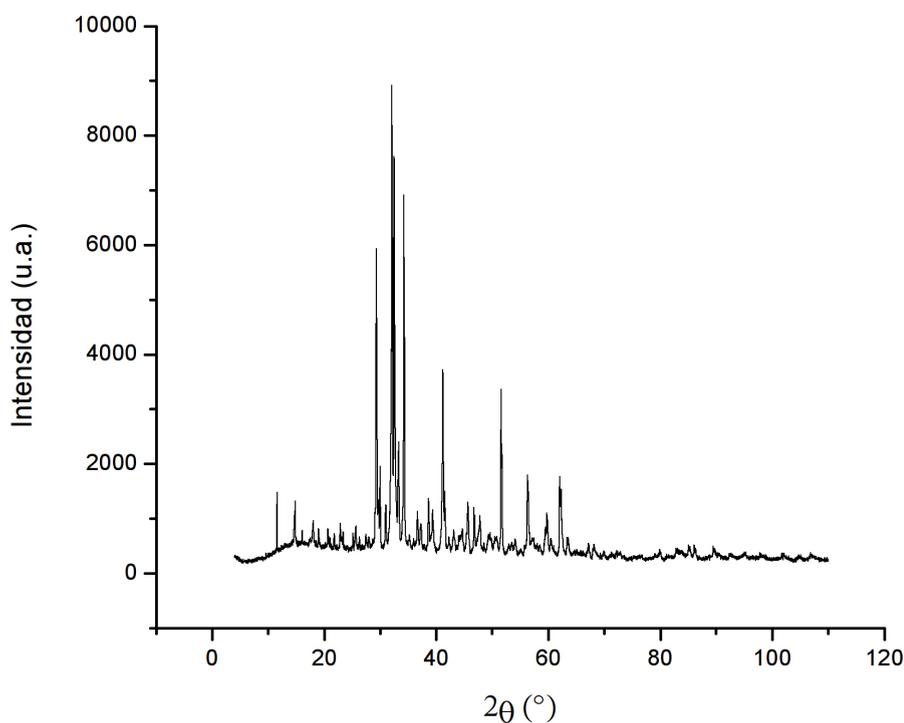


FIGURA 5.9: Difractogramas de una muestra de pasta de cemento después de la prueba de Dilatometría.

La hipótesis que se propone es que al desprenderse la mayor parte del agua ligada al gel de CSH durante el calentamiento hasta los 500°C , la estructura de poliedros de coordinación del calcio y del silicio que quedan podrían reacomodarse durante el enfriamiento lento de la muestra para dar lugar a las fases cristalinas que se detectaron. Sigue una investigación mas profunda en la que tendríamos que hacer el refinamiento de los espectros de rayos X por el método de Rietveld, para hacer una identificación detallada de todas las fases que se forman durante este proceso de recristalización.

5.2.3. Espectroscopía Micro-Raman

Los espectros Raman del cemento simple se obtuvieron con el equipo DXR de ThermoScientific, el cual tenía montado un láser de 532 nm , y se utilizó un objetivo de microscopio de $50\times$.

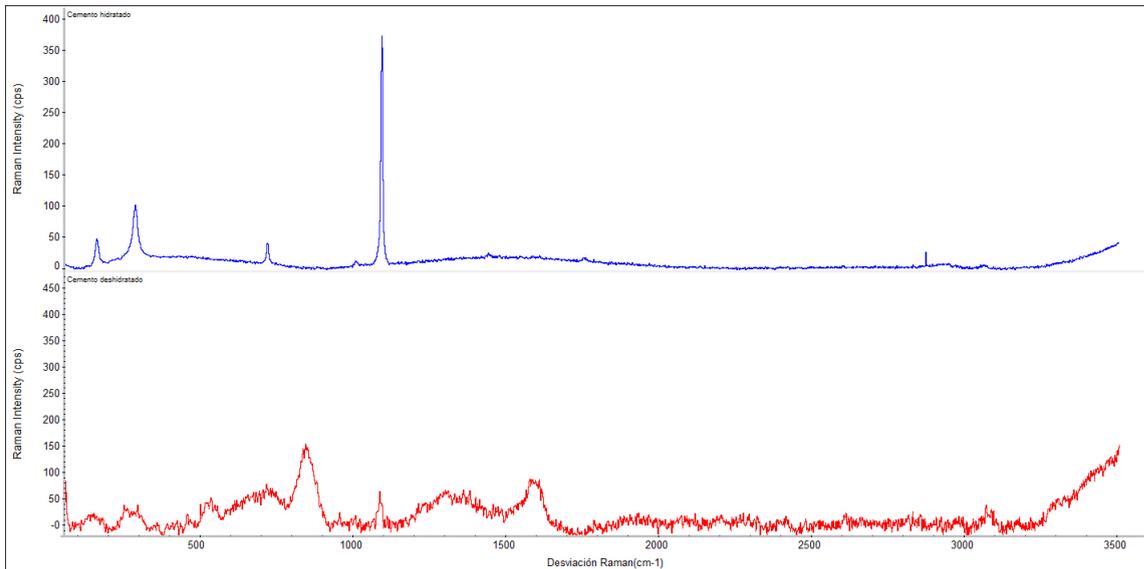


FIGURA 5.10: Comparación de espectros Raman de cemento simple, **antes** y **después** de la expansión térmica.

En la figura 5.10 se observa que las bandas asociadas al agua contenida en el cemento que se encuentran entre 0 y 200 cm^{-1} han desaparecido después de haber realizado las pruebas de expansión térmica, además que muchos modos de las diferentes fases se han combinado, una combinación de modos tendría más sentido si notamos que los modos de C_3S , C_2S , y CH se encuentran entre 700 y 2000 cm^{-1} [19], por lo que al calentarse la muestra estas fases y sus respectivos modos de vibración compiten entre sí.

5.2.4. Expansión térmica

Los experimentos de expansión térmica de las pastas de cemento se realizaron utilizando el dilatómetro presentado en el Capítulo 2. En estos experimentos se utilizó una rampa de calentamiento desde 20 °C hasta 500 °C , con una velocidad de calentamiento de $10\frac{\text{°C}}{\text{min}}$, y se utilizaron probetas con dimensiones de $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. En estas condiciones se obtuvieron las mediciones presentadas en las siguientes gráficas.

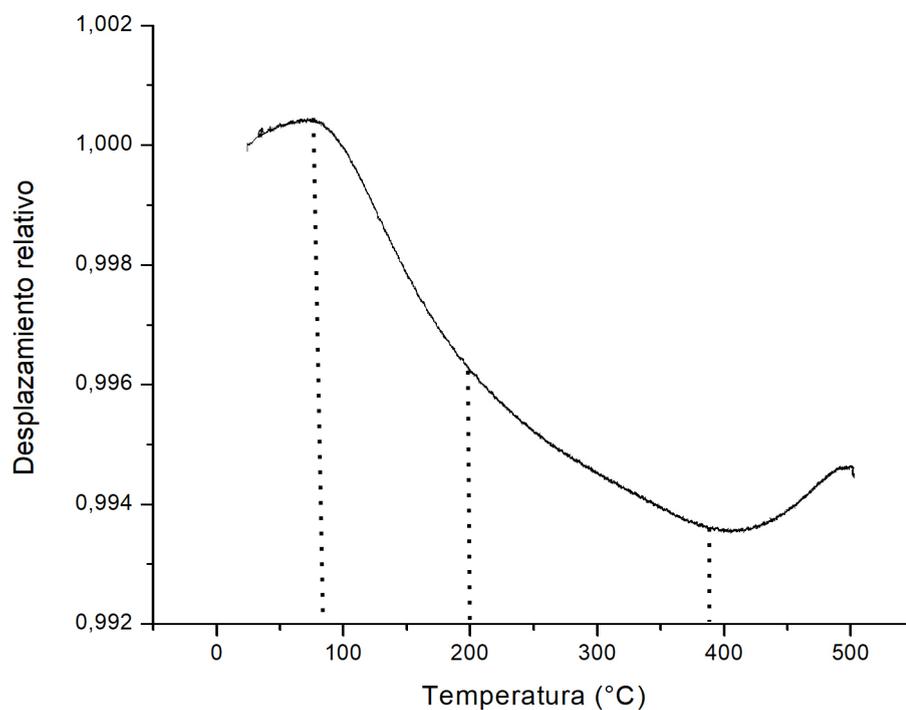


FIGURA 5.11: Expansión térmica del cemento

En la figura 5.11 se muestra la curva de expansión térmica del cemento, en la cual se ha elegido poner la expansión como el desplazamiento relativo, en función de la temperatura, a partir de la longitud inicial que es medida a temperatura ambiente. Esta curva de expansión es parecida a lo observado en el caso del yeso (Figura 3.4), en el cual hay una expansión positiva hasta antes de los 100 °C, a partir de este punto la expansión se vuelve negativa, en esta zona se le atribuye a la salida de agua en particular de las cavidades más grandes, ya que éstas no son lo suficientemente pequeñas para aumentar la presión debido a la curvatura de los poros, lo cual provoca que la salida de agua se realice a mayor temperatura.

En este caso la variación de la longitud se da en cuatro etapas, dos de ellas son de expansión (la primera y la cuarta) y las otras dos son de contracción (la segunda y la tercera). La primera etapa se caracteriza por una pequeña expansión que se extiende de temperatura ambiente hasta los 90 °C aproximadamente, la segunda va de los 90 °C a los 200 °C, la tercera, con menor pendiente que la segunda, se extiende de los 200 °C a los 390 °C y finalmente, en la cuarta etapa, por arriba de los 400 °C la muestra se expande hasta llegar a la máxima temperatura que alcanzamos en nuestros experimentos, los 500 °C.

Como en el caso del Yeso, el desprendimiento de los iones OH que se da en todas las etapas de calentamiento debe dar lugar a una serie de cambios estructurales en las pastas de cemento hidratadas, incluyendo la que va 200 a 390 °C a juzgar por la pérdida de peso continua que se ve en el TGA y la contracción gradual que detectamos en nuestro experimento de Dilatometría. Existen pocos trabajos en los que se analice con detalle el tipo de transformaciones de las diferentes fases presentes en las pastas de cemento cuando son calentadas a temperaturas elevadas, entre ellos hay una serie de artículos publicados entre el año 2002 y el 2005 por E. Stepkowska y col. [16, 20–22]. En estos artículos se reportan los resultados de un estudio sistemático de las transformaciones que sufren dos tipos de pastas de cemento al ser calentadas desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. El conjunto de técnicas experimentales que emplean es amplia: Difracción de rayos X de alta temperatura (XRDHT), Análisis Termogravimétrico y calorimétrico (DSC-TGA), IR, espectrometría de masas (MS), microscopía electrónica de barrido (SEM) microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y otras. Entre los resultados que E. Stepkowska y col. reportan podemos destacar:

- El cambio de peso que en el intervalo de 100 a 200 °C se debe al desprendimiento de agua con baja energía, contenida en hidratos o simplemente ligada como moléculas dipolares.
- El cambio de peso en el intervalo de 200 a 400 °C se debe al agua “zeolítica”, es decir aquella ligada a nanocavidades del tipo de las del modelo de Jennings, ubicadas en el gel amorfo de CSH.
- El cambio de peso alrededor de 400 a 500 °C se debe al desprendimiento de agua ligada en la Portlandita (CH), al mismo tiempo se da un proceso de carbonatación lo que lleva a la formación de Calcita (CaCO_3)

El cambio en la expansión observado en el intervalo de 400 a 500 °C, se atribuye a un cambio de fase o recristalización de una o varias de las fases presentes, ya que en este intervalo ya se ha evaporado el agua de todas las posibles cavidades.

En el caso del cemento no son tan evidentes las etapas de deshidratación, cómo en los caso anteriores, las cuáles se manifiestan de forma abrupta. Como se muestra en la figura 5.11, la deshidratación sucede en el rango de 100 a 400 °C. Sin embargo se puede observar el cambio en la pendiente en este rango, el cual correspondería a salida de agua de diferentes zonas, es decir que la aparente suavidad en la curva de expansión térmica,

en realidad se compone de una deshidratación en diferentes etapas, en la cual dichas etapas se traslapan. Esta interpretación es consistente con la de otros investigadores que han estudiado el proceso de deshidratación de pastas de cemento [15, 23].

TABLA 5.4: Valores de α calculados para el cemento simple.

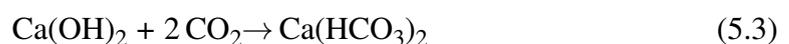
Rango (°C)	$\alpha (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$	error $_{\alpha} (\times 10^{-5} \frac{1}{\text{°C}})$
20-90	0.8407	0.0095
100-200	-3.901	0.0049
200-400	-1.3399	0.0029
400-500	1.3365	0.0060

En la tabla 5.4 se muestran los valores de α calculados en diferentes rangos de temperatura, estos valores muestran que la deshidratación ocurre a diferentes etapas, que estas etapas se traslapan, dicho de otro modo hay agua que empieza a salir de otros sitios, antes de que ciertos poros dejen escapar el agua contenida. Además de esto, por la temperatura a la que comienza la deshidratación se tiene que el agua atrapada comienza a salir de los espacios capilares más grandes, ya que estos son los espacios en los que el agua puede estar contenida con una baja presión, y el agua que sale al final está en espacios capilares más pequeños ($\approx 1\text{nm}$) donde la presión sería tan alta que aún está contenida cuando el sistema alcanza los 400 °C. A pesar de que esta curva se pueden interpretar donde comienza y donde termina la deshidratación, no alcanza para determinar que ocurre en medio, para ello habría que combinar esta técnica con otra técnica espectroscópica, y así determinar que poros están siendo vaciados en que instante.

Como resultado de la descomposición de la Portlandita (CH), E. Stepkowska *et al.* [20] proponen una serie compleja de transformaciones hipotéticas de fases cristalinas que lleva a la formación de la Calcita (CaCO_3) la secuencia aparece abajo:

Portlandita hexagonal \rightarrow carbonato de calcio hidroxihidrato \rightarrow hidrato de carbonato de calcio
 \rightarrow vaterita hexagonal y/o aragonita ortorrombica
 \rightarrow calcita romboedral

En forma muy simplificada también proponen que las reacciones químicas que dan lugar a la transformación de Portlandita a Calcita son:



Se puede ver que para iniciar esa transformación es necesaria la presencia de CO_2 . Dentro de nuestras mediciones de espectrometría de masas (MS), también investigamos la presencia del ión CO_2 en la región de descomposición del CH. La gráfica de la figura 5.12 muestra los resultados de esas mediciones.

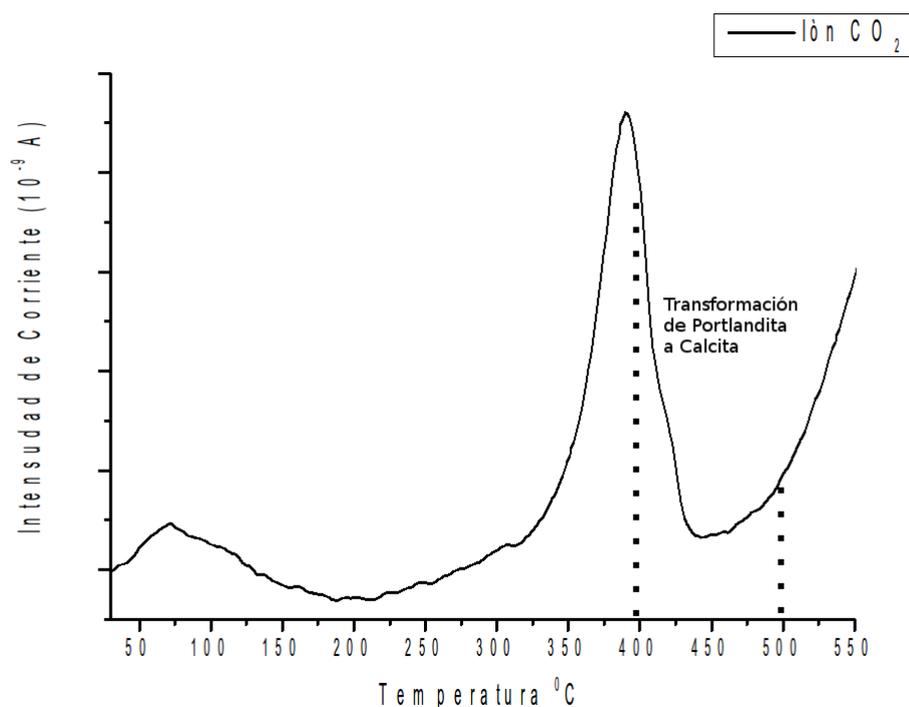


FIGURA 5.12: Espectro MS del ión CO_2 en intervalo de temperaturas en donde se da la descomposición del CH

En la figura se puede ver un pico ancho de desprendimiento de CO_2 justamente en la zona en donde se descompone la Portlandita, seguido de un acenso marcado en la señal asociada a ese ión.

Podemos suponer entonces que la presencia de iones de CO_2 en nuestras muestras debe provocar el inicio de la transformación de la Portlandita a Calcita; tal vez esto esté relacionado con la expansión que detectamos en nuestros experimentos de Dilatometría en el intervalo $400\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Será necesario investigar esa etapa con más detalle para confirmar esta hipótesis.

5.2.5. FT-IR

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía FT-IR de polvos en modo de absorbancia utilizando el equipo DXR de ThermoScientific. Las pruebas fueron hechas

antes y después de las pruebas de expansión térmica, y los resultados se muestran en la figura 5.13.

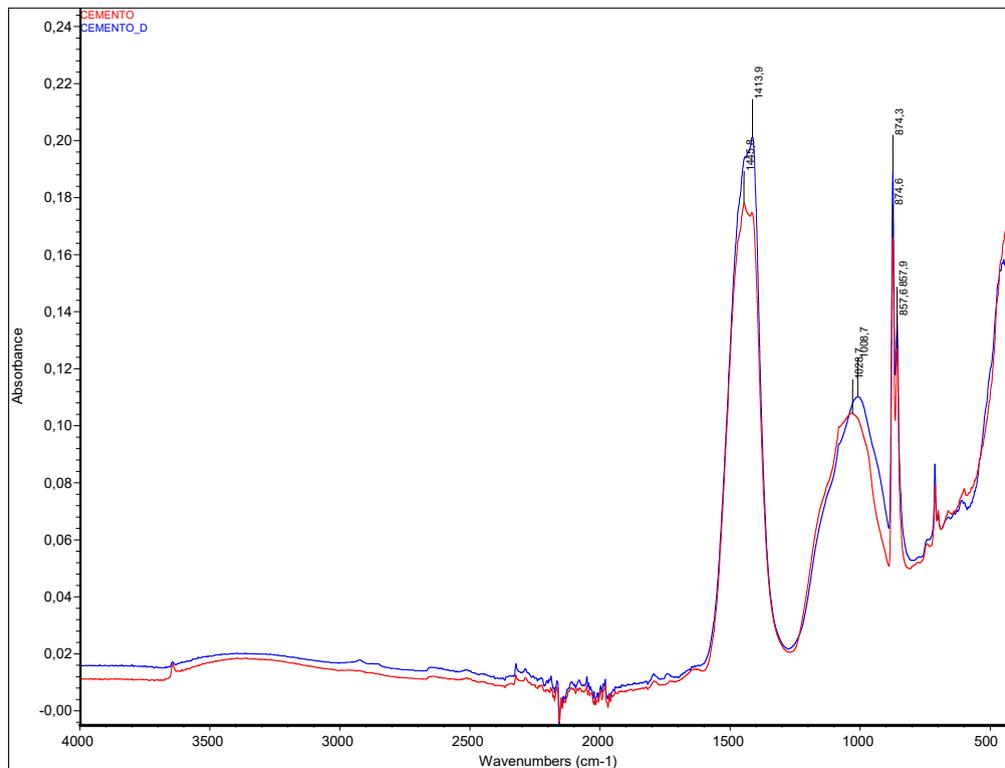


FIGURA 5.13: Comparación de espectros FT-IR del cemento simple antes (r) y después (a) de la expansión térmica.

Como en los casos anteriores, en la comparación de los espectros de FT-IR (Figura 5.13), hay un ligero corrimiento en las bandas, además de que el espectro del cemento deshidratado tiene bandas más angostas y con una absorbancia relativa mayor. La diferencia de absorbancia relativa se le atribuye a la deshidratación del cemento, también la falta de agua hace que las bandas sean más angostas, el ligero corrimiento en los picos es resultado de los cambios estructurales del material, pues como se mencionó al inicio de este capítulo la evaporación del agua en las pastas de cemento provoca un colapso de ciertos espacios capilares dentro del material.

5.3. Conclusiones del capítulo

El fuego es un riesgo para las estructuras de Concreto ya que a temperaturas elevadas suceden cambios físico-químicos en las pastas de cemento y en los agregados que

afectan la integridad mecánica de las estructuras [24]. Por eso es importante estudiar desde un punto de vista básico mediante diferentes técnicas de análisis, los cambios micro-estructurales inducidos por la temperatura en materiales fabricados con esas pastas [25, 26], por ejemplo, el calentamiento a temperaturas superiores a los 300 °C induce cambios de fase en las pastas de cemento, este es un hecho ampliamente documentado (revisar referencias de este capítulo) que desde luego, afectan las propiedades físico-químicas de los materiales constructivos como los morteros y concretos, en particular las relacionadas con su desempeño mecánico.

Mediante la técnica de dilatometría se pudo obtener una curva de expansión térmica para las pastas de cemento, la cual muestra un rango corto de expansión térmica positiva, seguida de un rango mayor de expansión térmica negativa, principalmente debida a la evaporación del agua atrapada en espacios capilares del material, y el consecuente colapso de algunos de estos espacios. A pesar de que la técnica y el instrumento de dilatometría permiten seguir el proceso de deshidratación y expansión térmica, para interpretar mejor estos resultados es necesario realizar varias pruebas de espectroscopía isotérmica con una resolución de al menos 5 °C y en el mismo rango en el que se realizaron las pruebas de dilatometría. Además, en comparación de los otros materiales utilizados, se puede afirmar que las pastas de cemento poseen poros más grandes que los de la zeolita, y que la deshidratación sucede de forma paulatina, por lo que hay poros que empiezan a perder agua antes de que otros de mayor tamaño se queden sin agua. Con los resultados de espectroscopía es posible decir que paso antes y después de la expansión térmica y a partir de estos interpretar el proceso. También los resultados de espectroscopía confirman la deshidratación de las muestras, así como una mayor amorfización debida en mayor medida a la pérdida de poros y el rompimiento de ciertas zonas.

La Dilatometría a sido utilizada desde hace tiempo para estudiar el proceso de contracción en pastas de cemento en intervalos de temperaturas que llegan hasta los 670 °C [27], en este capítulo mostramos que si se acompaña a esta técnica con otras técnicas de análisis como la difracción de rayos X se puede obtener información mas detallada sobre los cambios micro-estructurales que suceden en las pastas de cemento. Una vez más, como en el caso del Yeso natural, el Dilatómetro que se construyó aporta información congruente con las que otras técnicas aportan en relación al proceso de deshidratación de minerales sintéticos, en este caso las pastas de Cemento Tipo Portland.

Referencias del capítulo

- [1] URL <https://cembureau.eu/news-views/publications/2017-activity-report/>.
- [2] Henri Van Damme. Concrete material science: past, present, and future innovations. *Cement and Concrete Research*, 2018.
- [3] Andrew J Allen, Jeffrey J Thomas, and Hamlin M Jennings. Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement. *Nature materials*, 6(4): 311, 2007.
- [4] Francesca Ridi. Hydration of cement: still a lot to be understood. *La Chimica & L'Industria*, 3:110–117, 2010.
- [5] Concrete technology 1. URL <https://mycourses.aalto.fi/course/info.php?id=20507>.
- [6] Cédric Roosz, Stéphane Gaboreau, Sylvain Grangeon, D Prêt, Valérie Montouillout, Nicolas Maubec, S Ory, Philippe Blanc, Philippe Vieillard, and Pierre Henocq. Distribution of water in synthetic calcium silicate hydrates. *Langmuir*, 32(27):6794–6805, 2016.
- [7] Hamlin M Jennings. Colloid model of c- s- h and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and structures*, 37(1):59–70, 2004.
- [8] Hamlin M Jennings. Refinements to colloid model of csh in cement: Cm-ii. *Cement and Concrete Research*, 38(3):275–289, 2008.
- [9] Cristian Biagioni, Stefano Merlino, and Elena Bonaccorsi. The tobermorite supergroup: a new nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 79(2):485–495, 2015.
- [10] Guillaume Renaudin, Julie Russias, Fabrice Leroux, Fabien Frizon, and Céline Cau-dit Coumes. Structural characterization of c–s–h and c–a–s–h samples—part i: long-range order investigated by rietveld analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12):3312–3319, 2009.
- [11] Matthew B Pinson, Enrico Masoero, Patrick A Bonnaud, Hegoi Manzano, Qing Ji, Sidney Yip, Jeffrey J Thomas, Martin Z Bazant, Krystyn J Van Vliet, and Hamlin M Jennings. Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste. *Physical Review Applied*, 3(6):064009, 2015.

-
- [12] Ivan Vlahinić, Hamlin M Jennings, and Jeffrey J Thomas. A constitutive model for drying of a partially saturated porous material. *Mechanics of Materials*, 41(3): 319–328, 2009.
- [13] Robert DeHoff. *Thermodynamics in materials science*. CRC Press, 2006.
- [14] Hamlin M Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and concrete research*, 30(1):101–116, 2000.
- [15] D Alonso-Domínguez, A Moragues, E Reyes, I Álvarez-Serrano, and C Pico. Silica-additivated cement pastes obtained from different mixing conditions: Influence on the hydration process. In *Proceeding VIII Internacional Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures*, 2012.
- [16] ET Stepkowska, JM Blanes, F Franco, C Real, and JL Pérez-Rodríguez. Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Thermochimica acta*, 420 (1-2):79–87, 2004.
- [17] LP Singh, A Goel, SK Bhattacharyya, and G Mishra. Quantification of hydration products in cementitious materials incorporating silica nanoparticles. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 10(2):162–167, 2016.
- [18] Sylvain Grangeon, Francis Claret, Yannick Linard, and Christophe Chiaberge. X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 69(5):465–473, 2013.
- [19] Fengjuan Liu and Zhihui Sun. Chemical mapping of cement pastes by using confocal raman spectroscopy. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 10 (2):168–173, 2016.
- [20] Ewa T Stepkowska. Hypothetical transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 in solid-state reactions of portland cement. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80(3):727–733, 2005.
- [21] ET Stepkowska, JL Perez-Rodriguez, MC Jimenez de Haro, and MJ Sayagues. Study of hydration of two cements of different strengths. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 69(1):187–204, 2002.
- [22] ET Stepkowska, JM Blanes, C Real, and JL Perez-Rodriguez. Hydration products in two aged cement pastes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(3): 731–739, 2005.

- [23] Luís Pedro Esteves. On the hydration of water-entrained cement–silica systems: combined sem, xrd and thermal analysis in cement pastes. *Thermochimica Acta*, 518(1-2):27–35, 2011.
- [24] Seungmin Lim and Paramita Mondal. Effects of nanosilica addition on increased thermal stability of cement-based composite. *ACI Materials Journal*, 112(2), 2015.
- [25] Matthew J DeJong and Franz-Josef Ulm. The nanogranular behavior of csh at elevated temperatures (up to 700 c). *Cement and Concrete Research*, 37(1):1–12, 2007.
- [26] C Alonso and Lorenzo Fernandez. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of materials science*, 39(9):3015–3024, 2004.
- [27] WPS Dias, GA Khoury, and PJE Sullivan. Shrinkage of hardened cement paste at temperatures up to 670 c (1238 f). *Materials Journal*, 87(3):204–209, 1990.

Capítulo 6

Discusión general, conclusiones y trabajo a futuro

Cómo se mencionó al inicio, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el proceso de deshidratación en pastas de cemento mediante dilatometría, y para tener una mejor referencia acerca del comportamiento del cemento al ser sometido a un aumento de temperatura a presión constante se utilizaron a los otros materiales, los cuales tienen una estructura más cristalina, una composición más simple, y con los sitios identificados donde se aloja el agua.

A continuación se procede a presentar una discusión general tomando en cuenta todos los resultados para explicar ciertos comportamientos del cemento, presentar las conclusiones generales del trabajo, y el trabajo posterior que se puede desarrollar a partir de este.

6.1. Discusión general

Realizar estos experimentos en diferentes materiales, de composición química similar, y diferentes estructuras y hábitos de crecimiento permitieron explorar mediante la técnica de dilatometría como es que hay agua atrapada en minerales y materiales cerámicos, y qué les sucede durante un proceso de deshidratación.

De los experimentos de dilatometría se obtuvieron curvas de expansión térmica que indican cómo es el proceso de deshidratación, el cual no afectó la estructura, únicamente en el caso del ópalo, donde la deshidratación es abrupta y ocurre en una

sola etapa a diferencia de los otros materiales. En general se muestra que el proceso ocurre de la siguiente forma, primero el material tiene una expansión térmica positiva, alrededor de los 100 °C la expansión térmica se vuelve negativa, iniciando el proceso de deshidratación. Este proceso de deshidratación ocurre en más de una etapa en el caso del yeso, la zeolita y el cemento, lo cual es indicio de que el agua atrapada sale de diferentes cavidades, o cavidades de diferente tamaño. Tener cavidades de diferentes tamaños que contienen agua sirven para explicar porque hay agua que sigue atrapada a temperaturas superiores a los 100 °C, estas cavidades diferente tamaño provocan que el agua esté a una mayor presión y también induce efectos de curvatura, esto provoca que el punto de ebullición del agua atrapada se desplace.

Los resultados de XRD confirman la deshidratación de los materiales, ya que hay un desplazamiento de los picos, así cómo la desaparición de la contribución del agua que es un ensanchamiento de los picos así cómo un aumento en el fondo del espectro a ángulos bajos.

La mejor confirmación de la deshidratación de los materiales estudiados la dan los resultados de micro-Raman, en dichos espectros, los modos que corresponden al grupo OH y por lo tanto son los asociados al agua se encuentran en $0-200\text{ cm}^{-1}$ y entre $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, estos modos están presentes en las muestras antes de las pruebas de dilatometría, los espectros después de la expansión térmica carecen de dichos modos vibracionales, además los espectros muestran indicios de la amorfización del material, sin embargo esto no fue confirmado por XRD, por lo que se afirma que hay un colapso en la estructura en el orden de micras, esto significaría que las porosidades se rompen

6.2. Conclusiones

Se mejoró la sensibilidad del instrumento al cambiar del sensor LVDT al sensor de corrientes eddy, esta mejora fue de casi dos ordenes de magnitud en el desplazamiento, por ello se pudieron obtener datos muy precisos de la expansión térmica de diferentes materiales. Se obtuvieron curvas de expansión térmica de yeso y escolecita, los cuales tienen agua localizada en sitios ya identificados, y de diferente tamaño, con las cuales se pudo interpretar las curvas obtenidas para el caso de los cementos, aunque se trata de una medición de propiedades de bulto se puede relacionar con la microestructura del material. El uso de técnicas espectroscópicas complementarias como XRD, FT-IR, y micro-Raman, permitieron confirmar la deshidratación del material, además que dan información de lo sucedido con la microestructura, que en algunos casos hay un colapso

a nivel microscópico por los espacios vacíos debido a la deshidratación, así como los esfuerzos mecánicos inducidos por el aumento de temperatura. Las curvas de expansión térmica y los resultados de espectroscopía indican que el agua en las pastas de cemento comienza por salir de los poros más grandes, y que debido a la suavidad de la curva de expansión térmica hay poros de menor tamaño que pierden agua antes que los de mayor tamaño se deshidraten por completo, debido a ello la curva de expansión térmica tiene etapas de deshidratación muy marcadas. En todos los casos, posterior a la deshidratación hay un cambio en la pendiente de la curva de expansión térmica, el cual es uno de los comportamientos ya esperados en estos sistemas, aún así por su composición química muchos son candidatos a presentar una expansión térmica negativa como consecuencia de un cambio de fase de segundo orden.

6.3. Trabajo

Aunque la resolución que se alcanzó con el nuevo sensor de desplazamiento de corrientes eddy aumentó en dos ordenes de magnitud, aún se puede aumentar si se utiliza un sensor que utilice un sistema óptico. Además sería beneficioso utilizar una DAQ de nueva generación con un mayor impedancia para un cambio de canales más rápido y menor ruido entre estos. Por último el sistema de refrigeración debe ser modificado para utilizar un líquido refrigerante diferente al agua, ya que el horno puede alcanzar temperaturas superiores a los 1400 °C, sin embargo debido a que los espejos son de aluminio no se puede aumentar la temperatura máxima de operación con el sistema actual de enfriamiento, por lo que se requiere de un sistema de intercambio de calor más eficiente, incluso cambiar el fluido refrigerante por etilenglicol.

La dilatometría puede ser una técnica tan efectiva como TGA o DSC, no requiere una preparación de muestra elaborada, y la operación del instrumento se vuelve tan simple como apretar un botón, aún requiere de mucha más experimentación con diferentes compuestos para que se considere como una técnica de identificación, rápida y de bajo costo; para ello se necesita crear una base de datos de curvas de expansión térmica, además de las propiedades térmicas, ya que sin estas sería muy complicado o imposible distinguir entre dos materiales con propiedades similares. Aún así aporta mucha información acerca de lo que sucede con las dimensiones de un material al aumentar la temperatura de forma isobárica.

Para una mejora en la interpretación de los resultados de dilatometría es necesario

realizar espectroscopía in situ, o lo que sería una mayor labor realizar experimentos de XRD isotérmica, con una resolución de al menos 5 °C en el rango de temperaturas de 20 a 500 °C, de esta forma se puede relacionar experimentalmente las propiedades de bulto con las propiedades microscópicas involucradas en la expansión térmica isobárica.

El siguiente paso a este trabajo sería seguir utilizando la técnica de dilatometría durante todo el proceso de preparación de las pastas de cemento, desde que se mezcla el agua con el cemento hasta que termina el fraguado, así como generar un modelo que mezcle la termodinámica con elementos de elasticidad y curvatura, junto con diferentes potenciales químicos a fin de unificar modelos ya propuestos y buscar explicar las discrepancias en otros experimentos como porosimetría (H_2 , N_2), resistencia mecánica, y relación tamaño de grano-área superficial, a fin de entender mejor cómo y en dónde queda localizada el agua y el proceso de deshidratación.