

EFECTO DEL USO DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE UN CEMENTO DE SULFOALUMINATO DE CALCIO SINTETIZADO A PARTIR DE DESECHOS INDUSTRIALES A 1100 °C

Marisol Gallardo^{1a*}, José Almanza R^{1b}, Dora Cortes H^{1b}, José Escobedo B^{1b}, José Escalante G^{1b}

¹CINVESTAV-Unidad Saltillo, Av, Industria Metarlugia #1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, CP 25900, México

^aEstudiante de doctorado, M.C. ^bProfesor-Investigador, Dr.

*Contacto: solectitogh@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió el desarrollo de la resistencia a la compresión de pastas elaboradas con un clinker de sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\bar{S}$), sintetizado a partir ceniza volante, escoria de aluminio y fluoryeso a una temperatura de 1100 °C. Se prepararon pastas con y sin aditivo (0.05 % e.p. de ácido cítrico), mezclando el clinker con 15 % e.p. de yeso basándose en la cantidad de anhidrita presente en este (15 % e.p. total de yeso), y ajustando la cantidad de $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ basado en el remanente de anhidrita presente en el clinker tomando en cuenta la cantidad total de fase cementante presente. La resistencia a la compresión se evaluó a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días a 20 °C, donde se desarrollaron 33.30 y 35.70 MPa, para las muestras sin aditivo. Los sistemas con aditivo desarrollaron 46.71 y 49.43 MPa a los 90 días de curado. Estos valores fueron superiores a los desarrollados por un sistema de CPO el cual desarrolló 44.28 MPa a los 90 días de curado. Mediante DRX se observaron como principales fases de síntesis al sulfoaluminato de calcio, gelenita, mayenita. Mediante microscopia electrónica de barrido se observó una morfología en forma de placas y agujas aciculares la cual es característica de la etringita y pequeños nódulos blancos indicando la presencia de anhidrita y/o yeso.

Palabras clave: *Sulfoaluminato de calcio, Etringita, resistencia a la compresión, Ácido cítrico*

ABSTRACT

In this work the development of compression strength of calcium sulphoaluminate ($C_4A_3\bar{S}$), pastes of a clinker produced from fly ash, aluminum dross and fluorgypsum at a temperature of 1100 °C, was evaluated. Cement pastes were prepared with or without citric acid addition (0.05 wt %), adding 15 wt. % of gypsum based on the anhydrite amount and adjusting the amount of $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ (15 wt % of gypsum) based on the amount of cementive phase. The compressive strength was evaluated after 1, 3, 7, 14, 28 and 90 days of curing at 20 °C. The compressive strengths were 33.30 and 35.70 MPa for the samples without additive. The systems with additive developed 46.71 and 49.43 MPa after 90 days of curing. These values were higher from a CPO system that reached a 44.28 MPa after 90 days. The XRD results showed that after the synthesis the main phases detected were calcium sulphoaluminate, gehelenite and mayenite. Scanning electron microscopy analysis showed that the morphology of the samples showed plates and acicular particles which are characteristically from the ettringite formation, and small white nodules corresponding to gypsum.

Keywords: *Calcium of Sulphoaluminate, Ettringite, Compressive strength, Citric acid*

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad el material de construcción más utilizado es el cemento Pórtland, desafortunadamente durante la manufactura de este cemento se emiten alrededor de 7 % de emisiones totales globales de CO₂ a la atmosfera además de que este material se produce a una temperaturas cercanas a 1450 °C [1]. Por tal motivo se ha dado la tarea de la búsqueda de nuevos materiales de construcción con características similares o superiores a las del CPO y que durante su obtención se disminuyan estas emisiones. Una alternativa es la manufactura del cemento de sulfoaluminato de calcio (C₄A₃S̄) el cual es generado de acuerdo a la reacción 1.



El cemento de C₄A₃S̄ puede ser obtenido a partir de residuos y subproductos industriales como materias primas. El impacto ambiental y su proceso de fabricación inciden no solo en la reducción de emisiones de CO₂ a la atmosfera, sino también en una reducción de energía y en la preservación de materias primas naturales y eliminación de residuos. Estos cementos pueden ser sintetizados a una temperatura aproximada a 1250 y desarrollar buenas propiedades mecánicas [2]. Algunos desechos industriales disponibles para su uso como materias primas son la ceniza volante, la escoria de aluminio y el fluoryeso. Donde la ceniza volante está compuesta por sílico aluminatos o sílico-calcáreos y es obtenida por precipitación mecánica o electrostática de partículas de polvo del flujo de gases de hornos calentados con carbón pulverizado o en las plantas de energía eléctrica [3, 4]. En la actualidad se producen cerca de 500 millones de toneladas anuales de los cuales solo un 16 % porcentaje del cual se desprende el uso de este material en la producción de cemento, construcción de carreteras y ladrillos [5]. Palomo estudió la activación alcalina de cenizas volante clase C con NaOH y KOH, obteniendo un material con una buena trabajabilidad con bajas relaciones de a/s. [6]. En el caso del fluoryeso muchas industrias generan subproductos de yeso, en varias plantas industriales en México se genera fluoryeso el cual es un desecho derivado de la producción de ácido fluorhídrico (HF) a partir de fluorita (CaF₂) y H₂SO₄, es llamado así por su origen ya que su composición es predominantemente anhidrita (CaSO₄). Se ha reportado su uso como activador de reciclado de desperdicios sólidos cementosos de baja solubilidad [7]. La escoria de aluminio es una mezcla de materiales metálicos, no metálicos y nitratos de aluminio entre otros [8]. Es el resultado del procesamiento de chatarra de aluminio para la elaboración de aleaciones y/o piezas. Cuando la chatarra de aluminio se funde se forma una capa superficial conocida como escoria de aluminio [9]. Se usa en la elaboración de cementos de aluminato de calcio así como el área ambiental debido a que este material tiene la capacidad de almacenar la energía solar en la elaboración de cemento de aluminato de calcio [10, 11]. La propiedad más importante de los cementos de C₄A₃S̄ es la formación de etringita expansiva, la cual es el resultado natural de la hidratación y ocurre por la combinación de agua, cal y/o sulfato de calcio. Además de presentar un rápido fraguado en el proceso de hidratación lo cual es en algunos casos una desventaja pues al perder trabajabilidad limita su uso en diversas aplicaciones en especial dentro del área de la construcción [12-14]. Además de presentar baja alcalinidad, buenas propiedades mecánicas, durabilidad en

condiciones normales y marinas su uso en la estabilización y solidificación de desechos peligrosos y metales pesados [15-17].

En este documento se presenta el trabajo de investigación sobre el estudio de la síntesis del $C_4A_3\bar{S}$ y el efecto del uso de un retardante del fraguado (0.05 % e.p. de ácido cítrico) sobre la resistencia a la compresión a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado en húmedo de un cemento elaborado con un clinker de $C_4A_3\bar{S}$ sintetizado a partir de ceniza volante, fluoryeso y escoria de aluminio.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las materias primas que se utilizaron fueron, escoria de aluminio (EA), ceniza volante (CV clase F) y fluoryeso (FY) las cuales contaban con un tamaño de partícula menor a $-106 \mu\text{m}$ (malla ASTM 140). Se analizó la composición química de cada material mediante la técnica de FRX. Se mezclaron los desechos en la proporción estequiométrica requerida para la obtención del sulfoaluminato de calcio (80 % en peso) y belita (20 % en peso) de acuerdo con la reacción 2.



Las proporciones de cada material de partida fueron ajustadas con CaCO_3 para cada una de las reacciones, tomando como base la composición química de cada uno de los materiales. La EA contiene principalmente Al_2O_3 , la CV es rica en SiO_2 y Al_2O_3 mientras que el FY es rico en SO_3 y CaO . Se conformaron pastillas por prensado uniaxial de 4 cm de diámetro a 44.82 MPa, las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, corroborando la formación $C_4A_3\bar{S}$ de mediante DRX

El clinker obtenido se sometió a molienda en un molino de bolas de alúmina, hasta obtener un área superficial específica (BLAINE, norma ASTM C-204) [18]. aproximada de $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$, el cual posteriormente fue mezclado con 20 % en peso de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Inicialmente, se prepararon dos pastas, en la primera el cemento se preparó mezclando el clinker con 15 % e.p. de yeso (A) basándose en la cantidad de anhidrita presente en este (15 % e.p. total de yeso), y en la segunda se ajustó la cantidad de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ basado en el remanente de anhidrita presente en el clinker (B), tomando en cuenta la cantidad total de fase cementante presente. Las pastas se prepararon con una relación agua/cemento de 0.4. En una segunda etapa, los mismos sistemas fueron preparados utilizando como retardante de fraguado 0.05 % e.p. de ácido cítrico (Sistemas C y D). Las mezclas de las pastas se vaciaron en moldes de Nyalcero los cuales se cubrieron con plástico y fueron colocados en cámaras isotérmicas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Posteriormente se desmoldaron los cubos de una pulgada cuadrada y se colocaron en contenedores con agua (agua potable) para iniciar el curado en húmedo durante 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. Las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron a los tiempos antes mencionados, ensayando 4 cubos, tomando como valor representativo el promedio de los mismos a cada tiempo de curado. Para efecto de comparación se elaboraron muestras de CPO bajo las mismas condiciones que las muestras de $C_4A_3\bar{S}$. Una vez realizado el ensayo se tomaron fragmentos de cada uno de los cubos ensayados, los cuales fueron sumergidos en metanol esto con el fin de detener las reacciones de hidratación posteriormente se secaron durante 48 horas en

una estufa de vacío a 35 °C para observar la microestructura de los productos de hidratación en superficies de fractura por microscopia electrónica de barrido mediante la técnica de electrones secundarios.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa el patrón de DRX de la mezcla sintetizada a una temperatura de 1100 °C.

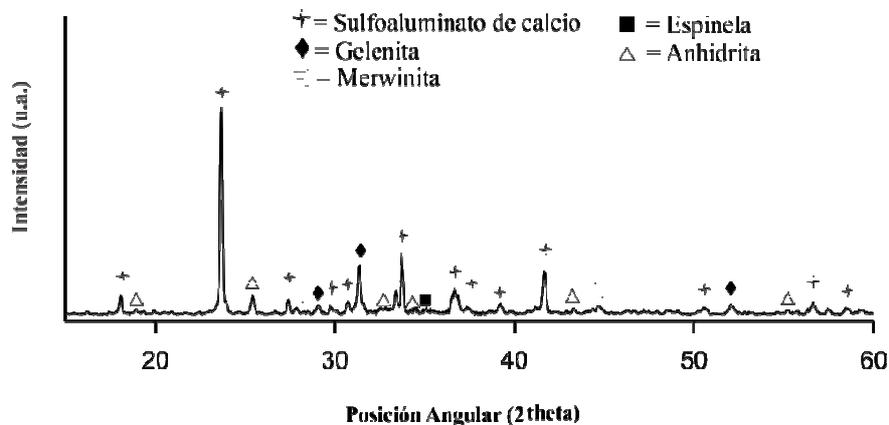


Figura 1. Patrón de DRX correspondiente a la mezcla sintetizada a 1100 °C.

Se observan reflexiones que indican la formación de sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\bar{}$), gelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), y merwinita ($(Ca_3Mg(SiO_4)_2)$) como productos de síntesis. De igual forma se observan reflexiones correspondientes a la espinela ($MgAl_2O_3$) la cual es una fase que no se ha formado durante el tratamiento térmico debido a que se encontraba presente en la escoria de aluminio. Por otro lado se observan reflexiones de anhidrita ($CaSO_4$) indicando que esta fase no se incorporó por completo al proceso de síntesis.

En la figura 2 se observan los resultados de la resistencia a la compresión de los sistemas A, B, C, D y Pórtland. En la gráfica 1 se presentan los sistemas A y C. Para el sistema A (sin aditivo) se observa una ligera disminución en la resistencia de 2 MPa los 28 días de curado conservando una resistencia de 36 MPa a los 90 días de curado, mientras que el sistema C (con aditivo) presentó una disminución en la resistencia a los 7 días de curado originada por la formación de etringita tardía la cual al ser expansiva generó presión en el material y un cambio y/o reacomodo de la morfología dando lugar a zonas débiles y por ende una disminución en la resistencia. El posterior aumento de la resistencia a los 14, 28 y 90 días se atribuye a la continua formación de etringita la cual va creciendo y rellenando las zonas débiles generadas anteriormente (microfracturas) confiriendo resistencia al material. El sistema C desarrolló una resistencia a la compresión de 46.7 MPa a los 90 días de curado, valor superior al desarrollado por el cemento Pórtland el cual fue de 44.28 MPa.

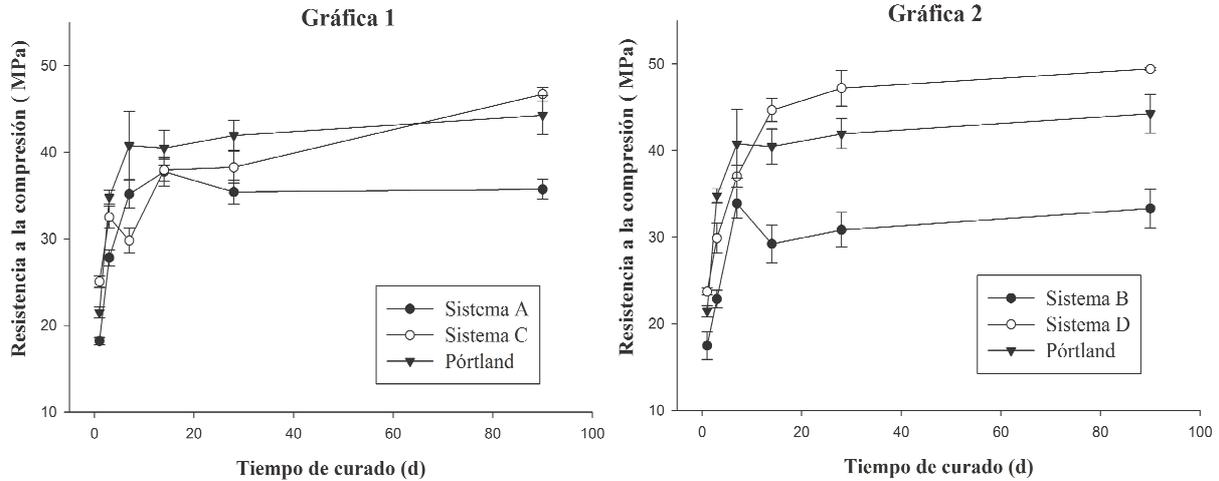


Figura 2. Resistencia a la compresión de los sistemas A, B, C, D y Pórtland curados a 90 días a 20 °C

En la gráfica 2 se presentan los resultados de resistencia a la compresión para los sistemas B y D. Para el sistema B (sin aditivo) se presentó una disminución en la resistencia a los 14 días de curado originado por la formación de etringita tardía, con un posterior aumento a los 28 y 90 días de curado con 33.30 MPa. Por otro lado el sistema D (con aditivo) presentó un desarrollo de resistencia ascendente en función del tiempo con 49.43 MPa a los 90 días de curado, valor superior al desarrollado por el cemento Pórtland. Se observó que los sistemas C y D desarrollaron resistencias a la compresión superiores a los sistemas A y B ya que el uso de un ácido cítrico aditivo incremento el tiempo de fraguado, el cual al estar en agua se disocia en iones COOH^+ los cuales se adsorben parcial y rápidamente sobre la superficie de las partículas de yeso formando una capa alrededor de estas, obstaculizando parcialmente su dilución. Se sugiere que el ácido no permite que ocurra un crecimiento de cristal hacia donde están absorbidos por lo tanto con esta restricción los cristales son más redondeados y por lo tanto más compactos. En general los sistemas con C y D desarrollaron resistencia a la compresión similar a las desarrolladas por el Pórtland a los 90 días de curado a 20 °C.

En la figura 3 se observa la microestructura que presentaron muestras representativas de los sistemas B (sin aditivo) y D (con aditivo) curados a 3 y 90 días a 20 °C en húmedo. Se puede observar claramente que el sistema B desde los 3 días presenta una matriz más compacta y densificada con respecto al sistema D en el cual se observa una matriz con la formación de microgrietas localizadas siendo estas las responsables de la baja resistencias. A los 90 días de curado se presenta una morfología similar donde el sistema B presenta una microestructura de mayor compactación con respecto al sistema D. en general se observó una matriz de etringita para ambos sistemas con de nódulos blancos en la superficie atribuidos al $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ y a la anhidrita la cual es una fase de lenta reacción.

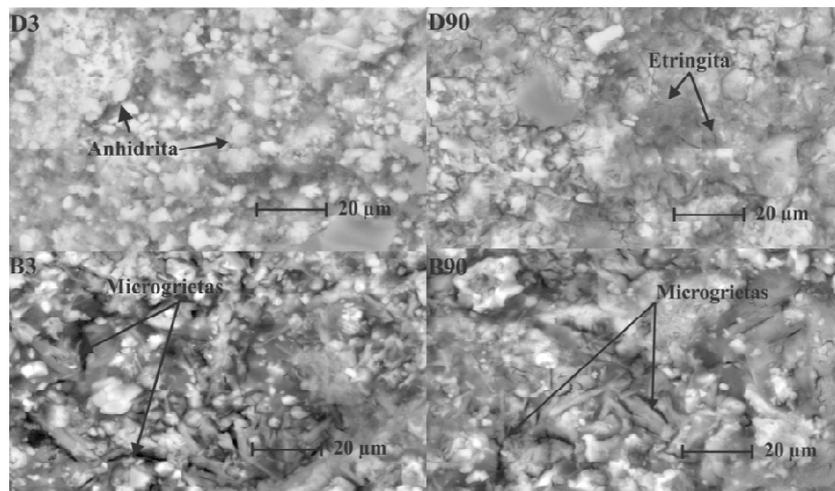


Figura 3. Microestructuras de superficie de los sistemas B (sin aditivo) y D (con aditivo), curados a 3 y 90 días a 20 °C.

4 CONCLUSIONES

- Se sintetizó un clinker de $C_4A_3^-$ a partir de desechos industriales a una temperatura de 1100 °C.
- El uso de ácido cítrico favoreció el desarrollo de resistencia a la compresión en los sistemas C y D debido a que los productos de hidratación precipitaron tuvieron mayor compactación al momento de precipitar y formar la microestructura final.
- El sistema con un ajuste de $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ basado en la cantidad de anhidrita y fases cementantes con 0.05 % e.p. de ácido cítrico (D) presentó un mejor desarrollo de la resistencia a la compresión con 49.43 MPa, valor superior al desarrollado por el CPO.
- Mediante MEB se observó una morfología más densa y compacta para el sistema D con respecto al sistema B corroborando que la formación de etringita tardía provoca microgrietas en el material.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Roy D.M., "Alkali activated cements, Opportunities and challenges", Cement and Concrete Research, Vol. 29, (1999), pp 149-254.
2. Gartner E., "Industrially interesting Approaches to low-CO₂. Cement and concrete Research, Vol. 34, (2004), pp 1489-1494.
3. Hewlett P.C., Peter C. Hewlett, "Leas's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition.
4. Shi C., Vikrivenko P., "Alkali-Cements and Concrets", published by Taylor and Francis, 2006.
5. Ahmaruzzaman M., "A review on the utilization of fly ash", Progress in Energy and Combustion Science Research Vol. 36, (2010), pp.327-363.

6. Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T., “Alkali-activated fly ashes a cement for the future”, *Cement and Concrete Research* Vol. 29, (1999), pp.1323-1329.
7. Escalante-García J.I., Rios-Escobar M., Gorokhovskiy A, Fuentes A.F., “Flurogypsum binders with OPC and PFA additions, strength and reactivity as a function of component proportioning and temperature” *Cement and Concrete Composites* Vol. 30, (2008), pp. 88-96.
8. Manferdi O., Wuth W., Bohlinger I., “Characterization the physical and chemical properties of aluminum dross” *JOM*, (1997), pp. 48-51.
9. Almanza J.M., R., Flores V.A., Escobedo-Bocardo J.C., Cortés-Hernandez D.A, “Obtention of by products from secondary Aluminum Smelting Dross”, *CIM Bulletin* Vol. 98, (1086) (2005), pp 1-5).
10. Ewais E.M.M., Khalil N.M., Amin M.S., Ahmed Y.M.Z., Barakat M.A., “Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross)for the manufacture of calcium aluminate cement”, *Ceramics International* Vol. 35, (2009), pp. 3381–3388.
11. Tayeb Aghereed M., “Use of some industrial wastes as energy storage media”, *Energy Convers. Mgmt* Vol. 37, No 2, (1996), pp. 127-133.
12. Taylor H.F.M., “Calcium aluminate expansive and other cements”, *Cement chemistry*, Thomas Telford, 2nd edition, Great Britain (1997), pp. 315-317.
13. Mehta P. K., Klein A., “Formation of ettringite of a system containing an anhydrous calcium sulphoaluminate”, *Journal of American Ceramic Society* Vol. 48, (1965), pp. 435.
14. Taylor H.F.W., Famy C., Scrivener K.L., “Delayed ettringite formation”, *Cement and Concrete Research* Vol. 31, (2001), pp. 683-693).
15. Zhou Q, Milestone N. B., Hayes M., “ An alternative to portland cement for encapsulation the calcium sulphoaluminate cement system”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 136, (2006), pp. 120-129.
16. Qian G. R., Shi, J. Cao Y.L., Xu Y. F., Chui P.C., “Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals”, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 152, (2008), pp. 196-203.
17. Peysson S., Pérea J., Chabannet M., ”Immobilization of heavy metals by calcium sulphoaluminato cement”, *Cement and Concrete Research* Vol. 35, (2005), pp. 2261-2270.
18. ASTM C-204, Fineness of Hydraulic Cement by Air Permeability Apparatus, 1995 Annual Book of ASTM Standars. Section 4. Construction. Volume 04.01. Cement, Lime, Gypsum.