

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“PREPARACIÓN A BAJA TEMPERATURA
DEL CLÍNKER DEL CEMENTO BELÍTICO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. AÍDA ZAPATA DE CAMINO

TUTOR:

Dr. PEDRO BOSCH GIRAL

México, D.F.,

2009.



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.

El presente trabajo de tesis se desarrolló en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la tutoría del Dr. Pedro Bosch Giral. Con el apoyo económico de la Dirección General De Estudios De Posgrado y el Programa de Becas para Finalizar Estudios de Doctorado. Agradezco infinitamente a la Universidad por el apoyo y las facilidades otorgadas.

Dedicatorias

A Dios gracias, por permitirme llegar hasta aquí.

A mi hija Adriana, por tu comprensión, apoyo, palabras de aliento y ejemplo.

A José Luis, por tu disponibilidad y ayuda permanente.

A Julio, por tu amor, tu invaluable apoyo, tus enseñanzas y por estar siempre a mi lado, con tu ayuda constante en todas las etapas de este trabajo.

Al recuerdo de Guillermo y de mi madre.

A mi padre y a mis hermanos, por su cariño en la distancia.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de trabajar bajo la supervisión del Dr. Pedro Bosch Giral, eminente científico y divulgador de la ciencia en México y Latinoamérica. Él me supo transmitir su pasión por la investigación y con su enorme paciencia y sobre todo su calidad de persona me ha guiado en el sendero arduo de la investigación científica. Mi más profundo agradecimiento, su amistad sincera la conservaré por siempre.

Mi reconocimiento a la Dra. María Cristina Piña Barba y al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz miembros del Comité Tutoral por sus atinados comentarios y agudas observaciones que permitieron el enriquecimiento de este trabajo.

Mi reconocimiento a los Doctores Silvia Bulbulian Garabedian, María de Lourdes Chávez García, Salvador Alfaro Hernández y Heriberto Pfeiffer Perea por haber aceptado formar parte del jurado y por sus importantes comentarios y sugerencias durante la revisión de este trabajo.

Mi especial agradecimiento al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por su valiosa ayuda permitiéndome el uso del laboratorio.

Mi profundo reconocimiento a la Dra. Ma. Cristina Piña Barba, por brindarme el libre uso de los equipos del laboratorio.

Mi gratitud al Director del Instituto de Investigaciones en Materiales, Dr. Ricardo Vera Graziano, al Coordinador del Posgrado, Dr. Tatzuo Akachi Miyazaki y a la Coordinadora de Formación de Recursos Humanos, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por su respaldo y confianza depositada en mi persona para la satisfactoria conclusión del trabajo.

Mi agradecimiento a la Dra. Silvia Bulbulián Garabedian, a la Dra. María Lourdes Chávez García, al Dr. José Chávez Carvayar, a la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, al Dr. Alfonso Huanosta Tera, al Dr. Israel Betancourt Reyes, Dr. Ismeli Alfonso por su siempre atenta disposición y por brindarme una mano amiga en momentos de necesidad.

A la Universidad Nacional San Antonio Abad de Cusco-Perú por darme las bases iniciales de mi formación académica y la oportunidad para mi desarrollo en la docencia.

A todo personal administrativo del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades brindadas para desarrollar este trabajo. Un especial agradecimiento a los técnicos académicos: Leticia Baños, Carmen Vázquez Ramos, Esteban Fregoso, Raúl Reyes, Omar Novelo, Miguel Ángel Canseco, Ernesto Sánchez, Adriana Tejeda Cruz, Caín Gonzáles, Víctor Gómez y Eduardo A. Caballero por su oportuno servicio y amistad.

Al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), mis agradecimientos en la persona del Dr. Luis Rodríguez Fernández por su valiosa ayuda durante las pruebas en laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 0.7 MV y el Acelerador Pelletrón. Así como por su operación y asistencia agradezco al Físico Juan Pineda Santamaría, al Sr. Karim López Guzmán y al Sr. Francisco Javier Jaimes, que han permitido el análisis de espectroscopía (RBS).

Al personal del laboratorio de DRX de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa en especial a Víctor Hugo Lara.

A las secretarías del Posgrado del IIM, del Departamento de Materiales cerámicos y metálicos, de Formación de Recursos Humanos y a todas las secretarías del IIM por su amabilidad y eficiencia en los trámites relacionados con el presente trabajo.

A mis amigos Sandro, José Luis y Guillermo, siempre los llevo en el corazón. A mis amigos Saúl, Ulises, Ildebrando, Alejandro, Adulhai, José, Iván, Paola, Rosa, Sandra, Mike, Vladimir, Amaury, Tatiana, Luís, Carlos, Omar, Fermín, José, Araceli, Francisco, Minerva, Perla, Edgar, Pilar, Erlinda, Estrella, Carla, Ismael, Rodolfo, Andrés, Ariana, Ekaterina, Rigo, Dr. Héctor Rodríguez y a mis demás amigos por su amistad sincera.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	IV
Introducción.	1
Capítulo I. Generalidades.	4
1.1. Cemento, cemento hidráulico, cemento Portland, composición del cemento.	
1.2. Clínker del cemento.	
1.2.1 Compuestos principales del clínker.	
1.2.2 Clinkerización.	
1.2.3 Resumen de las reacciones que describen la formación del clínker.	
1.3 Tipos de cemento.	
Capítulo II. Métodos de Síntesis del Clínker del Cemento.	10
2.1 Método de calcinación.	11
2.2 Método de combustión.	11
2.2.1. Método de combustión sin aditivo.	
2.2.2. Método de combustión con aditivo.	
2.3 Reacciones propuestas de síntesis del clínker del cemento.	14
Capítulo III. Objetivos.	20
Capítulo IV. Parte Experimental.	22
4.1 Reactivos.	23
4.1.1 Caliza.	
4.1.2 Zeolita.	
4.1.3 Urea.	
4.2 Aditivos de combustión.	27
4.2.1 Nitrato de Amonio.	
4.2.2 Peróxido de Hidrógeno.	
4.3 Síntesis del clínker.	28
4.3.1 Síntesis por calcinación. Muestras de la serie I (S1).	
4.3.2 Síntesis por combustión sin aditivo. Muestras de la serie II (S2).	
4.3.3 Síntesis por combustión con aditivos. Muestras de la serie III (S3).	
4.4 Métodos de Caracterización.	32
4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	
4.4.2 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).	
4.4.3 Análisis termogravimétrico (ATG).	
4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis Elemental (EDS).	
4.4.5 Medida del tiempo de fraguado.	
4.4.6 Proceso de hidratación.	
4.4.7 Resistencia a la compresión.	

Capítulo V Resultados.	35
5.1 Caracterización de la zeolita y de la caliza.	36
5.1.1 Composición elemental (RBS).	
5.1.2 Microanálisis elemental (EDS).	
5.1.3 Identificación de los compuestos (DRX).	
5.1.4 Morfología de las partículas (MEB).	
5.1.5 Comportamiento térmico (ATG).	
5.2 Caracterización del cemento Portland comercial.	41
5.2.1 Composición elemental (RBS).	
5.2.2 Microanálisis elemental (EDS).	
5.2.3 Identificación de compuestos (DRX).	
5.2.4 Morfología de las partículas (MEB).	
5.3 Clínker por calcinación (serie SI).	46
5.3.1 Identificación de los compuestos (DRX).	
5.3.2 Microanálisis elemental (EDS).	
5.3.3 Morfología de las partículas (MEB).	
5.4 Clínker por combustión con urea.	49
5.4.1 Optimización de parámetros de la síntesis.	
5.4.1.1 Cantidad de urea.	
5.4.1.2 Temperatura.	
5.4.1.3 Tamaño de partícula.	
5.4.2 Síntesis (serie SII).	53
5.4.2.1 Identificación de compuestos (DRX).	
5.4.2.2 Microanálisis elemental (EDS).	
5.4.2.3 Morfología de las partículas (MEB).	
5.5 Clínker por combustión de urea con aditivos NH_4NO_3 y H_2O_2 (serie SIII).	58
5.5.1 Identificación de los compuestos (DRX).	
5.5.1.1 Muestras de 75 μm .	
5.5.1.2 Muestras de 32 μm .	
5.5.2 Microanálisis (EDS) y Morfología de las partículas (MEB).	
5.5.2.1 Muestras con aditivo de NH_4NO_3 .	
5.5.2.2 Muestras con aditivo de H_2O_2 .	
5.6 Hidratación y fraguado de los cementos formados a partir de los clínkers.	64
5.6.1 Cementos.	
5.6.2 Identificación de los compuestos (DRX).	
5.6.3 Tiempo de fraguado.	
5.6.4 Resistencia.	
Capítulo VI Discusión.	70
6.1 Efecto de la cantidad de urea.	72
6.2 Efecto de la temperatura.	73
6.3 Efecto de tamaño de partícula.	75
6.4 Efecto del aditivo de combustión.	77

6.4.1 Síntesis del clínker con partículas minerales de 75µm.	
6.4.2 Síntesis del clínker con partículas minerales de 32 µm.	
6.5 Hidratación.	83
6.6 Tiempo de fraguado.	85
6.7 Resistencia.	85
Capítulo VII Conclusiones.	87
Bibliografía.	90
ANEXOS	96
Artículo publicado.	
Artículo en proceso de publicación (aceptado).	

Resumen.

El método convencional utilizado para la producción del clínker del cemento Portland es la calcinación, proceso lento en donde la materia prima (crudo), tiene que ser tratada a elevadas temperaturas alrededor de 1450 °C. Se emplean grandes cantidades de energía y por consiguiente enormes flujos de dióxido de carbono se liberan a la atmósfera. Para mejorar el proceso de producción del clínker, se han propuesto varias modificaciones en el procedimiento convencional consistentes ante todo en la optimización de los procesos.

En la bibliografía se encuentra que el método de combustión se ha empleado con frecuencia, como un método rápido y eficaz para preparar cerámicos. Utilizando como materiales precursores soluciones de sales de nitrato y combustibles orgánicos como la urea, la glicina y la carbohidrazida, la oxidación- reducción desarrollada es exotérmica y muy rápida.

En este trabajo, se propone un nuevo método de síntesis del clínker del cemento belítico, partiendo de minerales naturales caliza y zeolita. En este procedimiento, usando como combustible orgánico la urea y como aditivo de combustión nitrato de amonio ó peróxido de hidrógeno, se reduce drásticamente el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico.

Con fines comparativos se preparó el clínker del cemento utilizando el método de calcinación a 1200 °C. Se analizan el efecto de la cantidad de urea, de la temperatura de precalentamiento y del tamaño de partícula mineral. Los compuestos se identificaron por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido. Se desarrollaron pruebas del proceso de hidratación del tiempo de fragua y de la resistencia del material como factores claves en la evaluación del clínker como material cementante.

Introducción

Introducción.

Al término de la segunda guerra mundial, la industria del cemento experimentó un fuerte y constante crecimiento hasta el punto de que en la actualidad son muy pocos los países que no cuentan con, al menos, una planta cementera. El desarrollo mayor en la producción de cemento, desde 1950 y en especial desde el inicio de los ochentas, se ha dado en Asia en donde actualmente se manufactura más de la mitad de la producción mundial [Van Oss, 2005]. Actualmente los cinco países con mayor producción de cemento son: China, India, Estados Unidos, Japón y Corea.

Debido a la importancia del cemento en la construcción y en el desarrollo de infraestructura, su producción y consumo en países desarrollados es un indicador del estado general de la economía. En Estados Unidos de América, perturbaciones económicas como la primera o la segunda guerra mundial, la gran depresión de 1930, las crisis de energéticos de 1973 y 1979 se manifestaron como perturbaciones en una generalizada y creciente demanda de cemento [Van Oss, 2005]. Hoy, el consumo de cemento per cápita mundial está estimado en cerca de 200 Kg / persona/ año o su equivalente a 1 tonelada de concreto/ persona/ año. La contribución de la industria cementera es de 8 % a las emisiones globales del CO₂ [Rodríguez, 2001].

El cemento Portland, es el principal cemento hidráulico de uso en la actualidad, la velocidad de consumo mundial de cemento es tal que se espera que alcance alrededor de 2 billones de toneladas para el año 2010. La industria del cemento necesita grandes cantidades de energía. El procesamiento de una tonelada de cemento Portland requiere aproximadamente 4 GJ de energía [Mehta, 2001]. La etapa medular en la manufactura de cemento son los hornos rotatorios, en donde las materias primas se someten a un proceso de calcinación para la obtención, de lo que se conoce como clínker. La mayor parte de las materias primas y un gran porcentaje de la energía total necesaria para la producción del cemento se consumen en el proceso de calcinación. En efecto, es un proceso lento donde la materia prima tiene que ser tratada a alrededor de 1450 °C. A grandes rasgos, la fabricación de cemento involucra dos tipos de actividad, 1) La obtención y preparación de materias primas, incluidos los combustibles y 2) La manufactura del clínker y su mezcla con aditivos para obtener cemento como producto final. El mayor impacto ambiental relacionado con la manufactura del cemento es, sin duda, el que está asociado con la obtención del clínker, proceso en el cual se liberan grandes cantidades de gases de combustión asociados con la quema de combustibles fósiles y con la calcinación de las materias primas, carbonato de calcio principalmente.

Por lo tanto, no es de extrañar que la industria cementera mundial esté a la búsqueda de alternativas que permitan la manufactura de cementos con requerimientos menores de energía, disminuyendo así la emisión de gases de combustión hacia la atmósfera. El desarrollo de nuevos cementos mediante procesos no convencionales de baja energía es una alternativa a los cementos portland tradicionales, siendo esta la finalidad del presente estudio. En este trabajo se pretende emplear un método optimizado de síntesis que permita reducir la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico sin sacrificar demasiado el comportamiento mecánico del concreto. El clínker de cemento obtenido en este trabajo es el clínker del cemento belítico en el cual la fase mayoritaria es la belita (C_2S) silicato dicálcico y la minoritaria es la fase alita (C_3S) silicato tricálcico.

Para la síntesis por combustión, se utilizó como combustible la urea $CO(NH_2)_2$ y como aditivos de combustión el nitrato de amonio (NH_4NO_3) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El trabajo de investigación se organizó en siete capítulos. En el capítulo I se presentan generalidades sobre el cemento Portland, el cemento hidráulico y la composición del cemento. El clínker del cemento se presenta como producto intermedio en la fabricación del cemento, sus compuestos principales y su participación en el producto final. Así mismo se refieren la clinkerización, las reacciones en la formación del clínker y los tipos de cemento. En el capítulo II se describen los métodos utilizados para la síntesis, es decir la calcinación convencional y la síntesis por combustión, con y sin aditivo. Del mismo modo se discuten las reacciones de síntesis del clínker.

En el Capítulo III se detallan los objetivos de investigación. Los reactivos y aditivos utilizados se exponen en el Capítulo IV en donde además se plantea como series las síntesis preparadas, así como las técnicas de caracterización empleadas en el análisis de las muestras.

Los resultados de la síntesis y de la caracterización de los clínkers de cemento, así como las pruebas para la medir el tiempo de fraguado, la actividad hidráulica y la resistencia a la compresión se presentan en el Capítulo V.

En el Capítulo VI se discuten los resultados de la caracterización de clínkers obtenidos en función del método de síntesis empleado. Las pruebas de tiempo de fraguado, la actividad hidráulica y la resistencia a la compresión se explican en términos de la composición de cada uno de los clínkers obtenidos. Finalmente en el capítulo VII se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo I

Generalidades

Capítulo I. Generalidades.

1.1 Cemento, cemento hidráulico, cemento Portland, composición del cemento.

En un sentido muy general, se puede describir al cemento como un material con propiedades adhesivas y cohesivas, que le dan la capacidad de aglutinar fragmentos para formar un todo compacto. En la industria de la construcción el significado de cemento, se restringe a un material que además de aglutinar, tiene la propiedad de fraguar y de endurecerse con el agua, debido a una reacción química entre el cemento y el agua, llamada hidratación, de allí el nombre de cementos hidráulicos.

En particular, en la industria de la construcción se define el cemento como una mezcla minuciosa de materiales calcáreos y arcillosos que contienen principalmente sílice, alúmina y óxidos de hierro, que calcinados, forman el clínker al que se le adiciona el yeso dando como resultado el cemento Portland [British Standard B.S. 12:1958]. Desde luego el cemento Portland es un cemento hidráulico, finamente molido, altamente reactivo y que está compuesto por clínker, sulfato de calcio dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso natural) y algunos materiales de adición.

1.2 Clínker del cemento.

Es un producto intermedio en el proceso de elaboración del cemento. Se sintetiza calcinando piedra caliza y arcilla, en hornos a temperaturas del orden de 1450 °C. Generalmente, la quema de combustibles fósiles procura el calor requerido para su procesamiento.

1.2.1 Compuestos principales del clínker.

Normalmente el clínker, está compuesto por cuatro fases principales, llamadas alita, belita, fase aluminato y fase ferrita, que son los compuestos que se forman al reaccionar el óxido de calcio (CaO) proveniente de la descarbonatación de la caliza, con los óxidos de silicio, aluminio y hierro provenientes de la arcilla [Taylor, 1990]. Las fórmulas en la química del cemento, se expresan como una suma de óxidos, así el silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), puede escribirse en la forma $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$. Esta forma no implica, por supuesto que los óxidos constituyentes tengan una existencia independiente dentro de la estructura del compuesto. Las abreviaturas de uso generalizado son: C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , F = Fe_2O_3 , M = MgO y H = H_2O [Chatterjee, 1996; Goñi *et al.*, 2006; Morsli *et al.*, 2007; Popescu *et al.*, 2003; Taylor, 1990].

La alita, C_3S Silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), es el constituyente mayoritario del clínker del cemento Portland ordinario (CPO). Representa de 50 a 70 % del cemento. Es la fase más importante para desarrollar resistencia a corto plazo y da lugar a un alto calor de hidratación (incremento de la temperatura debido al proceso de hidratación cuando se mezclan el cemento y el agua).

La belita, C_2S Silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), está presente de 15 a 30 % en el clínker del cemento (CPO). Reacciona lentamente con el agua y contribuye poco en el incremento de su resistencia durante los primeros 28 días, pero, al año, las resistencias tanto de la alita como de la belita son semejantes, comparadas en condiciones similares. La belita es la fase responsable del desarrollo de la resistencia del cemento a largo plazo [Taylor, 1990].

En términos prácticos los silicatos de calcio C_3S y C_2S son los compuestos más deseables en la fabricación del clínker del cemento, porque son los responsables de la resistencia mecánica y de otras propiedades del concreto.

La fase aluminato C_3A Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$), constituye de 5 a 15 % del clínker del cemento Portland ordinario. Reacciona rápidamente con el agua, da un alto calor de hidratación y puede causar un fraguado muy rápido del cemento provocando contracciones. Asimismo, su presencia en el cemento hace al concreto (hormigón = cemento + agua + agregados) más susceptible de sufrir daños por efecto del ataque de sulfatos. Por ello, se tiende a limitarlo dependiendo del uso de cemento.

La fase ferrita C_4AF Aluminio ferrita tetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) y representa de 5 al 10 % del clínker del cemento Portland normal. Reacciona con el agua en forma variable dependiendo de la composición del cemento. Es un compuesto relativamente inactivo pues contribuye poco a la resistencia del concreto y su presencia mas bien es útil como fundente durante la calcinación del clínker, es el compuesto que, junto con el óxido de magnesio le dan el color gris al cemento.

1.2.2 Clinkerización.

Es una de las etapas más importantes en la manufactura del cemento, en ella se dan las reacciones químicas que forman los compuestos constituyentes del clínker, es también la etapa más intensiva en el gasto de energía, seguida por la molienda, en consecuencia también son las etapas de mayor emisión de CO_2 en la fabricación del cemento [Gartner, 2004]. Recuérdese la industria del cemento contribuye a las emisiones antropogénicas globales del CO_2 con un 5% [Worrell *et al.*, 2001].

1.2.3 Resumen de las reacciones que describen la formación del clínker.

En la Figura 1.1, se presenta un diagrama que muestra la evolución de los compuestos durante la formación del clínker del cemento Portland [Taylor, 1990]. A continuación en la Tabla 1.1, se muestran las principales reacciones que convencionalmente toman lugar dependiendo de la temperatura [Ozawa, 2000]:

Evaporación.	Temperatura (K)
Evaporación de la humedad de la materia prima.	673
Descarbonatación.	
Descarbonatación, acción a través de la cual la caliza libera dióxido de carbono y se forma óxido de cal CaO (cal libre). $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ Etapa de mayor presencia de CaO. Descomposición de la arcilla. $\text{Arcilla} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1073
----- Una vez finalizada la descarbonatación, comienza la formación de compuestos: ferrita (C ₂ F), mayenita (C ₁₂ A ₇), cristobalita.	1473
Clinkerización.	
Formación de la belita (C ₂ S), uno de los compuestos importantes responsable de la resistencia física a la compresión del cemento. $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$ Formación de una fusión compuesta mayenita (C ₁₂ A ₇) y ferrita (C ₄ FA). $12\text{CaO} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$ $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{FA}$	1723
----- La belita se combina con la cal libre y forma la alita (C ₃ S), el otro compuesto importante responsable de la resistencia física a la compresión del cemento. $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{S}$ El material comienza a aglutinarse formando nódulos de aproximadamente 2 cm de diámetro (clínker).	
Enfriamiento.	
Solidificación de los compuestos parcialmente líquidos.	

Tabla 1.1, Temperaturas a las que se llevan a cabo las principales reacciones en la fabricación del clínker del cemento.

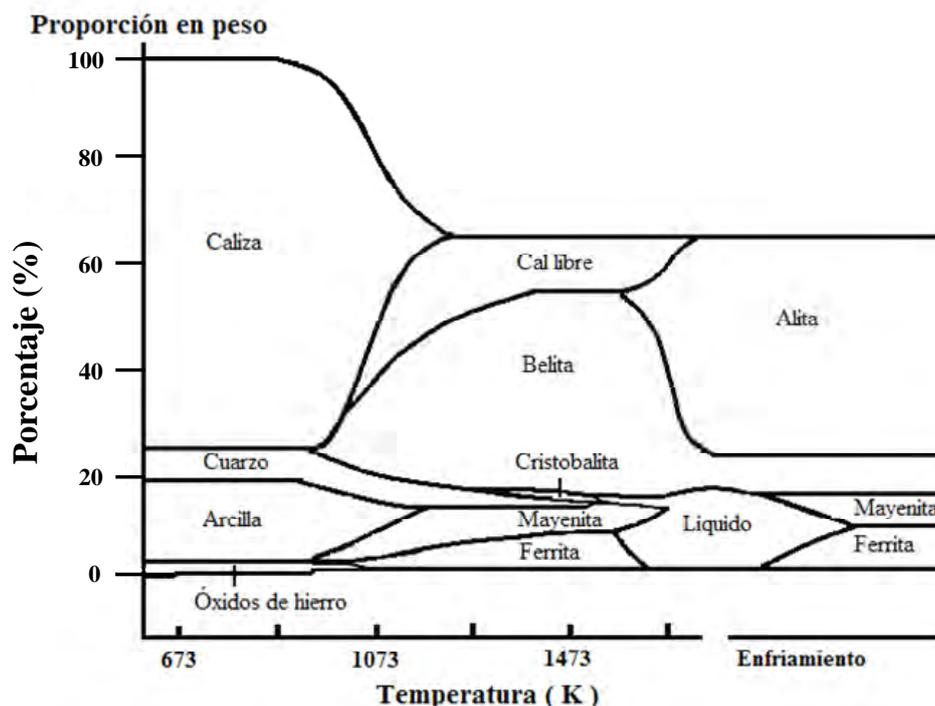


Fig. 1.1, Diagrama esquemático con las variaciones de los compuestos durante la formación del clínker del cemento Portland [Taylor, 1990].

1.3 Tipos de cemento.

Se fabrican diversos tipos de cemento Portland para satisfacer diferentes necesidades. La norma C150 “Especificación estándar para cemento Portland” de la American Society for Testing and Materials (ASTM), estipula ocho tipos de cemento Portland.

Tipo I.- es un cemento de uso general en la industria de la construcción, no requiere condiciones especiales, es el más importante, los otros se fabrican sólo para fines especiales. Su composición es: 45 % de C_3S , 27 % de C_2S , 11 % de C_3A y 8 % de C_4AF . El calor de hidratación es relativamente alto, la resistencia mecánica es moderada y la resistencia a los sulfatos es baja.

Tipo I A.- es el cemento de uso general, con aditivo (inclisor de aire).

Tipo II.- este tipo de cemento es de uso general en la construcción, pero también se utiliza en construcciones que están expuestas al ataque de sulfatos en forma moderada. El calor que se libera en la hidratación es moderado, está compuesto por: 44 % de C_3S , 31 % de C_2S , 5 % de C_3A y 13 % de C_4AF .

Tipo II A.- es un cemento de resistencia moderada a los sulfatos, con aditivo (inclisor de aire).

Tipo III.- cemento llamado también de resistencia temprana, su resistencia a la compresión se manifiesta rápidamente. Su composición es: 53 % de C_3S , 19 % de C_2S , 11 % de C_3A y 9 % C_4AF , se emplea para construcciones de uso inmediato.

Tipo IIIA.- cemento de alta resistencia a edad temprana, (con inclusor de aire).

Tipo IV.- cemento de bajo calor de hidratación, su composición es: 28 % de C_3S , 49 % de C_2S , 4 % de C_3A y 12 % de C_4AF . Su resistencia temprana es baja, pero a medida que prosigue la hidratación su resistencia se incrementa considerablemente. Se utiliza en obras de concreto masivo, como en el caso de presas hidráulicas.

Tipo V.- cemento resistente a los sulfatos, cuya composición es: 38 % de C_3S , 43 % de C_2S , 4 % de C_3A y 9 % de C_4AF . Se emplea en estructuras expuestas al ataque de sulfatos.

El cemento belítico.

El cemento belítico tradicional, estaría dentro de la clasificación de los cementos de tipo IV, constituido fundamentalmente por silicato dicálcico C_2S (belita), compuesto que se obtiene a partir de la mezcla en proporciones adecuadas de caliza y arcilla, calcinadas a 1450 °C. Este tipo de cemento se caracteriza por propiedades diferentes a las del cemento Portland ordinario. En efecto la velocidad de hidratación es más lenta, por lo que el calor que se libera durante la reacción es gradual, evitándose problemas de dilataciones y contracciones en el concreto (mezcla de cemento, agua y agregados). Esta circunstancia lo hace idóneo para la fabricación de grandes bloques de concreto, como los de las presas hidráulicas. Es un cemento más resistente al ataque de medios altamente alcalinos. Su velocidad de hidratación lenta hace que desarrollen bajas resistencias iniciales, y que aumenten paulatinamente hasta lograr una resistencia y una durabilidad semejantes a las del cemento Portland ordinario [Goñi *et al.*, 2006].

Además del ahorro de energía, debido a la minimización de la fase alita, el interés por estos cementos se debe al ahorro de las materias primas naturales como la caliza y por consiguiente a las menores emisiones de CO_2 durante el proceso de fabricación. En este sentido se ha desarrollado una importante familia de cementos belíticos por diferentes grupos de investigación [Bonafous *et al.*, 1995; Chatterjee, 1995; Ishida *et al.*, 1998; Guerrero *et al.*, 2003; Popescu *et al.*, 2003; Suzuki, 1980; Gartner, 2004].

Capítulo II
Métodos de Síntesis del Clínker
del Cemento

Capítulo II. Métodos de Síntesis del Clínker del Cemento.

2.1 Método de calcinación.

Convencionalmente la calcinación (reacción en estado sólido), es el método empleado en la síntesis del clínker del cemento Portland. Se inicia con la preparación del crudo del cemento (mezcla de materias primas dosificadas adecuadamente, constituidas por caliza, arcilla y otros modificadores como cenizas de piritas y arena). El crudo, se introduce de manera continua a través de un precalcinador a 1000 °C, en un horno rotatorio cilíndrico a una temperatura de 1450 °C, para su calcinación (clinkerización) y dar como producto el clínker. Después del enfriamiento, el clínker se muele con yeso, generando de esta manera el cemento Portland [Taylor, 1990; Ozawa, 2000; Popescu *et al.*, 2003].

Las desventajas del uso de este método de síntesis, radican básicamente, en los tiempos largos de tratamiento térmico y las elevadas temperaturas requeridas para la síntesis del clínker. Además, hay desventajas relacionadas con el medio ambiente, que son, la emisión de polvo integrado por materias primas no calcinadas, de material parcialmente calcinado y de clínker del cemento. Y por si fuera poco, la industria cementera emite al aire óxidos de nitrógeno y de azufre que se generan en el proceso de combustión [Ozawa, 2000; Worrell *et al.*, 2001].

2.2 Método de combustión.

La combustión es una reacción química en la que un elemento (combustible) se combina con otro (comburente, generalmente oxígeno en forma de O₂ gaseoso), desprendiendo calor al quemar y luz al arder.

Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. Para iniciar la combustión de cualquier combustible, es necesario alcanzar una temperatura mínima, llamada temperatura de ignición o de inflamación. El calor producido por la reacción de combustión de estos materiales eleva la temperatura y sirve para llevar acabo la síntesis de algunos materiales. El producto de esas reacciones puede incluir monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y cenizas.

El método de síntesis por combustión es rápido, fiable y eficaz, que se caracteriza por alcanzar altas temperaturas, es un método que comenzó a implantarse como un método de síntesis alternativo a los procesos tradicionales. Desde 1967 [Chinarro *et al.*, 2005]. La síntesis por combustión ha surgido como un proceso importante para la preparación de cerámicos, catalizadores, intermetálicos y nanomateriales [Patil *et al.*, 2002]. Este método

consiste en mezclar los reactivos de interés de fácil oxidación (sales de nitrato solubles en agua) con un compuesto orgánico. La combustión del compuesto orgánico eleva la temperatura (reacción exotérmica) y los reactivos entonces reaccionan. Para la experimentación, en unos casos se utilizan sólo mezclas del material oxidante y combustible (método de síntesis por combustión sin aditivo) y en otros casos se utiliza además un aditivo de combustión (método de combustión con aditivo).

Algunas ventajas de este método son el uso de equipo relativamente sencillo, la formación de productos de alta pureza (como polvos cerámicos, metálicos y vidrios entre otros) y el costo. Por lo tanto es un método de síntesis muy atractivo comparado con los métodos tradicionales [Patil *et al.*, 2002; Cruz *et al.*, 2005].

2.2.1. Método de combustión sin aditivo.

En la síntesis por combustión sin aditivo, se suelen utilizar como reactivos de partida un combustible orgánico y nitratos hidratados. Los nitratos hidratados se emplean debido a su marcado carácter oxidante, porque son solubles en agua y funden a temperaturas inferiores a la temperatura de descomposición del combustible. Los combustibles utilizados generalmente son glicina ($C_2O_2NH_5$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), carbohidrazida (CON_4H_6) o urea (CON_2H_4). La urea, es el más conveniente por su bajo costo, es de accesibilidad comercial, suministra temperaturas de flama más altas que otros combustibles y genera pocos gases [Manoharan *et al.*, 1992; Fumo *et al.*, 1996; Collins *et al.*, 2000; Chinarro *et al.*, 2005; Burgos *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2007].

Este método es extremadamente útil en la síntesis de óxidos cerámicos que requieren temperaturas del orden de 300 a 600 °C. Sin embargo, si la temperatura de síntesis debe ser mayor hay que añadir aditivos. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de algunos estudios realizados a la fecha para sintetizar cerámicos, catalizadores, óxidos, pero en ningún caso se informa de la síntesis del clínker por este método.

Autor	Año	Reactivos	Combustible	Productos
Chick <i>et al.</i>	1990	Nitratos de metales.	Glicina.	Polvos de óxidos cerámicos.
Chen <i>et al.</i>	1990	Nitratos de metales.	Urea.	Síntesis de alúmina.
Sekar <i>et al.</i>	1992	Nitratos de metales.	Urea.	Polvos de óxidos cerámicos.
Zhang <i>et al.</i>	1994	Nitratos de metales.	Urea.	Polvos de óxidos cerámicos.
Fumo <i>et al.</i>	1996	Nitratos de metales.	Urea.	Aluminatos de calcio.
Fumo <i>et al.</i>	1997	Nitratos de metales.	Urea.	Sr (Fe _{0.5} Ti _{0.5})O ₃
Tas <i>et al.</i>	1998	Nitratos de metales.	Urea.	Polvos de óxidos cerámicos.
Collins <i>et al.</i>	2000	Nitratos de metales.	Carbohidrazida.	α -alúmina (α -Al ₂ O ₃)
Garcia <i>et al.</i>	2001	Nitratos de metales	Hidrazida.	Polvos de óxidos cerámicos.
Ramanathan <i>et al.</i>	2003	Nitratos de metales.	Glicina.	Polvos de YAG.
Chinarro <i>et al.</i>	2005	Nitratos de metales.	Urea.	Síntesis de Sm _{0.95} CoO ₈
Toniolo <i>et al.</i>	2005	Nitratos de metales.	Glicina.	Polvos de alúmina.
Cruz <i>et al.</i>	2005	LiOH, H ₂ SiO ₃	Urea.	Síntesis de Li ₄ SiO ₄
Cruz <i>et al.</i>	2006	LiOH, TiO ₂ , ZrO ₂	Urea.	Li ₂ TiO ₃ y Li ₂ ZrO ₃

Tabla 2.1, Algunos trabajos desarrollados por el método de síntesis por combustión.

2.2.2. Método de combustión con aditivo.

En la síntesis por combustión con aditivo se añade, a la mezcla de reacción obtenida con los reactivos de partida y el combustible orgánico, un aditivo para favorecer la reacción. Este aditivo puede ser nitrato de amonio (NH₄NO₃) o peróxido de hidrógeno (H₂O₂) [Patil K. *et al.*, 2002; Burgos *et al.*, 2006]. Las ventajas de este método de síntesis, son las altas temperaturas (1000 a 1400 °C) que se logran y la utilización de reactivos de partida, diferentes a las sales de nitratos usuales.

En la Tabla 2.2 se enlistan trabajos recientes que utilizan la combustión con aditivo. Hay que recalcar que no existen trabajos por este método para sintetizar clínker de cemento. Así todo, Huang *et al.* lograron en 2007 preparar monocristales de β -silicato de calcio por este método.

Autor	Año	Reactivos	Combustible + aditivo	Productos
Hong <i>et al.</i>	1994	Nitratos de metales.	Urea + NH ₄ NO ₃	Polvos de mullita.
Jha <i>et al.</i>	2005	Nitrato de metal.	Urea + NH ₄ NO ₃	Nanopartículas de óxidos de bismuto.
Burgos <i>et al.</i>	2006	Nitratos de metales.	Urea +NH ₄ NO ₃ Urea +H ₂ O ₂	Polvos de mullita.
Burgos <i>et al.</i>	2006	Nitratos de metales.	Urea + NH ₄ NO ₃	Polvos de mullita.
Burgos <i>et al.</i>	2007	Nitratos de metales.	Urea +NH ₄ NO ₃ Urea +H ₂ O ₂	Comportamiento coloidal de Polvos de mullita.
Huang <i>et al.</i>	2007	Nitratos de metales.	A. Cítrico + NH ₄ NO ₃	Nanocristales de β-silicato de calcio.
Edrissi <i>et al.</i>	2007	Nitrato de metal.	Urea + NH ₄ NO ₃	Nanopartículas de Aluminio.

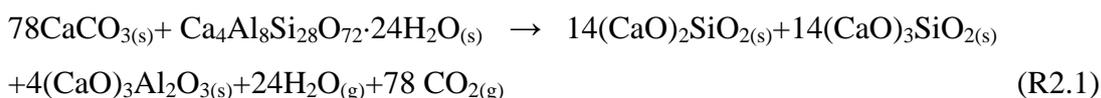
Tabla 2.2, Resumen de algunos estudios desarrollados por el método de combustión utilizando combustible orgánico y aditivo de combustión.

2.3 Reacciones propuestas para la síntesis del clínker del cemento.

a). Reacciones por calcinación.

En este estudio, en vez de utilizar arcilla, decidimos sintetizar el clínker a partir de una zeolita natural mexicana compuesta mayoritariamente por clinoptilolita. Se trata de una zeolita de San Luis Potosí que se describirá con más detalle en los párrafos siguientes.

Como caliza escogimos una caliza de Yucatán. Para poder plantear reacciones químicas que describirán el proceso de síntesis, supondremos que la zeolita está constituida solo por una clinoptilolita de fórmula Ca₄ Al₈ Si₂₈ O₇₂ · 24 H₂O y que la caliza responde a la fórmula CaCO₃. Si se aceptan estas aproximaciones, la reacción total a partir de caliza y zeolita para obtener los compuestos principales del clínker del cemento está dada por la ecuación R2.1.



Con los datos termodinámicos de la Tabla 2.3, se determinó la entalpía para la reacción, de donde ΔH_{R2.1} es = 2955.48 kcal, que es la energía requerida para obtener los compuestos del clínker a partir de 78 moles de caliza y 1 mol de zeolita.

En la Figura 2.1. Se muestra el sistema ternario CaO-Al₂O₃ -SiO₂, con el área de composiciones del cemento Portland. El punto M indica la composición química del cemento propuesto para el presente estudio y el punto P indica la composición química típica para el cemento Portland ordinario [Taylor, 1990].

Compuesto	Fórmula química	$\Delta H_f^\circ 25^\circ\text{C}$ kcal / mol	$\Delta G_f^\circ 25^\circ\text{C}$ kcal / mol	$\Delta S_f^\circ 25^\circ\text{C}$ kcal / mol K
Zeolita*	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	10147.32	-	-
Caliza	$\text{CaCO}_{3(s)}$	-288.45	-	-
Silicato Tricálcico (C_3S)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$	-700.57	-	-
Silicato Dicálcico (C_2S)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(s)$	-551.87	-	-
Aluminato Tricálcico (C_3A)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(s)$	-858.34	-	-
Dióxido de carbono	$\text{CO}_{2(g)}$	-94.051	-94.26	0.0517
Agua	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-57.79	-56.69	0.0451
Nitrógeno	$\text{N}_{2(g)}$	0	0	0.0455
Óxido Nítrico	$\text{NO}_{(g)}$	21.6	20.719	0.0503
Dióxido de Nitrógeno	$\text{NO}_{2(g)}$	7.96	12.26	0.0575
Óxido Nitroso	$\text{N}_2\text{O}_{(g)}$	19.55	24.82	0.0526
Amoníaco	$\text{NH}_{3(g)}$	-11.04	-3.94	0.0460
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_{3(g)}$	-32.28	-17.86	0.0640
Oxígeno	$\text{O}_{2(g)}$	0	0	0.0490
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(c)}$	-79.71	-47.118	0.0250
Nitrato de Amonio	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$	-87.46	-43.95	0.0361
Peróxido de Hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$	-44.90	-31.47	0.0263

Tabla 2.3, Datos termodinámicos de compuestos. [Perry R.H, Chilton C. H, Handbook; Dean J.A, Lange's handbook of Chemistry], [McKittrick. J. *et al.*, Electrochemical Society Proceedings Volume 97-20.], [Laidler K.J. *et al.*, "Fisicoquímica" 2007].

*[Kiseleva *et al.*, 2001].

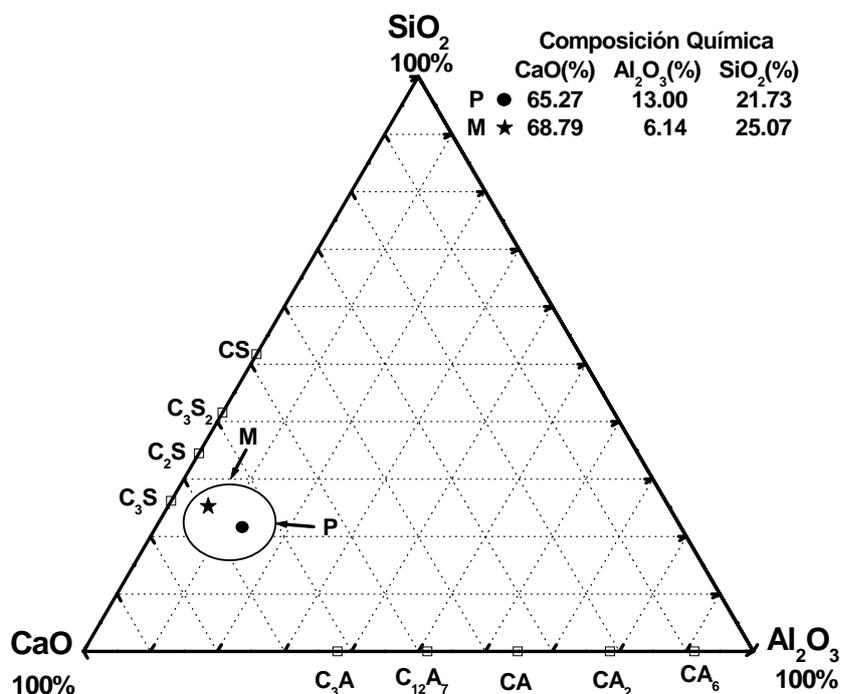
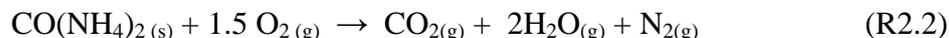


Fig. 2.1, Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para la composición química del cemento Portland [Taylor, 1990].

b). Reacciones por combustión sin aditivo.

La reacción de combustión de la urea, está expresada por la ecuación R2.2. Propuesta por [Chick *et al.*, 1990; Fumo *et al.*, 1996, 1997; Burgos *et al.*, 2005; Chinarro *et al.*, 2005].



La cantidad de urea para la reacción estequiométrica se calculó usando el criterio de los propulsores (ecuación 2.1) descrito por [Jain *et al.*, 1981] considerando la valencia que presentan los elementos en los gases desprendidos como productos de la combustión (CO_2 , H_2O y N_2) es decir $C = +4$, $H = +1$, $O = -2$ y $N = 0$.

$$\sum v_i n_i = 0 \quad (\text{Ec.2. 1})$$

Donde: v_i y n_i son las valencias equivalentes y el número de moles de cada componente del combustible respectivamente.

Aunque ciertos autores [Schaber *et al.*, 2004; Eichelbaum *et al.*, 2009], han propuesto que entre los productos de esta reacción se encuentran amoníaco, cianatos de amonio y biurea entre otros, en este trabajo dado que la temperatura del horno es de 1200°C no es el caso, Tabla 2.4. Es trivial afirmar que una mayor temperatura aumenta la eficiencia de la reacción. Es más existe un umbral de combustión: si la temperatura de calentamiento es inferior a cierto valor la combustión no logra encenderse.

La temperatura crítica para la urea es de alrededor de 300°C , si la temperatura es inferior la concentración de gases flamables, como CO y NH_3 , liberados de la solución calentada no es suficiente para iniciar la ignición [Chen *et al.*, 2005].

Reacciones	ΔH_R° (kcal)	ΔG° (kcal)	ΔS° (kcal/K)
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 1.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	-129.92	-160.52	0.089
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g})$	-86.72	-119.08	0.095
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 3.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NO}_2(\text{g})$	-114.00	-136.00	0.060
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$	-110.22	-135.59	0.072

Tabla 2.4, Reacciones de combustión de la urea a 25°C .

Para ilustrar el efecto de la temperatura en la energía libre de Gibbs reproducimos la gráfica presentada por [Fumo *et al.*, 1996] Figura 2.2. En las condiciones de experimentación de este trabajo, la combustión de la urea es total, tal y como lo han

propuesto otros autores [Fumo *et al.*, 1997, Burgos *et al.*, 1997, Collins *et al.*, 2000, Chinarro *et al.*, 2005].

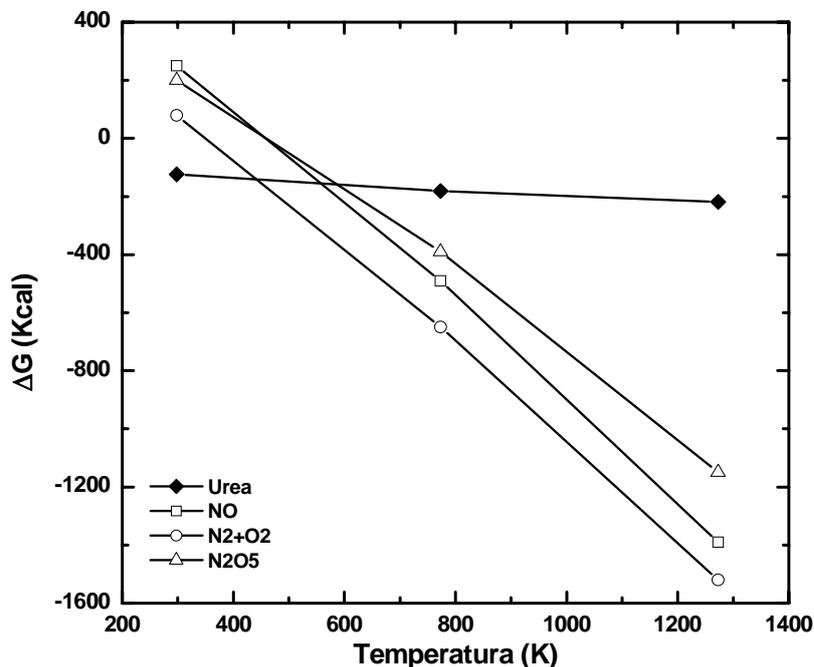


Fig. 2.2, Efecto de la temperatura en la energía libre de Gibbs [Fumo *et al.*, 1996].

La entalpía de reacción de la urea a 25 °C es $\Delta H_{R2.2} = -129.921$ kcal, valor obtenido a partir de las entalpías de formación de la Tabla 2.3.

Por otro lado la energía requerida para obtener los compuestos del clínker a partir de 78 moles de caliza y 1 mol de zeolita es $\Delta H_{R2.1} = 2955.48$ kcal. Entonces utilizando la urea como combustible, harían falta 22.7 moles de urea para producir las 2955.48 kcal requeridas para formar el clínker de cemento.

Jain *et al.* 1981. También propusieron, un modelo simple para calcular los parámetros termoquímicos de la mezcla combustible oxidante, utilizando un parámetro ϕ_e (Ec. 2.2) conocido como “coeficiente estequiométrico elemental” que refleja la relación intramolecular entre el combustible y el oxidante, puede ser calculado multiplicando los correspondientes coeficientes por las valencias de cada elemento.

$$\phi_e = \frac{\sum \text{Elementos oxidantes} \times \text{valencias totales}}{(-1)\sum \text{Elementos reductores} \times \text{valencias totales}} \quad (\text{Ec.2. 2})$$

Para una composición estequiométricamente balanceada $\phi_e = 1$, pero puede diferir

intencionalmente de una u otra composición.

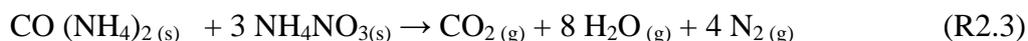
Un valor de φ_e igual a 1 corresponde a la razón estequiométrica entre oxidante y reductor, $\varphi_e > 1$ indica que la mezcla es deficiente en combustible y $\varphi_e < 1$ significa que la mezcla es rica en combustible. Para el presente estudio necesitamos preparar una mezcla rica en combustible esto es $\varphi_e < 1$. En efecto un exceso de 200 % respecto a la cantidad estequiométrica de combustible resulta en un valor de $\varphi_e = 0.66$ ($\varphi_e < 1$).

c). Reacciones por combustión con aditivo.

Con NH_4NO_3 .

Para el caso de la combustión, empleando urea como combustible y como aditivo de combustión el nitrato de amonio, la energía necesaria de 2955.48 kcal para que se lleve a cabo la reacción R2.1, deberá estar suministrada por la energía obtenida, de la reacción de combustión de la urea con el nitrato de amonio.

La reacción de combustión de la urea con el nitrato de amonio, está descrita por la ecuación R2.3.



Si bien se podrían proponer otras reacciones de la urea con el nitrato de amonio, Tabla 2.5 calculando la energía libre de Gibbs queda claro que la más espontánea es la que se propone en este trabajo.

Es más, dada la alta temperatura del horno (1200 °C) a la cual se llevará a cabo la reacción, como en el caso de la combustión de la urea, se vuelve aún más eficiente.

Por si fuera poco, nótese que en la reacción no se obtienen óxidos de nitrógeno. En efecto, la cantidad de combustible para que la reacción sea completa con el oxidante, depende del estado de oxidación final del hidrógeno, nitrógeno y carbono. El nitrógeno puede tener una valencia de +2 (como en NO), + 2x (como en NO_x), o +4 (como en NO_2) después de la reacción de combustión. Por lo tanto los cálculos de la composición estequiométrica se basaron en el supuesto de que las especies de nitrógeno en el producto tienen una valencia cero. Aún más, algunos autores sugieren que puede no ser siempre el caso, haciendo el cálculo de cantidades estequiométricas muy difíciles [Zhang *et al.*, 1994; Collins *et al.*, 2000].

La entalpía de combustión de la urea con el nitrato de amonio resulta ser alrededor de $\Delta H_{\text{R2.3}} = - 214.280$ kcal. Entonces se requieren 13.78 moles de urea y 41.34 moles de

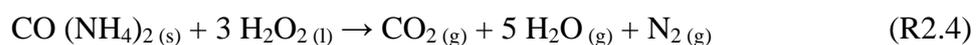
nitrate para producir los 2955.48 kcal requeridos, es decir que la utilización de aditivo reduce la cantidad de urea para alcanzar el mismo ΔH .

Reacciones	ΔH_R° (kcal)	ΔG° (kcal)	ΔS° (kcal/K)
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4\text{N}_2(\text{g})$	-214.28	-368.81	0.461
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 3.5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{NH}_3(\text{g}) + 2.5\text{N}_2(\text{g}) + 2.25\text{O}_2(\text{g})$	12.65	-125.53	0.438
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) + 1.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	-155.63	-293.35	0.409
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) + 1.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	89.14	-49.47	0.090

Tabla 2.5, Reacciones de urea y nitrato de amonio a 25 °C.

Con H_2O_2 .

La reacción de combustión de la urea con el peróxido de hidrógeno está expresada por la ecuación estequiométrica R2.4.



La entalpía de combustión de la urea con el peróxido de hidrógeno es $\Delta H_{\text{R2.4}} = -168.591$ kcal. Entonces se requerirán 17.52 moles de urea y 52.56 moles de H_2O_2 para producir los 2955.48 kcal requeridos. Se comprueba desde aquí que el nitrato de amonio reduce más la cantidad de urea para alcanzar el mismo ΔH .

Capítulo III

Objetivos

Capítulo III. Objetivos.

El objetivo general del presente trabajo fue el de proponer un nuevo método de síntesis del clínker del cemento, que reduzca la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, utilizando minerales naturales.

Los objetivos particulares son:

- Utilización de la zeolita de San Luis Potosí y la caliza de Yucatán.
- Sintetizar el clínker.
 - Por el método de síntesis usual.
 - Por el método de combustión convencional.
 - Por el método de combustión con aditivo (combustión modificado).
- Comparación de las características de los clínkers obtenidos.
 - Por MEB.
 - Por DRX.
- Comparación de las propiedades de los clínkers obtenidos.
 - Tiempo de fraguado.
 - Proceso de hidratación.
 - Resistencia a la compresión.

Capítulo IV
Parte Experimental

Capítulo IV. Parte Experimental.

4.1 Reactivos.

Se utilizaron como materias primas la zeolita de San Luis Potosí y la caliza de Yucatán. La zeolita proviene del estado de San Luis Potosí ubicado al norte - centro de México, amablemente proporcionada por el Dr. Krazón [E.B. Drag, M. Kulazynski, J. Krazón, 2006]. Esta zeolita está constituida principalmente por clinoptilolita y la fórmula aproximada proporcionada por el proveedor es $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. La caliza es una roca calcárea que contiene solamente CaCO_3 , es un mineral natural proveniente del estado de Yucatán ubicado al oriente de la ciudad de México. Tanto la zeolita como la caliza se molieron manualmente en mortero de ágata, hasta lograr el tamaño de partícula mineral de 300, 150, 75 ó 32 μm . Aunque en la industria del cemento Portland existe la norma de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM C204-84) y la norma Mexicana (NMX-C-055-1966) que rigen los resultados de la prueba del turbidímetro de Wagner para medir la finura de los cementos, en nuestro trabajo la cantidad de material utilizado fue siempre menor al requerido, por lo tanto no fue posible seguir los criterios de las normas y se procedió a la clasificación del material tamizando en cribas metálicas. Cabe aclarar que se empezó preparando muestras con partículas minerales de mayor tamaño y posteriormente, viendo los resultados positivos de la utilización de muestras minerales de menor tamaño, todos los experimentos se llevaron a cabo sólo con muestras de 75 ó 32 μm (cribas # 200 y 400).

Como combustible se empleó urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y como ayuda para la combustión se eligieron tanto el H_2O_2 como el NH_4NO_3 .

4.1.1 Caliza.

La caliza es una roca sedimentaria, compuesta mayoritariamente por calcita (CaCO_3) carbonato de calcio, también puede contener en mínimas cantidades arcilla, hematita, siderita, cuarzo etc. La caliza es una roca permeable y puede descomponerse según la siguiente reacción química:



La estructura cristalina de la caliza es trigonal cuyos ángulos $\alpha = \beta = \gamma$ son diferentes a 90° , los lados a, b y c son iguales. Figura 4.1.

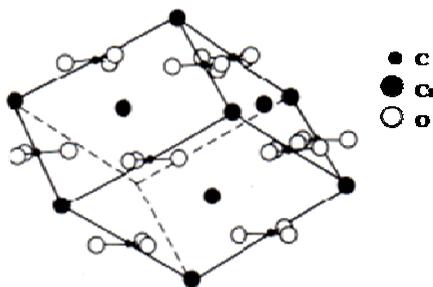


Fig. 4.1, Estructura de la caliza [Dutch, 2008].

En particular, la caliza de la península de Yucatán en la República Mexicana se formó con los restos de los esqueletos de animales marinos ricos en carbonato de calcio que se acumularon y dieron lugar a un material con propiedades físicas y químicas adecuadas para utilizarlo como materia prima para la fabricación de cemento Portland.

4.1.2 Zeolita.

La zeolita es un aluminosilicato cristalino microporoso, en el que los átomos de silicio están rodeados por 4 aniones de oxígeno para formar tetraedros.

Estos tetraedros sirven para formar el esqueleto de la estructura cristalina. En dichas estructuras, el aluminio puede sustituir al silicio, pero el Aluminio tiene una valencia de 3⁺ y al formar tetraedros regulares de aluminio - oxígeno casi iguales en tamaño y forma a los del silicio - oxígeno, se presenta un desequilibrio de cargas, que se compensa con los cationes intercambiables presentes en los canales de la zeolita, la Figura 4.2 muestra la unidad estructural esencial de la zeolita.

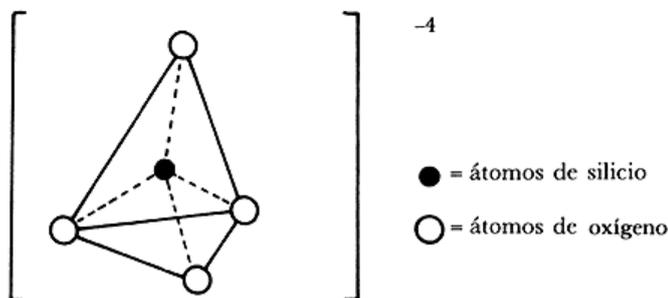


Fig. 4.2 Unidad estructural básica de la zeolita [Bosch *et al.*, 1997].

La fórmula general de una zeolita es $M_{x/n} [Al_x Si_y O_{2(x+y)}] \cdot z H_2O$.

Donde:

M = catión (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

n = carga del catión.

x = número de átomos de aluminio.

y = número de átomos de silicio.

z = número de moléculas de agua.

En los canales y cavidades se localizan los cationes de compensación cerca de los aluminios, detalle que se observa en la Figura 4.3.

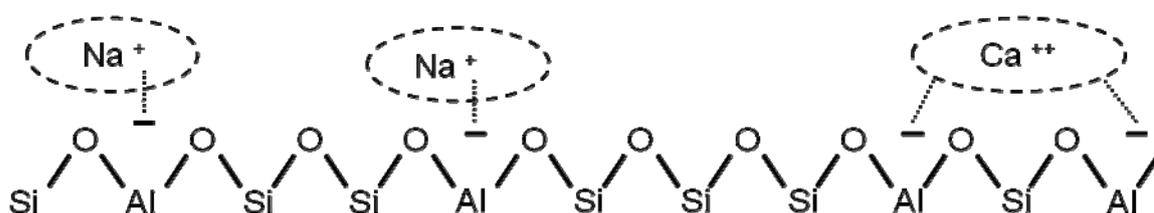


Fig. 4.3, Localización de los cationes en función de la posición de los aluminios en la red de la zeolita [Bosch *et al.*, 1997].

[Pavón *et al.*, 2000] enfatizaron la similitud de la clinoptilolita con la heulandita, llegando a la conclusión de que la clinoptilolita es una zeolita del grupo de la heulandita.

En la estructura de la clinoptilolita existen 4 tipos de sitios catiónicos (M1, M2, M3 y M4). Los sitios M1 y M2 se localizan dentro de los anillos de 10 y 8 miembros respectivamente, mientras que los sitios M3 se encuentran cerca de las fronteras de los anillos de 10 y los sitios M4 están en el centro de los anillos de 10 miembros [Bish y Carey, 2001; <http://www.rsc.org/ej/CP/2000/A909671J>].

Los sitios M1 suelen estar ocupados por cationes monovalentes como el Na^+ ó el K^+ ó divalentes como el Mg^{2+} . En cambio los átomos de Ca^{2+} se ubican de preferencia en los sitios M2 dentro de los anillos de 8 miembros. En los sitios M3 con frecuencia se ubican los cationes K^+ y en los sitios M4 los cationes Mg^{2+} , la Figura 4.4 muestra estas ubicaciones.

La zeolita clinoptilolita, según su fórmula $Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 24 H_2O$, se caracteriza por un cociente $Si/Al = 3.5$, este valor concuerda con el que se espera para un cemento Portland. Por lo tanto, la clinoptilolita es un material idóneo para sintetizar un clínker ya que sólo es

necesario añadir la cantidad de caliza adecuada.

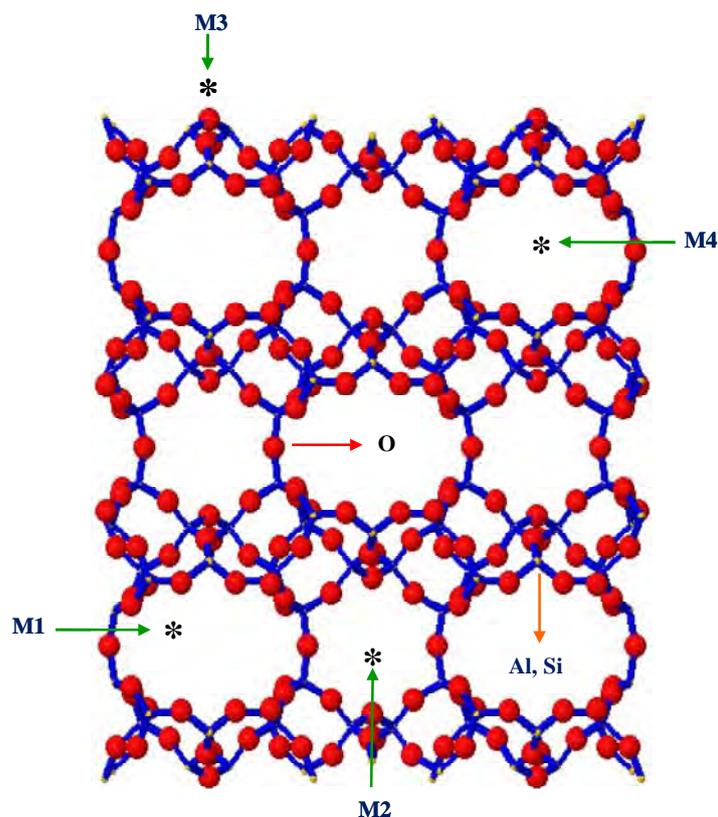


Fig. 4.4, Estructura de la clinoptilolita [www.iza-structure.org/databases/; Bish D.L., *et al.*, 2001].

4.1.3 Urea.

También conocida como carbamida, cuya fórmula química es $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Es una sustancia nitrogenada producida por algunos seres vivos como medio de eliminación del amoníaco, la cuál es altamente tóxica para ellos. En los animales se halla en la sangre, orina, bilis y sudor. Comercialmente la urea se presenta como un sólido cristalino de color blanco, de forma esférica o granular, es una sustancia higroscópica. La reacción de combustión de la urea es exotérmica y está descrita por la reacción R2.2.

En la Tabla 4.1, se enlista algunos combustibles orgánicos, utilizados en síntesis de óxidos por el método de combustión.

Combustibles	Fórmula química	ΔH°_c (kcal / mol)	ΔH°_f (kcal / mol)	ΔH°_R (kcal)
Urea	CON_2H_4	-151.5	-79.71	-129.921
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-233.34	-126.33	-206.262
Carbohidrazida	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	-226.16	-66.20	-201.221

Tabla 4.1, Entalpía de formación y reacción a 25 °C de combustibles orgánicos.

Para el presente estudio se eligió la urea como combustible. Por su fácil manejo, su disponibilidad en el mercado y por que genera una cantidad menor de gases en la combustión, aunque la entalpía de reacción sea menor que la de glicina y de la carbohidrazida. La urea utilizada es un reactivo Baker ACS suministrado por J.T. Baker, con una pureza de 99.7 %.

4.2 Aditivos de combustión.

Como ayuda para la combustión se empleó el peróxido de hidrógeno y/o el nitrato de amonio. El peróxido de hidrógeno con 30 % de pureza-reactivo Baker ACS. El nitrato de amonio con una pureza de 99.9 % cumple con las especificaciones de ACS 6484-52-2, es distribuido por Fermont.

4.2.1 Nitrato de Amonio.

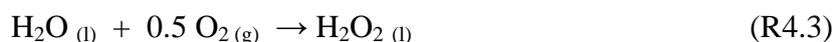
El nitrato amónico o nitrato de amonio es una sal formada por iones de nitrato y de amonio. Su fórmula es NH_4NO_3 . Es un compuesto incoloro e higroscópico, altamente soluble en el agua. Es explosivo y autodetonante en ausencia de agua o aplicación de calor o fuego. Se usa como abono y ocasionalmente como explosivo.

El nitrato de amonio se obtiene por neutralización del ácido nítrico con amoníaco tras la evaporación del agua [Chang., 2002]:



4.2.2 Peróxido de Hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), también conocido como agua oxigenada, es un líquido incoloro a temperatura ambiente, es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es flamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica o algunos metales, como el cobre, la plata o el bronce [Chang., 2002].



En la industria, el peróxido de hidrógeno se usa en concentraciones más altas para blanquear telas y pasta de papel y al 90% como componente de combustibles para cohetes.

4.3 Síntesis del clínker.

Partiendo de la reacción química (R2.1) se determinaron las cantidades estequiométricas, tomando como base de cálculo 0.0143000 moles de caliza, por lo tanto se necesitaron 0.0001833 moles de zeolita ($0.014300/0.0001833 = 78$), estas proporciones se utilizaron en todos los experimentos. En este estudio, se prepararon tres series de muestras empleando dos métodos de síntesis: la primera serie (S1) por calcinación (método convencional) y las dos siguientes series S2 y S3 por combustión modificada (método propuesto en el presente trabajo).

4.3.1 Síntesis por calcinación. Muestras de la serie I (S1).

Las muestras se prepararon utilizando, como precursores minerales naturales, la caliza y la zeolita, con las razones molares determinadas en la sección (4.3), después de homogeneizar el tamaño de partícula de la mezcla de los reactivos sólidos a 300, 150, 75 ó 32 μm .

La mezcla de polvos se colocó en un crisol de platino y se introdujo en el interior de la mufla precalentada a 500, 1000 ó 1200 $^{\circ}\text{C}$ en donde se llevó a cabo la calcinación durante 20 minutos, inmediatamente después la muestra se sacó a temperatura ambiente, para lograr un enfriamiento rápido. Utilizando este método de síntesis se prepararon 6 muestras, que se identifican por el método de síntesis empleado (SI), el tamaño de partícula utilizado (C, D) y la temperatura de precalentamiento del horno (1,2, 4); detalles que se especifican en la Tabla 4.2.

Muestra	T. partícula (μm)	Caliza (mol)	Zeolita (mol)	Temp. Horno ($^{\circ}\text{C}$)
S1-C1	75	0.0143	0.00018	500
S1-C2	75	0.0143	0.00018	1000
S1-C4	75	0.0143	0.00018	1200
S1-D1	32	0.0143	0.00018	500
S1-D2	32	0.0143	0.00018	1000
S1-D4	32	0.0143	0.00018	1200

Tabla 4.2, Serie (S1): síntesis del clínker por calcinación.

En la Figura 4.5, se muestra el esquema simplificado de la síntesis del clínker por calcinación. Las muestras se mantuvieron en el horno 15 minutos a 1200 $^{\circ}\text{C}$ al cabo de los

cuales se sacaron del horno a temperatura ambiente (templado). Los clínkers obtenidos se molieron para efectuar las caracterizaciones.

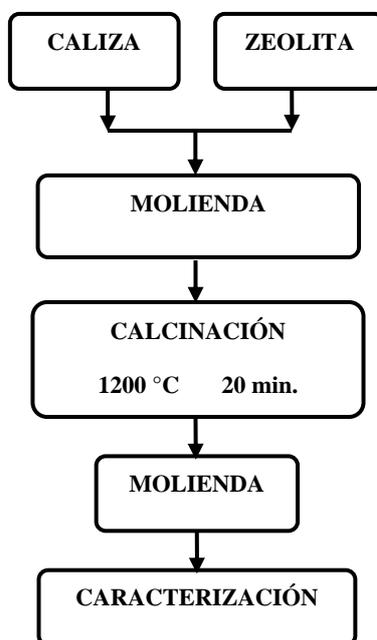


Fig. 4.5, Esquema resumido de la síntesis del clínker de cemento por el método de calcinación.

Síntesis por combustión.

En la síntesis por combustión se desarrollaron dos series de experimentos: En los incisos correspondientes a cada una de estas series (S2, S3) se especifican las cantidades utilizadas. En la Figura 4.6 se presenta el diagrama de flujo de la síntesis de clínker por combustión.

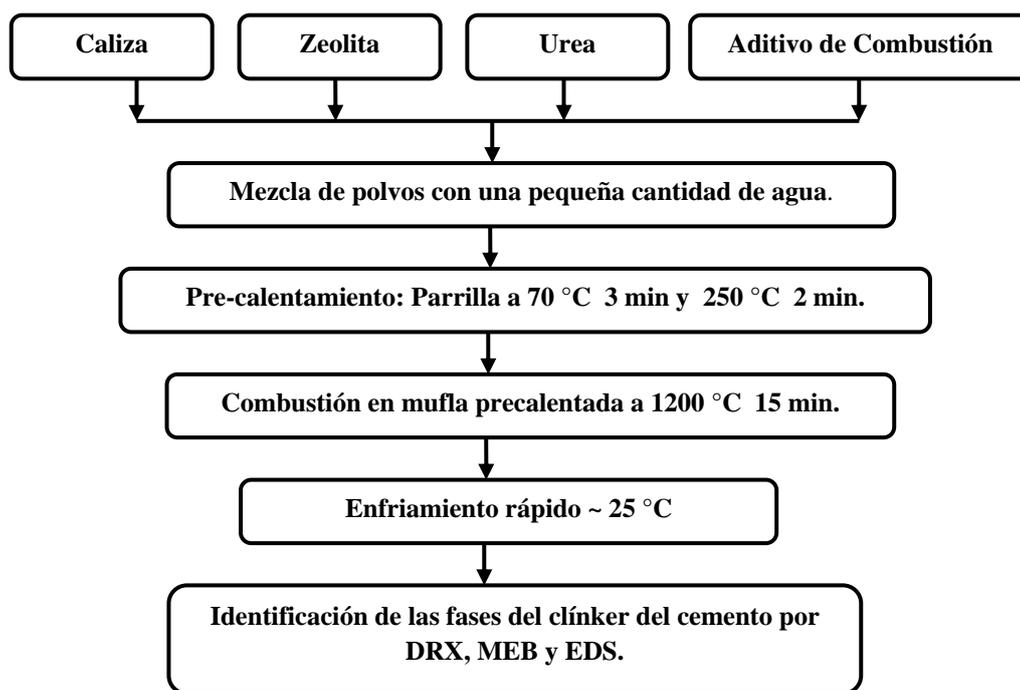


Fig. 4.3, Esquema resumido de la síntesis del clínker de cemento por el método de combustión.

4.3.2 Síntesis por combustión sin aditivo. Muestras de la serie II (S2).

La serie (S2) está constituida por las muestras preparadas por combustión con una razón molar de caliza: zeolita (0.0143: 0.000183) fija y cantidades escalonadas de urea (urea = 0.0125, 0.0333 ó 0.0515 moles), el tamaño de las partículas minerales fue de 300, 150, 75 y 32 μm y las temperaturas de la mufla de 500, 1000, 1100 ó 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Se preparó una suspensión acuosa mezclando: el combustible, una mínima cantidad de agua destilada y los materiales precursores (caliza y zeolita), esta mezcla se colocó en un crisol de platino sobre una parrilla eléctrica a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 minutos y luego sobre otra parrilla a 250 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 minutos, en esta etapa la muestra es viscosa en el caso del nitrato de amonio y húmeda en caso del peróxido. Esta mezcla húmeda es la que se mete al horno precalentado a diferentes temperaturas 500, 1000, 1100 ó 1200 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. Finalmente, la muestra se sacó a temperatura ambiente para lograr un enfriamiento rápido y proceder con la caracterización. Para esta serie de experimentos las muestras se identifican de acuerdo con el método de síntesis empleado (S2), el tamaño de partícula mineral (A, B, C), la temperatura del horno 1, 2, 3, 4 y la cantidad de combustible ($U_{1, 2, 3}$). En la Tabla 4.3 se detallan las condiciones de síntesis para la serie (S2), primero variando la temperatura del horno, luego variando la cantidad de urea y finalmente variando el tamaño de las partículas minerales.

Muestra	T. partícula (μm)	Caliza (mol)	Zeolita (mol)	Urea (mol)	Temperatura (° C)		
					Parrilla	Horno	
S2- A1U ₁	300	0.0143	0.00018	0.0125	70	250	500
S2- A1U ₂	300	0.0143	0.00018	0.0333	70	250	500
S2- A1U ₃	300	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	500
S2- A2 U ₁	300	0.0143	0.00018	0.0125	70	250	1000
S2- A2U ₂	300	0.0143	0.00018	0.0333	70	250	1000
S2- A2U ₃	300	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1000
S2-A3 U ₁	300	0.0143	0.00018	0.0125	70	250	1100
S2- A3U ₂	300	0.0143	0.00018	0.0333	70	250	1100
S2- A3U ₃	300	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1100
S2- A4U ₁	300	0.0143	0.00018	0.0125	70	250	1200
S2- A4U ₂	300	0.0143	0.00018	0.0333	70	250	1200
S2- A4U ₃	300	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1200
S2-B4U ₃	150	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1200
S2-C4U ₃	75	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1200
S2-D4U ₃	32	0.0143	0.00018	0.0515	70	250	1200

Tabla 4.3, Serie (S2) experimentos por combustión utilizando urea.

4.3.3 Síntesis por combustión con aditivo. Muestras de la serie III (S3).

La serie S3 está constituida por muestras sintetizadas por el método de combustión con caliza, zeolita, urea y aditivo de combustión. La cantidad de urea utilizada fue la estequiométrica o el 200 % en exceso de la cantidad estequiométrica y la cantidad de aditivo (tanto NH₄NO₃ como H₂O₂) empleada fue de 3 veces la cantidad de urea [S.R. Jain *et al.*, 1981, O. Burgos *et al.*, 2006]. La serie (S3), está conformada por dos sub-series de muestras:

Sub-serie (S3N).- Esta sub-serie está constituida por 4 muestras que se prepararon con nitrato de amonio y con 0.0143 moles de caliza, 0.000183 moles de zeolita, 0.0125 moles de nitrato de amonio y 0.00416 ó 0.01250 moles urea. El tamaño de las partículas minerales fue de 75 ó 32 μm y la temperatura de mufla de 1200 °C.

Sub-serie (S3H).- Esta sub-serie consta de 4 muestras, que se prepararon con peróxido de hidrógeno y con 0.0143 moles de caliza, 0.000183 moles de zeolita, 0.0125 moles de peróxido de hidrógeno, se usaron 0.00416 ó 0.01250 moles de urea. El tamaño de las partículas minerales de 75 ó de 32 μm y la temperatura de la mufla de 1200 °C.

La secuencia de preparación de ambas sub-series (S3N y S3H) fue la misma. Se inició mezclando los reactivos, el combustible y el NH_4NO_3 . A esta mezcla se le incorporó una cantidad mínima de agua destilada y se formó una suspensión acuosa (cuando se utilizó el peróxido de hidrógeno no se adicionó agua destilada) que se colocó en un crisol de platino sobre una parrilla eléctrica a 70 °C durante 3 minutos y sobre otra parrilla a 250 °C y se calentó 2 minutos. A continuación, el crisol se dejó dentro del horno precalentado a 1200 °C durante 15 minutos. Finalmente, la muestra se sacó del horno al medio ambiente para lograr su rápido enfriamiento.

En la Tabla 4.4 se detallan las condiciones de síntesis de las dos sub-series de muestras, sintetizadas incorporando como aditivo de combustión NH_4NO_3 y H_2O_2 respectivamente. Estas muestras se identifican por el método de síntesis (S3), el aditivo utilizado (N, H), el tamaño de partícula mineral (C, D), la temperatura del horno (4) y la cantidad de urea ya sea estequiométrica o 200 % en exceso (U, U_{200}). Cuando se utiliza H_2O_2 , la preparación de las muestra se inicia mezclando los polvos de caliza con los de la zeolita, y a esta mezcla se le agrega la urea y finalmente el H_2O_2 . No se observan signos de reacción. Cuando se coloca el crisol conteniendo la muestra sobre la segunda parrilla la mezcla comienza a ebullicir.

Muestra	T. partícula (μm)	Caliza (mol)	Zeolita (mol)	Urea (mol)	Aditivo (mol)	Temperatura (°C)		
						Parrilla	Horno	
S3N-C4U	75	0.0143	0.00018	0.00416	0.0125	70	250	1200
S3N-C4U ₂₀₀	75	0.0143	0.00018	0.0125	0.0125	70	250	1200
S3N-D4U	32	0.0143	0.00018	0.00416	0.0125	70	250	1200
S3N-D4U ₂₀₀	32	0.0143	0.00018	0.0125	0.0125	70	250	1200
S3H-C4U	75	0.0143	0.00018	0.00416	0.0125	70	250	1200
S3H-C4U ₂₀₀	75	0.0143	0.00018	0.0125	0.0125	70	250	1200
S3H-D4U	32	0.0143	0.00018	0.00416	0.0125	70	250	1200
S3H-D4U ₂₀₀	32	0.0143	0.00018	0.0125	0.0125	70	250	1200

Tabla. 4.4, Síntesis del clínker por combustión, utilizando como aditivo el NH_4NO_3 ó el H_2O_2 .

4.4 Métodos de Caracterización.

Una vez sintetizados, los clínkers se caracterizaron mediante diferentes técnicas, en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales y en lo que respecta a la caracterización por la técnica de Rutherford Backscattering Spectrometry en el Instituto de Física de la UNAM.

4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los compuestos cristalinos presentes en cada una de las muestras se identificaron por difracción de rayos X con un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Advance, acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. El intervalo angular 2θ barrido fue de 6 a 70 °.

4.4.2 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).

El análisis químico por Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) se realizó en el Acelerador Van de Graaff de 0.7 MeV del laboratorio del IFUNAM. Se utilizaron iones de $^4\text{He}^{+2}$ de 700 keV de energía y se hicieron incidir en dirección normal a la superficie de la muestra. Los iones retrodispersados a 135° se registraron con un detector de partículas de barrera superficial sensible a la energía del ion. Su análisis se realizó con el programa de cómputo RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) para simular espectros RBS.

4.4.3 Análisis Térmogravimétrico (ATG).

Este análisis proporciona información sobre la evolución del peso de una muestra en función de la temperatura de calentamiento. Las muestras de caliza, zeolita y urea se estudiaron en un rango de temperatura ambiente hasta 1000 °C, utilizando un equipo TGA modelo 2950 marca TA Instruments. Las mediciones se llevaron a cabo bajo un flujo de nitrógeno. Partiendo de muestras de 1.2 a 2.0 mg en un crisol de alúmina que se calienta a una velocidad constante, de 10 °C/min.

4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis Elemental (EDS).

Las características morfológicas de las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido Leica – Cambridge, Stereoscan 440. Debido a la baja conductividad de los compuestos cerámicos, las muestras se cubrieron previamente con oro, utilizando un equipo JOEL FINE COAT – Ion Sputter JFC – 1100, 2 minutos. Los microanálisis se realizaron con una sonda DX- 4 acoplada al microscopio.

4.4.5 Medida del tiempo de fraguado.

El tiempo de fraguado inicial es el tiempo transcurrido desde el momento en que se mezcla el cemento anhidro con el agua, hasta que la pasta pierde plasticidad, mientras que el tiempo de fraguado final es el tiempo medido desde el momento de la mezcla del

cemento con el agua hasta el momento en el que la pasta de cemento ha endurecido. Para este estudio se utilizó el equipo denominado agujas de Guillmore Controls L-75. Previamente se prepararon los cementos, con cada uno de los clinkers obtenidos, adicionándoles 3% en peso de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sulfato de calcio di hidratado [Taylor, 1990]. La norma Mexicana que rige el método de prueba para determinar el tiempo de fraguado en cementantes hidráulicos con las agujas de Guillmore es la NMX-C -058-1967 (ASTM 266-87). En el presente trabajo la cantidad de cada cemento obtenido fue siempre menor de 2 gramos. Por lo tanto no fue posible seguir los criterios de la norma. Sin embargo, comparativamente se realizó esta prueba, con cuatro cementos comerciales de Cemex y con los dos cementos obtenidos. Preparando una mezcla control, de consistencia normal para el cemento CPC, con una relación agua/cemento de 0.267, en todas las muestra en estudio.

4.4.6 Proceso de hidratación.

Para el desarrollo de esta prueba se utilizaron las muestras preparadas en la sección 4.4.5. Las muestras se sometieron a un proceso de curado (proceso de saturación continua) en agua saturada en cal a temperatura ambiente hasta alcanzar el tiempo de curado (14, 28 y 56 días). Una vez cumplido el tiempo de curado las muestras se extrajeron del agua saturada y se procedió a su caracterización por DRX [Giraldo *et al.*, 2006], para observar el desarrollo de las reacciones de hidratación. Adicionalmente se realizó este mismo análisis en muestras de cementos comerciales para 28 días de curado.

4.4.7 Resistencia a la compresión.

En la industria de la construcción, la norma Mexicana que rige la determinación de la resistencia a la compresión de morteros cementantes hidráulicos es NMX-C-083-1997-ONNCCE (ASTM C109-86). Esta prueba se llevó a cabo en 4 muestras de cementos comerciales y dos cementos obtenidos en el presente estudio. Preparando probetas de mortero (cemento + arena estándar de Ottawa + agua) de consistencia normal, según a la norma Mexicana para cementos hidráulicos NMX-C-057-1997-ONNCCE (ASTM C187-04), con una relación agua/cemento de 0.485. Las dimensiones de las probetas de mortero fueron de 1.4 cm de diámetro y 2.8 cm de altura. Para determinar la resistencia a la compresión, a cada probeta se aplicó una carga axial. Esta prueba se realizó utilizando la máquina Universal Instron 5500R, con una velocidad de desplazamiento de 1mm/min.

Capítulo V
Resultados

CAPÍTULO V. RESULTADOS.

5.1 Caracterización de la zeolita y de la caliza.

5.1.1 Composición elemental (RBS).

La Figura 5.1 muestra los resultados del análisis de espectroscopía de retrodispersión de iones (RBS por sus siglas en inglés, Rutherford Backscattering Spectrometry), de las muestras de zeolita y caliza. Esta técnica fue empleada para determinar la composición química de las muestras de la zeolita y de la caliza, los puntos vacíos son las medidas experimentales correspondientes a la zeolita y los triángulos llenos los de la caliza. El mejor ajuste está representado por las líneas continuas. Los valores así obtenidos se presentan en la Tabla 5.1. Los resultados obtenidos, indican que para la zeolita, la razón de $\text{Ca/Si} = 0.13$ y la razón $\text{Ca/Al} = 0.5$, valores esperados y coincidentes con la fórmula de la clinoptilolita y para la caliza, que la razón $\text{Ca/C} = 1$, valor también esperado. Sin embargo, se obtuvo una razón de $\text{Ca/Al} = 6.75$ (molar) que prueba que la caliza contiene algo de aluminio. Lo mismo sucede con el Mg.

Para determinar la composición elemental de una muestra se utilizan programas de cómputo con los cuales se realiza una simulación de como sería el espectro de retrodispersión de iones para una composición determinada de la muestra. De esta manera, se calculan simulaciones para diversas composiciones de una muestra dada y que luego son comparadas con el espectro experimental hasta conseguir un ajuste entre los dos. En este trabajo se utilizó en programa de cómputo RUMP [fuente: www.genplot.com].

La utilización de simulaciones es especialmente útil en los casos en los que no es posible discernir con claridad los escalones del espectro: ya sea porque la posición de los escalones es muy cercana entre sí, así como también que su cantidad sea pequeña en la muestra [Leavitt, 1995].

Para números de canales pequeños, correspondientes a energías de retrodispersión bajas, suelen presentarse efectos de retrodispersión múltiple que incrementan el número de cuentas, por lo que las simulaciones no necesariamente ajustan en esta zona del espectro (en el caso del carbonato de calcio la alta cantidad atómica del carbono, 20%, permite un buen ajuste), mientras que en caso de la zeolita el comportamiento es algo diferente que muestra el desajuste en la zona próxima al escalón correspondiente al carbono.

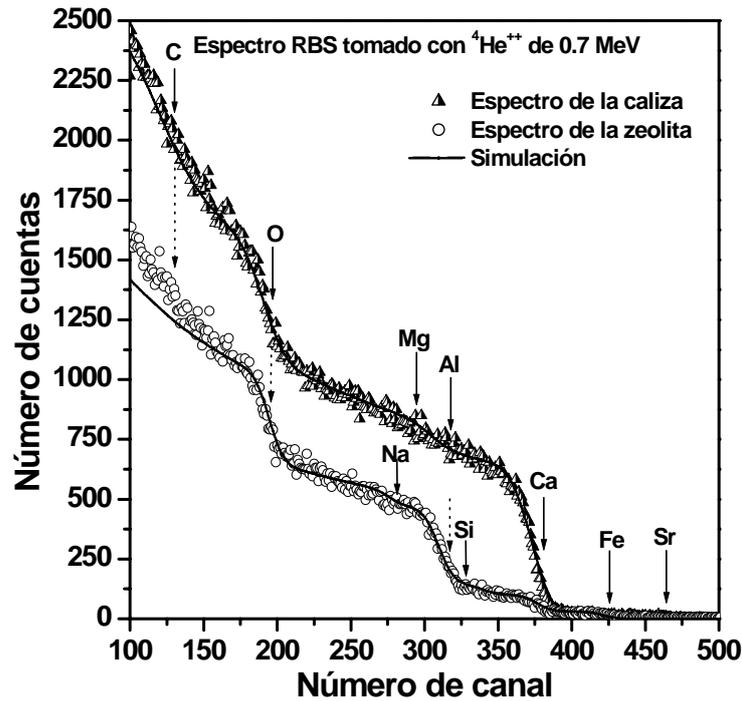


Fig. 5.1, Análisis (RBS) de la caliza y de la zeolita.

CALIZA				ZEOLITA			
Elemento	M (%)	At (%)	Error (%)	Elemento	M (%)	At (%)	Error (%)
C	10.342	17.23	±10	O	54.706	68.49	±1
O	48.22	60.3	±8	Na	4.492	3.91	±24
Ca	34.511	17.23	±8	Al	7.248	5.38	±26
Sr	0.302	0.07	±20	Si	26.751	19.08	±9
Al	3.485	2.58	±16	Ca	4.894	2.45	±1
Mg	3.149	2.58	±16	Fe	1.909	0.68	±1

Tabla 5.1, Resultados de RBS para la caliza y la zeolita.

5.1.2 Microanálisis elemental (EDS).

El microanálisis, realizado por la técnica EDS (por las siglas en inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), se presenta en las Figuras 5.2 y 5.3. Los resultados obtenidos tanto para la zeolita como para la caliza están de acuerdo con los de RBS. Para la zeolita se obtuvo un porcentaje mayoritario de silicio y el aluminio en menor porcentaje, en la caliza los resultados son también concordantes, ya que el calcio es el elemento con mayor presencia. Cabe aclarar que por esta técnica, la existencia de carbono en la caliza sólo se pudo observar pero no

cuantificar debido a las limitaciones del equipo. En la tabla del recuadro se consideran sólo el Ca y el O y no aparece el carbono como uno esperaría. Es más, aparece un pico de oro debido al recubrimiento de la muestra para hacerla conductora. Es de todos conocido que los átomos más ligeros que el carbono simplemente no se deben cuantificar con este método. Sería arriesgado hacer una determinación cuantitativa de este elemento.

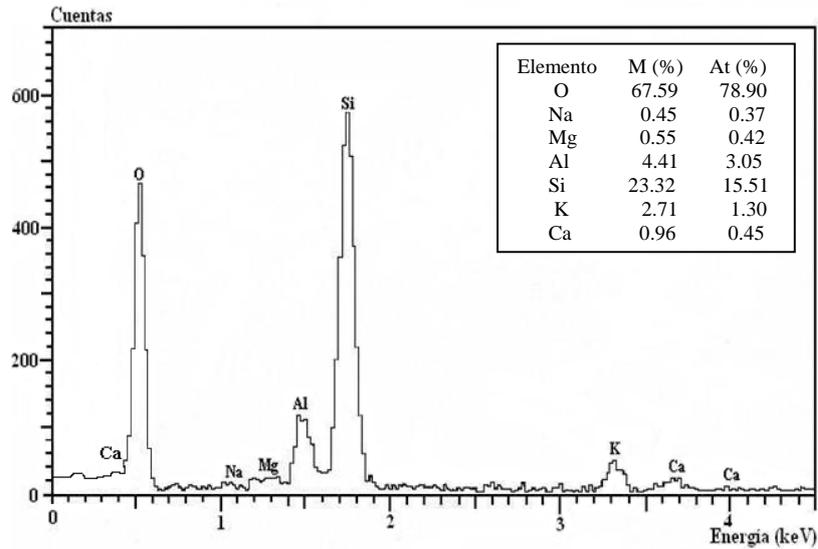


Fig. 5.2, Microanálisis de las partículas de zeolita.

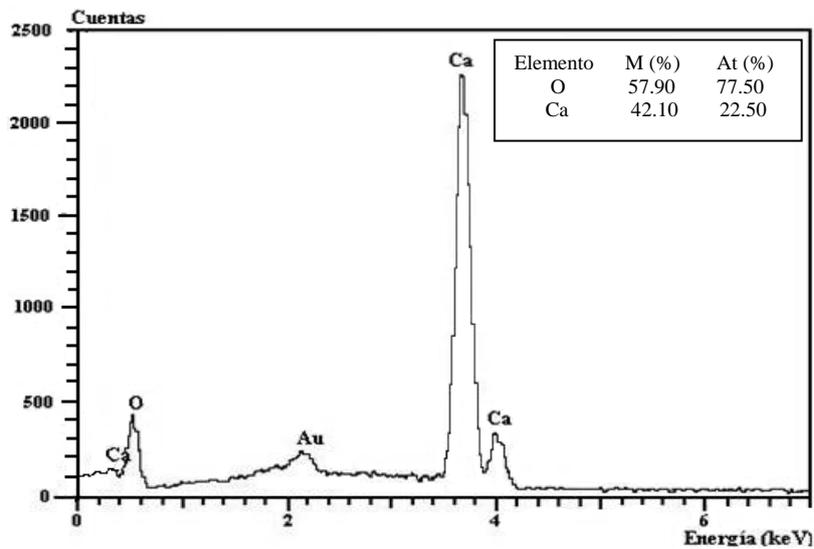


Fig. 5.3, Microanálisis de las partículas de caliza.

5.1.3 Identificación de los compuestos (DRX).

Por difracción de rayos X, Figura 5.4, se comprobó que la zeolita está constituida principalmente por clinoptilolita y anortita, en menor proporción. El difractograma de la caliza presenta picos que se asignaron a la calcita y a la aragonita, ambas CaCO_3 , pero con estructura cristalina diferente, trigonal y ortorrómbica respectivamente. Nótese que los picos de difracción de rayos X de la caliza caen en posiciones totalmente diferentes de los de la zeolita. Por lo tanto, su presencia se puede distinguir fácilmente.

En la síntesis del clínker tanto la clinoptilolita como la anortita presentes en la muestra de zeolita natural, serán las fuentes de Si y de Al, mientras que la fuente de Ca será tanto la zeolita ya que contiene calcio, en un bajo porcentaje comparada con la caliza.

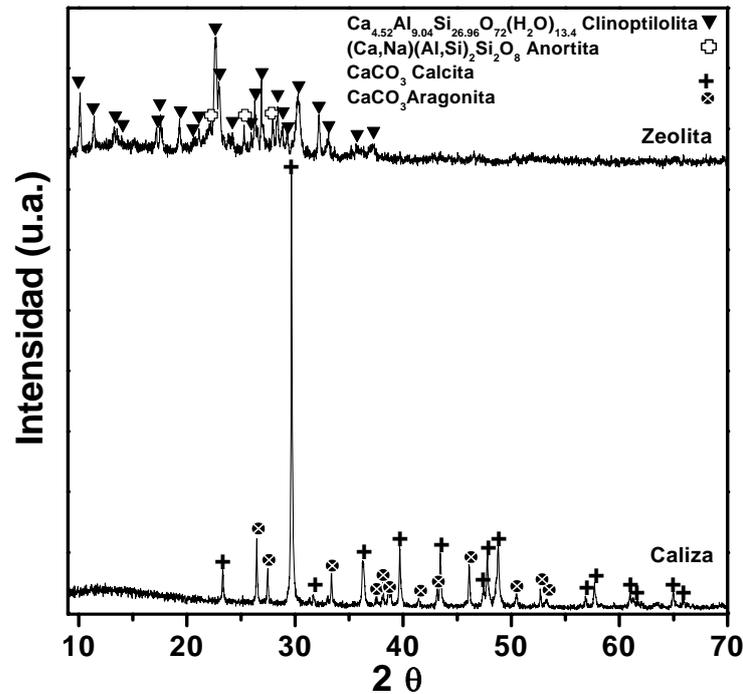


Fig. 5.4, Difractogramas de las muestras de caliza y zeolita.

5.1.4 Morfología de las partículas (MEB).

En las Figuras 5.5 y 5.6, se presentan las micrografías de las muestras originales, zeolita y caliza. En la primera se observan aglomerados y policristales poligonales, con una distribución de tamaños ancha que varía de 2 a 9 μm . Se observan también partículas en forma de ataúd

(coffin-like) [E.B.Drag, J.Krazón, 2006], que son típicas de la clinoptilolita. En cambio en la segunda micrografía correspondiente a la caliza, se observan aglomerados de partículas angulosas y algunas redondeadas, más pequeñas que las de la zeolita, con tamaños que varían de 0.25 a 4 μm .

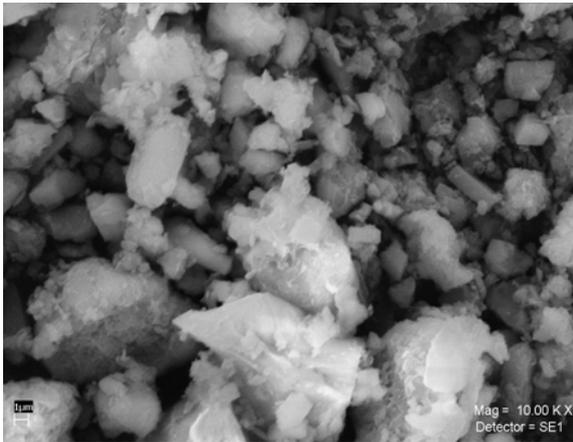


Fig. 5.5, Micrografía de la zeolita.

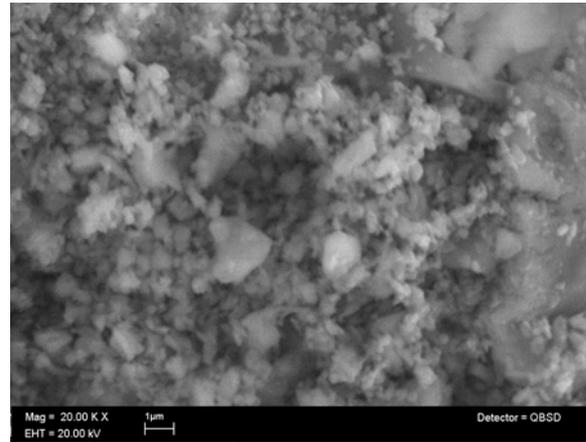


Fig. 5.6, Micrografía de la caliza.

5.1.5 Comportamiento térmico (ATG).

Al comparar los termogramas (ATG o TGA, por sus siglas en inglés Thermal Gravimetric Analysis) de la urea, la zeolita y la caliza, Figura 5.7, analizadas en atmósfera de nitrógeno a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se comprueba que la descomposición de la urea se inicia a 177 $^{\circ}\text{C}$, resultado que es coincidente con la bibliografía [<http://www.hummeleroton.com/msds/amno3-m.html>]. En cambio, la zeolita continuamente pierde peso hasta aproximadamente 600 $^{\circ}\text{C}$, debido a la evaporación del agua que se encuentra en los canales y las cavidades. Entre 600 y 700 $^{\circ}\text{C}$ se comprueba una pérdida de peso mucho más importante, de alrededor de 30 %, debida a la destrucción de la red zeolítica. Se pierde el agua de cristalización y se forma un material vítreo y otros materiales cristalinos más densos. Según Breck, 1984 y Tsitsishvili, 1992, la temperatura de destrucción de la zeolita clinoptilolita está entre 550 y 750 $^{\circ}\text{C}$, lo que es concordante con los resultados obtenidos. La temperatura de descomposición del CaCO_3 obtenida es aproximadamente de 700 $^{\circ}\text{C}$, se debe a una descarbonatación, resultado que también concuerda con lo indicado en la sección 1.2.3 [Ozawa, 2000]. En la Figura 5.7 se presentan estos detalles.

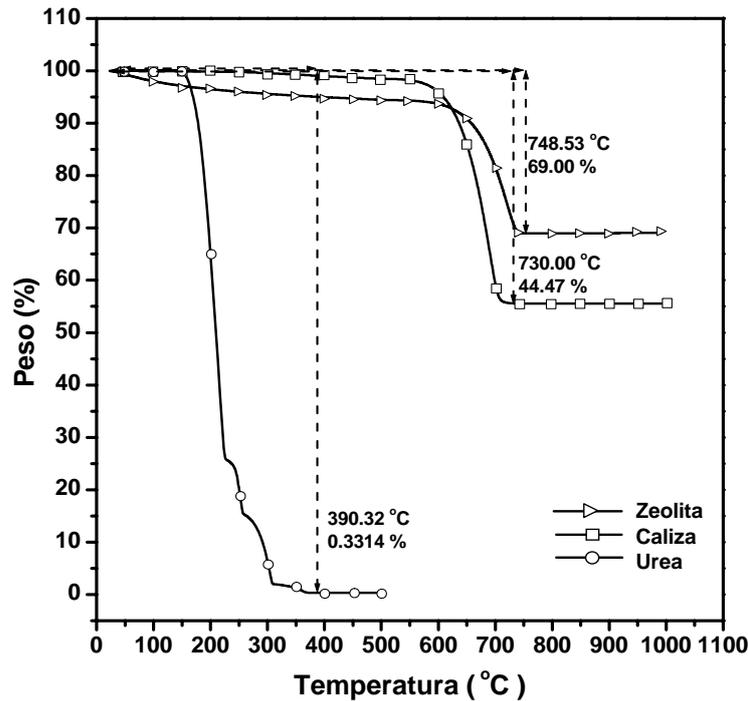


Fig. 5.7, Comparación de los termogramas de la zeolita, de la urea y de la caliza.

5.2 Caracterización del cemento Portland comercial.

5.2.1 Composición elemental (RBS).

La Figura 5.8 presenta el análisis elemental por espectroscopía de retrodispersión de iones (RBS), de la muestra de cemento Portland (CPO). Los valores determinados gracias al ajuste con el programa RUMP se resumen en la Tabla 5.2. Las flechas señalan la localización de los escalones correspondientes a cada elemento. Los resultados indican que la razón de $Ca/Si = 1.6$ y que la razón $Ca/Al = 5$.

El error en las medidas considera el error experimental junto con las variaciones en la composición elemental utilizadas en las simulaciones que permiten ajustes aceptables al espectro experimental. Así, los errores son mayores para los elementos cuyos “escalones” son muy próximos, (por ejemplo: Si, Al y Ca, K), o para el Carbono en donde la retrodispersión múltiple comienza a ser considerable. Las flechas señalan la localización de los escalones para los elementos. A pesar de que la presencia de escalones para cada elemento no es clara en el espectro, si lo es al momento de comparar con diversas simulaciones posibles, pues las pendientes del espectro sólo pueden ser recreadas con la presencia de estos elementos. Los

puntos vacíos son el resultado experimental y la línea llena es la simulación. Nuevamente en el caso del cemento CPO el comportamiento es algo diferente en la zona próxima al carbono, en comparación con la del carbonato de calcio. Donde la alta cantidad atómica del carbono, 20%, permite un buen ajuste, mientras que en el caso del CPO se observa un desajuste.

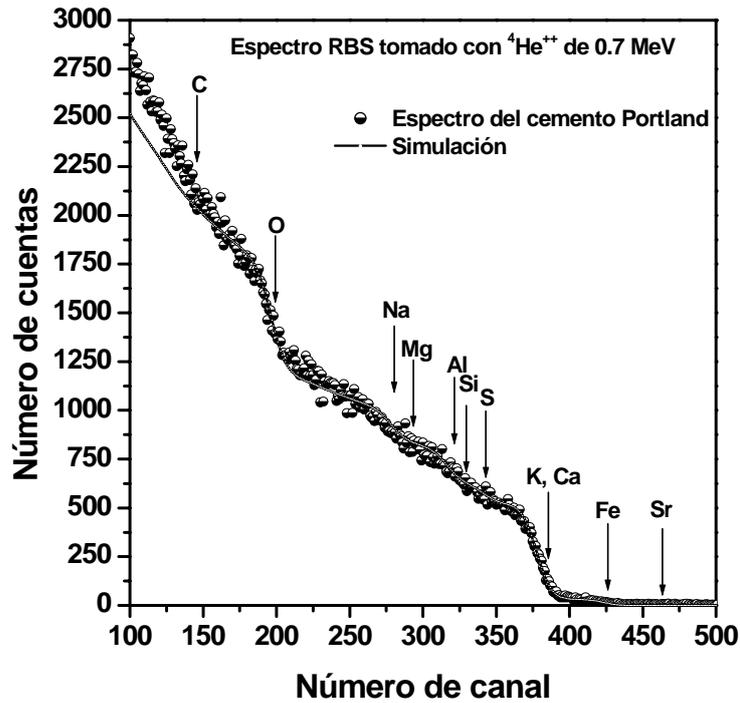


Fig. 5.8, Análisis (RBS) del cemento Portland.

Cemento Portland (CPO)			
Elemento	M (%)	At (%)	Error (%)
C	9.06	16.61	±20
O	35.13	48.33	±8
Na	0.79	0.76	±8
Mg	0.83	0.76	±20
Al	3.7	3.02	±20
Si	11.56	9.06	±20
S	1.1	0.76	±20
K	9.39	5.29	±12
Ca	27.5	15.1	±12
Fe	0.57	0.23	±8
Sr	0.36	0.09	±8

Tabla 5.2, Resultados del RBS, en las partículas del cemento Portland.

5.2.2 Microanálisis elemental (EDS).

Para corroborar la composición se realizaron análisis químicos puntuales en partículas del cemento Portland. En la Figura 5.9 se presenta el microanálisis del punto 3 indicado en la Figura 5.12, de la muestra de cemento. En la Tabla 5.3 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos en los puntos 1, 2 y 3 analizados ver Figura 5.12, todos muestran que el porcentaje de Ca presente en la muestra es mayor que el de Si y Al.

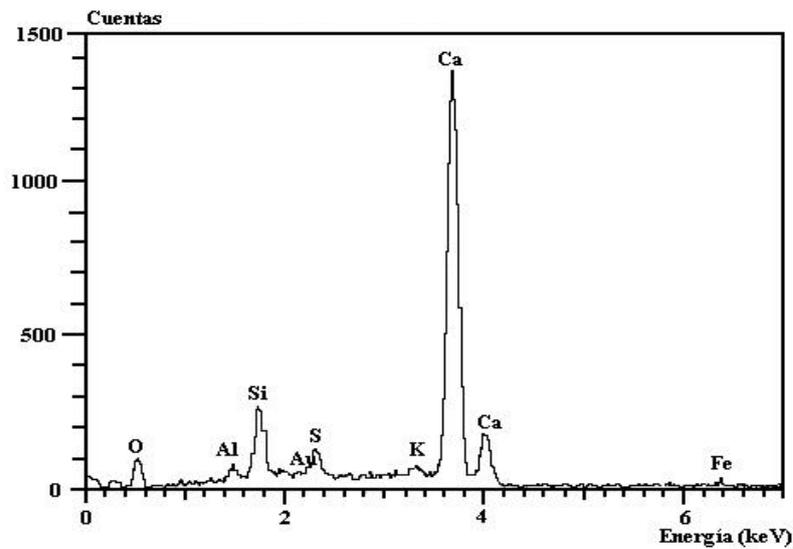


Fig. 5.9, Microanálisis del punto 3 localizado en la Figura 5.12 de la muestra de cemento Portland.

Elemento	% Atómico 1	% Atómico 2	% Atómico 3
O	33.90	57.13	57.45
Al	0.89	2.34	1.06
Si	5.52	3.68	5.63
S	1.05	0.61	1.83
K	1.36	0.74	0.86
Ca	56.75	30.12	32.75
Fe	0.52	5.38	0.43

Tabla 5.3, Porcentajes atómicos de los elementos en tres puntos analizados.

5.2.3 Identificación de compuestos (DRX).

El difractograma del cemento Portland ordinario (CPO) se presenta en la Figura 5.10. La mayoría de los picos corresponden a compuestos cristalinos de alita (C_3S), como se esperaba en este tipo de cemento, la belita (C_2S) representa el segundo componente mayoritario.

Asimismo se comprueba la presencia, en menor proporción que las anteriores, de la mayenita ($C_{12}A_7$) y de la gelenita (C_2AS), resultado que era de esperarse por el tipo de cemento comercial analizado. La línea base muestra un fondo en el intervalo angular de $10 < 2\theta < 25^\circ$ que demuestra la formación de material amorfo.

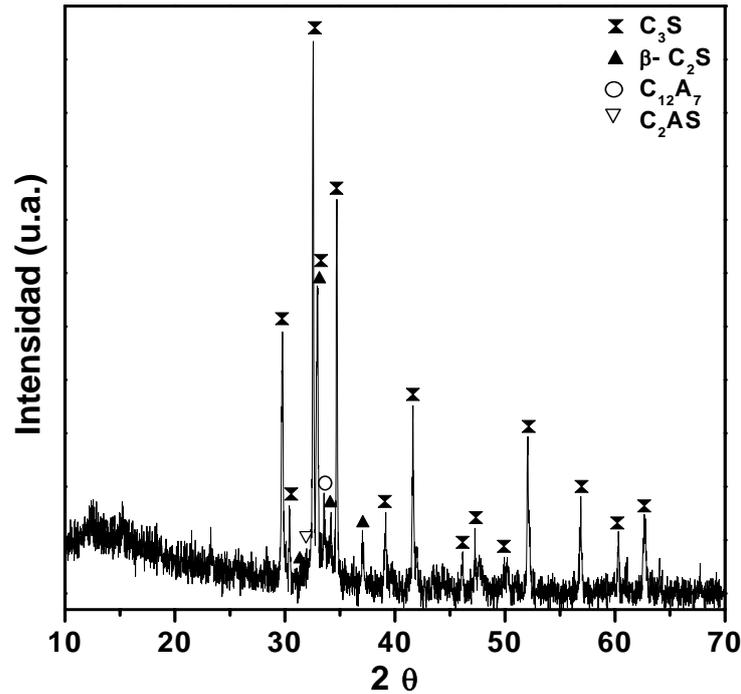


Fig. 5.10, Difractograma de la muestra de cemento Portland (CPO).

5.2.4 Morfología de las partículas (MEB).

Para determinar la forma, el tamaño y la homogeneidad de las partículas del cemento comercial, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). En la Figura 5.11, se observó que la muestra de cemento CPO mostraba partículas de 0.25 a 1 μm de formas redondeadas, donde las más pequeñas se superponían sobre las de mayor tamaño y las partículas de 2 a 5 μm tienen una morfología angulosa. En la Figura 5.12, se presenta la micrografía del cemento CPO señalando los tres puntos analizados por EDS.

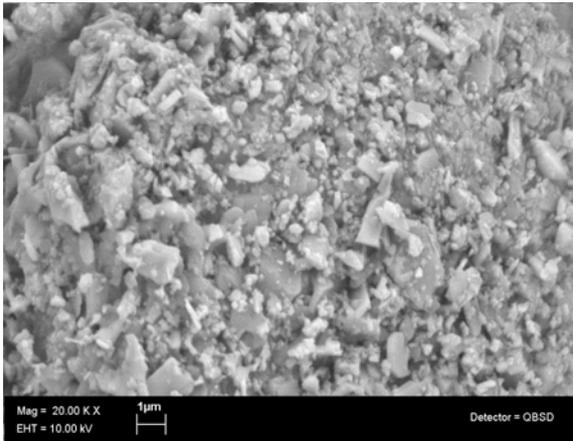


Fig. 5.11, SEM Del cemento CPO.

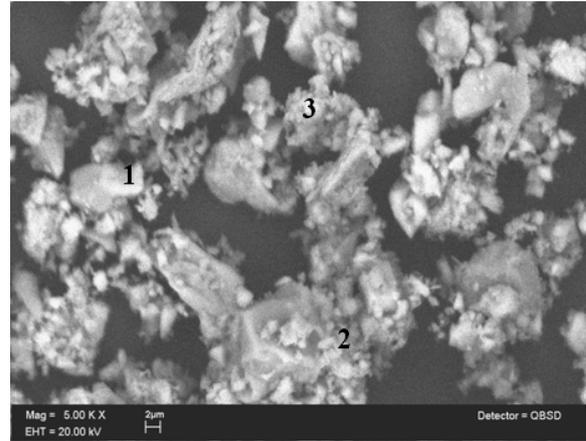


Fig. 5.12, SEM del cemento CPO a una mayor amplificación. En esta micrografía con los puntos 1, 2 y 3 se indican las zonas en donde se efectuó el análisis EDS.

En la Figura 5.13, se comparan los patrones de DRX de las muestras obtenidas por calcinación en las mismas condiciones, pero obtenidas después de un calentamiento a 15 y 20 min. Estos tiempos se escogieron para poder comparar con el método de combustión, 15 min es el tiempo que permaneció la muestra en el horno durante el método de combustión y 20 minutos es la suma del tiempo que estuvo la muestra a 70 °C en la parrilla (3 minutos) y a 250 °C (2 minutos) además de los 15 minutos en el horno. Hay que resaltar que una diferencia de 5 minutos en el tiempo de calcinación a 1200 °C es importante, ya que a 20 min aparece más C₂S a expensas del CaO si el tamaño de partícula es de 32 μm.

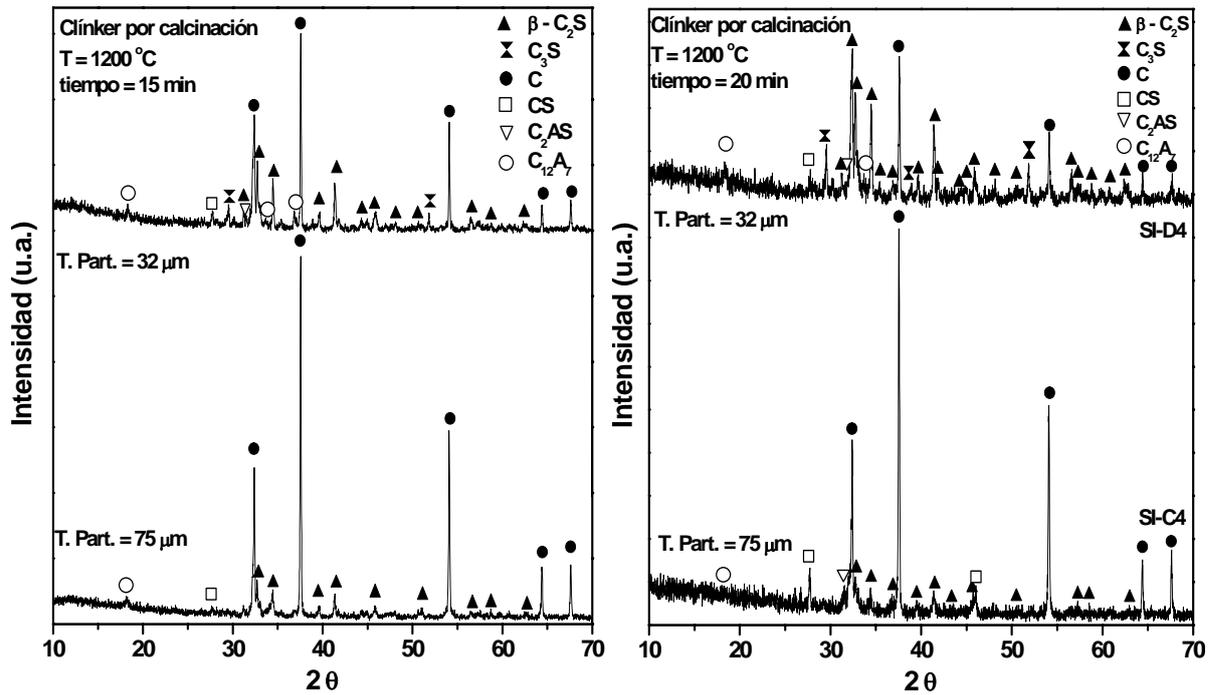


Fig. 5.13, Difractogramas comparativos de muestras preparadas a 15 y 20 min en horno a 1200 °C con partículas minerales de 32 y 75 μm.

5.3 Clínker por calcinación (serie SI).

5.3.1 Identificación de compuestos (DRX).

Los difractogramas de las muestras de clínker, sintetizadas por calcinación, 20 minutos en horno precalentado a 1200 °C, con tamaño de partículas minerales de 75 y 32 μm respectivamente, se comparan en la Figura 5.14. La línea base muestra un pequeño fondo en el intervalo $10 < 2\theta < 25^\circ$ que denota la formación de material amorfo. En el difractograma de la muestra S1-C4, se observa la formación de una mayor proporción de cal libre CaO (C) y una menor presencia de mayenita ($C_{12}A_7$) y de gelenita (C_2AS), en comparación con el difractograma de la muestra S1-D4, en donde la presencia de C_2S y CaO son mayoritarias. Este comportamiento nos permite señalar que, por lo tanto, el tamaño de partícula de los minerales es un parámetro determinante en la obtención de mejores clínker.

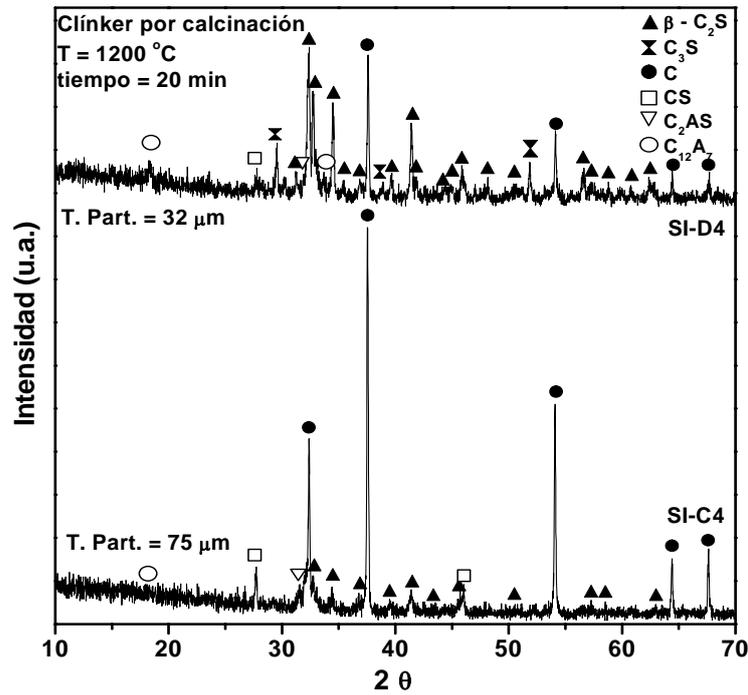


Fig. 5.14, Difractogramas de las muestras S1- C4 y S1- D4 preparadas por calcinación.

5.3.2 Microanálisis elemental (EDS).

Se realizaron análisis químicos puntuales en partículas de la muestra S1-D4 sintetizada por el método de calcinación. En la Figura 5.15 se presenta el microanálisis del punto 3 indicado en la Figura 5.17, de esta muestra. En la Tabla 5.4 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos obtenidos en los puntos 1, 2, 3 y 4 analizados, ver Figura 5.17, todos muestran que el porcentaje de Ca presente en la muestra es mayor que el de Si y Al.

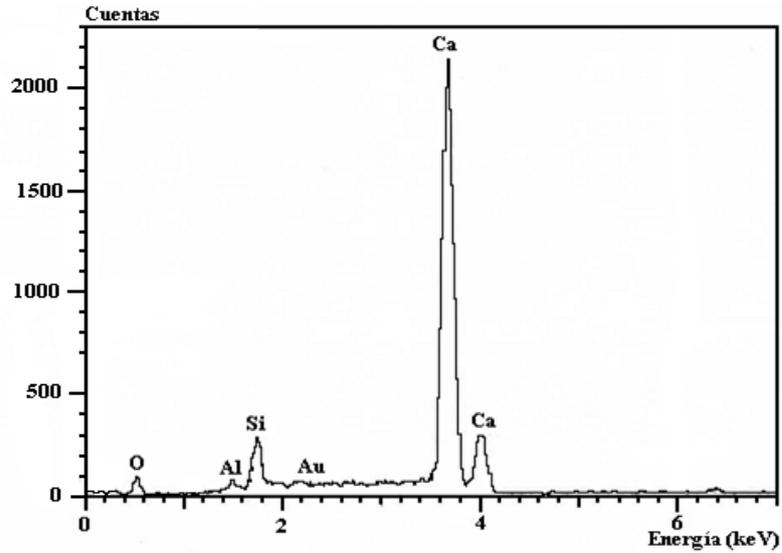


Fig. 5.15 Microanálisis del punto 3 en la muestra S1-D4.

Elemento	% Atómico 1	% Atómico 2	% Atómico 3	% Atómico 4
O	75.28	78.82	49.27	57.50
Si	0.64	1.02	5.19	2.30
Ca	24.08	20.16	44.59	40.20
Al	-	-	0.95	-

Tabla 5.4, Porcentajes atómicos de los elementos en los puntos analizados.

5.3.3 Morfología de las partículas (MEB).

La Figura 5.16, presenta la micrografía de la superficie de la muestra S1- D4. En la imagen se observó una zona con partículas globulares de 0.5 a 1 μm . La relativa homogeneidad en gran parte de las partículas, tanto en el tamaño y en la forma, se puede relacionar con los resultados obtenidos por difracción de RX, en donde se obtuvo que el compuesto mayoritario de la muestra es la cal libre (C). En la Figura 5.17, se presenta la micrografía del cemento CPO señalando los tres puntos analizados por EDS.

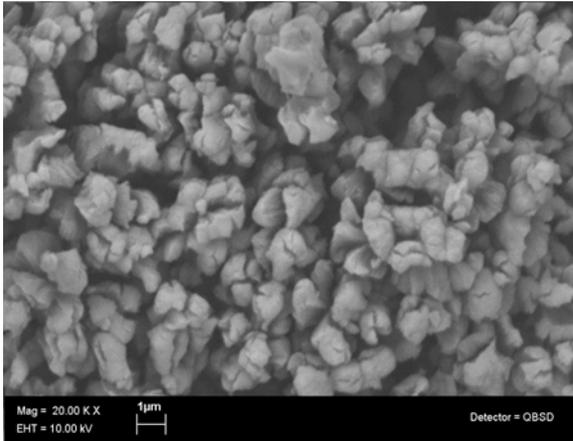


Fig. 5.16, SEM de la muestra S1- D4

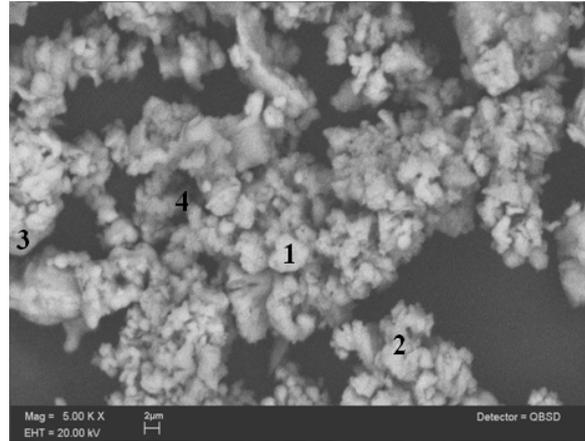


Fig. 5.17, SEM de la muestra S1- D4 a una mayor amplificación. En la micrografía se señalan los puntos 1, 2, 3 y 4 que indican las zonas en donde se efectuó el análisis EDS.

5.4 Clínter por combustión con urea.

5.4.1 Optimización de parámetros de la síntesis.

Tres de los parámetros esenciales de la síntesis (la cantidad de urea, la temperatura de precalentamiento del horno y el tamaño de partícula de los minerales) se variaron sistemáticamente para fijarlos como se expone a continuación.

5.4.1.1 Cantidad de urea.

El tamaño de partícula mineral y la temperatura del horno precalentado se mantuvieron constantes (300 µm y 1200 °C respectivamente) y se varió la cantidad de urea (0.0125, 0.0333 y 0.0515 mol). En es la Figura 5.18 se muestran los difractogramas de las tres muestras con diferentes cantidades de urea. En ellas se identificaron una gran cantidad de CaO y una pequeña fracción de silicato de calcio. Del intervalo angular de $6 < 2\theta < 30^\circ$ se comprueba que el fondo está ligeramente levantado. Existe por lo tanto un porcentaje de material que es amorfo. Como no se detectó ningún compuesto cristalino de aluminio, entonces es de suponer que el compuesto amorfo estaría constituido por un aluminio-silicato.

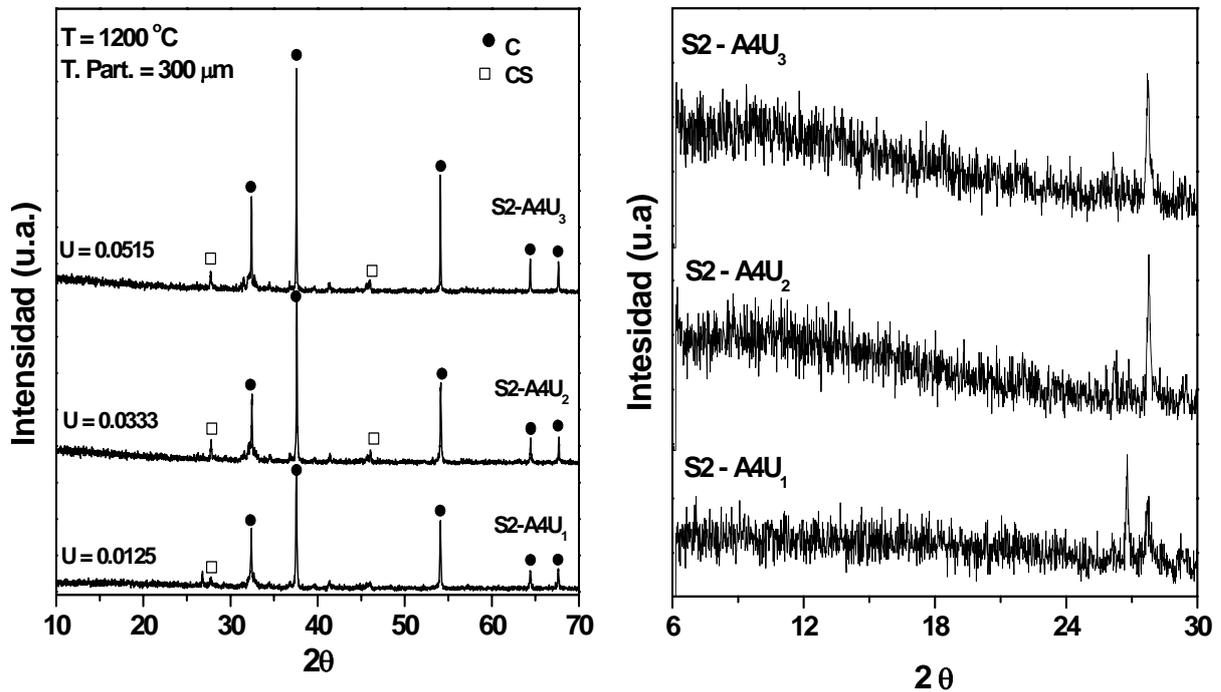


Fig. 5.18, Difractogramas de muestras sintetizadas por combustión variando la cantidad de urea. La figura de la derecha muestra una ampliación del intervalo angular de $6 < 2\theta < 30^\circ$ para poder apreciar la presencia de material no cristalino.

En la Figura 5.19 se muestran patrones de difracción de muestras sintetizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura alcanzada dentro del horno). Los resultados del análisis por DRX muestran que a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en ninguna de las muestras se observa la presencia de otro compuesto que no sea calcita, aragonita, clinoptilolita ó anortita. Lo que indica que la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ fue insuficiente para que se lleve a cabo la reacción. Ya que primero debería descomponerse la zeolita, luego la caliza y ambas reaccionar para formar otro compuesto.

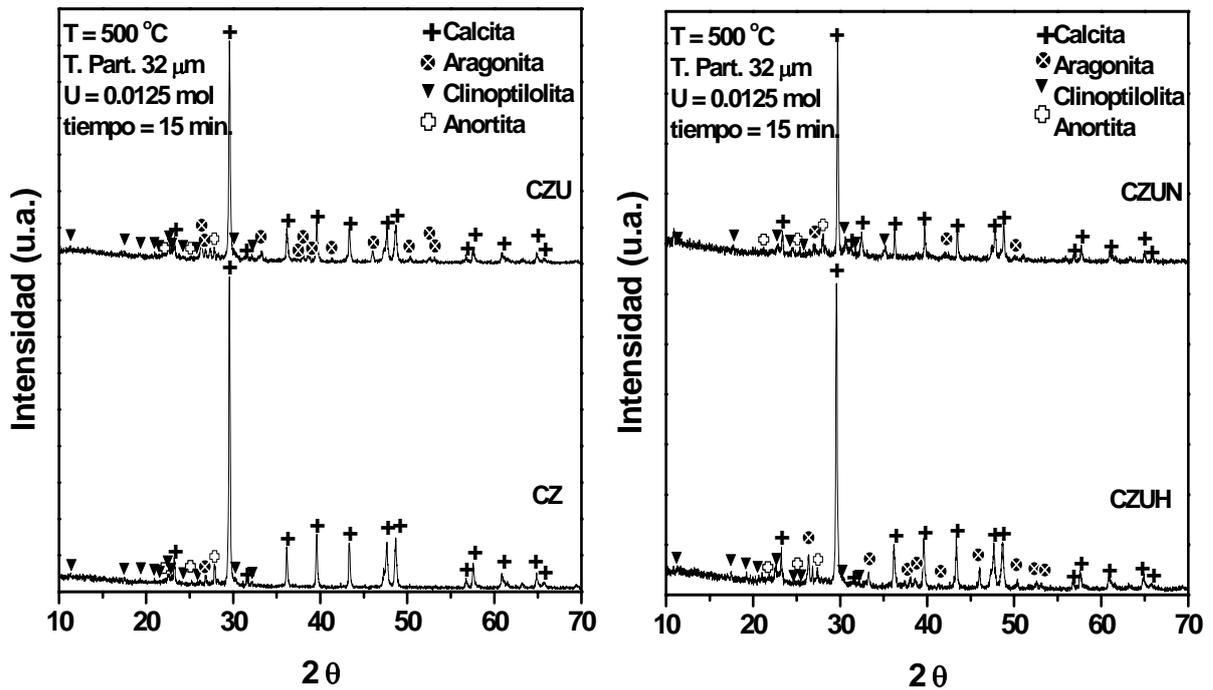


Fig. 5.19, Difractogramas de muestras sintetizadas con partículas de 32 μm a 500 °C.

5.4.1.2 Temperatura.

Para tener una idea clara de la importancia de la temperatura del horno, el estudio se desarrolló manteniendo constantes el tamaño de partícula mineral y la cantidad de combustible pero se varió la temperatura (500, 1000, 1100 y 1200) °C del horno precalentado. Si la temperatura del horno es de 500 °C, las materias primas no sufren ninguna alteración, hay presencia de clinoptilolita y de carbonato de calcio únicamente, Figura 5.20. A 1000 °C, se observa CaO (C), como era de esperarse según la bibliografía [Taylor 1990; Trezza *et al.*, 2003], al aumentar 100 °C la temperatura del horno, aparece el silicato de calcio (CS) en pequeña proporción. Cuando la temperatura del horno alcanza 1200 °C, se sigue observando la presencia de cal libre (C) como componente cristalino mayoritario. El comportamiento de las muestras tratadas en un horno precalentado a 1100 °C y 1200 °C es muy similar aunque la proporción de silicato de calcio (CS) respecto a la cal libre (C) sea ligeramente mayor a 1200 °C. Hay que recalcar que en estas muestras no se identificaron compuestos cristalinos que contengan Al. Para que un compuesto cristalino no se observe por DRX en polvos, tiene que mostrarse en un porcentaje inferior al 3%, o tratarse de un compuesto amorfo o que el tamaño

de cristalito sea inferior a alrededor de 30 Å. Como en la muestra S2 – A3U₃ aún a 1200 °C subsiste una fracción de amorfo importante, por lo tanto hay que suponer que los átomos de aluminio se han difundido en las partículas de los otros compuestos cristalinos.

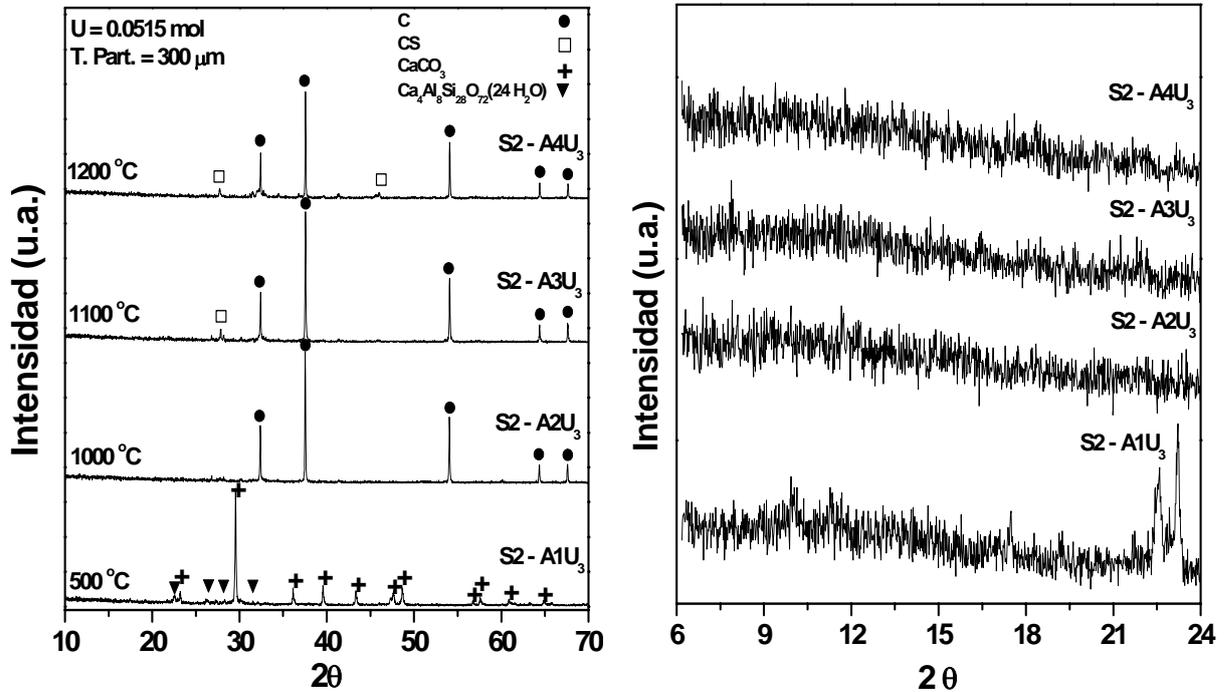


Fig. 5.20, Difractogramas de las muestras variando la temperatura en el horno. La figura de la derecha muestra una ampliación del intervalo angular de $6 < 2\theta < 24^\circ$ para poder apreciar la presencia de material no cristalino.

5.4.1.3 Tamaño de partícula.

Para aclarar las condiciones más convenientes respecto al tamaño de partícula de los minerales, se llevó a cabo un estudio variando el tamaño de partículas minerales entre 300 y 32 μm y manteniendo constantes la temperatura de precalentamiento del horno en 1200 °C y la cantidad de urea en 0.0515 mol. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, la cantidad de cal libre (C) decrece y se forma belita (C₂S) uno de los compuestos principales del clínker del cemento, Figura 5.21. Por lo tanto, las condiciones de síntesis más adecuadas son 1200 °C en el horno, 0.0515 mol de urea y un tamaño de partícula de los minerales de 32 μm. Como la reducción del tamaño de partícula de los minerales, es una de las etapas más costosas

en términos de energía, los experimentos siguientes se llevarán a cabo siempre a partir de minerales con dos tamaños de partículas minerales: 32 ó 75 μm .

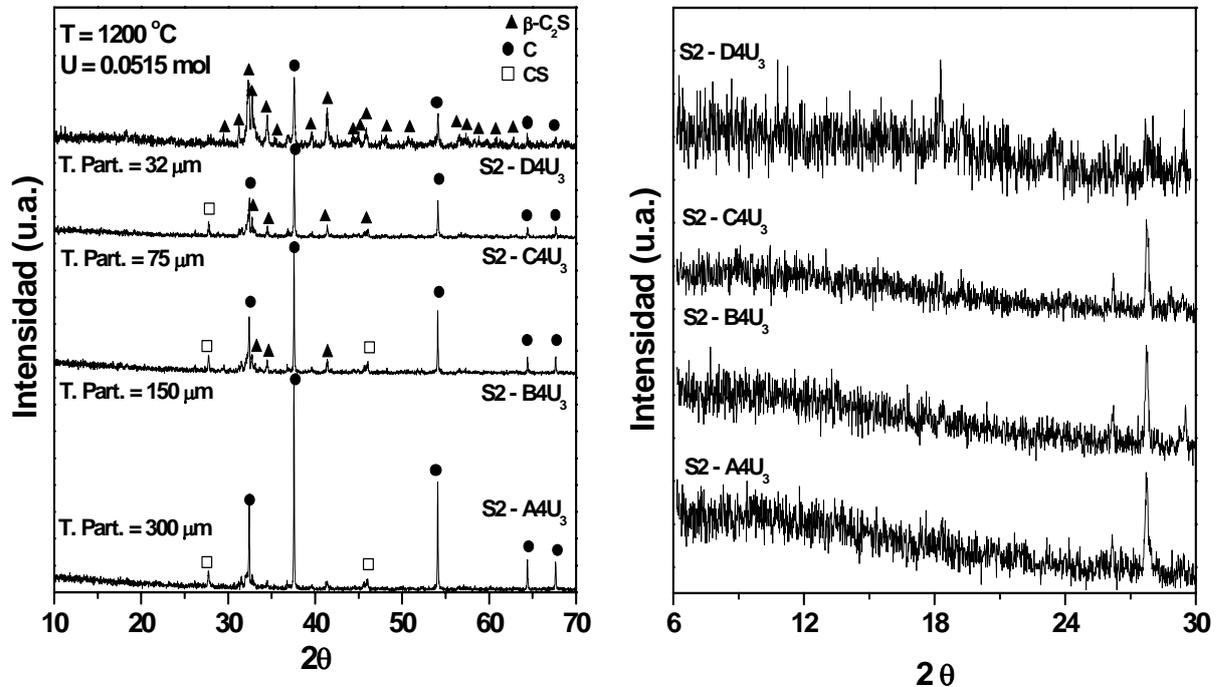


Fig. 5.21 Difractogramas de las muestras variando el tamaño de las partículas minerales. La figura de la derecha muestra una ampliación del intervalo angular de $6 < 2\theta < 30^\circ$ para poder apreciar la presencia de material no cristalino.

5.4.2 Síntesis (serie SII).

5.4.2.1 Identificación de compuestos (DRX).

Los difractogramas de las muestras de clínker sintetizadas por combustión con urea al 200 % en exceso sobre la estequiométrica, (S2-C4U₂₀₀) y (S2-D4U₂₀₀) preparadas con tamaño de partículas de 75 y 32 μm respectivamente, se presentan en la Figura 5.22. Aunque la línea base muestra un pequeño fondo en el intervalo angular $10 < 2\theta < 25^\circ$, que supone la presencia de material amorfo. Se aprecia que la mayor parte de las muestras está formada por compuestos cristalinos, cuyos picos de difracción están bien definidos. En el difractograma de la muestra S2-C4U₂₀₀, se constata una gran cantidad de cal libre CaO (C) y cierta presencia de belita (C₂S), de alita (C₃S), de mayenita (C₁₂A₇) y de gellenita (C₂AS). En cambio en la muestra S2-D4U₂₀₀, la presencia de belita (C₂S) es mayoritaria, seguida por cal libre (CaO) en

menor proporción. Recalquemos que uno de los compuestos esenciales presentes en el clínker del cemento belítico es justamente la belita (C_2S).

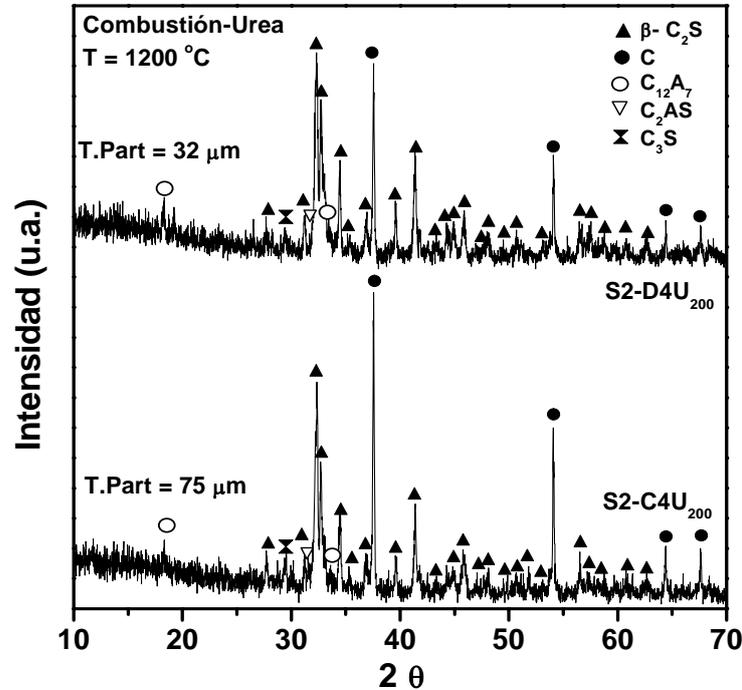


Fig. 5.22, Difractogramas de S2-C4 U₂₀₀ y S2- D4U₂₀₀ preparadas por combustión con urea.

Si el difractograma de la muestra S1-D4, Figura 5.14, sintetizada por calcinación a 1200 °C con un calentamiento de 15 y de 20 min, se compara por una parte con el difractograma de la muestra S2-D4U₂₀₀ sintetizada con 200% en exceso de urea y un calentamiento de 15 min a 1200 °C, Figura 5.22 y por otra parte con el difractograma de la muestra S2-D4U₃, Figura 5.21 sintetizada por combustión con 0.0515 mol de urea con un calentamiento de 15 min también a 1200 °C, se pone de manifiesto el efecto de la combustión. Con el método de combustión se consigue aumentar notablemente la cantidad de belita a expensas del CaO, ver Figura 5.23 Este resultado parece contradecir las medidas por TGA ya que se obtuvo por este método que la urea se descomponía a 177 °C y antes de introducir la muestra en el horno ya se había calentado a 250 °C en la parrilla. Para resolver este dilema se obtuvo el difractograma de la muestra antes de introducirla en el horno, difractograma de la muestra CZUS.

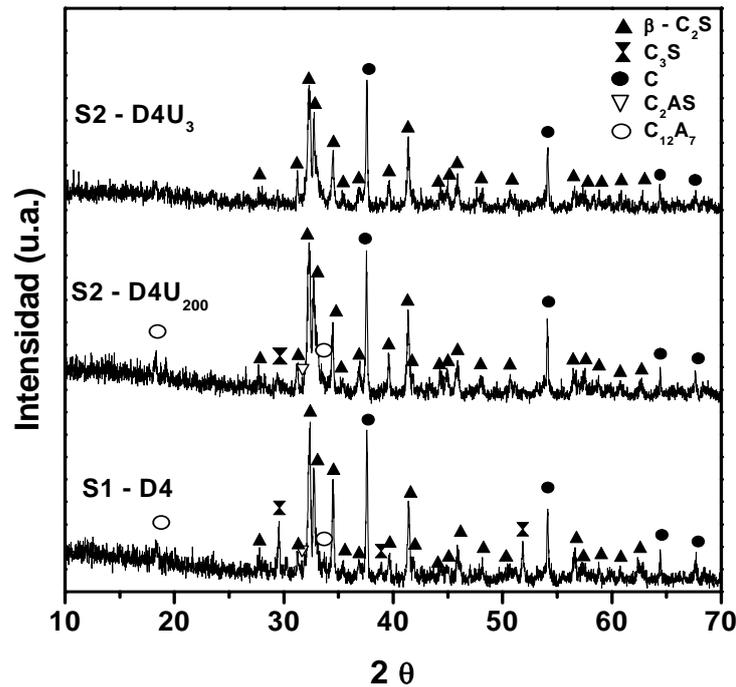
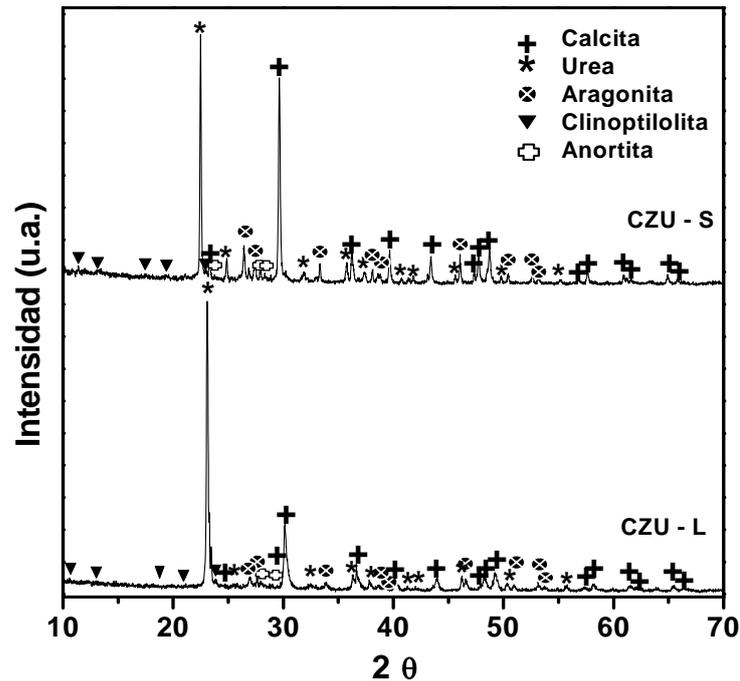


Fig 5.23, Difractogramas de la muestra S1-D4, S2-D4U₂₀₀ y S2-D4U₃.

En la Figura 5.24 se presentan los patrones de DRX de la muestra inicial CZUL (suspensión acuosa de caliza, zeolita, urea y agua destilada antes de ponerla en la parrilla) y CZUS (mezcla húmeda de caliza, zeolita, urea y agua destilada después de ponerla en parrilla a 70 °C por 3 min y a 250 °C durante 2 min). Los resultados muestran en ambos difractogramas, la presencia de urea, calcita y clinoptilolita antes y después de la parrilla. Esto evidencia que la urea no se está descomponiendo y no está reaccionando. En la bibliografía [Millán *et al.*, 2008] se ha reportado que a 200 °C la urea se introduce en la clinoptilolita, en efecto a esta temperatura la urea se funde y ocupa las cavidades y los canales de la zeolita, es de suponer que la porción que se evapora durante la ebullición es mínima y es la que quedó en exceso fuera de la zeolita. Es así que cuando la zeolita se calienta a más de 800 °C dentro del horno, se destruye la red de la zeolita y entonces todos los reactivos quedan libres para reaccionar.



En la Figura 5.24, Difractogramas de la muestra inicial fluída CZUL y muestra CZUS después del calentamiento en la parrilla.

Analizando el efecto de la urea, vemos que por la literatura los mejores resultados se obtienen con un 200% en exceso sobre la cantidad estequiométrica [Burgos-Montes *et al.*, 2006 y 2007]. En nuestro caso se observaron resultados similares y comprobamos que una mayor cantidad no incrementa la formación de otras fases, es más la cantidad relativa de CS respecto al CaO disminuye ligeramente. Una posible explicación sería que el exceso de urea mayor a 200%, en el horno no tuvo la cantidad suficiente de O₂ y de allí su ineficiencia. Más razonable es la propuesta de Burgos - Montes *et al.* Estos autores explican, que una cantidad excesiva de urea hace que la reacción se vuelva tan rápida que no hay suficiente tiempo para que se complete [Burgos *et al.*, 2006]. El éxito de una reacción de combustión no sólo depende de la temperatura de la reacción. En este caso, el aumento de la cantidad de urea fue contraproducente.

5.4.2.2 Microanálisis elemental (EDS).

Se realizaron análisis químicos puntuales en partículas de la muestra S2- D4U₂₀₀, sintetizada por el método de combustión utilizando urea. En la Figura 5.25 se presenta el microanálisis

del punto 3 indicado en la Figura 5.27, de esta muestra. En la Tabla 5.5 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos obtenidos en los puntos 1, 2, 3 y 4 analizados ver Figura 5.27, todos muestran que el porcentaje de Ca presente en la muestra es mayor que el de Si y Al.

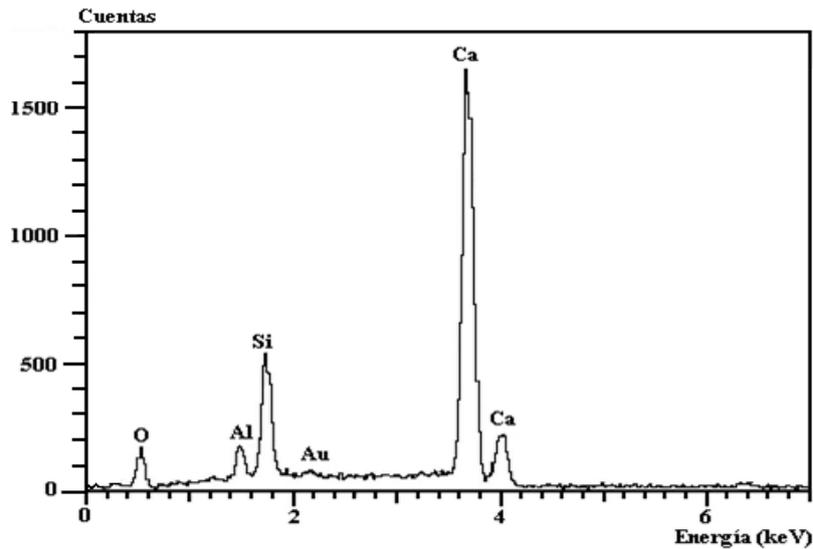


Figura 5.25 Microanálisis del punto 3 analizado en la muestra S2-D4U₂₀₀.

Elemento	% Atómico 1	% Atómico 2	% Atómico 3	% Atómico 4
O	63.83	63.35	58.34	43.12
Al	1.97	1.04	2.33	1.01
Si	6.25	6.71	8.86	2.48
Ca	27.95	28.90	30.48	53.39

Tabla 5.5, Porcentajes atómicos de los elementos en los 4 puntos analizados.

5.4.2.3 Morfología de las partículas (MEB).

La micrografía de las partículas de la muestra de clínker S2-D4U₂₀₀ se presenta en la Figura 5.26 a diferencia de la muestra sintetizada convencionalmente por calcinación (muestra SI-D4 Figura 5.14), se comprueba que esta muestra está constituida por aglomerados de diferentes formas y de tamaños variables. Dos tipos de morfología aparecen: por un lado, partículas de alrededor de 0.5 μm de contraste más claro, por otro, grandes partículas del orden de 5 μm ó más acribilladas de poros con la apariencia de cráteres debidos seguramente al gas de escape

producido por la reacción de combustión. En la Figura 5.27, se presenta la micrografía del cemento CPO señalando los cuatro puntos analizados por EDS.

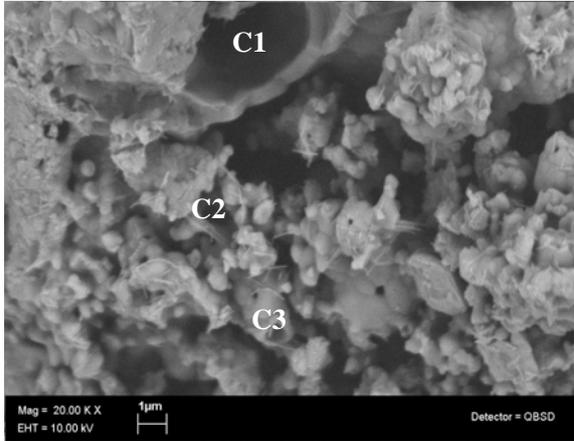


Fig. 5.26, SEM de la muestra S2-D4U₂₀₀. El punto C1 indica un cráter de 5 μm, el C2 uno de 1 μm y el C3 de 0.5 μm.

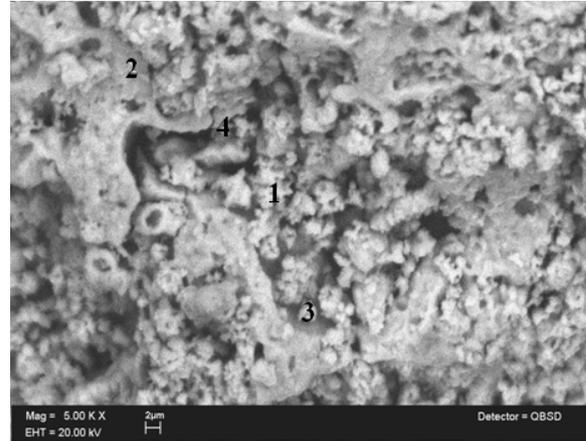


Fig. 5.27, SEM de la muestra S2- D4U₂₀₀ a una mayor amplificación. En la micrografía se señalan los puntos 1, 2, 3 y 4 que indican las zonas en donde se efectuó el análisis EDS.

5.5 Clínker por combustión de urea con aditivos NH₄NO₃ y H₂O₂ (serie SIII).

5.5.1 Identificación de los compuestos (DRX).

5.5.1.1 Muestras de 75 μm.

La Figura 5.28 compara los patrones de difracción de rayos X de las muestras, de clínker de cemento, sintetizadas por combustión con urea y con aditivos, la muestra S3N-C4U₂₀₀ con aditivo de NH₄NO₃ y la muestra S3H-C4U₂₀₀ con aditivo de H₂O₂, ambas preparadas con partículas minerales de 75 μm. Los compuestos presentan picos de difracción bien definidos evidenciando que la mayor parte de los compuestos son cristalinos. Se observa que la línea base presenta un reforzamiento en el intervalo angular $10 < 2\theta < 25^\circ$ demostrando la formación de material amorfo. En ambos difractogramas la presencia de belita (C₂S) es mayoritaria. La mayoría de los picos se deben a la presencia de C₂S, aunque aparezca también alita (C₃S). En ambos difractogramas se comprueba la presencia de mayenita (C₁₂A₇) y en menor proporción de gellenita (C₂AS) y de cal libre CaO (C). Desde luego, es claro que el nitrato de amonio, usado como aditivo, procura un mejor clínker que cuando se usa H₂O₂ para un tamaño de partícula mineral de 75 μm.

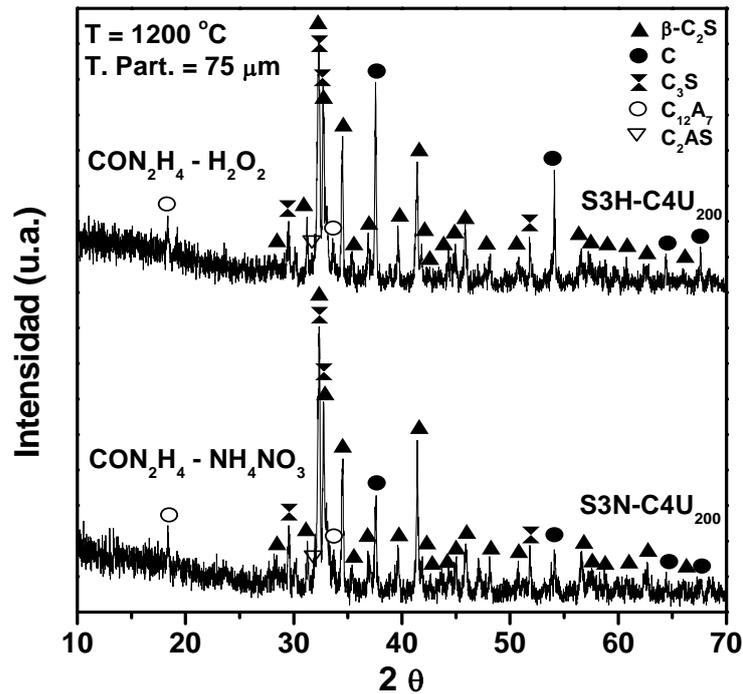


Fig. 5.28, Difractogramas de las muestras S3N-C4U₂₀₀ y S3H- C4U₂₀₀.

5.5.1.2 Muestras de 32 μm .

En la muestra S3N-D4₂₀₀ con aditivo de NH_4NO_3 y en la muestra S3H-D4U₂₀₀ con aditivo de H_2O_2 , ambas preparadas con partículas minerales de 32 μm , se comprueba que la mayor parte de los compuestos son cristalinos, debido a que los picos de difracción están bien definidos, Figura 5.29. La línea base que presenta un reforzamiento en el intervalo angular $10 < 2\theta < 25^\circ$ demuestra la formación de material amorfo. Se observa, en las dos muestras, que la mayoría de los picos le corresponde al C_2S , en comparación con el número de picos del C_3S que es el segundo componente mayoritario, en ambos difractogramas se comprueba la presencia de picos de C_{12}A_7 y en menor proporción se aprecia C_2AS . Podemos comprobar, por lo tanto, que por efecto de la urea y de los aditivos, la cal libre (C) ha desaparecido en la muestra sintetizada con aditivo de nitrato de amonio y en la muestra sintetizada con peróxido de hidrógeno existe una pequeña proporción de cal libre (C). En efecto las muestras de clínker S3N-D4U₂₀₀ y S3H-D4U₂₀₀ cumplen con la composición requerida para utilizarse como clínker de un cemento belítico. La Figura 5.30 es una ampliación de la zona angular comprendida en el intervalo $36 < 2\theta < 38^\circ$ de las muestras obtenidas por : la muestra S1-D4 calcinación convencional a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en 20 minutos, la muestra S3N-D4U₂₀₀ obtenida por combustión con

aditivo de NH_4NO_3 y la muestra S3H- D4U₂₀₀ obtenida por combustión con aditivo de H_2O_2 . En esta figura se prueba que en la muestra S3H-D4U₂₀₀ hay mínima presencia de CaO y mientras que en S3N-D4U₂₀₀ casi toda la cal libre se ha transformado, ya que el pico que aparece en 37.402° en la muestra S1-D4 casi no está presente en la muestra S3N-D4U₂₀₀.

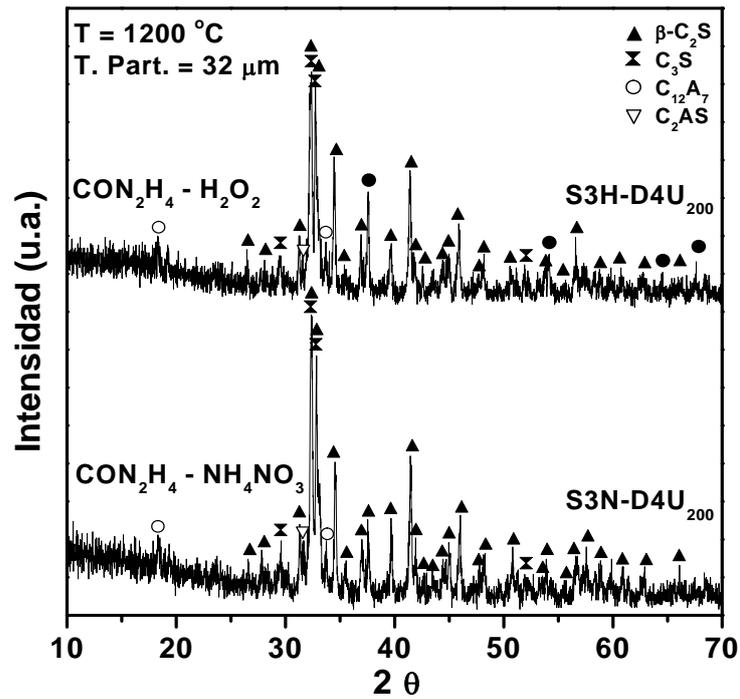


Fig. 5.29, Difractogramas de las muestras S3N-D4U₂₀₀ y S3H- D4U₂₀₀.

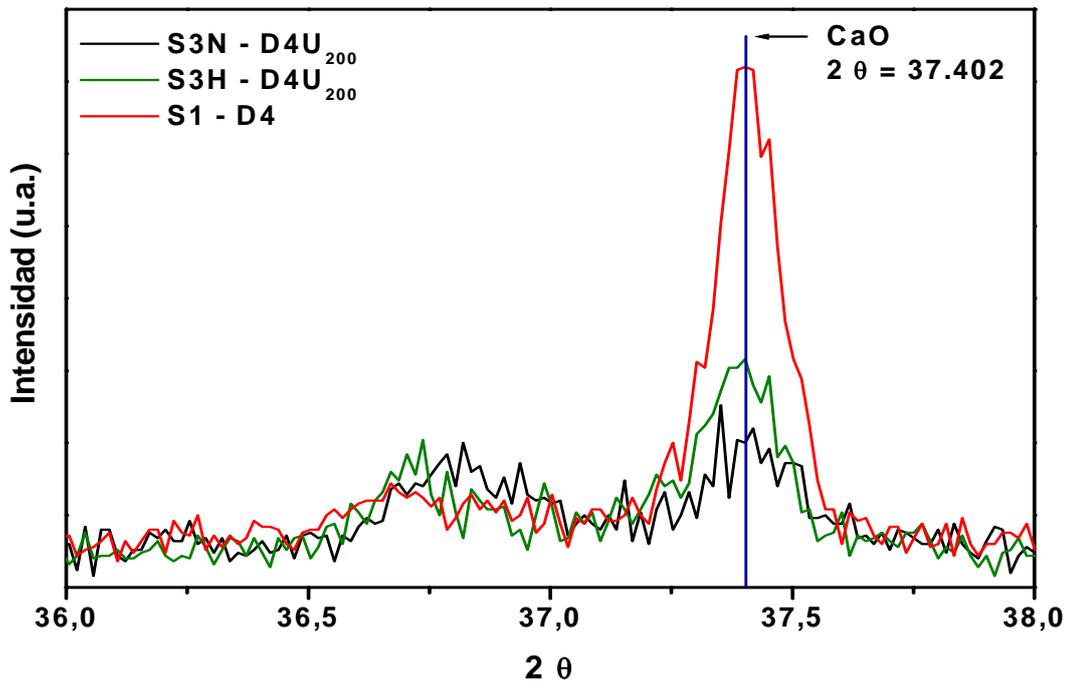


Fig. 5.30, Ampliación comprendida en el intervalo $36 < 2\theta < 38^\circ$ en las muestras S3N-D4U₂₀₀, S3H-D4U₂₀₀ y S1-D4.

5.5.2 Microanálisis (EDS) y Morfología de las partículas (MEB).

5.5.2.1 Muestra con aditivo de NH₄NO₃.

Se realizaron análisis químicos puntuales en partículas de la muestra S3N-D4U₂₀₀ sintetizada por combustión con urea y con aditivo de NH₄NO₃. En la Figura 5.31 se presenta el microanálisis del punto 1 indicado en la Figura 5.33, de esta muestra. En la Tabla 5.6 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos obtenidos en los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 analizados ver Figura 5.33, todos muestran que el porcentaje de Ca presente en la muestra es mayor que el de Si y Al.

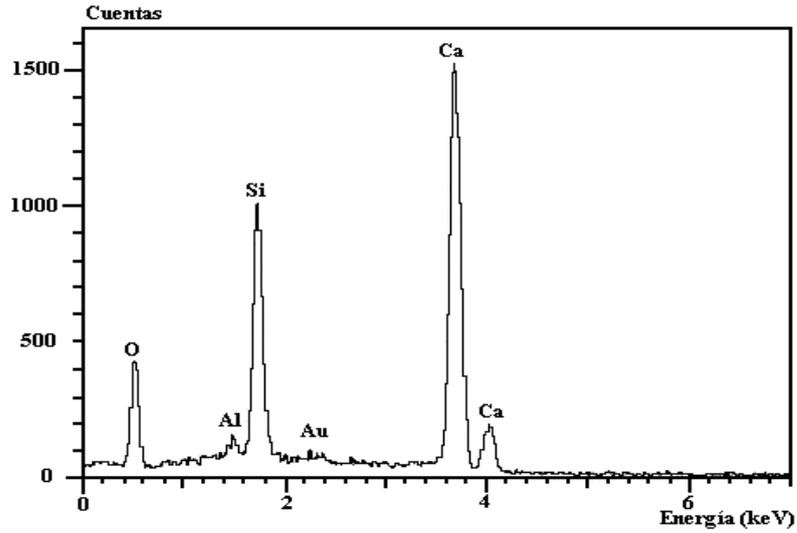


Fig. 5.31, Microanálisis del punto 1 de la muestra de clínker S3N-D4₂₀₀.

Elemento	% Atómico 1	% Atómico 2	% Atómico 3	% Atómico 4	% Atómico 5
O	71.84	81.76	71.27	51.72	45.10
Al	0.63	0.80	1.29	1.02	1.11
Si	9.94	6.60	8.17	12.15	14.41
Ca	17.59	10.84	18.95	34.12	39.38
Mg	-	-	0.31	0.99	-

Tabla 5.6, Porcentajes atómicos de los elementos en zonas 1, 2, 3,4 y 5.

La micrografía de la muestra S3N-D4U₂₀₀ del clínker de cemento, sintetizado por combustión con aditivo de (NH₄NO₃), se muestra en la Figura 5.32, en donde se observa una superficie cubierta con partículas como agujas formando plaquetas y algunas irregularidades probablemente debidas al escape de burbujas de gas durante la combustión.

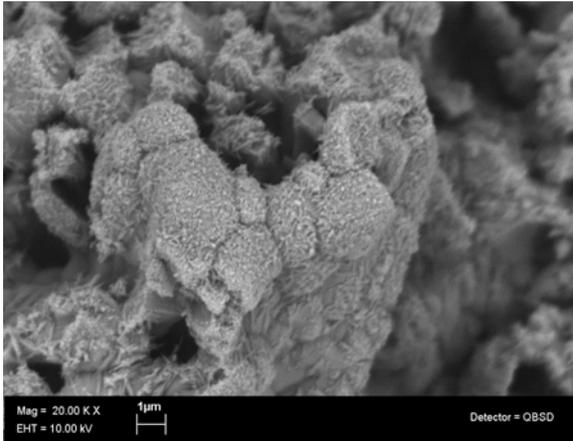


Fig. 5.32, SEM de S3N-D4U₂₀₀

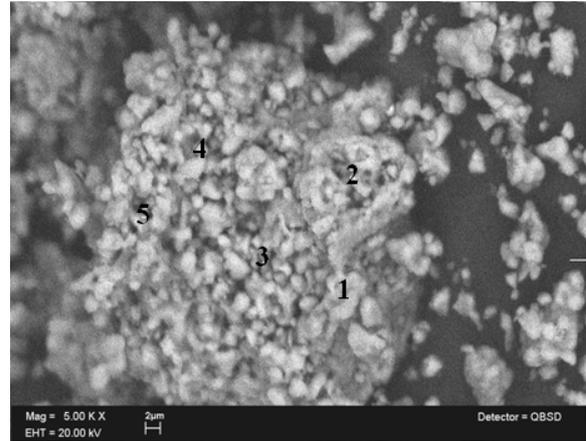


Fig. 5.33, SEM de la muestra S3N-D4U₂₀₀ a una mayor amplificación. En esta micrografía con los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 se indican en las zonas en donde se efectuó el análisis EDS.

5.5.2.2 Muestra con aditivo de H₂O₂.

Se realizaron análisis químicos puntuales en partículas de la muestra S3H-D4U₂₀₀ sintetizada por combustión con urea y con aditivo de H₂O₂. En la Figura 5.34 se presenta el microanálisis del punto 1 indicado en la Figura 5.36, de esta muestra. En la Tabla 5.7 se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos obtenidos en los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 analizados ver Figura 5.36, todos muestran que el porcentaje de Ca presente en la muestra es mayor que el de Si y Al.

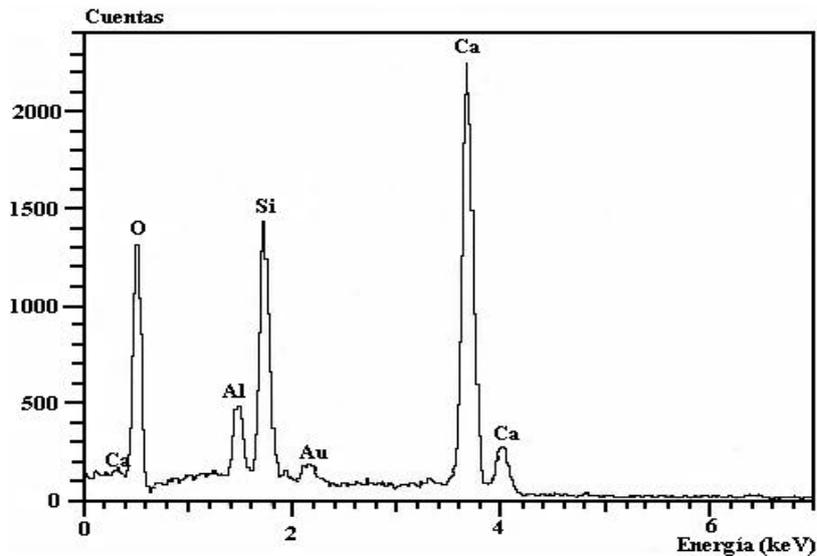


Fig. 5.34, Microanálisis del punto 1 en la muestra S3H-D4₂₀₀.

Elemento	% Atómico 1	% Atómico 2	% Atómico 3	% Atómico 4
O	79.05	72.34	39.29	64.39
Al	2.25	1.20	3.22	1.06
Si	6.84	7.71	11.77	5.61
Ca	11.86	17.70	45.71	28.32
Mg	-	0.31	-	-
K	-	0.44	-	0.63
Fe	-	0.31	-	-

Tabla 5.7, Porcentajes atómicos de los elementos en los puntos analizados.

En la Figura 5.35 se presenta la micrografía de la muestra S3H-D4₂₀₀ sintetizada por combustión con urea y con aditivo de (H₂O₂), en donde se observa que la superficie muestra fracturas y está cubierta por aglomerados de pequeñas partículas. Resulta interesante que el tipo de aditivo determine la morfología de las partículas de clínker obtenidos.

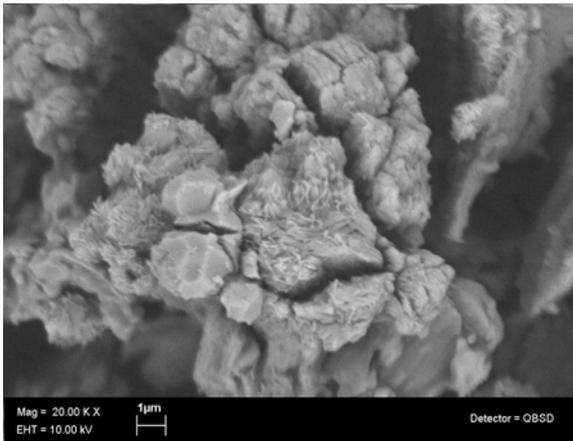


Fig. 5.35, SEM de S3H-D4U₂₀₀

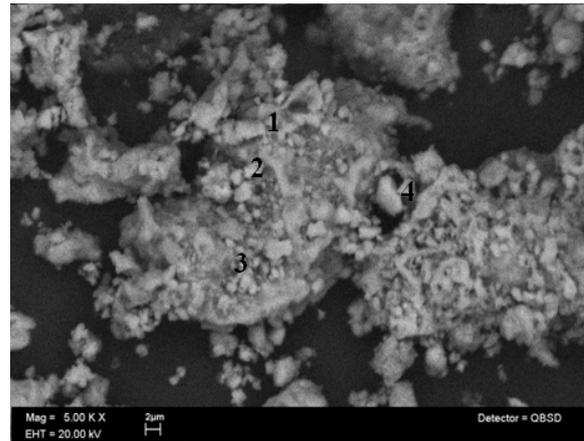


Fig. 5.36, SEM de la muestra S3H-D4U₂₀₀ a una mayor amplificación. En esta micrografía con los puntos 1, 2, 3 y 4 se indican en las zonas en donde se efectuó el análisis EDS.

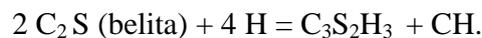
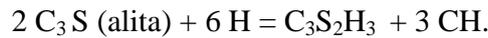
5.6 Hidratación y fraguado de los cementos formados a partir de los clínkers.

5.6.1 Cementos.

Los clínkers obtenidos en la sección anterior se mezclaron con 3% de yeso (CaSO₄·2H₂O) para formar cementos. El yeso se suele adicionar en la última etapa del proceso de fabricación del cemento (molienda del clínker) para evitar el fraguado rápido. La reacción del cemento

con agua, se denomina hidratación. La alita (C_3S) y la belita (C_2S) son los compuestos que le procuran resistencia al concreto (cemento + agregados + agua).

La alita y la belita conforman el 75 - 80 % del cemento que al reaccionar con el agua se convierten en silicato de calcio hidratado (tobermorita C-S-H) y en hidrato de calcio (C-H) portlandita, que son los llamados productos de hidratación [Taylor 1990]. En forma simple, las reacciones de hidratación de la alita (C_3S) y de la belita (C_2S) se pueden representar de la siguiente manera, en donde H representa al H_2O :



Es sabido que estas reacciones no describen exactamente la estequiometría, porque el silicato de calcio hidratado no tiene la composición exacta de $C_3S_2H_3$ y por eso se suele designar como C-S-H [Chatterjee *et al.*, 1996]. La hidratación de la belita (C_2S) se caracteriza por los mismos productos de hidratación que la alita (C_3S), pero con mucha menor liberación de calor.

Para seguir el proceso de la hidratación en los cementos de este estudio S3N-D4U₂₀₀ y S3H-D4U₂₀₀, se prepararon pastas de cemento (cemento + agua, en una relación agua / cemento = 0.267), a los 14, 28 y 56 días de curado (inmersión continua en agua con cal a temperatura ambiente). En general, al avance de la hidratación le sigue la disminución de los picos de alita (C_3S) y belita (C_2S) en aras de los silicatos cálcicos hidratados.

5.6.2 Identificación de los compuestos (DRX).

En la Figura 5.37 se comparan los patrones de difracción de rayos X del cemento S3N-D4U₂₀₀ anhidro, y de las pastas hidratadas a los 28 y a los 56 días. A los primeros 28 días, y de manera sustancial en edades más avanzadas, los picos de alita (C_3S) y de belita (C_2S) disminuyen. Simultáneamente se observa la aparición de los picos de hidratos de calcio y de silicatos cálcicos hidratados. A los 28 días como era de esperarse, los picos de tobermorita (C-S-H) y de la portlandita (C-H) son de menor intensidad que a los 56 días de hidratación, estos resultados son coincidentes con la literatura [Monteiro *et al.*, 1985; Taylor, 1990; Chatterjee *et al.*, 1996; Trezza *et al.*, 2003; Giraldo *et al.*, 2006; Goñi *et al.*, 2006].

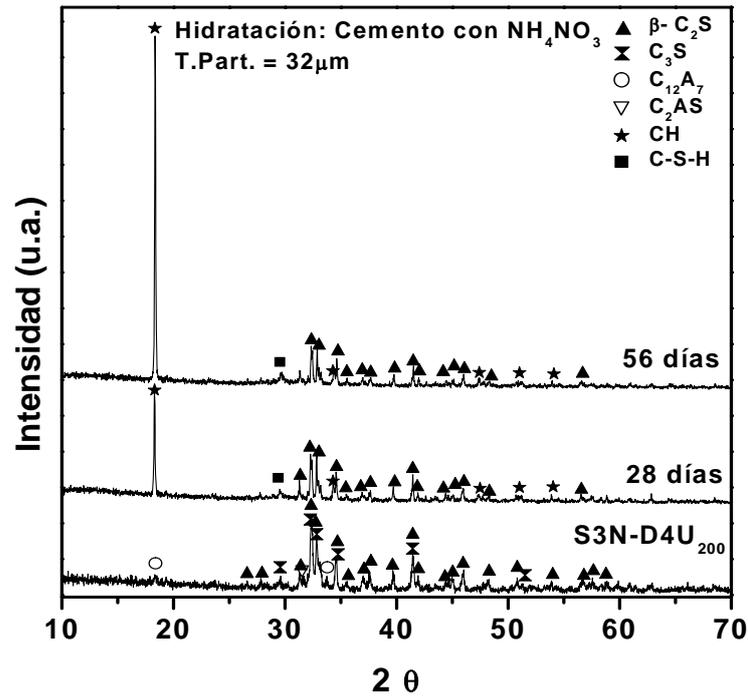


Fig. 5.37, Difractogramas de la muestra S3N-D4U₂₀₀ (cemento obtenido por combustión con aditivo de nitrato de amonio) anhidro y en proceso de hidratación a 28 y 56 días.

Si se comparan los patrones de difracción de rayos X del cemento S3H-D4U₂₀₀ anhidro, y de las pastas hidratadas a 28 y 56 días, Figura 5.38, se comprueba que el comportamiento es similar al de la muestra preparada con aditivo de nitrato de amonio. En efecto a los 28 días y aún más a los 56 días los picos de los silicatos cálcicos hidratados C-S-H y CH aumentan en detrimento de los de alita (C₃S) y belita (C₂S).

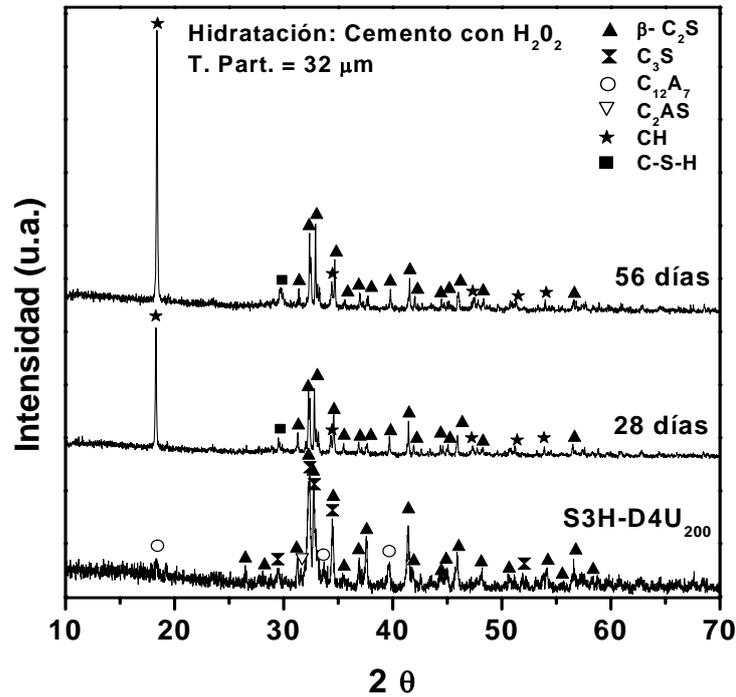


Fig. 5.38, Difractogramas de la muestra S3H-D4U₂₀₀ (cemento obtenido por combustión con aditivo de peróxido de hidrógeno) anhidro y en proceso de hidratación a 28 y 56 días.

5.6.3 Tiempo de fraguado.

El tiempo de fraguado inicial es el tiempo transcurrido desde el momento en que se mezcla el cemento anhidro con el agua, hasta que la pasta pierde plasticidad. En cambio, el tiempo de fraguado final es el tiempo medido desde el momento de la mezcla del cemento con el agua hasta el momento en el que la pasta de cemento ha endurecido, ambos medidos con las agujas de Guillmore.

En la Tabla 5.8 se comparan los resultados de las medidas de tiempo de fraguado inicial y final, llevadas a cabo en pastas preparadas con los cementos de este estudio S3N-D4U₂₀₀ y S3H-D4U₂₀₀. Además, se presentan los tiempos medidos en pastas preparadas con cementos Portland comerciales: cemento Portland ordinario (CPO), cemento Portland puzolánico (CPP), cemento Portland compuesto (CPC) y cemento Portland blanco (Cto. Bco.). Los tiempos de fraguado inicial y final, medidos en los cementos comerciales, son menores que los tiempos en los cementos obtenidos por combustión, por la presencia mayoritaria de belita en los cementos de este estudio. Las características de los cementos belíticos son su hidratación lenta, bajo

calor de hidratación, contrariamente a los Portland que son de rápida hidratación y de mayor calor de reacción.

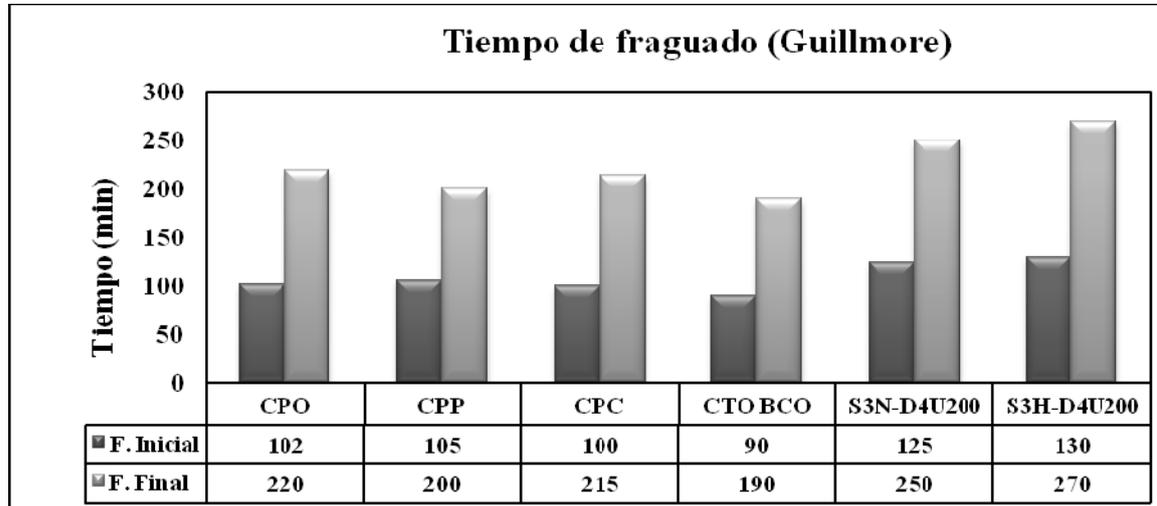


Tabla 5.8, Tiempos de fraguado inicial barras negras y fraguado final barras grises en pastas de CPO, CPP, CPC, Cto. Bco., S3N-D4U₂₀₀ y S3H-D4U₂₀₀.

5.6.4 Resistencia.

En la Tabla 5.9 se presentan los resultados de medida de la resistencia a la compresión (f'_c) a los 28 y 56 días, obtenidos con probetas cilíndricas de mortero (mezcla de cemento + agua + arena estándar de Ottawa) de 1.4 cm de diámetro por 2.8 cm de altura. Para efectos de comparación se prepararon también probetas con los cementos Portland comerciales de otros tipos (obtenidos convencionalmente a elevadas temperaturas y tiempos más prolongados de síntesis), a falta de un tipo de cemento Portland belítico en el mercado. Los resultados muestran que los cementos comerciales son de resistencia temprana es decir que manifiestan su resistencia a corto plazo, debido a la preponderancia de la alita (C_3S) sobre la belita (C_2S), mientras que los cementos belíticos desarrollan su resistencia a largo plazo (mayores a 28 días) debido a una inversión en la preponderancia de la alita (C_3S) sobre la belita (C_2S). La resistencia a la compresión f'_c a los 28 días en los cementos comerciales es mayor que la resistencia a la compresión en los cementos belíticos de este estudio, pero a los 56 días la diferencia es menor. Con el paso del tiempo, los cementos belíticos suelen alcanzar la

resistencia mecánica de los Portland [Taylor, 1990; Chatterjee *et al.*, 1996; Rodrigues *et al.*, 2003; Trezza *et al.*, 2003; Goñi *et al.*, 2006; Giraldo *et al.*, 2006].

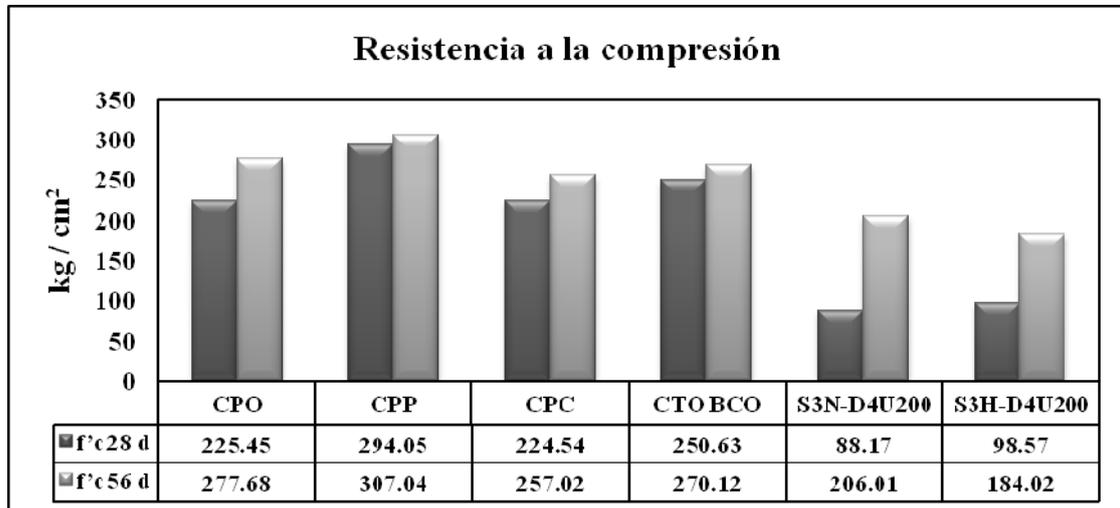


Tabla 5.9, Resistencia a 28 días barras negras y 56 días barras grises en las CPO, CPP, CPC, Cto. Bco., S3N-D4U₂₀₀ y S3H-D4U₂₀₀.

Capítulo VI

Discusión

Capítulo VI Discusión.

Se optimizó el proceso de síntesis del clínker del cemento por el método de combustión estudiando sistemáticamente la variación de la cantidad de urea, de la temperatura de calcinación y del tamaño de partícula. De igual modo se estudió, la adición de nitrato de amonio o de peróxido de hidrógeno como aditivos de combustión. Adicionalmente, el método de obtención del clínker por calcinación a 1200 °C se utilizó para propósitos de comparación. Finalmente, los mejores materiales obtenidos se probaron en el proceso de hidratación y se determinó el tiempo de fragua y la resistencia del material como factores claves en la evaluación del clínker como material cementante.

La discusión de estos resultados debe hacerse en términos de la aparición de los compuestos de interés, a saber la belita (C_2S) y la alita (C_3S). Para determinar su abundancia contamos con los difractogramas de rayos X. Sin embargo, para estimar sus respectivos porcentajes tendríamos que obtener curvas de calibración que relacionen la suma del área bajo los picos de cada compuesto con su porcentaje. Como se trata de aluminosilicatos y de compuestos de calcio, se podría suponer que el coeficiente de absorción de rayos X es muy parecido en estos materiales, es decir que la dependencia entre el porcentaje y las áreas de los picos es lineal.

Sin embargo, a primera vista, se comprueba que los picos de difracción correspondientes a la belita (C_2S) y la alita (C_3S) se encuentran muy próximos en los patrones de difracción. La evolución de los picos de difracción de la belita (C_2S) y de la alita (C_3S) queda en algunos casos traslapada, produciéndose un error notable en la cuantificación tradicional a través del área bajo la curva de cada pico. Decidimos, para estimar la presencia de los compuestos de interés, escoger picos claramente diferenciados que fueran comunes a todos los difractogramas. Estudiamos entonces la evolución de sus intensidades como indicación de la abundancia de tal o cual compuesto, recalquemos que sólo es una indicación de la abundancia relativa de los compuestos y por ningún motivo debe dársele una interpretación porcentual.

Calculamos las intensidades relativas de los picos libres respecto a la suma de las intensidades de todos los picos escogidos. En la Tabla 6.1, se enlistan los ángulos de difracción (2θ .) con sus respectivos índices de Miller, para cada compuesto.

Compuesto	2 θ	Índices de Miller	Intensidades relativas
CaCO ₃	29.406	(1 0 4)	100
Ca ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ ·24H ₂ O	22.462	(3 3 0)	63
CaO	37.402	(2 0 0)	99.9
C ₂ S	34.31	(1 0 3)	62.7
C ₃ S	29.357	(-2 2 1)	87.5
C ₁₂ A ₇	18.127	(2 1 1)	95
C ₂ AS	31.465	(2 1 1)	99.9
CS	27.613	(1 3 2)	99.9

Tabla 6.1, Picos de difracción de rayos X escogidos para determinar la evolución de los compuestos en cada muestra. Se presenta la posición del pico en 2 θ (radiación de cobre), los índices de Miller correspondientes y la intensidad relativa del pico según la tarjeta JCPDS.

6.1 Efecto de la cantidad de urea.

Se estudiaron tres muestras con concentraciones de urea de 0.0125, 0.0333 y 0.0515 moles tipificadas como S2-A4U₁, S2-A4U₂ y S2-A4U₃, respectivamente (capítulo 4, sección 4.3.2). A partir de un minucioso estudio de identificación, el resultado proporcionado por los rayos X muestra que lo que se obtiene directamente de la combustión son óxido de calcio (CaO) y monosilicato de calcio (CS) en todas las muestras sintetizadas con urea. Se estimó la abundancia relativa de estos compuestos mediante la intensidad relativa de los picos de difracción de rayos X tal y como se describió anteriormente, Figura 6.1.

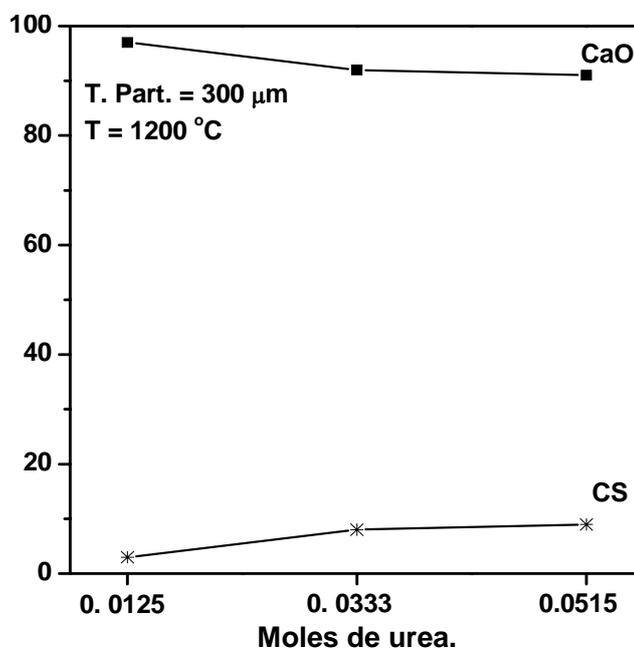


Fig. 6.1, Intensidad relativa de los picos de difracción de rayos X de las muestras S2-A4U₁, S2-A4U₂ y S2-A4U₃.

Nuestros resultados corroboran las conclusiones de [Burgos *et al.*, 2006] que se expusieron en la parte experimental de este trabajo, es decir que es recomendable utilizar un exceso de urea del 100 al 200% sobre la cantidad estequiométrica que calculamos gracias a estimaciones termodinámicas (véase sección 2.3 de esta tesis). Con un incremento de 166 % en dicha concentración de urea (de 0.0125 a 0.0333 moles), a medida que la cantidad de óxido de calcio (CaO) disminuye, la cantidad de monosilicato de calcio (CS) aumenta ligeramente. Un incremento adicional de urea de 54 % (de 0.0333 a 0.0515 moles) no produce un incremento apreciable en ninguno de los compuestos, en efecto se observa una meseta con valor constante (0.11) para el CS a partir de 0.0333 moles de urea.

En suma, un aumento de hasta 312 % en la cantidad de moles de urea produjo un incremento en el monosilicato de calcio (CS) de 0.07 a 0.11 es decir 57 % a expensas de óxido de calcio (CaO) que pasa de 1 a 0.9 es decir que disminuye 10 %. Por lo tanto, la cantidad de urea es un parámetro esencial en el método de síntesis de clínker por combustión ya que si es poca es decir la estequiométrica (0.00416 moles por 0.00018 moles de zeolita) no se alcanza la temperatura esperada y sólo a partir de 0.0125 moles de urea por 0.00018 moles de zeolita se logra la síntesis del clínker, mayores concentraciones de urea son inútiles.

6.2 Efecto de la temperatura.

En este estudio cuatro muestras tipificadas como S2-A1U₃, S2-A2U₃, S2-A3U₃ y S2-A4U₃, todas con igual cantidad de urea de 0.0515 mol y con tamaño de partículas minerales de 300 µm, se sometieron al horno a diferentes temperaturas en el intervalo de 500 a 1200 °C. Los resultados muestran la presencia de CaCO₃, clinoptilolita, CaO y CS únicamente Figura 6.2.

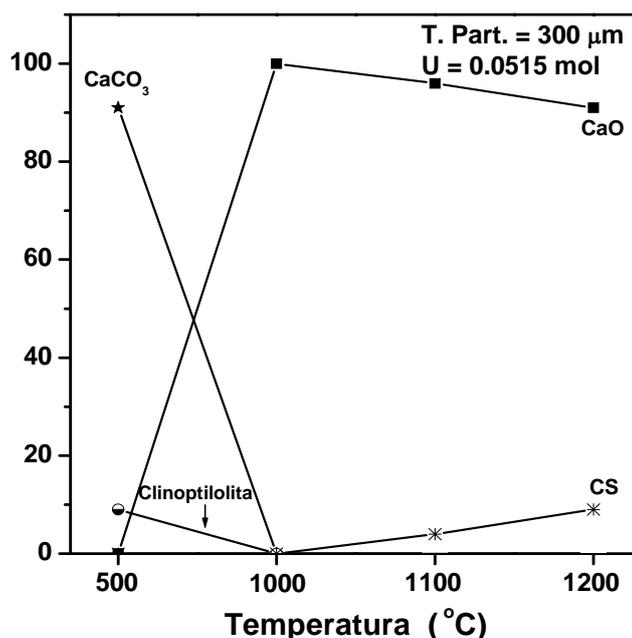


Fig. 6.2, Intensidad relativa de picos de difracción de rayos X en las muestras S2-A1U₃, S2-A2U₃, S2-A3U₃ y S2-A4U₃.

A 1000 °C toda la clinoptilolita y toda la caliza han reaccionado para dar CaO cristalino. Sin embargo, no se observan compuestos de Si o de Al, como era de esperarse debido a la composición de la zeolita. Este resultado concuerda con la bibliografía ya que la estructura de la zeolita clinoptilolita se destruye entre 550 y 750 °C [Rodríguez -Trejo R. *et al.*, 2006], la caliza forma CaO a partir de 700 °C [Taylor, 1990; Ozawa, 2000; Rodríguez *et al.*, 2001]. Con un aumento de temperatura de 100 °C la cantidad de CaO disminuye de 1.0 a 0.9 es decir 10 % y el monosilicato (CS) aumenta de 0.0 a 0.1. A partir de 1100 °C no se observa presencia de otros compuestos que no sean CaO y CS. Se alcanza una meseta donde la cantidad de CaO y el CS permanecen constantes en función del incremento de la temperatura y en el margen de error. Claramente la temperatura favorece la reacción de los átomos de Al y Si no detectados a 1000 °C en los cristales de CaO para formar CS. La ausencia de picos de difracción correspondientes a compuestos aluminio silicatos no se debe a limitaciones de la técnica ya que la cantidad de Si por ejemplo es suficiente para formar compuestos en más de 3 %. Se comprueba reforzamiento del fondo que sugiere la presencia de un material amorfo o la de un material microcristalino. Dada la temperatura es difícil que estos compuestos de existir no hayan sinterizado. Por lo tanto, hay que suponer que los átomos de Si y Al se deben haber difundido dentro de la red de CaO o bien encontrarse recubriendo la superficie externa de los cristales de CaO formando una

película delgada no detectada en difracción de rayos X. Entonces, se requieren temperaturas mayores a 1200 °C para lograr la formación de C_2S .

Son pocos los autores que han estudiado cuidadosamente los efectos de la temperatura en la síntesis por combustión de compuestos próximos a los compuestos que forman el clínker. [Fumo *et al.*, 1996] al estudiar aluminatos de calcio, trabajó con una temperatura de horno de 500 °C y [Burgos *et al.*, 2006] al preparar polvos de mullita lo hizo con una temperatura de horno entre 300 y 900 °C. El intervalo de temperaturas de nuestro estudio es mayor (de 500 a 1200 °C) y se muestra que a partir de 1050 °C se alcanza una meseta en lo que a los compuestos del clínker se refiere. Todas las condiciones para obtener el clínker a una temperatura de horno de 1200 °C están reunidas, ya que según [Fumo *et al.*, 1997] la temperatura que se alcanza experimentalmente por combustión es superior a los 1172 °C, y teóricamente entre 1338 y 1624 °C. Por lo tanto, el paso limitante de la reacción cuando el horno está a 1050 °C deja de ser la temperatura.

Hay que resaltar aquí que, en la bibliografía, el método de síntesis por combustión se ha utilizado sólo para obtener compuestos puros como la mullita [Burgos *et al.*, 2006], aluminatos cálcicos [Fumo *et al.*, 1996], γ -aluminato de litio usando varios combustibles [Li *et al.*, 2002], entre otros. En nuestra tesis, en cambio, hemos sintetizado una mezcla compleja de compuestos.

6.3 Efecto de tamaño de partícula.

Para este estudio en las muestras S2-A4U₃, S2-B4U₃, S2-C4U₃ y S2-D4U₃, se mantuvieron constantes la temperatura de 1200 °C y la cantidad de urea 0.0515 mol. Se varió el tamaño de partículas de 300 a 32 μm . En los resultados se observa para la primera muestra la presencia sólo de óxido de calcio (CaO) y de monosilicato de calcio (CS). Para las demás muestras a partir de un tamaño de partícula mineral de 150 μm se aprecia la formación de C_2S además del C y del CS, Figura 6.3.

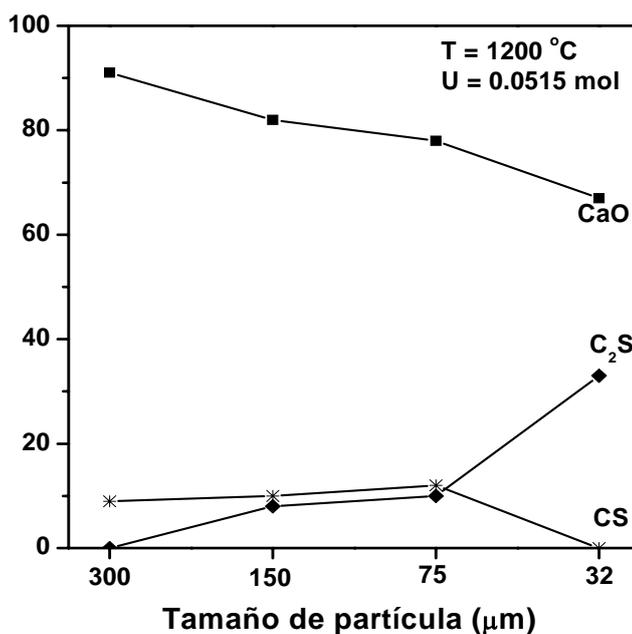


Fig. 6.3, Intensidad relativa de los picos de difracción de rayos X en las muestras S2-A4U₃, S2-B4U₃, S2-C4U₃ y S2-D4U₃.

El efecto del tamaño de partícula es contundente. Sólo a partir de partículas menores de 32 μm, se obtienen cantidades apreciables de C₂S consumiéndose totalmente el CS y parcialmente el CaO. En este caso ya no se obtiene ninguna meseta por lo tanto es éste el parámetro determinante y que controla la formación del clínker. Dado que la reacción es una reacción de superficie según el modelo propuesto en la sección de discusión 6.2, a medida que se forma el CS y CA los átomos de Si y de Al se deben mover para alcanzar a los de calcio o los de calcio hacia los de aluminio y silicio. Los gradientes que pueden movilizar estos átomos son tanto de concentración como de temperatura. Sin embargo, tal y como lo hemos discutido con anterioridad el factor preponderante es desde luego el gradiente de temperatura.

Por lo tanto, este efecto se entiende como un fenómeno de difusión térmica. La combustión es prácticamente instantánea, es decir que la elevación de temperatura se da en un intervalo de tiempo muy corto en la zona externa de las partículas. Para que la reacción sea total la temperatura se debe difundir hasta el núcleo de la partícula, cosa que no sucede si las partículas son grandes y si se trata de materiales cerámicos cuya conductividad térmica es pobre. En efecto si las partículas minerales iniciales son grandes, se forma un núcleo de CaO recubierto de CS (modelo del núcleo sin reaccionar), mientras que cuando las partículas son pequeñas el núcleo de CaO es menor y la cáscara está constituida por C₂S.

6.4 Efecto del aditivo de combustión.

6.4.1 Síntesis del clínker con partículas minerales de 75 μm .

Con fines comparativos se hizo un análisis de los resultados de difracción de rayos X de muestras preparadas a 1200 °C: CZ-75, CZU-75, CZUH-75 y CZUN-75, sintetizadas la primera por calcinación (reacción en estado sólido sin urea) y las tres siguientes por combustión (con urea, con urea + H₂O₂ y con urea + NH₄NO₃) respectivamente. La intensidad fue determinada siguiendo la misma metodología que en la sección anterior, cuyos resultados se observan en la Figura 6.4.

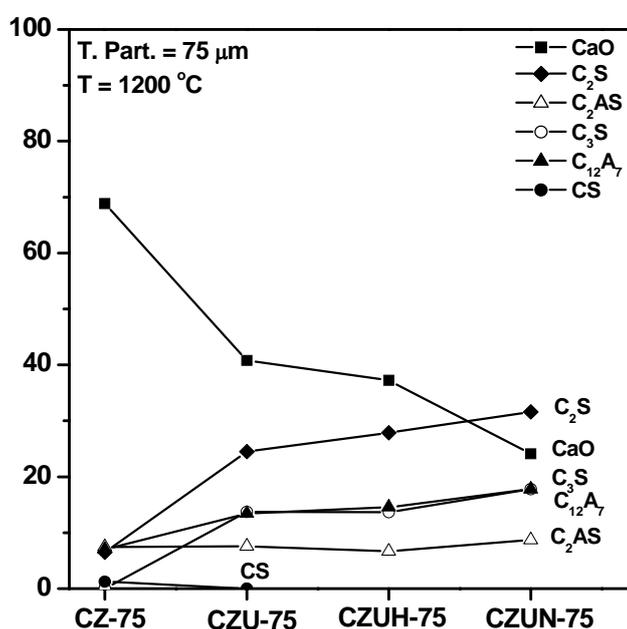


Figura 6.4, Intensidades relativas de los productos obtenidos por: CZ-75(calcinación), CZU-75(combustión con urea), CZUH-75(combustión con urea-peróxido de hidrógeno) y CZUN-75(combustión urea-nitrato de amonio) todas con partículas de 75 μm .

Por el método de calcinación (muestra CZ-75) produce como componente mayoritario el óxido de calcio (CaO), en pequeña proporción belita (C₂S), mayenita (C₁₂A₇) y gellenita (C₂AS), el monosilicato de calcio (CS) muestra una presencia mínima. Significa que la temperatura alcanzada con este método no fue suficiente para que la reacción sea completa, demostrada con la presencia mayoritaria de CaO (fase intermedia en la producción del clínker). En el proceso de fabricación del clínker del cemento, los óxidos de silicio y aluminio presentes en la materia prima reaccionan con el (CaO), para formar los silicatos y aluminatos de calcio componentes principales del clínker. El método por combustión con urea (muestra CZU-75) produce óxido de calcio (CaO) en menor proporción que la

anterior muestra, la belita (C_2S) se presenta como segundo componente, observándose en menor proporción alita (C_3S) y mayenita ($C_{12}A_7$), la proporción de gelenita (C_2AS) ha disminuido y desaparece la fase intermedia silicato de calcio (CS). Este comportamiento indica que la temperatura se incrementó debido a la combustión instantánea de la urea, propiciando que el (CaO) disminuya y que el (CS) ya no esté presente, pero que la temperatura no es suficiente para que la reacción se complete.

En el método de síntesis por combustión con urea + aditivo H_2O_2 (muestra CZUH-75), se observa que el (CaO) ha disminuido, mientras que la proporción de belita (C_2S) se ha incrementado, en la alita (C_3S) y en la mayenita ($C_{12}A_7$) se observa un ligero incremento y la gelenita (C_2AS) se mantuvo casi constante, en relación a la muestra anterior. Significa que hubo un incremento de la energía debido a la combustión de la urea con el aditivo H_2O_2 , pero que no fue la suficiente para que la reacción sea completa.

En la muestra sintetizada por el método de combustión con urea + aditivo NH_4NO_3 (muestra CZUN-75), la proporción de belita (C_2S) aumenta en relación a la muestra con aditivo de peróxido de hidrógeno, en las proporciones de alita (C_3S) y de mayenita ($C_{12}A_7$) se observa un ligero aumento, en la gelenita (C_2AS) se nota un mínimo aumento, el CaO ha disminuido aún más con relación a la muestra anterior, pero su presencia todavía no es minoritaria. Este comportamiento evidencia que la temperatura aumentó aún más por la combustión instantánea de la urea con el aditivo NH_4NO_3 , en comparación con la anterior muestra, donde se utilizó como aditivo de combustión H_2O_2 . La diferencia en la composición con el uso de estos dos aditivos de combustión, puede atribuirse al potencial de reducción de los aditivos, tal como lo presentan [Burgos *et al.*, 2006] señalando que para el NH_4NO_3 y H_2O_2 el poder reductor es de 0.957 eV y 1.776 eV, respectivamente. Por lo tanto, que el NH_4NO_3 es un oxidante casi dos veces más potente que H_2O_2 . Se puede concluir entonces que para muestras preparadas con partículas minerales de 75 μm , el método por combustión con urea + aditivo NH_4NO_3 es el que presenta mejores resultados, pero que todavía hay presencia de CaO. Además que la reacción no se completó con ninguno de los métodos de síntesis analizados.

6.4.2 Síntesis del clínker con partículas minerales de 32 μm .

Esta vez con partículas minerales de 32 μm , con fines de comparación se hizo un análisis de los resultados de difracción de rayos X en muestras preparadas a 1200 °C y con la misma composición: CZ-32, CZU-32, CZUH-32 y CZUN-32 donde la primera fue sintetizada por calcinación (sin urea) y las tres siguientes por combustión (con urea, con

urea + H₂O₂ y con urea + NH₄NO₃). Al igual que en la sección 6.4.1. Con fines comparativos se hizo un análisis de los resultados obtenidos, en cada método a partir de la intensidad relativa de los compuestos esta vez con partículas minerales de 32 μm. La intensidad fue determinada siguiendo la misma metodología que en la sección anterior, cuyos resultados se observan en la Figura 6.5.

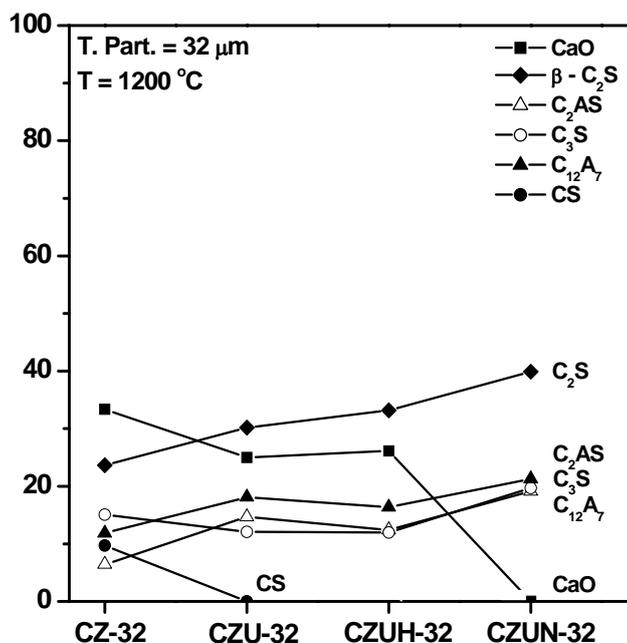


Figura 6.5, Intensidades relativas de los productos obtenidos por: CZ-32(calcinación), CZU-32(combustión con urea), CZUH-32(combustión con urea-peróxido de hidrógeno) y CZUN-32(combustión urea-nitrato de amonio).

En la síntesis por el método de calcinación (muestra CZ-32) se observa la presencia de óxido de calcio (CaO), como componente principal seguido por la belita (C₂S), mientras, que la alita (C₃S), la mayenita (C₁₂A₇), el monosilicato de calcio (CS) y la gelenita (C₂AS) se presentan aproximadamente en proporciones similares. Significa que la temperatura alcanzada con este método no fue suficiente para que la reacción sea completa la que es evidenciada por la presencia de CaO.

Con el método por combustión con urea (muestra CZU-32) se produce óxido de calcio (CaO) en menor proporción que la anterior muestra, desaparece el silicato de calcio (CS), la fase belita (C₂S) se presenta en mayor proporción que la anterior muestra, la fase alita (C₃S) ha disminuido ligeramente, la mayenita (C₁₂A₇) aumenta ligeramente, la gelenita (C₂AS) tiene un aumento en comparación a la muestra anterior. Significa que la energía se incrementó debido a la combustión instantánea de la urea, propiciando que el (CaO)

disminuya y por consiguiente aumente la fase belita (C_2S), pero no se alcanzó la temperatura suficiente para que la reacción sea completa.

En el método de síntesis por combustión con urea + aditivo H_2O_2 (muestra CZUH-32), se observa que el (CaO) se mantiene aproximadamente constante con respecto a la anterior muestra, mientras que la proporción de belita (C_2S) aumentó en comparación con la anterior muestra, la alita (C_3S) se mantiene constante, la mayenita ($C_{12}A_7$) y la gelenita (C_2AS) han disminuido y el CaO que ha disminuido con relación a la muestra anterior. Significa que el incremento de la energía logrado con la combustión de la urea con el aditivo H_2O_2 , fue la requerida para que la reacción sea completa, ya que se logra la producción de las fases deseables del clínker, con presencia de cal libre CaO.

Con el método de síntesis por combustión con urea + aditivo NH_4NO_3 (muestra CZUN-32), ya no se observa la presencia de CaO, la proporción de belita (C_2S) se ha incrementado aún más con respecto a la anterior muestra, así mismo la presencia de la alita (C_3S), mayenita ($C_{12}A_7$) y gelenita (C_2AS) se ha aumentado. Significa que el incremento de energía lograda con la combustión instantánea de la urea con el aditivo NH_4NO_3 , es mayor en comparación con la anterior lograda con el aditivo de combustión H_2O_2 . Las diferencias en la composición pueden atribuirse a las razones indicadas en la sección 6.4.1. Se puede concluir entonces, que utilizando partículas minerales de $32 \mu m$ con ambos aditivos de combustión se logra la temperatura necesaria para la reacción completa. En efecto es importante resaltar que, con la combustión usando urea y los aditivos de nitrato de amonio y peróxido de hidrógeno con un horno precalentado a $1200 \text{ }^\circ C$, se forma la alita (C_3S) que por calcinación solo se forma a $1450 \text{ }^\circ C$. El tiempo de tratamiento fue sólo de 15 minutos. Vale la pena aclarar, que para estabilizar las fases alita (C_3S) y belita (C_2S) en nuestro caso procedimos con el enfriamiento rápido (templado), el cual es deseable, se congela el equilibrio y en particular la fase líquida presente, se enfría con independencia de las fases ya formadas [Labahn, 1985].

Como se sabe la difracción de rayos X es una técnica de excelente representatividad estadística. Por lo tanto en los materiales complejos es necesario completarlo con los resultados de análisis locales, en particular el EDS acoplado a la microscopía electrónica de barrido. En la Tabla 6. 2 se presentan las relaciones Ca/Si obtenidas por EDS en distintos puntos de las muestras.

Relación atómica Ca / Si					
Puntos analizados	CPO	S1 – D4	S2 – D4U ₂₀₀	S3N – D4U ₂₀₀	S3H – D4U ₂₀₀
1	10	37	4.47	1.77	1.73
2	8.18	20	4.31	1.69	2.30
3	5.82	9	3.44	2.32	3.88
4			21.5	2.81	5.01
5				2.73	
Promedio.	8.0 ± 2	22 ± 15	8.4 ± 13	2.25 ± 0.5	3.23 ± 1.82

Tabla 6.2, Resumen de las relaciones Ca/Si en las muestras del cemento CPO y de los clínters obtenidos en el presente trabajo. Los puntos de análisis puntual se pueden localizar en las micrográficas mostradas en la sección de resultados.

No sólo la razón Ca/Si varía, también la morfología de las partículas. En la Tabla 6.3, se presentan los puntos, con las relaciones Ca/Si de la tabla anterior, la morfología y el tamaño de la partícula en la que se llevó a cabo el análisis EDS.

Puntos analizados	CPO	S1 – D4	S2 – D4U ₂₀₀	S3N – D4U ₂₀₀	S3H – D4U ₂₀₀
1	Ca/Si = 10 Tamaño 7 µm Angulosa	Ca/Si = 37 Tamaño 2.5µm Redondeada	Ca/Si = 4.47 Tamaño 6.5 µm Angulosa	Ca/Si = 1.77 Tamaño 5 µm Redondeada	Ca/Si = 1.73 Tamaño 6 µm Redondeada
2	Ca/Si = 8.18 Tamaño 1.5 µm Redondeada.	Ca/Si = 20 Tamaño 8.5µm Aglomerado	Ca/Si = 4.31 Tamaño 12 µm Angulosa	Ca/Si = 1.64 Tamaño 11 µm Angulosa	Ca/Si = 2.30 Tamaño 3 µm Angulosa
3	Ca/Si = 5.82 Tamaño 6 µm Aglomerado	Ca/Si = 9 Tamaño 5 µm Angulosa	Ca/Si = 3.44 Tamaño 2 µm Angulosa	Ca/Si = 2.32 Tamaño 1µm Redondeada	Ca/Si = 3.88 Tamaño 1 µm Angulosa
4			Ca/Si = 21.5 Tamaño 1µm Angulosa	Ca/Si = 2.81 Tamaño 2 µm Redondeada	Ca/Si = 5.01 Tamaño 2 µm Angulosa
5				Ca/Si = 2.73 Tamaño 4 µm Angulosa	

Tabla 6.3, Relaciones Ca/Si, morfología y tamaño de la partícula en la que se llevó a cabo el análisis EDS.

De los resultados presentados, se puede concluir, que todas las partículas que constituyen la muestra, tienen una composición superficial rica en calcio. Sin embargo, las partículas del CPO presentan una mayor proporción de Ca en la superficie en comparación con las

muestras de este trabajo. En el CPO la relación Ca/Si es en promedio 8, mientras que en las muestras de este estudio varían entre 2 y 8. Esta diferencia se puede atribuir a la presencia mayoritaria de C₃S.

Tal y como lo hemos discutido con anterioridad, el factor preponderante es desde luego la temperatura. En la Tabla 6.4, se presenta el resumen de los resultados obtenidos en la síntesis del clínker, a diferentes temperaturas.

Muestra	Mezcla Inicial	250 °C	500 °C	1200 °C
S1 – D4	Calcita Aragonita Clinoptilolita	Calcita Aragonita Clinoptilolita	Calcita Clinoptilolita Anortita	Larnita Alita Mayenita Gelenita Óxido de Calcio
S2 – D4U ₂₀₀	Urea Calcita Aragonita Clinoptilolita	Urea Calcita Aragonita Clinoptilolita	Calcita Aragonita Clinoptilolita Anortita.	Larnita Alita Mayenita Gelenita Óxido de Calcio
S3H – D4U ₂₀₀	Urea Calcita Aragonita Urea-Peróxido de Hidrógeno	Urea Calcita Aragonita Clinoptilolita	Calcita Aragonita Clinoptilolita Anortita	Larnita Alita Mayenita Gelenita Óxido de Calcio
S3N – D4U ₂₀₀	Urea Calcita Aragonita Clinoptilolita	Urea Calcita Aragonita Clinoptilolita	Calcita Clinoptilolita Anortita.	Larnita Alita Mayenita Gelenita

Tabla 6.4 Resultados (difracción de rayos X) de la síntesis en función de la temperatura.

Los pasos que se han seguido para que se lleve a cabo la reacción se muestran en la Figura 6.6. Se inicia con la disolución de la urea en agua destilada, a la que se le agregan la caliza y zeolita, para formar una suspensión acuosa, que se coloca sobre una parrilla, a 70 y 250 °C por (3 y 2 min respectivamente). Durante el calentamiento aproximadamente a 200°C la urea se encapsula en los canales y en las cavidades de la zeolita [Millán *et al.*, 2008], mientras que el exceso se ha evaporado. En este estado la mezcla húmeda se coloca dentro del horno a 1200 °C, en pocos segundos se lleva a cabo la combustión, la estructura de la zeolita se destruye produciendo una flama que contribuye al incremento de la temperatura del horno. La siguiente etapa es la descomposición de la caliza produciendo CO₂ gaseoso y CaO que reaccionará con el silicio y el aluminio durante el tiempo de (calentamiento)

permanencia del material en el horno a 1200 °C (15 minutos), tiempo suficiente para que se produzcan las fases del clínker de cemento.

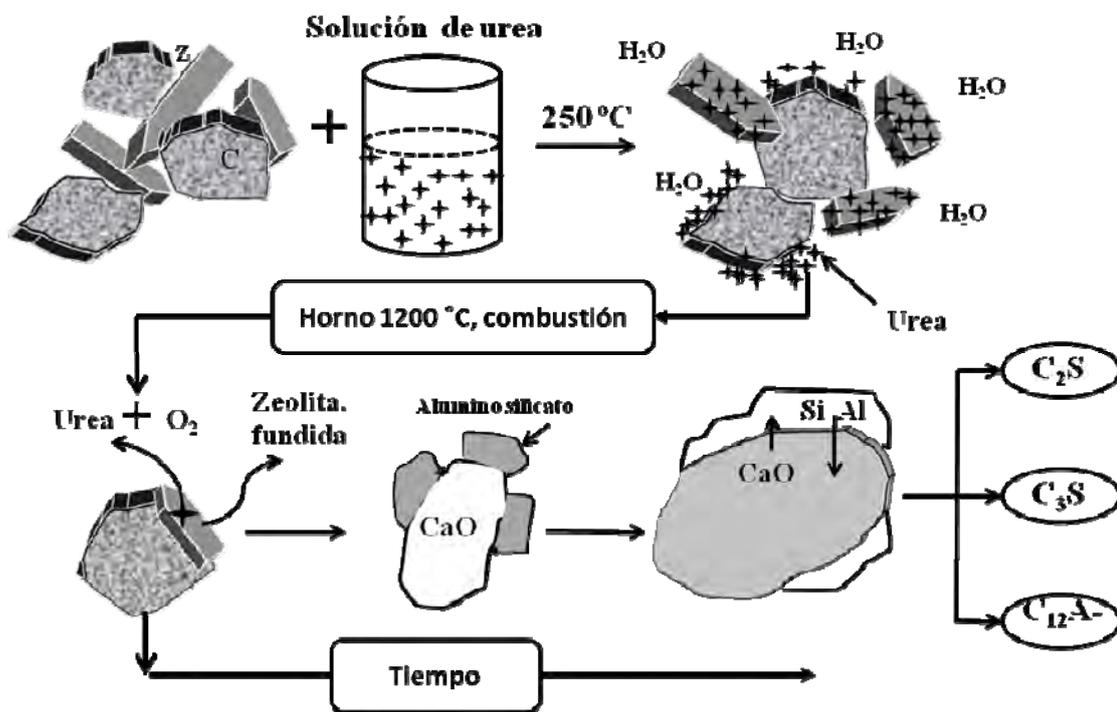


Fig. 6.6, Detalle de los pasos seguidos en la reacción.

Dado que por EDS se obtuvieron valores muy altos de Ca/Si, las partículas parecen estar enriquecidas de calcio en superficie. El silicio y el aluminio, por lo tanto, se encuentran en el núcleo de dichas partículas, debido a que presumiblemente se difundieron hacia el interior. Logrando de esta manera la obtención de las fases belita C₂S, alita C₃S, la fase aluminato mayenita C₁₂A₇ y gellenita C₂AS.

6.5 Hidratación.

A partir de nuestros clínkers se obtuvieron cementos mezclando con una pequeña cantidad de yeso tal y como lo hemos descrito anteriormente. A partir de los cementos obtenidos en este estudio (tanto con aditivo de NH₄ NO₃ como con aditivo de H₂O₂), se prepararon muestras de pastas de cemento, que fueron sometidas a un proceso de curado continuo durante 14, 28 y 56 días. Resultaron ser, en gran parte, hidratos de silicato de calcio (C-S-H) tobermorita y hidratos de calcio (C-H) portlandita, que son los llamados productos de hidratación del cemento y en menor proporción silicatos y aluminatos cálcicos en proceso

de hidratación. Como era de esperarse, estos resultados concuerdan con la bibliografía, por el tipo de cemento obtenido (alto contenido de belita) [Tas *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2003; Trezza *et al.*, 2003; De La Torre *et al.*, 2005; Goñi *et al.*, 2006; Giraldo *et al.*, 2006]. Se puede concluir que, el comportamiento de las pastas es semejante al de los cementos belíticos encontrados en la literatura. En la Figura 6.7 se muestran los resultados de la evolución de las pruebas de hidratación a los 14, 28 y 56 días, en pastas preparadas con los cementos obtenidos con aditivos de NH_4NO_3 y H_2O_2 .

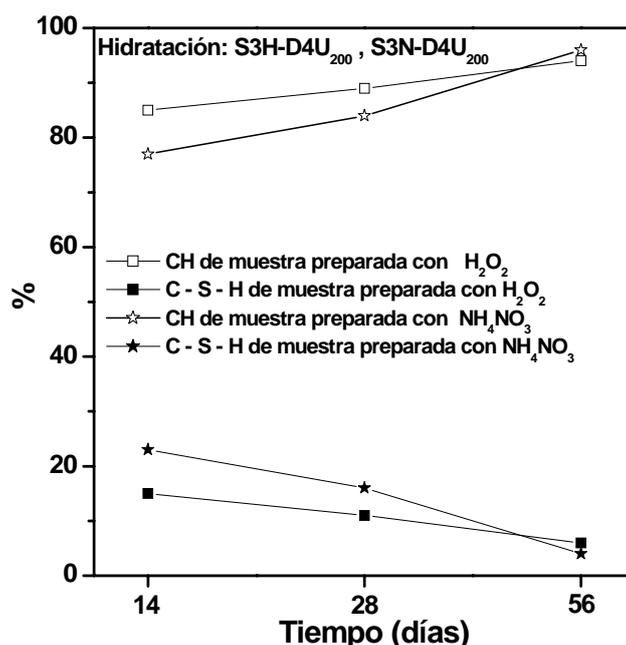


Fig. 6.7, Hidratación a 14, 28 y 56 días de los cementos obtenidos.

De los resultados se observa, que las muestras siempre presentan portlandita y tobermorita. A los 14 días de hidratación la formación de portlandita (C-H) y tobermorita (C-S-H) en la pasta de cemento sintetizado con H_2O_2 es mayor en comparación a los productos de hidratación formados en la pasta de cemento obtenido con NH_4NO_3 . A los 28 días la portlandita (C-H) aumenta, en cambio la cantidad de tobermorita (C-S-H) en ambas muestras disminuye. A los 56 días la proporción de portlandita formada en la pasta de cemento con NH_4NO_3 es similar a la de la pasta preparada con H_2O_2 .

6.6 Tiempo de fraguado.

De los resultados se observa que el tiempo de fraguado inicial de los cementos comerciales y de los nuestros están en un intervalo de 100 a 130 minutos y para el fraguado final están entre 220 y 270 minutos.

Los resultados demuestran que en general, el tiempo de fraguado inicial en los cementos comerciales es menor y es de 1 hora 30 en promedio, mientras que el tiempo de fraguado inicial en nuestros cementos obtenidos es en promedio de (2h y 10 min), el tiempo de fraguado final en los cementos comerciales en promedio es de (3h y 25 min), el tiempo de fraguado final en los cementos obtenidos en promedio es de (4h y 20 min). La notoria diferencia es debido a que los cementos con alto contenido de belita (C_2S) tienen hidratación lenta por su bajo calor de hidratación que se manifiesta con endurecimiento lento del concreto y los hace atractivos para ser usados en obras con concreto masivo, como las presas hidráulicas [Taylor, 1990].

6.7 Resistencia.

Para comparar la evolución de resistencia a la compresión de los cementos obtenidos (tipo belítico cuya resistencia es a largo plazo), con los de la bibliografía se trazaron curvas de evolución de la resistencia con el tiempo. En la Figura 6.8, se comparan por una parte con los valores de resistencia, del cemento estudiado por Taylor, 1990 que es un cemento (equivalente al cemento tipo Portland CPO comercial, obtenido a mayor temperatura de síntesis y mayor tiempo de permanencia en horno), el cemento obtenido por Goñi *et al.*, 2006 (es un cemento tipo belítico) y los nuestros (cemento tipo belítico). La resistencia mecánica a la compresión en los cementos belíticos, al año es similar a la del cemento Portland CPO [Taylor, 1990].

De los resultados los a los 28 días la resistencia de los cementos obtenidos es la mitad en comparación al cemento comercial CPO Portland, pero sin embargo a los 56 días prácticamente coinciden nuestros valores dentro del margen de error de $\pm 5\%$ con los de Goñi que sí son de tipo belítico. Quiere decir que nuestro cemento es de respuesta lenta y es comparable con un cemento belítico de ceniza volante, obtenido por vía hidrotermal por Goñi *et al.*, 2005. Hay que resaltar el cemento Portland se obtiene por calcinación a 1450°C durante 40 – 60 minutos. El cemento belítico de ceniza volante se obtiene en dos etapas, la primera por vía hidrotermal, seguida por una calcinación (tratamiento térmico a temperaturas de 80 a 800°C de larga duración ≈ 12 horas). Finalmente se espera que el

proceso por combustión sea más amable para el ambiente. No hay que olvidar que un cemento de fraguado lento disminuye la posibilidad de que se formen grietas o imperfecciones en el concreto [Taylor, 1990; Rodrigues *et al.*, 2003; Goñi *et al.*, 2006].

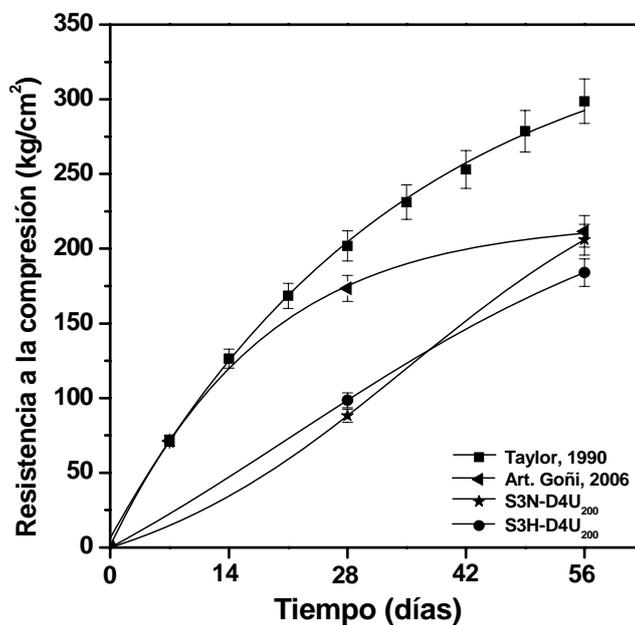


Fig. 6.8, Curvas de resistencia a la compresión para morteros de los cementos: estudiado por Taylor 1990, Goñi 2006 y los obtenidos en el presente estudio.

Capítulo VII

Conclusiones

Capítulo VII. Conclusiones.

El método convencional de combustión, el cual usa mezclas de nitratos metálicos y combustibles orgánicos para producir óxidos, cerámicos, intermetálicos y otros productos, ha sido modificado en el presente trabajo para obtener el clínker del cemento utilizando minerales naturales (caliza y zeolita) como materia prima, urea como combustible y nitrato de amonio o peróxido de hidrógeno como aditivos de combustión.

Una ventaja competitiva del método es su simplicidad y el uso de recursos naturales abundantes en México. Con relación a este punto es interesante observar que, si bien numerosos estudios han informado sobre la síntesis de algunos compuestos presentes en el cemento, por ejemplo la obtención de aluminatos de calcio por el método de combustión, siempre parten de sales de nitratos que no son fácilmente disponibles.

El método por combustión modificado sintetiza cuatro fases del clínker de cemento: belita C_2S , alita C_3S , mayenita $C_{12}A_7$ y gellenita C_2AS , más rápidamente que otras técnicas de calcinación convencionales. Se logró sintetizar un clínker con composición equivalente al clínker belítico a temperaturas menores a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ y a tiempos inferiores a 45 minutos. El presente trabajo es original al proponer un método de síntesis para la obtención de clínker de cemento belítico a través de una técnica de combustión modificada no utilizada con anterioridad. Además, se utilizó el método de enfriamiento rápido del clínker para estabilizar las fases belita C_2S y alita C_3S .

La temperatura necesaria para formar el clínker fue generada por la combustión de la urea (con un 200% en exceso sobre la cantidad estequiométrica) con el aditivo de combustión. Los reactivos se calentaron durante 5 minutos en una parrilla ($70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos y $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 minutos), luego, en un horno a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Se detallan los pasos que se han seguido para que se lleve a cabo la reacción.

Los tratamientos térmicos para obtener el clínker del cemento belítico propuesto en este trabajo, en comparación con los reportados en la literatura por [Hughes *et al.* 2009], son inferiores y el tiempo de tratamiento térmico también mucho menor. Con respecto a lo reportado por [Popescu *et al.*, 2003], la temperatura es de $100\text{ }^\circ\text{C}$ menos y el tiempo de sólo 15 min.

Tres parámetros esenciales de la síntesis: cantidad de urea (0.0125, 0.0333 y 0.0515 mOl), la temperatura de precalentamiento del horno (500, 1000, 1100 y 1200 °C) y el tamaño de partícula de los minerales (300, 150, 75 y 32 μm), se variaron sistemáticamente y se lograron establecer las condiciones óptimas de la síntesis.

El método de combustión propuesto sintetiza un clínker de cemento tan bueno como el obtienen otros investigadores por métodos convencionales [Popescu *et al.*, 2003; Trezza *et al.*, 2003; De La Torre *et al.*, 2005], la resistencia mecánica a la compresión, a los 56 días de curado, del cemento belítico obtenido es comparable al del obtenido por Goñi *et al.*, 2006. Hay que recalcar que el método propuesto fue desarrollado íntegramente en laboratorio y por lo tanto el alcance del estudio es a pequeña escala, no se realizaron pruebas a nivel industrial.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA.

ASTM International, Originally known as the American Society for Testing and Materials, is an International Standards Organization (Normas Internacionales relacionadas con la industria de la construcción).

Bish D. L. and Carey J. W., "Thermal behavior of natural zeolites." *Natural Zeolites : Ocurrence, properties and aplicaciones*, eds. Bish D. L., and Ming D.W. Mineralogical society of America, Reviews in mineralogy and geochemistry, Blackburg, (2001).

Bonafous L., Bessada C., Massiot D., Coutres J. P. and Rolland. B. "X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Cement Clíncer Phases. The behaviour of the calcium silicates is of immense interest in cement chemistry due." *Colombet* **78** (1995) 2603 - 2608.

Bosch P. and Schifer I. "La Zeolita una piedra que hierve." Ciencia para todos, 1997.

Breck D. W., "Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use", Robet E. Krieger Publishing Company, Malabar, (1984).

British Standard.- "B.S. 12: 1958," British Standard. National Bureau of Standards Monograph. 43 U. S. Department of Commerce, **1**, (1962), p. 286.

Burgos-Montes O., Moreno R., Colomer, M. T., and Fariñas J.C., "Influence of Combustion Aids on Suspension Combustion Synthesis of Mullite Powders." *J. Eur. Ceram. So.* **26** (2006) 3365- 3372.

Burgos-Montes O., Moreno R., Colomer M.T., and Fariñas J.C., "Synthesis of Mullite Powders Through a Suspension Cmbustion Process." *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 484-489.

Chang R. "Química" Mc Graw- Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V. 2002.

Chatterjee A.K., "High belite cements present status and future technological options: Part I." *Cement and Concrete Research.* **26** (1996) 1213- 1225.

Chen Ch., and Huang K., "Parametric effects of low – temperature Combustion Synthesis of Alumina." *J. Marter. Res.* **20** (2005) 424-431.

Chinarro E., Moreno B., Martín D., González L., Villanueva E., Guinea D., and Jurado J. R., "Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión." *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **44** (2005) 105- 112.

Chick L. A., Pederson L. R., Mupin G. D., Bates J.L., Thomas L.E., and Exarhos G.J., "Glycine - nitrate Combustion Synthesis of Oxide Powders." *Materials Letters.* **44** (1990) 6-12.

Collins M. V., and Hirschfeld D. A., "Combustion Synthesis and Effects of Processing Parameters on Physical Properties of α – Alumina." *In Ceramic Transactions.* **115** (2000) 83-92.

Cruz D., and Bulbulian S., "Synthesis of Li_4SiO_4 by a Modified Combustion Method." *J. Am. Ceramic. Soc.* **88** (2005) 1720-1724.

Cruz D., Pfeiffer H., and Bulbulian S., "Synthesis of Li_2MO_3 (M= Ti or Zr) by the Combustion Method." *Solid State Sciences.* **8** (2006) 470-475.

Dean J. A., Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, New York 1979.

De La Torre A.G., Aranda M. A. G., De Aza A.H., Pena P. and De Aza S., "Belite Portland Clinkers. Synthesis and Mineralogical Analisis." *Bol. Soc. Caram.* **44** (2005) 185-191.

Drag E.B., Kulazynski M., and Krason J., "Catalytic Combustion of Cl -VOCs, on the zeolite matrix." *Zeolite 2006- 7th International Conference on the occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolite.* Socorro New México USA. (2006).

Dutch S., "Mineralogy - Petrology" University of Wisconsin- Green Bay, 2008.

Edrissi M., and Norouzbeigi R; "Synthesis and Characterization of Alumina nanopowders by combustion of nitrato-amonioc acid gels." *Materials Science-Poland* **25** (2007).

Eichelbaum M., Farrauto R., and Castaldi M. J., "Urea- SCR for NO_x Diesel Emission Control: The Influence of Urea and decomposition Products on the SCR activity of Zeolites." *Earth and Environmental Engineering (HKSM) Columbia University New York.* (2009).

Fuente: <http://wikimedia.org/wikipediacomons>.

Fuente: <http://www.rsc.org/ej/CP/2000/A909671J>.

Fuente: <http://www.iza-structure.org/databases>.

Fuente: <http://www.hummeleroton.com/msds/amno3-m.html>.

Fuente: <http://www.genplot.com>.

Fumo D. A., Morelli M. R., and Segadaes A. M., "Combustion Synthesis of Calcium Aluminates." *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243-1255.

Fumo D. A., Jurado J. R., Segadaes A. M and Frade J .R., "Combustion Synthesis of Iron Substituted Strontium Titanate Perovskites." *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 1459-1470.

Gartner E., "Industrially Interesting Approaches to Low - CO_2 Cements." *Cement and Concrete Research.* **34** (2004) 1489 – 1498.

Giraldo M.A., and Tobón J.I., "Evolución mineralógica del cemento portland durante el proceso de hidratación." *Dyna rev.fac.nac.minas.* **73** (2006) 1-15.

Goñi S., and Guerrero A., “Hydraulic activity of belite cement from class C coal fly ash. Effect of curing and admixtures.” *Materiales de Construcción*. **56** (2006) 61-77.

Guerrero A., Goñi S., Campilo I., and Moragues A., “Belite Cement Clinker from from class C coal fly ash. Optimization of Synthesis Parameters .” *Environ. Sci. Technol.*, **38** (2003) 3209 – 3213.

Huang X. H, and Chang J.,” Low-temperature synthesis of nanocrystalline β -dicalcium silicate with high specific surface area.” *Journal of Nanoparticle Research*. **9** (2007) 1195 – 1200.

Hughes D. C., Jaglin D., Kozlowski R., and Mucha D., “Roman Cements– Belite Cements Calcined at Low Temperature,” *Cement and Concrete Research*. **39** (2009) 77-89.

Ishida, H. and Mitsuda, T., “Science and Technology of Highly Reactive β -Dicalcium Silicate: Preparation.” *The American Ceramic Society, Westerville, Ohio* (1998).

Jain S. R., and Adiga K. C., “A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel- Oxidizer Mixtures.” *Combustion and Flame*. **40** (1981) 71-79.

Jha R.K., Pasricha R., and Ravi V., “Synthesis of bismuth oxide nanoparticles using bismuth nitrate and urea.” *Ceram. Int.* (2005) 31.

Jia D., and Kriven W. M., “Sintering Behaviour of Gehlenite. Part I: Self-Forming, Macro - Mesoporous Gehlenite Pore-Forming Mechanism, Microstructure, Mechanical, and Physical Properties.” *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 1760.

Kingsley J. J., Suresh K., and Patil K. C.,”Combustion Synthesis of fine- Particle Metal Aluminates.” *Journal and Materials Science* **25** (1990) 1305-1312.

Kiseleva I., Navrostky A., Belitsky I. and Fursenko B., “Thermochemical Study of Calcium Zeolites Heulandites and Stilbite.” *Americam Mineralogist*. **86** (2001) 448-455.

Kosmatka S.H., Kerkhoff B., Panarese W.C. and Tanessi J., “Diseño y control de mezclas de concreto.” Portland Cement Association, Skokie, Illinois, EEUU. 2004.

Labahn Otto and Bernard Kahlhaas. “Tecnology and Engineering” 1990.

Laidler K.J. *et al.*, “Fisicoquímica” 2007.

Leavitt J.A., L.C. McIntyre L.C. and M.R. Weller M.R., “Backscattering spectrometry.” Capítulo 4, en *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, J.R. Tesmer and M. Nastasi, Editors. Material Research Society, Pittsburgh, 1995.

Li F., Hu K., Li J., Zhang D., Chen G., “Combustion Synthesis of γ - lithium aluminate by using various fuels.” *J. Nuclear Materials*. **300** (2002) 82-88.

Manoharan S. S., and Patil K. C., "Síntesis y caracterización de Hexaferrita de bario por el método de combustión." *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1012-1015.

McKittrick. J. *et al.*, "Synthesis of Phosphors Via Rapid Exothermic Reactions." *Electrochemical Society Proceedings Volume* **97-20**.

Mehta, P. K., "Reducing the Environmental Impact of Concrete-Concrete can be durable and environmentally friendly." *Concrete - International* **5** - (2001).

Millán G., Agosto F., Vázquez M., Botto L., Lombardi L. y Juan L., "Uso de Clinoptilolita como un Vehículo de Fertilizantes Nitrogenados en un Suelo de la Región Pampeana de Argentina." *Ciencia e Investigación Agraria*. **35** (2008) 293-302.

Monteiro P.J.M. Bastacky S.J. and Hayes T.L., "Low-Temperature Scanning Electron Microscope Analysis of the Portland Cement Paste Early Hydration." *Cement and Concrete Research*. **15** (1985) 687-693.

Morsli K., De la Torre A.G., Zahir M., and Aranda M. A. G., "Mineralogical Phase Analysis of Alkali and Sulfate Bearing Belite Rich Laboratory Clinkers." *Cement and Concrete Research*. **37** (2007) 639-648.

NMX-NOM, Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con la industria de la construcción.

Ozawa M., Tesis "Análisis del Consumo de Energía en el Sector Industrial Mexicano y Comparaciones Internacionales: Industria Siderúrgica y Cementera." (2000).

Patil K. C., Aruna S.T. and Mimani T., "Combustion Synthesis: an update." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6** (2002) 507-512.

Pavón T. B. y E. Campos., "Remoción de Niquel, cadmio y zinc del agua utilizando clinoptilolita heulandita." *Ciencia Ergo Sum Revista científica multidisciplinaria de la Universidad Autónoma del Estado de México*. (2000).

Perry R. H., Chilton C. H., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York 1975.

Popescu C. D., Muntean M., and Sharp J. H., "Industrial Trial Production of Low Energy Belite Cement." *Cement and Concrete Composites*. **25** (2003) 689-693.

Ramanathan S., Kakade M. B., Roy S. K., and Kutty K.K., "Processing and Characterization of Combustion Synthesized YAG powders." *Ceramics International* **29** (2003) 477- 484.

Rodrigues F. A., "Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash." *Cement Concrete Research*. **33** (2003) 1525-1529.

Rodríguez E., Berna S., Mejía R. de Gutiérrez, and Puertas F., "Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente." *Advances In Cement Research*. **13** (2001) 115-121.

Rodriguez – Trejo R., Bosch P., and Bulbulian S., “Combustion Treatment of Co²⁺ and Cs⁺ Exchanged Zeolites.” *Journal of Nuclear Materials* **354** (2006) 110-122.

Schaber P. M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B. and Brauer J., “Thermal Descomposition Pof urea in an open reacction Vssel. ” *Thermochimica*. 423 (2004) 131-142.

Sekar M. M. A.and Patil K. C. “Combustion Synthesis and Properties of Fine - Particle Dielectric Oxide Materials.” *J. Mater Chem*. **2** (1992) 739-743.

Suzuki , Tsuji, Yokota and Morimoto., “Expansión and Shrinkage of Oversuphated Portland Cements. Adibatic Temperature Rise in Expansive Concrete”*ACI*. (1980).

Tas A. C., “Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia– Alumina System by Self– Propogating Combustion Synthesis.” *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 2853-2863.

Taylor H.F.W.,“Cement Chemistry.” United States Edition published by Academic Press Inc. San Diego 1990.

Toniolo J.C., Lima M.D., Takimi A.S., and Bergmann C.P., “Synthesis of Alumina Powders by the Glycine – Nitrate Combustion Precess.” *Materials Research Bulletin*. **40**(2005) 561- 571.

Trezza M. A., and Scian A. N., “Estudio Comparativo de Clinkers Producidos con Diferentes Reemplazos de Combustibles Residuales.” *Materials Research*. **6** (2003) 295-303.

Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. y Filizova L.D.,“Natural Zeolites.” Ellis Horwood Limited, Chichester, 1992. Tsitsishvili, 1992.

Zapata A., and Bosch P., “Low temperature preparation of belite cement clinker.” *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 1879-1885.

Zhang Y. and Stangle G. C., “Preparation of fine multicomponent oxide ceramic pwder by a combustión synthesis process.” *J. Mater. Res.* **9** (1994) 1997-2004.

Worrell E., Price L., Martin N., Hendriks C., and Ozawa L.,“Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry.” *Rev. Energy Environ.* **26** (2001) 303-329.

Anexos.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Low temperature preparation of belitic cement clinker

Aída Zapata*, Pedro Bosch

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

Received 12 September 2008; received in revised form 3 November 2008; accepted 5 November 2008

Available online 18 December 2008

Abstract

Cement clinker production is a slow process as raw materials have to be treated at 1350–1450 °C. Several modifications to the conventional procedure have been proposed to improve the production process. In this work, we synthesize a Portland belitic clinker from calcite and natural zeolite. The preparation through the conventional thermal treatment is compared to the material synthesized by a modified combustion method. This procedure, using urea and ammonium nitrate, reduces drastically calcination time and temperature. The particle size effect of the initial minerals is discussed. The compounds were identified by X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Cement; Mortar; Clinker; Urea; Combustion; Al₂O₃; Silicate; Calcite; Zeolite; Ammonium nitrate; Aluminate

1. Introduction

Portland cement is conventionally made by heating a mixture of limestone and clay, or other materials of similar bulk composition and sufficient reactivity, ultimately to a temperature of about 1450 °C.¹ Cement industry contributes about 5% to global anthropogenic CO₂ emissions, making the cement industry an important sector for CO₂-emission mitigation strategies. CO₂ is emitted from the thermal treatment of limestone, from combustion of fuels in the kiln, as well as from power generation.² Many methods to increase energy efficiency, such as optimization of the clinker cooler, a more efficient preheating, better burners as well as process control and management systems, have been suggested.² These improvements are only modifications of the conventional preparation method.

An original approach is to try to obtain the cement clinker applying the new synthesis methods for ceramics. In this sense, combustion synthesis seems to be very promising. Indeed, combustion synthesis³ has emerged as an important technique for the preparation and processing of advanced ceramics, it is an attractive method to manufacture technologically useful materials rapidly and at lower costs if compared to the conventional

ceramic synthesis processes. Another advantage of combustion synthesis is the use of relatively simple equipment.

This method, through a redox reaction, produces oxides in a very short reaction time, less than 5 min.⁴ Aqueous solutions containing stoichiometric amounts of the respective metal nitrates (oxidizers) and fuels like urea are mixed and heated. Fuels as carbonylazide, citric acid, glycine nitrate among others may be used in the synthesis of a variety of single and mixed ceramic oxides. Still, these fuels differ in their reducing power. Urea is the most convenient as it produces the smallest volume of gases (4 mol/mol of urea), it is readily available commercially, it is economical, and, of course, it generates a very high temperature.⁵

Still, the combustion synthesis may occur either not only in liquid phase, *i.e.* solution combustion (SC) but also in solid state phase, *i.e.* solid state combustion (SSC). In the SSC, initial reactants, intermediates, and final products are all in the solid state, and the solid reactant combustion follows a self-propagating high temperature synthesis. Fumo et al. have reported the combustion synthesis of calcium aluminates from the corresponding metal nitrates.⁶ Chong Chen et al. have studied the low temperature combustion synthesis of alumina.⁷

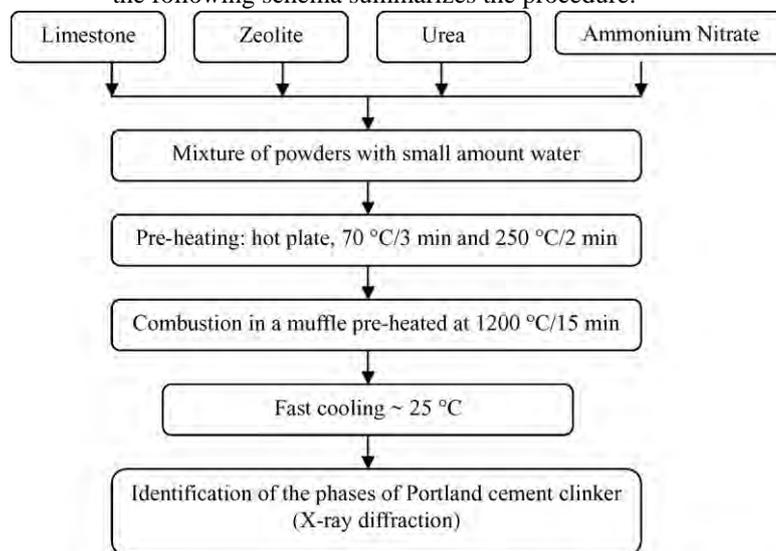
However, it is not always easy to obtain the corresponding metal nitrates. Furthermore, the reaction is complex as the role of atmospheric oxygen cannot be neglected.^{6–8} If no nitrates are available, as when silicon oxidizer nitrate is needed, oxygen from air can be considered as an external oxidant agent.⁹

* Corresponding author.

E-mail address: aidazapata@hotmail.com (A. Zapata).

Thus, the very exothermic combustion of the fuel with air can be used to raise temperature and synthesize ceramics even from other compounds than nitrates.¹⁰ To reach a higher temperature, ammonium nitrate or oxygenated water can be added.¹¹ These procedures should reduce, on the one hand, temperature as well as heating time in processes as important as the already mentioned clinker production in cement industry.

mixture was deposited in a platinum crucible, the mixture was heated in a plate for 3 min at 70 °C, then for 2 min at ca. 250 °C. The resulting compound was beige humid and homogeneous. It was, then, introduced in a preheated muffle at 1200 °C, the flame was small and depending on the amount of ammonium nitrate a high amount of gases was observed. After 15 min, the sample was cooled outside the muffle and powdered to be characterized, the following schema summarizes the procedure.



Schema summarizing the SS preparation of Portland Cement Clinker

In this work, we present the synthesis of belite Portland clinker through the use of a modified combustion method inspired in the protocol reported in previous works.^{9–13} Our purpose is to obtain the di- and tri-calcium silicates which are the main components of belitic cement clinker through the modified SSC method from natural zeolite and calcite.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

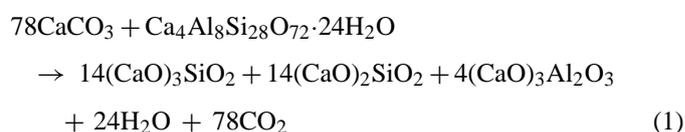
Two natural Mexican minerals were used as reactants. On the one hand, calcite, from a zone close to Mérida, Yucatán, was chosen as calcium source and, on the other, zeolite from San Luis Potosí as a source of silicon and aluminum.^{14,15} The calcite is pure CaCO₃ as determined by X-ray diffraction. Zeolite from San Luis Potosí (Tadeo Concession), kindly supplied by Dr. Krason, is constituted mainly by clinoptilolite. Urea was provided by Merck, 99.5% purity CO(NH₂)₂.

As reference for the scanning electron microscopy study, two industrial samples of cement were chosen. They are Portland cements: *cemento Portland ordinario* and *cemento blanco*, both from CEMEX.

2.2. Procedure

Calcite and zeolite were ground. The minerals were mixed with urea and ground again. Ammonium nitrate was added at this step. A minimum amount of water was then added and the

The relative amount of each reactant was determined from the global reaction between calcite and zeolite:



where the zeolite is calcium clinoptilolite (molar ratio Si/Al = 3.5 and Ca/Si = 0.14) as clinoptilolite is the main compound present in the San Luis Potosí mineral. The ratio Si/Al = 3.5 of the zeolite is close to the required ratio to synthesize Portland clinker, therefore, no aluminum compound had to be added. The amount of calcite was adjusted to reach a value close to Ca/Si = 3. Note that in the zeolite a high amount of calcium is already present (zeolite Ca/Si = 0.14). In this work, we prepared samples with a calcite:zeolite molar ratio of 78:1.

At 25 °C, the reaction between zeolite and calcite requires a reaction enthalpy of $\Delta H_f = 2955$ kcal/mol of zeolite. Instead, at 1450 °C the ΔH_f turns out to be 7593 kcal/mol.^{16,17} As the ΔH_f /mol of urea combustion with air is –129.9 kcal/mol of urea at 25 °C, the required amounts of calcite, zeolite and urea can be calculated.

To increase temperature, we used urea mixed to ammonium nitrate, as it has been already reported, for the synthesis of mullite.¹⁰ The redox reaction between urea and ammonium nitrate is:

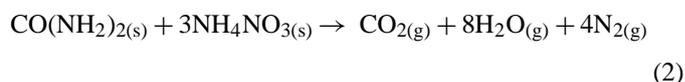


Table 1
Sample labeling and preparation conditions (mineral particle size of 32 μm).

Sample	Calcite (mol)	Zeolite (mol)	Urea (mol)	Ammonium nitrate (mol)	Φ_e	Muffle temperature ($^{\circ}\text{C}$)
C78U68	0.00977	0.000125	0.0085	0.0085	0.66	1200
C78U176	0.00977	0.000125	0.0220	0.0220	0.66	1200
C78U68H	0.0143	0.000182	0.0125	0.0125	0.66	1200
C78U176H	0.0143	0.000182	0.0320	0.0320	0.66	1200

Table 2
Samples prepared from a mineral particle size of 75 μm .

Sample	Calcite (mol)	Zeolite (mol)	Urea (mol)	Ammonium nitrate (mol)	Φ_e	Muffle temperature ($^{\circ}\text{C}$)
C78U68L	0.0143	0.000182	0.0125	0.0125	0.66	1200
C78U176L	0.0143	0.000182	0.0321	0.0321	0.66	1200

with a $\Delta H_f = -214.461$ kcal at 25 $^{\circ}\text{C}$. Note that, in such reaction, no nitrogen oxides are obtained.^{6,7} Indeed, the amount of fuel to react completely with the oxidizer depends on the final oxidation state of nitrogen, carbon, and hydrogen. Nitrogen can have a valence of +2 (as NO), +2x (as NO_x), or +4 (as NO_2) after the combustion reaction. Therefore, calculations of the stoichiometric composition were based on the assumption that the nitrogen species in the product has a valence of 0. Still, some authors suggest that it may not be always the case, making the calculation of stoichiometric amounts difficult.¹⁸

In all samples, the molar ratio urea to ammonium nitrate was 1.00, an urea excess of 200% was used as suggested by Burgos-Montes et al.¹⁹ The parameter Φ_e , defined as the elemental stoichiometric coefficient, correctly predicts whether a mixture is fuel lean, fuel rich, or stoichiometrically balanced.²⁰ In our experiments, $\Phi_e = 0.66$ was maintained constant. As in practice the thermodynamical conditions may be hard to obtain, the relative amounts of urea to zeolite were varied in order to optimize the clinker production.

Two samples were prepared with a ratio urea/zeolite equal to 68.68 and the other two with 176.00. The samples were labeled with the letter C indicating that the following number is the ratio calcite/zeolite (78.0) and U followed by the ratio urea/zeolite

(either 68.7 or 176.0). Then the sample C78U68.7 was prepared with a calcite/zeolite ratio of 78 and a urea/zeolite ratio of 68.7. The resulting molar values used in the synthesis and sample labeling are presented in Table 1. The samples with the same relative amounts but prepared with higher amount of reactants (1.5 times) have the letter H at the end. For comparison purposes a sample (CONV) was conventionally prepared treating at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min the mixture of 0.00977 mol of calcite and 0.000125 mol of zeolite, of course no fuel was added.

All the previous samples were prepared grinding the initial minerals to reach a particle size of (32 μm). Two more samples were prepared from minerals with a larger particle size (75 μm). The labeling is the same used for the previous samples, only the letter L was added at the end to show that they were prepared from larger mineral particles. The synthesis conditions of these samples are presented in Table 2.

2.3. Characterization techniques

All samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. A Bruker-axs D8-advance diffractometer coupled to a copper anode X-ray tube was used to identify the compounds present in the powdered samples. A diffracted beam monochromator selected the $\text{K}\alpha$ radiation. The used electron scanning microscope was a Leica Cambrige modelo Stereoscan 440. The samples were covered with gold to avoid charge problems. To study the thermal behavior of calcite, zeolite and urea a thermal gravimetric analysis (TGA) was made in air atmosphere with a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A TA Instruments, model 2950 was utilized.

3. Results and discussion

Fig. 1 presents the X-ray diffraction pattern of the conventionally prepared sample, CONV, from a mineral particle size of 75 μm . Only lime (CaO) was obtained. The peaks are sharp and intense showing that the compound is highly crystalline. No other crystalline compounds of silicon or aluminum are found. Then, silicon and aluminum form amorphous compounds whose presence is revealed by the background line which, in the interval 6–30 $^{\circ}$ (2θ), is not flat.

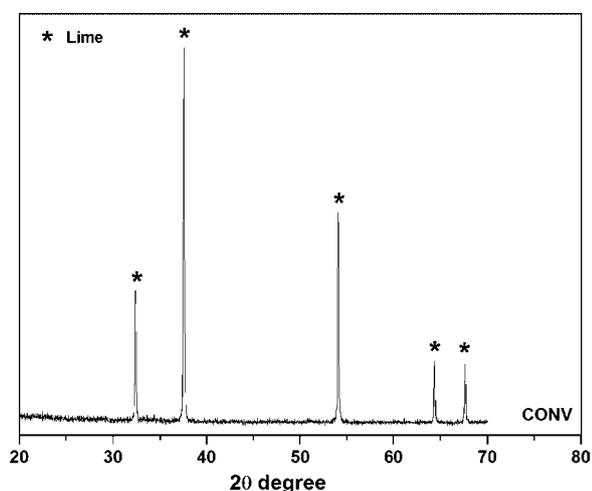


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the CONV sample.

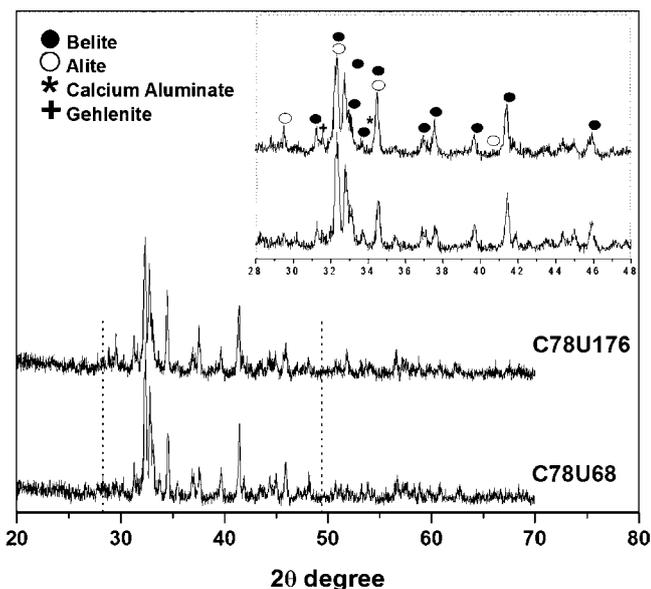


Fig. 2. Comparison between the X-ray diffraction patterns of samples C78U68 and C78U176.

Sample C78U68 was prepared through the modified combustion method with urea and ammonium nitrate. The corresponding X-ray diffraction pattern shows that the obtained main compound is belite (Ca_2SiO_4), alite (Ca_3SiO_5), calcium aluminate ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) and some gehlenite $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$, are also present. It has to be emphasized that no lime was identified.

If the ratio urea to zeolite is increased, sample C78U176, the previous composition is almost reproduced, only the relative amount of alite has slightly decreased (Fig. 2).

These two samples were prepared again using large amounts of materials (1.5 times) but using the same relative amounts, samples C78U68H and C78U176H. The purpose was to determine if there were some differences due to new thermal gradients. In sample C78U68H the relative amount of alite is higher than in C78U176H, in agreement with the previous results, showing that an excess of carburant inhibits the alite formation (Fig. 3). Fig. 4 compares the X-ray diffraction patterns of samples C78U68L and C78U176L. These two preparations are very similar.

To study the particle size effect of the raw materials on the synthesized clinker, two more experiments were performed in the same conditions. The particle size was now $75\ \mu\text{m}$ instead of $32\ \mu\text{m}$ (Table 2). Again, the main compound was belite and some small amounts of alite and calcium aluminate but no gehlenite were found. The main difference due to particle size seems to be the amount of amorphous material, *i.e.* the shape of the background line and some CaO. These two samples contain more non crystallized material. Again the relative content of alite is higher in the sample prepared with a lower amount of fuel.

Scanning electron micrographs of the synthesized clinkers and reference Cemex cements are shown in Fig. 5. In the sample synthesized at $1200\ ^\circ\text{C}$ with 200% urea excess and ammonium nitrate needle and platelet like particles, irregular particles and some bubbles due to gas escape are observed. Instead, the clinker

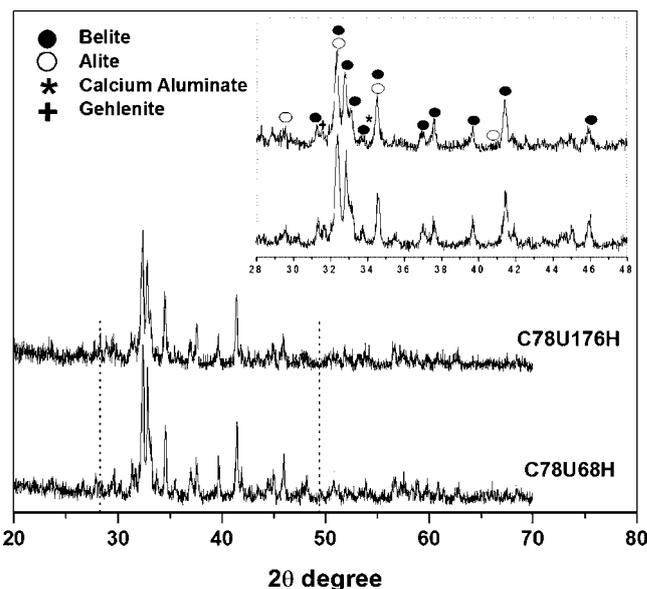


Fig. 3. Comparison between the X-ray diffraction patterns of samples C78U68H and C78U176H.

synthesized without ammonium nitrate is mainly constituted by agglomerates of variable size. As expected, if neither urea nor ammonium nitrate were used, the morphology turns out to be definitely different, particles are globular and they associate to form large agglomerates. Two more micrographs are included they correspond to industrial Portland white cement produced by Cemex. These materials present larger particles and seem more homogeneous as they contain also gypsum, it is a finished product.

Fig. 6 compares the TGA curves of urea, zeolite and calcite. The decomposition of urea starts at $177\ ^\circ\text{C}$, whereas the zeolite loses weight continuously up to $300\ ^\circ\text{C}$, such losses are due to water elimination. Calcite disintegrates at $700\ ^\circ\text{C}$ whereas

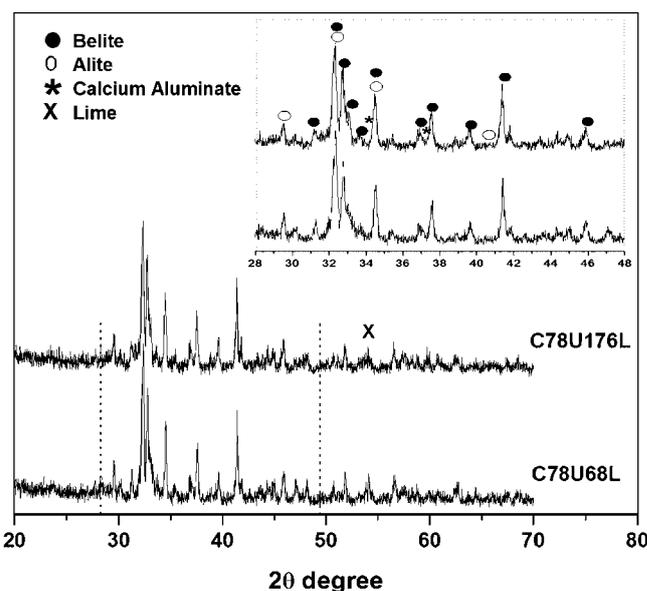


Fig. 4. Comparison between the X-ray diffraction patterns of samples C78U68L and C78U176L.

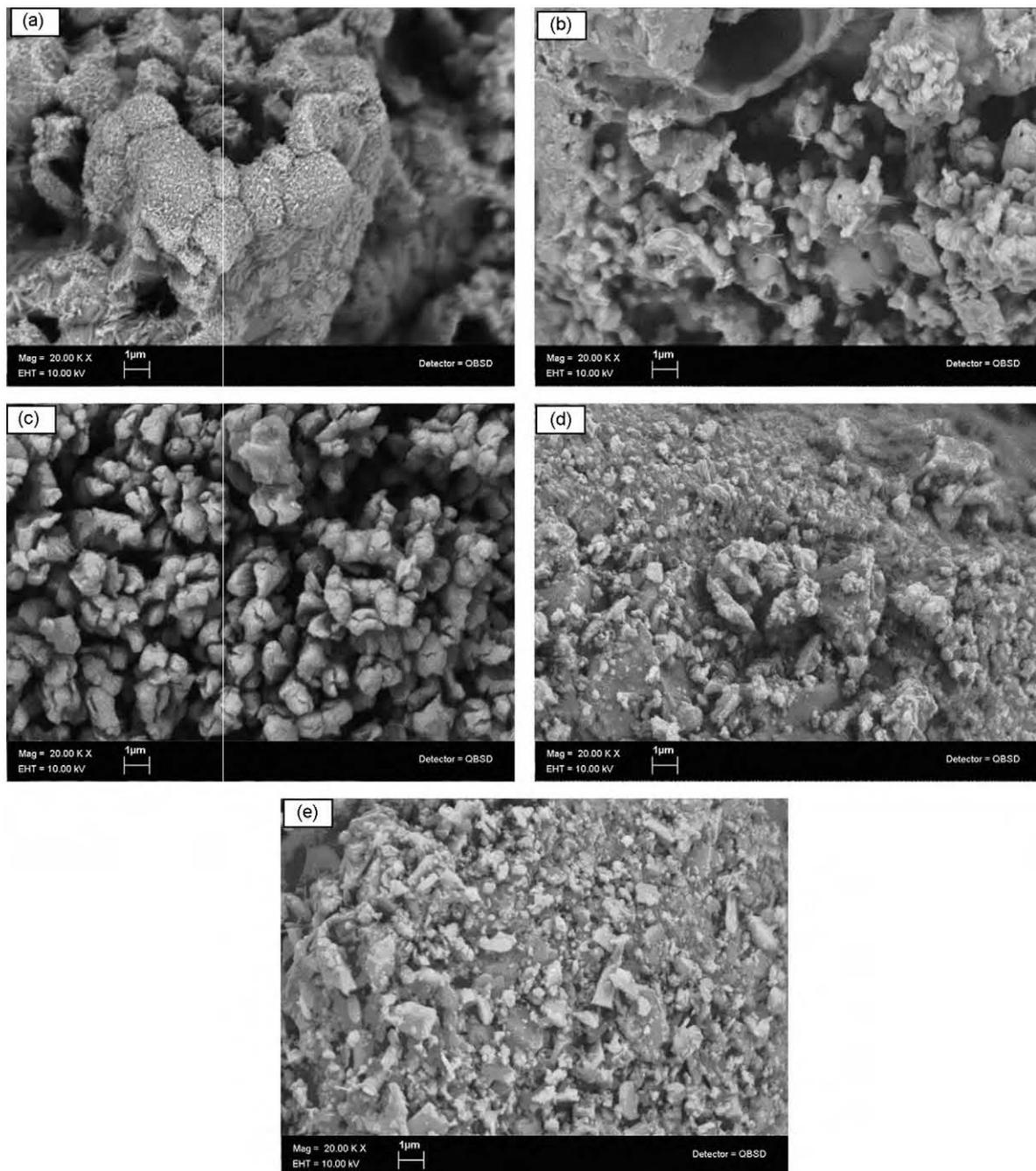


Fig. 5. SEM images of belitic cement clinker (a) synthesized employing urea 200 wt.% over the stoichiometric and ammonium nitrate as combustion aids, (b) synthesized using urea 200 wt.% over the stoichiometric, (c) synthesized without urea and without ammonium nitrate, (d) and (e) SEM images of two industrial cements.

ammonium nitrate at 210 °C.²¹ Therefore, most probably, the reaction sequence is urea, ammonium nitrate, zeolite decomposition, and calcite decomposition to react and form other compounds.

Our results show that belite clinker may be prepared from a mixture of natural zeolite as aluminum and silicon source and calcite as calcium provider. If the clinker is prepared by the modified combustion method, the muffle preparation temperature is 1200 °C instead of the usually accepted 1360 °C.²² With both particle sizes (32 and 75 μm) of the raw materials, the belitic

clinker was obtained although the small amount of residual lime varied, if the particle size was 32 μm no lime was identified; still, in this sample some gehlenite was obtained. This method is simple and fast as only one preheating step is required (70 °C/3 min and *ca.* 250 °C/2 min on a plate) before introducing the sample into the muffle at 1200 °C.

It is interesting to note that although many works have reported the synthesis of some compounds present in cement as calcium aluminates,⁶ the used combustion method requires nitrates which are not easily available. Our method is original

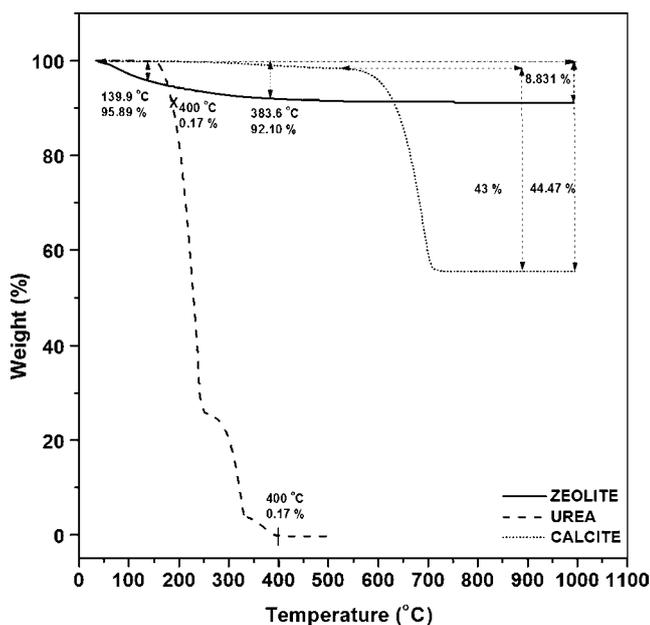


Fig. 6. TGA curves from zeolite, calcite and urea.

Table 3

Values of formation enthalpy of the involved compounds^{1,16,17,29}.

Compound	ΔH_f° at 25 °C (kcal mol ⁻¹)
Ca ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ ·24H ₂ O(s)	-10147.32
CaCO ₃ (s)	-288.45
CO(NH ₂) ₂ (c)	-79.71
NH ₄ NO ₃ (s)	-87.46
(CaO) ₃ SiO ₂ (s)	-700.57
(CaO) ₂ SiO ₂ (s)	-551.87
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (s)	-858.34
CO ₂ (g)	-94.05
H ₂ O(g)	-57.80
N ₂ (g)	0
O ₂ (g)	0

perature of the reaction by *ca.* 150 °C although more gases are produced.²²

Our experiments with higher amounts of raw materials show that the obtained clinker has a similar composition. Therefore, there is no diffusional effect or any other effect on the resulting compounds. Thus, fuel acts in the same way even if it is occluded into the high mass of the reactants; there are no hot points or no trapping of gases which diffuse easily.

Last but not least, some simple considerations on the energy required in this process can be made. The energy for the clinker production can be determined from the formation enthalpy at 25 °C (Table 3).^{1,2} The energy to produce conventionally (calcination method) a kilogram of clinker is about 422 kcal. This estimation does not include energy losses due to radiation and convection, water evaporation, outgases and dust, losses in the cooler among others which may increase this value up to 3043 kcal if the process is dried with preheaters and precalciner.²⁷ Following the same procedure the energy to produce a kg of clinker through the combustion method turns out to be 433 kcal. Although the value obtained in the combustion synthesis is larger than the value obtained through the conventional method, it has to be emphasized that the synthesis temperature is diminished. Indeed, it is reduced 250 °C. The preparation time is only 25 min. The energy losses which increase enormously the conventional synthesis are very much reduced in the proposed combustion method. Lastly, the required equipment is much simpler and the industrial reactants are rather economical: ammonium nitrate price is 302.4 \$ per ton and urea is 325 \$ per ton in 2007.²⁸

4. Conclusions

We have shown that belitic clinker can be obtained through a modified combustion method which reduces the temperature synthesis to *ca.* 1200 °C. In this way the preparation of the clinkers turns out to be 25 min starting from the grinded raw materials. Natural zeolite from San Luis Potosí and calcite from Yucatán are appropriate to synthesize belitic clinker. If the particle size is 75 μm a small amount of lime is observed, instead if the particle size is 32 μm no CaO is found.

The samples were prepared with urea and ammonium nitrate; 200% excess of urea and a very small amount of water provided

and new as it proposes a modified combustion method which provides a clinker as good as the one prepared by De La Torre et al.²², Trezza and Scian,²³ Popescu et al.²⁴ The lowest reported temperature is 1260–1300 °C with time treatments from 15 min to 1 h,^{22,24} instead we obtained belitic clinker in one step at 1200 °C for 15 min. Other authors have proposed different methods to reduce treatment time and temperature. Hui Huang et al. have prepared nanocrystals of β-dicalcium silicate through a sol-gel and autocombustion method which reduced treatment time to 4 h and temperature to 650 and 1100 °C.²⁵ Rodriguez reports on cement synthesis of various chemical compositions adding rice hull ash at 600, 800 and 1000 °C under sonication with 2% and 3% of Ba.²⁶ The modified combustion method is, then, new and most promising as savings in external energy consumption should be significant. Furthermore, it provides a simple alternative to other elaborate and conventional methods.

The composition of the combustion prepared belitic clinker depends on the amount of fuel and on the raw material particle size. If the belitic clinker can accept some lime, the raw material particle size can be larger. The typical size for raw materials for the conventionally prepared clinkers is around 90 μm.¹ The comparison of the results obtained with the two particle sizes of the raw materials shows the presence of diffusion effects due, essentially, to temperature gradients. Lime begins to be formed at 800 °C and decomposes at 1350 °C.¹ Therefore, in the core of large particles, temperature reaches a value close to 1100 °C where lime is stable. Instead, if particles are small, no lime is observed and temperature seems to be the same in the core as in the particle surface. In small particle synthesis, no lime is found whereas some gehlenite seems to be present, showing that temperature reached at least 1350 °C in the whole particle.

If the amount of fuel is not enough or is too much the obtained clinker has a different composition, results not reported here. The use of a combustion aid is essential as it reduces the tem-

the best clinker with a preheated muffle at 1200 °C. Only a pre-treatment on a plate was necessary (70 °C for 3 min and ca. 250 °C for 2 min) and 15 min in the oven. Last but not least, the equipment was very simple.

Acknowledgements

The helpful discussions with H. Pfeiffer, C. Piña, E. Lima, S. Bulbulian and M. Chávez and the technical work of L. Baños, Esteban Fregoso and José Guzmán are gratefully acknowledged. This work would not have been possible without the financial support of the Dirección General de Estudios de Posgrado, UNAM. A. Zapata is grateful to A. Camino, J. García Bautista, J.L. Bahena, for their help.

References

1. Taylor, H. W., *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 1990, pp. 1–32.
2. Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C. and Ozawa, L., Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annu. Rev. Energy Environ.*, 2001, **26**, 303–329.
3. Patil, K. C., Aruna, S. T. and Mimani, T., Combustion synthesis: an update. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 507–512.
4. Varma, H. K., Mukundan, P., Warriar, K. G. and Damodaran, A. D., Synthesis of lithium silicate tritium breeder powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, **9**, 377–379.
5. Fumo, D. A., Jurado, J. R. and Segadaes, A. M., Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32**, 1459–1470.
6. Fumo, D. A., Morelli, M. R. and Segadaes, A. M., Combustion synthesis of calcium aluminates. *Mater. Res. Bull.*, 1996, **31**, 1243–1255.
7. Chong Chen, Ch. and Huang, K. T., Parametric effects of low-temperature combustion synthesis of alumina. *J. Mater. Res.*, 2005, **20**, 424–431.
8. Pederson, L. R., Maupin, G. D., Weber, W. J., McReady, D. J. and Stephens, R. W., Microstructure of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposites prepared by combustion process. *Mater. Lett.*, 1991, **10**, 437–443.
9. Cruz, D. and Bulbulian, S., Synthesis of lithium silicate tritium breeder powders by modified combustion method. *J. Nucl. Mater.*, 2003, **4**, 262–265.
10. Fei, L., Hu, K., Li, J., Zhang, D. and Chen, G., Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels. *J. Nucl. Mater.*, 2002, **300**, 82–88.
11. Burgos-Montes, O., Moreno, R., Colomer, M. T. and Fariñas, J. C., Synthesis of mullite powders through a suspension combustion process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 484–489.
12. Chandran, R. G., Chandrashekar, B. K., Ganguly, C. and Patil, K. C., Sintering and microstructural investigations on combustion processed mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(8), 843–849.
13. Burgos-Montes, O. and Moreno, R., Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 4751–4757.
14. Drag, E. B. and Krasón, J., Properties, and utilization of natural zeolites. In *Zeolite 06 – 7th International Conference on the Occurrence*, 2006, 16–21 July.
15. Drag, E. B., Kulazynski, M. and Krasón, J., Properties, and utilization of natural zeolites. In *Zeolite 06 – 7th International Conference on the Occurrence*, 2006, 16–21 July.
16. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1979.
17. Perry, R. H. and Chilton, C. H., *Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill, New York, 1975.
18. Collins, M. V. and Hirschfeld, D. A., Effects of processing parameters on properties of alumina formed by combustion synthesis of ceramics, and glasses, and composites IV. In *Ceramic Transactions, Vol. 115*, ed. N. P. Bansal and J. P. Singh, 2000, pp. 83–92.
19. Burgos-Montes, O., Moreno, R., Colomer, M. T. and Fariñas, J. C., Influence of combustion synthesis of mullite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 3365–3372.
20. Jain, S. R., Adiga, K. C. and Pai Verneker, V. R., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combust. Flame*, 1981, **40**, 71–79.
21. http://www.hummelcroton.com/msds/amno3_m.html.
22. De La Torre, A. G., Aranda, M. A. G., De Aza, A. H., Pena, P. and De Aza, S., Bellite portland clinkers. Synthesis and mineralogical analysis. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 2005, **44**, 185–191.
23. Trezza, M. A. and Scian, A. N., Estudio comparativo de clinkers producidos con diferentes reemplazos de combustibles residuales. *Mater. Res.*, 2003, **6**, 295–303.
24. Popescu, C. D., Muntean, M. and Sharp, J. H., Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement Concrete Compos.*, 2003, **25**, 689–693.
25. Hui Huang, X. and Chang, J., Low-temperature synthesis of nanocrystalline β -dicalcium silicate with high specific surface area. *J. Nanoparticle Res.*, 2007, **9**, 1195–1200.
26. Rodríguez, F. A., Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash. *Cement Concrete Res.*, 2003, **33**, 1525–1529.
27. Ozawa, L., Análisis del consumo de energía en el sector industrial Mexicano y comparaciones internacionales: industrias siderúrgica y cementera. *Tesis maestría. Universidad Nacional Autónoma de México*, 2000, **1**, 95–97.
28. Minag-Aduanas, Elaboración: AgroData-CEPES. *La revista agraria*, 2007, **82**.
29. Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I. and Fursenko, I., Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineralogist*, 2001, **86**, 448–455.



COMBUSTION METHOD TO SYNTHESIZE A BELITE CEMENT CLINKER

Journal:	<i>Journal of the American Ceramic Society</i>
Manuscript ID:	draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	
Complete List of Authors:	Zapata, Aida; IIM-UNAM, Ceramics
Keywords:	cements, combustion synthesis, zeolites



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

COMBUSTION METHOD TO SYNTHESIZE A BELITE CEMENT CLINKER

Aída Zapata*, Pedro Bosch

Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México.
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
04510 México, D. F.,
México

*Corresponding author:

Aída Zapata
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México.
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
04510 México, D. F., México

E-mail: aidazapata@hotmail.com

Tel.: 56 22 46 56

Fax : 56 16 13 71

2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

COMBUSTION METHOD TO SYNTHESIZE A BELITE CEMENT CLINKER

Aída Zapata*, Pedro Bosch

Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria,
04510 México, D. F.,
México

Abstract

The calcination method is the usual method to synthesize cement clinkers. The production of ordinary Portland cement (OPC) requires temperatures as high as 1450 °C. High amounts of energy are used and huge flows of carbon dioxide are liberated to atmosphere. In the literature, the combustion method has been often reported as a fast and effective method to prepare ceramics. The precursor solutions are metal nitrates and organic combustibles as urea or glycine. The oxidation-reduction exothermic reaction is very fast. In this work, the effect of H₂O₂ addition to the combustion preparation of clinker is discussed. A conventional clinker prepared by calcinations at 1200°C is used for comparison purposes. The combustion preparation with H₂O₂ as an additive reduces calcination time and temperature.

Keywords: Combustion, Zeolite, Calcite, Alite, Belite, Clinker, Cement, Urea, H₂O₂.