

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DEL CENTRO
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES**

FACULTAD DE INGENIERÍA

Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón

**ESTUDIO DE LAS POSIBLES ALTERACIONES
EN EL COMPORTAMIENTO DEL CEMENTO
PORTLAND POR INCORPORACIÓN DE
IMPUREZAS (óxidos y sales inorgánicas) DURANTE
EL PROCESO DE CLINKERIZACIÓN**

Tesita: Ing. Mónica Adriana Trezza

Director: Dr. Alberto N. Scian

1998

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Alberto N. Scian en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la U.N.C.P.B.A. y el CETMIC (Centro de tecnología de recursos Minerales y Cerámica).

Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires a fin de acceder al grado Académico de Magíster en tecnología y Construcciones de Hormigón.

Olavarría, noviembre 1998.

A mis padres

En una época en que la ecología, el reciclaje y la protección de los ecosistemas han pasado a formar parte del lenguaje cotidiano, la industria enfrenta un nuevo compromiso con su entorno.

L. Olavarrieta

INDICE

OBJETIVO	4
I - INTRODUCCION	5
1- Breve reconto histórico	5
2- La Fabricación del Cemento	6
2-1 Las reacciones en el Horno de Cemento	8
2-2 El Polvo de Horno	9
3- Los Combustibles	11
3-1 Combustibles Tradicionales	11
3-2 Combustibles Alternativos	12
4- Residuos Peligrosos como Combustibles en la Ind. del Cemento .	14
4-1 Definición de Residuos Peligrosos.....	15
4-2 Tipo de Residuos Peligrosos usados en la Industria del Cemento	16
4-3 Antecedentes sobre la influencia de los contaminantes en el comportamiento del clinker de cemento portland...	17
II - PARTE EXPERIMENTAL	20
1- Métodos y técnicas de análisis utilizadas en este estudio	20
1-1 Mezclado de pastas.....	20
1-2 Calcinación.....	20
1-3 Molienda de clínker.....	20
1-4 Hidratación	20
1-5 Difracción de Rayos X	21
1-6 Fluorescencia de rayos X	21
1-7 Espectroscopía Infrarroja por Transf. de Fourier	21
1-8 Superficie específica	21
1-9 Analisis Térmico Diferencial	22
1-10 Cono Pirométrico Equivalente	22
1-11 Porosimetría por intrusión de mercurio.....	23
1-12 Corrosión, ataque del clinker sobre refractario	23
1-13 Resistencia a la compresión	23
1-14 Determinación del contenido de CaO libre	23
1-15 Calorimetría Diferencial.....	24
2- Materias Primas, caracterización	26
2-1 Cenizas	26
2-2 Polvo Crudo.....	27

3- Síntesis del clínker aditivado	30
3-1 Preparación de muestras	30
3-2 Clinkerización	31
3-3 Caracterización.....	33
4 - Aplicación de técnicas y discusión de resultados	40
4-1 Superficie Específica.....	40
4-2 Cono Pirométrico Equivalente	43
4-3 Análisis del contenido de CaO libre.....	45
4-4 Corrosión: Ataque del clínker sobre refractario.....	47
4-5 Hidratación de las muestras.....	50
4-6 Análisis Térmico	59
4-6-1 de los polvos crudos.....	59
4-6-2 de los clinkers hidratados 28 días	65
4-7 Calorimetría Diferencial.....	69
4-8 Resistencia a la compresión	83
4-9 Porosimetría por intrusión de mercurio.....	88
4-9-1 Macroporos	89
4-9-2 Macro-mesoporos	89
III - CONCLUSIONES	94
IV - REFERENCIAS.....	98
V- APENDICES	105
I - Fórmulas en la Química del Cemento.....	105
II- Nomenclatura:	
Especies Químicas y Principales Productos de Hidratación	106
III - Composición Potencial del Cemento:	
Fórmulas de Bogue, Módulos.....	107

OBJETIVO:

El objetivo de este trabajo de tesis es estudiar las posibles alteraciones que producirían sobre las propiedades del Cemento Portland la incorporación de óxidos y sustancias inorgánicas, provenientes de la combustión de aceite usado de automotores.

La razón de esta elección está basada en el hecho que el aceite usado figura entre los residuos reciclables que, luego de ser convenientemente procesado, se utilizará en la fabricación del cemento como combustible atendiendo a una nueva etapa de la industria Cementera Argentina, ya en marcha en las empresas locales. Además apoya la elección, el hecho que este tipo de aceites poseen una gran cantidad de metales, producidos por el desgaste de los motores, que se incorporan al mismo introduciendo así un amplio espectro de impurezas.

En Olavarría y la zona la importancia económica y social que representan las industrias cementeras, nos motivan aún más a conocer acabadamente cuales son los desechos que se utilizarán como combustibles y que efecto tienen los mismos sobre las propiedades del cemento como así también sobre el medio ambiente.

Por todo lo anterior, el presente estudio apunta a observar las posibles alteraciones en las propiedades del cemento introducidas por la incorporación de impurezas, a través del combustible, en el proceso de producción del mismo.

I – INTRODUCCION

I - INTRODUCCIÓN

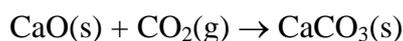
1- Breve relato histórico

La humanidad, desde sus inicios, se ha visto en la necesidad de procurarse una vivienda, un refugio seguro frente al ataque de enemigos y las inclemencias del tiempo. En los comienzos el hombre se limitó a la búsqueda de lugares naturales, para luego comenzar a construir sus propias casas utilizando los materiales de la región, según las estaciones del año. A partir del momento en que se aboca a construir viviendas y otras estructuras durables, se vio en la necesidad de mantener unidas entre sí piezas discretas como piedras, adobes, ladrillos, etc...

Las sustancias a las que apeló con tal fin (ligantes), fueron las disponibles en los lugares en los que debían ejecutarse las obras, así en unos casos se hizo uso de asfaltos o alquitranes y en otros de piedras con altos contenidos de sulfatos o de carbonatos de calcio (yeso y calizas respectivamente) [Czernin, 1963].

Algunos pueblos utilizaron ampliamente las cales, tanto por la extensión de los yacimientos como por la sencillez del proceso de calcinación. Otros el yeso, quien se encuentra en la naturaleza bajo la forma de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) el que por calentamiento a bajas temperaturas (menores a 180°C) se deshidrata parcialmente, perdiendo una molécula y media de agua y convirtiéndose en hemihidrato o yeso cocido. Este último se utiliza como ligante, pues es inestable y ávido de agua de manera que al ponerse en contacto con la misma, reacciona hidratándose y en estas condiciones endurece y liga otros materiales.

En la búsqueda de ligantes durables con el tiempo, se fueron desechando las cales pues requieren de la presencia de anhídrido carbónico para endurecer ya que lo hacen según la reacción:



y el yeso ya que su resistencia, tanto a acciones mecánicas como químicas, es pobre y además su proceso de fraguado es muy rápido.

Un paso importante en la evolución de los ligantes la constituyó el descubrimiento de la composición de las denominadas cales hidráulicas (super cales o cales cementadas), ya que a partir de ese momento comenzó a conocerse la acción favorable de la sílice (SiO_2) la que al combinarse con el óxido de calcio (CaO) da lugar a la formación de silicatos de calcio. Estos silicatos tienen la propiedad, estando finamente molidos, de reaccionar en presencia de agua, dando lugar a compuestos hidratados sólidos y estables. Estos hidratos no requieren la presencia de aire y son durables con considerable resistencia mecánica y al ataque químico.

El siguiente paso consistió en lograr, mediante el aumento de la temperatura de fabricación, la combinación total de los componentes silíceos y cálcicos con un pequeño contenido de cal libre (CaO libre, del orden del 1%, en lugar del 30% en las

cales hidráulicas). Esto es la base de la patente de Apsdin (1824), quién logró mediante una dosificación adecuada de minerales de origen calcáreo y arcilloso (aproximadamente 65 y 35% respectivamente) finamente pulverizados y mezclados, sometidos posteriormente a temperaturas cercanas a 1500°C, la obtención de un material granular poroso, denominado CLINKER [Castiarena, 1994].

El clínker puede definirse como el producto granular obtenido por tratamiento térmico hasta reblandecimiento y sinterización de mezclas adecuadas de calizas y arcillas [Fernández París, 1975]. Las mezclas básicas de calizas y arcillas son denominadas POLVO CRUDO.

Entendemos por sinterización [Czernin, 1963] una fusión parcial de la mezcla, por lo cual la masa no presenta una forma fluida sino que adquiere en el horno una consistencia pastosa. Al enfriarse se convierte en fragmentos de coloración oscura, compactos y duros llamados clínker.

El proceso que patenta Apsdin el 12 de octubre de 1824, está orientado solamente hasta el logro de la decarbonatación completa. Fue el francés L.J. Vicat (1786 - 1861), conocido por sus trabajos de pionero y sus aparatos para la determinación del fraguado y el alemán J.F. John (1782 - 1847) quienes entre los años 1815 - 1819, y de modo independiente, según un plan científicamente organizado encontraron que un contenido de arcilla en la caliza de 27 al 30% o bien una parte de arcilla para tres de cal constituían la composición más favorable para la fabricación del clínker de cemento [Keil, 1973]. Pero recién en 1851, y como consecuencia de la exposición de Londres, comenzó a extenderse de modo paulatino el uso del cemento Portland. Obteniéndose este último mezclando y moliendo conjuntamente clínker con un pequeño porcentaje (menor del 5%) de yeso dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El clínker está formado principalmente por cuatro componentes de calcio, dos silicatos (bicálcico y tricálcico), aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico (Ver apéndice II). Estos compuestos son los responsables de las principales características del producto, al que Apsdin patentó con el nombre de CEMENTO PORTLAND.

2 - La Fabricación del Cemento

La calizas y el material silícico no son especies puras y sus análisis químicos varían ampliamente según su contenido de impurezas. Los óxidos fundamentales que formarán parte de las reacciones son: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO , mientras que las correspondientes al MgO , Na_2O y K_2O pueden ser obviadas, debido a su pequeño porcentaje. De los cuatro óxidos fundamentales sólo el CaO tiene carácter básico, los otros tres se comportan como anhídridos, es decir con carácter ácido. Por ello en el proceso de formación del clínker, las materias primas que contengan los cuatro óxidos fundamentales formarán compuestos de calcio.

El CaO en consecuencia satura hasta un cierto límite los componentes ácidos y para que dicha saturación tenga lugar, las cantidades de los cuatro componentes han de

cumplir una serie de relaciones controlables durante el proceso de fabricación. Es decir la mezcla de arcilla y caliza ha de tener una proporción conveniente de ambas.

La proporción en que estos óxidos entran en un cemento portland normal, es aproximadamente [Veronelli, 1980]:

Tabla N°1: Composición química típica del cemento portland normal.

Componentes	% en peso promedio
Cal (CaO)	63
Sílice (SiO ₂)	20
Oxido de Alúmina (Al ₂ O ₃)	6
Oxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	3
Oxido de magnesio (MgO)	1.5
Anhídrido sulfúrico (SO ₃)	2
Alcalis (Na ₂ O, K ₂ O)	< 1
Pérdida por calcinación	2.0
Residuo Insoluble	0.5
ND	1.0

Como consecuencia de las características que aportan los distintos compuestos, los cementos en cuya composición entran los mismos en distintas proporciones, modifican sus propiedades haciéndose aptos para determinados usos e inadecuados para otros [Castiarena, 1994].

En nuestro país se fabrican cementos portland de tres tipos diferentes: Cemento Portland Normal (N), Cemento Portland de Alta Resistencia Inicial (ARI) y Cemento Portland de Alta Resistencia a los Sulfatos (ARS). Si bien no es de fabricación permanente se debe sumar un cuarto tipo, Cemento Portland de Bajo Calor de Hidratación (BCH) además de los cementos puzolánicos.

En la tabla N° 2 se reseñan las composiciones porcentuales promedio de los cuatro tipos de cementos portland que se mencionaron y su denominación según las Normas ASTM- C150.

Tabla N° 2: Composición porcentual de los distintos tipos de cemento según ASTM C150

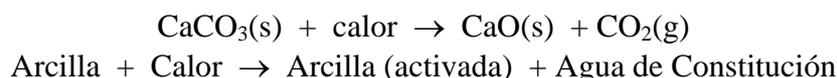
Tipo de cemento	Designación ASTM	Composición (%)			
		C ₃ S ^(*)	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N	I	49	25	12	8
ARI	III	58	15	13	8
BCH	IV	30	46	6	13
ARS	V	45	35	4	11

(*) Por abreviaturas utilizadas en la química del cemento ver apéndice I y II

2-1 Las reacciones químicas en el horno de cemento

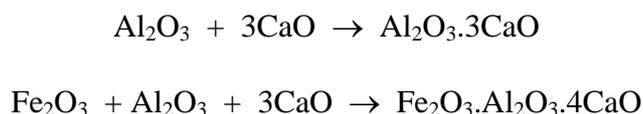
Durante el proceso de cocción, y a distintas temperaturas se van formando los compuestos mineralógicos, unos con anterioridad a otros y aproximadamente en la siguiente secuencia:

- Antes de 1000°C la caliza y la arcilla pierden el CO₂ y el agua de constitución:



quedando el CaO, de carácter básico, en disposición de reaccionar con los componentes ácidos. La arcilla a su vez sufre un proceso de activación, es decir, se dispone a reaccionar con la cal, CaO.

- A 1200°C el CaO se combina con la alúmina, Al₂O₃, y el óxido férrico, Fe₂O₃ para originar el aluminato tricálcico y el ferroaluminato tetracálcico:



Ambos compuestos forman una masa pastosa de consistencia líquida, denominada lecho fluido, en el cual flotan los dos componentes restantes: SiO₂ y CaO. Este lecho fluido es imprescindible para la formación de los silicatos de calcio.

- A 1200 - 1300 °C reacciona el CaO con la sílice para dar el silicato dicálcico, SiO₂·2CaO



este compuesto tiene ya carácter hidráulico, pero si los cementos únicamente contuvieran este silicato adquirirían resistencia sólo a largo plazo.

- A 1400 - 1450°C una parte del silicato dicálcico formado reacciona con el CaO restante para formar silicato tricálcico, SiO₂·3CaO



componente hidráulico por excelencia al cual se deben las elevadas resistencias iniciales de los cementos.

Caben, a esta secuencia de reacción presentada por Czernin, las siguientes aclaraciones:

- La decarbonatación del CaCO_3 se inicia a 800°C aproximadamente a la presión atmosférica. Si todo el CO_2 formado es removido del horno, se lograría la conversión completa del CaCO_3 en CaO a esa temperatura. Como el CO_2 no se elimina totalmente con los gases de combustión, la temperatura debe aumentar hasta aproximadamente 1000°C para lograr la decarbonatación total. En el caso de calizas dolomíticas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la decarbonatación comienza alrededor de $600\text{-}700^\circ\text{C}$.
- Finalizada la decarbonatación se inicia la reacción química entre el CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar los compuestos hidráulicos. Si el medio no es líquido las reacciones son lentas y ocurren sobre la superficie. Al iniciarse la clinkerización a una temperatura aproximada de 1260°C se forma un medio líquido al fundirse los compuestos de hierro y alúmina, con lo cual se posibilita la formación del C_3S . Debido a que el tiempo de permanencia del clínker en la zona de clinkerización es corto, las temperaturas de trabajo son bastantes superiores ($1400 - 1500^\circ\text{C}$) para asegurar la completa combinación del CaO y SiO_2 .
- El compuesto conocido como C_3S se forma sólo en presencia de líquido y es inestable a temperaturas inferiores a 1250°C ya que se descompone dando C_2S y CaO libre.



La figura N°1 reproduce el diagrama de fases presentado por Taylor [Taylor, 1967] que nos permite observar la disociación mencionada.

Este equilibrio hace necesaria la presencia de enfriadores a la salida del horno a fin de “congelar” las fases formadas evitando así la descomposición no deseada.

2-2 El polvo de horno

Los gases calientes de la combustión en hornos de cemento, circulan en contracorriente con respecto a la alimentación. Es decir, el material que ingresa al horno se pone en contacto con los gases salientes llamados gases residuales.

Estos gases residuales arrastran partículas sólidas, ocasionadas durante el proceso de clinkerización, las cuales son retenidas, en la mayoría de los casos, por los electrofiltros y/o ciclones de precalentamiento. Estas partículas se conocen como polvo de horno de cemento (CKD) ó polvillo. Dependiendo del sistema de operación del horno, este polvo normalmente retorna al sistema con la alimentación. Sin embargo, debido a su enriquecimiento en sales alcalinas cierta porción es desechada o utilizada por otras industrias para neutralizar efluentes ácidos y estabilizar residuos [Keil, 1973].

Temperatura (°C)

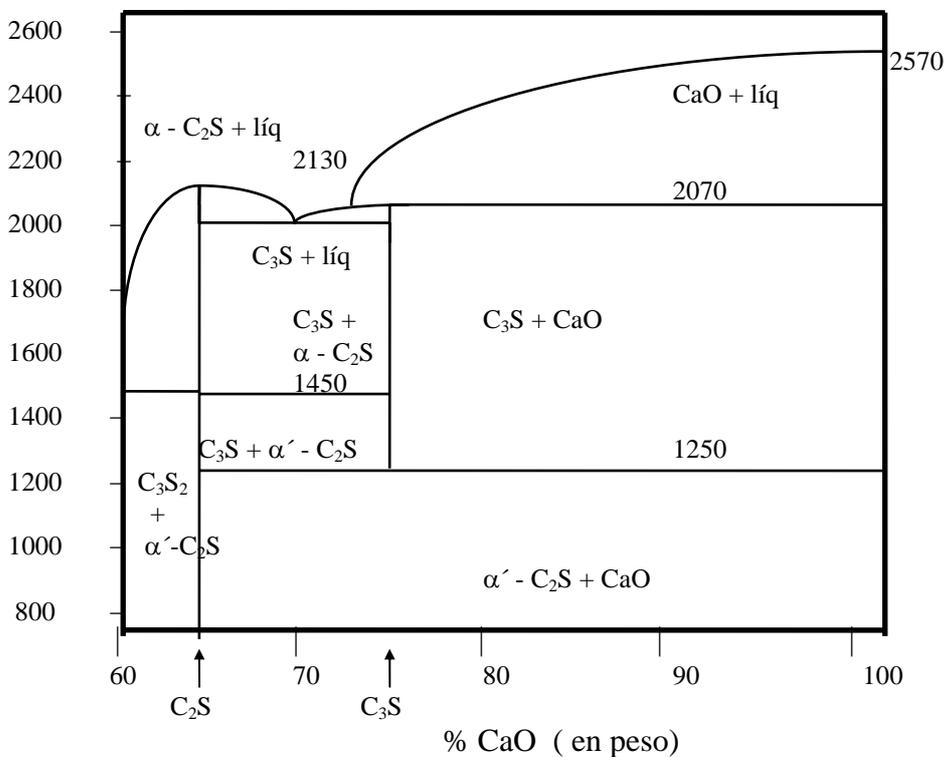


Fig. N°1 : El Sistema CaO - SiO₂

Dependiendo de la composición del crudo y el combustible usado (tradicional) una composición típica de este polvo de horno sería [Portland Cement Association, 1992] la presentada en la tabla N°3:

Tabla N°3: Composición del polvo de horno

Constituyentes	Composición % en peso
CaCO ₃	55.5
SiO ₂	13.6
CaO	8.1
K ₂ SO ₄	5.9
CaSO ₄	5.2
Al ₂ O ₃	4.5
Fe ₂ O ₃	2.1
KCl	1.4
MgO	1.3
Na ₂ SO ₄	1.3
KF	0.4
otros	0.7
Total	100

Fuente: Bureau of Mines Inc. - 8885, Haynes and Kramer, 1982

Los gases residuales de los hornos de cemento contienen una gran proporción de pequeñas partículas debido a que estas son fácilmente arrastradas por la corriente gaseosa. Por esta razón, las citadas partículas tienen un diámetro promedio de 10 µm.

3 - Los Combustibles

La fabricación del cemento puede definirse como una industria de proceso, con reducida utilización de mano de obra directa (concentrada en la cantera, emboladora y mantenimiento especializado), con fuerte inversión en equipos e instalaciones y elevados insumos de energía y combustibles.

Se ha estimado [Esterlizi e Isasa, 1995] como monto orientativo para definir una inversión de una fábrica con una producción de 1.000.000 de toneladas por año un valor entre 100 y 150 millones de dólares, siendo una consideración aparte el valor del yacimiento de piedra caliza y la infraestructura de servicios y accesos necesarios.

Porcentualmente se puede repartir los montos de inversión en 10% para la trituración, 50% para la molienda de crudo y cemento, 30% para la fabricación de clínker y 5% para el despacho.

Los insumos de energía y combustible representan más del 40% del costo, con consumos específicos del orden de 130 kilowatts-hora por tonelada de cemento y 100 metros cúbicos de gas por tonelada de clínker.

3-1 Combustibles tradicionales

Las llamas en los hornos de cemento se mantienen inyectando combustible y aire en un mechero [Taylor, 1967]. Los combustibles principalmente usados son carbón, fuel-oil y gas natural.

Combustibles minerales como: Antracita, hulla, lignito, coque, turba y todo el grupo que se conoce con el nombre genérico de carbones constituyen el primer grupo. Para poder utilizarlos en la industria del cemento es necesario poseer equipos especiales de almacenamiento, molienda y desecación antes de la combustión. Esto hace que el carbón se utilice solamente cuando se dispone de él con facilidad y resulte mucho más económico que otros combustibles. Además, al quemar carbón, se debe determinar el porcentaje y composición de las cenizas residuales ya que las mismas se incorporan al clínker y pueden causar inconvenientes. Prácticamente está erradicado su uso en este tipo de industrias.

Dentro de los combustibles líquidos, en la industria del cemento se utilizan exclusivamente los aceites pesados conocidos como fuel-oil. Estos hidrocarburos pesados requieren para su combustión tres etapas de preparación: calentar, bombear y atomizar el combustible.

El fuel-oil para la combustión en los hornos requiere a menudo del calentamiento para reducir su viscosidad al nivel adecuado para su bombeo y atomización. Debe cuidarse de no elevar esta temperatura por encima de 55°C ya que habrá desprendimiento de vapores capaces de iniciar la combustión. La temperatura mínima de bombeo es aproximadamente 35°C. El bombeo es necesario y la presión final depende del tipo de quemador que se utilice para atomizar. La atomización o pulverización es indispensable para obtener contacto íntimo entre el combustible y el oxígeno del aire.

El gas es muy apreciado como combustible por varias razones: sencillez de manejo, facilidad para automatización del servicio, buena mezcla con el aire, limpieza, ausencia de cenizas y azufre. Tiene la desventaja de no poder almacenarse, esto se suple con depósitos de fuel-oil para las emergencias.

Se dispone de varios tipos de gases, siendo los más importantes: el gas natural, el propano, el butano y los gases residuales de destilerías y altos hornos. El gas natural cubre el mayor porcentaje del consumo, su poder calorífico es variable y debe controlarse, llega a la planta con una presión de 26 atm. [Cemento San Martín, 1973].

En planta debe regularse la presión de entrada y calentarse ya que las expansiones lo enfrían existiendo el peligro que se deshidrate y posteriormente forme hielo que pueda obstruir las válvulas y cañerías. Es suministrado a través de tuberías, y después de la reducción necesaria de la presión, se conduce directamente al horno.

3-2 Combustibles alternativos

Debido al enorme requerimiento energético, las industrias cementeras están continuamente investigando tecnologías de producción más económicas y combustibles opcionales. En los años 70, las industrias cementeras de los Estados Unidos reconocieron que residuos peligrosos con alta energía y bajo contenido de cloruros pueden ser usados como combustibles en hornos de cemento [Recycomb S.A., 1996]. La viabilidad del uso de estos residuos ha sido demostrado no sólo en los Estados Unidos, sino también en otros países como Noruega, Suecia, Suiza, Alemania, Francia, Canadá y Japón.

Huhta [Huhta, 1990] en un informe presentado en el 25th International Cement Seminar (Los Angeles, California, 3 al 7 / 12/ 89) comunica que para esa época al menos 20 plantas de cemento en los Estados Unidos estaban incinerando residuos como combustibles en sus hornos, a la vez que 27 plantas más consideraban la posibilidad. En aquel momento el combustible más difundido eran los residuos de aceites y el segundo lugar los solventes derivados de combustibles. En la actualidad es sumamente importante su difusión y la gama de residuos utilizados se ha ampliado significativamente.

En ese país el uso de residuos peligrosos como sustituto del combustible en los hornos de cemento está bajo la supervisión de la U.S. Environmental Protection Agency . Quién en 1993, [Kemezis, 1993] decidió que debía limitarse su utilización al 30% de los hornos de los U.S.A. y disminuir la cantidad total de cemento hecho con este combustible.

De igual manera que en América, se da en otros países. De acuerdo con la Asociación Japonesa de Cemento, sus industrias en total procesan más de 14 tipos de residuos, tales como cenizas de carbón, escorias de alto horno, aceites usados, etc., con una cantidad total de más de 25 millones de toneladas por año. Recientemente, Chichibu-Onoda Cement ha completado una técnica para el procesamiento de CFCs (clorofluorcarbonados) específicos, en tanto que la Nippon Cement de ha lanzado al procesamiento de tarjetas telefónicas usadas [Techno Japan, 1997].

Sin embargo la situación actual del estado del medio ambiente mundial es de suma preocupación, no sólo en los países desarrollados - donde la excesiva industrialización llevó a una alteración notable del hábitat - sino que es extensible a los países en vías de desarrollo como la Argentina, ya que en mayor o menor medida toda la actividad humana tiene asociada su cuota de contaminación.

Por lo tanto, la búsqueda de soluciones a este acuciante problema es de imperiosa necesidad. Pero si además del desarrollo de la tecnología para el tratamiento de residuos, éstos son eliminados aprovechando su energía de combustión, el beneficio es doble. O sea, por un lado se eliminan los desechos y por otro se obtiene una rentabilidad a través de la energía acumulada en los mismos.

Los desechos que se utilizarían como combustibles pueden poseer impurezas inorgánicas, metálicas, compuestos orgánicos azufrados, clorados, organometálicos, etc. los que al alcanzar altas temperaturas generan óxidos y otros compuestos que en parte se incorporarían al clínker.

Alrededor del mundo, los hornos de cemento están haciendo una importante contribución al manejo de desechos [Canadian Cement Association, 1992]. El verdadero aporte que la industria del cemento puede realizar para mejorar nuestro ambiente consiste en la utilización de los hornos de fabricación de clínker para eliminar de una manera segura y definitiva una gran cantidad de residuos, tanto domiciliarios como industriales.

Estos hornos tienen la característica de poder aceptar como combustibles muchos subproductos que tienen energía térmica, entre los cuales podemos citar: aceites y solventes usados, residuos domiciliarios, llantas, plásticos, finos de coque, aserrín y virutas de madera, subproductos de la industria química, cáscara de arroz, etc. Su utilización en estos hornos reduciría el gran consumo de combustibles fósiles no renovables, y además daría una disposición definitiva a estos subproductos que de otra manera deberían ser depositados en enterramientos sanitarios o incinerados con los inconvenientes ya conocidos.

4- Residuos Peligrosos como Combustibles en la Industria del Cemento

Ya se está hablando en algunos países, aún en Argentina, de coprocesamiento de residuos y cemento. Muchas empresas cementeras están comprando o se están asociando con compañías cuya finalidad es el tratamiento o el reciclado de residuos. Si la tendencia sigue en la misma dirección, es probable que el negocio de procesamiento de los residuos supere al del cemento [Eberhard, 1991].

Algunas de las ventajas de los hornos de fabricación de clínker sobre los incineradores son las siguientes [Eberhard, 1991]:

- Las temperaturas de combustión y el tiempo de residencia en el horno son mucho mayores que los de los incineradores comerciales.
- El contenido del horno es altamente alcalino, lo que permite neutralizar el ácido clorhídrico formado durante la combustión de residuos clorados así como los óxidos de azufre, los que son atrapados como sulfato de calcio.
- No producen cenizas, porque los metales incombustibles son incorporados al clínker, eliminando así el problema de disposición final.
- El costo de adaptar una planta de cemento para recibir y tratar adecuadamente este tipo de residuos, sería aproximadamente un 20% del costo de instalación de un incinerador nuevo.
- Conservación de los recursos no renovables, al aprovecharse la energía térmica contenida en los residuos.

Para el medio ambiente, el reciclaje cumple un doble papel: destruye los desechos y conserva el combustible fósil. Para la industria del cemento, es una oportunidad económica ya que los ahorros en el costo de combustibles son significativos. Al derivar la energía de los desechos, pueden reducirse los costos de

fabricación y, al quemar menos combustible fósil podrán realmente reducirse las emisiones [Engbert, 1990].

Sin embargo, existen aún retos tecnológicos y de producción, especialmente en el manejo de desechos:

- ¿Cuál es la mejor manera y la más efectiva, para quemar los desechos?
- ¿Cuál es el efecto de la quema de desechos combustibles sobre el medio ambiente alrededor de la planta de cemento y sobre los trabajadores?
- ¿De qué manera afecta los residuos el proceso de fabricación?
- Y lo que es más importante ¿De qué manera la quema de residuos afecta al cemento?. ¿Se comportará el hormigón de manera diferente?. ¿Estará contaminado de alguna manera?. ¿Los contaminantes saldrán por lixiviación del hormigón años más tarde? [Engbert, 1990].

4-1 Definición de Residuos Peligrosos

Un residuo peligroso es un material que no tiene gran valor comercial y requiere ubicación ó eliminación segura. En nuestro país la Ley 24051 (reglamentada por el decreto 831/93) en su art. 2 los define como: “... todo residuo que puede causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general.” La U. S. EPA [Environmental Toxicology Institute, 1992] considera residuos peligrosos a aquellos que tienen al menos una de las siguientes características: Inflamabilidad, corrosividad, reactividad y toxicidad, características que también son definidas en nuestra legislación.

El criterio para definir las características anteriormente citadas es el siguiente:

Un residuo inflamable se define como sigue:

Líquidos con punto de llama menor que 140°F (excluyendo una solución acuosa de alcohol con menos del 24% en vol.). Líquidos con punto de inflamabilidad menor de 60,5°C, según norma IRAM en Argentina.

Gases compresibles inflamables listados por la U.S. EPA.

Oxidantes listados por la U.S. EPA.

Se considera residuo corrosivo a algunos de los siguientes:

Una solución ácida ($\text{pH} \leq 2$)

Una solución básica ($\text{pH} \geq 12,5$)

Un líquido que corroe el acero a una velocidad mayor que 0.250 in/y a 130°F.

En nuestro país cualquier residuo que corroa el acero SAE 1020, en proporción superior a 6,35 mm por año.

Un residuo reactivo sería:

Una sustancia inestable que sufre un cambio violento sin explosión.

Una sustancia que reacciona violentamente con el agua.

Una sustancia que combinada con el agua crea una mezcla explosiva.

Una sustancia que genera una significativa cantidad de humos tóxicos cuando se mezcla con agua.

Una sustancia conteniendo cianuros ó sulfuros que liberan significativa cantidad de humos tóxicos al ambiente con pH: 2 - 12,5.

Una sustancia explosiva según EPA

4-2 Tipo de Residuos Peligrosos usados en la Industria del Cemento

Debido a que estos residuos deberán reemplazar parte del combustible tradicional y en consecuencia estarán en contacto con el producto y serán eliminados por las chimeneas, no se puede quemar todo aquello que sea corrosivo, reactivo ó tóxico.

La siguiente lista numera algunos de los residuos que se están reciclando en nuestro país [Recycomb S.A., 1996]:

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| * Aceite usado | * Floor Polish |
| * Acetona | * Gasoil (Diesel) |
| * Acetato etílico | * Heptanos |
| * Acetato metílico | * Hexanos |
| * Adhesivos | * Líquidos para sistemas hidráulicos |
| * Alcoholes (puros y mezclados) | * Materiales usados en pinturas |
| * Barros de alquitrán | * Nafta |
| * Barros de procesos de refinería | * Pigmentos |
| * Carbón activado o negro de humo | * Pinturas |
| * Ceras | * Resina Plástica |
| * Etano | * Solvente alifáticos y aromáticos |
| * Etilen glicol (anticongelante) | * Solventes clorados mezclados |
| * Freon 113 | * Thinner para pintura |
| * Fuel Oil | * Xyleno, etc. |

Las plantas de reciclado no recibirán para su procesamiento los siguientes desechos [Virga, 1997] :

Productos pesticidas
 Productos herbicidas
 Residuos patológicos
 Productos contaminados con bifenilos policlorados.

Dentro de estos últimos, cabe destacarse la gran sensibilidad desarrollada hacia el 2,3,7,8, - tetraclorodibenzo -p- dioxina (comúnmente dioxina). Sustancia que se ha instalado en la opinión de la sociedad después del desastre de Seveso, al norte de Italia, en 1976. Ciertamente, el factor ha sido su toxicidad extrema sobre pequeños animales, unida al hecho de que algunos padecimientos humanos han sido bien establecidos: cloracné, disfunciones hepáticas, niveles elevados de lípidos y colesterol en la sangre, y

daño neurológico. Sin bien la mayoría son temporales y sólo causados por exposición severa a esta sustancia [Pimentel, 1995], la prohibición es estricta.

4-3 Antecedentes sobre la influencia de los contaminantes en el comportamiento del clinker de cemento portland.

Las empresas dedicadas al reciclado de residuos combustibles reciben desechos líquidos, sólidos ó pastosos (barros contaminados), los cuales son procesados y convertidos en un producto de Marca Registrada. Aseguran que el mismo posee especificaciones controladas y puede ser utilizado como sustituto parcial del combustible tradicional en los hornos de cemento especialmente acondicionados.

Los fabricantes insisten que en el horno de cemento, la alta temperatura del proceso, las condiciones químicas y el largo tiempo de retención de los gases en el interior del mismo, determinan la completa destrucción de los compuestos orgánicos [Materiales, 1997].

Por su parte, y siempre a su entender los demás contaminantes contenidos en los residuos, normalmente materiales inorgánicos y metales pesados, se combinan con los silicatos que se forman en el horno de cemento convirtiendo los compuestos tóxicos en inofensivos o menos nocivos [Knut, 1983]. El proceso de reciclado que utilizan estas empresas les permite asegurar que no se producirán ningún tipo de efluentes ó residuos secundarios.

Contrariamente a lo expresado por estas empresas, existen algunos trabajos de investigación que estudian la influencia que la introducción de metales pesados tiene sobre las características y propiedades del cemento portland. Los mismos se refieren casi exclusivamente a la aditivación sintética de compuestos puros y en cantidades muy superiores a las realmente introducidas a través de combustibles alternativos.

Dichos trabajos coinciden en asegurar que los metales más volátiles (mercurio, selenio, talio, cadmio, plomo, antimonio) se concentran en el polvillo mientras que los más refractarios (cromo, níquel, berilio, bario, arsénico, plata) lo hacen en el cemento [Portland Cement Association, 1992].

Las matrices de silicato de calcio y aluminato de calcio son capaces de retener grandes cantidades de Cd [Kirchner, 1985], Pb, Cr y Zn. El cemento portland puede aceptar estos metales en su matriz pero con una modificación de su comportamiento durante la hidratación [Tashiro et al., 1977]. Retardar el fraguado [Mindess and Young 1981], [Lea, 1971] y disminuir la resistencia para el caso del Cd y Zn y acortar el fraguado y aumentar la resistencia temprana para el Cr [Murat y Sorrentino, 1996]. Este último efecto también se da por la presencia de Li en cementos de alta alúmina [Ping Gu y Beaudoin, 1995].

Al hablar del Pb, hay diferentes opiniones en cuanto a la ubicación final del mismo, ya sea en el clínker y/o en el polvillo. Murat, Sorrentino et al. [Murat y Sorrentino, 1996] indican que sólo una pequeña cantidad de Pb es atrapado por el

cemento. Otros autores [Kirchner, 1986], [Sprung and Rechenberg, 1983] coinciden en afirmar que la mayoría se encuentra en el clinker. Por otra parte se ha informado que la mayor performance para la inmovilización de impurezas de Pb^{2+} la presenta el cemento de escorias de altos hornos [Madrid et al., 1997].

Cartledge et al. [Cartledge et al., 1990] concluyen que la pobre eficiencia del cemento en la inmovilización del Pb se debe a las reacciones entre algunos productos de hidratación del cemento (como los hidróxidos y el sulfato), con el Pb en el sistema Cemento/Pb. Wang y Vipulanandan [Wang y Vipulanandan, 1996] confirman lo anterior y agregan información sobre como influye en la velocidad de hidratación. Han medido tiempos finales de fraguado de 260 hs, en el sistema cemento/Pb (adicionado como nitrato al 10%, w/c= 0.5) contra 9.5 hs, del control (sin Pb).

Odler y Schmidt [Odler y Schmidt, 1980] han realizados trabajos muy cuidadosos sobre el efecto del ZnO en la estructura del cemento Portland. Han encontrado que la cantidad de C_3S y $C_2(AF)$ formado crece significativamente, mientras que el $\beta-C_2S$ y el C_3A decrecen debido al dopado con ZnO. La relación A/F en la fase $C_2(AF)$ también crece. Los cristales de alita aumentan su tamaño y los de belita lo disminuyen. Aseguran que el ZnO se ubica preferencialmente en las fases intersticiales del clinker, aunque se ha encontrado cantidades significativas en los silicatos de calcio. Razón por la cual ya se han reportado [Kakali and Parissakis, 1995] fases intermedias como $2CaO.ZnO.SiO_2$ ($d = 2.87, 3.09 \text{ \AA}$) cuando el porcentaje de ZnO excede el 1.5%.

Pero esta no es la única fase de cinc encontrada en el cemento, Y. Mollah et al. [Mollah et al., 1993] reportan, para muestras preparadas con polvo crudo tipo V (según ASTM C150) con adición de nitrato de cinc al 10 % en peso, la existencia de una fase $CaZn_2(OH)_6.2H_2O$.

En los últimos meses se han caracterizado dos nuevas fases $Ca_3ZnAl_4O_{10}$ y $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ [Bolio Arceo and Glasser, 1998]. Esta última es particularmente interesante pues coexiste, durante la clinkerización, con la alita, la belita y la fase líquida del clinker, cuando este ha sido dopado con 1 y 2% de ZnO.

Con efecto similar al cinc, se ha encontrado [Kakali et al., 1996] que el CuO adicionado al crudo de cemento promueve la combinación de la cal libre especialmente en el rango 1000 - 1300 °C y favorece la formación de alita (C_3S) y belita (C_2S) a bajas temperatura siempre para adiciones de CuO mayores a 0.5%.

También se ha estudiado la influencia de óxidos como el de Mo [Kasselouri and Ftikos, 1997], Nb, W y Zr [Kakali et al., 1990] encontrando que afectan la microestructura y las propiedades del clinker. Por ejemplo el Mo y el W causan una disminución en la viscosidad del fundido (formado durante la clinkerización) y en consecuencia un aumento de la velocidad de difusión de los sólidos a través de él. Como resultado se obtuvieron cristales de alita más grandes.

Al trabajar sobre las fases puras del cemento portland, los efectos de los metales son más marcados, al adicionar Cr (III) como dopante al C_3S simulando un residuo trivalente, se observó la formación de un complejo de Ca-Cr que acelera la hidratación e

inmoviliza el Cr(III) [Omotoso et al., 1996]. Los mismos trabajos realizados sobre C_3A , usando Cr(III), Cu(II), Zn(II) y Pb(II), han demostrado que el Cu y el Zn retardan fuertemente la hidratación inhibiendo la formación del C_3AH_6 [Tashiro and Oba, 1980] [Tashiro and Oba, 1979].

El Cd, por su parte, se inmoviliza como $Cd(OH)_2$ [Tumidajski and Thomson, 1995], [Tamás et al., 1992], [Madrid et al., 1997], [Asavapisit et al., 1997] e interfiere en la velocidad de la formación del hidrato cúbico C_3AH_6 [Tumidajski and Thomson, 1994]. Estudios realizados por difracción de rayos X revelaron además, la presencia de un compuesto similar al $Cd(OH)_2$ de pobre cristalinidad, con alguna incorporación de calcio, probablemente $(Cd,Ca)(OH)_2$ [Diez et al., 1997]. La precipitación inicial de estos hidróxidos induce un endurecimiento de la pasta determinando un tiempo de fraguado inicial más corto, aunque el tiempo final no se altere. También se ha verificado que la resistencia a la flexión de estas pastas no se modifica significativamente y que la resistencia a la compresión decrece sólo ligeramente por la adición de Cd.

Los resultados deben interpretarse con precaución y considerando la magnitud de la adición, debido a que la eficiencia de la fijación depende del nivel de adición comparado con el de saturación y del perfil térmico (temperatura de calcinación, tiempo de residencia, presión parcial del gas, etc.) [Murat y Sorrentino, 1996]. Se considera fundamental el tipo de proceso usado (vía seca ó húmeda) y la presencia o no de precalentadores.

Todos los trabajos mencionados, si bien implican la aditivación artificial del clinker y en concentraciones muy altas, permiten reconocer que no siempre las impurezas de metales pesados se incorporan al clinker sin originar un efecto secundario.

Dependiendo del origen del combustible alternativo a utilizar en la fabricación del cemento portland todos y/o algunos de estos metales se incorporarán a los productos de clinkerización determinando modificaciones en su comportamiento durante la hidratación. Estos cambios serán objeto del presente estudio. En el mismo, se trabajará con polvo crudo aditivado artificialmente con cenizas de aceite usado de automotores en concentraciones variables entre 0.005 y 1% P/P de clinker, en consecuencia se sintetizarán los clinkers con y sin aditivación.

El estudio se realizará exclusivamente sobre clinker, es decir sin la correspondiente incorporación de yeso que poseen los cementos comerciales. Esto, para poder observar mejor las modificaciones en el comportamiento hidráulico del mismo, sobre todo a edades tempranas. La incorporación de yeso tiene por finalidad controlar las reacciones químicas a esta edad y en consecuencia de existir pequeñas variaciones estas podrían no ser detectadas.

II – PARTE EXPERIMENTAL

II – PARTE EXPERIMENTAL

1.- Métodos y técnicas de análisis utilizados en este estudio.

Algunas de los métodos de análisis utilizados en la realización de este trabajo, corresponden a técnicas tradicionales en las condiciones que se detallan. El trabajo requirió además el desarrollo de técnicas propias, o adecuación de las anteriores, para la implementación de los ensayos. Para este último caso, se describirán con detalle.

1-1.- Mezclado

El mezclado de polvo crudo con las cantidades adecuadas de cenizas se realizó con un equipo armado de la siguiente manera. Como motor de potencia se utilizó un rotavapor (con medidor electrónico de velocidad para motor Fbr) al que se le adicionó un recipiente cilíndrico, como bache de mezclado, de 1,5 litros. La velocidad de giro fue la mínima posible y el mezclado se prolongó por aproximadamente 2 horas.

Para aumentar la eficiencia del mezclado se utilizaron esferas de alúmina sinterizada de 3,5 mm de diámetro y fracciones menores, las que posteriormente fueron separadas por tamizado.

1-2.- Calcinación

La calcinación de las distintas mezclas de polvo crudo hasta temperatura de clinkerización se realizaron en un horno mufla Termolyne Modelo F46240 CM - Programmable con calefactores de MoSi_2 , con velocidad de calentamiento y enfriamiento programadas.

1-3.-Molienda

Para la molienda de los clíners se utilizó un molino oscilante Herzog HSM 100, con cámara de acero al vanadio.

1-4.- Hidratación

Cantidades adecuadas de los diferentes clinkers se mezclaron con agua destilada, relación agua/clinker = 0.4 ($W/C= 0.4$) y se mezclaron con mezcladora eléctrica por 30 segundos.

Las pastas se guardaron en recipientes plásticos, herméticamente sellados hasta la edad de hidratación deseada. Transcurrida la misma se destaparon y se molieron con acetona (Merck p.a. 99,5%). El sólido se separó por filtración (papel Wartman banda negra) y se lavó con pequeñas cantidades de acetona. Posteriormente, las muestras se

secaron en estufa a baja temperatura (40°C) y se guardaron en recipientes plásticos hasta su análisis y caracterización.

1-5.- Difracción de Rayos X (DRX).

Para el registro de los difractogramas se utilizó un equipo Philips PW 3710, con ánodo de cobre. El generador usado es de 40KV y 20 mA. El slip de divergencia usado es de 1° y el de recepción 0.2.

Los difractogramas se registraron entre $2\theta = 10$ a 60° , con la técnica por pasos, tiempo del paso 1 segundo.

1-6.- Fluorescencia de Rayos X.

El análisis químico del clínker cero y el polvo crudo utilizado en este trabajo fue realizado por fluorescencia de Rayos X, utilizando un equipo Philips, gentileza de la empresa Cementos Avellaneda S.A.

1-7.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros FTIR fueron registrados utilizando un equipo Nicolet, Magna 500 (250 - 4000 cm^{-1}) con ópticas de CsI.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas aplicando la técnica del KBr y los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm^{-1} .

1-8.- Superficie Específica (cm^2/g).

La superficie específica de los materiales pulverulentos se realizó utilizando un Permeabilímetro Blaine según Norma IRAM 1623, ASTM C204-78a. El método permite conocer el área específica, esto es superficie desarrollada por unidad de masa, en cm^2/g .

Esta técnica sólo mide superficie de contorno (no la desarrollada por los poros intra partículas) por lo que su valor es correlacionable con el tamaño de partícula medio.

1-9.- Análisis Térmico Diferencial

Los ensayos de ATD y TG (análisis térmico diferencial y termogravimetría) se realizaron en un equipo NETZCH STA 409.

Para el análisis del material crudo se utilizó el siguiente programa de temperatura: calentamiento: de 20 a 1450°C ----- 10°C/ min.
a 1450°C ----- permanencia 30 min.

enfriamiento: de 1450 a 1350°C ----- 40°C/ min.
1350 a 1300 °C ----- 20°C/ min.

Por su parte las muestras de clinker hidratadas fueron estudiadas por calentamiento entre 25 y 700°C.

1-10.- Cono Pirométrico Equivalente

La determinación del cono pirométrico equivalente se realizó según Norma IRAM 12507 (ASTM C24-86).

Cada cono pirométrico, en las condiciones de ensayo previstas por esta norma, posee una equivalencia de temperatura (en °C) que se muestra en la Tabla N°1. Dicha temperatura corresponde al punto final del ensayo (momento en que el punto del cono toca la plaqueta soporte) y fueron determinados con velocidad de calentamiento de 150°C/h ya que los conos eran inferiores al cono patrón N° 37.

Tabla N°1: Temperaturas de Cono Equivalente.

Cono IRAM N°	Temperatura °C	Cono IRAM N°	Temperatura °C	Cono IRAM N°	Temperatura °C
12	1337	26	1621	34	1763
13	1349	27	1640	35	1785
14	1398	28	1646	36	1804
15	1430	29	1659	37	1820
16	1491	30	1665	38	1835
17	1512	31	1683	39	1865
18	1522	31 1/2	1699	40	1885
19	1541	32	1717	41	1970
20	1564	32 1/2	1724	42	2015
23	1605	33	1743	-	-

1-11.- Porosimetría por intrusión de mercurio.

Las determinaciones de micro y macro porosidad se realizaron sobre pastas hidratadas por 28 días, con w/c= 0.4. Las muestras ensayadas fueron M0 y la serie M1 a M6. Para ambas determinaciones se utilizó una muestra de aproximadamente 500 mg.

Para la determinación de macroporosidad ($30\mu\text{m} - 1.8\mu\text{m}$) se utilizó un porosímetro de intrusión de mercurio Macropores unit 120 Carlo Erba. Para la macromeso porosidad ($60000\text{Å} - 40\text{Å}$) se dispuso de un porosímetro Porosimeter 120 con sensor digital de Carlo Erba Instruments.

Estos ensayos se realizaron con las mismas muestras pero diferentes equipos, por lo que pueden observarse algunas ligeras diferencias en la zona donde ambas técnicas (macro y micro) se solapan y que corresponde aproximadamente al rango $6 - 1.8\mu\text{m}$.

1-12.- Ataque de clinker sobre material refractario: Corrosión

El ataque de los distintos clinkers al material refractario se realizó sobre un ladrillo silicoaluminoso al 60% de alúmina (HAEDO LAD 60), del cual se cortaron bloques de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$.

Sobre la cara superior, perpendicular a la base, se barrenó un orificio de $1,68\text{ cm}$ de diámetro y una profundidad de $2,70\text{ cm}$ en el cual se colocó la muestra (7g). Se cortaron además, placas de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0,8\text{ cm}$ del mismo material que se usaron como tapas de los pseudo crisoles. Todo el sistema se sometió a una temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, por dos horas.

1-13.- Resistencia a la compresión.

Los ensayos de resistencia a la compresión de los diferentes clinkers se realizó sobre pasta $w/c = 0.4$ luego de 3 y 28 días de preparadas. La misma se midió sobre probetas cilíndricas de $1,5\text{ cm}$ de diámetro y $1,8\text{ cm}$ de altura. Las muestras se mantuvieron a una temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ y en ambiente hermético durante el tiempo previo al ensayo. Se utilizó una prensa JJ Instruments T22K con velocidad de avance del cabezal de $5\text{ mm} / \text{min}$.

1-14.- Determinación del contenido de CaO libre.

El contenido de CaO libre presente en el clinker con y sin adición, fue determinado químicamente a través del Método de Franke modificado. Dicha determinación se realizó de acuerdo a la Norma ASTM C114-27.2.

1-15 - Calorimetría diferencial

Las determinaciones de calorimetría diferencial se realizaron con un equipo armado en el CETMIC, que consta de las siguientes partes: Dos recipientes Dewar, aislados térmicamente, termopar diferencial cromel - alumel (uno de los pares es Ni-Cu y el otro Ni-Al) llamado tipo K. Todo el sistema se aísla adecuadamente y se conecta a

un amplificador de C.C. (sin marca, desarrollo Facultad de Ingeniería, U.N.L.P.) y este unido a un registrador x,t (linear 800, USA).

Para la calibración del equipo se colocaron en los Dewar igual cantidad de agua a la temperatura de ensayo, 19 °C. El termopar se conecta al registrador en 0.2V y máxima amplificación. La curva de calibración obtenida se muestra en la figura N°1.

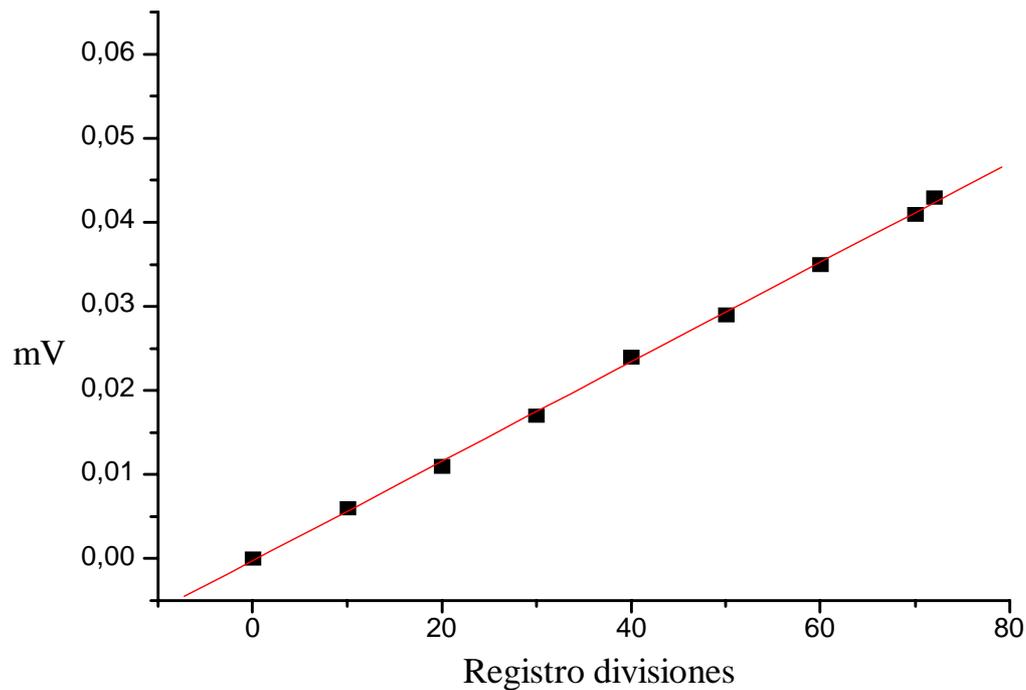


Figura N°1: Curva de calibración del calorímetro.

Como el termopar es cromel-alumel, se dispone de la siguiente información:

$$\begin{array}{l}
 18\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ ----- } 718\text{ }\mu\text{V} \\
 19\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ ----- } 758\text{ }\mu\text{V} \\
 20\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ ----- } 798\text{ }\mu\text{V}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \diagup \\
 \diagdown \\
 \diagup \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \Delta = 40\mu\text{V} \\
 \Delta = 40\mu\text{V}
 \end{array}$$

$\Rightarrow 40\mu\text{V} = 1^{\circ}\text{C}$

40 μV , corresponden a 70 divisiones del papel, esto implica 0.5829 μV por división (2,5 mm). Y como 40 μV corresponden a 1 $^{\circ}\text{C}$, las 100 divisiones (tamaño del papel) corresponden a 1,46 $^{\circ}\text{C}$. Dato necesario para transformar la lectura registrada en $\Delta^{\circ}\text{C}$.

2 - Materias Primas y caracterización

2-1 Cenizas

Los contaminantes utilizados en este estudio fueron adicionados a la mezcla cruda en forma de cenizas. Dichas cenizas se obtuvieron por calcinación de aceites usados de automóviles. Para tal fin, se almacenó un stock de aproximadamente 10 litros de aceite usado de distintos automóviles y se procedió a la calcinación completa del mismo.

A fin de manipular un menor volumen de aceite, se intentó separar los residuos insolubles en pentano según norma ASTM D893-69 (Standard Test method for Insolubles in used lubricating oils). Pero la necesidad de disponer de grandes volúmenes de pentano y el riesgo de eliminar posteriormente el solvente con la porción soluble de aceite se preferió la quema al aire.

En pequeñas porciones fue quemado al aire hasta obtener un residuo sólido, y posteriormente en cápsula de porcelana sobre mechero Bunsen hasta la obtención de cenizas. Por último se calcinó el residuo en mufla eléctrica a 900°C durante una hora.

Las cenizas obtenidas fueron de color pardo amarillento. Se recolectaron todas las fracciones, se homogeneizó y se molió hasta pasar tamiz N°200 (75µm) previo a su análisis y utilización. El rendimiento fue en promedio 5 gramos de cenizas por litro de aceite.

El análisis químico (realizado por Activation Laboratories LTD. Ontario - Canadá) se presenta en la Tabla N°5, los óxidos expresados en porciento se obtuvieron por ICP-MS (inductively coupled plasma - mass spectrometry) como así también los metales en ppm.

Tabla N° 5: Análisis Químico de las Cenizas

SiO ₂	3.80 %	Ba	158 ppm
Al ₂ O ₃	1.64 %	Sr	214 ppm
Fe ₂ O ₃	2.32 %	Y	2 ppm
MnO	0.18 %	Zr	30 ppm
MgO	13.35 %	V	12 ppm
CaO	21.34 %		
Na ₂ O	1.08 %		
K ₂ O	0.84 %	S	5.11 %
TiO ₂	0.04 %	Cl	0.01%
P ₂ O ₅	19.28 %		

La determinación de azufre fue realizada por LECO Carbon - Sulfur analysis y la de cloro por INAA (Instrumental neutron activation analysis) al igual que la detección, en forma de trazas, de los siguientes elementos:

Cr	737 ppm	Sr	216.3 ppm	W	1.3 ppm	Pr	0.33 ppm
Co	6,9 ppm	Y	2 ppm	Bi	10.3 ppm	Nd	1.5 ppm
Ni	104 ppm	Zr	26.8 ppm	Th	0.6 ppm	Sn	0.3 ppm
Cu	1426 ppm	Mo	119.9 ppm	U	0.6 ppm	Eu	0.17 ppm
Zn	114483 ppm	In	0.9 ppm	Sb	99.9 ppm	Gd	0.3 ppm
Ga	3 ppm	Sn	390 ppm	Ba	161 ppm	Dy	0.2 ppm
As	39 ppm	Hf	0.8 ppm	La	1.7 ppm	Er	0.1 ppm
Rb	9.6 ppm	Pb	23632 ppm	Ce	3.2 ppm	Yb	0.1 ppm

2-2 Polvo crudo

El material crudo utilizado en este trabajo corresponde a una mezcla industrial provista por una cementera local. Su análisis químico, realizado por Fluorescencia de rayos X se presenta en la tabla N°6.

Tabla N°6: Composición centesimal del polvo crudo, como óxidos

CaO	43.52	K₂O	0.69
SiO₂	14.28	Na₂O	0.03
Al₂O₃	3.12	SO₃	0.49
Fe₂O₃	2.37	P.P.C.	34.9

El material fue caracterizado por DRX y espectroscopía FTIR. El difractograma de Rayos X se muestra en la Figura N°3, conjuntamente con la asignación de picos correspondiente. Las fases cristalinas mayoritarias observadas fueron CaCO₃ (calcita) y SiO₂ (cuarzo). Entre los constituyentes cristalinos minoritarios se detectó muscovita [KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂]; quedan sin asignar algunos picos minoritarios correspondientes, sin duda, a compuestos de naturaleza silico-aluminosa. Las fases amorfas no pueden ser detectadas por esta técnica.

El espectro infrarrojo se muestra en la Figura N°4 y la asignación tentativa en la tabla N°7. Vía IR sólo se observan y en consecuencia se asignan los modos correspondientes a la calcita y el cuarzo y a las bandas de agua asociadas a los minerales

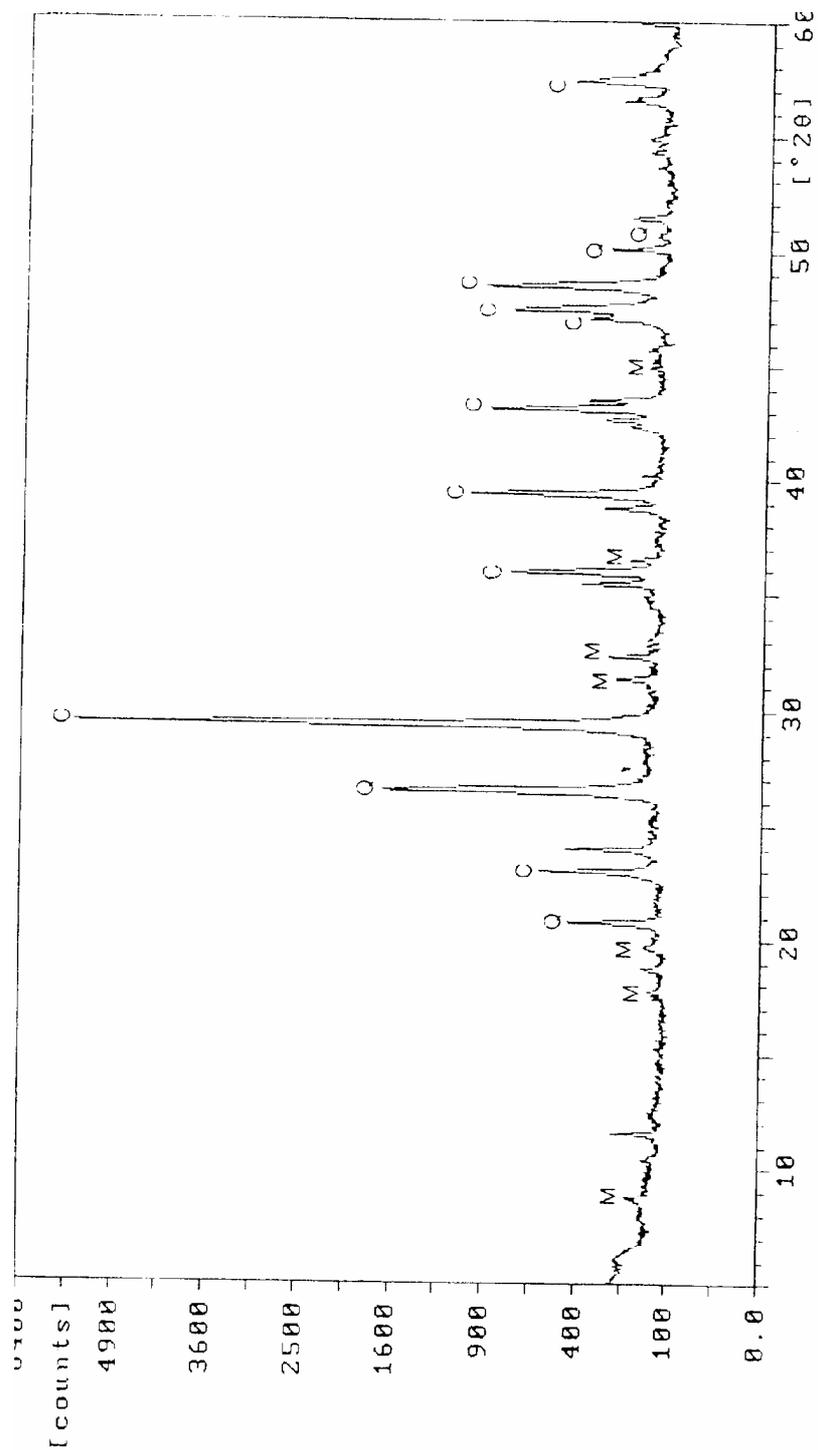


Figura N°3: Difractograma del Polvo Crudo y asignación.
C= Calcita M= Muscovita Q= Cuarzo

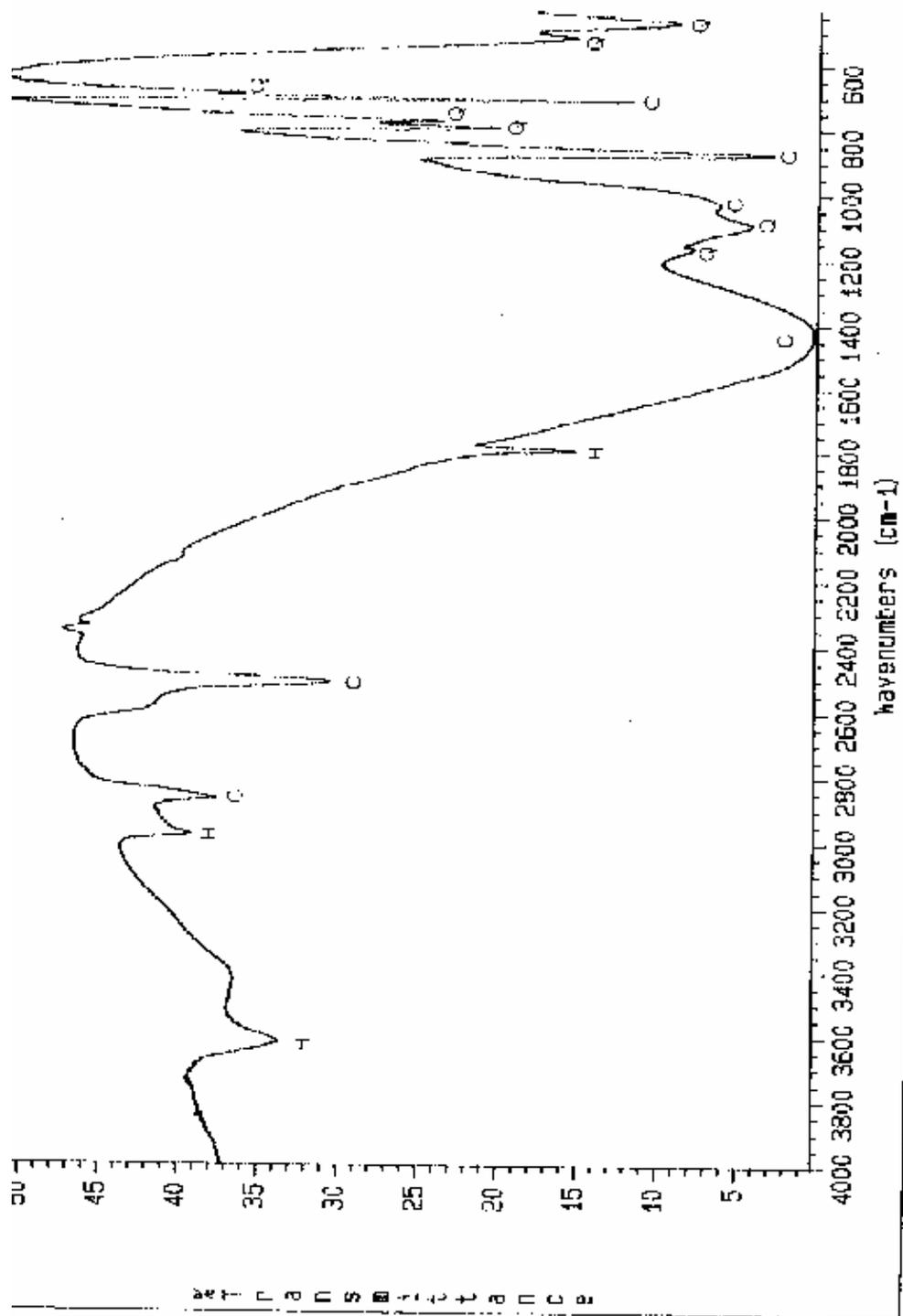


Figura N°4: FTIR del Polvo Crudo.
 Bandas asociadas a: H= agua C= calcita Q= Quarzo

arcillosos y fases amorfas que puedan contenerlas [Bensted,1983], [Bensted, 1974], [Bensted, 1977].

Tabla N°7: Asignación del espectro FTIR para el Polvo crudo

Calcita (CaCO ₃)		Quarzo (SiO ₂)	
712 cm ⁻¹ , s	v4, CO ₃	460 cm ⁻¹ , s] Si-O deformación
		521 cm ⁻¹ , m	
875 cm ⁻¹ , s	v2, CO ₃		
1425 cm ⁻¹ , vs	v3, CO ₃		
1795 cm ⁻¹ , w	bandas combinadas del agua	695 cm ⁻¹ , m	Si-O estiramiento
2514 cm ⁻¹ , w	vibrac. combinadas	780 cm ⁻¹ , s	
2875 cm ⁻¹ , w		800 cm ⁻¹ , s	
2983 cm ⁻¹ , w		1080 cm ⁻¹ , vs	
3622 cm ⁻¹	v3, H ₂ O	1170 cm ⁻¹ , s	

vs= verry strong, s= strong, m= medium, w= weak.

3- Síntesis del clínker aditivado

3-1 Preparación de muestras

En la industria del cemento de la República Argentina los combustibles alternativos pueden reemplazar hasta un 20% del combustible tradicional. Sabiendo que por cada 100 kg de clínker se necesitan 10 kg de combustible, se podrá utilizar hasta 2 kg de estos combustibles alternativos.

De acuerdo a estos niveles de reemplazo se prepararon para este estudio distintas mezclas de material crudo con diferentes niveles de adición de cenizas. En la tabla N°8 se enumera la denominación dada a cada muestra y el porcentaje en peso de cenizas adicionadas en cada caso.

La muestra aditivada M2 (0.010% de cenizas) se ha preparado suponiendo el caso extremo, o sea que toda la ceniza generada por el combustible alternativo se incorpore al clínker. Una concentración menor (0.005%) fue preparada para analizar el posible efecto de una menor incorporación, y cantidades mucho mayores (0.020 a 1%) para usar de posibles guías extremas, aunque nunca se llegaría en la práctica real a generar esa concentración, salvo en condiciones de muy mala operación de los equipos industriales.

Tabla N°8: Porcentaje de adición y denominación de las distintas muestras

Denominación	Adición (% en peso)
M 0	Sin cenizas
M 1	0.005 %
M 2	0.010 %
M 3	0.020 %
M 4	0.040 %
M 5	0.500 %
M 6	1.000 %

Se pesaron cuantitativamente las cenizas y el material crudo y se mezclaron en seco. La mezcla se realizó utilizando un sistema de rotación continuo, a velocidad mínima de giro, por varias horas. A fin de ayudar al mezclado se utilizaron esferas de alúmina en la siguiente proporción; 1/3 vacío, 1/3 alúmina, 1/3 material crudo (en volumen).

3-2 Clinkerización

Las distintas muestras de polvo crudo aditivado, muestras 1 a 6 y el patrón o muestra de referencia M0 fueron tratadas de la siguiente manera:

A las muestras secas se le adicionó entre 12 y 15% de agua y se las homogeneizó con mezcladora eléctrica por varios minutos. Al no disponer de una pelletizadora se moldearon ladrillones de aproximadamente 5 x 8 x 1,5 cm por compresión ($P = 9.82$ MPa). Finalmente se cortaron en pequeñas porciones y se secaron en estufa, a 110°C, por 24 horas.

La clinkerización se realizó en horno - mufla, con velocidad de calentamiento de 10°C/ minuto hasta temperatura final de 1450 °C. El tiempo de permanencia a esta temperatura fue de una hora.

Una vez finalizada la clinkerización el enfriamiento se realizó con un perfil de velocidad como el presentado en la Tabla N°9. Una vez alcanzada la temperatura de 1200°C aproximadamente, las muestras fueron templadas a temperatura ambiente.

Una curva de enfriamiento típica se presenta en la Figura N°5. Con este plan de enfriamiento se pretende reproducir las condiciones del proceso industrial y asegurar la permanencia de las fases hidráulicas (ver Introducción: Reacciones en el horno) deseadas.

Tabla N°9 : Perfil de temperatura correspondiente al enfriamiento del clínker

Tempertatura (°C)	Tiempo (min.)
1450	0.0
1405	0.5
1390	1.0
1376	1.5
1364	2.0
1345	3.0
1336	3.5
1328	4.0
1321	4.5
1303	5.5
1299	6.0
1287	7.0
1276	8.0
1265	9.0
1254	10.0
1243	11.0
1232	12.0
1222	13.0
1212	14.0
1202	15.0
1193	16.0

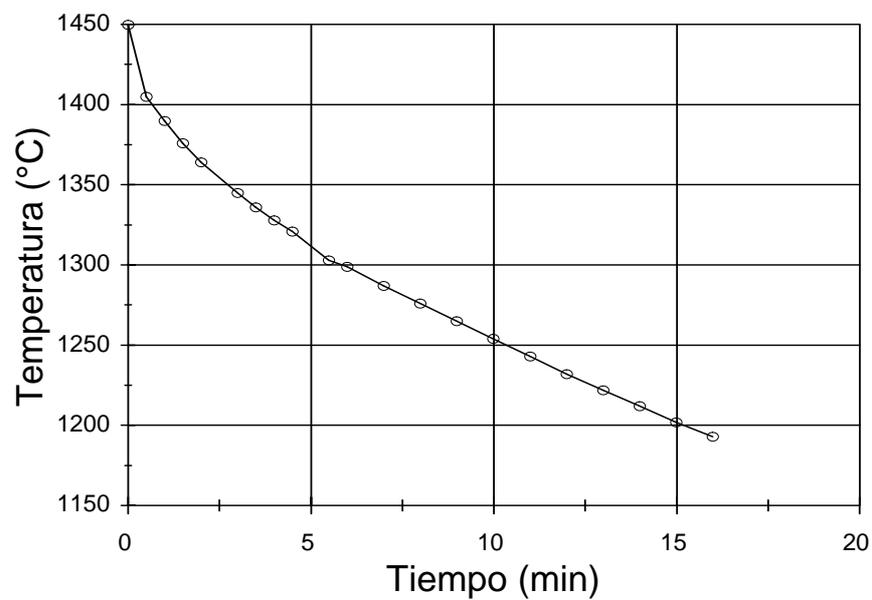


Figura N°5: Curva de enfriamiento del clínker

3-3 Caracterización

Una vez obtenidos los diferentes clínkeres se procedió a su análisis por fluorescencia de rayos X y caracterización por DRX y FTIR, con los siguientes resultados:

La tabla N°10 presentan el análisis químico y los módulos correspondientes al clínker de referencia (muestra cero):

Tabla N°10: Composición química (%) de M0 como óxidos.

CaO	67.62	K₂O	0.61
SiO₂	21.96	MgO	0.77
Al₂O₃	4.83	Na₂O	0.05
Fe₂O₃	3.65	SO₃	0.37

Tabla N° 11: Composición potencial (%) de M0, módulos de silicatos (MS), de fundentes (MF) y factor de saturación de cal (Kst)^(*).

C₃S	70.7
C₂S	9.6
C₃A	6.6
C₄AF	11.1

Kst	97.51
MS	2.59
MF	1.32

(*) Ver Apéndice III.

Los difractogramas obtenidos para los clínkeres M0 y M2 se muestran en la figura N°6, conjuntamente con la asignación de los principales componentes de los mismos, mientras que en la figura N°7 se muestra la serie M2 - M3- M4 en forma comparativa. La adición de cenizas no determinaron la formación de nuevas fases o compuestos que puedan detectarse por esta técnica ni aún en aquellas muestras con máximo dopaje.

En la figura N°6 sin embargo, se puede observar un aumento de cristalinidad de las fases C₃S y C₂S presentes cuando se pasa del clínker M0 al clínker M2. Este aumento se condice con un leve descenso de la intensidad del fondo de los espectros el cual está generalmente asociado al tenor de fases vítreas y/o a elementos que generan fluorescencia (Ejemplo Fe). En este caso a pesar de que M2 posee una gran variedad de metales, aportados por las cenizas adicionadas, ésto en lugar de contribuir a aumentar el tenor de fases vítreas a expensas del tenor cristalino del sistema, produce el fenómeno contrario o sea aumenta la cristalinidad. Este efecto puede ser interpretado como que las cenizas incorporadas actúan como mineralizadores del sistema.

No se observan para estas muestras, inversiones en las intensidades relativas de los picos mayoritarios.

La figura N°7 muestra los difractogramas de rayos X de la serie M2- M3- M4, en la que puede observarse una tendencia a la disminución de la cristalinidad a medida que aumenta el porcentaje de adiciones (menor intensidad de los picos).

Los fondos si bien no muestran una nítida tendencia al aumento, un ligero aumento de este - como ocurre al pasar de M2 a M3 - haría pensar en un efecto inverso al descrito en la figura N°6, o sea que al bajar la cristalinidad debe aumentar ligeramente la fase vítrea.

Otro aspecto que debe destacarse, es la inversión de las intensidades relativas de los picos encontrados para valores de 2θ comprendidos entre $32,0$ y $32,5^\circ$ y asignables a las fases C_3S y C_2S en forma superpuesta. Dicha inversión ocurre al pasar de M2 a M3 y se mantiene luego para la M4.

Es importante observar además que existe un corrimiento de la posición de los picos mencionados hacia ángulos mayores (menores d) al pasar de M0 a la serie (M2 a M4), como se muestra en la tabla N°12.

Tabla N°12: Corrimiento de los picos correspondientes a $d= 2,79$ y $2,76$ por efecto de la adición

	M0		M2 a M4	
$2\theta(\text{grados})$	32,07	32,44	32,14	32,53
$d(\text{Å}^\circ)$	2,79	2,76	2,78	2,75

Esto último señala una intromisión de los elementos adicionados dentro de las redes cristalinas de los silicatos (C_2S y C_3S) con los que aparentemente formaría soluciones sólidas, que provocaría el desplazamiento observado en los picos.

Por último merece destacarse que el sistema aditivado tiene un comportamiento que varía con el porcentaje de adición y que en principio aparenta ser diferente a la referencia.

La Figura N°8 muestra el espectro IR del clínker M0. Los espectros de muestras de clínker de cemento portland muestran un gran superposición entre las bandas de los principales constituyentes, siendo las correspondientes a alita (C_3S) las que generalmente predominan sobre las restantes [Bensted, 1974]. Dicho componente se caracteriza por una ancha banda envolvente en la región $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. El C_3S puro usualmente tiene bandas más agudas que la alita quién se encuentra comunmente en el cemento portland, estabilizada por la presencia de iones extraños en su estructura como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} etc., un ejemplo de ello es la banda aguda en 815 cm^{-1} , la cual casi desaparece en la alita.

La asignación se realiza, al igual que para el C_2S en base al tetraedro SiO_4^{4-} , el cual algunas veces presenta simetría menor que Td (tetraédrica). La principal absorción centrada en 927 cm^{-1} , se asigna al estiramiento antisimétrico, $\nu_3 - SiO_4$. Seguiría la banda de 815 cm^{-1} asignable al estiramiento simétrico, $\nu_1 - SiO_4$, que aquí sólo se observa como hombro. La fuerte absorción en 525 cm^{-1} se asigna a la deformación fuera del plano, modo $\nu_4 - SiO_4$, y las débiles bandas debajo de 500 cm^{-1} a las deformaciones en el plano, $\nu_2 - SiO_4$, que igual que el estiramiento simétrico serían inactivas en el sistema tetraédrico puro. Estas bandas, que generalmente son más anchas, esconden a las correspondientes al silicato dicálcico. La tabla siguiente resume la asignación realizada para el espectro FTIR del clínker cero.

Tabla N° 13: Asignación del espectro FTIR, clínker cero

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
450 m	ν_2, SiO_4
520 s	ν_4, SiO_4
890 s	ν_3, SiO_4
927 vs	
1100	sobretono

vs= very strong, s= strong, m= medium.

Los modos correspondientes al C_3A se asignan en base al tetraédro AlO_4 que al igual que el SiO_4 tiene simetría menor que Td. Las bandas atribuidas al C_3A [Bensted, 1974] son entonces: una fuerte banda a 860 y 895 cm^{-1} y una débil a 840 cm^{-1} asignable a ν_3, AlO_4 y las bandas de $510, 523$ y 540 cm^{-1} correspondiente a ν_4, AlO_4 . Por la baja simetría podrían observarse ν_1 y ν_2 activas y la triple degeneración de ν_3 y ν_4 . En el clínker, debido a la poca cantidad de C_3A y la fuerte absorción de los silicatos en las mismas zonas, estas bandas no se pueden distinguir sino sólo definir zonas de absorción.

Las restantes muestras de clínker M1 a M6, presentan espectros similares. La adición de cenizas no es detectada por esta técnica, y tampoco las diferencias de cristalinidad observadas por DRX. A modo de ejemplo la Figura N°9 presenta en forma compartiva, el espectro FTIR de los clínkeres M0 y M4.

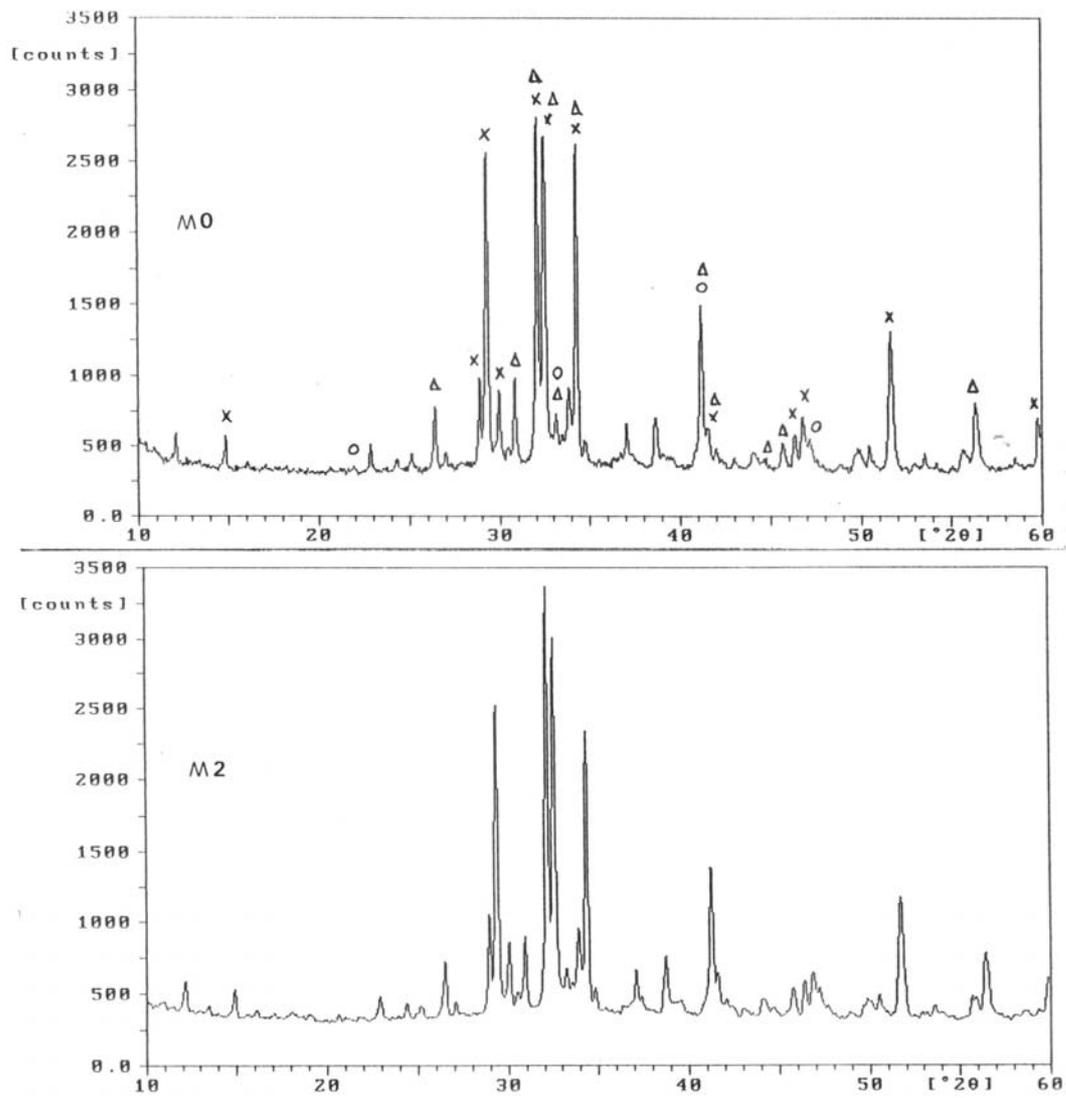


Figura N°6: Difractograma del clinker M0 y M2

$\Delta = C_2S$ $x = C_3S$ $o = C_3A$

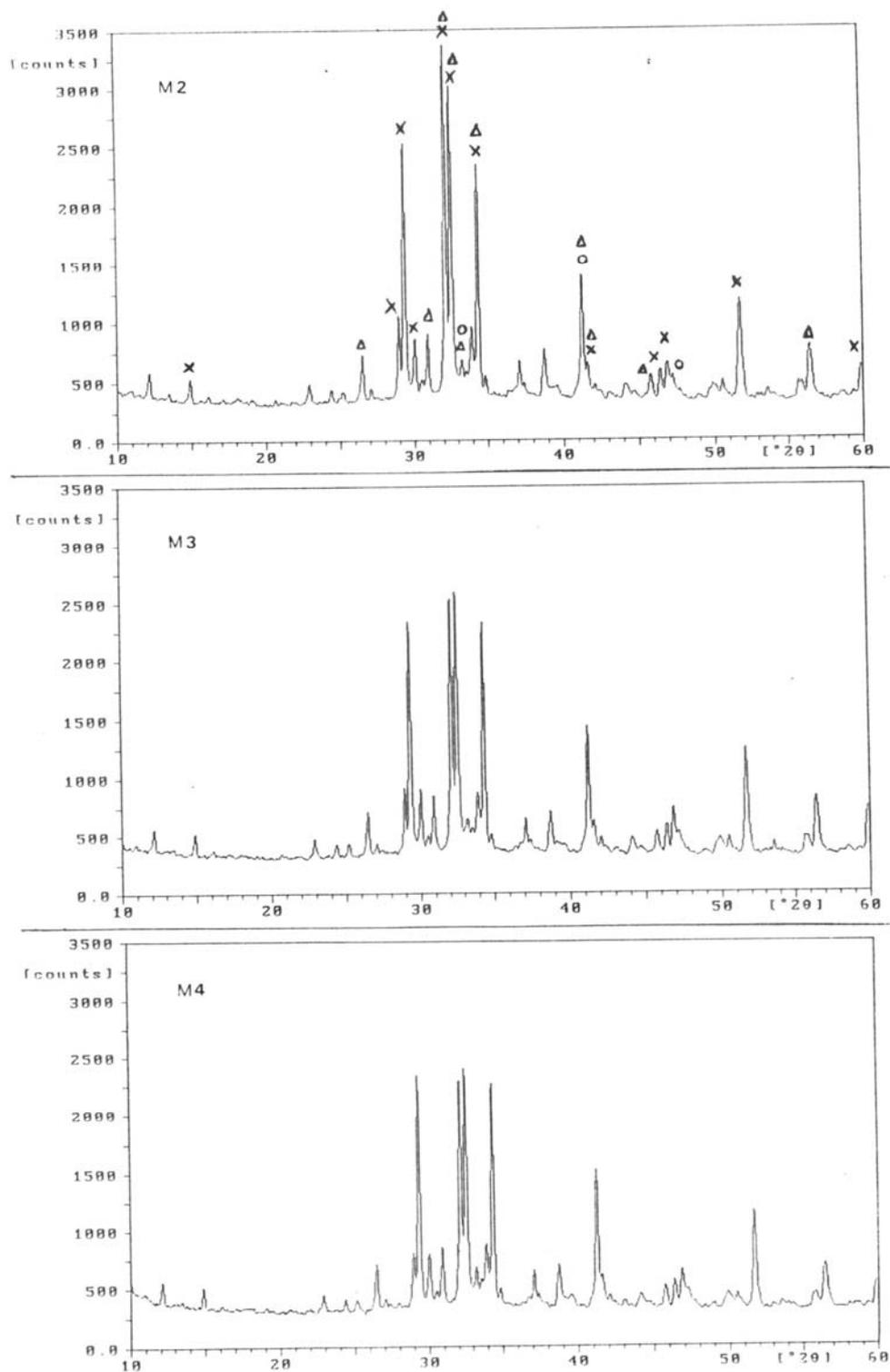


Figura N°7: Difractograma de los clinkers M2- M3- M4
 $\Delta = C_2S$ $x = C_3S$ $o = C_3A$

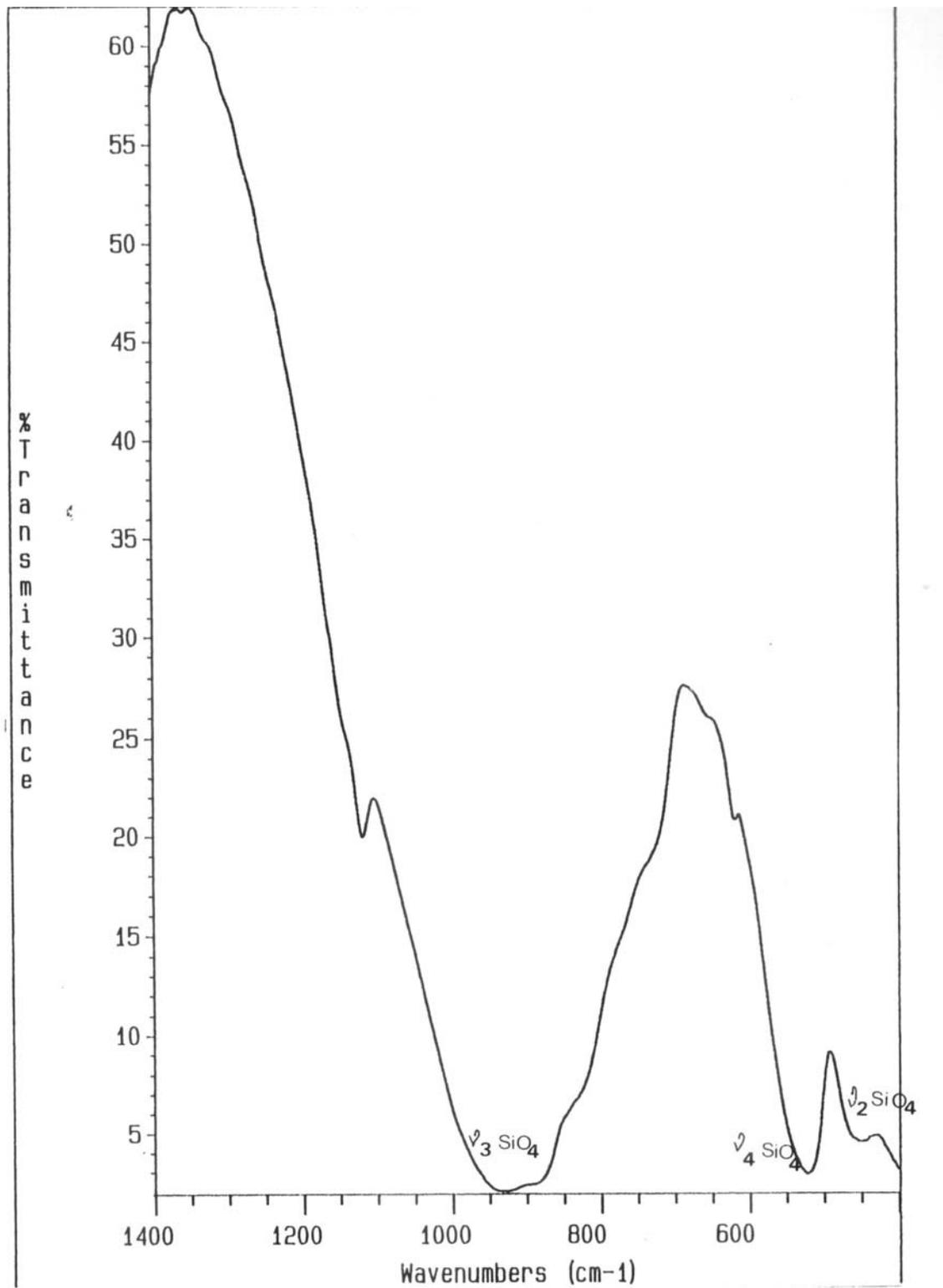


Figura N°8: Espectro FTIR clinker M0 y asignación.

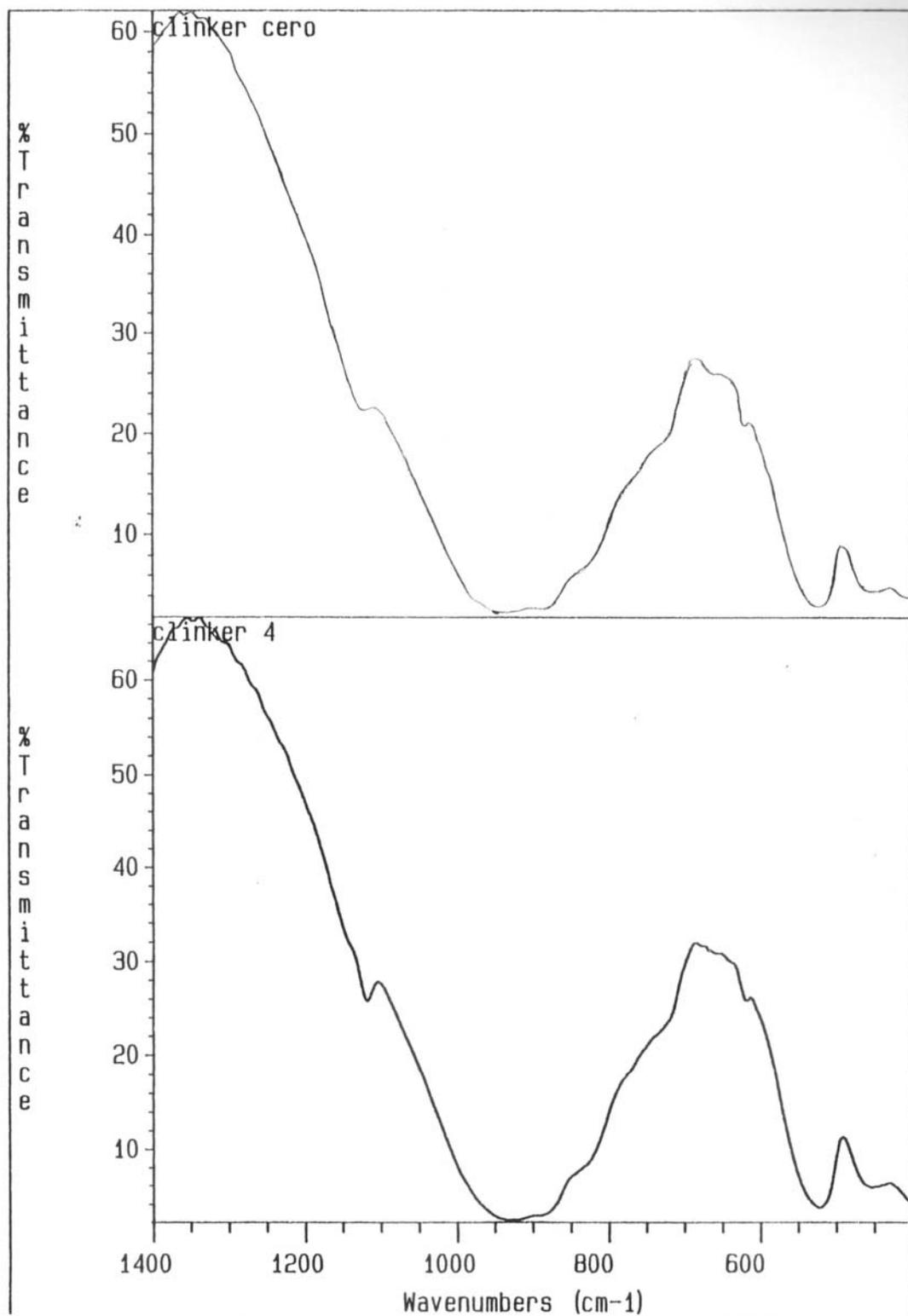


Figura N°9: Espectros FTIR Clínters M0 y M4, en forma comparativa.

4.- APLICACION DE TECNICAS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4-1. Superficie Específica

Los distintos clínkeres sintetizados fueron molidos con el equipamiento mencionado en II-1-3. Una porción de muestra (60 g) de cada clinker se colocó en forma independiente en el recipiente del molino y se molió por 30 seg. Estas condiciones se mantuvieron constantes en todos los casos, para hacer comparativo el ensayo. El tiempo de molienda (30 s) para 60g se estableció de forma tal que la fineza Blaine quede dentro del rango utilizado en los cementos normales.

Una vez realizadas las moliendas se determinó la superficie específica según el Método Blaine, obteniéndose los resultados que se detallan en la tabla N°14.

Tabla N°14: Superficie específica (cm²/g), según Blaine

Muestra N°	Sup. específica Blaine (cm ² /g)	% de adición
M0	3399	-----
M1	3342	0.005
M2	3245	0.01
M3	3352	0.02
M4	3658	0.04
M5	3895	0.50
M6	3813	1.00

En los materiales en polvo (granos muy finos), el conocimiento de su área específica (superficie desarrollada por unidad de masa) es de suma importancia, ya que de ella dependerá su actividad fisicoquímica y es además una medida indirecta de su tamaño de partícula y por ende de su energía superficial.

Existen diferentes técnicas para medir la superficie específica de un material. En este trabajo se utilizó el permeabilímetro Blaine, por considerarlo el más apropiado para este tipo de materiales, ya que la medición es sencilla y porque se utiliza ampliamente en la industria del cemento (Norma IRAM 1623, ASTM C204 - 78a).

En la figura N°10, se representa los valores obtenidos por esta técnica en función del porcentaje de adición. Se puede apreciar la tendencia presentada por la superficie específica de los distintos clínkeres al aumentar la cantidad de cenizas adicionadas.

Cabe recordar que este método mide la superficie específica (área por unidad de masa) desarrollada sólo por el contorno externo de las partículas y no en la superficie debida a poros internos de las mismas.

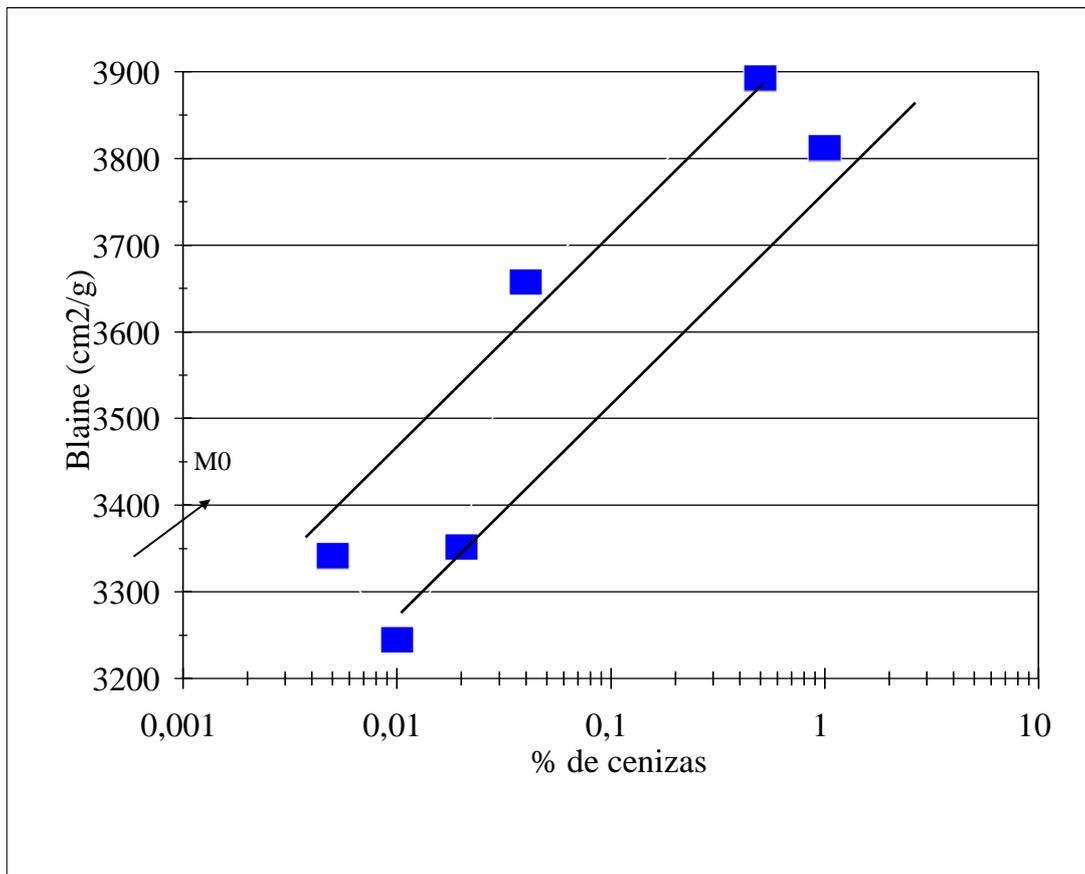


Figura N°10: Superficie específica Blaine desarrollada para distintos niveles de adición de cenizas.

Por todo lo anterior, estos valores crecientes de superficie específica, con el aumento de la adición, señalan una mayor facilidad de molienda (presencia de un material más frágil). Podemos pensar en una estructura más amorfa y en consecuencia que requiere menos energía para lograr igual superficie específica.

El comportamiento del clinker durante la molienda está directamente relacionado a la textura y estructura de los cristales formados durante la clinkerización [Tsilivis et al., 1997].

Las adiciones al material crudo afectan las propiedades fisicoquímicas del líquido formado durante la calcinación. Como gran parte de la alita cristaliza a partir del fundido y los aluminatos y ferroaluminatos lo hacen cuando la fase líquida solidifica, la presencia de adiciones afectan las condiciones de cristalización y en consecuencia la microestructura del clinker [Kakali et al., 1995]. Se ha comprobado que los óxidos de metales de transición causan efectos como el mencionado [Tsilivis et al., 1997].

Las cenizas incluídas en este trabajo aportaron algunos metales que si bien no están todos como óxidos, evidentemente han determinado modificaciones en la estructura cristalina de los clinkers sintetizados. Dichas modificaciones han resultado en una mayor facilidad de molienda con el aumento del porcentaje de adición.

La muestra de referencia presenta un valor de superficie específica lejos de la banda determinada por la serie indicando que, en ausencia de adiciones, el producto de clinkerización es diferente al desarrollado por la serie 1 a 6 (con adición de cenizas).

4-2. Cono Pirométrico Equivalente

El método consiste en moldear, con el material a ensayar, piezas en forma de pirámide triangular con medidas establecidas. Se las denomina “cono de ensayo” ó “cono de la muestra” y se las somete, junto con los conos normales ó patrones, que sirven de comparación y cuya temperatura de ablandamiento se conoce, a una velocidad de calentamiento especificada y en una atmósfera neutra oxidante.

El cono pirométrico equivalente (C.P.E.) del material queda determinado por el número del cono normal, cuya punta toca la placa soporte simultáneamente con aquél (punto final del ensayo). El C.P.E. en las condiciones ensayadas, posee un equivalente de temperatura (en °C), como se indicó en II-1-10.

El ensayo de C.P.E. se realizó sobre la muestra de referencia y algunos de los clínkeres de la serie aditivada. Los resultados obtenidos se dan en la tabla N°15.

Tabla N°15: Temperatura de cono equivalente (°C).

Muestra	% Adición	C.P.E., N°	Temp. Equiv. (°C)
M0	--	17	1512
M2	0.01	15	1430
M4	0.04	15	1430
M5	0.5	16	1491
M6	1.0	18	1520

La figura N°11, donde se representa la temperatura equivalente en función del porcentaje de adición, permite observar la tendencia presentada por la misma.

La mayor parte de las transformaciones que se producen en los materiales cerámicos y cementicios durante la calcinación, dependen tanto del tiempo como de la temperatura y toman un curso diferente conforme a la velocidad de aumento de la temperatura y al tiempo que se mantienen a una temperatura determinada [Singer and Singer, 1976]. De tal manera que la sola medición de la temperatura equivalente no aporta información sobre la naturaleza de la clinkerización ó las características del producto final. En consecuencia, la información aportada por este ensayo se discutirá en forma comparativa entre la referencia y las distintas muestras con adición de cenizas.

La M0 ó muestra de referencia tiene una temperatura de cono equivalente de 1512°C, esto indica que a esta temperatura la mezcla llega a reblandecerse y la punta del cono se inclina hacia abajo. Con respecto a la serie M2- M4- M5- M6, la M2 muestra una temperatura equivalente mucho menor que la M0 y a medida que crece el porcentaje de adición la temperatura equivalente también lo hace, incluso superando el valor de referencia.

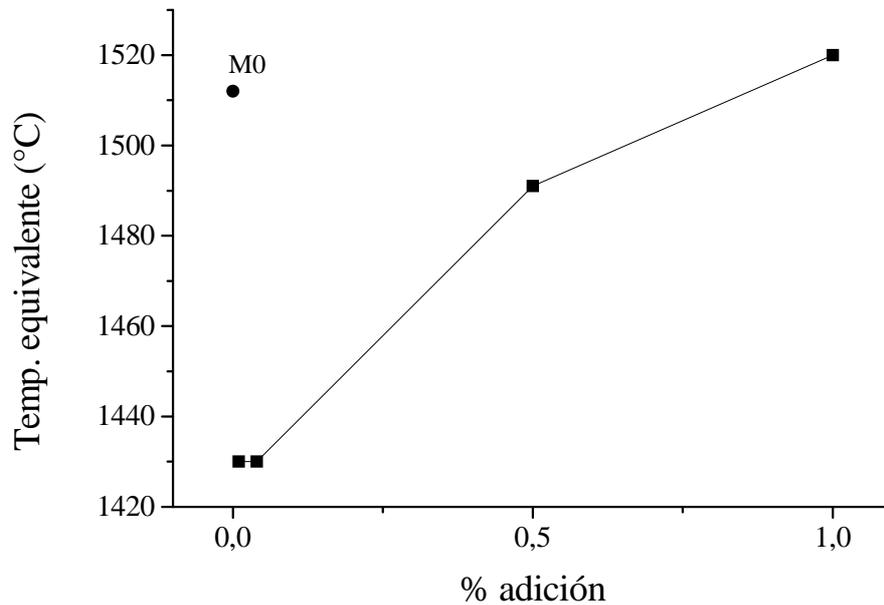


Figura N°11 : Temperatura de Como Equivalente vs. % de adición

A bajas concentraciones de cenizas, estas se comportan como fundentes, pero en concentraciones $\geq 0.5\%$ parece que tendieran a formar compuestos más refractarios, señalando que el efecto de la adición de cenizas al sistema varía con la cantidad incorporada.

Esta mayor temperatura de reblandecimiento a mayor porcentaje de adición se puede relacionar con la mayor dificultad difusional que también observamos en los ensayos ATD -TG, ocasionada probablemente por una mayor viscosidad de las fases fluidas.

Nuevamente aquí la referencia tiene un comportamiento totalmente diferente a las muestras con incorporación de cenizas dentro de los límites aceptados.

4-3 Análisis del contenido de CaO libre en clínker

La cal libre es un constituyente frecuente, pero no deseable, del cemento portland. Su existencia es debida a defectos de fabricación que se pueden atribuir a diversas causas que actúan aislada o conjuntamente. La hidratación de la cal libre es expansiva pudiendo dar lugar a cuarteamientos superficiales del hormigón e incluso al debilitamiento y la destrucción de éste.

Tanto la cal liberada por hidrólisis en la hidratación de los silicatos como la cal libre hidratada son atacables por las aguas puras, ácidas y carbónicas agresivas. Por los hechos expuestos, los cementos con abundante cal libre, ni son estables ni son durables. Por otro lado, junto con la cedida por los silicatos, eleva la reserva alcalina de los hormigones, con lo cual contribuye a la protección de las armaduras contra la corrosión [Calleja Carrete, 1981].

El contenido de CaO libre puede pensarse también como una medida del avance de la clinkerización, es decir de la combinación total del CaO con la sílice, la alúmina y el óxido férrico en el horno. La cuantificación de dicho contenido en los diferentes clínkers se intentó determinar a través de la medición de los picos de DRX:

$$2\theta = 37.4^\circ, d = 2.402 \text{ (muy fuerte)}$$

$$2\theta = 53.5^\circ, d = 1.709 \text{ (fuerte)}$$

Si bien el pico de 37.4° es de mayor intensidad, se encuentra distorsionado por la presencia de otro pico a 37.085° que indetermina los extremos de integración, por ello se utilizó el de 53.5° .

Los valores medidos no guardan una relación válida y además la técnica de DRX no detectó la presencia de CaO libre en la muestra 0; por ello se decidió la utilización de un método químico de cuantificación conocido como método de Franke modificado.

Según se ha reportado los valores de CaO libre obtenidos por análisis cuantitativo por DRX, en general son más bajos que los determinados por el método de Franke [Pressler et al., 1961] por la presencia de compuesto en estado amorfo o de baja cristalinidad.

Desde mediados de siglo el método de Franke ha resultado adecuado para la cuantificación de CaO libre en sustancias anhidras como el cemento portland [Pressler et al., 1956], [Brunauer et al., 1956] y en sus pastas hidratadas. En los últimos años se han introducido modificaciones al método original, la utilización de acetoacetato de etilo y alcohol isobutílico como agentes de extracción del óxido de calcio, da resultados satisfactorios utilizando menos muestra y reduciendo el tiempo de análisis [Pressler et al., 1961]. Actualmente está normalizado en ASTM C114-82a.

Esta técnica provee un método rápido para la determinación de CaO libre en clínker recién obtenido. Puede a su vez, ser aplicado en cementos ó clínker añejo, pero

en estos casos debe considerarse la posible presencia de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , pues el método no distingue entre CaO libre e Ca(OH)_2 libre.

El procedimiento consiste en una extracción de la cal sin combinar con una solución de acetoacetato de etilo - alcohol isobutílico y posterior titulación con ácido perclórico (aprox. 0.2N) usando azul de bromo timol (solución al 0.1% en isobutanol) como indicador.

Los valores obtenidos para los clínkeres analizados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla N°16: Contenido de CaO libre de los clínkeres

Muestra N°	% CaO libre
M0	0.93
M2	1.01
M3	1.17
M4	1.05
M5	1.17
M6	0.93

Los resultados de OCa libre obtenidos no revelan diferencias entre la muestra cero y la serie aditivada. A esta temperatura final y tiempo de clinkerización la combinación del óxido de calcio con los compuestos de sílice y alúmina es casi completa y adecuada a las exigencias de uso. La adición de cenizas no parece influenciar en el contenido final de cal libre.

4-4. Corrosión: Ataque del clinker sobre refractario

El revestimiento refractario que poseen los hornos debe su razón a la necesidad de contener al clinker en un medio apto para la producción del mismo. Por supuesto, es también función del revestimiento evitar la pérdida de calor de los recintos donde se realiza la combustión ó se alcanzan altas temperaturas.

El mayor interés, para este estudio, está basado en el hecho que el material sometido a cocción se halla en contacto permanente con el revestimiento del horno y reacciona químicamente con él. Esto hace que en condiciones normales de operación se forme una delgada capa de costra sobre el refractario, que lo protegerá.

Debido a que los distintos tramos del horno están sometidos a una serie creciente de sollicitaciones térmicas, las características del refractario variarán. Si el material que ingresa al horno, posee además metales pesados (ya sea como óxidos ó sales) estos pueden actuar como fundentes y en consecuencia, fundirse en zonas no preparadas para este fin, con las indeseables consecuencias que esto acarrearía.

A fin de estudiar el efecto que estas adiciones, o mejor dicho sus reacciones químicas, pueden generar sobre el revestimiento refractario se desarrolló el siguiente ensayo:

De un ladrillo refractario silicoaluminoso de 60% de alúmina (HAEDO LAD 60) se cortaron bloques de 5 cm x 5 cm x 6 cm de altura. Sobre la cara superior, perpendicular a la base, se barrenó un orificio de 1,68 cm de diámetro y de una profundidad de 2,70 cm.

Los orificios de las distintas probetas fueron llenados individualmente con 7 gramos de cada uno de los clinker (de 0 a 4), quedando aproximadamente 1 cm de profundidad libre, medido desde la parte superior del orificio.

Además, se cortaron placas de 5 cm x 5 cm x 0,8 cm del mismo material, las cuales se usaron como tapas de éstos pseudo-crisoles. Las mismas se apoyaron sobre 4 granos de alúmina ubicados en los vértices de la superficie superior de cada cubo-crisol, quedando separadas de los mismos por una distancia aproximada de 3 mm.

Los cinco bloques (con las muestra 0 a 4) fueron tratados a 1500 °C durante dos horas. La velocidad de calentamiento hasta la temperatura final fue de 10°C/ min.

Los distintos bloques, luego del calentamiento, se cortaron con disco diamantado para observar el ataque de cada uno de los clinker al material refractario silicoaluminoso.

Si bien este tipo de ladrillos silicoaluminoso no se usan en la zona de clinkerización de hornos de cemento portland (lo usual son piezas de Magnesia-Cromia ó actualmente espinelas Alúmina-Magnesia), se eligieron éstos ya que son más sensibles al ataque de clinker que los anteriormente mencionados. Por su parte, otros

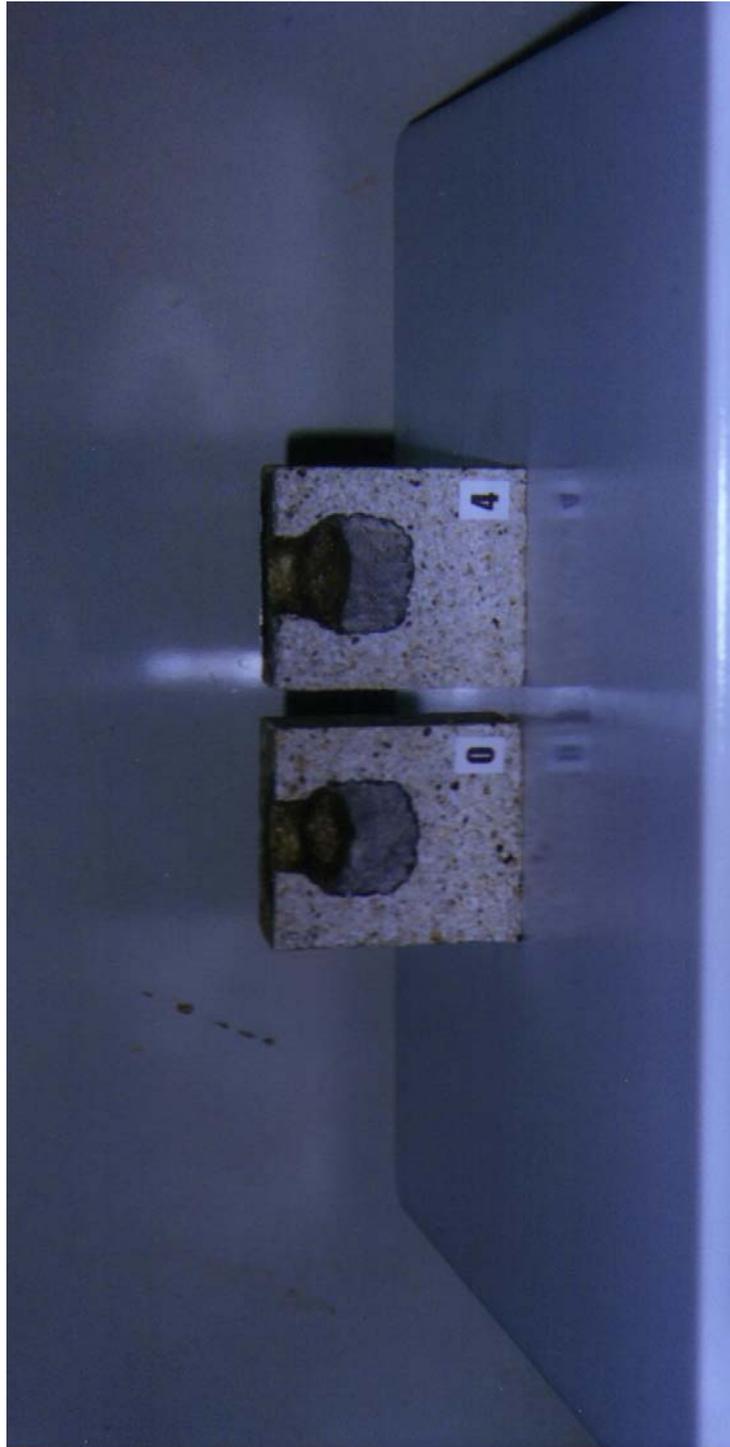
sectores de los hornos de cemento portland utilizan material silicoaluminoso aunque en condiciones de corrosión mucho menos exigidas.

La figura N°12 presenta una fotografía de un corte de los bloques dónde se aprecia el ataque sufrido por acción de los diferentes clínkers a alta temperatura.

La observación visual muestra que si bien los clínkers atacaron al material refractario provocando una disolución de parte del mismo, no se vieron diferencias relativas en cuanto a la intensidad del mismo para las distintas muestras.

En ningún caso el ataque fue difusivo a través de fisuras, grietas o poros; y en todos los casos se notó un frente neto y definido, mostrado como una película muy delgada y oscura, del orden de la décima de milímetro.

Si bien el relevamiento de las áreas de fundido marcaría una leve diferencia a favor de los clínkers aditivados (menor corrosión), esto debería corroborarse con un estudio más exhaustivo y estadístico (mayor cantidad de ensayos, diversas calidades y marcas de ladrillos silicoaluminosos).



Nº 12: Ataque del clinker sobre material refractario.

4-5. Hidratación de las muestras

A fin de estudiar el comportamiento del clínker aditivado durante los procesos de hidratación y sus diferencias con respecto al clínker de referencia, se desarrolló una técnica de seguimiento del proceso por DRX y FTIR.

Las muestras de clínker se hidrataron con relación agua/ clínker = 0.4 (w/c =0.4) en todos los casos. Cantidades adecuadas de material se pesaron y sobre ella se agregó el agua necesaria. Luego se mezclaron en mezcladora eléctrica por 30 segundos.

Para los estudios de los productos de hidratación por DRX y espectroscopía FTIR, las muestras hidratadas, como se indicó más arriba, se guardaron en recipientes plásticos perfectamente sellados durante el tiempo necesario de hidratación. Transcurrido el mismo, se destaparon y se molieron con abundante acetona (Merck p.a., 99.5%). Posteriormente, se filtraron, con papel de poro rápido, y se lavó el sólido con pequeñas porciones de acetona. Los sólidos obtenidos se secaron en estufa a baja temperatura y se guardaron en recipientes plásticos herméticos, hasta su análisis y caracterización. La tabla N°17 detalla la denominación de las muestras y el tiempo de hidratación.

Tabla N°17 : Tiempo de Hidratación y denominación de las muestras hidratadas.

Muestra	Tiempo de Hidratación	Denominación
M0	1 hora	H0-1h
	24 horas	H0-24h
	7 días	H0-7d
	28 días	H0-28d
M4	1 hora	H4-1h
	24 horas	H4-24h
	7 días	H4-7d
	28 días	H4-28d
M5	1 hora	H5-1h
	24 horas	H5-24h
	7 días	H5-7d
	28 días	H5-28d
M6	1 hora	H6-1h
	24 horas	H6-24h
	7 días	H6-7d
	28 días	H6-28d

El estudio de los diferentes materiales se realizó por DRX y FTIR. Por observación de los difractogramas de las diferentes muestras, a cada edad de hidratación, se puede concluir que, a la vista de ésta técnica, las mismas generan los mismos productos de hidratación a iguales tiempos. Las figura N°13 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras H0-1h y H4-1h, comparativamente, la figura N°14 la serie H0-24h y H0-7d y la figura N°15 H4-24h y H4-7d.

En ellas sólo se han identificado los principales picos correspondientes al material anhidro y el Ca(OH)_2 producido a fin de ilustrar su variación con el tiempo de hidratación. El avance de la hidratación puede seguirse por la disminución de los picos de C_3S y C_2S y el crecimiento del Ca(OH)_2 .

En la figura N°13 - DRX- se puede observar como la muestra H4-1h posee los picos de C_3S y C_2S disminuídos respecto a H0-1h, además de mostrar una presencia neta de Ca(OH)_2 , indicios éstos de una mayor hidratación a edad temprana. Esa diferencia se mantiene clara durante las primeras 24 horas.

En la figura N°14 se presenta el progreso de la reacción de hidratación de la muestra H0 entre 1 y 7 días, observándose como aumentan los picos correspondientes al Ca(OH)_2 y la respectiva disminución de las fases C_3S y C_2S . Lo mismo para la figura N°15, pero en este caso referido a la muestra H4.

Si se comparan los picos asignados al Ca(OH)_2 entre las figura N° 14 y 15 (H0 y H4) a iguales edades se puede observar que existe una mayor intensidad en la muestra aditivada que en la de referencia.

Cuando el seguimiento de la hidratación se hace por FTIR la información obtenida es similar a la aportada por DRX. Como ya se indicó en los espectros FTIR de muestras de clinker de cemento portland hay una gran superposición entre las bandas de alita, belita, C_3A y ferrita. Las bandas de absorción debidas a la alita predominan sobre las restantes fases del clínker y esta situación continúa durante la hidratación.

En los espectros de las muestras hidratadas se observa, en la zona alta, un pico muy agudo a 3645 cm^{-1} cuya intensidad crece con el tiempo de hidratación. El mismo se asigna al estiramiento O-H del Ca(OH)_2 [Oriol y Pera, 1995], [Mollah et al., 1995], [Dutta et al., 1995].

La banda que aparece muy ancha en la región $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ es debida a los estiramientos simétrico y antisimétrico (ν_1 y ν_3) del vibrador O-H de las moléculas de agua. Por su parte la banda a 1650 cm^{-1} aproximadamente es el modo deformación H-O-H (ν_2) del agua molecular adsorbida.

Las bandas de 1424 , 872 y 712 cm^{-1} se atribuyen a ν_3 , ν_2 y $\nu_4 \text{ CO}_3^{2-}$ respectivamente, ocasionado por la reacción del CO_2 atmosférico, adsorbido durante la hidratación de las muestras al aire, con el Ca(OH)_2 que se va generando (esta técnica puede detectar cantidades de carbonato tan bajas como 1 a 2 %).

Para el clinker sin hidratar las bandas de 925 , 525 y 455 cm^{-1} fueron asignadas a ν_3 , ν_4 y ν_2 , respectivamente, del grupo SiO_4^{4-} . La característica principal en las muestras hidratadas es el corrimiento del modo estiramiento Si-O (ν_3) por más de 50 cm^{-1} debido a la polimerización de las unidades SiO_4^{4-} presentes en alita y belita. El cambio en las intensidades relativas de la deformación fuera del plano Si-O (ν_4) y la deformación en el plano (ν_2) también indican un incremento de la polimerización [Mollah et al., 1995]. El corrimiento del estiramiento Si-O (ν_3) a mayores longitudes

de onda, 970 cm^{-1} , es considerado una huella digital evidencia del alto grado de polimerización alcanzado con la formación de la fase C-S-H como resultado de la hidratación del cemento [Mollah et al., 1995].

La figura N°16 muestra, ampliada, la región 1200 - 400 cm^{-1} para la muestra cero a diferentes edades de hidratación, donde se ve claramente el corrimiento mencionado anteriormente. Por su parte, las figuras N°17 y N°18 presentan el avance de la hidratación por FTIR de las muestras H0-24h, -7d, -28d y H4-24h, -7d, -28d respectivamente.

Esta técnica, especialmente la región de absorción del agua, da mucha información sobre el sistema dinámico. La disminución ó el corrimiento del modo deformación del agua (ν_2) centrado en 1600 cm^{-1} da cuenta sobre la incorporación o asociación de las moléculas de agua a la matriz de cemento portland, indicando su desaparición la formación de compuestos de hidratación con agua más fuertemente ligada.

Por comparación de los espectros FTIR correspondientes a las muestras H0 y H4 no se puede determinar, siempre por esta técnica, diferencias en cuanto a la naturaleza o velocidad de hidratación entre ambas.

En consecuencia y a la luz de este ensayo podemos afirmar:

La incorporación de cenizas en las cantidades mencionadas, parece introducir modificaciones en la velocidad de hidratación temprana de las muestras.

No se observó en las muestras aditivadas, la formación de compuestos de hidratación diferentes a los generados por la referencia y que puedan ser detectados por estas técnicas.

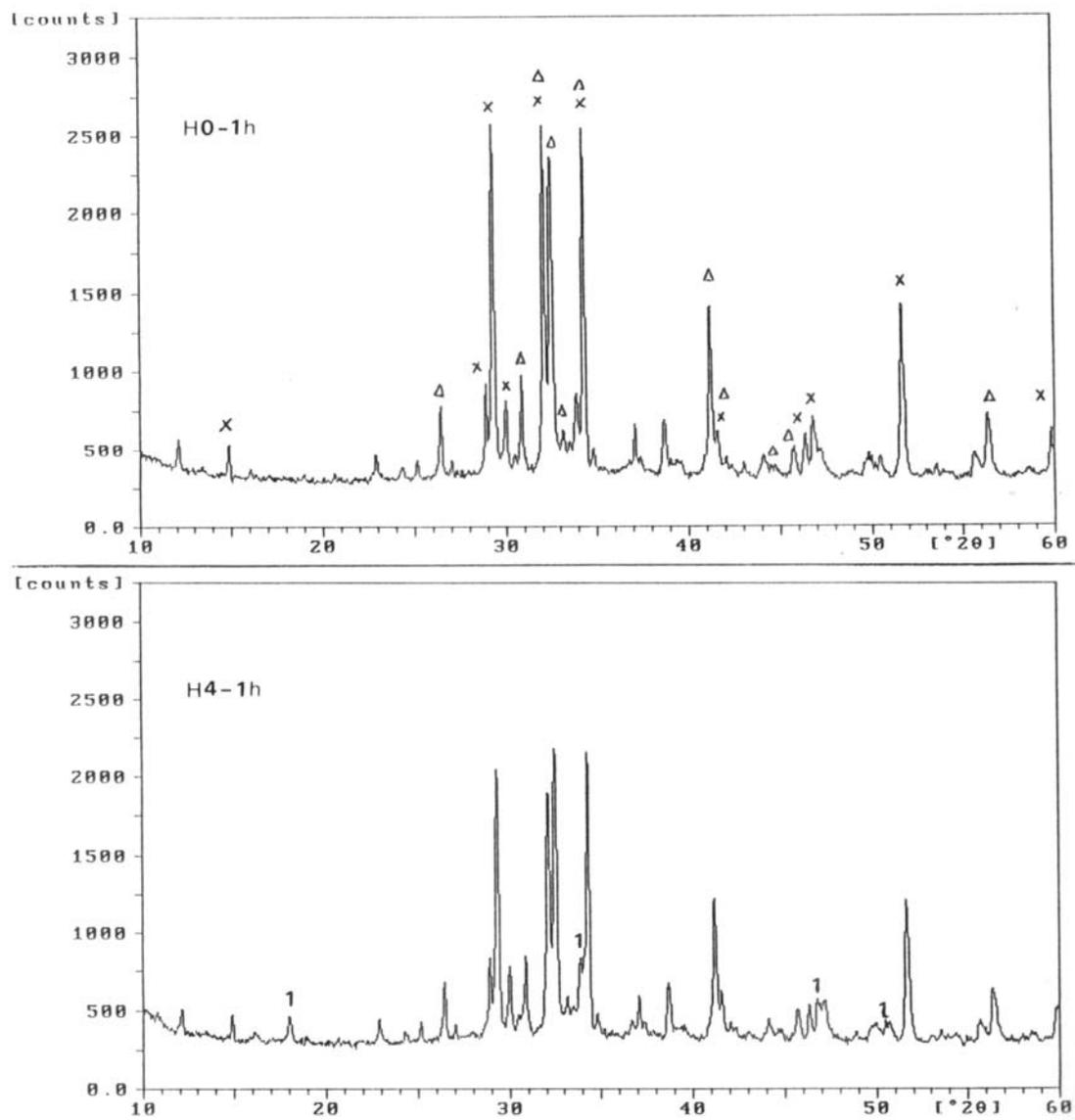


Figura N°13 : Difractograma H0-1h y H4-1h

● = CaO Δ = C₂S x = C₃S o = C₃A 1 = Ca(OH)₂

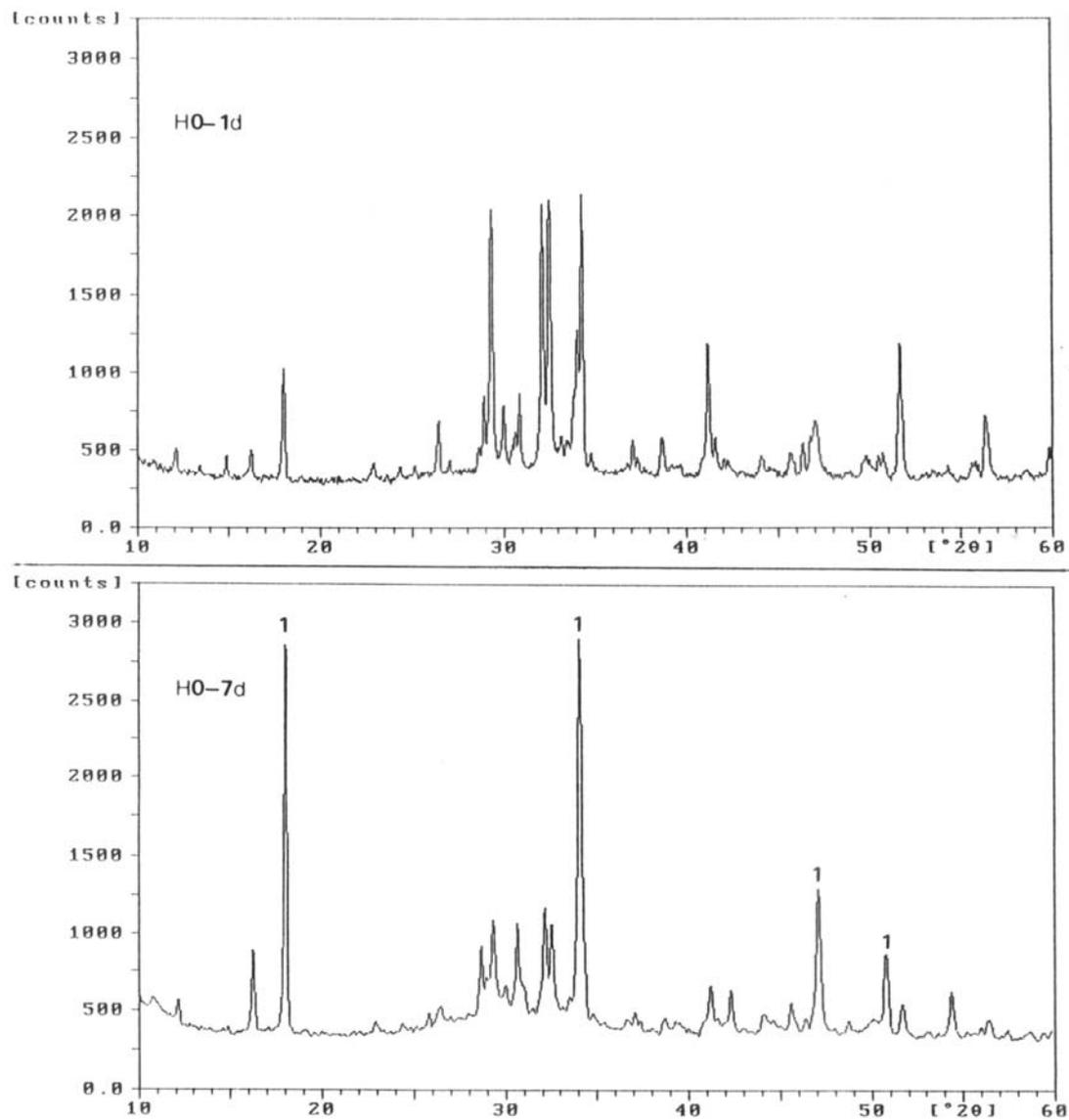


Figura N° 14: Difractograma serie H0-24h y H0-7d

• = CaO Δ = C₂S x = C₃S o = C₃A
 1 = Ca(OH)₂ 2 = Ca₃SiO₃.5H₂O 3 = C-S-H

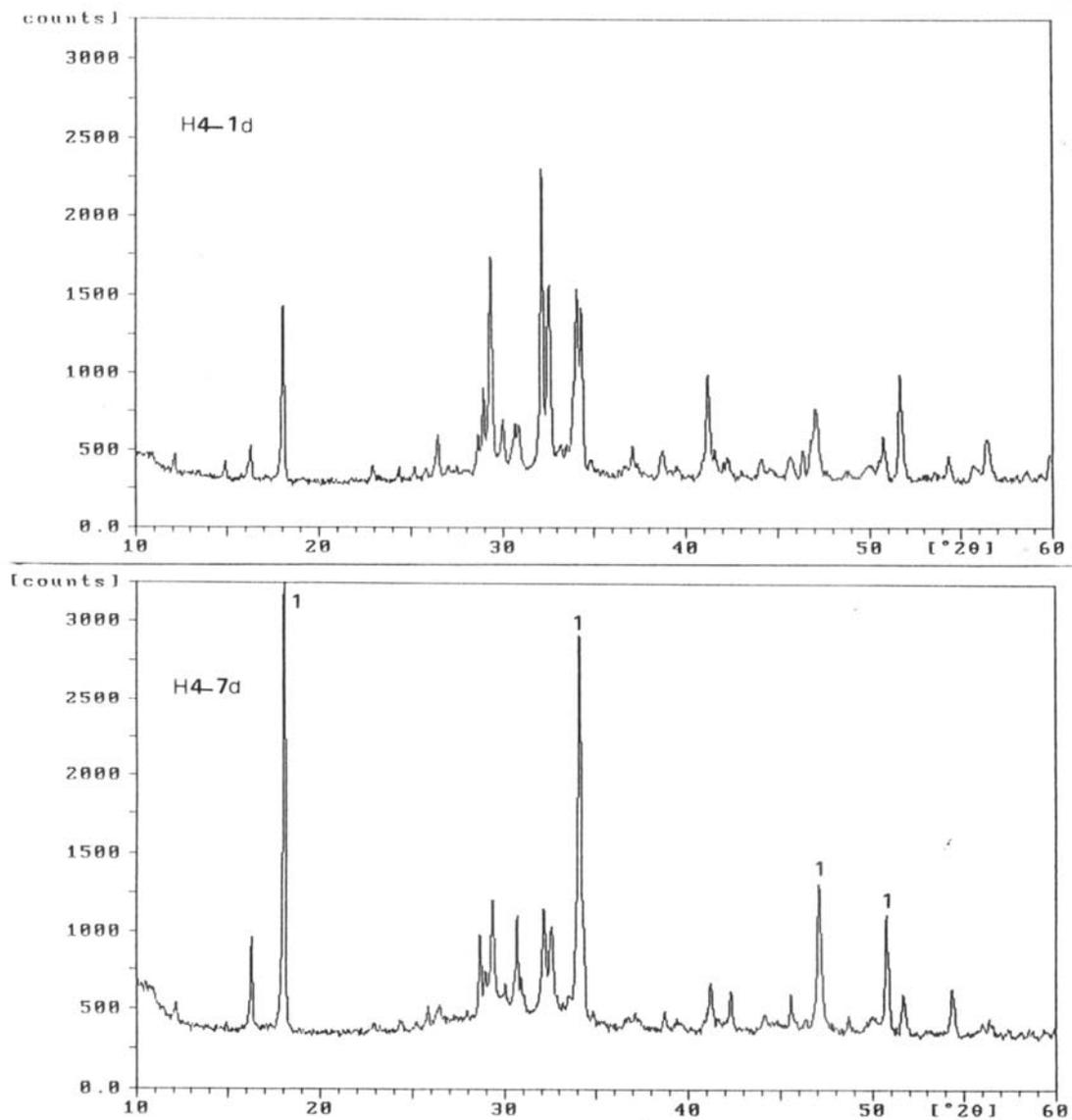


Figura N°15: Difractograma H4-24h y H4-7d

● = CaO Δ = C₂S x = C₃S o = C₃A
 1 = Ca(OH)₂ 2 = Ca₃SiO₃·5H₂O 3 = C-S-H

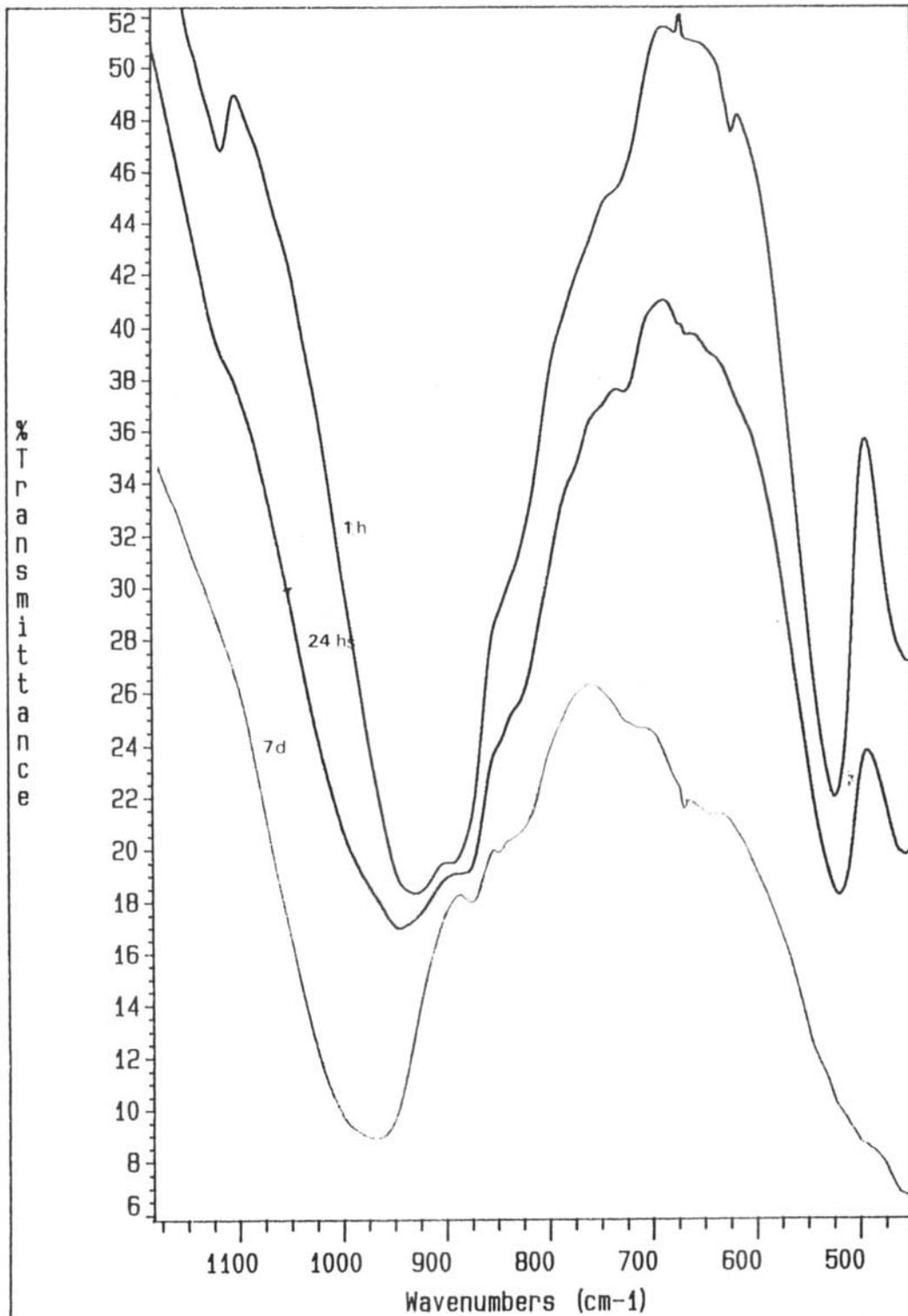


Figura N° 16: Espectro FTIR para M0, entre 1200 y 400 cm-1.

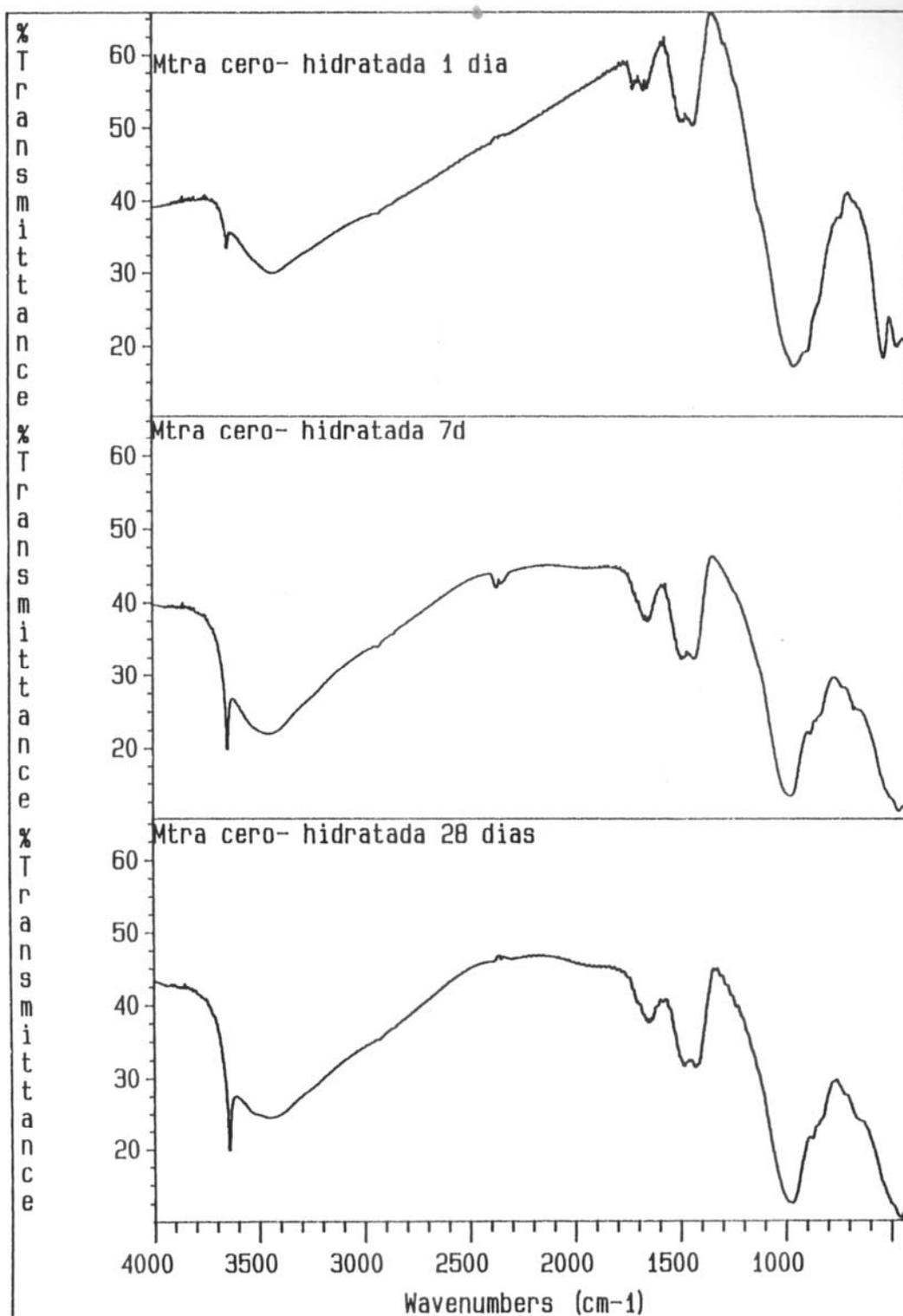


Figura N° 17: Espectro FTIR para M0 hidratada a 24 hs., 7 y 28 días.

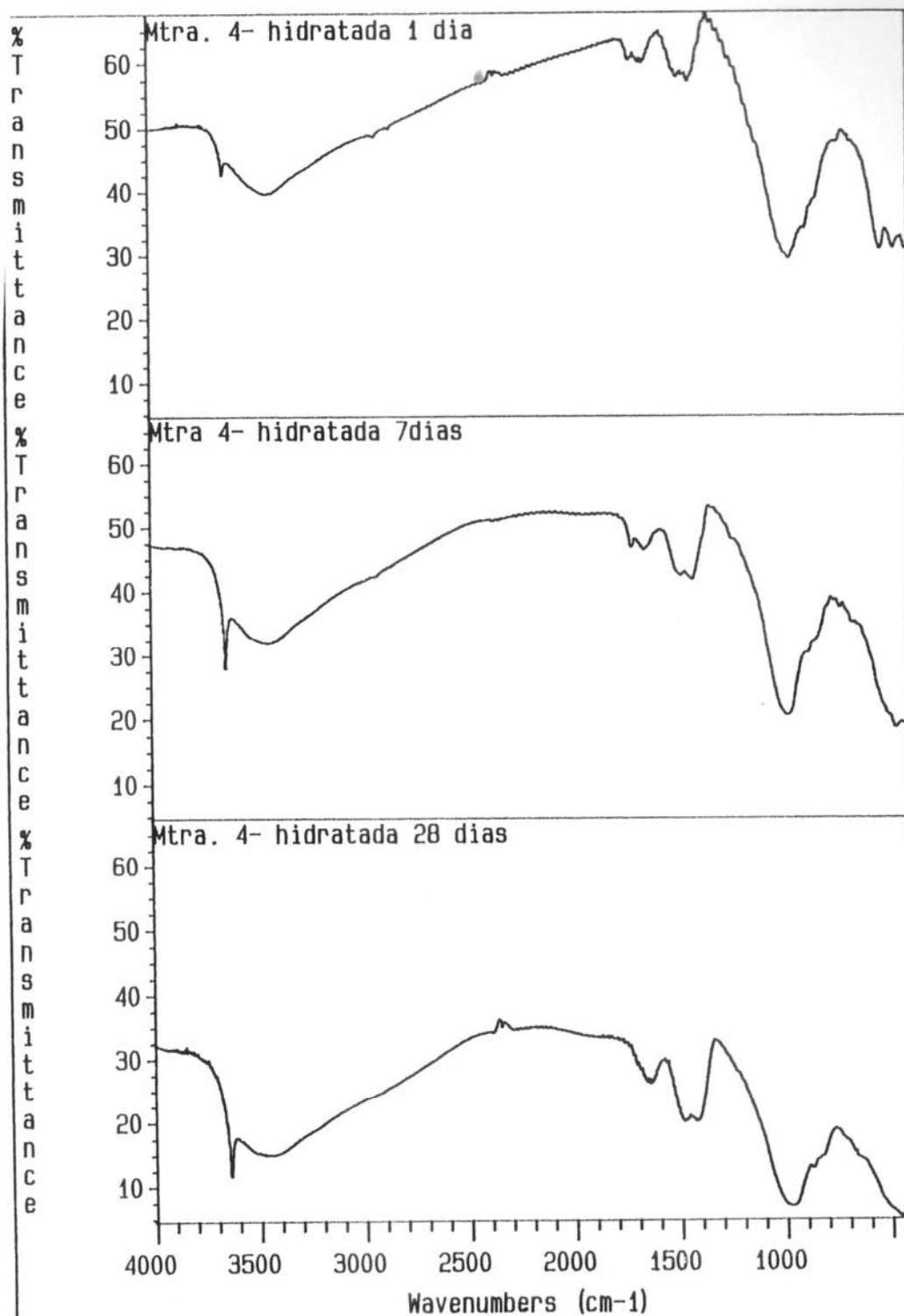


Figura N° 18: Espectro FTIR para M4 hidratada a 24 hs., 7 y 28 días.

4-6 Análisis Térmico

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las cuales se miden propiedades físicas de un material en función de la temperatura [Willard, 1994]. En este trabajo se han estudiado las distintas muestras a través de ATD (análisis térmico diferencial) y ATG (análisis termogravimétrico).

En el ATD, se observa el calor absorbido y emitido por un sistema químico midiendo la diferencia de temperatura entre este sistema y un compuesto inerte de referencia (alúmina en este caso) a medida que la temperatura aumenta a una velocidad constante [Skoog and West, 1993].

Cualquier transición que experimenta la muestra da como resultado una liberación o absorción de energía con la correspondiente desviación de su temperatura con respecto a la referencia. Una gráfica de diferencia de temperatura ΔT , en función de la temperatura programada T indica la temperatura de transición, si son reacciones endotérmicas ó exotérmicas, y una cuantificación de los mismos.

Por su parte la termogravimetría (TG ó ATG) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicas inducidas. La TG puede registrar directamente la pérdida de peso como función de la temperatura o del tiempo para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición [Willard, 1994].

4-6-1 de los Polvos Crudos

El ATD y el TG se realizan a menudo simultáneamente sobre una misma muestra, tal el sistema utilizado en este trabajo. Se realizaron ensayos con las muestras M0, M4, M5 y M6, las mismas se cargaron como polvo crudo, procediéndose según el siguiente programa de temperatura:

De 20 a 1450°C ----- 10 °C/ min.
 a 1450 °C ----- permanencia 30 min.
 De 1450 a 1350 °C ----- 40 °C/ min
 De 1350 a 1300 ° C ----- 20 °C/min.

En la figura N°19 se muestra el diagrama TG, ATD vs. T (°C) para la muestra cero y cuatro, comparativamente.

Durante el calentamiento y luego de la estabilización del sistema aparece un primer pico endotérmico, de gran magnitud, entre 860 - 890 °C correspondiente a la descomposición de la caliza. El desdoblamiento del pico en 867.7 y 888.7 °C haría pensar en la presencia de dolomitas u otra forma de CaCO_3 , pero no se han detectado por DRX ni FTIR.

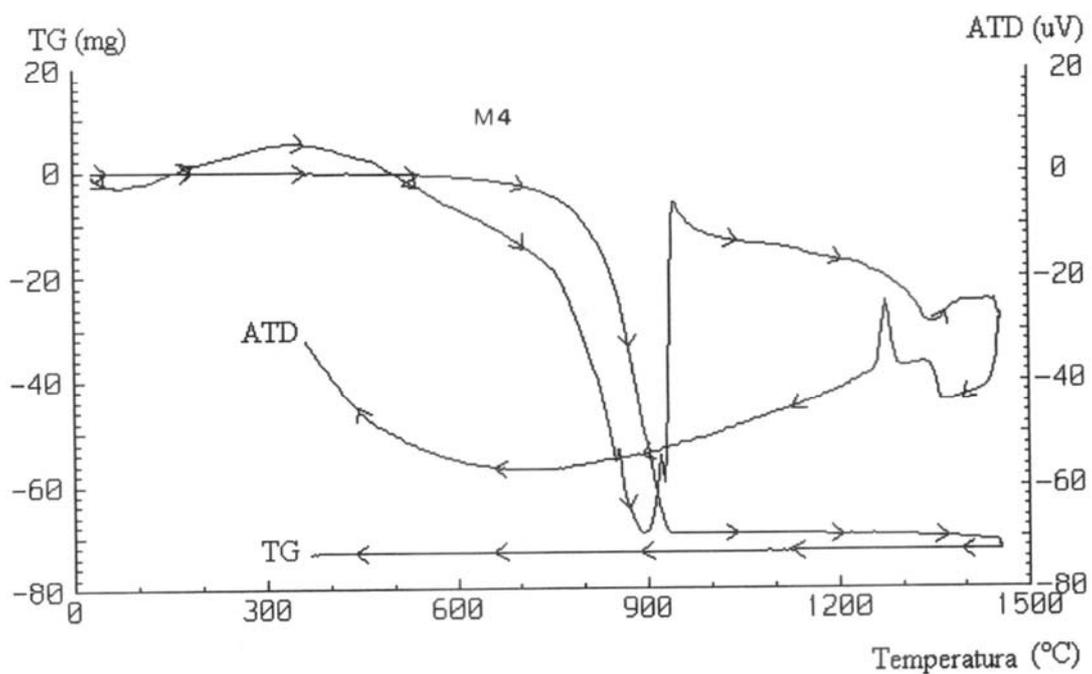
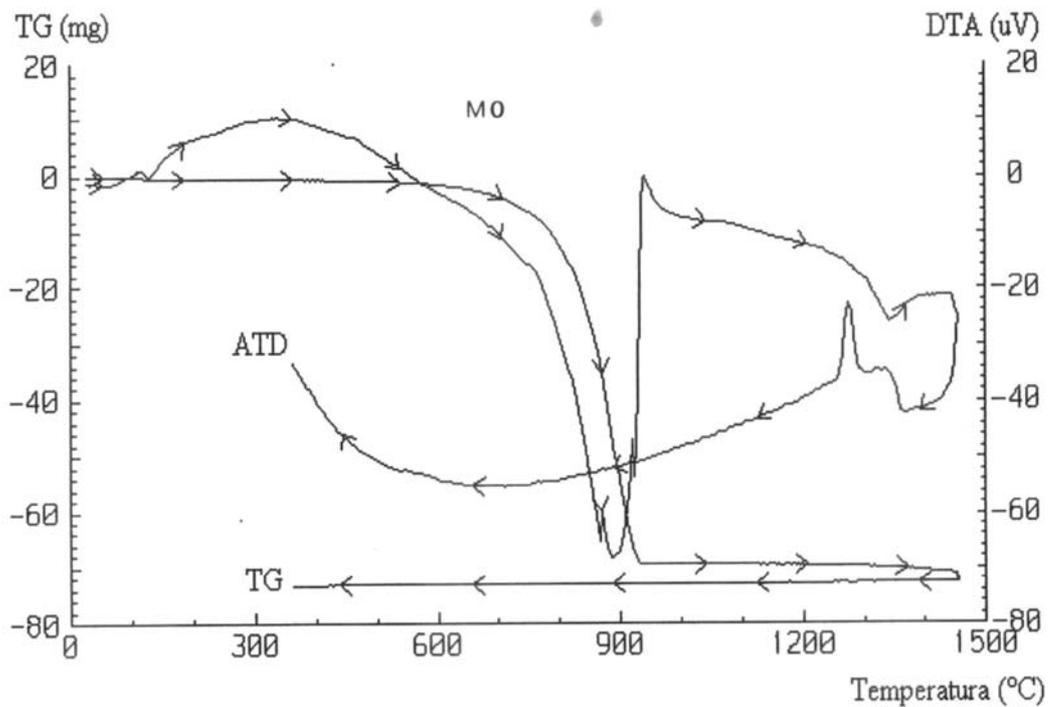


Figura N°19: Diagrama ATD/ATG para las muestras M0 y M4.

Superada la decarbonatación, y siempre durante el calentamiento, aparece la zona de reacción del CaO con los silico-aluminatos; se presenta como una banda endotérmica en la zona 950 - 1100°C. En las muestras analizadas esta zona no está bien definida como pico, ya que estas reacciones en estado sólido son mayoritariamente de control difusional, lo que genera bandas anchas y chatas en lugar de picos.

En 1234°C aproximadamente, aparece un pequeño pico exotérmico que sólo se observa en las muestras aditivadas y que además se incrementa con el aumento de la adición de cenizas; siendo mayor en la M6 y casi imperceptible en la M4. No ha sido posible identificar la transformación ocurrida a esta temperatura.

Al seguir aumentando la temperatura se observa un pico endotérmico a 1340°C, asignable a la formación de fase fundida (clinkerización).

Durante el enfriamiento se puede ver en la curva de ATD un pico exotérmico a 1275 °C intenso y debido a la solidificación de la fase líquida formada durante el calentamiento [Blanco et al., 1984].

Los diagramas ATD - TG correspondientes a las muestra M4, M5 y M6 presentan igual aspecto general, con ligeros corrimientos en las temperaturas de reacción, como se puede apreciar en la Tabla N°18.

Tabla N°18 : Temperaturas de reacción

Muestra	Temp. descomp.(°C) CaCO₃	Temp. de reacción (°C)	Temp. de clinkerización (°C) (calentamiento)	Temp. de cristalización (°C) (enfriamiento)
M0	867.7 - 888.7	950 - 1100	1340.3	1275.7
M4	850.7 - 893.1	950 - 1100	1324.1	1275.0
M5	868.1 - 894.2	950 - 1100	1345.6	1270.5
M6	861.7 - 895.0	950 - 1100	1342.5	1268.4

La pérdida total de peso y la entalpía ó calor de reacción, medidas para cada pico no varían significativamente de una muestra a otro. Lo enunciado se muestra en las tablas N°19 y N°20, respectivamente.

Tabla N°19: Pérdida total de peso por calentamiento, expresada en %.

Muestra	Pérdida de peso (%)
M0	34.58
M4	34.64
M5	34.66
M6	34.49

Tabla N°20 : Entalpías de reacción

Muestra	Entalpía J/g segmento 1272 -1396°C (calentamiento)	Entalpía J/g segmento 1306 - 1250 °C (enfriamiento)
M0	- 10.971	3.5455
M4	- 10.55	3.6103
M5	- 10.739	3.4471
M6	- 10.89	3.3464

Si bien no hay cambios importantes en los calores de reacción y cristalización caben los siguientes comentarios:

Si observamos la figura N°20, donde se amplía la zona de clinkerización 1272 - 1396 °C, se puede apreciar una modificación de la forma del pico endotérmico. Este se ensancha al aumentar el porcentaje de adición. La falta de definición de la temperatura de clinkerización al introducir las cenizas al sistema, puede deberse a problemas de tipo difusional, que aumentan el rango de temperaturas donde ocurre la reacción e involucran un incremento de la entalpía de reacción para la serie aditivada. La entalpía observada para la muestra M0 fue mayor que para las de la serie (Ver Tabla N°20).

La muestra cero tiene, en cambio, una temperatura bien definida 1340.3°C, superior a la de la muestra 4 pero inferior a la registrada para la 5 y 6. Podría pensarse que la adición de cenizas, en pequeña proporción < 0.5%, actúa como fundente bajando ligeramente la temperatura de inicio de la clinkerización con respecto a la referencia, situación esta concordante con lo observado en el ensayo de C.P.E.

En el pico de cristalización durante el enfriamiento, las diferencias en su forma no son importantes, pero sí merece un comentario la variación de la temperatura, como se observa en la tabla N°18 y figura N°21. Dicha temperatura para la muestra cero es de 1275.7°C, similar a la correspondiente a la muestra 4. Pero si se observa la serie aditivada, se verá una disminución de la temperatura con el aumento del porcentaje de adición. Esto es, al aumentar el porcentaje de adición la muestra solidifica a temperatura menor. Por lo tanto conserva por más tiempo su estructura de vidrio (amorfa). Esto se relaciona con la disminución del calor involucrado en el proceso, tal como se observa en la tabla N°20. La entalpía, aunque en pequeña magnitud, disminuye al aumentar el porcentaje de adición.

Para la muestra cero, la temperatura de cristalización es mayor a la registrada para la serie aditivada en los casos M5 y M6, pero el calor involucrado sólo es superado por M4. Lo anterior unido a lo registrado durante el calentamiento, nos permite deducir que la muestra cero tiene un comportamiento totalmente diferente al de la serie aditivada. Además, dentro de la serie, el comportamiento es diferente en aquellas muestras con bajo porcentaje de adición (< 0,5%).

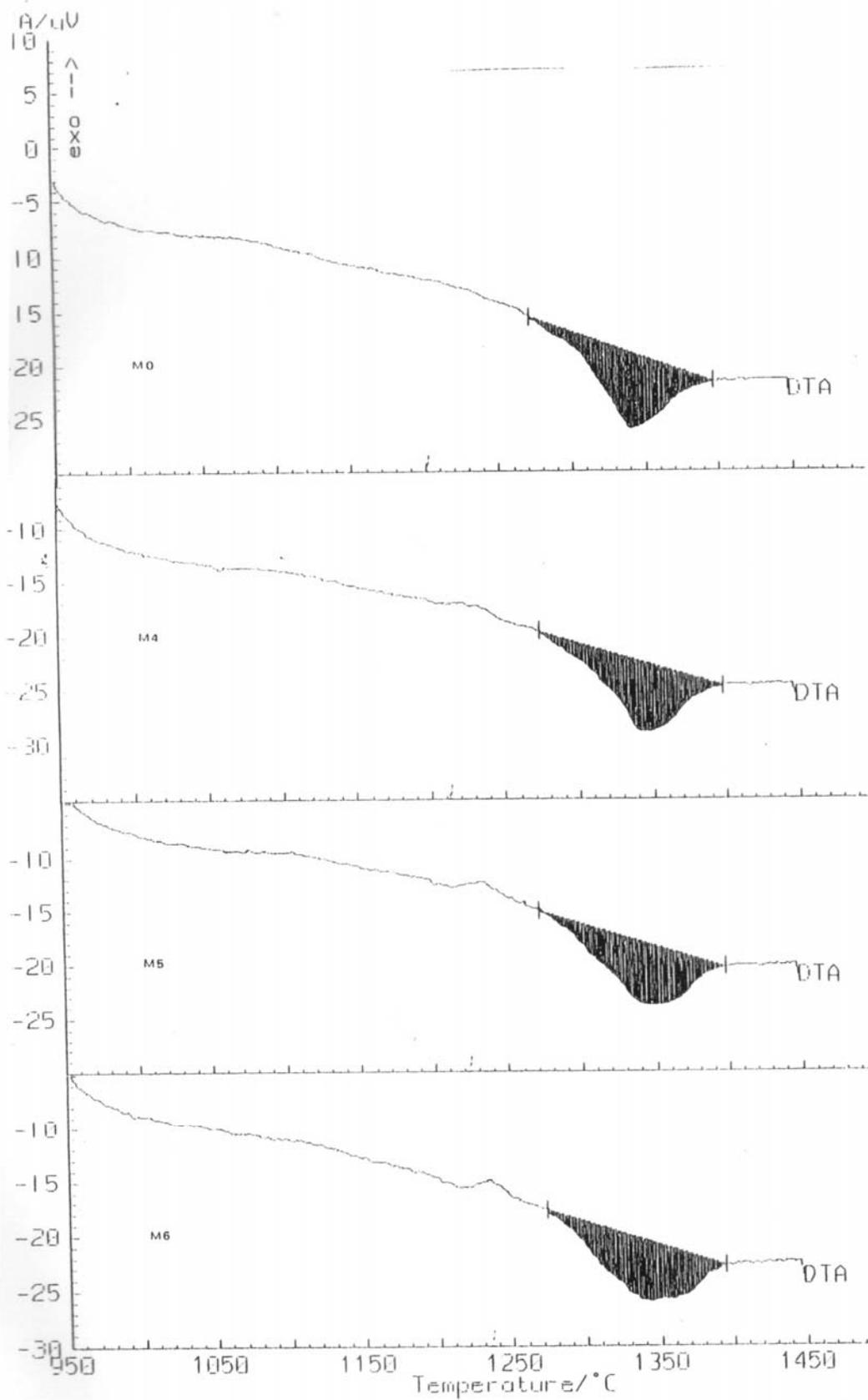


Figura N°20: ATD - Zona de clinkerización, 1272 - 1396°C (Calentamiento)

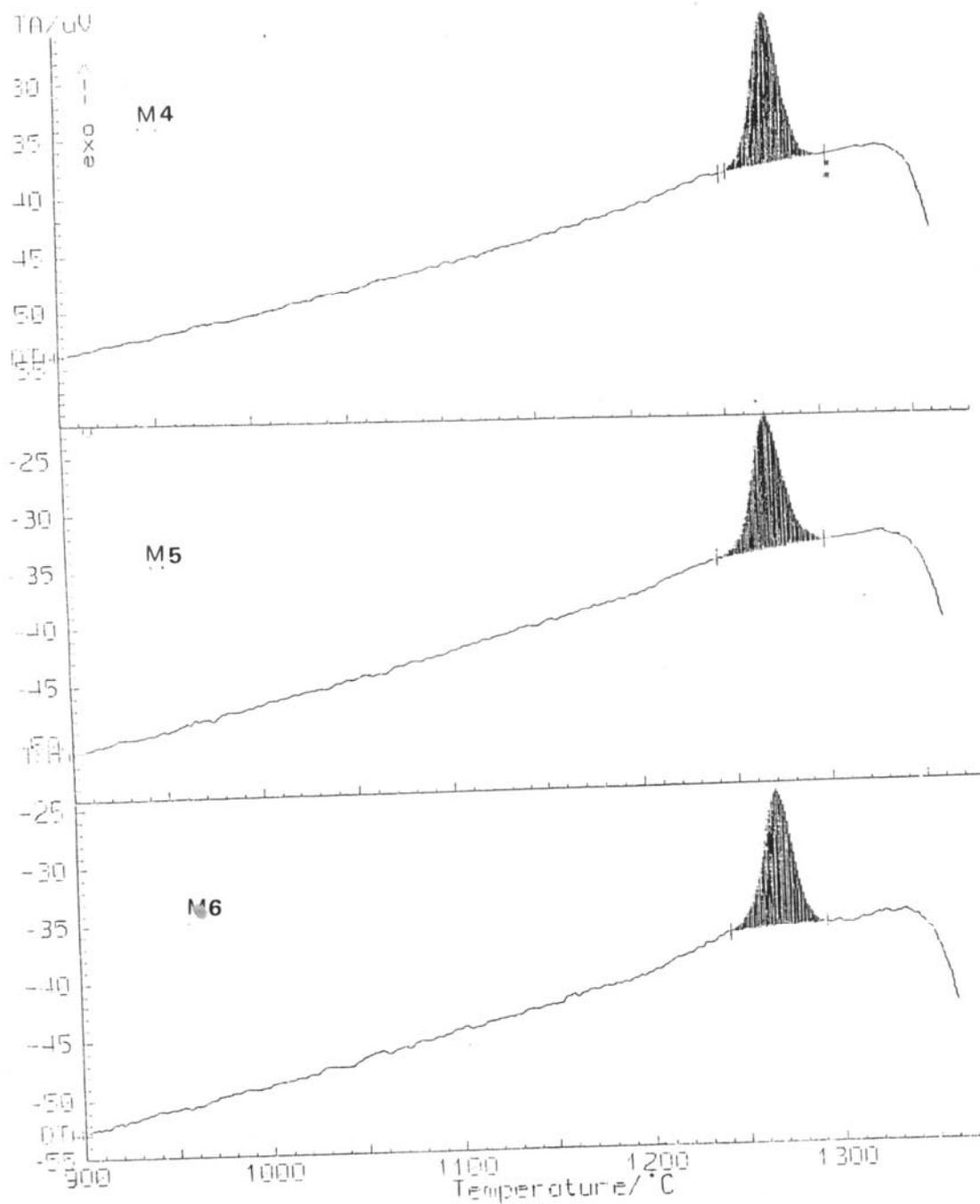


Figura N°21: ATD - Zona de cristalización, 1250 - 1360°C (enfriamiento).

4-6-2 de los clinkers hidratados 28 días

La figura N°22 presenta las mediciones ATD/ ATG correspondientes a las muestras M0 y M4 hidratadas por 28 días (H0-28d y H4-28d), en forma comparativa.

Observando las mismas se detectaron dos picos endotérmicos bien definidos en la muestra cero a las temperaturas de 130 y 200°C. Los mismos son debidos a la deshidratación del C-S-H [El-Didamony et al., 1996], [Mackenzie, 1972], [Klimesch et al., 1996]. El primer pico endotérmico también se presenta en la serie aditivada pero a temperaturas ligeramente mayores. El segundo pico, sólo se observa como hombro en estas últimas muestras y además la temperatura se corre ligeramente a menores valores.

El pico endotérmico de deshidratación del gel C-S-H se ha reportado también como una banda ancha entre 140 - 230°C [Saad et al., 1996] ó como un pico único a 120°C [Oriol y Pera, 1995], [Bensted, 1974], [Mackenzie, 1972], que se corre a mayores temperaturas con el tiempo de hidratación [Oriol y Pera, 1995].

El escalón mostrado en la curva TG confirma lo anterior ya que presenta bordes redondeados típico de sustancias que contienen agua zeolítica, la cual se pierde sin producir un sensible cambio estructural [Taylor, 1967].

La diferencia entre la muestra H0 y la H4 cuyo comportamiento, se observó, era similar al resto de la serie, se puede deber al tipo de gel C-S-H formado durante la hidratación, que requieren o no dos etapas de deshidratación. Tal es el caso de la gyrolite, $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2$, reportado por Mackenzie [Mackenzie, 1972] con dos picos endotérmicos a temperaturas similares a las detectadas en la H0 ó tobermorita gel con un amplio pico en esta región al igual que el C-S-H I y II entre otras.

Esta diferencia es debida a que se trata siempre de compuestos de igual naturaleza con diferente relación Ca:Si y un número variable de moléculas de agua adsorbidas.

Ambos picos endotérmicos están acompañados por pérdida de masa. Dicha pérdida de masa, expresada como pérdida total hasta 450°C, se muestra en la tabla N°21. Esta masa corresponde al agua libre más la deshidratación del gel.

Tabla N°21 : Pérdida de peso total hasta 450°C

Muestra	Pérdida de peso (%)
0	16.41
1	18.31
2	19.08
3	17.57
4	15.90

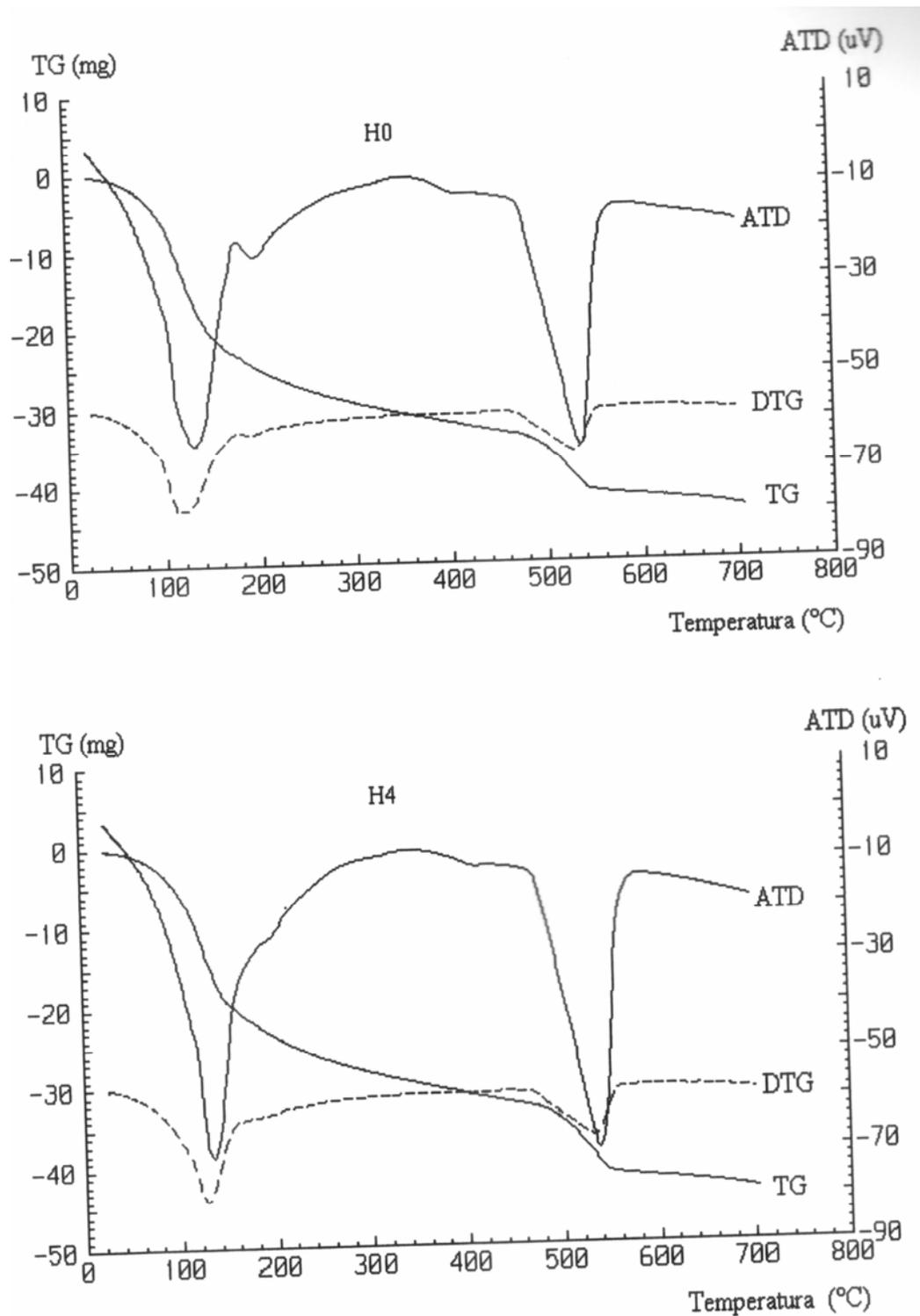


Figura N°22: Diagrama ATD/ATG para M0 y M4 hidratadas 48 hs.

La pérdida de peso mencionada anteriormente guarda en la serie aditivada, una relación lineal con la superficie específica Blaine. La figura N°23 representa esta relación para las muestras M1 a M4. Obsérvese que a mayor superficie específica menor es la pérdida porcentual de masa hasta 450 ° C.

Debido a la cantidad de variables que intervienen en esta etapa, muchas son las causas que han podido determinar este comportamiento dificultando su interpretación. Sin embargo, es útil recalcar que una vez más, la muestra cero se comporta de manera diferente a la serie aditivada, posiblemente debido a la formación de un gel con distinta relación Ca:Si y/o un número diferente de moléculas de agua.

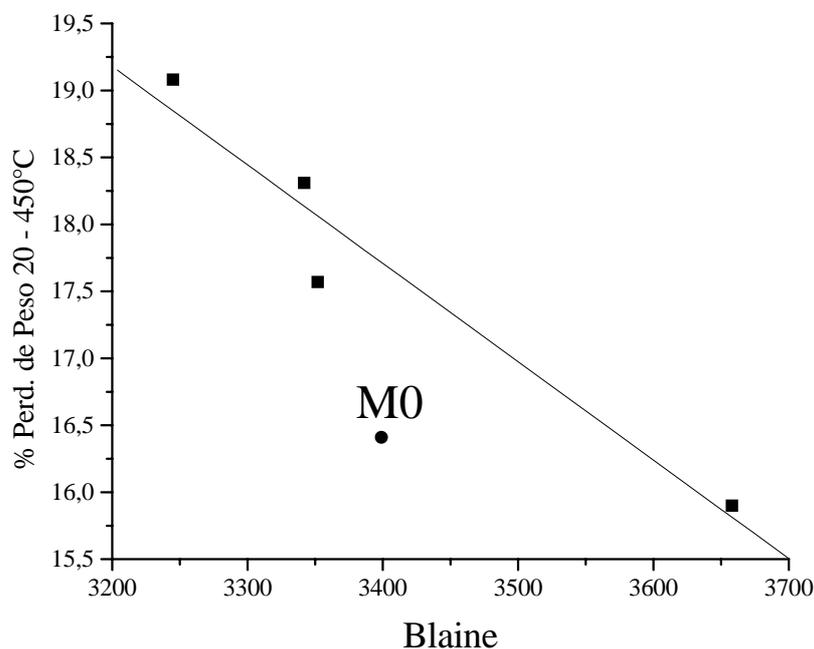


Figura N°23: Pérdida de peso hasta 450°C vs. Blaine.

El tercer pico endotérmico observado a 530°C se atribuye a la descomposición del CH. A esta temperatura se reporta la descomposición del CH cristalino [Oriol y Pera, 1995], [Bensted, 1974], producido por la hidratación de las fases silicatos. Este CH se distingue claramente del pico de menor intensidad y a menor temperatura (normalmente en las proximidades de 490 °C) que suele aparecer en las etapas iniciales de hidratación debido al hidróxido de calcio formado por exposición al aire de la cal libre.

El pico endotérmico, anteriormente mencionado, aparece a igual temperatura para todos los clínters de la serie e incluso para la muestra cero. Todos presentan una pérdida de masa similar, que por pertenecer a la descomposición de CH puede relacionarse con el avance de la hidratación más que con el porcentaje de adición. En consecuencia se discutirá más adelante junto con la resistencia mecánica.

La tabla N°22 muestra la pérdida de peso correspondiente a la descomposición del CH y la pérdida total de peso hasta la temperatura final.

Tabla N°22 : Pérdida de peso (TG), entre 200 - 700°C y 450 - 700°C.

Mtra N°	Blaine	% Δm 450-700°C	% Δm 20-700°C
0	3399	4.95	21.39
1	3342	5.40	23.71
2	3245	5.37	24.45
3	3352	5.18	22.75
4	3658	5.44	21.34

Al igual que lo mencionado anteriormente para el primer tramo de temperatura, la pérdida total de peso presenta una relación inversa con la superficie específica Blaine dentro de la serie. Una vez más la M0 queda fuera, lo enunciado se muestra en la figura N°24.

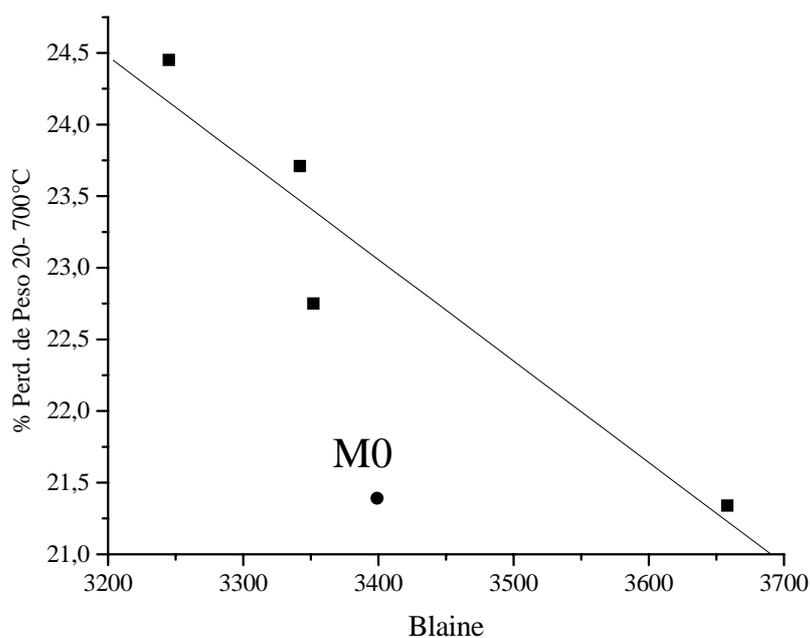


Figura N°24 : Pérdida de peso entre 20 - 700 °C vs Blaine

4-7 Calorimetría Diferencial

La medida del calor de las reacciones lentas, prolongadas y progresivas que es el caso en particular de casi todas las reacciones donde intervienen sólidos, presenta algunas dificultades. En ellas no es posible, como en las reacciones rápidas, definir el momento en que la reacción ha terminado, tal el caso de la hidratación del cemento que dura varios meses e incluso años. Algunas de las técnicas que se han reportado para este sistema [Gainza y Da Cruz, 1977] [Gainza et al., 1974], se van perfeccionando con el tiempo y la disponibilidad de métodos más sensibles de medición.

El desarrollo del termopar como instrumento para la medida exacta de la temperatura, realizado por Le Chatelier en el siglo pasado (Bull. Soc. Franç. Minér., 10, 204, 1887) condujo a la extensa aplicación de las técnicas para la obtención de las curvas de calentamiento y enfriamiento, técnicas que aún hoy se emplean [Taylor, 1967] y se usan tanto en cemento como en hormigones [Cano Olazábal y Traversa, 1977].

El método consiste en detectar los cambios de energía que sufre una muestra que se hidrata junto con una materia inerte en iguales condiciones, midiendo de manera continua la diferencia de temperatura que existe entre ambos materiales durante el proceso. Esta medición se realiza por medio de un galvanómetro muy sensible y un termopar adecuado. El galvanómetro se desviará de su cero para dar un “pico” en la curva que representa las diferencias de temperatura (ΔT) en función del tiempo ó la temperatura (T), cuando sucede un cambio que implique liberación ó absorción de energía [Taylor, 1967].

En este trabajo como muestra de referencia se utilizó Mullita sintética, sinterizada con igual tamaño de partícula que el clínker y densidad 3.1 g/cm³. La misma es totalmente inactiva en agua.

Cantidades estipuladas de sólidos secos (muestra a hidratar y referencia) se introdujeron en los recipientes portamuestras con los extremos del termopar diferencial cromel - alumel inmersos en cada uno de ellos.

Todo el sistema - consistente en dos vasos Dewar aislados, como se indicó en II-1-15 - se estabilizó a una temperatura de 19 - 20 °C al igual que un recipiente conteniendo agua destilada.

Luego de lograda la estabilización se procedió a inyectar simultáneamente en cada uno de los recipientes portamuestras igual cantidad del agua destilada recién mencionada (w/c= 0,4 y w/s= 0,4). Se homogenizó el sistema agua - sólido a través de golpes suaves hasta visualizar un mojado total, se cerró el equipo y se procedió a la medición de la evolución térmica a través de un registro Δt vs tiempo.

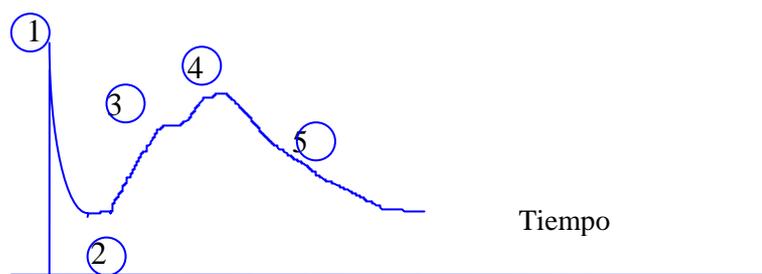
La velocidad de carta elegida fue de 6 cm/h, durante la primera hora y media y luego 2 cm/h hasta el final del ensayo, esto es 48 horas. Si bien se obtuvo un registro continuo, la información tomada de la carta (divisiones vs. tiempo) se levantaron y se

procesaron a través de un programa de cálculo bajo window (Quatro Pro y Microcal 4,1). Durante la primera hora y media de ensayo se tomó una lectura cada 5 min., luego 1 lectura por hora hasta 48 horas, esto hace un total de 67 observaciones para cada muestra.

Todos los datos así relevados se detallan en la Tabla N°23, donde se ha tabulado la observación (en unidades arbitraria) vs el tiempo para cada uno de los ensayos de M0 a M6. Si se desea conocer el valor de temperatura correspondiente basta multiplicar el valor de la observación por 1.46 °C/ 100 unidades y este valor (en °C) se deberá sumar a la temperatura de referencia, 20 °C.

Análisis de los resultados:

Las curvas, unidades vs. tiempo, obtenidas para las distintas muestras varían significativamente unas de otras (situación que ya describiremos), pero en primer lugar se discutirá la forma general de las curvas y las zonas que quedan determinadas.



El esquema anterior representa una curva típica obtenida durante la hidratación de los clinkers.

Obsérvese, a modo de ejemplo, la Figura N°25 que representa la curva correspondiente a la muestra cero en unidades arbitrarias vs. tiempo. La velocidad de hidratación durante los primeras 48 horas sigue aproximadamente el siguiente orden $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Sin embargo, dos preparaciones de estos mismos compuestos no se hidratan exactamente a la misma velocidad pues sus reactividades pueden afectarse por diferencias en la finura y la velocidad de enfriamiento del clínker. Deben tenerse en cuenta factores como la presencia de impurezas y de otros componentes del cemento que pueden interferir. Por ejemplo, alita y belita se hidratan más rápidamente de los que lo hacen el C_3S y el C_2S puros debido a la presencia de átomos de impurezas en la estructura. La hidratación del C_3A y la fase ferrítica también se ven afectadas por la presencia de impurezas [Mindess and Young, 1981].

Tiempo (horas)	M0 Unidades	M1 unidades	M2 unidades	M3 unidades	M4 unidades	M5 unidades	M6 unidades
0	0	0	0	0	0	0	0
0,08	58,5	23,5	23,5	45,5	50	34,4	65
0,17	62	23	25,5	46,5	48,5	34,4	60
0,25	57,5	21,5	25	43	46	32	55
0,33	52,5	20	24	39	43	29	50
0,42	49,5	19	22,5	35	40	26,5	45
0,5	46	17,8	21	32	37,5	24	41
0,58	42,5	16,8	20	29	35	22	36,5
0,67	39,5	16	18,5	26	33,5	20,5	33
0,75	37	15,3	17	24	31,5	20	31
0,83	35	14,8	15,5	22	29,5	19	28
0,91	33	14,5	14,5	20,5	28,5	18,5	25,5
1	31,5	14,2	13	19,5	27,5	18,3	24
1,08	31,5	14,1	12,5	18,5	26,5	18	22,5
1,17	29,8	14	12,2	17,8	26	18,2	21,5
1,25	28,5	13,8	12	17,2	25,5	18,4	21
1,33	28	13,6	11,8	16,6	25	19	20
1,42	27	13,5	12,5	16	25	19,8	19
1,5	26,5	13,8	13	15,5	25,5	20,2	18
2	26,5	16,2	14,5	17,5	29	19,5	19
3	34	26	24,5	25	37	18	30
3,5	37	32	29,5	29	38	20	32,5
4	39	38,5	34	34,5	38	22,3	35

Tabla N°23: Observaciones (en unidades arbitrarias) a los distintos tiempos de hidratación.

Tiempo (horas)	M 0 Unidades	M 1 unidades	M 2 unidades	M 3 unidades	M 4 unidades	M 5 unidades	M 6 unidades
5	42,5	47,7	41,5	42	37	27,5	40
6	45,5	55,5	44,5	45	36	31,2	45,5
7	46,5	58	46	46	36	33,5	51
8	48	58,5	46,5	46	37,5	34	54
9	50	57	46,5	46,5	41	34,5	56
10	53,5	56,3	47	48	45	35	56
11	56	55,8	47	49	49,5	35,2	57
12	58	55,5	47,8	51	55	35,8	58
13	59,5	54,6	49	53	59	37	59
14	60,5	54	49,5	54,5	62	38,2	60,5
15	61,5	53,6	51	55,5	65,5	39	62
16	61,5	53	52,5	55,7	67	40,5	63
17	62,1	52	52,3	56	68	42	64
18	61,5	51,4	51,5	55,7	68,5	43	64,5
19	60	50,5	50,5	55	69	44	64,5
20	58,5	48,8	49,5	54	69,5	45,2	65,5
21	57,5	47,7	48,5	52	67	46,2	64,5
22	55,5	47	47,5	50,5	66	48	64
23	53,5	45,5	45,5	49	64	50	62,8
24	52,5	44,2	44	47,5	63	51,6	61,5
25	50,8	43,2	43	46	60,5	53	60
26	48	42,2	42	45	58,5	53,6	58,5
27	45,5	41,2	41	43,8	56	54,3	56,5

Tabla N°23: Continuación.

Tiempo (horas)	M 0 unidades	M 1 unidades	M 2 unidades	M 3 unidades	M 4 unidades	M 5 unidades	M 6 unidades
28	44	40	38,5	42,5	54	55,2	55,5
29	43	39	36,5	41,5	52	55,3	53,5
30	42	38	35,5	40	49,5	54,7	51
31	41	36,8	34	38,5	48	54	48
32	39	36,2	32	37,5	46,5	53	45,5
33	38	35	30,5	36,5	44	51,7	43
34	37	33,5	29	36	42,5	50,8	41
35	36,5	32	27,3	34,5	41	48	39,5
36	35	31	26	33,5	39	46,7	38
37	34	30	25	32,5	38	45,2	36,2
38	32,5	29	24	31,2	36,5	43,4	35
39	31,5	27,2	23	30	36	42,5	34
40	30,7	26,8	22	28,5	34	41	33
41	29,5	26,8	21	28	32	39	32
42	29	26,4	19,5	27	31	37,2	31
43	28,5	26	18,8	26,5	30,5	37	29,5
44	28	25,2	18,3	25,2	29,5	34,8	28,5
45	27	24,8	17,8	24,2	28,5	33,4	28
46	26,5	25,8	17	24	26,5	33	26,5
47	26	25	16,5	22,8	25	31,5	26
48	25	24	16	22,5	24	30,5	24,8

Tabla N°23: Continuación.

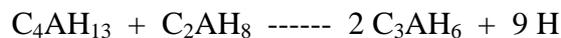
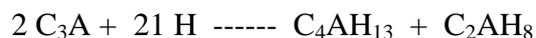
La mezcla de clínker de cemento portland con agua va acompañada por el desprendimiento de calor y es seguida por el llamado fraguado relámpago de la pasta, similar a lo observado durante la hidratación del C_3A .

Fraguado y endurecimiento son términos prácticos, careciendo de significado teórico; el principio y el fin de fraguado se definen por métodos de ensayo, que determinan el tiempo en que una pasta pura de cemento muestra una resistencia arbitrariamente definida a una deformación particular [Taylor, 1967] (por ej. mediante el ensayo de Vicat).

La etapa que hemos llamado 1 en el esquema, se desarrolla al momento en que el agua se pone en contacto con el clínker. El calor desarrollado corresponde al mojado y solubilización superficial de las partículas [Scian et al., 1991]. El agua se satura de hidróxido de calcio producido por la hidrólisis del C_3S y el aluminato cálcico. Conjuntamente a la disolución de estos iones, se disuelven con rapidez los hidróxidos alcalinos del clínker. La cinética de este proceso es rápida y el control químico.

A esta etapa sigue un período de aparente inactividad, conocido como “período durmiente” ó de inducción 2, esta etapa determina que el cemento permanezca en estado plástico por algunas horas. La razón de existencia de la etapa 2 está causada por la necesidad, desde el punto de vista químico, de adquirir una determinada concentración de los iones en solución - formación de núcleos de tamaño crítico - antes de iniciarse la precipitación de los productos de hidratación. El final del período durmiente determina el inicio del fraguado del cemento portland.

Las bandas 3 y 4 corresponden al calor involucrado en reacciones de hidratación. En las condiciones alcanzadas en la etapa 2, podrían precipitar un aluminato cálcico del tipo hexagonal, que más tarde posiblemente se convertirá en la fase cúbica C_3AH_6 , determinando la etapa 3. Es difícil establecer cual de los hidratos hexagonales se forma en un primer momento ya que todos tienen igual estructura, Mindess [Mindess and Young, 1981] propone la siguiente secuencia:



Estas reacciones se adelantan, en nuestro caso, a la hidratación de los silicatos por la ausencia de yeso, adicionado al cemento portland con el único propósito de evitar estas reacciones de precipitación que conducen al fraguado relámpago.

Previo al máximo t_4 , se observa un período de aceleración que determina en su punto máximo el final de los procesos de formación de los núcleos de los hidratos y el inicio de la ganancia de resistencia de la pasta debido al crecimiento y entrecruzamiento de éstos últimos. Por ello este máximo se suele correlacionar con el final del fraguado [Alumno Rosetti y Medici, 1995]. Este proceso controlado químicamente se origina por la formación de productos de hidratación a partir de los silicatos:

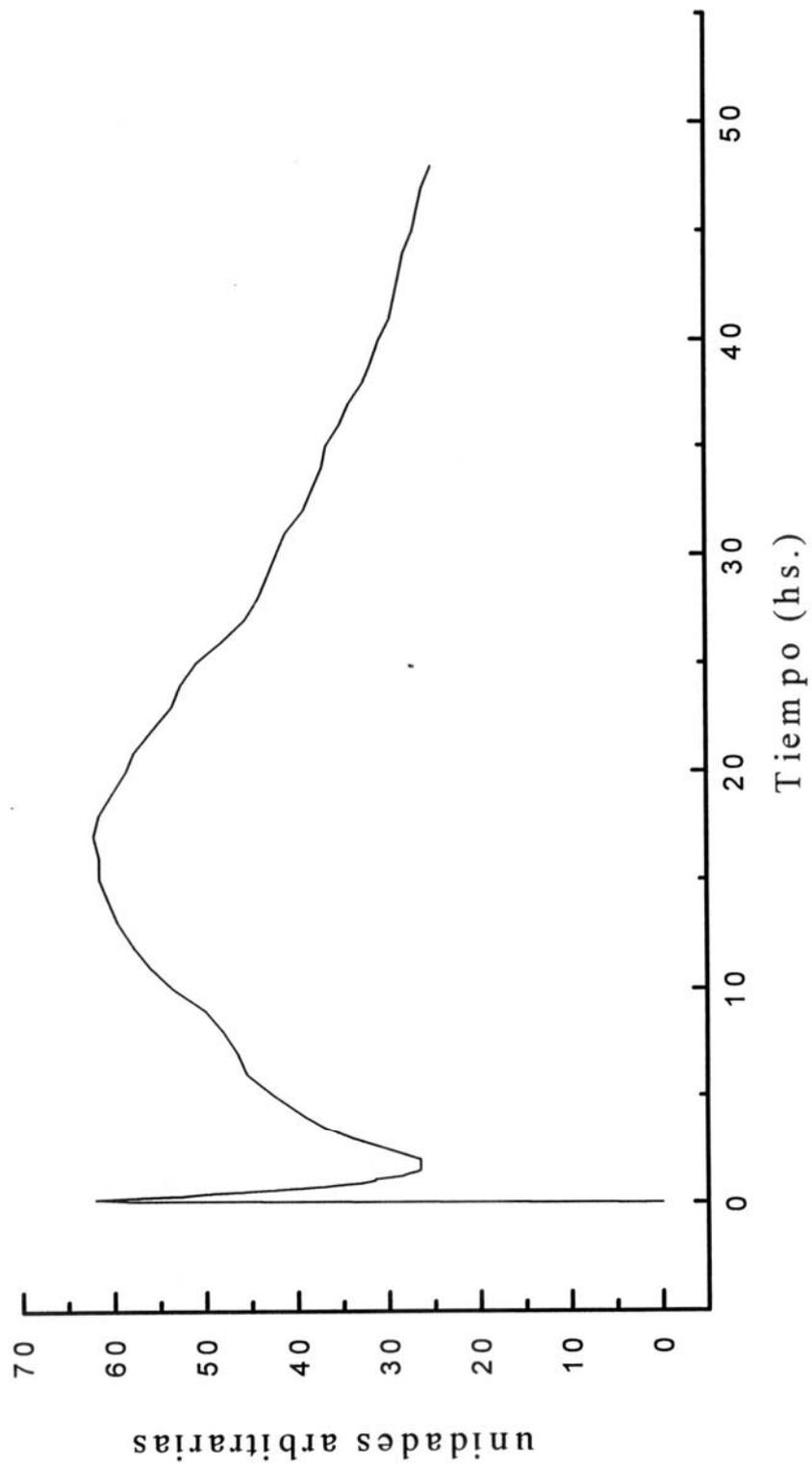


Figura N°25: Curva unidades arbitrarias vs. tiempo, correspondiente a M0



C-S-H : Tobermorita

Aparentemente [Mindess and Young, 1981], el CH cristaliza desde la solución, mientras que el C-S-H se desarrolla sobre la superficie de los granos de C_3S , cubriéndolo. Así al continuar la hidratación crece la capa formada e interfiere, actuando como barrera, entre el material sin hidratar y el agua. Por ello los iones deben difundir para alcanzar el material anhidro. Esto determina un período de desaceleración controlado química y difusionalmente. El movimiento de los iones a través de las capas de C-S-H determina la velocidad de reacción en la etapa 5, lo cual viene controlado por difusión. Estos procesos son más lentos a medida que el ancho de la barrera crece, por lo tanto tiende a completarse a muy largo plazo. Esta etapa determina la velocidad de ganancia de resistencia.

Las etapas antes discutidas se observan en todas las muestras ensayadas, pero se presentan variaciones en los distintos tiempos a los cuales se alcanzan los diferentes máximos. La Tabla N°24 resume esta información y la figura N°26, muestra las curvas calorimétricas de la serie aditivada. La curva de la muestra cero ya se mostró en la figura N°25.

Tabla N°24: Tiempo al que transcurren las distintas etapas de hidratación del clínker

Muestra	% de adición	Blaine cm ² /g	t1 (min.)	t3 (hs.)	t4 (hs.)
M0	--	3399	9	6.11	16.8
M1	0.005	3342	7	8.03	17.6
M2	0.01	3245	9	7.04	16.5
M3	0.02	3352	8	7.04	17.1
M4	0.04	3658	6	3.58	19,9

El tiempo t1 indicado en la Tabla N°24 corresponde al máximo del primer pico exotérmico, etapa de hidratación que hemos llamado 1. Cuando el clínker se pone en contacto con el agua hay un período de rápida evolución de calor que determina el máximo mencionado. Esta etapa de solvatación superficial y disolución de iones mide la velocidad en que dichos iones se fomen en la superficie de los granos de silicatos, es un proceso rápido y está controlado químicamente. En consecuencia, a mayor superficie específica del clínker mayor es la velocidad de disolución y t1 es menor. Al aumentar el porcentaje de adición hemos visto, que la superficie específica aumenta, por lo tanto, t1 debería ser menor al pasar de la muestra 1 a la 4 y así ocurre.

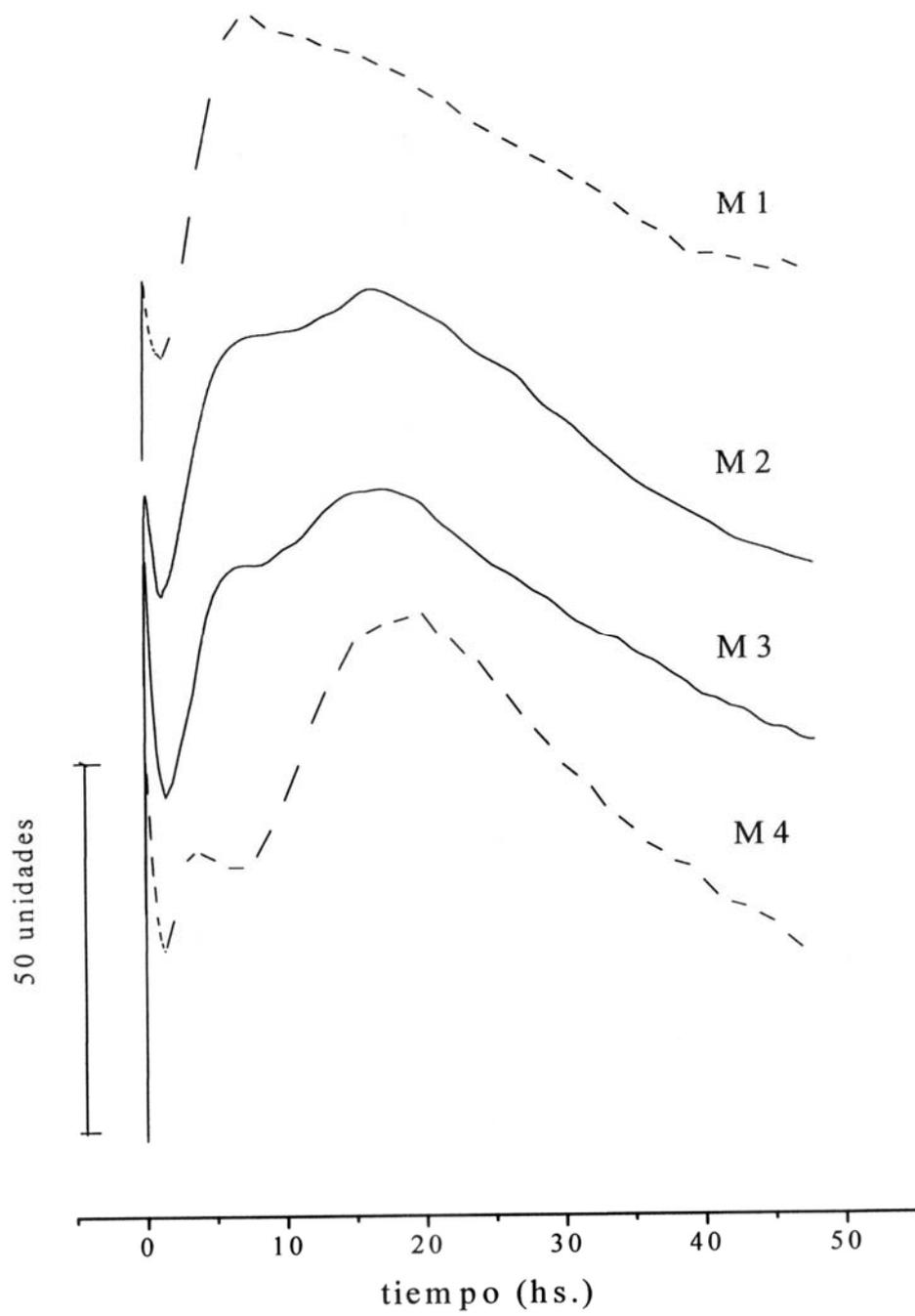


Figura N°26: Curvas calorimetricas de la serie aditivada.

La figura N°27 representa la variación del tiempo t_1 en función del Blaine, justificando lo postulado anteriormente.

Aquí observamos nuevamente, lo que ya se detectó por otras técnicas, y es que M0 queda fuera de las curva definida por la serie aditivada.

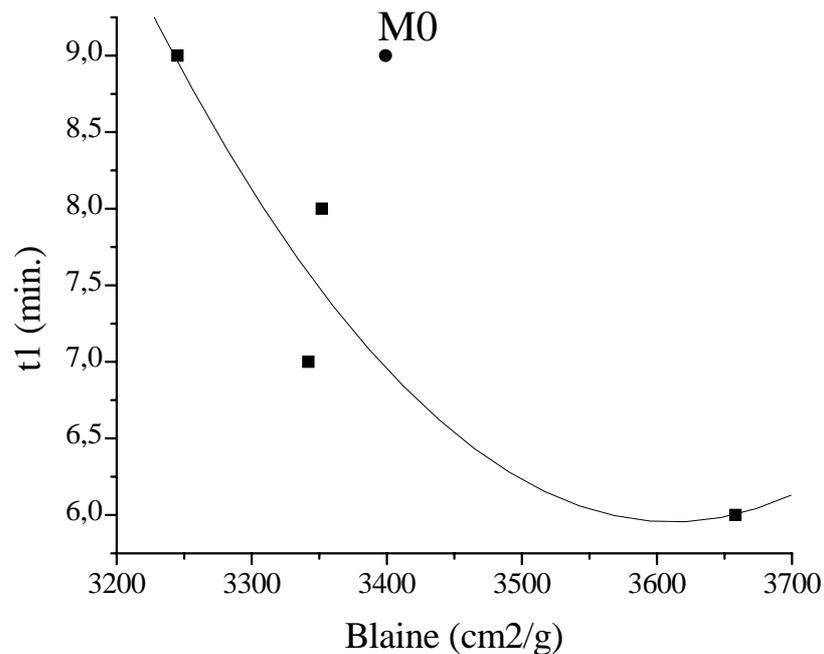


Figura N°27: Tiempo t_1 (min.) vs. Blaine (cm²/g)

El tiempo t_3 indica el tiempo al que aparece el máximo del período que llamamos 3. En esta etapa hemos indicado que se inician las reacciones de precipitación de los aluminatos. Debido al control químico de la misma, t_3 dependerá de las concentraciones que los iones alcancen en la solución (durante la etapa durmiente). El hecho que t_3 se adelante con el aumento del porcentaje de adición está directamente relacionado con la mayor velocidad de las etapas anteriores y en consecuencia responde a las mismas causas que t_1 . La figura N°28 muestra esta característica en función de la cantidad de cenizas adicionadas, se observa también que nuevamente M0 queda fuera del sistema dopado.

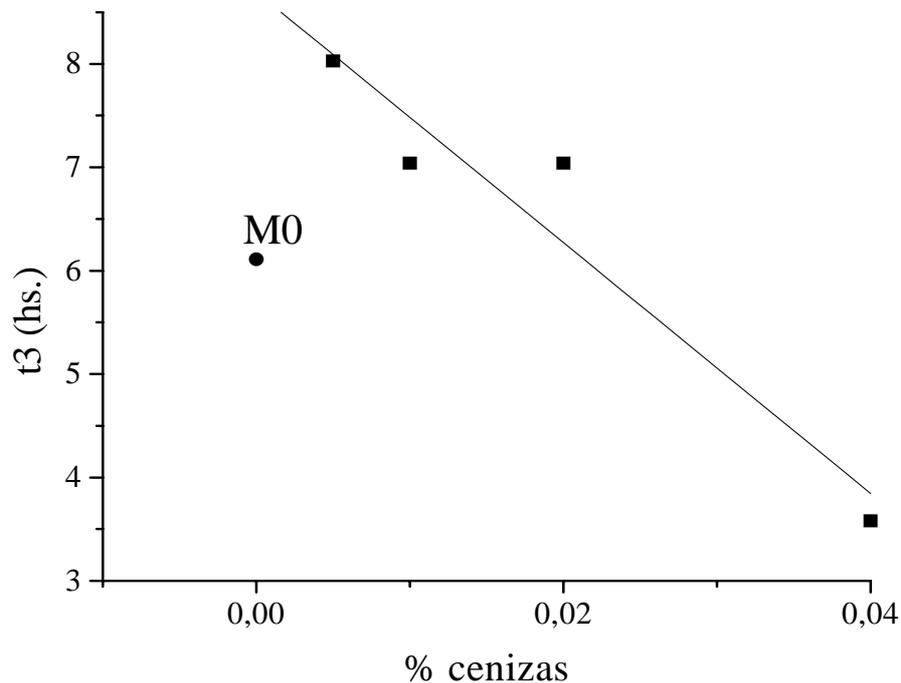


Figura N°28: Tiempo t3 (hs.) vs % de cenizas

En la etapa 4 hemos visto que hay un control químico y difusional, es decir su cinética depende de la velocidad de difusión del agua hacia el material anhidro y una vez allí de la reacción de hidratación.

A medida que aumenta la cantidad de cenizas incorporadas, se ha visto que el sistema es mucho más reactivo inicialmente, o sea en las etapas controladas por reacción química. Esto hace que forme mayor cantidad de geles en las más dopadas, y como consecuencia de esto, tanto la difusión del agua a través de los mismos para alcanzar la superficie no hidratada de los granos, como la difusión de los iones hacia la superficie para cumplir con el mecanismo de disolución - recristalización, ambas con control difusional, se ven notoriamente bloqueados. Por lo anterior los tiempos t4 se ven incrementados con el aumento de la superficie Blaine, tal como se observó en la Tabla N°24. La figura N°29 ilustra este fenómeno en función del Blaine.

Esta situación de retraso del pico 4, como consecuencia de la mayor cantidad de geles formados ya ha sido observado [Scian et al., 1991], [Scian y Pereira, 1994], cuando se amorfiza el sistema por molienda, en cementos aluminosos, retardando así su hidratación. Obsérvese además, que M0 cae bastante lejos de la recta definida por la serie

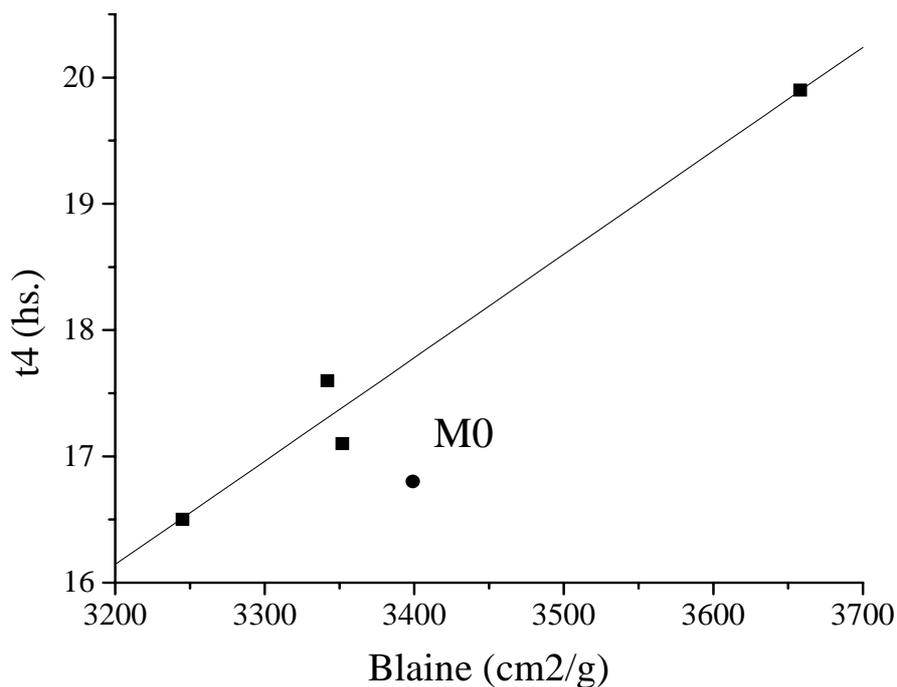


Figura N°29: Tiempo t4 (hs.) vs. Blaine (cm²/g)

Las alturas de los distintos picos varían también significativamente de una muestra a otra tal como se aprecia en la Tabla N°25.

h1 se relaciona con el aumento de la temperatura producido por la hidrólisis inicial de los compuestos del clínker y la disolución de los iones. A mayor porcentaje de adición mayor es la superficie específica, más rápida es la hidratación inicial y mayor la energía superficial. Por ello h1 crece al pasar de M1 a M4, tal como se observa en la figura N°30.

Tabla N°25: Altura de los principales picos

Muestra	% de adición	Blaine cm ² /g	h1 (unidades)	h3 (unidades)	h4 (unidades)
M0	--	3399	62	45,4	61,6
M1	0.005	3342	24	58,1	51,4
M2	0.01	3245	26	45,7	52,06
M3	0.02	3352	47	46,03	55,87
M4	0.04	3658	50	38,1	69,2

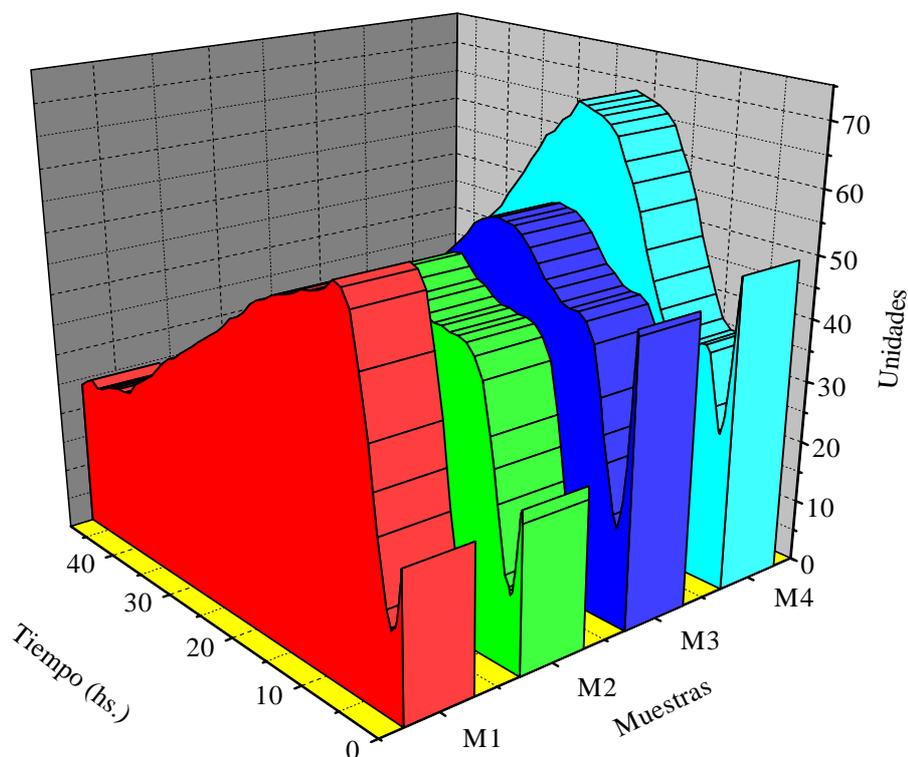


Figura N° 30: Variación de h1 (visto de t 0 hs.) para las muestra M1 a M4.

La variación de las alturas h3 y h4 es más difícil de explicar pues a bajas concentraciones de cenizas no se separan claramente el pico 3 del 4. Recién a partir de la muestra 4 se puede decir que su altura responde a un único proceso químico sin interferencias. En consecuencia, observando la Tabla N°25 se ve la tendencia, no del todo clara, de disminución de h3 con el aumento de la adición. Por el contrario para h4 se obtiene un aumento claro y notable con el aumento de la adición, tal como se observa en la figura N° 31.

Tanto para h1 como para h3 y h4, el valor correspondiente a la muestra cero se encuentra fuera de la serie revelando, una vez más, un comportamiento diferente al presentado por la serie aditivada.

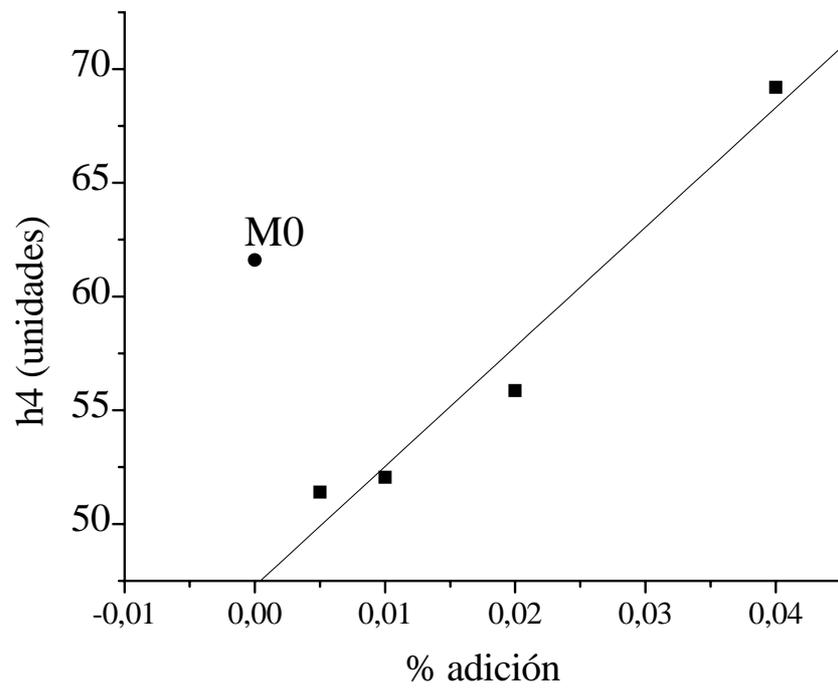


Figura N°31: Altura h4 vs. % de adición.

4-8 Resistencia a la compresión

Hay dos teorías básicas sobre el endurecimiento ó aumento de resistencia del cemento. Una propuesta por H. Le Chatelier (1882) [citada por Neville, 1988, p.56] en la cual se afirma que los productos de hidratación del cemento tienen una solubilidad menor que los componentes originales, de tal forma que los hidratos precipitan desde una solución saturada. El precipitado se encuentra en forma de cristales alargados y entrecruzados que poseen propiedades cohesivas.

La segunda, teoría coloidal propuesta por W. Michaels (1893) [citada por Neville, 1988, p.56], establece que los aluminatos cristalinos, los sulfoaluminatos y el hidróxido de calcio dan la resistencia inicial. Pero posteriormente el agua saturada de cal reacciona con los silicatos, originando un silicato de calcio hidratado, bastante insoluble y de forma gelatinosa. Este compuesto, por pérdida gradual de agua, obtiene cohesión.

A la luz de los conocimientos actuales, parece que ambas teorías contienen elementos verdaderos y no son incompatibles. Se ha comprobado que al mezclar el cemento portland con gran cantidad de agua, se produce una solución saturada de cal a las pocas horas, con formación de silicato de calcio hidratado metaestable. Este hidrato precipita rápidamente, de acuerdo a la teoría de Le Chatelier; el posterior endurecimiento puede deberse al retiro de agua, tal lo postulado por Michaelis.

La base de la resistencia del gel se debe probablemente a dos tipos de enlaces ó fuerzas cohesivas: fuerzas de van der Waals y enlace químico. Si bien es difícil de evaluar la importancia relativa de cada enlace, sin duda ambos contribuyen a la resistencia de la pasta endurecida [Lea, 1971].

La resistencia mecánica del cemento endurecido es la propiedad del material que posiblemente resulte más obvia en cuanto a los requisitos para usos estructurales. Muchas propiedades del hormigón, están sin duda asociados con su resistencia a la compresión por ej. la densidad, la impermeabilidad, durabilidad, resistencia a la tracción, al impacto, a la abrasión y al ataque de sulfatos y otros agentes agresivos. La resistencia, en este caso, depende de los productos sólidos y de las fuerzas atractivas, como así también de los vacíos como son los poros capilares y las microfisuras que inevitablemente están presentes. A lo anterior se le suma la adhesión a las partículas de los agregados y en cierto grado, de la resistencia del agregado mismo [Bonavetti et al., 1994].

Si bien la resistencia mecánica es esencial para los ingenieros, su valor teórico es limitado pues depende de muchos factores, además de la extensión de la hidratación del cemento. Por ello es difícil correlacionar los valores obtenidos, debido a la gran cantidad de variables que están involucrados.

En este trabajo la resistencia fue evaluada sobre probetas de 1,5 cm de diámetro y 1,8 cm de altura, con relación W/C= 0.4 a las edades de 3 y 28 días.

Los resultados obtenidos para la serie aditivada con cenizas y la muestra de referencia, como promedio de 4 ensayos, se muestra en la Tabla N°26.

Tabla N°26: Módulo de rotura a la compresión a 3 y 28 días.

Muestra	Conc. cenizas %	Blaine	Resit. 3 días Kg/cm ²	Resist. 28 días Kg/cm ²
M0	0	3399	121	254
M1	0.005	3342	158	395
M2	0.01	3245	143	319
M3	0.02	3352	145	303
M4	0.04	3658	153	368

Los resultados mostrados en la tabla anterior se presentan gráficamente en la figura N°32 en función del porcentaje de cenizas incorporadas.

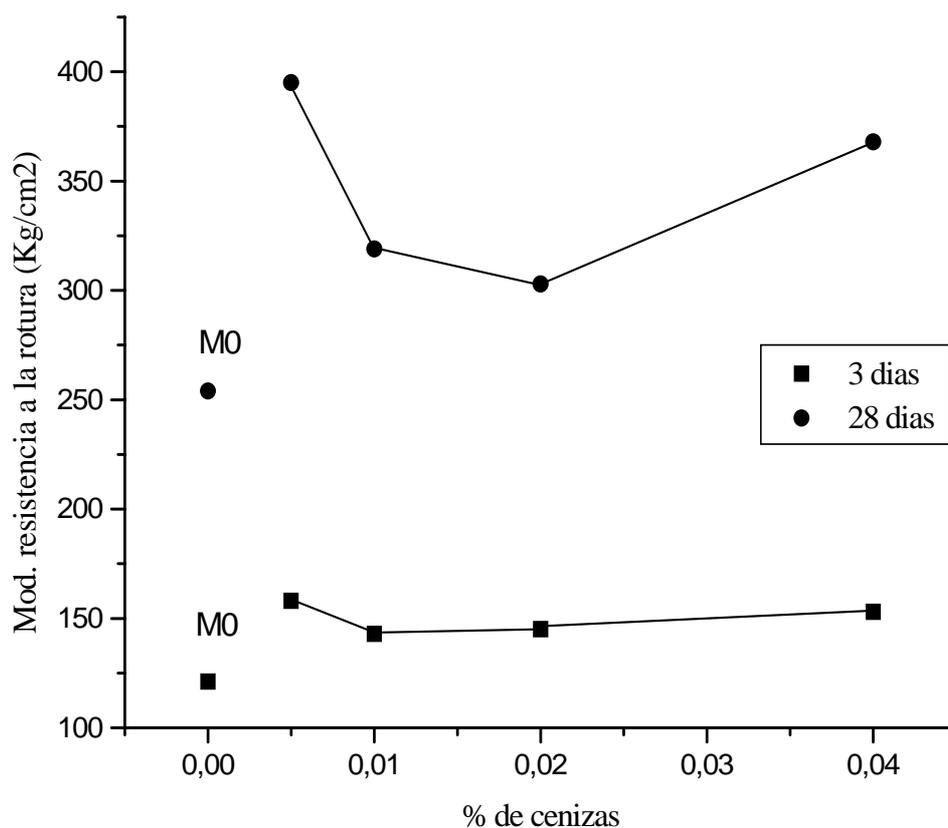


Figura N°32: Módulo de resistencia a la compresión a 3 y 28 días vs. % de cenizas.

En la figura anterior pueden observarse dos fenómenos:

- a) Tanto a 3 como 28 días la resistencia mecánica de la muestra M0 está por debajo de los valores observados para la serie M1 - M4 y mostrando no pertenecer a las curvas desarrolladas por las mismas.
- b) Las mayores resistencias mecánicas (tanto a 3 como 28 días) corresponden a la muestra de menor porcentaje de aditivación (M1).

Este fenómeno se puede interpretar desde el punto de vista de lo que es un “mineralizador” para el proceso de clinkerización. O sea “son pequeñas cantidades de aditivos que ayudan o promueven la formación de compuestos deseados”, en este caso fases hidráulicamente activas.

Si esta cantidad de aditivos se ve incrementada a valores mayores a los necesarios, se generarán además otras fases no detectadas ó amorfas que pueden afectar la resistencia final. Este efecto, que hemos llamado mineralizador, ya fue observado por los ensayos de CPE y ATD.

Este efecto de adiciones que en pequeños porcentajes mantienen y aún aumentan la resistencia por su efecto mineralizador ya fue reportado cuando la adición en cuestión era ZnO [Odler and Schmidt, 1980].

Analizando un poco más los valores de resistencia mostrada por la serie aditivada a 3 días, vemos que puede correlacionarse con la superficie específica Blaine. Como es conocido a mayor finura de molienda de un cemento mayor es su resistencia, particularmente a edades tempranas. Tal es así que la influencia de la superficie específica de un cemento puede determinarse por molienda de muestras de clínker a distinta finura y determinar la resistencia [Taylor, 1967].

La figura N°33 presenta el módulo de rotura a la compresión para los distintos clínkers a 3 días en función del Blaine mostrando la tendencia mencionada. A los valores ya presentados se suman los obtenidos para las muestras 5 y 6 (184 y 178 Kg/cm² respectivamente), a fin de definir mejor la tendencia.

A mayores edades (28 días) los valores de resistencia obtenidos para M5 y M6 fueron respectivamente 263 y 278 Kg/cm², mucho menores a los alcanzados por la serie. Al ser menor el efecto de la superficie específica, decisivo a edades tempranas, las resistencias alcanzadas responden a otros patrones. Es aquí donde el efecto mineralizador de las cenizas tiene fuerza preponderante.

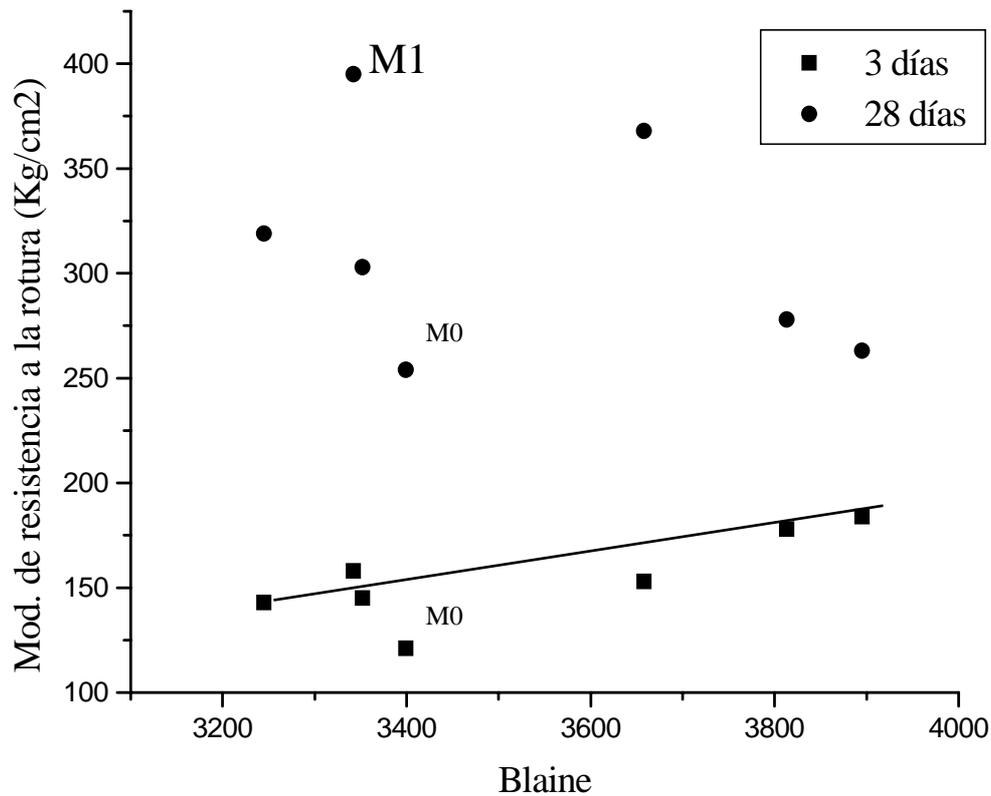


Figura N°33: Módulo de resistencia a la rotura vs Blaine

Por otro lado, al estudiar el comportamiento de la serie aditivada por ATD/TG habíamos observado que la pérdida de peso a la temperatura de 530°C se atribuía a la descomposición de CH cristalino producido durante la hidratación de los silicatos. Dicha pérdida de peso puede, en consecuencia, relacionarse con el avance de la hidratación. Confirmando lo anteriormente expuesto, la figura N°34 relaciona la pérdida de peso para la serie M1 - M4 entre 450 - 700 °C (tabla N°22) con la resistencia a la compresión a 28 días. A mayor avance de la hidratación, mayor módulo de resistencia a la compresión.

Este efecto - mayor avance de la hidratación - ya fue mencionado al discutir el análisis por técnicas de DRX, el cual es totalmente coincidente.

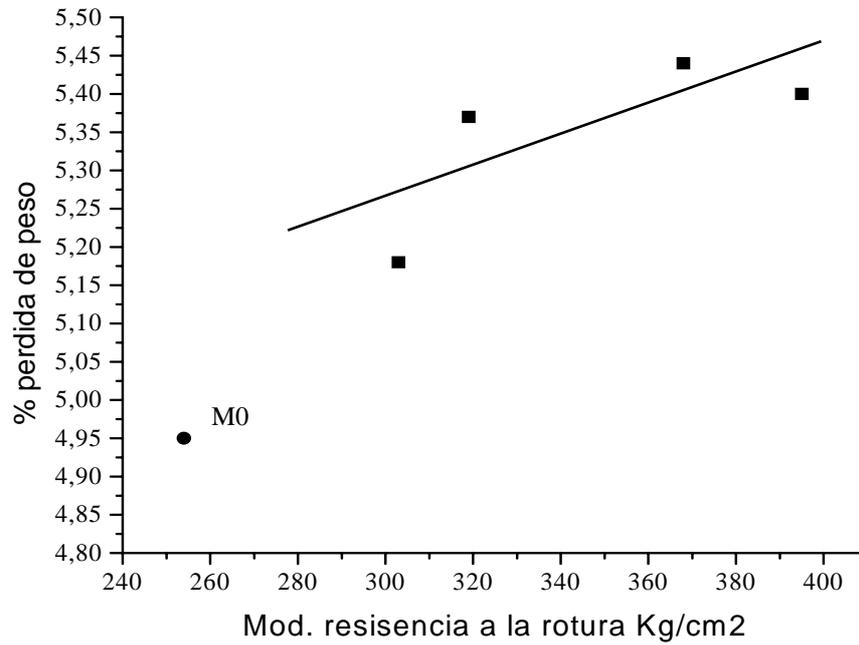


Fig. N°34: % Pérdida de peso entre 450 - 700°C (por TG) vs. Módulo de resistencia a la rotura a 28 días.

Corresponde ahora fijar la atención en la muestra de referencia. Como se estuvo viendo en otros ensayos la M0 cae fuera de las curvas definidas para la serie aditivada, como si su comportamiento respondiera de manera diferente.

De todas formas y a los fines de interés tecnológico, la resistencia de la serie aditivada cualquiera sea la concentración fueron siempre, y a ambas edades, superiores a la referencia.

4-9 Porosimetría por intrusión de mercurio

Muchas de las propiedades mecánicas del cemento y del hormigón dependen no sólo de la composición química del cemento sino también de la estructura física de los productos de hidratación [Neville, 1988]. La pasta fresca de cemento se puede pensar como una dispersión de las partículas de cemento en el agua de hidratación. El volumen total de la mezcla cemento-agua permanece esencialmente sin cambios durante el proceso de hidratación.

La hidratación del cemento puede verse como un proceso durante el cual el espacio originalmente ocupado por cemento y agua está siendo reemplazado poco a poco por más y más productos de hidratación. El espacio no ocupado por el cemento anhidro ó los productos de hidratación constituye los huecos capilares. El volumen y tamaño de estos huecos, conocido como porosidad, es determinado por la distancia original entre las partículas anhidras de cemento en la pasta (relación agua-cemento, w/c) y el grado de hidratación alcanzado.

Para pastas bien hidratadas, con baja w/c, los huecos capilares ocupan el rango 10 a 50 nm (100 a 500Å), en pasta con alta w/c a edades tempranas de hidratación, los huecos capilares pueden ser tan grandes como de 3 a 5 µm [Metha y Monteiro, 1993].

Varios autores, [Metha y Monteiro, 1993], [Neville, 1988], coinciden en que la distribución de tamaño de poros es el mejor criterio para evaluar las características de los huecos capilares mayores de 50 nm de una pasta de cemento hidratada, conocida como macroporosidad. Esta macroporosidad va en detrimento de la resistencia e impermeabilidad, mientras que los huecos menores de 50 nm, microporosidad (mesoporosidad según IUPAC), tienen mayor influencia sobre la contracción por secado y el creep.

En cualquier etapa de la hidratación la pasta de cemento consta de hidratados de distinta composición como cristales de portlandita y gel de S-C-H. Dentro del mismo gel existen huecos intersticiales llamados poros de gel ó espacio entre capas de S-C-H. Power informa que dicho espacio es de 18Å y representa el 28% de la porosidad, sin embargo Feldman y Sereda sugieren que el espacio puede variar de 5 a 25Å (microporosidad según IUPAC)[citados por Metha y Monteiro, 1993, p.25].

Este tamaño es demasiado pequeño para afectar adversamente la resistencia y permeabilidad de la pasta hidratada. Sin embargo el agua en estos pequeños huecos, de ser removida, contribuye a la contracción por secado y el creep.

Durante el mezclado de la pasta el aire puede quedar atrapado accidentalmente, y si no es convenientemente removido puede generar huecos tan grandes como de 3 mm, aunque usualmente su rango es de 50 a 200 µm. Estos huecos mucho mayores que todos los anteriores afectan adversamente a la resistencia y la impermeabilidad.

A fin de verificar el efecto que sobre la porosidad de la pasta hidratada por 28 días con w/c= 0.4, tiene la adición de cenizas se realizaron los ensayos de porosidad

macro y meso sobre todas la serie aditivada M1 a M4 y se comparó con la referencia representada por la muestra M0.

Los resultados obtenidos graficados como Volumen de poro acumulado [mm^3/g] vs. Radio de poro [μm ó Å] se muestran en las figuras N°35 y 36 (Meso-Microporos y Macroporos respectivamente).

4-9-1 Macroporos (desde 30 hasta 1,8 μm)

La muestra M0 presentó en todo momento una mayor macroporosidad global entre 30 y 5 μm , siendo solamente superada por M1 a radios menores de 5 μm (ver figura N°36). Cabe destacar que la muestra de referencia, M0, muestra una gran concentración de macroporos entre 7,5 y 5 μm .

La M1 intenta calcar este efecto, pero está disminuído; aunque luego presente un ascenso violento superando a la M0 en cuanto al volumen total de los mismos.

Las M2, M3 y M4 prácticamente no poseen ese salto y muestran un nivel muy bajo de macroporos, comenzando a ascender solo para radios menores de 5 μm .

Si se compara las muestras M1 - M4 entre sí, no se observa una correlación con la resistencia mecánica. Sí en cambio existe una correlación entre la resistencia mecánica de la M0 y su distribución y cantidad de macroporos. A mayor porosidad es dable esperar una menor resistencia mecánica.

4- 9-2 Micro- Mesoporos (desde 60000 hasta 40 Å)

Como se observó en los ensayos de ATD, la muestra M0 y la serie aditivada difieren en el tipo de gel de S-C-H formado durante la hidratación. Se sospecha en base a ese ensayo, de la presencia de compuestos de igual naturaleza pero de distinta relación Ca:Si y/o un número variable de moléculas de agua adsorbidas.

Estas diferencias necesariamente determinan una estructura de poros distinta (microtextura) entre M0 y la serie, consecuencia esta que se debería observar en la distribución de tamaño de poros. Coincidente con lo enunciado, la muestra M0 presenta en ese rango una mayor microporosidad que cualquier otra de la serie.

Como ya se dijo, la porosidad o mejor dicho el espacio entre capas de S-C-H es del orden de 5 a 25 Å según Power, si bien esta zona no fue ensayada es clara la tendencia hasta los 40 Å . Estos poros aunque son muy pequeños tienen, como ya se dijo, efecto adverso en la pasta de cemento endurecido por lo que la incorporación de cenizas atenuaría este inconveniente.

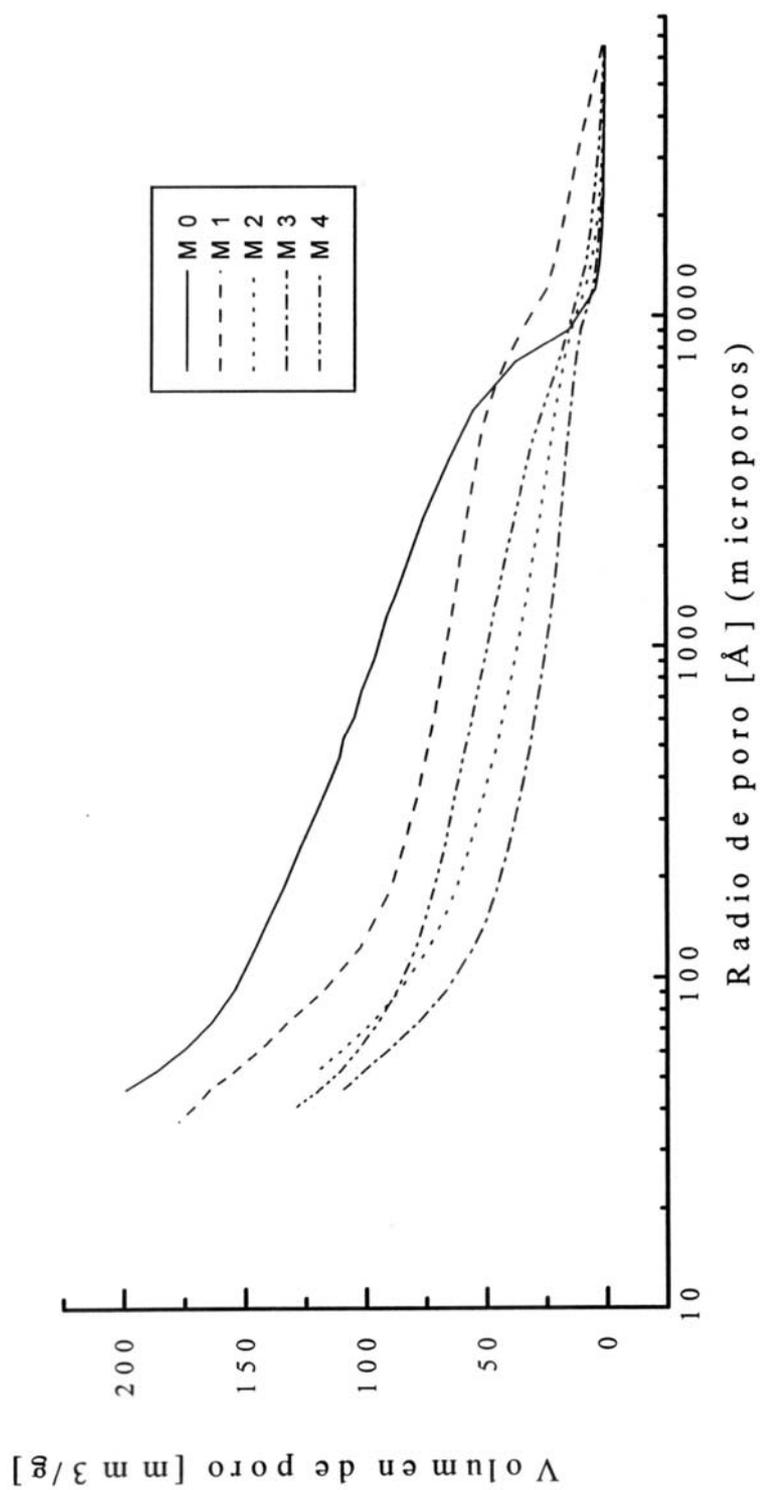


Figura N°35: Distribución de tamaño de poro
 Vol. poro acumulado (mm^3/g) vs. radio de poro (Å)
 Meso-Microporos

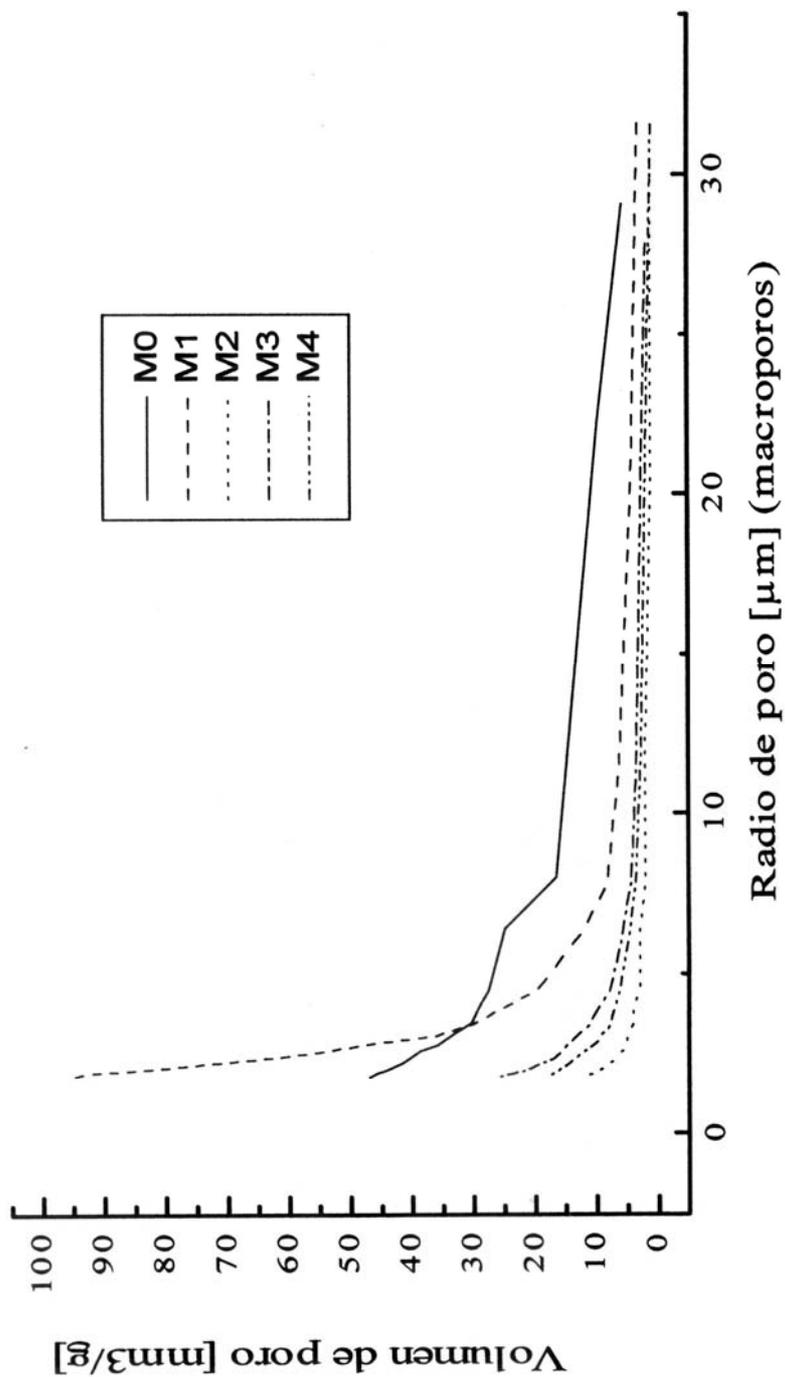


Figura N°36: Distribución de tamaño de poro
Vol. poro acumulado (mm^3/g) vs. radio de poro (\AA)
Macroporos

En la zona 5 - $2,5\mu\text{m}$ se repite el efecto observado en la zona ensayada con el equipo de Macroporo entre la M0 y M1, o sea que la M1 tiene mayor porosidad que la M0, pero a medida que disminuye el radio de poro la situación vuelve a revertirse, es decir M0 vuelve a mostrar una mayor cantidad global de mesoporos no sólo que M1 sino que todas las demás.

En esta serie de curvas vuelve a observarse que la muestra M0 posee una zona de gran acumulación de volumen de poros, y que la M1 tiende a calcar su forma pero con mucha menor intensidad, notándose al igual que en los Macro que para las muestras más aditivadas este efecto está completamente atenuado.

Vuelve a darse aquí que la serie de curvas M1 - M4 no sigue ningún orden en lo referente a concentración de impurezas, superficie específica Blaine ó resistencia mecánica. Cumple si lo referente a que M0 presenta siempre, salvo en el caso descripto, una mayor porosidad que las demás.

En general podemos concluir:

Salvo el rango 4 - $0,6\mu\text{m}$ (última parte de los macro y primera de los micro) donde la M0 supera a la M1, siempre M0 presentó una mayor porosidad que las otras muestras aditivadas.

La M0 posee dos zonas donde acusa nítidamente una gran concentración de poros: Macro $\approx 7,5 - 5\mu\text{m}$ y micro $\approx 10000 - 8000\text{Å}$. M1 reproduce el formato de las curvas M0 pero con menor nivel general de volumen de poros, y con las zonas de gran concentración de poros antes mencionadas mucho más atenuadas.

Las curvas M2 a M4 están ubicadas mucho más abajo (menor volumen de poros) que las anteriores y acusan las zonas de mayor concentración de poros en forma muy leve o nula. Prácticamente no acusan macroporos hasta los $5\mu\text{m}$.

Por lo anterior se podría anticipar una menor permeabilidad y por lo tanto una mayor resistencia al ataque químico en las muestras con cenizas respecto a la M0 lo que daría una gran ventaja tecnológica.

En forma global se puede decir que las mayores resistencias mecánicas observadas para las muestras aditivadas respecto a la M0 están justificadas en su menor porosidad y en su mayor continuidad en la distribución de tamaño de los mismos.

Es interesante discutir una vez más, los valores de resistencia obtenidos para la muestra M1 a la luz de su distribución y tamaño de poros con respecto al resto de la serie. A saber:

a) La mayor formación de geles en las etapas iniciales de la hidratación cuanto mayor es la superficie específica del clinker, explica el menor volumen de meso-macroporos de la serie con respecto a M1.

b) M1 posee mayor porosidad que la serie en todo el rango ensayado. Los poros mayores de 500Å deberían influir negativamente sobre su resistencia mecánica. El hecho que no sea así, nos permite reforzar la idea del efecto mineralizador, que la incorporación de pequeñas cantidades de cenizas tiene sobre el clinker, promoviendo la formación de fases hidráulicamente activas con efecto preponderante sobre la resistencia mecánica, superando al resto de los factores que puedan influenciarla. Sin embargo este efecto desaparece a valores de aditivación mayores que los estrictamente necesarios.

III - CONCLUSIONES

III - CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto que sobre el comportamiento del cemento portland, tiene la incorporación de impurezas. Las mismas provienen de residuos dejados por los combustibles alternativos que reemplazan parcialmente a los tradicionales en el proceso de clinkerización.

Las muestras usadas en este trabajo se obtuvieron a partir de polvo crudo de cemento Portland al que se le incorporaron cenizas como impurezas entre 0.005 y 1% en peso de material cocido (M0= ref., M1= 0.005%, M2=0.01%, M3= 0.02%, M4= 0.04%, M5= 0,5% y M6= 1,0%).

El clínker se obtuvo sintéticamente por calentamiento hasta reblandecimiento y sinterización (1450 °C) de la mezcla cruda con y sin aditivo.

Los aditivos usados fueron cenizas obtenidas por calcinación de aceite usado de automotores, por figurar este entre los residuos reciclables, que luego de ser convenientemente procesados se utilizaran como combustibles en la industria cementera. Apoya la elección el hecho que estos aceites poseen una gran cantidad de metales, producidos por el desgaste de los motores, introduciendo así un amplio espectro de impurezas.

La caracterización de las materias primas, como así también de los clinkers obtenidos, se realizó por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopia FTIR.

Las técnicas de ensayo usadas en este trabajo incluyen ATD/ATG, calorimetría diferencial, módulo de resistencia a la rotura, porosimetría por intrusión de mercurio (macro y micro), determinación de la temperatura de cono pirométrico equivalente, ataque del clínker sobre material refractario, cuantificación del contenido de CaO libre y medición de la superficie específica (Blaine).

Los resultados obtenidos por este trabajo permiten afirmar:

Los clinkers obtenidos por aditivación con cenizas de aceite quemado de automotores mostraron propiedades distintas al material de referencia (sin cenizas).

Las cenizas incluidas durante la clinkerización han aportado sustancias que determinaron modificaciones en la estructura cristalina del clínker. Dichas modificaciones han resultado en una tendencia a una mayor facilidad de molienda con el aumento del porcentaje de adición. De allí que el requerimiento energético para llegar a la misma finura sea función de la concentración de aditivos, disminuyendo este con la concentración de los mismos. Lo anterior determina un factor muy importante desde el punto de vista tecnológico.

Los ensayos de temperatura de cono pirométrico equivalente han señalado que a bajas concentraciones de cenizas estas se comportan como fundentes, pero a concentraciones $\geq 0,5\%$ parece tender a formar compuestos más refractarios.

Ensayos de ataque del clinker sobre material refractario (corrosión) realizados a 1500°C sobre ladrillos silicoaluminosos no mostraron mayores diferencias entre los clinkers aditivados y la referencia. En ningún caso el ataque fue difusivo a través de grietas ni poros, presentándose como una película muy delgada y oscura del orden de la décima de milímetro.

En las condiciones de clinkerización utilizadas, la presencia de cenizas no influyó en la combinación del CaO con los compuestos de sílice y alumina, determinando en consecuencia valores de CaO libre dentro de los normales en todos los casos.

No se detectó por DRX ni espectroscopia FTIR, que la presencia de cenizas promovieran la formación de nuevas fases ni introdujeran modificaciones en la velocidad ó naturaleza de la hidratación.

Sin embargo, los estudios realizados por calorimetría diferencial durante las primeras 48 horas de hidratación, indican que las etapas de hidratación controladas por reacción química se ven favorecidas por la incorporación de cenizas, en tanto que las de control difusional se ven notoriamente bloqueadas y en consecuencia retrasadas en el tiempo.

La mayor reactividad inicial durante las primeras horas de hidratación en las muestras aditivadas, se atribuyó a un aumento en la finura del material (para igual tiempo de molienda) que determina una mayor formación de geles, fases amorfas.

Los ensayos de ATD para los distintos clinkers aditivados mostraron una falta de definición de la temperatura de clinkerización, fenómeno que aumentaba con el porcentaje de cenizas incorporado. Esto indicaría problemas difusionales que aumentan el rango de temperatura de reacción. Además, si el porcentaje de cenizas $< 0,5\%$ las cenizas actúan como fundentes bajando ligeramente la temperatura de inicio de la clinkerización. Efecto ya observado en los ensayos de CPE.

Durante el enfriamiento, y siempre por medio de ensayos de ATD, se observó una disminución de la temperatura de cristalinización al aumentar el porcentaje de adición, por lo que es claro que estos clinkers aditivados conservan por mayor tiempo su forma amorfa durante el citado enfriamiento.

Al analizar por esta misma técnica las muestras hidratadas por 28 días, se observa claramente la diferente naturaleza del gel S-C-H formado en la M0 con respecto al resto de la serie.

La superficie específica Blaine pudo correlacionarse dentro de la serie aditivada con la resistencia mecánica a la rotura sólo a edades tempranas. A mayores tiempos de

hidratación, 28 días, el efecto de la superficie específica dejó de ser determinante de la resistencia a la compresión.

La cantidad de CH (medido por ATD), el cual es un indicio del avance de la hidratación, pudo correlacionarse perfectamente con la resistencia mecánica a la rotura en la serie aditivada a 28 días.

Las resistencias mecánicas a 3 y 28 días, de pastas preparadas con $w/c = 0.4$ y todos los niveles de adición, mostraron una mayor performance que la muestra M0, lo que hace al sistema tecnológicamente atractivo. Las modificaciones en la estructura cristalina ya mencionadas, que determina la formación preferencial de fases que contribuyen al aumento de la resistencia mecánica, alcanzan su óptimo cuando la adición de cenizas es 0,05%. Superado este porcentaje las resistencias bajan significativamente aún a niveles próximos a la referencia para porcentajes mayores a 0,5% y 28 días de hidratación.

Salvo el rango 4 - 0,6 μm de radio de poro donde M1 supera a la M0, siempre la referencia presentó una mayor porosidad que las otras muestras aditivadas. Las curvas M2 a M4 están ubicadas muy por debajo (menor volumen de poros) que las anteriores, y acusan las zonas de mayor concentración de poros en forma muy leve o nula. Prácticamente no acusan macroporos hasta los 5 μm .

Por lo anterior se podría anticipar una menor permeabilidad y por lo tanto una mayor resistencia al ataque químico en las muestras con cenizas respecto a la M0 lo que implicaría una gran ventaja tecnológica.

En forma global se puede decir que las mayores resistencias mecánicas observadas para las muestras aditivadas respecto a la M0 están también justificadas en su menor porosidad y en su mayor continuidad en la distribución de tamaño poros.

En todos los ensayos realizados y por diferentes técnicas se observó que la serie aditivada respondía a un patrón de comportamiento, quedando la muestra de referencia excluida del mismo.

Resumiendo:

Alteraciones observadas que benefician al clinker ó su proceso de obtención:

Menor tiempo inicio de fraguado.

Consumo energético en la molienda variable según el nivel de adición.

Mayor resistencia mecánica del material hidratado.

Menor permeabilidad a posibles agentes agresivos en el material hidratado.

Alteraciones observadas que pueden perjudicar al clinker:

Consumo energético en la molienda variable según el nivel de adición.

Los residuos de metales y óxidos metálicos incorporados al clinker durante el proceso de clinkerización, presentes en los combustibles alternativos en las cantidades ensayadas, no parecen alterar en forma perjudicial las características del material sino por el contrario introducen mejoras tecnológicas.

IV- REFERENCIAS

IV- REFERENCIAS

- 1 - Alumno Rosetti V., Medici F. Inertization of toxic metals in Cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening. Cement and Concrete Research, 25, pp 1147 - 1152, 1995.
- 2 - Asavapisit, G., Fowler G. and Cheeseman C.R. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide waste. Cement and Concrete Research, 27, 8, pp 1249 -1260, 1997.
- 3 - Bolio-Arceo H., Glasser F.P. Zinc oxide in cement clinkering: Part 1. Sytems CaO-ZnO-Al₂O₃ and CaO-ZnO-Fe₂O₃. Advances in Cement Research, 10, 1, pp 25-32, 1998.
- 4 - Bensted J. An infrared spectroscopic examination of high alumina cement and its hydration products. Word Cement Technology, march, pp 85 - 90, 1982.
- 5 - Bensted J., Some applications of IR and Raman. Spectroscopy in cement chemistry, Part II: Portland Cement and its Constituents. Cement Technology, pp 378 - 382, 1974.
- 6 - Bensted J., Some applications of IR and Raman. Spectroscopy in cement chemistry, Part III: Hydration of Portland Cement and its Constituents. Cement Technology, pp 440 - 450, 1974.
- 7 - Bensted J., Futher hydration investigations involving Cement Portland and the substitution of limestone for gypsum. Word Cement, pp 383 - 392, 1983.
- 8 - Bensted J., IR and Raman in Cement Chemistry. Miscellaneous Applications. Word Cement Technology, pp 16 - 20, 1977.
- 9 - Blanco-Varela M.T., Palomo A. y Vazquez T. Effect of fluorspar on the formation of clinker phases. Cement and Concrete Research, 14, pp 397-406, 1984.
- 10 - Bonavetti V. y otros. Actualización en Tecnología del Hormigón (apuntes de Cátedra), Facultad de Ingeniería, UNC, 1994.
- 11 - Brunauer S., Colepand L.E. and Bragg R.H. The stoichiometry of the hydration of tricalcium silicate at roon temperature. 1- Hydration in ball mill. J. Phys. Chem. 60, pp 112 - 116, 1956.
- 12 - Calleja Carrete J. Empleo Racional de los Cementos para los diferentes tipos de Obras. Hormigón N°3. Enero - marzo, 1981.
- 13 - Canadian Cement Association. Plan verde - La contribución de la industria del cemento del Canadá., Construcción y Tecnología 5, n°55, pp 6 - 18, 1992.
- 14 - Cano Olazábal W., Traversa L. Hormigón en masa. Anales LEMIT, serie II, N° 340, pp 3 - 73, 1977.

- 15 - Castiarena, Agustín N. Curso de Tecnología del Hormigón. 3° Edición Ampliada. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Argentina, 1994.
- 16 - Cartledge F., Butler L. et al. Immobilization Mechanisms in Solidification/Stabilization on Cd and Pb Salts Using Portland Cement Fixing Agents. Environ. Sci. Technol., 24, pp 867 -873, 1990.
- 17 - Cemento San Martín (por sus profesionales). Curso de Capacitación “Proceso del Cemento”, 1973.
- 18 - Czernin, Wolfgang. La Química del Cemento. Editorial Palestra. Barcelona, 1963.
- 19 - Diez J.M., Madrid J. and Macías A. Characterization of cement - stabilized Cd wastes. Cement and Concrete Research, 27, 4, pp 479 -485, 1997.
- 20 - Dutta D., Bordolor D. and Bothakur P. Hydration of Portland Cement Clinker in the presence of Carbonaceous Materials. Cement and Concrete Research, 25, N°5, pp 1095 - 1102, 1995.
- 21 - Eberhard, Claudio. Cemento y Ecología. Construcción y Tecnología, IV, N°39, pp 11 - 16, 1991.
- 22 - El-Didamony H., Sharara A.M., Helmy I.M. and Abd El-Aleem S. Hydration characteristics of β -C₂S in the presence of some accelerators. Cement and Concrete Research, 26, pp 1179-1187, 1996.
- 23 - Engbert, Robert. El cemento en la década verde. Discurso de apertura Conferencia Técnica IEEE de la Industria del Cemento Tarpon Spring, Florida. Construcción y Tecnología, III, N°28, pp 6 - 9, 1990.
- 24 - Environmental Toxicology Institute. All Fired Up. Burning Hazardous Waste in Cement Kills. Seattle, Washington, 1992 (Recopilación de Recycomb).
- 25 - Esterlizi, Roberto y Isasa, Martín. La Fabricación del Cemento Portland en la Argentina. Cemento (Publicación del Instituto del cemento Portland Argentino), Año 1, N°2, 1995.
- 26 - Fernández Paris J.M. Microscopía del clinker de cemento portland. Manuales y Normas del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid. España. 1975.
- 27 - Gainza J., Da Cruz F. Contribución experimental a la Calorimetría de los Cementos Hidráulicos. Anales LEMIT, serie II, N° 345, pp 159-193, 1977.
- 28 - Gainza J, del Amo B., Gimenez F y Biganzoli R. Determinación del Calor de Hidratación de Cemento Portland y de Cementos Mezclados Nacionales. i - Puesta a punto del método del frasco aislante. Anales LEMIT, serie II, N° 256. pp 145 - 224, 1974

- 29 - Huhta R.S. Waste as fuel. A Survey report. Rock Products - mayo, pp 92 - 100, 1990.
- 30 - Kakali G., Kasselouri V. and Parissakis G. Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland Cement Clinker. Cement and Concrete Research, 20, pp 131 - 138, 1990.
- 31 - Kakali G., Parissakis G. Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland Cement clinker. Cement and Concrete Research, 25, pp 79 - 85, 1995.
- 32 - Kakali G., Parissakis G. and Bouras D. A study on the burnability and the phase formation of portland cement clinker containing Cu oxide. Cement and Concrete Research, 26, pp 1473 - 1478, 1996.
- 33 - Kasselouri V. and Ftikos Ch. The effect of MoO₃ on the C₃S and C₃A formation. Cement and Concrete Research, Vol 27, 6, pp 917-923, 1997.
- 34 - Keil, F. Cemento: Fabricación - Propiedades - Aplicaciones. Editores Técnicos Asociados S.A. Barcelona, España, 1973.
- 35 - Kemezis P. EPA gets heat on haz-waste kilns. ENR - Environmental update, 6, pp 43, 1993.
- 36 - Kirchner G. Behaviour of heavy metals during cement clinker burning. Zement-Kalk- Gips, N°10, pp 555 - 557, 1986.
- 37 - Kirchner G. Reactions of cadmium in the clinker burning process. Zement - Kalk - Gips, N° 9, pp 535 - 539, 1985.
- 38 - Klimesch D., Ray A, and Sloane B. Autoclaved cement-quartz pastes: The effects on chemical physical properties when using ground quartz with different surfaces areas. Cement and Concrete Research, 26, 9, pp 1399 - 1408, 1996.
- 39 - Lea F.M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3rd Edn., Chemical Publishing Co., Inc., New York. U.S.A. 674, 1971.
- 40 - Mackenzie R.C. Editores. Differential Thermal Analysis. Vol 1, pp 593. Academic Press, 1970.
- 41 - Mackenzie R.C. Editores. Differential Thermal Analysis. Vol 2, pp 111. Academic Press, 1972.
- 42 - Madrid J., Diez J.M., Goñi S. and Macías A. Durability of cement matrices used for stabilization of hazardous wastes. International Conference Durability of Concrete, Ed. V.M. Malhotra, 1997.

- 43 - Materiales (por sus editores). La Minimización de Residuos: Una estrategia empresarial. Año II, N°6, pp. 14 - 18, 1997.
- 44 - Metha K.P., Monteiro P.J.M. Concrete, structure, properties and materials. Second Edition. Prentice Hall, 1993.
- 45 - Mindess S. and Young J.F. Concrete. Prentice Hall, Inc.. New York, U.S.A. 114, 1981.
- 46 - Mollah M. Y., Hess T., Yung-Nien T and Cocke D. An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems portland type V with zinc. Cement and Concrete Research, 23, pp 773 - 784, 1993.
- 47 - Mollah M.Y., Palta P., Hess T. et al. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of portland cement and solidification/stabilization consequences. Cement and Concrete Research, 25, pp 671 - 682, 1995.
- 48 - Murat M., Sorrentino F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. Cement and Concrete Research, 26, N°3, pp 377 - 385, 1996.
- 49 - Neville A.M. Tecnología del Concreto. Tomo 1. Ed. Limusa S.A. de C.V. Mexico, 1988.
- 50 - Odler J and Schmidt O. Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with Zinc Oxide. Journal of the American Ceramic Society, 63, N° 1-2, pp 13 - 16, 1980.
- 51 - Omotoso O.E., Ivey D.G. and Mikula R. Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate paste. Cement and Concrete Research, 26, 9, pp 1369 - 1379, 1996.
- 52 - Oriol M. and Pera J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. Cement and Concrete Research, 25, pp 265 - 270, 1995.
- 53 - Pimentel G.C. Oportunidades en la Química Presente y Futuro. 1^{era}. Ed. en español. Mc Graw-Hill/ Interamericana. Mexico, 1994.
- 54 - Ping Gu, Beaudoin J.J. Effect of lithium salts on portland cement/ high alumina cement paste hydration. Journal of Materials Science Letters, 14, pp 1207 -1209, 1995.
- 55 - Pressler E.E., Brunauer S. and Kantro D.L. Investigation of the Franke Method of Determining Free Calcium Hydroxide and Free Calcium Oxide. Anal. Chem., 28, 5, pp 896 - 902 (1956).

56 - Pressler E.E., Brunauer S., Kantro D.L. and Weisw C.H. Determination of the free calcium hydroxide contents of hydrated Portland Cements and Calcium Silicates. *Anal. Chem.*, 33, 7, pp 877 - 882 (1961).

57 - Portland Cement Association. An Analysis of Selected Metals in Cement and Kiln Dust. Skokie, Illinois, 1992 (Recopilación de Recycomb S.A.).

58 - Recycomb S.A., Reciclado de residuos combustibles. Estamos construyendo la solución sustentable para el tratamiento de los residuos combustibles. - 1996.

59 - Saad M., Abo El- Enein S.A. et al. Effect of silica fume on the phase composition and microstructure of thermally treated concrete. *Cement and Concrete Research*, 26, 10, pp 1479 - 1484, 1996.

60 - Scian A. N., Pereira E. Mechanochemical activation of High Alumina Cements - Hydration and thermomechanic behaviour II. *Cement and Concrete Research*, 24, pp 937 - 947, 1994.

61 - Scian A. N., Porto López J.M. and Pereira E: Mechanochemical activation of High Alumina Cements. Hydration Behaviour I. *Cement and Concrete Research*, 21, pp 51 - 60, 1991.

62 - Singer F. y Singer S. Cerámica Industrial Vol III. Enciclopedia de La Química Industrial, tomo 10. Ediciones Urmo S.A. Bilbao, España, 1976.

63 - Skoog D.A., West D.M. Análisis Instrumental. 2da Edición. Mc Graw - Hill. México, 1993.

64 - Sprung S. and Rechenberg W. Reactions of lead and zinc in cement manufacture. *Zement- Kalk- Gips*, N°10, pp 539 - 548, 1983.

65 - Tamás F.D., Csetényi L. and Tritthart J. Effect of adsorbents on the leachability of cement bonden electroplating wastes. *Cement and Concrete Research* 22, 2/3, pp 399 - 404, 1992.

66 - Tashiro C, Oba J. The effects of Cr_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ZnO and PbO on the compressive strength and the hydrates C_3A paste. *Cement and Concrete Research*, 9, pp 253 - 258, 1979.

67 - Tashiro C, Oba J. The effects of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ on the hydration of C_3A . Seventh International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 2, pp II 58 - 63, 1980.

68 - Tashiro C., Takahashi H. et al. Hardening property of Cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metals from hardened mortar. *Cement and Concrete Research*, 7, pp 283 - 290, 1977.

69 - Taylor H.F.W. La Química de los Cementos. Vol I y II. Ediciones URMO. Bilbao, España, 1967.

- 70 - Techno Japan (by staff writer), Use of wastes as Industrial Resources, 30, N°3, pp 29 -33, 1997.
- 71 - Trovaag K. Hazardous waste incineration in a cement kiln. World Cement (London), 14, 2, pp 59 - 62, 1983.
- 72 - Tsvivilis S. and Kakali G. A study on the grindability of portland cement clinker containing transition metal oxides. Cement and Concrete Research, 27, 5, pp 673 -678, 1997.
- 73 - Tumidajski P. and Thomson M. Influence of Cadmiun on the hydration of C3A. Cement and Concrete Research, 24, 7, pp 1359 - 1372, 1994.
- 74 - Tumidajski P. and Thomson M. Influence of Cd on the early hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Cement and Concrete Research, 25, N° 8, pp 1679 - 1690, 1995.
- 75 - Veronelli D.J.E. Tecnología de la Fabricación del Cemento Portland. Fisicoquímica de las Reacciones de Hidratación. A.A.T.H. N° 1, 1980.
- 76 - Virga Daniel. Combustibles Alternativos en la Industria del Cemento. Enfasis Ambiental, N°32, junio, 1997.
- 77 - Wang S.Y. and Vipulanandan C. Leachability of lead from solidified cement fly ash binders. Cement and Concrete Research, 26, pp 895 - 905, 1996.
- 78 - Willard H., Merrit L., Dean J. y Settle F. Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamericano. México, 1994.

V- APENDICES

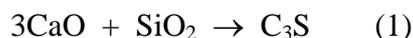
V- APENDICES

APENDICE I

Fórmulas en la Química del Cemento [Taylor, 1967]

Las fórmulas en la Química del Cemento se expresan a menudo como una suma de óxidos; así el silicato tricálcico Ca_2SiO_5 , puede escribirse en la forma $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Esta forma no implica, que los óxidos constituyentes tengan una existencia independiente dentro de la estructura del compuesto.

En general, se emplean abreviaturas para las fórmulas químicas de los óxidos más frecuentes, C para CaO y S para SiO_2 . El compuesto Ca_3SiO_5 se transforma así en C_3S . Este sistema se usa, con frecuencia, juntamente con la notación química ordinaria dentro de una simple ecuación química. Por ej.:



o aún en una misma fórmula química; así $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ indica $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

La lista completa de abreviaturas de uso general es la siguiente:

Nomenclatura	Formulación abreviada	Fórmula
Oxido de Calcio	CaO	C
Anhídrido Silícico	SiO_2	S
Oxido de Aluminio	Al_2O_3	A
Oxido Férrico	Fe_2O_3	F
Oxido de Magnesio	MgO	M
Óxido de Sodio	Na_2O	N
Oxido de Potasio	K_2O	K
Oxido de Litio	Li_2O	L
Pentóxido de Sodio	P_2O_5	P
Oxido Ferroso	FeO	f
Agua	H_2O	H

A veces se encuentran algunas abreviaturas, como $\underline{\text{S}} = \text{SO}_3$ y $\underline{\text{C}} = \text{CO}_2$.

Las fórmulas de los óxidos simples se escriben generalmente del mismo modo. La ecuación (1) puede representarse también en la forma:



APENDICE II

Constituyentes principales del Cemento Portland (Especies Químicas)

Nomenclatura	Formulación abreviada	Fórmula
Silicato tricálcico (Alita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico (Belita)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}_2\text{O}_3$	C_4AF

Constituyentes principales de los Productos de Hidratación

Nomenclatura	Formulación abreviada	Fórmula
Silicato tricálcico hidratado (Tobermorita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SC_3H_n ó S-C-H
Hidróxido de calcio (Portlandita)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
Aluminato Tricálcico Hidratado	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_3AH_6
Monosulfo aluminato de calcio (Monosulfo - Fase AFm)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \underline{\text{S}} \cdot 12\text{H}$
Trisulfo aluminato de calcio (Ettringita - Fase AFt)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\underline{\text{S}} \cdot 32\text{H}$

APENDICE III

Composición Potencial del Cemento

Fórmulas de Bogue

$$\% C_3S = (4,071 \times \% CaO) - (7,60 \times \% SiO_2) - (6,718 \times \% Al_2O_3) - (1,430 \times \% Fe_2O_3) - (2,852 \times \% SO_3)$$

$$\% C_2S = (2,867 \times \% SiO_2) - (0,7544 \times \% C_3S)$$

$$\% C_3A = (2,650 \times \% Al_2O_3) - (0,7544 \times \% Fe_2O_3)$$

$$\% FAC_4 = 3,043 \times \% Fe_2O_3$$

Módulos de trabajo

$$\text{Módulo de silicatos} \quad MS = \frac{S}{A + F}$$

$$\text{Módulo de fundentes} \quad MF = \frac{A}{F}$$

$$\text{Módulo hidráulico} \quad MH = \frac{C}{S + A + F}$$

$$\text{Standar de cal ó cal normal} \quad Kst = \frac{\% CaO}{2,8 \% SiO_2 + 1,1 \% Al_2O_3 + 0,65 \% Fe_2O_3} \quad (\text{s/ Lea})$$

Facultad de Ingeniería
UNCPBA
Olavarría
Noviembre 1998