



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Modelo cinético para la obtención de polimorfos de ye'elimita, $C_4A_3\bar{S}$ .**

**Ariel Berrío Solarte**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales.  
Medellín, Colombia  
21/Junio/2023



# **Modelo cinético para la obtención de polimorfos de ye'elimita, $C_4A_3\bar{S}$ .**

**Ariel Berrío Solarte**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: **Doctor en Ingeniería -  
Ciencia y Tecnología de Materiales**

Director:

Ph.D. Jorge Iván Tobón

Profesor Titular, Departamento de Materiales y Minerales.

Director Grupo de Investigación del Cemento y Materiales de Construcción

Línea de Investigación:

Materiales para la Construcción

Grupo de Investigación del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales, Área Curricular de  
Materiales y Nanotecnología

Medellín, Colombia

21/Junio/2023





## *Dedicatoria*

*Agradezco a mí hija Manuela y a mí esposa Piedad por ser compañía, apoyo y motivación. A mi familia por su oración, a mi tutor Jorge por su paciencia, por su dirección y sus importantes aportes a mi trabajo, a todos los estudiantes, profes y amigos que conocí durante esta experiencia académica maravillosa, quienes aportaron positivamente a este trabajo en múltiples aspectos.*

*A mis padres, por estar siempre pendientes de mí y de mi desarrollo como persona.*



## Declaración de obra original

Yo Ariel Berrio Solarte declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

Nombre: Ariel Berrio

Fecha 21/Junio/2023

## Agradecimientos

Muchas gracias a Cementos ARGOS y al SENA por apoyarme en este proceso del cual se han generado múltiples productos de investigación plenos de conocimiento y de valor para la sociedad (productos de cemento CSA y concreto CSA comercializables, patentes, artículos científicos publicados, exposiciones, proyectos, entre otros) y, particularmente, líneas de investigación y desarrollo para las empresas que han propiciado una ampliación de la frontera del conocimiento, un desarrollo superior y una más profunda comprensión de las propiedades de los nuevos materiales cementantes disponibles para el mundo.

Han sido muchas personas, varios equipos de trabajo y varias entidades públicas y privadas los que han aportado a este trabajo investigativo, a todos, gracias.

## Resumen

En el mundo de los materiales de la construcción cada vez crece más la demanda de productos que puedan ofrecer ventajas no solo desde el punto de vista constructivo sino desde el punto de vista ambiental. En el caso particular del cemento, se busca que los productos basados en este material sean más amigables con el medio ambiente, esto es, que generen menores emisiones de CO<sub>2</sub> y que posean un menor consumo energético. Además, dado que se requiere mantener un alto desempeño de los materiales, alta resistencia física y química, así como durabilidad bajo condiciones extremas, la exigencia sobre estos materiales cementantes seguirá incrementándose cada vez más desde las diferentes aristas de la sostenibilidad. Sobre el cemento Portland ordinario existe un amplio campo de estudios tecnológicos bastante desarrollados que abarcan desde las materias primas hasta su uso y sus aplicaciones industriales, estos estudios han permitido tener claridad en los beneficios y retos de este material. Entre ellos están los relacionados con su alto consumo per-cápita, sus características de endurecimiento y el uso del material en el desarrollo de la compleja infraestructura de la que hoy se beneficia la humanidad. Muchos investigadores y empresas han concentrado sus esfuerzos y recursos en identificar materiales alternativos al cemento Portland tradicional, buscando maximizar alguna característica particular del cemento y/o buscando mayores eficiencias económicas, sociales o ambientales. Un ejemplo de dichos materiales alternativos son los llamados Cementos de Tercera Generación entre los que se destaca el cemento base sulfoaluminato cálcico (CSA, por sus siglas en inglés), con sus variaciones. En los últimos 15 años, y particularmente en 2018, se evidencia un incremento en las publicaciones científicas asociadas a este tipo de cemento de acuerdo con varias bases de datos disponibles, Science Direct, Scopus, entre otras, donde se exploran las diferentes características y propiedades de desempeño del cemento, así como también se observan aspectos por solucionar de la química del material, interacciones con aditivos y durabilidad. A partir de estas características se genera una amplia discusión sobre los retos técnicos del cemento CSA, lo cual permite ampliar el conocimiento de la comunidad sobre el mismo, así como la materialización de su producción y el aprovechamiento de sus características

de desempeño para cubrir las necesidades de infraestructura que requieren los países. Actualmente se sigue profundizando cada vez más en varios aspectos relevantes del cemento CSA, como los relacionados con su producción eficiente, usando materias primas alternativas; mejorando su desempeño mecánico, la regulación del proceso de hidratación del cemento CSA, identificación de los productos de la hidratación, mezclas con otros materiales cementantes, entre otros. Uno de los campos de estudio relacionados con el cemento CSA está enfocado a la síntesis del clinker CSA, en la cual, se identifican oportunidades de mejora al reducir la energía requerida para la combinación de los óxidos de calcio, aluminio y azufre necesarios para la formación de sulfoaluminato cálcico en sus diferentes formas cristalinas (polimorfos), oportunidades en la optimización de las reacciones en estado sólido usando temperaturas relativamente más bajas que las del cemento Portland (entre 1000 °C y 1300 °C).

La determinación de la velocidad de reacción en función del grado de conversión, es decir, la identificación de la fuerza impulsora, o potencial energético, que gobierna la cinética de reacción necesaria para que las moléculas participantes de la reacción de formación del clinker CSA se combinen para formar los compuestos de ye'elimita con unas estructuras cristalinas deseadas, alcanzando la estabilización de las fases, en unas proporciones particulares de dichas estructuras, permitirán aportar en el entendimiento del comportamiento mecánico del cemento CSA producido, que contiene los polimorfos de ye'elimita. En este caso, el estudio sobre la formación de las diferentes fases cristalinas del cemento CSA, la ye'elimita y sus polimorfos cúbico y ortorrómbico, y particularmente la velocidad a la que cada uno de ellos se forma durante el proceso de sinterización, esto es, los aspectos cinéticos y termodinámicos, representan el mayor interés de esta investigación, en la que los modelos de reacción de los compuestos fundamentales y mayoritarios en un cemento CSA mencionados (ye'elimita, en sus formas cristalinas cúbica y ortorrómbica), son base fundamental para entender posteriormente la capacidad que tendrá el material (cemento CSA) para hidratarse y endurecer y ofrecer mejoras en los proceso productivo y de uso en los procesos de construcción.

Como se mencionó, el tema planteado en esta investigación sobre la cinética de formación de la ye'elimita, como fase principal, mayoritaria y característica de los cementos CSA es fundamental para entender y controlar la formación de las fases polimórficas del cemento CSA. La velocidad de hidratación de cada uno de los polimorfos de ye'elimita descritos como los mayoritariamente presentes en el cemento CSA tiene una incidencia directa en

el desempeño en estado fresco y endurecido del cemento CSA; mayor contenido de ye'elimita ortorrómbica aumenta la velocidad de hidratación del cemento CSA, sin embargo la presencia del polimorfo cúbico hace que el cemento CSA se hidrate más lentamente que si solo el polimorfo ortorrómbico está presente en el cemento CSA durante la mezcla con el agua, la mezcla de los polimorfos puede entonces aportar un comportamiento intermedio del cemento CSA al momento de hidratarse. Por lo tanto, usando el modelo cinético producto de este trabajo de investigación, se puede concluir que la velocidad formación de cada polimorfo durante las reacciones en estado sólido en un rango de temperaturas definido, permite controlar la presencia o no de cada compuesto de ye'elimita en el cemento CSA y su desempeño.

Se han planteado algunos mecanismos de reacción y algunas cinéticas de reacción en algunas publicaciones científicas para describir la formación de la ye'elimita, pero varias de estas referencias asumen la presencia de una única fase cristalina de la ye'elimita, otros plantean una cinética usando productos intermedios como reactivos llevándolos a temperaturas que pueden influir sustancialmente en la estabilización de la ye'elimita ( $\geq 1350$  °C). Estas experimentaciones han permitido avanzar en el entendimiento general de la cinética de formación de la ye'elimita, pero es necesario diferenciar la cinética asociada a cada polimorfo dado que sus comportamientos al momento de hidratarse varían. Al identificar la cinética particular de cada polimorfo es posible estimar y/o determinar el comportamiento del cemento al momento de su uso. Este conocimiento de la cinética de formación de los polimorfos ofrece una mejor oportunidad para controlar los procesos de formación de cada polimorfo y posteriormente la hidratación del cemento CSA y permitirá orientar los resultados obtenidos en esta escala de laboratorio hacia el escalamiento de producción del cemento CSA a nivel industrial.

Se ha reportado la presencia de diferentes polimorfos de ye'elimita en el cemento CSA: cúbica, tetragonal y ortorrómbica, las cuales ocurren a temperatura ambiente y basados en la estequiometría de cada una de estas fases cristalinas; sin embargo, se ha encontrado que la fases ye'elimiticas predominantes en los cementos CSA sinterizados a nivel de laboratorio y en los cementos CSA disponibles en el mercado, son la fase cúbica como base estructural y la ortorrómbica como una derivación de la primera. Se ha identificado la presencia de esta fase cristalina y sus dos formas polimórficas mencionadas, las cuales son las más estables y abundantes en muchos de los cementos CSA analizados desde el

punto de vista mineralógico. Esto aplicado tanto para los cementos elaborados a escala laboratorio como los cementos producidos a escala industrial.

A partir de la cinética definida para cada uno de los polimorfos de ye'elimita, modelo difusivo combinado con contracción geométrica, modelo de orden de reacción (primero, segundo o tercer orden de reacción), entre otros, identificados mayoritariamente durante la síntesis del cemento CSA a diferentes escalas (desde laboratorio hasta escala industrial), este trabajo describe como favorecer, desde el punto de vista cinético (temperatura y velocidad de reacción), la presencia mayoritaria de uno y otro polimorfo en producción del compuesto denominado ye'elimita, como fase cristalina mayoritaria y característica que otorga las propiedades mecánicas al cemento CSA. El comportamiento diferencial de los polimorfos cúbico y ortorrómbico al momento de hidratarse y en presencia de yeso, encontrados en esta investigación, coinciden con los trabajos de investigación realizados en la Universidad de Málaga [1].

Los resultados de las evaluaciones de micro calorimetría de los cementos CSA con diferentes proporciones de cada polimorfos presentados son coherentes con las velocidades de hidratación referidas, esto permite validar que los modelos de velocidad de reacción (cinética de reacción) desarrollados para cada polimorfo en este trabajo representan adecuadamente su formación y permiten controlar su producción.

El modelo cinético planteado para las reacciones en estado sólido que describe la formación de cada polimorfo de ye'elimita, se basa en las reacciones químicas que ocurren en los procesos de sinterización de clinker CSA y que funcionan en analogía con el proceso de producción de clinker OPC, pero que hasta ahora no se ha reportado el mecanismo que represente la formación de uno y otro polimorfo. El fundamento del desarrollo de esta investigación radica en el modelo de reacción, que para los polimorfos de ye'elimita se basa en una combinación de eventos químicos entre la difusión en estado sólido, la contracción geométrica de las partículas, el efecto de fases fundentes, materiales vítreos y la dependencia en la concentración de los reactivos o reactantes y que son considerados influyentes y/o etapas controlantes de la reacción. Por lo tanto, como resultado final se concluye que el modelo de difusión propuesto por Jander es el que mejor representa la cinética de formación para el polimorfo ortorrómbico y el modelo de tercer orden para el cúbico. Para la identificación de cada modelo se parte de procesos de síntesis previamente realizados a partir de reacciones en estado sólido a nivel de



laboratorio y en hornos industriales, adicionalmente, gracias a la caracterización y refinamiento de las estructuras mineralógicas de los polimorfos se logra su adecuada discriminación y caracterización usando la técnica de difracción de rayos X. Luego del planteamiento del modelo a partir de las síntesis de referencia preliminares, se valida el ajuste del modelo de cada polimorfo a partir de la comparación de los contenidos de los compuestos en nuevas síntesis y la comparación de las curvas cinéticas que correlacionan el grado de reacción con la ecuación cinética de cada modelo.

Finalmente, esta investigación identifica, a partir del modelo cinético que mejor se ajusta, cuanta energía de activación es necesaria para que ocurra la formación de cada polimorfo, lo cual está directamente relacionado con su velocidad de reacción, y describe la constante de velocidad que determina la formación de cada polimorfo, desde el punto de vista del modelo cinético determinado. De esta forma se tiene que, la energía de activación obtenida para la ye'elimita ortorrómbica  $E_a = 395.5$  kJ/mol y para la ye'elimita cúbica  $E_a = 327.8$  kJ/mol, el factor de frecuencia,  $A$ ,  $1.6033 \times 10^{+10} \text{ min}^{-1}$  y  $5.0581 \times 10^{+9} \text{ min}^{-1}$  para ye'elimita ortorrómbica y cúbica respectivamente. Como se mencionó anteriormente, En las reacciones en estado sólido de los procesos de clinkerización predominan los factores como la contracción geométrica y la difusividad, esta última se reconoce como la etapa controlante de la reacción de formación de las fases del cemento OPC y CSA, y describe la formación de los polimorfos de la fase cristalina conocida como ye'elimita (o compuesto/sal de Klein), la ye'elimita ortorrómbica (OY) y la ye'elimita cúbica (CY). Estas fases presentes en los cementos CSA fueron sinterizadas a escala de laboratorio usando compuestos grado reactivo.

A nivel industrial se usan materiales de origen natural, por lo que para favorecer uno u otro polimorfo se requiere un mayor esfuerzo, este es un resultado fundamental pues, como consecuencia de este entendimiento de la cinética, se puede influir y favorecer la presencia de cada polimorfo a nivel industrial, así controlar el desempeño del cemento CSA al momento de su uso y aplicación, es decir, se pueden diseñar diferentes cementos CSA al favorecer la presencia de uno u otro polimorfo de ye'elimita en la producción del mismo. El resultado generado en esta investigación permite avanzar en el entendimiento básico de la fase ye'elimita y la velocidad de formación de sus polimorfos cúbico y ortorrómbico, en la producción del cemento CSA. Trabajos de investigación posteriores permitirán optimizar el proceso su producción a escala industrial y validar el efecto de la hidratación

de los polimorfos en el desempeño y capacidad de cemento de ser más sostenible respecto al Cemento Portland Ordinario (OPC, por sus siglas en inglés).

**Palabras clave:** Cemento CSA, ye'elimita, polimorfos, cúbico, ortorrómbico, cinética.

## **Kinetic model to produce polymorphs of the crystalline compound ye'elimite, $C_4A_3\bar{S}$**

### **Abstract**

In the world of construction materials, the demand for products that can offer advantages not only from a construction point of view but also from an environmental point of view is growing. In the particular case of cement, products based on this material are intended to be more environmentally friendly, that is, they generate lower CO<sub>2</sub> emissions and have lower energy consumption. In addition, given that it is required to maintain a high performance of the materials, high physical and chemical resistance, as well as their durability under extreme conditions, the demand for these cementitious materials will continue to increase from the different aspects of sustainability. There is a wide field of well-developed technological studies on Ordinary Portland Cement, from raw materials to its use and applications, which has made it possible to have clarity on the benefits and challenges of this material. One of the challenges of cement is related to its high per capita demand, its hardening characteristics, and the use of the material in the development of the infrastructure that humanity benefits from today. Many researchers and companies have concentrated their efforts and resources on identifying alternative materials to traditional Portland cement, seeking to maximize some characteristic of cement and/or seeking greater economic, social, or environmental efficiencies. An example of these alternative materials is the so-called Third Generation Cement, among which calcium sulfoaluminate-based cement (CSA) stands out, among others. In the last 15 years, and particularly in 2018, there has been an increase in scientific publications associated with

this type of cement according to several available databases, Science Direct, Scopus, among others, where its different characteristics and properties are explored and the performance of the CSA cement evaluated, as well as aspects of the chemistry of this material, its interactions with additives, and its durability. These characteristics, which generate a broad discussion about the technical challenges of CSA cement, expand the community's knowledge about it, as well as the materialization and use of its performance characteristics at the service of the infrastructure that countries require. Currently, various relevant aspects of CSA cement are being studied more and more, such as those related to its production, but using alternative raw materials, improving its mechanical performance, regulation of the hydration process, identification of hydration products, mixtures with other cementing materials, among others. One of the fields of study related to CSA cement is focused on the synthesis of CSA clinker, in which opportunities are identified to reduce the energy required for the combination of calcium, aluminum, and sulfur oxides necessary for the formation of calcium sulfoaluminate in its different crystalline forms (polymorphs), in solid-state reactions and at relatively high temperatures (over 1000 °C). The determination of the reaction rate as a function of the degree of conversion, that is, the identification of the driving force, or energy potential, that governs the reaction kinetics, necessary for the molecules participating in said reaction to combine to form compounds of ye'elimita with desired crystalline structures, reaching the precision of the phases, in particular proportions of said structures, will allow us to contribute to the understanding of the mechanical behavior of the CSA cement produced, which contains the polymorphs of ye'elimita. In this case, the study on the formation of the different crystalline phases of the CSA cement, the ye'elimita and his cubic and orthorhombic polymorphs, and particularly the speed at which each of them is formed during the sintering process, that is, the kinetic and thermodynamic aspects, represent the greatest interest of this research, in which the reaction models of the fundamental and majority compounds in a mentioned CSA cement (ye'elimita, in its cubic and orthorhombic crystalline forms), are the fundamental basis. to later understand the capacity that the material (CSA cement) will have to hydrate and resist and offer improvements in production processes and use in construction processes.

As mentioned, the issue raised in this research on the kinetics of ye'elimita formation, as the main, majority, and characteristic phase of CSA cement, is essential to understand and control the formation of polymorphic phases of CSA cement. The hydration rate of each of the ye'elimita polymorphs described as the ones mostly present in CSA cement has a direct

impact on the performance in the fresh and hardened state of CSA cement; higher content of orthorhombic ye'elimite increases the rate of hydration of CSA cement, however, the presence of the cubic polymorph causes the CSA cement to hydrate more slowly than if only the orthorhombic polymorph is present in the CSA cement during mixing with water, the mixture of the polymorphs can then provide an intermediate behavior of the CSA cement when it hydrates. Using the kinetic model resulting from this research work, it can be concluded that the rate of formation of each polymorph during solid-state reactions in a defined temperature range allows the presence or absence of each ye'elimite compound in the cement to be controlled. CSA and its performance. Some reaction mechanisms and reaction kinetics have been proposed in some publications to describe the formation of ye'elimite, but several of these references assume the presence of a single crystalline phase of ye'elimite, others propose kinetics using products intermediates as reagents, bringing them to temperatures that can substantially influence the stabilization of the ye'elimite ( $\geq 1350$  °C), these experiments have allowed us to advance in the general understanding of the kinetics of ye'elimite formation, but it is necessary to differentiate the kinetics associated with each polymorph given that their behaviors at the time of hydration vary. By identifying the kinetics of each polymorph, it is possible to estimate and/or determine the behavior of the cement at the time of its use. This understanding of the formation kinetics of the polymorphs offers a better opportunity to control the processes of formation of each polymorph and subsequently the hydration of the CSA cement and will allow directing the results obtained in this laboratory scale towards the scale-up of CSA cement production at industrial level.

The presence of different polymorphs of ye'elimite in CSA cement has been reported: cubic, tetragonal, and orthorhombic, which occur at room temperature and based on the stoichiometry of each of these crystalline phases; however, it has been found that the predominant ye'elimitic phases in laboratory-sintered CSA types of cement and in commercially available CSA types of cement are the cubic phase as the structural basis and the orthorhombic phase as a derivation of the first. The presence of this crystalline phase and its two mentioned polymorphic forms, which are the most stable and abundant, has been identified in many of the CSA cements analyzed from the mineralogical point of view. This applies to both types of cement made on a laboratory scale and types of cement produced on an industrial scale. Based on the kinetics defined for each of the ye'elimite polymorphs, a diffusive model combined with geometric contraction, a reaction order model (first, second or third reaction order), among others, identified mainly during cement

synthesis CSA at different scales (from laboratory to industrial scale), this work describes how to favor, from the kinetic point of view (temperature and reaction speed), the majority presence of one or the other polymorph in the production of the compound called ye'elimita, as majority and characteristic crystalline phase that gives the mechanical properties to CSA cement. The differential behavior of the cubic and orthorhombic polymorphs at the time of hydration and in the presence of gypsum, found in this research, coincides with the research carried out at the University of Malaga [1]. The results of the microcalorimetry evaluations of the CSA cements with different proportions of each polymorph presented here are consistent with the referred hydration rates, this allows validating that the reaction rate models (reaction kinetics) developed for each polymorph in this report adequately represent your training and allow you to control its content. The proposed kinetic model for the solid-state reactions that describe the formation of each ye'elimita polymorph is based on the chemical reactions that occur in the CSA clinker sintering processes and that work in analogy with the clinker production process. OPC, but until now a mechanism that represents the formation of one and the other polymorph has not been reported. The basis for the development of this research lies in the reaction model, which for ye'elimita polymorphs is based on a combination of chemical events between diffusion in the solid state, geometric contraction of the particles, the effect of flux phases, vitreous materials, and the dependence on the concentration of the reagents or reactants are considered as controlling stages of the reaction, therefore, as a final result, it is concluded that the Jander model is the one that best represents the kinetics of formation for the orthorhombic polymorph and the third-order model for the cubic. For the identification of the model, we start from synthesis processes previously carried out from solid-state reactions at the laboratory level and in industrial furnaces, additionally, thanks to the characterization and refinement of the mineralogical structures of the polymorphs, their adequate discrimination, and characterization using the X-ray diffraction technique. After the approach of the model from the preliminary reference syntheses, the adjustment of the model of each polymorph is validated from the comparison of the contents of the compounds in new syntheses and the comparison of the kinetic curves that correlate the degree of reaction with the kinetic equation of each model.

Finally, this research identifies, from the kinetic model that best fits, how much activation energy is necessary for the formation of each polymorph to occur, which is directly related to its reaction rate, and describes the rate constant that determines the formation of each polymorph, from the point of view of the determined kinetic model. In this way, the activation

energy obtained for the orthorhombic ye'elimite  $E_a = 395.5$  kJ/mol and for the cubic ye'elimite  $E_a = 327.8$  kJ/mol, the frequency factor,  $A$ ,  $1.6033 \times 10^{+10} \text{ min}^{-1}$  and  $5.0581 \times 10^{+9} \text{ min}^{-1}$  for orthorhombic and cubic ye'elimite respectively. As mentioned above, in the solid-state reactions of the clinkering processes, factors such as geometric contraction and diffusivity predominate, the latter being recognized as the controlling stage of the formation reaction of the OPC and CSA cement phases and describes the formation of the crystalline phase polymorphs known as ye'elimite (or Klein's compound/salt), orthorhombic ye'elimite (OY), and cubic ye'elimite (CY). These phases present in the CSA cement were sintered on a laboratory scale using reagent-grade compounds. At the industrial level, materials of natural origin are used, so to favor one or another polymorph requires a greater effort, this is a fundamental result because, because of this understanding of kinetics, the presence of each can be influenced and favored. polymorph at an industrial level, thus controlling the performance of CSA cement at the time of its use and application, that is, different CSA cement can be designed by favoring the presence of one or another ye'elimite polymorph in its production. The result generated in this research allows us to advance in the basic understanding of the ye'elimite phase and the rate of formation of its cubic and orthorhombic polymorphs, in the production of CSA cement. Subsequent research work will allow optimization of the production process on an industrial scale and validation of the effect of hydration of polymorphs on the performance and ability of the cement to be more sustainable compared to Ordinary Portland Cement (OPC).

Keywords: CSA cement, ye'elimite, polymorphs, cubic, orthorhombic, kinetics.





# Contenido

Título .....	Pág.
<b>1. Introducción .....</b>	<b>31</b>
<b>2. Marco teórico: .....</b>	<b>40</b>
2.1. Generalidades del Cemento OPC y del Cemento CSA. ....	40
2.2. Formulación y tipos de Cemento CSA. ....	48
2.3. Producción del Cemento CSA. ....	52
2.4. Propiedades del cemento CSA en estado fresco. ....	60
<b>3. Estado del arte: .....</b>	<b>70</b>
3.1. Identificación de los polimorfos de ye'elimita .....	70
3.2. Estudios sobre la cinética de formación del compuesto ye'elimita .....	77
3.3. Vacío de conocimiento: .....	85
<b>4. Alcance de la investigación.....</b>	<b>91</b>
4.1. Descripción del problema: .....	91
4.2. Hipótesis .....	93
4.3. Objetivo General: .....	94
4.4. Objetivos específicos: .....	94
4.5. Aporte doctoral: .....	94
<b>5. Metodología .....</b>	<b>95</b>
5.1. Preparación: .....	96
5.1.1. Materias primas e insumos para la experimentación .....	97
5.1.2. Caracterización de materias primas: .....	97
5.1.3. Rangos de composición: .....	97
5.1.4. Procedimiento para pre-homogenización del material: .....	98
5.1.5. Parámetros clave para la producción los polimorfos de ye'elimita: .....	99
5.2. Síntesis: .....	101
5.2.1. Pruebas preliminares de caracterización de las mezclas: .....	101
5.2.2. Procedimiento experimental para la sinterización: .....	102
5.2.3. Ensayos de sinterización: .....	102
5.3. Modelo cinético: .....	103
5.3.1. Construcción y validación del modelo cinético: .....	104
5.3.2. Producción de las mezclas de polimorfos OY y CY .....	105
5.3.3. Definición el contenido de yeso a usar para las mezclas de los polimorfos OY y CY: .....	106
5.3.4. Evaluación calorimétrica de hidratación de los cementos mezclados: .....	106
5.4. Análisis de resultados, alcance: .....	107

<b>6. Materiales y técnicas de análisis</b> .....	<b>110</b>
6.1. Preparación de la muestra: .....	110
6.1.1. Preparación de ye'elimita ortorrómbica (OY) .....	111
6.1.2. Preparación de la ye'elimita pseudo-cúbica (CY) .....	112
6.1.3. Preparación de las pastas .....	112
6.1.4. Detener o "Congelar" la hidratación de las pastas .....	113
6.2. Métodos de análisis .....	113
6.2.1. Tratamientos térmicos .....	113
6.2.2. Difracción de rayos X sobre polvos .....	115
6.2.3. Análisis cuantitativo de fases por Rietveld (RQPA) y cuantificación de amorfos y fases cristalinas no cuantificada (ACn).....	116
6.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	117
6.2.5. Medida de superficie específica .....	117
6.2.6. Distribución de tamaño de partícula. ....	118
6.2.7. Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (DSC-TGA)	118
6.2.8. Micro-calorimetría isotérmica.....	119
<b>7. Resultados y discusión de resultados</b> .....	<b>121</b>
7.1. Resultados preliminares de caracterización de tamaño de partícula, análisis termogravimétricos y LXRDP con cámara térmica.....	121
7.2. Aproximación al mecanismo de reacción .....	130
7.3. Análisis isotérmico .....	137
7.4. Resultados de evolución mineralógica en cámara térmica.....	148
7.5. Resultados de modelo cinético. ....	155
7.6. Resultados de micro calorimetría de la hidratación de las mezclas de los polimorfos.....	180
7.7. Caracterización mineralógica de los hidratos de las mezclas de los polimorfos.	186
<b>8. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>195</b>
8.1. Conclusiones .....	195
8.2. Recomendaciones .....	199
<b>9. Anexos</b> .....	<b>201</b>
9.1. Anexo: Figura explicativa del ajuste de modelos cinéticos para OY y CY .....	202
9.2. Anexo: Figura representativa de ajuste Rietveld OY a 1300 °C y 4 horas de tiempo de residencia. ....	204
9.3. Anexo: Productos del Doctorado.....	205
9.4. Anexo: imágenes usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita cúbica, CY.	211
9.5. Anexo: Imágenes usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita ortorrómbica, OY.	218
<b>10. Referencias bibliográficas</b> .....	<b>230</b>

## Lista de figuras

Título .....	Pág.
<b>Figura 2-1.</b> Producción Global de cemento y energía fósil [5]. .....	42
<b>Figura 2-2.</b> Proceso cinético de hidratación de un cemento sulfoaluminoso de bajo contenido de álcalis y diferentes relaciones agua cemento. Tomado de referencia [77].	62
<b>Figura 2-3.</b> Calorimetría de la reacción de aluminato tricálcico y yeso [80]. .....	63
<b>Figura 2-4.</b> Grado de reacción de la ye'elimita en función del tiempo y la presencia de los polimorfos ortorrómbico (st) y cúbico (ss), a) sin sulfato y b) con sulfato [20]. .....	65
<b>Figura 2-5.</b> Hidratación de cemento CSA adicionado. Tomado de: Thermodynamic modeling of hydration of calcium sulfoaluminate cements blended with mineral additions, [75]. .....	68
<b>Figura 3-1.</b> Volumen versus energía calculada para las diferentes fases de ye'elimita.[71] .....	73
<b>Figura 3-2.</b> Dependencia entre los patrones de difracción de rayos X (LXRPD) con la temperatura para la ye'elimita ortorrómbica y cúbica.[71] .....	74
<b>Figura 3-3.</b> Estructura cristalina calculada para polimorfos de ye'elimita. (a) cúbica I43m, (b) tetragonal I4, (c) ortorrómbica Pcc2. ....	75
<b>Figura 3-4.</b> Gráficos isotérmicos para las ecuaciones de velocidad, $\alpha$ -tiempo. Las curvas corresponden a las ecuaciones de velocidad de reacción presentadas en la <b>Tabla 3-2</b> , tomado de [90]. .....	80
<b>Figura 5-1.</b> Metodología usada en la tesis. ....	96
<b>Figura 6-1.</b> Ejemplo de algunas curvas de calentamiento programadas en el horno para la síntesis de OY. En la figura se ejemplifican solo 4 de ellas, todas con 4 horas de tiempo de residencia a cuatro temperaturas diferentes. ....	115
<b>Figura 7-1.</b> DTP de materiales y mezcla de materiales crudos. Acumulado, arriba, densidades de población, abajo. ....	122
<b>Figura 7-2.</b> DTP de las muestras asociadas a cada uno de los polimorfos, OY y CY. Valores acumulados, arriba, y densidad de población de partículas-, abajo. ....	123
<b>Figura 7-3.</b> Curvas termogravimétricas (TG) para las muestras RM_o_Y y RM_c_Y(m=5,299 mg) .....	125
<b>Figura 7-4.</b> Curvas DTA para las muestras RM_o_Y y RM_c_Y(m=5,299 mg).....	125
<b>Figura 7-5.</b> Curvas DSC para las muestras RM_o_Y y RM_c_Y (m=5,299 mg) .....	125
<b>Figura 7-6.</b> Curva DSC para las muestras RM_o_Y (OY). .....	126
<b>Figura 7-7.</b> Curvas DSC para las muestras RM_c_Y .....	128

<b>Figura 7-8.</b> LXRPD de OY preparada a 1300 °C con diferentes tiempos de residencia. OY: Ortorrómbica ye'elimita, Cs: Sulfato de Calcio, A: Anhidrita, Q: Cuarzo, MY: Mayenita, CA: Aluminato de Calcio, CA2: Di-Aluminato de Calcio. ....	129
<b>Figura 7-9.</b> LXRPD de CY preparada a 1250 °C con diferentes tiempos de residencia. OY: Ortorrómbica ye'elimita, Cs: Sulfato de Calcio, A: Anhidrita, Q: Cuarzo, MY: Mayenita, CA: Aluminato de Calcio, CA2: Di-Aluminato de Calcio. ....	129
<b>Figura 7-10.</b> Modelo para describir la cinética de formación del clinker OPC. Adaptado de Report No. MA 75/2408/E. Tecnología de materiales por Holcim* .....	131
<b>Figura 7-11.</b> Diagrama de formación de fases a un mismo tiempo de residencia (4 horas) que presenta la evolución del compuesto OY desde 1000 hasta 1300 °C.....	135
<b>Figura 7-12.</b> Diagrama de formación de fases a un mismo tiempo de residencia (4 horas) que presenta la evolución del compuesto CY desde 1000 hasta 1300 °C.....	137
<b>Figura 7-13.</b> Tiempo vs $\alpha$ Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. OY 1300 °C.....	140
<b>Figura 7-14.</b> Evolución isotérmica de las fases durante la sinterización de OY a 1250 °C. ....	141
<b>Figura 7-15.</b> Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. OY 1200 °C.....	142
<b>Figura 7-16.</b> Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1250 °C.....	145
<b>Figura 7-17.</b> Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1200 °C.....	146
<b>Figura 7-18.</b> Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1150 °C.....	147
<b>Figura 7-19.</b> Evolución no isotérmica de ye'elimita ortorrómbica. Cámara térmica DRX. Nomenclatura ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio CS.....	150
<b>Figura 7-20.</b> Evolución isotérmica de ye'elimita ortorrómbica. Cámara térmica DRX. Nomenclatura ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio CS.....	151
<b>Figura 7-21.</b> Evolución no isotérmica de ye'elimita pseudocúbica, CY. Cámara térmica acoplada a DRX: ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio CS.	152
<b>Figura 7-22.</b> Evolución isotérmica de ye'elimita pseudocúbica, CY. Cámara térmica acoplada a DRX: ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio CS.	153
<b>Figura 7-23.</b> Grado de conversión isotérmico en función del tiempo para OY, $\alpha$ vs t....	156
<b>Figura 7-24.</b> Grado de conversión isotérmico versus tiempo para la fase CY coexistiendo con la fase OY: CYt: Ye'elimita cúbica + Ye'elimita ortorrómbica; CYot: Ye'elimita ortorrómbica en CY. La figura a): curvas representan la sumatoria OY y CY % p/p, b) curvas representan CY %p/p, c) curvas representan OY % p/p, d) superposición de todas las curvas %p/p.....	159
<b>Figura 7-25.</b> Curva $\alpha$ contra tiempo para OY y CY a diferentes temperaturas .....	164
<b>Figura 7-26.</b> Ajuste modelos cinéticos evaluados para OY 1300 °C.....	166
<b>Figura 7-27.</b> Ajuste modelos cinéticos evaluados para CY 1250 °C .....	166
<b>Figura 7-28.</b> Validación gráfica de modelo cinético basado en comparaciones entre a) derivada de tiempo contra grado de conversión b) el grado de conversión versus el tiempo y c) grado de conversión contra temperatura, para la formación de la fase OY.	170

<b>Figura 7-29.</b> Referencias gráficas para modelos difusivos y de orden de reacción: b) $\alpha$ vs tiempo, c) and d) $\alpha$ vs temperatura, e) y f) $f(\alpha)=d\alpha/dt$ vs tiempo, tomado de [90] [116] ..	171
<b>Figura 7-30.</b> Validación gráfica de modelo cinético basado en comparaciones entre a) derivada de tiempo contra grado de conversión b) el grado de conversión versus el tiempo y c) grado de conversión contra temperatura, para la formación de la fase CY..	173
<b>Figura 7-31.</b> Representación modelo de difusión, D3, $g(\alpha)$ vs tiempo para OY .....	176
<b>Figura 7-32.</b> Representación del modelo de tercer orden, F3, $g(\alpha)$ vs tiempo para CY.	176
<b>Figura 7-33.</b> Linealización de ecuación de Arrhenius y determinación de $E_a$ y A para OY. .....	177
<b>Figura 7-34.</b> Linealización de ecuación de Arrhenius y determinación de $E_a$ y A para CY. .....	177
<b>Figura 7-35.</b> Calor acumulado para las muestras hidratadas de las mezclas OY+CY...	183
<b>Figura 7-36.</b> Flujo de calor para las muestras hidratadas de las mezclas OY - CY en diferentes proporciones .....	185
<b>Figura 7-37.</b> Formación de AFt vs consumo de OY, CY en las mezclas de OY+CY. ....	190
<b>Figura 7-38.</b> Fotografías usando SEM (2000-5000-10000-15000 aumentos), partículas del compuesto CY, con 4h de tiempo de residencia a 1250 °C. ....	192
<b>Figura 7-39.</b> Fotografías usando SEM (2000-5000-10000-15000 aumentos), partículas del compuesto OY, con 4h de tiempo de residencia a 1300 °C. ....	194

## Lista de tablas

Título .....	Pág.
<b>Tabla 2-1.</b> Composición química típica de un cemento base sulfoaluminatos cálcicos y de un cemento Portland, % peso*.....	48
<b>Tabla 2-2.</b> Energía de formación y emisiones de CO <sub>2</sub> *.....	49
<b>Tabla 2-3.</b> Minerales contenidos en cementos CSA comerciales*.....	50
<b>Tabla 2-4.</b> Tipos de cementos CSA según su contenido de ye'elimita.....	51
<b>Tabla 3-1.</b> Parámetros de celda unitaria ye'elimita. Tomado de [85].....	71
<b>Tabla 3-2.</b> Expresiones de velocidad e integrales de dichas expresiones para las reacciones en estado sólido, adaptado de [90]. .....	78
<b>Tabla 5-1.</b> Compuestos usados para la preparación de la receta del crudo de cada polimorfo, OY y CY. Marca y pureza .....	98
<b>Tabla 5-2.</b> Parámetros temperatura y tiempo definidos para la obtención de ye'elimita cúbica CY. Se marcan las casillas de los ensayos realizados con una "X".....	100
<b>Tabla 5-3.</b> Parámetros temperatura y tiempo definidos para la obtención de OY. Se marcan las casillas de los ensayos realizados con una "X".....	101
<b>Tabla 6-1.</b> Compuestos químicos utilizados para la síntesis de ye'elimita. Determinación estequiométrica de los porcentajes en peso de los compuestos usados para la sinterización de los polimorfos OY y CY.....	110
<b>Tabla 7-1.</b> Dv10, Dv50 y Dv90 para los reactivos, las mezclas crudas y sinterización de OY y CY.....	122
<b>Tabla 7-2.</b> RQPA, en porcentaje en peso, con R <sub>wp</sub> (%), para la caracterización mineralogía de OY a 1300 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.....	139
<b>Tabla 7-3.</b> RQPA, porcentaje en peso, para la caracterización mineralógica de OY a 1250 °C .....	140
<b>Tabla 7-4.</b> RQPA, porcentaje en peso, para la caracterización mineralogía de OY a 1200 °C .....	142
<b>Tabla 7-5.</b> RQPA, en porcentaje en peso, con R <sub>wp</sub> (%), para la caracterización mineralogía de CY coexistiendo con OY a 1250 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.....	144
<b>Tabla 7-6.</b> RQPA, en porcentaje en peso, para CY coexistiendo con OY a 1200 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.....	145
<b>Tabla 7-7.</b> RQPA, en porcentaje en peso, para CY coexistiendo con OY a 1150 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.....	147

---

<b>Tabla 7-8.</b> RQPA, en porcentaje en peso, para CY a 1250 °C en diferentes tiempos de permanencia, considerando solo el patrón de DRX asociado a CY.....	160
<b>Tabla 7-9.</b> Evaluación de ajuste lineal más probable para la formación de los polimorfos OY y CY de ye'elimita.....	168
<b>Tabla 7-10.</b> Ea y A para OY. Error función $g(\alpha)$ experimental vs $g(\alpha)$ modelo ajustado.	174
<b>Tabla 7-11.</b> Ea y A para CY. Error función $g(\alpha)$ experimental vs $g(\alpha)$ modelo ajustado.	175
<b>Tabla 7-12.</b> Factor de frecuencia, A, y energía de activación, Ea, para OY y CY.....	178
<b>Tabla 7-13.</b> Calor total de las mezclas hasta 48 horas de hidratación.....	182
<b>Tabla 7-14.</b> Resultados de caracterización LXRPD para hidrataciones de mezclas mayores a 1 día.....	188





# Lista de símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$A$	Área	$m^2$	$\iint dx dy$
$A_{BET}$	Área superficial específica del sólido	$\frac{m^2}{g}$	ver DIN ISO 9277
$A_g$	Área transversal de la fase gaseosa	$m^2$	Ec. 3.2
$A_s$	Área transversal de la carga a granel	$m^2$	Ec. 3.6
$a$	Coefficiente	1	Tabla 3-1
$C$	Óxido de Calcio	CaO	Óxido
$A$	Óxido de aluminio (III)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido
$\bar{S}$	Óxido de azufre (IV)	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Óxido
$F$	Óxido de hierro (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido
$S$	Óxido de silicio (IV)	SiO <sub>2</sub>	Óxido

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha_{BET}$	Factor de superficie	$\frac{m^2}{g}$	$(W_{F,waf})(A_{BET})$
$\alpha$	Fracción de conversión cinética	%	$\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$
$m_0$	Peso inicial polimorfo	U masa	$m_0$
$m_t$	Peso del polimorfo al tiempo t	U masa	$m_0$
$m_\infty$	Peso final del polimorfo	U masa	$m_0$
$\beta_i$	Grado de formación del componente i	1	$\frac{m_j}{m_{bm} \rho}$

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
---------	---------	-----------	------------

## Subíndices

Subíndice	Término
CY	Ye'elimita cúbica
OY	Ye'elimita ortorrómbica
f	Final
0	Inicial

## Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
Ec.	Ecuación
OPC	Cemento Portland Ordinario (Ordinary Portland Cement)
CSA	Sulfo-Aluminato de Calcio (Calcium Sufoaluminate)
OY	Ye'elimita Ortorrómbica
CY	Ye'elimita Cúbica
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
a/s	Relación agua y contenido de sólidos

# 1.Introducción

El concreto es el producto manufacturado de mayor consumo en el mundo, al cual se le atribuye una emisión por encima de 5 % del total del CO<sub>2</sub> antropogénico durante su proceso de producción [2][3][4]. La materia prima fundamental en la elaboración del concreto es el cemento Portland (en adelante OPC), el cual resulta de la mezcla entre clínker y yeso. El cemento es el material aglutinante responsable de la adhesión y cohesión de las partículas en el concreto. La industria del cemento ha tenido un crecimiento permanente a nivel global y hasta 2014, principalmente debido al rápido crecimiento de su producción en China, luego, a partir de 2014 y hasta 2020 la producción global de cemento tiene una relativa estabilidad al mantenerse por encima de las 4.0 x10<sup>9</sup> toneladas, reduciendo un poco su crecimiento vertiginoso presentado desde 1950 [5] .

La gran contribución del cemento en el desarrollo de la infraestructura de los países respondiendo a la creciente población humana se evidencia en su utilización en las grandes ciudades del mundo: vías, puentes, edificios, escenarios culturales y deportivos, entre otros, usan cemento como materia prima mayoritaria en sus estructuras. El consumo de cemento *per cápita* se ha convertido en un indicador mundial que da cuenta del grado de desarrollo de un país, tal como lo expresa la Federación Interamericana de Cemento en sus reportes [6]. De igual forma, los grandes volúmenes de cemento producidos a gran escala y las emisiones asociadas a estos tienen un impacto proporcional y directo en el medio ambiente, esto representa nuevos retos que la ciencia y la industria cementera deben enfrentar. La capacidad que posee dicha industria de consumir grandes cantidades de materiales de origen natural, para la formulación del cemento, el consumo de combustible fósil, la optimización de las variables del proceso de manufactura, el control de las reacciones químicas que gobiernan la producción de este material y su desempeño como producto final, entre otros, representan algunos de los retos más importantes para esta industria, los cuales impactan no sólo en términos de la eficiencia de producción sino

en términos de la sostenibilidad del producto mismo, en el contexto de crecimiento humano.

Profundizando un poco más en la composición del cemento, se sabe que, en general, el producto denominado clínker es el componente fundamental y mayoritario en la formulación del cemento Portland (alrededor de 95% en el OPC). La producción del clínker demanda, además de energía eléctrica, un intensivo consumo de energía térmica durante su elaboración, alrededor de 3.4 GJ/t cemento [7], así como de materias primas (minerales), en su mayoría de origen natural (se requiere 1.65 ton materias primas/ton clínker), por tanto el crecimiento de la industria cementera llevará, consecuentemente, no sólo a un crecimiento en el consumo de recursos minerales no renovables, sino también, inexorablemente, a un crecimiento proporcional en las emisiones de gases de efecto invernadero (como el  $CO_2$ ). La importancia del clínker como materia prima en el cemento Portland, se asocia a sus propiedades de endurecimiento al mezclarse con el agua (reacciones de hidratación), por eso en función de su mayor o menor proporción en peso, respecto a los demás compuestos constitutivos del cemento le otorgará diferentes propiedades. La clasificación de los diferentes tipos de cemento que existen actualmente, estandarizados bajo normas específicas en cada región, se asocian al contenido de adiciones minerales diferentes al clínker. Actualmente, y con el ánimo de reducir el impacto final del cemento en el ambiente, alrededor del 80% en peso del cemento es clínker (en 2012 EE. UU. aprueba la utilización de 15 % de adición de caliza en el cemento, *U.S. Department of the Interior*, 2013), por lo tanto, este material continúa siendo en el ingrediente que mayoritariamente aporta al consumo de energía calórica y al impacto ambiental asociado al proceso productivo del cemento. Cabe aclarar que, así como el clínker es materia prima del cemento, este último se considera materia prima en la elaboración del concreto. El concreto es considerado como un producto terminado que se forma a partir de la mezcla de diferentes agregados, aditivos, adiciones minerales, agua y, por supuesto, el cemento.

Desde la producción industrial y tradicional del cemento, se ha trabajado en la reducción de la relación clínker/cemento como una alternativa para disminuir las emisiones de  $CO_2$  a la atmósfera, reduciendo el consumo energético en la producción de cemento y en algunos casos buscando mejorar el desempeño del cemento con diferentes tipos de adiciones naturales (puzolanas) o subproductos de otras industrias (escorias). De igual forma la

industria del cemento ha buscado reducir el consumo de combustibles fósiles aumentando el uso de combustibles alternativos, lo cual tiene un efecto que compensa en forma directa las emisiones de gases al ambiente. Sin embargo, se reconoce que, al final del proceso, se mantiene una proporción casi constante entre el volumen de la emisión de CO<sub>2</sub> y la cantidad de clinker producida. Se puede decir, entonces, que el impacto ambiental asociado a la producción del clinker se traslada tanto a la producción del cemento como en la producción del concreto y tiene un efecto directo sobre la huella de carbono asociada a los procesos de producción de estos materiales y también al proceso de construcción que usa dichos materiales. Es así como se ha motivado la formulación y producción de materiales cementantes alternativos que puedan competir de forma inmediata con este compuesto cementante tradicional, el OPC, y que posean beneficios ambientales suficientes para contrarrestar o reducir las emisiones implícitas en su producción actual, manteniendo su desempeño. Algunos de estos diferentes materiales y/o tipos de cementos han sido desarrollados buscando la reducción del impacto ambiental en porcentajes significativos (reducción de las emisiones de gases superior al 30%) manteniendo características de desempeño similares al OPC. Desde este punto de vista, el de la producción industrial, dichos materiales cementantes se pueden clasificar en tres grandes grupos: los materiales cementantes bajo investigación (Inv), los materiales cementantes en desarrollo (Dllo) y los materiales cementantes de fácil adaptación (Adp). De los primeros, Inv, se resaltan los cementos derivados de MgO (fosfatos de MgO), los cuales se obtienen de sales disponibles en la naturaleza o desechos industriales y aunque presentan buenas resistencias a la penetración del agua y rápido endurecimiento, la materia prima se encuentra bastante dispersa y su proceso de producción es diferente y es más intensivo en consumo de energía y por lo tanto en emisión de CO<sub>2</sub> que el OPC [3]; se han desarrollado compuestos cementantes basados en silicatos cálcicos reactivos, a partir de un proceso hidrotermal a presiones más altas que la atmosférica (200 bar), incluyen porciones de agua en sus moléculas y permiten que al combinarse con más agua se logre al final desarrollar resistencias mecánicas, pero estos cementos también demandan un mayor consumo energético debido precisamente a la necesidad de trabajar a presiones cercanas a 200 bar, adicionalmente, el escalamiento de estas tecnologías a nivel superior al del laboratorio requiere un desarrollo adicional [3]; otro ejemplo de estos materiales en investigación es el propuesto por Calera Corporation, en el cual se captura CO<sub>2</sub> a partir de la precipitación en soluciones ricas en calcio o magnesio, provenientes de agua de mar, pero dado que el calcio y el magnesio se encuentran en forma de cloruros y

además se encuentran diluidos, se requiere utilizar y procesar una gran cantidad de agua para obtener el producto final, hay que tener en cuenta algunos de los subproductos obtenidos son ricos en cloruros, lo que representa un reto para su uso en concreto y deja todavía una gran ventana de oportunidad para hacer viable esta tecnología [8]; se han desarrollado también a nivel investigativo, síntesis de silicatos cálcicos por autocombustión y a presión atmosférica [9] y síntesis por pirólisis de aerosol en llama [10], estos procesos abren una ventana de oportunidades para la producción de un material cementante, se deben evaluar sus procesos de escalamiento para determinar efectivamente la capacidad de reemplazar el OPC.

En el segundo grupo, DIIo, se resaltan los cementos belíticos, los cuales presentan ventajas gracias que usan un compuesto ya conocido y común en el cemento OPC, adicionalmente la mayoritaria presencia de belita ( $C_2S$ ) permite lograr menor calor de hidratación, característica ideal para vaciados masivos requeridos en la construcción de represas de agua, estos también presentan retos importantes para su uso, como su baja velocidad para desarrollar resistencias a edades tempranas lo cual ralentiza su proceso de instalación. Otras variaciones de este material que han comenzado a ser bastante estudiados son los cementos Portland ricos en belita reactiva o RBPC, por sus siglas en inglés, para esto, los productores de cemento introducen dopantes en la producción del clinker tradicional, como sulfatos sales de boro, entre otros, buscando favorecer la formación de una belita más reactiva [11]. La idea de producir materiales cementantes con una muy baja huella de carbono fue desarrollada desde los años 70, estos cementos se crean a partir de una variedad de materiales (generalmente subproductos industriales), conocidos como precursores, los cuales se agregan a un medio alcalino en solución para producir un material cementante que se puede usar en lugar del cemento Portland en la fabricación de concreto; estos materiales son conocidos como los cementos activados alcalinamente [3] y se agrupan también en esta categoría, DIIo, pues pueden producirse a escala industrial, aunque siguen siendo materiales que requieren de la disponibilidad de los compuestos adecuados y un entendimiento mayor del proceso de hidratación para controlar mejor los resultados de aplicación, tienen un alto potencial de usar algunos subproductos industriales presentes en grandes cantidades y que cumplen los requerimientos de la activación alcalina, la localización de dichos desechos industriales hace que sus usos sean bastante localizados, adicionalmente, algunos activadores, como el KOH poseen una alta huella de carbono, la cual se transfiere a este tipo de cemento. En el tercer grupo, Adp, se presentan los materiales que se adaptan fácilmente al uso

actual requerido por la industria y que pueden reproducirse a niveles de producción similares a los del cemento OPC, entre ellos se encuentran los materiales activados térmicamente ricos en sílice y aluminatos cálcicos como arcillas calcinadas y las escorias de alto horno; y los cementos ricos en aluminatos, entre los que resaltan los cementos ricos en sulfoaluminatos cálcicos (CSA), conocidos como la tercera serie de cementos[4]. Estos materiales actualmente se encuentran dentro del portafolio de productos y opciones para los usuarios del cemento a nivel mundial, principalmente en China, actualmente su uso industrial se está ampliando a otras regiones del planeta. Los cementos CSA se producen en hornos rotatorios idénticos a los usados para la producción del cemento Portland, usa materias primas que están disponibles en la corteza terrestre, tal como los usa el cemento Portland, pero en proporciones diferentes, y se reconocen sus beneficios desde el punto de vista ambiental y de su uso y aplicación industrial dada su menor huella de carbono. El cemento CSA tiene, asociado a su proceso productivo, menores emisiones de CO<sub>2</sub>, las cuales se logran por las menores temperaturas requeridas en la clinkerización, y menores requerimientos de caliza en su formulación, por lo cual, los gases generados en la chimenea poseen, en proporción al OPC, menores contenidos de CO<sub>2</sub> (logrando reducciones relativas al cemento Portland ordinario entre el 20 % y el 35 %) debido a la menor descalcificación de la materia prima rica en caliza que participa en menor proporción en la formulación de la harina para producir el cemento CSA y al menor uso de combustibles fósiles usados en el horno, dado que se requiere una menor temperatura de síntesis para producir el clinker del cemento CSA, estas características generales hacen del cemento CSA un producto que apalanca su producción industrial es su adaptabilidad al proceso del OPC, lo que hace una alternativa promisoría, de uso inmediato, que no requiere cambiar instalaciones de cemento actuales, que puede formularse con materiales de origen natural (aunque estas representan un alto costo, especialmente la bauxita la cual es usada principalmente en la industria del aluminio, convirtiendo este material con alta demanda) o sintético (subproductos industriales[12], que reducirían su costo), que demanda menor consumo calórico y energético y que presenta desarrollos de resistencias tempranas más altas en su aplicación en obra que el OPC. El cemento CSA es el material usado como punto de partida en esta investigación, es un material que está entre los llamados cementos de tercera generación o ecoeficientes, dada la facilidad, como se mencionó, con que se adaptan a los procesos de producción actuales y la rapidez en su uso dadas sus propiedades mecánicas [13]. El conjunto de cementos CSA varía en función del contenido de la fase cristalina conocida como ye´elimita (compuesto o sal de Klein [14]),

presente en forma mayoritaria; así mismo, se han formulado mezclas del cemento CSA con el cemento Portland, para mejorar características de desempeño mecánico final de este último [15]. El cemento CSA, como una de las opciones viables y que se usa actualmente en la industria de la construcción, es de particular interés en este trabajo, el cual busca profundizar en la cinética de formación de la fase ye'elimita, fase mayoritaria en la elaboración de un clínker para cementos base sulfoaluminato cálcico (CSA, por sus siglas en inglés), ampliando el entendimiento sobre este material cementante y promoviendo su uso gracias a la introducción de alternativas de control de la reactividad del cemento CSA, con base al favorecimiento de la presencia de diferentes compuestos cristalinos de ye'elimita (polimorfos) apoyados en su cinética de formación.

Los compuestos cristalinos formados en los procesos de sinterización (minerales sintéticos) del cemento portland, como la alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ) felita ( $C_4AF$ ) y celita ( $C_3A$ ) tienen la capacidad de existir en más de una forma cristalina, manteniendo su misma composición química, pero cambiando su estructura cristalina (ordenamiento espacial de las moléculas que lo conforman) y por ende algunas de sus propiedades (mecánicas, químicas, entre otros); esta capacidad de los compuestos de variar su forma cristalina se conoce como polimorfismo [16], [17].

Se ha reportado que, la ye'elimita está presente en varios polimorfos en el cemento CSA, mayoritariamente se identifican dos tipos de estructuras cristalinas en los cementos CSA a nivel comercial: el polimorfo ortorrómbico producto de una reacción estequiométrica de los óxidos principales y estable a temperatura ambiente, y el polimorfo cúbico, que se forma a partir de una solución sólida [18]. Dicha solución se forma a partir de la presencia de elementos dopantes como hierro y/o sodio, que promueven y estabilizan la forma cúbica de la ye'elimita [19].

Estos dos polimorfos han sido identificados en todos los cementos comerciales caracterizados y en varios experimentos a nivel de laboratorio, cada uno presenta características mineralógicas diferentes y también un comportamiento diferente al momento de hidratarse[20]. Se ha evidenciado, que los diferentes polimorfos de la ye'elimita permiten un desempeño diferencial del cemento CSA, por ejemplo, a mayor cantidad de la ye'elimita ortorrómbica y en presencia de yeso y agua, la reacción de hidratación se torna más rápida en el cemento CSA. Se sabe que los polimorfos de la



ye'elimita poseen diferentes características de hidratación, y este es uno de los aspectos que fundamenta este trabajo de investigación, ya que pudiendo controlar la presencia mayoritaria de cualquiera de dichos polimorfos se pudiese predecir un comportamiento hidráulico del cemento CSA. Así pues, para lograr favorecer la presencia de uno u otro polimorfo de la ye'elimita se debe entender cómo se forma cada uno, y para esto se debe investigar por una parte la termodinámica de formación de cada compuesto y por otra la cinética de formación. Respecto a la cinética de formación de los polimorfos de ye'elimita, se han realizado algunas investigaciones sobre la síntesis en estado sólido, basadas en los óxidos mayoritarios del compuesto ye'elimita o partiendo de compuestos intermedios como el C3A [21], cabe aclarar que este último compuesto no aparece comúnmente antes que se forme la ye'elimita, sino que requiere mayores temperaturas que ésta para estabilizarse, adicionalmente los modelos planteados no reportan a cuál polimorfo describen cinéticamente en la producción del cemento CSA y/o de la ye'elimita. Hasta ahora no se tiene referencia de alguna publicación que discrimine la cinética de formación de cada uno de los polimorfos. Recientemente se ha publicado la cinética para la ye'elimita cúbica [22], en dicha referencia no se relacionan los dos polimorfos del cemento CSA, adicionalmente no se expresa su dependencia y el modelo cinético planteado es idéntico al de la ye'elimita ortorrómbica lo cual difiere del resultado obtenido en este estudio; en esta investigación se mostrará que el modelo cinético que mejor representa la ye'elimita cubica es diferente. No se tiene evidencia de alguna publicación que establezca la energía de activación que se requiere para que ocurra la formación de cada polimorfo de ye'elimita. A partir de las reacciones en estado sólido, sinterización, como el mecanismo predominante para describir la cinética de reacción de formación del clinker, fueron descritos a partir de la experimentación y que la cinética se ha ajustado muy bien al modelo propuesto en este desarrollo, lo cual, al final, permitirá potenciar el desempeño de un cemento CSA particular producido a partir del control de la cantidad de fases ye'elimiticas. El desarrollo del modelo cinético para describir la formación de los polimorfos es resultado fundamental de esta investigación, el cual permite identificar los parámetros cinéticos específicos para la formación de los dos polimorfos de ye'elimita presentes en el clinker CSA, y en la proporción que sea requerida.

Este proyecto se enfoca en el estudio de la velocidad de reacción para la formación de los polimorfos del compuesto ye'elimita (CY y OY). Tal como se expuso en el párrafo anterior este entendimiento de la cinética permite estimar, desde los mismos parámetros cinéticos,

la brecha de energía que se requiere superar (energía de activación) para favorecer la formación de uno u otro polimorfo o una mezcla de ambos, en el cemento CSA. Así mismo, este estudio permite reconocer como es la ocurrencia de las fases de interés, en función de unas condiciones iniciales de formulación y temperaturas de sinterización, lo que permitirá regular el proceso de reacción a mayores escalas estableciendo parámetros de proceso en un reactor rotatorio continuo, en función de la energía necesaria y el tiempo de residencia del material para obtener las fases de interés. Se plantea entonces la expresión de velocidad de reacción, a partir del modelo cinético, partiendo de un mecanismo de reacción, en un rango de temperaturas definido, así como para un rango de tiempo de residencia definido y para cada uno de los compuestos polimórficos de la ye'elimita establecidos como mayoritarios y más estables. La experimentación ha permitido validar el modelo matemático propuesto, el cual se ajusta satisfactoriamente con la información experimental, definiendo una energía de activación necesaria para que la reacción de formación de cada polimorfo de ye'elimita ocurra. El modelo cinético desarrollado en esta investigación logra describir la formación de los compuestos polimórficos cristalinos de ye'elimita mediante un mecanismo de reacción definido y en el que se fundamenta la adaptabilidad industrial del cemento CSA donde se presenta mayoritariamente la ye'elimita (reacción en estado sólido), en función de la temperatura, el tiempo y la constante de velocidad de reacción. Esta investigación cubre más allá de lo reportado hasta ahora en la literatura, en la que se describe la cinética de la ye'elimita en forma general, ya que, conociendo cómo favorecer la existencia de los polimorfos de ye'elimita (cúbico - CY y ortorrómbico - OY) en el cemento CSA, identificando sus parámetros cinéticos (energía de activación, constante de velocidad, factor de frecuencia), permitirá controlar la proporción de polimorfos que estarán presente en el cemento CSA a partir del entendimiento de la cinética de formación. Así, al final, identificando sus características mineralógicas, a partir de su síntesis en estado sólido, será posible obtener desempeños diferenciales en un cemento CSA según exista mayor proporción de uno de los polimorfos, OY o CY.

Se han definido procedimientos para la elaboración de este tipo de cemento CSA a escala de laboratorio y específicamente para la producción de los polimorfos de ye'elimita [23], además, se han caracterizado los contenidos de las otras fases minerales que coexisten en el cemento CSA. Por lo tanto el trabajo aquí desarrollado ha permitido no sólo dar continuidad y profundizar en las características del compuesto mineralógico principal del

---

cemento CSA (ye'elimita) y sus polimorfos, desde su proceso de síntesis a alta temperatura en estado sólido, sino que a partir de los resultados obtenidos motivarán desarrollos posteriores en los que se podrá inferir sobre el efecto de las variables del proceso de producción en la hidratación del material cementante CSA, lo que representa, a futuro, un potencial de mejora sobre el desempeño de dicho cemento y un control adicional sobre los usos y aplicaciones del mismo . Adicionalmente esta investigación ha sido fundamental en el aporte a la capacidad investigativa de las instituciones interesadas en los retos futuros asociados al cemento CSA, ya que se han podido generar dos patentes, tanto del proceso como para el producto cemento CSA [24][25], entre otros productos de investigación [26][27]

Esta investigación, permite identificar la energía necesaria para favorecer la formación de cada uno de los polimorfos de la ye'elimita y a partir de este resultado se puede mejorar y optimizar la energía necesaria para la síntesis del cemento CSA y así, posteriormente, lograr unos desempeños particulares según el contenido de cada polimorfo. Es así como el efecto del CO<sub>2</sub> puede ser reducido gracias a la optimización del cemento CSA, producido en base a la síntesis mejorada de los componentes cristalinos del cemento CSA.

Al realizar la evaluación, en un entorno productivo y resolver las inquietudes técnicas del proceso de síntesis del cemento CSA a través de la configuración de variables de cinéticas de formación de los compuestos cristalinos principales presentes en el cemento CSA, tiene un carácter estratégico para la industria cementera, con el fin de dar un paso importante en su objetivo de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, así como en la introducción de nuevos productos que ampliarán el portafolio de productos sostenibles y amigables con el medio ambiente disponibles en el mundo.

## **2.Marco teórico:**

### **2.1. Generalidades del Cemento OPC y del Cemento CSA.**

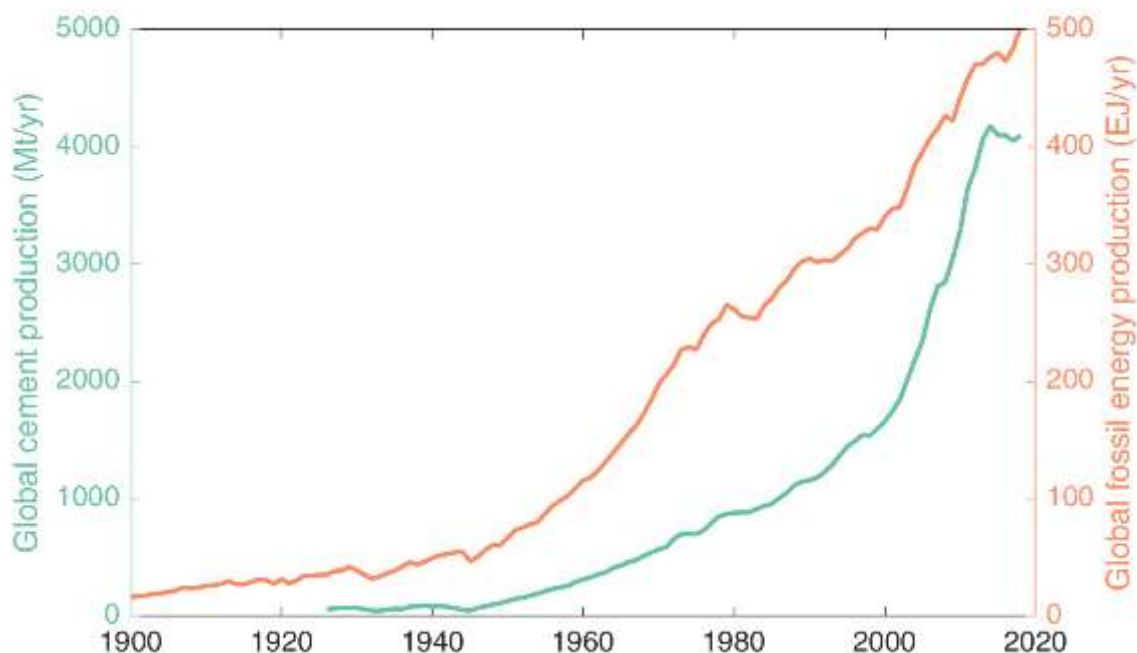
La industria del cemento junto con la de la energía, han tenido un crecimiento exponencial después de la década de los 60's, tal como se muestra en la Figura 2-1, más de 4 mil millones de toneladas de cemento se producen actualmente y más de 500 EJ/año. Este crecimiento exponencial de ambas industrias tiene relación directa con la producción de CO<sub>2</sub> y su liberación a la atmósfera (5% por producción de cemento y 8% por producción de energía), impactando directamente la calidad del medio ambiente que nos rodea. Particularmente, el efecto que tiene la industria del cemento sobre el ambiente en el que nos movilizamos se amplifica gracias a la alta demanda de energía que requiere el proceso productivo del cemento, inherente a las reacciones de formación del cemento; estos son grandes impulsores para promover la identificación y creación de alternativas sostenibles asociadas a la producción del cemento, alternativas más limpias de producción, más eficientes en el uso de las materias primas y que demanden menores consumos energéticos, sin perder de vista, claro está, el uso final y aplicabilidad de estos productos, lo que asegura el crecimiento industrial. Así pues, la industria del cemento se está enfocando tanto en reducir su huella de carbono, como en obtener mayores eficiencias productivas manteniendo el desempeño de los materiales y adicionalmente mejorar la eficiencia en los sistemas de construcción.

La industria de la construcción también tiene interés en presentar diferentes alternativas para desarrollar materiales que permitan mayor flexibilidad y sostenibilidad durante el ciclo constructivo, teniendo en cuenta los diferentes requerimientos de infraestructura que demanda la humanidad. Algunos materiales que pueden ejemplificar este aspiracional por parte de la industria son los concretos de ultra altas resistencias, los concretos permeables, concretos livianos, entre muchos otros. El cemento aparece como factor común en los materiales mencionados y actúa como principal aglutinante, promotor de las características

---

especiales de los materiales en los que se usa como una de las materias primas procesadas más relevante para la industria de la construcción. El cemento en conjunto con el acero puede llegar a representar entre el 30% y 40% del volumen de materiales necesarios en una edificación y al mismo tiempo tienen un impacto ambiental en igual proporción a su participación volumétrica en una construcción. Así pues, siendo el cemento un material altamente utilizado en la industria, con un impacto ambiental importante (alta huella de carbono), la oportunidad de introducir mejoras, optimizar y/o sustituir, así se en forma parcial o totalmente este material, por uno que preste un servicio idéntico en cuanto a los usos y aplicaciones que ofrece hoy, pero con una menor huella de carbono, se vuelve un reto no solo para los industriales sino para la investigación tanto de nuevos materiales como de nuevos procesos productivos usados en la producción del cemento.

Como se mencionó en la introducción, uno de los materiales cementantes, que existe en la actualidad, con la capacidad de sustituir el cemento Portland como lo conocemos hoy, es el cemento CSA, este material ofrece unas prestaciones (resistencia mecánica y durabilidad) comparables a las del cemento tradicional, incluso algunas de sus características de desempeño mecánico son superiores, tal como el rápido fraguado inicial, el desarrollo de resistencias tempranas, entre otros; al mismo tiempo que ofrece un impacto ambiental menor que el del cemento Portland ordinario (OPC) debido al menor requerimiento energético y menor requerimiento de carbonatos cálcicos en su formulación.



**Figura 2-1.** Producción Global de cemento y energía fósil [5].

Actualmente el cemento CSA se comercializa en diferentes geografías del mundo, pero en una proporción menor comparado con el OPC, sin embargo, el CSA ha ido ganado participación en la industria de la construcción gracias a sus características aceleradas en el proceso de hidratación (rápido fraguado), lo que le permite ser usado en aplicaciones industriales de edificaciones y puentes, y aplicaciones especializadas como la elaboración de concretos prefabricados. A nivel mundial, el mayor volumen de producción de cemento CSA se ha generado en China [28] [4] desde hace más de 30 años, con una producción aproximada de dos millones de toneladas por año. Sin embargo, a nivel mundial ya se tienen producciones del cemento CSA en otras geografías que suman mayor volumen al mercado asociado a este cemento. El interés y el aprovechamiento de los beneficios en el uso y la aplicación del cemento CSA es cada vez mayor, no solo por los beneficios ambientales sino por los beneficios económicos asociados a la producción más limpia de un material de construcción de alta utilización.

Algunas referencias bibliográficas [29] reportan que el inicio de la producción industrial del cemento CSA comenzó desde 1970. Existen referencias desde 1973 [30][31] donde se reportan los detalles de la formulación del cemento CSA, así como los productos de la

hidratación del clínker CSA que incluye mezclas con yeso [28]. Pioneros en el estudio del cemento CSA, dichas investigaciones resaltan también, los beneficios de este cemento, los cuales actualmente se han validado en todas las geografías donde es usado y coinciden en su mayoría con: endurecimiento rápido, alto calor de hidratación, menor requerimiento energético en el proceso productivo y sus menores emisiones de CO<sub>2</sub>.

Como se mencionó, el cemento CSA se produce y se usa actualmente a escala industrial, los resultados de dichas aplicaciones se han publicado en diferentes reportes de investigación de productores de cemento (ver abajo en el siguiente párrafo), acompañados de experimentaciones que validan su viabilidad como material cementante. Las aplicaciones más comunes de este cemento se asocian al uso estructural, como puentes, edificios, vías, aeropuertos, entre otros y aplicaciones aún más especializadas, como cementos autonivelantes, concretos prefabricados y mezclas con cemento OPC[32]. Sin embargo, pocas son las publicaciones que hablan sobre el proceso productivo del cemento CSA, este campo del conocimiento se genera una oportunidad para profundizar en la necesidad del control del proceso, teniendo en cuenta que actualmente los equipos usados para la producción del cemento CSA se han adaptado de la industrial del cemento Portland, pero usando la materia prima acorde a la formulación para la producción del cemento CSA [33]. Este proceso de adaptación permite evidenciar, también, la necesidad de realizar estudios de la forma como se produce el clínker CSA, no solo para mejorar su proceso productivo, sino para mejorar el control del desempeño del cemento CSA como producto terminado.

Se presentan a continuación diferentes marcas de productos que ofrecen algunos de los mayores productores de cemento y cuya base es el cemento CSA, lo cual está relacionado con una demanda creciente de este tipo de material en diferentes zonas del mundo. A continuación, se resaltan varias marcas del cemento CSA con sus volúmenes de producción aproximados y algunas características sugeridas por cada proveedor en las diferentes geografías. Esta es una muestra más del interés tanto de productores como usuarios en las características de desempeño del cemento CSA, y su capacidad para cubrir las necesidades de la construcción con una menor huella de carbono:

- VICAT, 10.000 ton, marca ALPENAT. 30 % menos de CO<sub>2</sub>. Se logra desarrollos altos a edades tempranas R7=R28. Proyección: 100 000 – 150 000 ton, solo en Francia.

- LAFARGE: Empresa ubicada en Francia que ha lanzado desde 2013 un cemento belítico sulfoaluminoso denominado Aether. Logrando entre 25 – 30 % de reducción en  $CO_2$ . Este material actualmente no está siendo comercializado.
- HEIDELBERG: Empresa Alemana que Investigan el uso de cenizas y escorias para obtener aluminio y luego producir cemento CSA.
- ITALCEMENTI: Empresa de origen italiano que poseen la marca de cemento CSA denominada Alipre. Ofrece además mezclas ternarias que incluyen el cemento CSA (Clinker de sulfoaluminato + sulfato de calcio + cemento portland). Posee varios productos en el mercado para aplicaciones asociadas con adhesivos para estructuras de cemento y concreto, pisos de concreto[32], productos base CSA para perforaciones en roca y morteros para reparación de estructuras. Actualmente esta compañía desapareció al fusionarse con Heidelberg.
- BUZZI UNICEN: Declara que su cemento CSA reduce el 30 % de las emisiones de  $CO_2$ . Su cemento logra altas resistencias a 7 días. Fraguado inicial de hasta 11 min. Blaine mayor a 6500. Productos base CSA para la aplicación de reparación de estructuras: la marca Concrepave. Esta compañía ofrece el cemento CSA desde su sede en Estados Unidos y usan el material principalmente para parcheo o reparación de agrietamientos en estructuras y/o reparación de fachadas.
- CALTRA: Marca Holandesa que tiene gran variedad de productos usando como base cementos CSA. El material se usa especialmente para productos de concretos prefabricados.
- GCC: Presenta varios productos de cemento CSA que tienen amplios usos en el mercado que tiene participación: Fraguamax, concreto lanzado, pavimentos, inyección- concretos lanzados, reparación de estructuras, pistas de aeropuerto.
- CTS: Esta compañía produce cemento y concreto CSA en Estados Unidos, el cual es usado particularmente para vías de rodaje vías en aeropuertos y también como mortero de reparación de estructuras.

Para propósitos de este trabajo, el cemento CSA se entenderá como un cemento que contiene la fase cristalina ye'elimita en proporción mayoritaria respecto a los demás compuestos. Vale la pena resaltar que existen diferentes categorías de productos de cemento base CSA, incluso mezclas con otros compuestos que incluyen la fase ye'elimita, dichas mezclas dependerán de su compatibilidad entre los diferentes materiales



cementantes, lo que impacta en las propiedades de uso del material durante el proceso de hidratación y endurecimiento [15] [34][35].

El cemento CSA por sí solo puede reemplazar otros materiales cementantes en forma directa, pero también se ha identificado que este material tiene capacidad para aportar al desarrollo de resistencias en una mezcla de diferentes tipos de cementos, lo cual impacta positivamente diferentes aplicaciones industriales que antes no se podían lograr con el cemento tradicional [15]. El cemento CSA se reconoce por su alto desarrollo de resistencias a edades tempranas y sus tiempos de fraguado cortos, esto ocurre gracias a la alta velocidad con la que la ye'elimita reacciona con el yeso en presencia de agua durante la hidratación, además, en esta reacción se libera una mayor cantidad de calor, en comparación al OPC [36]. Esta gran liberación de calor está asociada a que la ye'elimita en el cemento CSA genera altos contenidos de etringita durante el mencionado proceso de hidratación, la etringita forma una estrecha red de cristales alargados que se entrecruzan y que permiten lograr una mayor densificación de la matriz cementante, la cual redundará en material de más altas resistencias a edades tempranas. Así mismo, la capacidad de generar etringita en cantidades importantes hace que este tipo de cemento tenga una retracción más baja, siendo usado, en otras aplicaciones, como un compuesto cementante para compensación de retracción [33] en diferentes aplicaciones de concreto[37]. Otra ventaja del cemento CSA es la asociada a su menor alcalinidad, lo cual permite el uso de compuestos suplementarios en mezclas de concreto, como la fibra de vidrio, que actúan como un refuerzo extra en la matriz de concreto y que no se degradan gracias al menor valor de pH alcanzado durante la hidratación. Estas características mencionadas incrementan el interés por el uso del cemento CSA en mezclas con otros materiales cementantes y no cementantes para su uso en concreto.

El trabajo de investigación desarrollado en esta tesis se nutre de gran parte de esta información científica disponible, pero se apoya y complementada en la investigación práctica y teórica desarrollada en investigaciones previas a este trabajo en las que se construyen y se establecen las composiciones químicas y mineralógicas de las fases minerales del cemento CSA, así como la proporción de los óxidos necesarios para dichas fases [27]. Estos resultados son fundamentales en el desarrollo del cemento CSA y principalmente en la caracterización cinética que se presenta en este trabajo y que permite avanzar en el entendimiento de la producción de un cemento CSA. En 2010 y 2011 se reportó el desarrollo de varias formulaciones del cemento CSA [38]. Cuatro (4) de las

formulaciones desarrolladas presentaron los mayores contenidos de ye'elimita, una de las principales características buscadas en el cemento CSA, dos de estas formulaciones pudieron ser validadas en cuanto a desempeño mecánico mediante la ejecución de ensayos de reproducibilidad, y también se formularon y desarrollaron dos formulaciones alternativas usando materias primas de una localidad definida y con un objetivo comercial de optimización del costo de las formulaciones.

Entre 2012 y 2013, a partir de las 4 fórmulas referidas previamente, fueron seleccionadas dos de estas formulaciones para reproducirlas en un horno rotatorio en forma continua en una escala superior a la del laboratorio, es decir a escala piloto. Los cementos CSA que fueron producidos a partir de dichas formulaciones usaron diferentes materias primas locales e importadas, todos esos materiales disponibles en la zona de interés comercial. En 2014, a partir de la selección de una de las formulaciones ensayadas hasta el nivel piloto, se realizó la producción a escala industrial del cemento CSA, un horno usado para la producción de cemento Portland, usando las instalaciones y recursos de una empresa local. En esta producción industrial se validaron varias hipótesis relacionadas con la operación de un horno para la producción del cemento CSA, con el contenido y la calidad de las fases cristalinas obtenidas en función de la temperatura de sinterización, entre 1200 °C y 1300 °C, los tiempos de residencia en el horno rotatorio, el contenido de oxígeno en el sistema y la velocidad de enfriamiento del material sinterizado. Para asegurar la producción de los minerales del clinker del cemento CSA se utilizó el análisis mineralógico en línea como herramienta de control de proceso, periódicamente, para el asegurar la formación de la fase ye'elimita en el clinker, la cual se ve afectada por la condición oxidante dentro del horno rotatorio. La obtención de estos resultados permite concluir y validar sobre la viabilidad de producir un cemento CSA a nivel industrial, con las características técnicas esperadas y con una proporción de polimorfos de ye'elimita particular [39]. Adicionalmente, durante los ensayos de producción a escala de planta piloto y escala industrial del cemento CSA producido, fue posible identificar el efecto de la proporción de los polimorfos en el desempeño cementante del cemento CSA en la mezcla de concreto, con estos resultados, se genera una gran oportunidad para obtener una ventaja comparativa en diferentes cementos CSA a partir del contenido de polimorfos de ye'elimita en cada cemento CSA y del entendimiento de la capacidad de reacción e hidratación de dichas fases polimórficas minerales constitutivas en la matriz tanto en estado fresco como en estado endurecido. Este uno de los principales logros alcanzados en el trabajo de

investigación previo a esta tesis, lo cual ha permitido identificar que los dos polimorfos mayoritarios de la ye'elimita en el cemento CSA, el ortorrómbico y el cubico, aportan al desarrollo de resistencias en forma diferencial, la cinética de hidratación del primero es mayor en presencia de sulfato y agua que la del segundo. En ausencia de sulfato, la velocidad de hidratación se invierte.

Durante la producción del cemento CSA se identifica la presencia de ambos polimorfos y, además, se identifica la posibilidad de lograr que uno de dichos polimorfos esté presente en forma mayoritaria respecto al otro, esto permite identificar que se puede actuar sobre la reacción de formación de la ye'elimita durante la sinterización, con lo cual se plantea el modelado a partir de la cinética de formación de cada mineral. Durante la hidratación se valida el efecto de cada polimorfo en la liberación de calor y con este resultado se puede inferir sobre el potencial de desarrollo de resistencias a edades tempranas que tendrá el material cementante.

El compuesto cristalino llamado ye'elimita, se sabe, se manifiesta en diferentes polimorfos (arreglos cristalinos diferentes provenientes del mismo compuesto químico) en un mismo cemento CSA, cada polimorfo le permite al cemento CSA ofrecer unas características de velocidad de endurecimiento particulares, similarmente pasa en el cemento OPC. Conocer los polimorfos y saber cómo se forman, permitirá producir un cemento CSA que aporte positivamente a las necesidades de infraestructura a nivel mundial de una forma controlada. Desde el punto de vista del desarrollo industrial del cemento CSA y en forma análoga a la producción de OPC, se sabe que es posible producir industrialmente el cemento CSA [40] y aunque se reconoce la ye'elimita como la fase cristalina característica y mayoritaria de este cemento, poco se habla del proceso de sinterización y de las fases cristalinas o polimorfos derivados de dicho proceso industrial. Este es un factor diferencial y clave del desempeño del cemento CSA [41].

Así pues, en este trabajo de investigación se definen los parámetros cinéticos que no se han divulgado hasta ahora para los polimorfos OY y CY: factor de frecuencia, energía de activación y constante de velocidad de formación. Como se ha mencionado antes, a partir de estos resultados de los parámetros cinéticos se puede lograr entender, mediante el control de la temperatura, tiempos de residencia y la energía suministrada al sistema (contenidos en los parámetros cinéticos), como favorecer la formación de uno u otro

polimorfo. Y, como consecuencia de esto, se podrá obtener al final, en el cemento CSA, mayor o menor cantidad de cada polimorfo, esto es, un desempeño controlado del mismo cemento y finalmente, asociar las características físicas, químicas y de hidratación diferenciales para el cemento CSA en función de la presencia mayoritaria de OY o de CY, con el primero una velocidad de hidratación mayor que con el segundo.

## 2.2. Formulación y tipos de Cemento CSA.

Para producir el cemento CSA se incorporan en su receta química mayores porcentajes de óxidos de aluminio y de óxidos de azufre (Tabla 2-1) que el cemento OPC, esto tiene un impacto en el proceso, haciendo que los productos de la reacción de síntesis en estado sólido sean diferentes y que se requieran menores temperaturas para su procesamiento, (entre 1100 °C y 1300 °C), en comparación con el cemento Portland (mayor o igual a 1450 °C) [1] [2]. Básicamente, un cemento CSA se produce, análogamente al cemento portland, a partir tres compuestos inorgánicos básicos que se encuentran abundantemente en la corteza terrestre:  $CaCO_3$  (fuente de CaO),  $Al_2O_3$ ,  $CaSO_4 \cdot x(H_2O)$ <sup>1</sup>,  $Fe_2O_3$  (bajas proporciones),  $SiO_2$  y trazas de álcalis como  $Na_2O$  [42].

**Tabla 2-1.** Composición química típica de un cemento base sulfoaluminatos cálcicos y de un cemento Portland, % peso\*.

Compuesto	Notación cementera	Sulfoaluminato	Portland
CaO	C	41.4	62
$Al_2O_3$	A	27.6	4.8
$SiO_2$	S	5.1	17.1
$Fe_2O_3$	F	1.5	2.4
$SO_3$	$\bar{S}$	22.3	3.1
MgO	M	1	2.2
Pérdidas por calcinación	PPC	–	5.3
Total		98.9	96.9

\*Fuente: adaptado de [3].

<sup>1</sup> El valor de “x” dependerá del tipo de sulfato de calcio o yeso que se use en la formulación del cemento CSA.

El resultante de la sinterización del clinker CSA, sulfoaluminato cálcico (conocido también como sal de Klein o ye'elimita), es un compuesto rico en calcio, aluminio y sulfato y se representa, en la notación cementera, como  $C_4A_3\bar{S}$ , este compuesto cristalino puede sintetizarse a partir de mezclas molares de óxidos de calcio, aluminio y azufre, derivados de compuestos químicos puros y/o de minerales disponibles en la naturaleza, o usando residuos provenientes de otras industrias. Se ha demostrado que uno de los procesos más usados para la síntesis de la ye'elimita ocurre a través de reacciones en estado sólido con o sin fases intermedias (sinterización) [43].

En la Tabla 2-2 se presentan la comparación de algunos compuestos que se forman luego del proceso de sinterización del material crudo para la producción de cemento CSA y sus características como calor de formación y  $CO_2$  liberado asociado a la producción de las fases puras con algunos compuestos de sinterización del cemento OPC. Las menores temperaturas requeridas para la producción del cemento base CSA, como se mencionó, se logran debido a que la nueva fase predominante en la matriz del clinker, conocida como ye'elimita, requiere menor cantidad de energía para su formación comparado con la alita, fase mayoritaria en el cemento Portland ordinario. La energía requerida para la síntesis de la ye'elimita así como la liberación de  $CO_2$  durante la producción de esta, es significativamente menor, comparado con la fase mayoritaria del clinker de cemento Portland, la alita, tal como se muestra en la Tabla 2-2:

**Tabla 2-2.** Energía de formación y emisiones de  $CO_2^*$ .

Compuesto	Símbolo Compuestos ***	$\Delta H$ formación (kcal/kg)	$CO_2$ liberado**
Alita	$C_3S$	443.5	0.58
Aluminato cálcico	CA	247.2	0.28
Belita $\beta$	B- $C_2S$	247.2	0.51
Ye'elimita	$C_4A_3\bar{S}$	192	0.22

\*\*kg/mol de  $CO_2$  proveniente del carbonato en las materias primas.

\*\*\*C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\bar{S} = SO_3^{-2}$ .

\*Fuente: adaptado de [42]

A partir de la Tabla 2-2 se evidencian diferencias no solo en cuanto a la energía requerida para producir cada fase mayoritaria en cada clinker (las entalpías de formación de alita son superiores en más de 50% a las entalpías requeridas para la formación de la ye'elimita)

sino también en cuanto a la cantidad de  $CO_2$  liberado. Igualmente, dicha tabla muestra que se requiere más energía para la formación de los compuestos del clinker de OPC (alita y belita) que para la formación de los compuestos del clinker CSA (ye'elimita). La ye'elimita, al ser el compuesto mayoritario el cemento CSA, tiene asociado los rápidos endurecimientos al hidratarse en presencia de sulfato soluble. Por lo tanto, al comparar un cemento que contenga 100% alita contra uno que contenga 100% ye'elimita, se requeriría 56% menos de energía para formar este último compuesto cementante. En general, se estima que gracias a la menor cantidad de calor requerido en la sinterización de la ye'elimita es posible reducir entre un 15%-20% en el consumo de combustible en el proceso productivo del clinker para cemento CSA [2] en comparación con la energía requerida para producir el clinker para cemento Portland. Como se mencionó, la producción industrial del cemento CSA inició desde mediados de 1970 en China [33][35], [44]–[46], y desde 1973 [47] se identifican referencias donde se reportan la formulación y los productos de la hidratación de un clinker CSA [28], estas referencias permiten entender el interés en el desarrollo de cemento producido con dicho clinker, además, sirve como puntos de anclaje para orientar varios esfuerzos de investigación, tal como los realizados en este trabajo. En publicaciones posteriores a 1973, el mayor foco de investigación del cemento CSA ha ocurrido alrededor de los siguientes temas: estudio de los productos de hidratación del cemento CSA, estudios de los procesos de hidratación de mezclas CSA y OPC, estudios para el desarrollo de altas resistencias a edades tempranas, búsqueda de fuentes alternativas de materias primas para la producción industrial del cemento CSA y en la caracterización de los beneficios del uso del cemento en aplicaciones de concreto[48].

Debido a las distintas fases presentes en el cemento CSA, la clasificación de este tipo de material es amplia, sin embargo, para efectos de esta investigación el cemento de interés será el cemento CSA (Tabla 2-3 y Tabla 2-4) en el cual mayoritariamente se presenta la fase ye'elimita ( $C_4A_3\bar{S} > 55\%$  en peso)

**Tabla 2-3.** Minerales contenidos en cementos CSA comerciales\*.

Cemento Ferroaluminato		Cemento Sulfoaluminato	
Mineral	Contenido/%w	Mineral	Contenido/w%
$C_4A_3\bar{S}$	33~63	$C_4A_3\bar{S}$	55~75

$C_2S$	14~37	$C_2S$	8~37
$C_6AF_2$	15~35	$C_4AF$	3~10

Fuente: tabla adaptada de [49]

Los cementos CSA comerciales contienen diferentes composiciones mineralógicas, las cuales dependen de los compuestos usados como materia prima, su proporción y su proceso de producción. En la Tabla 2-3, describe la participación de las fases cristalinas mayoritarias de los cementos CSA producidos en China. La presencia de polimorfos de ye'elimita no es considerada en esta referencia. En la siguiente tabla, Tabla 2-4, se presenta una propuesta de varios investigadores para clasificar los diferentes tipos de cementos CSA en función del contenido de la fase característica de estos cementos, la ye'elimita. De igual forma que antes, no se diferencia la presencia de algún polimorfo de la ye'elimita sino que se generaliza la presencia de esta fase. Como se ha mencionado, en esta investigación se toma como base de estudio el cemento CSA.

**Tabla 2-4.** Tipos de cementos CSA según su contenido de ye'elimita.

Acrónimo	Definición	Fase principal	Fases secundarias
<b>CSA</b>	Cemento sulfoaluminato cálcico	$C_4A_3\bar{S}$	$C_2S$ ( $C_4AF$ , $C\bar{S}$ , CT, ...)
<b>BCSAF</b>	Cemento belítico sulfoaluminato cálcico rico en hierro	$C_2S$	$C_4A_3\bar{S}$ ( $C_4AF$ , CT, ...)
<b>BCSAA</b>	Cemento sulfoaluminato cálcico rico en aluminio	$C_2S$	$C_4A_3\bar{S}$ ( $C_{12}A_7$ , CA, ...)
<b>ACSA</b>	Cemento alítico sulfoaluminato cálcico	$C_4A_3\bar{S}$	$C_3S$ ( $C_2S$ , ...)
<b>SAC</b>	Cemento sulfoaluminato	análogo a CSA	Zhang et al. (1999)
<b>BSA</b>	Belítico sulfoaluminato	análogo a CSA	Odler (2000)
<b>CSAC</b>	Cemento sulfoaluminato cálcico	análogo a CSA	Glasser and Zhang (2001)
<b>SCC</b>	Clinker cemento sulfoaluminato	análogo a CSA	Fu et al. (2003)
<b>FAC</b>	Cemento ferroaluminato	CSA rico en hierro	Zhang et al. (1999)
<b>SFAB</b>	Belífico sulfoferroaluminato	CSA rico en hierro	Odler (2000)
<b>SAB</b>	Belítico sulfoaluminato	análogo a BCSAF	Janotka et al. (2007)
<b>BSAF</b>	Belítico ferrítico sulfoaluminato	análogo a BCSAF	Odler (2000)

Fuente: adaptado de [50]

En proporción a estas múltiples denominaciones del cemento CSA, varios son los usos han sido explorados para el cemento CSA, 100% cemento CSA o mezclado en diferentes proporciones con el cemento tradicional OPC. Muchos investigadores y varias compañías cementeras están adelantando iniciativas de investigación y desarrollo para producir un

material cementante con base en el cemento CSA que permita aprovechar todos sus beneficios económicos y ambientales, así como los relacionados con su desempeño diferencial en cuanto a su rápido endurecimiento, desarrollo de resistencias tempranas, ventajas como mortero autonivelante, usos en pavimentos para restauración de vías con alta demanda de uso (autopistas y aeropuertos), control de fraguados [51], entre otros [33]. Esta capacidad de desarrollar altas resistencias tempranas hace que el interés sobre el cemento CSA aumente aún más. Algunos productores han planteado el uso del cemento CSA mezclado con otros materiales cementantes como el cemento Portland [52], [53], no sólo para aplicaciones que requieren rápido fraguado, sino también, para compensar algunos problemas asociados a la retracción, dado que uno de sus principales productos de hidratación, etringita, tienen a crecer rápidamente ocupando los espacios disponibles evitando la retracción del concreto. Adicionalmente, con esta propiedad de rápido endurecimiento en el mezclado con cemento Portland, se tiene el potencial para favorecer el encapsulado de lodos radiactivos ricos en boro/boratos y fosfatos los cuales podrían afectar al cemento OPC, pero no al cemento CSA. Se ha logrado incorporar hasta un 30 % del lodo radiactivo en forma efectiva [54]. Otras ventajas particulares asociadas al uso del cemento CSA están relacionadas a su menor alcalinidad, lo cual permite el uso de compuestos complementarios en la fabricación del concreto como la fibra de vidrio, los cuales actúan como refuerzo en la matriz de concreto, con un menor riesgo de degradación. Se reducen los ataques por compuestos alcalinos, como el hidróxido de calcio, a los materiales de refuerzo, dado que dichos compuestos normalmente no están presentes en alta proporción, en el cemento CSA [2].

### **2.3. Producción del Cemento CSA.**

Según lo descrito hasta ahora se conoce que el cemento CSA es un material en uso, adaptable al proceso industrial existente para OPC y se produce a escala suficiente para competir con otros materiales cementantes comercialmente disponibles. El cemento CSA, al sustituir completamente el cemento OPC, tiene la capacidad de reducir alrededor del 35% de las emisiones de gases provenientes tanto por la menor necesidad de la decarbonatación de las materias primas usadas en su formulación, como por la menor necesidad de calor a partir de la combustión de los combustibles fósiles necesarios para obtener la energía suficiente para su sinterización y así producir el material cementante que pueda entregar los desempeños requeridos por la industria. Para el proceso de



producción del cemento CSA se han identificado materias primas alternativas, consideradas subproductos para otras industrias, que permiten hacer más atractivo el ciclo de producción y la sinterización del cemento CSA, obteniendo ventajas similares a las alcanzadas con materias primas provenientes de la naturaleza, estos subproductos de industrias también pueden hacer aún más competitivo la masificación del cemento CSA [33][55], pero dependerá siempre de la disponibilidad de cada uno de esos materiales. Con la intención de detallar un poco más de donde proviene el beneficio ambiental asociado a la producción del cemento CSA y ya que está es una de las razones que explican el interés en el proceso productivo de este material cementante por parte de quienes participan en la cadena de valor de la construcción, se debe considerar que el cemento base sulfoaluminato de calcio (CSA) requiere menor cantidad de calcio proveniente de la caliza (carbonato de calcio) que se usa en la formulación química del OPC, normalmente se necesita alrededor del 40% en peso de CaO en su receta, mientras que para el cemento OPC se requiere alrededor de 65% de CaO. La caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) es la principal fuente de CaO disponible en la corteza terrestre y es uno de los materiales que se usa mayoritariamente para la producción del cemento OPC o CSA, así pues, menores requerimientos de CaO y por lo tanto menores requerimientos de caliza, es lo que le permite al cemento CSA lograr una reducción significativa del  $\text{CO}_2$  liberado a la atmósfera durante el proceso de descarbonatación de los materiales crudos formulados para el cemento CSA, esto teniendo como base que el cemento CSA usa el mismo proceso industrial para la producción que el cemento portland.

Paralelamente, sabiendo que los materiales como el carbón, el petcoke, el diésel, son los combustibles fósiles que principalmente se utilizan para la combustión y así entregar la energía calórica que el proceso productivo del cemento requiere durante la sinterización (reacciones en estado sólido) de los materiales crudos, tanto para la producción de cemento OPC como CSA, en un horno rotatorio, y teniendo en consideración que el cemento CSA requiere una menor temperatura y por lo tanto menor cantidad de energía calórica para completar su proceso de sinterización; se puede lograr, consecuentemente, reducir la cantidad de combustibles fósiles requeridos en la producción del cemento CSA, así se puede entender porque el impacto de la combustión en el cemento CSA generará menor cantidad de  $\text{CO}_2$  proveniente de la quema de los combustibles respecto al cemento OPC. Esto ocurre gracias a que el sulfoaluminato cálcico (ye'elimita) se puede formar y estabilizar a temperaturas menores que las del OPC, esto es, entre  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

aproximadamente[56], lo cual, comparado con las temperaturas de estabilización de los compuestos del cemento Portland, representa un ahorro energético cercano al 20 %. Así pues, el efecto combinado de menor uso de caliza y menor requerimiento energético redundan en reducciones de  $CO_2$  emitido a la atmósfera cercanas al 35%. El cemento CSA representa una alternativa que impacta significativamente gran parte de las expectativas de reducción de impacto ambiental en la industria del cemento, manteniendo el desempeño del material y aportando a la sostenibilidad que requiere la creciente industria de la construcción.

Se debe resaltar que para el proceso de producción del cemento CSA se han identificado compuestos alternativos, considerados subproductos de otras industrias, que permiten sintetizar este tipo de cemento, obteniendo el material cementante y manteniendo las ventajas y desempeños similares a los alcanzadas con materias primas no procesadas y provenientes de la naturaleza. Dichos subproductos también pueden viabilizar la producción industrial y el uso del cemento CSA [2] [57], pues, según su disponibilidad, puede reducir el costo del proceso productivo y de esta forma asegurar la producción sostenible del cemento.

Como se mencionó, el cemento CSA también requiere mayores contenidos de óxidos de aluminio para la formación de sus fases minerales, y particularmente de sus polimorfos (OY y CY). La demanda de materias primas ricas en óxidos de aluminio, normalmente, se enfoca en la producción del metal de aluminio, por esta razón dichas materias primas tienen a ser de un costo alto con relación a otros materiales usados y disponibles para hacer cemento, de aquí la importancia de incorporar materiales alternativos que permitan optimizar el proceso productivo del cemento CSA.

Profundizar en la hidratación del cemento CSA es un camino clave para el entendimiento y uso del cemento CSA, buscando hacer más viable el cemento en su uso final. Desde 2012, se presenta un aumento en el número de publicaciones científicas en los que se resalta la importancia de la hidratación del cemento CSA, el efecto de la adición de yeso suficiente para lograr la hidratación adecuada de la ye'elimita en el cemento sulfoaluminoso [58][59][60], [61]. La importancia de la cantidad de yeso en el cemento radica en lograr que reaccione completamente la ye'elimita y se forme la etringita mayoritariamente, la cual es la base que da las resistencias iniciales y la durabilidad de estos materiales ricos en

CSA, no se desea la formación de etringita secundaria, en una instancia posterior a la hidratación inicial, porque se sabe que por sus efectos expansivos extemporáneos afectan el desempeño del material hidratado, por su crecimiento no controlado y su impacto en la durabilidad de este cementante. Otros autores han enfocado su investigación en describir mecanismos de reacción para la hidratación y otros en estudiar las características y contenidos de compuestos hidratados del cemento CSA, AFt y AFm, así como sus mezclas con diferentes cementos, entre otros [62][63][64][65].

El surgimiento de cada vez más productos de investigación publicados recientemente, con relación al cemento CSA, han permitido plantear soluciones enfocadas principalmente en el proceso de hidratación[66], [67], en el estudio de los productos de hidratación del cemento CSA y su relación con el desempeño y en la velocidad en que dichos productos se forman. Además, se han generado diferentes reportes científicos en los que se han investigado como ocurren los procesos de hidratación de ye'elimita en presencia de diferentes tipos de yeso[8], el cambio significativo en la velocidad de fraguado del material y el desarrollo de resistencias a edades tempranas, así mismo se han realizado pruebas para mejorar las características del cemento OPC a partir de mezclas con cemento CSA o cementos aluminosos, la cinética de formación de la ye'elimita ha sido explorada parcialmente, se requieren más desarrollos en esta área que permitan entender mejor la fase ye'elimita y sus polimorfos.

En general, se puede identificar la existencia de consenso en cuanto a las fuentes de materias primas para producir el cemento CSA, sus menores requerimientos energéticos y menores emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, lo que impactará menos el medio ambiente desde la industria cementera. Aún se presentan diferentes versiones para explicar algunos temas relacionados con la durabilidad del concreto que contiene cemento CSA y se mencionan problemas de estabilidad de la etringita y C-S-H cuando se tiene sistemas multicomponentes que incluyen cemento CSA hidratado sin portlandita y sulfato de calcio disponibles. En cuanto a la hidratación y modelos cinéticos para este proceso se muestran tendencias muy similares y productos de hidratación comunes, que reflejan un mayor entendimiento de este proceso, así como del desempeño a edades tempranas del material cementante CSA.

Otra característica reportada, pero que requiere más profundización en el estudio del cemento CSA, se halla en la cantidad y calidad de las fases cristalinas que lo conforman, especialmente con relación a su fase cristalina más abundante ( $C_4A_3\bar{S}$ ) y los efectos que dichas fases tienen en la velocidad de hidratación, en el desarrollo de resistencias y de las características potenciales de mayor durabilidad del cemento CSA mencionadas [24]. En este punto es importante resaltar que dados los diferentes tipos de cementos CSA y/o mezclas con cemento CSA, los cuales pueden nombrarse en función del contenido de sus fases cristalinas predominantes (Tabla 2-4), presentan un comportamiento físico y químico particular y diferente. Las fases cristalinas que se mantienen en la mezcla pueden responder a procesos de hidratación similares a pesar de estar presente en diferentes cantidades, por lo que aportan al desempeño mecánico del cemento en función de la proporción presente, sin embargo, dado que las fases cristalinas de los cementos mezclados tienen compuestos que compiten por el agua y el sulfato se evidencia la existencia de interacciones entre las fases cristalinas presentes con la ye'elimita, que cambian el desempeño de la mezcla. Entre los cementos mezclados que han sido más referenciados y que se producen industrialmente se encuentran: los cementos belíticos-sulfoaluminosos, en los que la etringita aporta al desarrollo temprano de resistencias y gracias a la disponibilidad de hidróxido de aluminio proveniente de la hidratación de la ye'elimita [19] se promueve la reacción de la fase belita, la cual aporta al desarrollo de resistencias a edades tardías. En general, una composición mineralógica que representa los cementos belíticos-sulfoaluminosos contiene,  $C_4A_3\bar{S}$  (55~75%),  $C_2S$  (8~37%),  $C_4AF$  (3~10%); los cementos ferroaluminosos contienen  $C_4A_3\bar{S}$  (33~63%),  $C_2S$  (14~37%),  $C_4AF$  (15~35%) [49], ya a nivel de laboratorio se reporta la producción de cementos alítico-yelemíticos [2] y múltiples variaciones de estos, buscando diferentes propiedades cementantes. Se tienen, por lo tanto, varios tipos de cementos base CSA que, dadas sus diferencias, requieren diferentes evaluaciones fisicoquímicas para maximizar o mejorar la forma de obtención y síntesis, se deben considerar las diferencias en sus rutas de reacción y procesos de producción, sus procesos de enfriamiento para estabilizar los compuestos sinterizados, los mecanismos de reacción, entre otros.

Se presenta entonces una oportunidad para resolver o suplir algunos requerimientos de desempeño no explorados, no estandarizados o no normalizados para el producto cemento CSA rico en ye'elimita. Algunos autores aún no manifiestan consenso en el aspecto de durabilidad de los concretos que usan cemento CSA en su formulación, algunos

de ellos incluso expresan incertidumbre en cuanto a los efectos expansivos del material cementante [61], otros mencionan que, al contrario, las características de durabilidad de un material de concreto producido usando cemento CSA, pueden mejorar dichas características de durabilidad gracias a una matriz más densa en el concreto. Por ejemplo, se han realizado ensayos de porosimetría de mercurio para relaciones agua/cemento CSA entre 0.3 y 0.44 en las que se muestra disminución en la porosidad del material a edades avanzadas, como 180 y 360 días, se evidencia una la matriz cementante formando poros cada vez más pequeños [42]. El cemento CSA también ha sido explorado en dimensiones relacionadas con su capacidad para auto secarse, la cual es más rápida que para el cemento Portland debido a que genera mayor calor de hidratación al mezclarse con agua, y de esta forma podría reducir el ataque de cloruros al acero embebido en la matriz de concreto, haciéndolo más durable en este aspecto y aplicable a varias necesidades de la construcción en áreas costeras; los beneficios de mezclar cemento CSA con cemento Portland, es explicado por algunos autores dado que los cementos CSA son químicamente compatibles y con fuerte afinidad con el cemento OPC [4]. Se ha reportado que el cemento CSA, por ser un cemento con alto contenido de sulfatos de calcio permite que al momento de hidratarse se formen altas cantidades de trisulfoaluminatos cálcicos hidratados o AFt's, una fase hidratada altamente sulfatada que promueven la formación de una matriz dura y con un refinamiento de poros mayor que el del OPC, esto en una de las razones que explica porque se puede reducir el efecto conocido en el cemento Portland como ataque por sulfatos, dado que no es fácil que ingresen dichos compuestos de sulfato a la matriz de cemento para reaccionar con el Clinker CSA no hidratado por la baja porosidad de dicha matriz, por lo que no alcanzan a combinarse, dado que la mayoría de los aluminatos ya se han combinado con el sulfato adicionado en la elaboración del cemento para formar dichos trisulfoaluminatos cálcicos hidratados; se han observado matrices de cemento CSA con clinker sin hidratar a profundidades de 0.6 a 1 mm después de 14 años de exposición [4].

Son diferentes las motivaciones que promueven la producción de los diferentes compuestos de ye'elimita presentes en el cemento CSA que han sido descritos, principalmente porque cada uno de ellos puede variar el comportamiento del cemento CSA.

Como se mencionó antes, se debe aclarar que el interés de esta investigación está enfocado en el cemento CSA, con el mayor contenido de ye'elimita logable y

especialmente, sobre esta fase cristalina predominante y sus polimorfos, se busca profundizar y conocer aún más sobre la forma de lograr su síntesis (desde el punto de vista de su cinética de formación) la cual no está descrita en deferencia a cada uno de los polimorfos de la ye'elimita, para que, posteriormente, se pueda entender mejor y determinar la capacidad del cemento CSA para hidratarse en función de los polimorfos existentes y así inferir sobre cómo lograr un cemento CSA con desempeños más controlados en función del contenido de dichos polimorfos.

Investigaciones más recientes se aproximan a describir la existencia de varios polimorfos de ye'elimita en función de las estructuras con energías más estables [68], [69], pocas describen los estados de energía de cada polimorfo y su probabilidad de que se mantenga durante el tiempo de reacción, así mismo, la energía de activación necesaria para formar cada uno de los polimorfos no se describe en ninguna de las referencias consultadas, solo se muestra la energía necesaria para formar uno de los polimorfos del cemento CSA, en otras investigaciones solo se menciona la ye'elimita como única fase presente en el cemento CSA.

En este trabajo se muestra que identificar la presencia de los polimorfos en el cemento CSA es fundamental. Como se mencionó, la investigación sobre la hidratación del cemento CSA tiene varias líneas de interés, muchas de ellas han sido enfocadas al proceso de hidratación del cemento CSA "puro" o con muy altos contenidos de ye'elimita [70][58] [64] [62] [63]. Allí se describen los procesos de hidratación de la fase mayoritaria del cemento CSA, así como el efecto acelerador que se presenta cuando se combinan la ye'elimita y el agua en presencia del yeso.

Un aspecto clave de la presencia de los diferentes polimorfos de la ye'elimita en el cemento radica en las diferentes velocidades de hidratación que exhiben los diferentes cementos CSA, según el tipo de polimorfo de ye'elimita que mayoritariamente está contenido en dicho cemento. La ye'elimita ortorrómbica (Pcc2), OY, es la fase más probable en el cemento CSA, debido a que presenta una mayor estabilidad energética en su celda unitaria, de otro lado, la fase ye'elimita cúbica (I43m), CY, es la menos estable de las fases probables en el cemento CSA, ambas son estructuras sodalíticas, con celdas unitarias relativamente grandes [68]. La inestabilidad de la ye'elimita cúbica en el clinker CSA corresponde con su mayor velocidad para combinarse con el agua y generar los productos de hidratación, en comparación con la fase ye'elimita ortorrómbica la cual también logra hidratarse, pero

a una menor velocidad. Sin embargo, en presencia de iones sulfato, el comportamiento de los polimorfos se invierte, el sulfato logra combinarse con la fase cúbica y restringe la entrada de más moléculas de agua a la reacción de hidratación, mientras que la fase ortorrómbica, al ser más estable, tiene una mega estructura menos compacta que le permite reaccionar con el ion sulfato, pero a la vez permite la entrada del agua logrando los productos de hidratación a mayor velocidad que la cúbica [20].

La capacidad de combinarse con agua en presencia de yeso de la fase OY hace que se fragüe más rápido (tiempos inferiores a 45 min, límite mínimo de la norma ASTM C150 para el cemento Portland ordinario, OPC), principalmente debido a la mayor exposición de los óxidos de aluminio y los sulfatos para combinarse con agua en solución en la estructura cristalina de OY. Así mismo, OY al reaccionar más rápidamente que CY genera una mayor emisión de calor al hidratarse en presencia de sulfatos, las medidas calorimétricas muestran un pico de disolución comparativamente mayor en OY que en CY, producto de una reacción mucho más fuerte y rápida en términos del calor de hidratación [20].

Así pues, tanto la fase ye'elimita característica de los cementos CSA, como la fase alita ( $C_3S$ ) en el cemento Portland, presentan, al finalizar su proceso de sinterización, diferentes polimorfos, cada uno de ellos tienen unas características de hidratación diferente en cada uno de los cementos. Si en el cemento CSA la fase OY se hidrata mucho más rápido en presencia de yeso que la fase CY, es deseable que la fase OY esté disponible en mayor proporción para aplicaciones en las que se requiere la característica de fraguado rápido. Para producir más OY o más CY en el cemento CSA se debe entender cómo se forma cada uno de los mencionados polimorfos (OY y CY) en el clinker CSA. Varios investigadores han podido definir la composición química necesaria para la formación de cada polimorfo, manteniendo estable su estructura cristalina [71]. Sin embargo, hay otros aspectos relacionados con la síntesis de los polimorfos OY y CY que no han sido explorados, desde el punto de vista de la termodinámica de formación de estos polimorfos y tampoco desde la cinética. Usualmente, se generaliza sobre un único tipo de ye'elimita, pero no se particulariza para OY o CY, por tanto, existen oportunidades de investigación para caracterizar la demanda energética de cada polimorfo que son necesarios en el entendimiento de estos compuestos y sus efectos en el cemento CSA.

La sinterización de la ye'elimita (síntesis en estado sólido) usando las mismas instalaciones que para el cemento OPC ha sido importante para acelerar el proceso de producción

industrial del cemento CSA, por la fácil adaptación de la producción de CSA en dichas instalaciones, previamente dedicadas a la producción de OPC. A partir de la sinterización se puede determinar la cinética de formación de los compuestos minerales OY y CY. A partir de la cinética de formación se puede determinar la energía de activación que requiere cada polimorfo (la energía mínima requerida para que se formen), teniendo en cuenta un tiempo de reacción definido y las temperaturas de formación de cada polimorfo. El estudio sobre la cinética entrega también la constante cinética de formación de cada polimorfo y el factor de frecuencia, esto es, una aproximación de la frecuencia de colisiones que debe ocurrir entre las moléculas para la formación de cada compuesto. Un cemento CSA, en general, desarrolla mayores resistencias iniciales que el cemento Portland ordinario (OPC) tradicional, siempre que su contenido de ye'elimita sea mayoritario, en cualquiera de sus fases polimórficas, esta característica es fundamental al momento de evaluar las aplicaciones de estos materiales de construcción [41], un cemento CSA con diferentes proporciones de OY y CY, puede modificar la velocidad con la cual logra esas resistencias mayores a edades tempranas que las que genera un cemento OPC, este control es clave para el cemento CSA.

## 2.4. Propiedades del cemento CSA en estado fresco.

Dada la marcada diferenciación entre el cemento OPC y el cemento CSA al momento de mezclarse con agua y desarrollar resistencias en las primeras 24 horas de reacción, cada vez más aumenta la experimentación y el conocimiento de los procesos relacionados con la hidratación del cemento CSA. La rápida reacción al hidratarse, la alta liberación de calor y la gran cantidad de etringita formada, hacen de este material, un reto para los productores y usuarios de este cemento, el cual presenta beneficios de desempeño a edades tempranas y beneficios ambientales que marcan una diferencia al momento de la aplicación industrial.

Como se mencionó antes, la hidratación de la ye'elimita ( $C_4A_3\bar{S}$ ), fase principal del cemento sulfoaluminoso (CSA), se ha comenzado con su estudio inicial desde hace varios años atrás [28] [72]. Recientemente, el conocimiento adquirido sobre este material cementante ha permitido plantear varios mecanismos posibles para describir la reacción de hidratación, en diferentes escenarios, con adiciones inertes y con adiciones activas, para luego simular los potenciales productos de la hidratación y determinar cómo puede ser controlado su desempeño en su uso como material cementante [73]. Adicionalmente, se han logrado



modelar los cambios volumétricos en los productos de la hidratación del cemento CSA y también se han planteado algunos modelos termodinámicos para describir los cambios de las fases sólidas y también la química de la solución de poro durante la hidratación, pudiendo identificar como ocurre la interacción del agua con las partículas del cemento CSA y confirmando la importancia del contenido de yeso en el proceso de hidratación de la ye'elimita. Cuando la solución está saturada con sulfato, se acelera la cinética de reacción de hidratación de la ye'elimita y disminuye la densidad de los poros. Adicionalmente diferentes mezclas usando cemento Portland, clínker CSA y anhidrita han sido analizadas y modeladas, allí se evidencia la formación de otros productos de hidratación, mostrando la capacidad y oportunidad del modelo para predecir la hidratación en mezclas, permitiendo anticipar comportamientos en la hidratación si se varían los parámetros composicionales del cemento CSA, como la variación en la cantidad de sulfato de calcio o la relación agua/material cementante [74] [75].

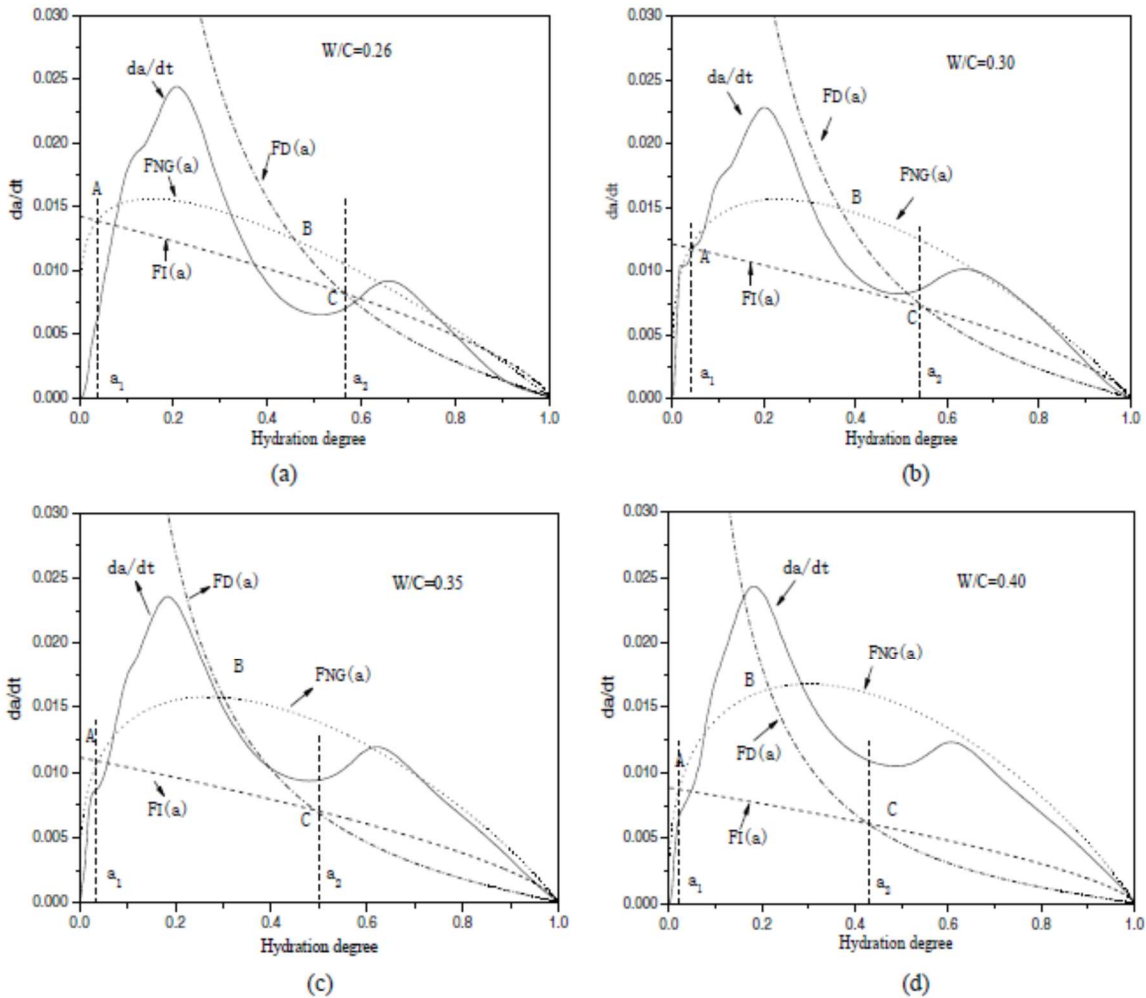
Es común que se encuentren varios reportes en los que el análisis y seguimiento a las reacciones de hidratación del cemento CSA se realicen mediante técnicas calorimétricas. Otros trabajos muestran, a partir de varios modelos cinéticos en una misma curva calorimétrica [76], es decir, en un mismo proceso de hidratación del cemento CSA y usando diferentes relaciones agua cemento [77], como es posible encontrar la dependencia del avance de la reacción de hidratación del cemento CSA en función del tiempo. En [78] se presentan los ajustes de diferentes modelos fisicoquímicos a partir de diferentes curvas de hidratación del cemento CSA y variando la relación agua cemento, para identificar que fenómeno controla la hidratación. En la Figura 2-2, se observa que la curva de grado de formación en el tiempo es influenciada por diferentes contenidos de agua. En la medida que avanza el grado de hidratación, el cambio del grado de reacción de ye'elimita Enel tiempo ( $da/dt$ ) se ve afectada las interacciones de las partículas con el agua. Esta gráfica es útil también para determinar la relación agua/cemento en función de constantes de velocidad de reacción específicas. La Figura 2-2 muestra las curvas de hidratación del cemento CSA, que permiten comparar lo modelado (líneas discontinuas) contra lo experimentado (línea continua).

FNG(a): nucleación y crecimiento de cristales

F1(a): interacciones en la frontera de la fase

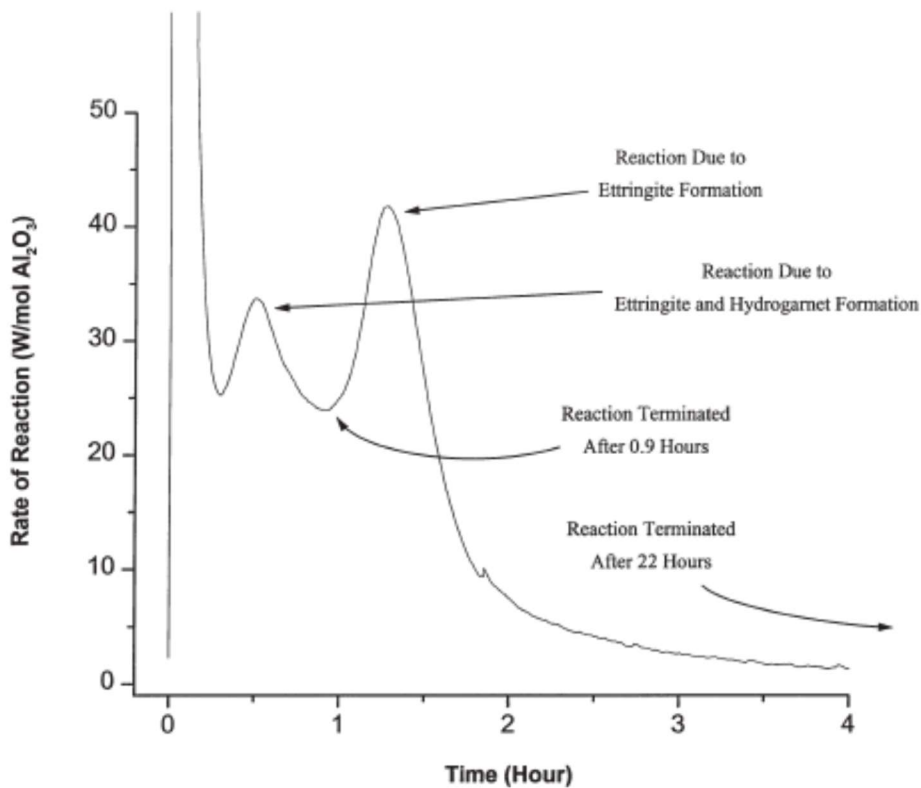
FD(a): difusión

Se puede ver en la Figura 2-2.a como cada modelo planteado explica la hidratación del cemento CSA en función del grado de hidratación. Al inicio el grado de hidratación es 0, luego predomina la nucleación y crecimiento de cristales hasta el grado de hidratación A, luego cambia el modelo cinético a interacciones en la frontera hasta C y finalmente termina con el modelo de difusión hasta un grado de hidratación de 100%. De igual forma que en referencias anteriores, este enfoque sobre la cinética de hidratación no describe las razones asociadas a la diferencia entre lo real y lo simulado, ni la particularidad de la presencia de los polimorfos de la ye'elimita que puedan estar presentes en el cemento CSA ensayado.



**Figura 2-2.** Proceso cinético de hidratación de un cemento sulfoaluminoso de bajo contenido de álcalis y diferentes relaciones agua cemento. Tomado de referencia [77]

Algunas cinéticas de hidratación reportadas en la literatura se han formulado a partir de la combinación, únicamente, de  $C_3A$ , yeso y agua, sin tener la ye'elimita como fase principal, estos materiales son mezclados para luego estudiar su proceso de hidratación, buscando describir cinéticamente la producción de compuestos típicos de la hidratación del cemento CSA [79], particularmente se busca explicar la cinética de formación de la etringita, la cual es uno de los productos principales de hidratación del cemento CSA. En la Figura 2-3 se describe la velocidad de hidratación de la mezcla de aluminato tricálcico y yeso en agua desionizada a 60 °C donde se evidencia la formación de etringita, como producto principal de hidratación:

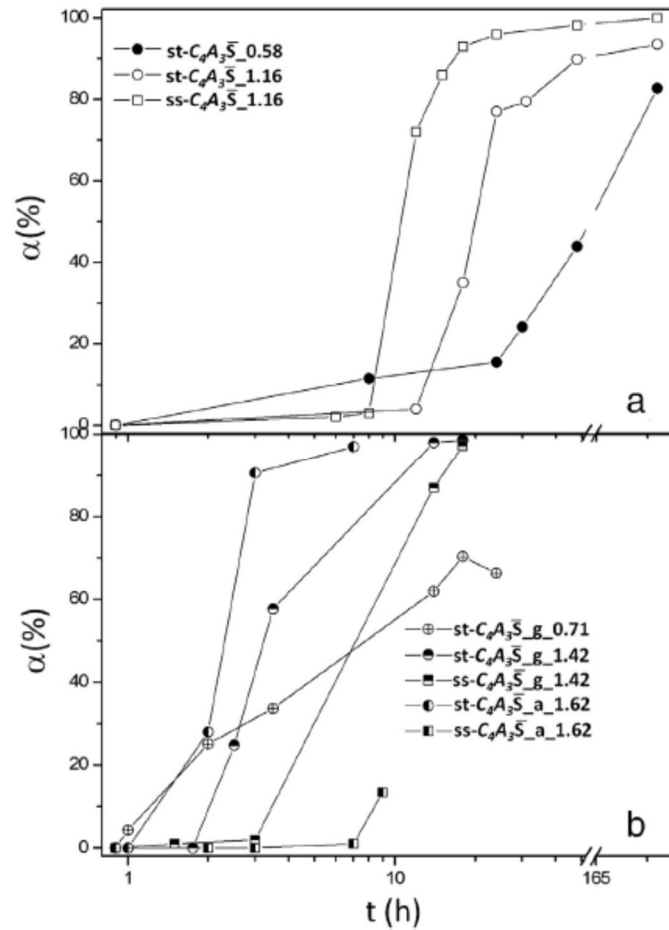


**Figura 2-3.** Calorimetría de la reacción de aluminato tricálcico y yeso [80].

Nuevamente la técnica para estudiar la cinética de hidratación es la microcalorimetría. En la Figura 2-3, se muestra la velocidad de formación de varios productos de la hidratación (entre ellos hidrogranate, en este caso como producto de la hidratación del  $C_3A$ )

particulares para la mezcla propuesta, sin embargo, no se puede concluir, ni es el objeto de ese artículo, sobre la hidratación de la ye'elimita ni de sus formas cristalinas.

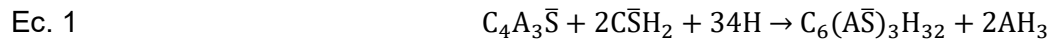
En la Figura 2-4 [20], profundiza en la ye'elimita y las formas cristalinas que están presentes en el cemento CSA, muestra cómo se hidratan los polimorfos ortorrómbico (st) y cúbico (ss) de la ye'elimita (allí se identifica el grado de reacción de la ye'elimita como "α") en presencia o ausencia de sulfato. La Figura 2-4a muestra el grado de reacción de la ye'elimita con agua, a 0.58 a/s, la ye'elimita ortorrómbica logra 85 % de grado de reacción a 7 días y con 1.16 a/s (a/s se refiere en el artículo referencia a la relación agua y contenido de sólidos) tarda menos de 40 horas. La ye'elimita cúbica logra 75% de conversión en menos de 20 horas. De la Figura 2-4b, todas las pastas incluyen sulfato de calcio y reaccionan entre 75-100% a 14 horas de hidratación. A 2.5 horas la ye'elimita ortorrómbica ha logrado 50% de grado de reacción y la cúbica 0%. Se concluye que la ye'elimita ortorrómbica reacciona más rápidamente que la ye'elimita cúbica en presencia de sulfato [20]. Esto demuestra la importancia de los polimorfos en el proceso de hidratación y por ende en el desarrollo de propiedades mecánicas.



**Figura 2-4.** Grado de reacción de la ye'elimita en función del tiempo y la presencia de los polimorfos ortorrómbico (st) y cúbico (ss), a) sin sulfato y b) con sulfato [20].

Una de las causas principales que afectan los procesos de hidratación del cemento CSA y con esto, su efecto en relación directa con el desempeño del cemento CSA en el concreto CSA, se debe a la presencia de los polimorfos de la ye'elimita en la mezcla cementante. Cada uno de los polimorfos le confiere características de desempeño (velocidad de hidratación) diferentes al cemento CSA, tal como lo muestra [20], allí se analiza el efecto que se tiene al mezclar los diferentes polimorfos de ye'elimita con diferentes contenidos de agua y luego con diferentes contenidos de yeso, tal como se muestra en la Figura 2-4 apartado "a", donde se observa como en ausencia de yeso la ye'elimita ortorrómbica (con la terminación st) tiene un grado de reacción menor en función del tiempo, mientras que la ye'elimita cubica (con la terminación ss) tiene un grado de reacción mayor en función del tiempo (sin yeso), la reacción de hidratación que predomina en este caso corresponde a

la reacción únicamente entre el agua y ye'elimita, la capacidad del agua para unirse con cada ye'elimita disponible se ve afectada cuando no hay iones sulfato en solución, esta reacción se representa en la Ec. 2, cabe anotar que los AFms e hidróxidos de aluminio son los principales productos de reacción. En presencia de yeso, ver Figura 2-4 en su apartado "b", ocurre lo contrario, la ye'elimita ortorrómbica tiene un grado de reacción mayor que la ye'elimita cúbica, la reacción de hidratación descrita en la Ec. 1 representa este comportamiento, en dicha reacción sus principales productos de hidratación son en este caso los AFt's y los hidróxidos de aluminio [63].



A partir de este comportamiento se puede identificar que, cuando se logra favorecer la presencia del polimorfo ortorrómbico sobre el denominado polimorfo cúbico en presencia de yeso, se puede obtener un material cementante que tendrá una mayor velocidad de hidratación, lo cual se traduce, generalmente, en un menor tiempo de fraguado inicial. Por lo tanto, tener la capacidad de favorecer la presencia de uno u otro polimorfo desde la síntesis en estado sólido de la fase ye'elimita, es un aspecto fundamental para que, complementado con otros estudios termodinámicos se pueda controlar la presencia de cada polimorfo en el clinker del cemento CSA y en el cemento CSA mismo. Para entender como favorecer la síntesis de cada polimorfo es importante, además de saber cómo ocurre la reacción química en esta sólido, es entender su mineralogía y los parámetros que promueven la velocidad de reacción de cada compuesto cristalino, es decir conocer su comportamiento cinético. Este entendimiento deferente a cada polimorfo aún no ha sido reportado en la literatura. Algunos autores han publicado, como se explica más adelante, la cinética de formación de la fase ye'elimita, pero no se diferencian cada uno de los polimorfos en dichos análisis cinéticos [21], [81], [82]. Es a partir de estos hallazgos y de las características e impactos ambientales y de uso del cemento CSA, que se plantea este trabajo de investigación, el cual busca plantear un modelo cinético para cada uno de dichos polimorfos, identificando la energía de activación requerida, el factor de frecuencia, para aportar al desarrollo y control de la formación de cada polimorfo en el Clinker para cemento CSA, con lo cual se podrán aprovechar el efecto acelerante o retardante que cada uno de estos compuestos puede tener sobre la hidratación del cemento CSA [23], [71]. Reportes previos disponibles se han enfocado principalmente en los métodos de síntesis basados en las similitudes con la producción del clinker Portland, algunos con éxito [4][83]

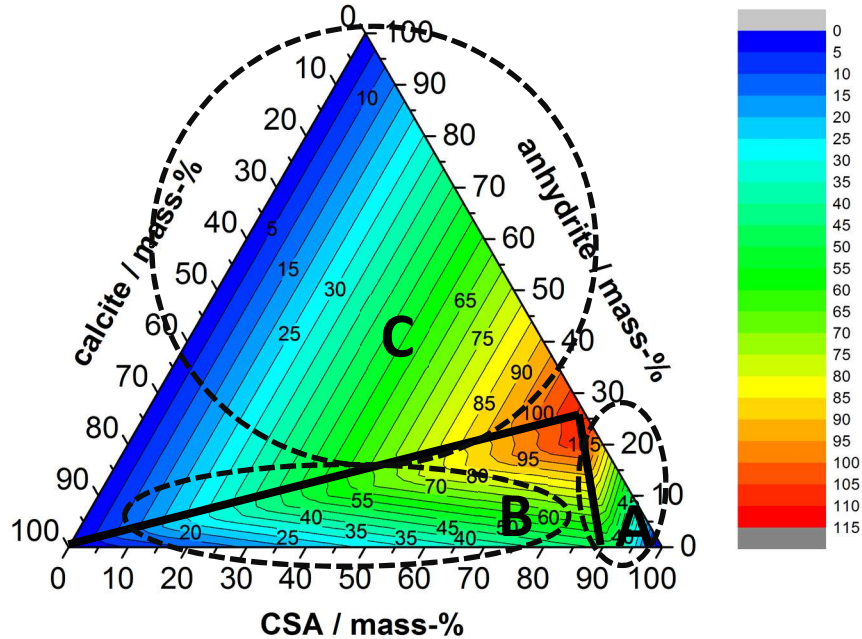
han logrado producir el cemento en un proceso diseñado previamente para el clinker Portland, sacando ventaja de instalaciones existentes y efectivamente confirmando la similitud en los procesos cinéticos que predominan en la reacción de formación de los compuestos cristalinos del cemento Portland y el cemento CSA (difusión y retracción geométrica), sin considerar en principio si existe algún mecanismo cinético que pueda describir en forma fidedigna la formación de los polimorfos de ye'elimita. Es decir, buscando resultados industriales tempranos se ha logrado que muchos de los hornos y molinos que actualmente se usan para producir cemento CSA provengan de adaptaciones del proceso productivo de cemento Portland, haciendo cambios principalmente en su operación [49] y produciendo un cemento CSA que varía sustancialmente en función de la fuente de materias primas y su procesamiento.

También se han construido modelos que representan en forma general la hidratación de la ye'elimita [40], de igual forma dichos modelos consideran la ye'elimita en general sin diferenciar entre uno y otro polimorfo. En la Figura 2-5 se presenta una simulación del proceso de hidratación del cemento CSA, adicionado con calcita y anhidrita, allí se muestran tres zonas potenciales en las que se pueden formar varios productos de la hidratación cuando la mezcla se combina con agua. Las zonas de hidratación potenciales de producirse contienen diferentes fases en diferentes proporciones, las fases presentes en cada área se describen a continuación:

La sección descrita con la letra A (óvalo A) representa la presencia mayoritaria de una mezcla de los compuestos: etringita + monosulfato + monocarbonato +  $AH_3$

La sección descrita con la letra B (óvalo B) representa la presencia mayoritaria de la mezcla de los compuestos: etringita + monocarbonato +  $AH_3$  + calcita

La sección descrita con la letra C (círculo C) representa la presencia mayoritaria de la mezcla de los compuestos: etringita + monocarbonato +  $AH_3$  + calcita + yeso



**Figura 2-5.** Hidratación de cemento CSA adicionado. Tomado de: Thermodynamic modeling of hydration of calcium sulfoaluminate cements blended with mineral additions, [75].

Otra de las características del cemento CSA asociadas al rápido proceso de hidratación y la estabilización de la matriz cementante base CSA [83], es la capacidad que tiene este cemento para la encapsulación de lodos radioactivos con contenidos de sales como boratos, algunos fosfatos y de metales como Cu, Fe, Ba entre otros, durante su proceso de hidratación, tal es el caso de encapsulación de metales pesados en mezclas de cemento OPC y CSA, donde, gracias a la rápida hidratación del cemento CSA ya que se forman grandes cantidades de etringita y monosulfoaluminatos, los cuales incorporan boratos en su estructura evitando su precipitación, esto permite aumentar la cantidad de lodos o desperdicios que contienen boratos y fosfatos que son intencionalmente mezclados e incluidos a la matriz cementante (mezcla de cemento CSA y OPC). Adicionalmente, dada la rápida captura de boratos, se evita la necesidad de implementar otros procesos adicionales y costosos de separación que se requieren cuando se busca contener dichos compuestos en lodos y desperdicios solamente usando una matriz de cemento tipo OPC. Dependiendo de la cantidad de yeso presente en el cemento, también se logra la excelente estabilización de nitratos de zinc y sulfato, nitrato de plomo, cloruro



de cadmio y cloruro de cromo [54], en forma similar al proceso de encapsulación descrito arriba.

## 3.Estado del arte:

### 3.1. Identificación de los polimorfos de ye'elimita

Desde 1994 se han publicado diferentes artículos que ilustran las características mineralógicas de la ye'elimita y de algunos de sus polimorfos [18], se reporta la ye'elimita con una estructura tetraédrica similar a la familia de las sodalitas; así mismo se reporta un polimorfo de alta temperatura denominado polimorfo  $\alpha$  con simetría tetragonal, el otro polimorfo reportado que ocurre en la síntesis de laboratorio de la ye'elimita, es el polimorfo cúbico. Tanto el polimorfo  $\alpha$  como el polimorfo cubico fueron sinterizados (en solución sólida) y las temperaturas de sinterización presentadas son similares a las reportadas en otras investigaciones[27], 1200 °C para el polimorfo cúbico y 1300 °C para el ortorrómbico; particularmente y contrario a otros artículos, el polimorfo cúbico no contiene sodio en su estructura, además los autores dicen que es el que se presenta normalmente, pero los reportes más recientes indican que se presenta el polimorfo ortorrómbico principalmente, es este el que se presenta en mayor proporción a la temperatura de 1300 °C, y contrariamente, el polimorfo cubico más contemporáneo si requiere Na en su estructura para estabilizarse a temperaturas entre 1200 – 1250 °C. 10 años más tarde, se reporta el efecto del uso de elementos menores como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (menos de 0.62% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (menos de 1.17% en peso), los cuales activan o promueven transformaciones de fase durante el proceso de formación de la ye'elimita [84], según este reporte, se forma únicamente la ye'elimita cúbica, a menores temperaturas (1100 °C -1250 °C) y favorecidas por la presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (menos de 0.62% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (menos de 1.17% en peso). Otras estudios mineralógicos muestran que la estructura cristalina de la ye'elimita tiene baja simetría en comparación a la estructura tetraédrica reportada anteriormente, predominando una superestructura basada en la estructura cubica de las sodalitas pero ortorrómbica, recientemente se han publicado varios trabajos dedicados a la caracterización de la ye'elimita como compuesto característico del cemento CSA, algunos

de ellos presentan la caracterización e identificación de los polimorfos de la ye'elimita (ortorrómbico, cúbico, tetragonal, monoclinico) [1][19][20][23][71] basados en la mínima energía encontrada para cada estructura cristalina, estos han sido uno de los más amplios reportes en cuanto a la posibilidad de obtener diferentes polimorfos derivados de la ye'elimita, allí se confirma finalmente la presencia de una estructura ortorrómbica acéntrica de baja simetría estructural, las fase monoclinicas y tetragonal fueron analizadas mostrando una mayor energía en su red cristalina, la fase cúbica de la ye'elimita presenta la mayor energía de todas las fases simuladas, en este estudio se muestra que esta fase ocurre debido a una transición inducida por un cambio de presión desde la fase ortorrómbica a la cúbica; finalmente con estas estructuras cristalinas reportadas se logra un mejor análisis mineralógico de la fase ye'elimita. La fase ortorrómbica y la fase cubica están presentes en la síntesis de la ye'eilimita, esta última realmente se presenta gracias al proceso de enfriamiento luego de su sinterización a altas temperaturas y la participación de dopantes [23].

La ye'elimita se describe como una sodalita tipo  $M_4(T_6O_{12})X$ ,  $M=Ca$ ,  $T=Al$  y  $X=SO_4$  y cristaliza en la subclase de los tectoaluminosilicatos. Desde 1990 ha sido reportada la estructura ye'elimita cúbica con el grupo espacial I-43. Desde 1995 Calos publicó la estructura cristalina ortorrómbica de la ye'elimita, con grupo espacial Pcc2 [85]. La existencia de dos polimorfos de ye'elimita en cementos belíticos sulfoaluminosos fue reportada en [86], pseudo-cúbico y ortorrómbico. Se ha caracterizado la ye'elimita pseudo cúbica a temperatura ambiente, algunos autores afirman que, en realidad, estrictamente hablando, no se trata de un polimorfo de ye'elimita, dado que requiere la presencia de dopantes al interior de su estructura cristalina. Para efectos de esta investigación y dados los pequeños % de dopantes Na, Fe y Si usados para estabilizar la estructura cúbica de la ye'elimita, se considerará este compuesto como un polimorfo cúbico de ye'elimita. Otros polimorfos de la sal de Klein han sido reportados en la literatura (Tabla 3-1):

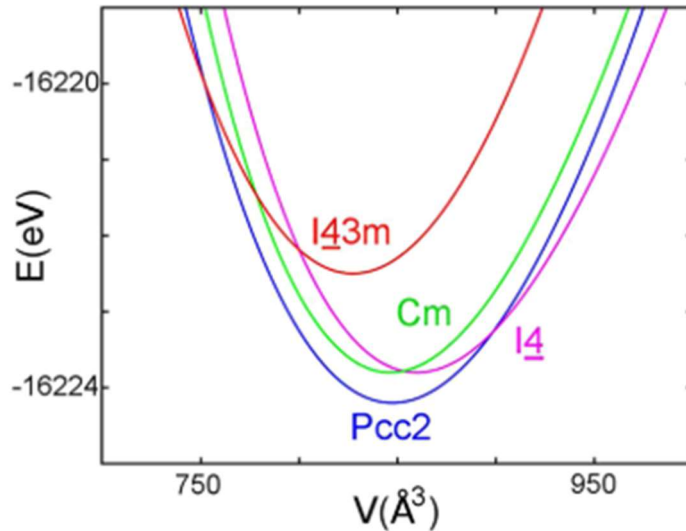
**Tabla 3-1.** Parámetros de celda unitaria ye'elimita. Tomado de [85]

Polimorfo	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V/Z (Å <sup>3</sup> )	Referencia bibliografía	ICSD
Cubico	I-43m	9.205	9.205	9.205	90	390	[87]	9560
Ortorrómbico	Pcc2	13.028	13.037	9.161	90	389	[88]	80361
Tetragonal	P-4c2	13.031	13.031	9.163	90	389	[71]	No disponible
Cubico	I-43m	9.197	9.197	9.197	90	389	[23]	No disponible
Ortorrómbico	Pcc2	13.036	13.035	9.168	90	346	[71]	No disponible
Cubico at 1073K	I-43m	9.253	9.253	9.253	90	396	[23]	No disponible
Cubico at 1073K	I-43m	9.243	9.243	9.243	90	395	[89]	No disponible

Teniendo en cuenta que para la producción del clinker del cemento CSA y del clinker para el OPC predominan los procesos de reacción sólido-sólido (con una porción de fase líquida), es decir la sinterización, se puede realizar una comparación entre estos dos materiales desde el punto de vista cinético. Las características del cemento CSA están directamente relacionadas con la fase ye'elimita en sus diferentes polimorfos presentes, los cuales reaccionan diferente en presencia de sulfato de calcio y agua. De acá la importancia de conocer las condiciones cinéticas que favorecen la formación de un compuesto polimórfico u otro. Se han determinado dos polimorfos de ye'elimita [71] los cuales están mayoritariamente presentes en el cemento CSA, una fase ortorrómbica y una fase cúbica-pseudocúbica. La transición de una fase a otra depende de la temperatura y de los elementos dopantes usados durante la síntesis de cada una de ellas. La fase ortorrómbica (Pcc2) es la fase de mayor estabilidad, lo cual favorece su mayoritaria presencia. La fase cúbica (I43m) es una fase que aparece durante la síntesis de ye'elimita, favorecida por la presencia de otros compuestos inorgánicos en proporciones particulares, tales como el sodio, el silicio y el hierro. Por lo tanto, la presencia de uno de los polimorfos o ambos en proporciones diferentes puede ocurrir en función de un mecanismo de reacción asociado a cada compuesto y favorecido o no por los diferentes óxidos presentes en la reacción. A partir de la experimentación realizada en este trabajo y que se mostrará más adelante, se puede evidenciar que existen unos mecanismos de reacción asociados a cada polimorfo, que los diferencia tanto en su estructura mineralógica como en su capacidad de combinarse con otros compuestos relacionados con el cemento OPC. [43].

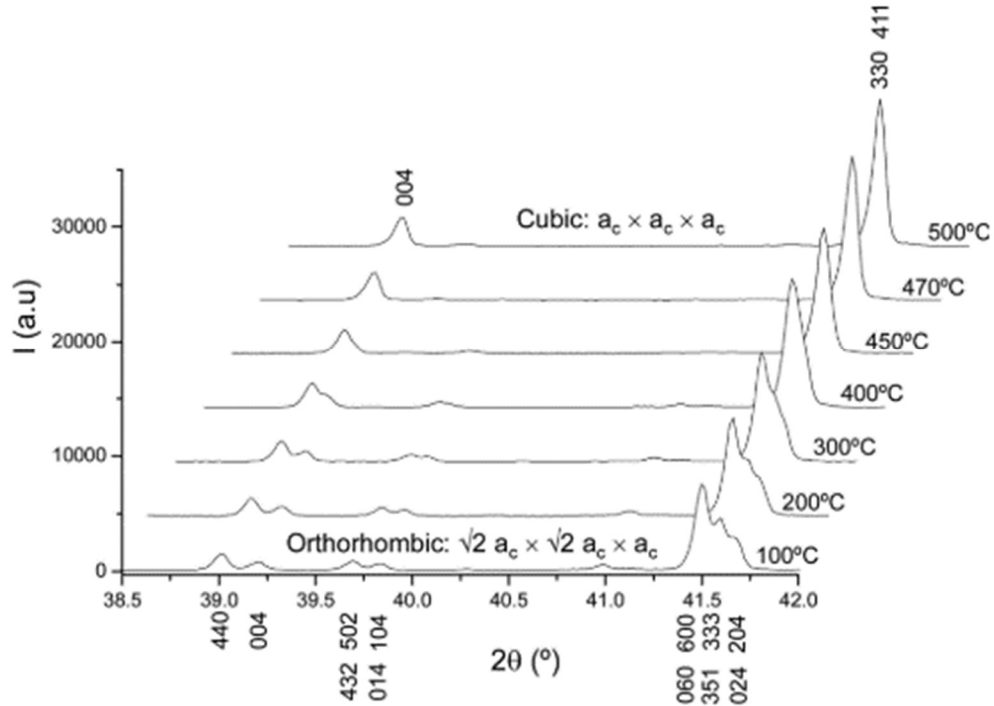
La caracterización de los polimorfos cúbico y ortorrómbico se basa en las estructuras definidas para la ye'elimita previamente, las cuales fueron sinterizadas a partir de la estequiometría de su reacción de formación (posteriormente analizadas a temperatura ambiente), según propuesta realizada por Cuesta et. al. [71]. A partir de la Figura 3-1, reportada por la anterior referencia, se observa, teóricamente, que la menor energía y mayor estabilidad ocurre en la fase orthorrómbica, Pcc2, de la ye'elimita. Las fases tetragonal, I4 y monoclinica, Cm, poseen estabilidad similar pero por encima de la fase ortorrómbica (0.4 eV). De acuerdo con los autores, la fase cúbica ideal, I43m, es 1.6 eV menos estable que la fase ortorrómbica, sin embargo, dado que ambas curvas se interceptan, podría ocurrir una transición inducida por la presión entre las fases Pcc2 a I43m. En este punto es importante anotar que la fase I4, la cual tiene un volumen expandido respecto la fase Pcc2 (Figura 3-1), posee una constante de red muy similar a la fase cúbica, I43m ( $c \approx a$ ); dado que la fase tetragonal, I4, provee una buena descripción de

las medidas experimentales y que las fases sodalíticas como la ye'elimita no poseen una perfecta simetría cúbica, por lo tanto, al expandirse la fase cúbica I43m (por un aumento de temperatura), su estructura cúbica se rompe reduciendo su energía quedando una estructura pseudo-cúbica.



**Figura 3-1.** Volumen versus energía calculada para las diferentes fases de ye'elimita.[71]

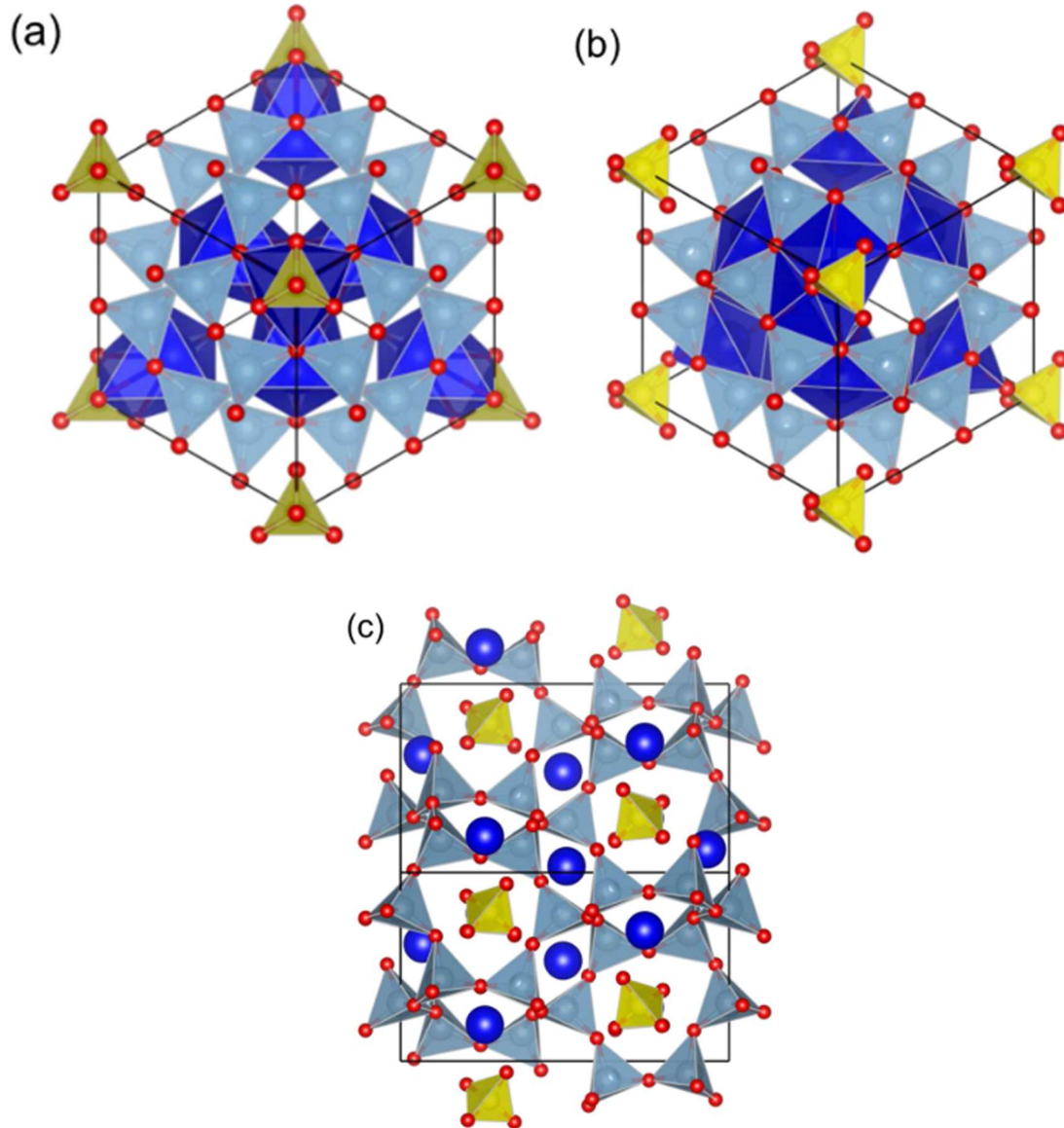
En la Figura 3-2, se muestra el resultado de la evaluación de la transición de fase ortorrómbica a cúbica luego de ser sometida a un aumento de temperatura hasta 800 °C, la fase cúbica predomina por encima de 470 °C. El aumento de temperatura provoca un crecimiento inmenso de la estructura y aunque no se reporta un vector de propagación único, las fases estructuralmente moduladas son relativamente comunes a las encontradas en las asociaciones de aluminatos. Como se mencionó, por encima de 470 °C predomina la enorme estructura de la ye'elimita pseudo cúbica o cúbica, debido principalmente a la rotación de los aniones  $\text{SO}_4$  respecto al eje de simetría de la estructura. Esta transición de fase probablemente esté relacionada con la obtenida en el estudio teórico entre las fases de menor volumen Pcc2 y mayor volumen I4 [71].



**Figura 3-2.** Dependencia entre los patrones de difracción de rayos X (LXRPD) con la temperatura para la ye'elimita ortorrómbica y cúbica.[71]

Como conclusión de los estudios realizados sobre la mineralogía de la ye'elimita se identifican dos polimorfos como los característicos del cemento CSA, el ortorrómbico y el pseudo-cúbico o cúbico. Se sabe ahora que el polimorfo ortorrómbico se presenta gracias a que posee la más alta estabilidad energética en su estructura. Y el polimorfo cúbico se presenta como consecuencia de la transición del polimorfo ortorrómbico a temperaturas superiores a 470 °C.

Complementariamente, en la Figura 3-3 se muestra una representación gráfica de las estructuras cristalinas calculadas para los potenciales polimorfos de la ye'elimita, entre ellos el polimorfo pseudo cúbico (cúbico, CY) y el polimorfo ortorrómbico (OY), los cuales son los que se ha caracterizado e identificado en los cementos CSA comerciales que se han sinterizado hasta el momento. Como se mencionó, el polimorfo tetragonal se estabiliza en el polimorfo ortorrómbico, y el polimorfo cúbico ocurre debido a una transición de temperatura (superior a 470 °C) a partir del polimorfo ortorrómbico. A altas temperaturas el polimorfo predominante más probable es el cúbico, posteriormente, durante el enfriamiento, se presenta nuevamente la fase ortorrómbica.



**Figura 3-3.** Estructura cristalina calculada para polimorfos de ye'elimita. (a) cúbica  $I43m$ , (b) tetragonal  $I4$ , (c) ortorrómbica  $Pcc2^2$ .

En el caso de la ye'elimita cúbica, su celda unitaria ha sido descrita como una mega estructura formada a partir de la propagación de la estructura ortorrómbica cuando ocurre un aumento de la temperatura. Partiendo del polimorfo ortorrómbico, también se ha encontrado que ocurre la expansión de la estructura ortorrómbica y la estabilización de la estructura cubica a temperaturas superiores a 470 °C y en presencia de dopantes (Na, Fe,

<sup>2</sup> Se omiten los enlaces CaO para mayor claridad. Ca denotado con los prismas azul oscuro, Al con los tetraedros azul claro, S con los tetraedros amarillos y los O en rojo, tomado de referencia [71].

Si). El incremento de la temperatura permite la expansión de la estructura y la generación de algunas vacancias en las que se incorporan cantidades mínimas de elementos como el sodio (sustituyendo el Ca), el hierro y el silicio (para balancear las cargas en los tetraedros de aluminio).

Para el caso en el que, desde el inicio, la formulación química incluye compuestos químicos que afectan las estructuras cristalinas (dopantes), se puede lograr la formación de una estructura pseudo cúbica hasta 500 °C, luego de esta temperatura ocurre una transición a una estructura cúbica estable a alta temperatura. Posteriormente, al enfriarse, la estructura cúbica presenta nuevamente una transición a una estructura pseudo cúbica, gracias a la inclusión de los dopantes, los cuales evitan el ordenamiento de los aniones de sulfato y determinan la estructura resultante.

La formación del polimorfo ortorrómbico se manifiesta principalmente debido a la no presencia de dopantes desde su formulación química (ye'elimita estequiométrica). Con el aumento de temperatura se forma la estructura cúbica, igual que en el caso del uso de dopantes, pero durante el enfriamiento de la estructura cúbica tiene una transición a la fase ortorrómbica alrededor de los 470 °C. De forma contraria que para el polimorfo cúbico, durante el enfriamiento se logra el ordenamiento de los aniones de sulfato, debido a la no presencia de dopantes, terminado en la estabilización de la estructura ortorrómbica.

En conclusión, se plantea que la estructura de la ye'elimita se forma en el grupo espacial Pcc2, ortorrómbico, con una estructura con energía más baja que las otras encontradas. A 470 °C se presenta una transición desde la fase ortorrómbica ya formada a la fase cúbica o pseudo - cúbica. Luego, durante el enfriamiento, ocurre una transición cúbica – ortorrómbica, para la ye'elimita estequiométrica, principalmente debido al “congelamiento” y ordenamiento espacial de los aniones de sulfato. Para la ye'elimita dopada ocurre una transición cúbica - pseudo cúbica, debido a lento ordenamiento de los iones sulfatos que no permiten la formación de la estructura ortorrómbica, por la presencia de dopantes en la formulación química.



### **3.2. Estudios sobre la cinética de formación del compuesto y'e'limita**

Las características de las reacciones entre compuestos sólidos que se reconocen hasta ahora están relacionadas con la transformación química de los mismos que ocurre en una zona restringida del sólido y no en todo su volumen. Estos sitios de reactividad están localizados y algunos los denominan interfase de reacción, adicionalmente, cuando avanza la reacción sólido-sólido (sinterización) con la intervención de más de un compuesto, se observan como los productos de reacción a menudo forman una barrera que se opone a la continuidad de la reacción, creando una resistencia adicional a la difusión y encuentro de los átomos que buscan unirse.

La reactividad de los sólidos y sus propiedades químicas asociadas a la capacidad de reacción, están influenciadas fuertemente por el hecho de que los iones o moléculas que hacen parte de la reacción se encuentran inmobilizados en la zona de la fase reactiva (incluyendo el producto de la reacción). Por esto, durante el proceso de reacción de los sólidos se observan regiones localizadas en las que se tiene el inicio de la reacción en forma no homogénea como en una fase líquida o gaseosa. Luego del inicio de la reacción en la superficie del sólido la zona desarrolla esta transformación química para ir avanzando hacia el volumen de material que aún no ha reaccionado. En conclusión, la velocidad de reacción del proceso global en estado sólido está determinada por la velocidad de avance en la interfaz hacia el reactante sin reaccionar y la variación en su área efectiva con el tiempo. Es decir, los factores identificados que controlan la velocidad de reacción de reacciones en estado sólido o en combinación son: las reacciones químicas, la geometría de la reacción y la difusión.

En las reacciones en estado sólido, las concentraciones de los reactantes tienen poca relevancia desde el punto de vista teórico, ya que este parámetro usualmente no varía en relación con los cambios en el reactante remanente que está sin reaccionar, esto debido principalmente a la restricción de movimiento que tienen las partículas. La no homogeneidad de las reacciones en estado sólido hace que sea más importante la distribución espacial local de los reactivos que la cantidad total de reactivos en el volumen de reacción estudiado, para las reacciones en estado sólido el punto clave es el efecto en la estructura de red del compuesto formado. Varios modelos han sido establecidos para

las reacciones en estado sólido, a continuación, en la Tabla 3-2, se resumen las expresiones para diferentes modelos de reacción:

**Tabla 3-2.** Expresiones de velocidad e integrales de dichas expresiones para las reacciones en estado sólido, adaptado de [90].

Modelo	Ab r.	Forma diferencial $f(\alpha)=1/k \, d\alpha/dt$	Forma integral $g(\alpha)=kt$	Tipo de modelo
Ley de potencia	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Ley de potencia	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Ley de potencia	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Avrami-Erofeyev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Avrami-Erofeyev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Avrami-Erofeyev	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Modelos de nucleación y crecimiento
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c$	Modelos de nucleación y crecimiento
Contracción de área	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	Modelos de contracción geométrica / Control de límite de fase
Contracción de área	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	Modelos de contracción geométrica / Control de límite de fase
Difusión 1D	D1	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$	Modelos de difusión
Difusión 2D	D2	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	Modelos de difusión
Difusión 3D	D3	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Modelos de difusión
Difusión 4D	D4	$3/[2(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	Modelos de difusión
Orden 0	F0	1	$\alpha$	Modelos de orden de reacción
Orden 1	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	Modelos de orden de reacción
Orden 2	F2	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$	Modelos de orden de reacción
Orden 3	F3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2) [(1-\alpha)^{-2}-1]$	Modelos de orden de reacción

Donde, k: es la constante de velocidad y se obtiene de pendiente de la ecuación cinética integrada, t: es el tiempo de reacción y  $\alpha$ : el grado de reacción; c: es la constante de integración.

Para correlacionar la aparición de los polimorfos en función del tiempo, es decir, el análisis cinético para la síntesis en estado sólido de los polimorfos de la ye'elimita (OY y CY), se han considerado algunas expresiones para describir y determinar el grado de conversión

de los polimorfos como variable fundamental de los modelos cinéticos para reacciones en estado sólido (Tabla 3-2),  $\alpha$ , estas expresiones han sido usadas en múltiples industrias, por ejemplo, la industria farmacéutica, la cual ha publicado interesantes definiciones para  $\alpha$  buscando determinar la aparición de diferentes polímeros orgánicos[91], los cuales pueden aparecer al mismo tiempo en una reacción en estado sólido. Así pues, la industria farmacéutica ha propuesto variaciones de  $\alpha$  para aproximar mejor la formación simultánea de 2 polimorfos y que se pueden adaptar en este trabajo. En este trabajo se utilizan dos expresiones o ecuaciones para estudiar la aparición de los polimorfos de ye'elimita y se presentan a continuación. La primera ecuación (Ec. 3) se aplica para el análisis de datos y estudio del grado de conversión para ambos polimorfos, el ortorrómbico y el cúbico de la ye'elimita y la segunda ecuación (Ec. 4) se usa como una alternativa de análisis para describir la coexistencia entre el polimorfo pseudo cúbico de la ye'elimita y el polimorfo ortorrómbico, los resultados serán descrito en el capítulo de análisis de resultados (ver 7.5):

Ec. 3. 
$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0}$$

Ec. 4 
$$\alpha_{\text{mod}} = \frac{\alpha_{\text{cy}}}{\alpha_{\text{cy}} + \alpha_{\text{oy}}}$$

Donde:

$\alpha_{\text{mod}}$ : representa el grado de reacción modificado para CY (coexistencia de CY y OY).

$\alpha$ : representa el grado de reacción OY.

$m_t$ : representa la cantidad de OY en el tiempo de residencia  $t$  (Rietveld).

$m_0$ : representa la cantidad inicial de OY (Rietveld).

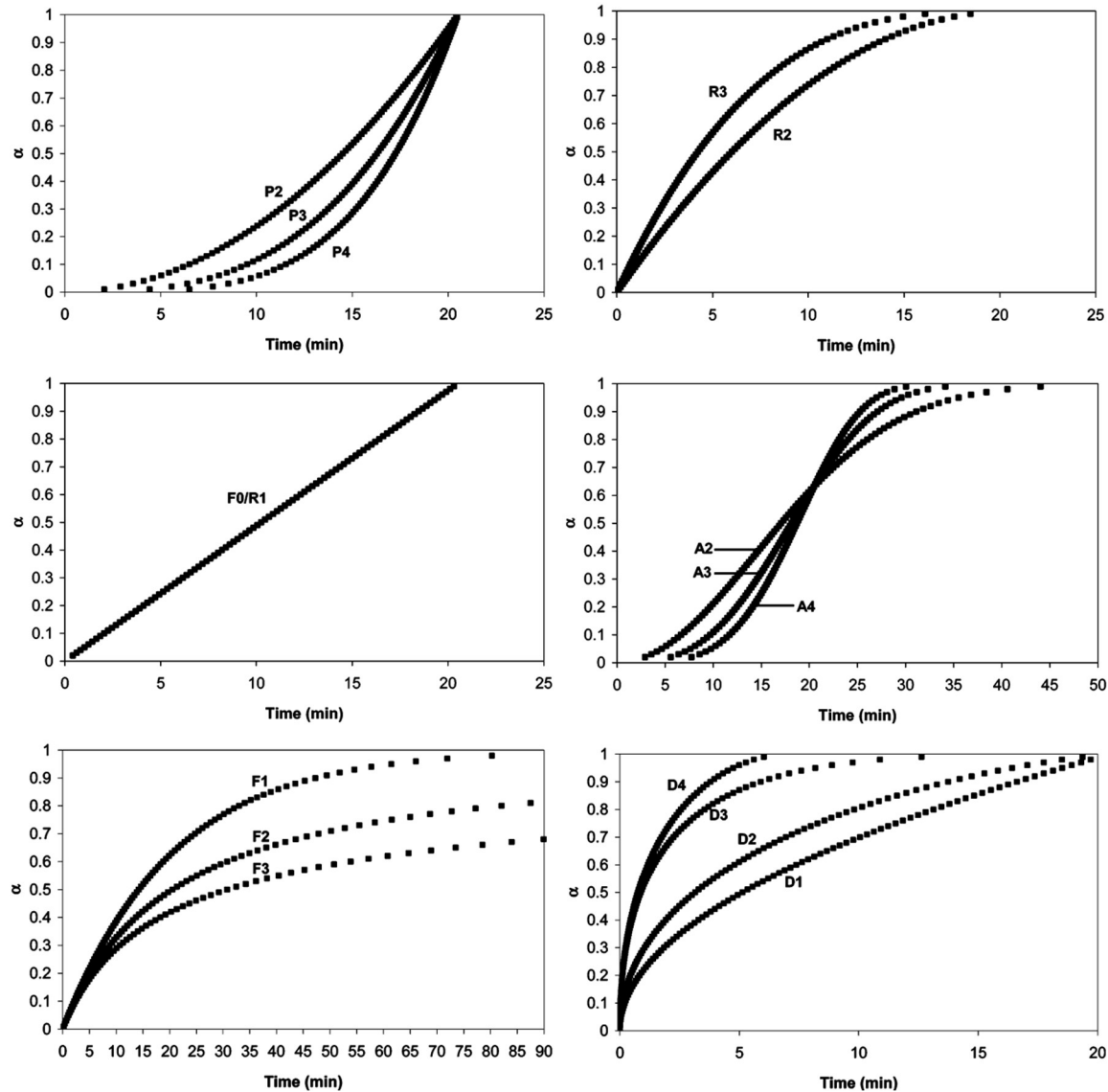
$m_f$ : representa la cantidad final de OY teórica (100%).

$\alpha_{\text{cy}}$ : representa la cantidad de CY obtenida en el tiempo  $t$  (Rietveld).

$\alpha_{\text{oy}}$ : representa la cantidad de CY obtenida en el mismo tiempo  $t$  de  $\alpha_{\text{cy}}$  (Rietveld).

Las formas más características y comúnmente observadas de las curvas isotérmicas experimentales descritas en la Tabla 3-2,  $\alpha$ -tiempo, encontradas para las reacciones entre sólidos, se representan esquemáticamente en los diagramas compuestos presentados en la Figura 3-4 [92]. Estas representaciones son usadas para comparar las correlaciones

entre el grado de reacción y el tiempo en los correspondientes resultados de los ensayos de sinterización para la producción de los polimorfos OY y CY.



**Figura 3-4.** Gráficos isotérmicos para las ecuaciones de velocidad,  $\alpha$ -tiempo. Las curvas corresponden a las ecuaciones de velocidad de reacción presentadas en la **Tabla 3-2**, tomado de [90].

El objetivo del análisis cinético es poder identificar la ecuación de velocidad que mejor describe la relación entre el grado de conversión y el tiempo en la formación de cada uno de los polimorfos, esto se puede lograr de dos maneras: primero, mediante un ajuste matemático de los datos experimentales de la relación mencionada ( $\alpha$  vs tiempo), o

mediante la relación entre la expresión de velocidad representada por la derivada del modelo provisto y el tiempo, o por la relación entre la expresión integrada de la expresión de velocidad y el tiempo, y a partir de los diferentes modelos cinéticos basados en los fenómenos disponibles para las reacciones en estado sólido. O, segundo, mediante la evidencia experimental que soporte el modelo cinético usando técnicas complementarias como, por ejemplo, microscopía óptica y electrónica, espectroscopía, análisis termogravimétrico, entre otros, que permitan construir una relación matemática entre el avance en el grado de reacción del compuesto de interés en función del tiempo.

Varios autores han sugerido modelos cinéticos para describir la formación de la ye'elimita, algunos han planteado inicialmente la producción de ye'elimita a partir de compuestos grado reactivo y posteriormente proponen un modelo cinético ajustado en función de la teoría de difusión en estado sólido, el modelo de reacción resultante obedece la siguiente ecuación de velocidad:

Ec. 5

$$1 - (1 - x)^{1/3} = Kt$$

Donde "x" es la fracción de ye'elimita formada en el tiempo "t" y "K", es la constante de velocidad de la reacción. Los límites de temperatura de formación de esta fase cristalina obtenidos reportados en [43], en 1994, fueron entre 1150 °C y 1325 °C y la energía de activación de formación del compuesto fue alrededor de 90 kcal/mol. En esta referencia previa no se mencionan los polimorfos de la ye'elimita, ni su efecto sobre el desempeño del material cementante resultante de la mezcla con yeso, sin embargo, se establece un punto de referencia importante que propone la reacción en estado sólido como la fuerza conductora en la cual prima la difusión mediante la aparición de poros abiertos en las partículas de los carbonatos y el crecimiento posterior de la capa de las partículas porosas y que son asociadas a los puntos de nucleación y crecimiento de la fase. Este tipo de fuerza conductora en la reacción de formación de la ye'elimita se favorece con la presencia de carbonatos de calcio como uno de los compuestos necesarios y requeridos en la formulación de la ye'elimita. El autor Xuerun Li en 2014, [21], plantea un modelo cinético de reacción para la formación de la ye'elimita, en dichos resultados de caracterización de las fases no se evidencia la presencia de los polimorfos. Otros autores describen la formación de ye'elimita dopada con Ba, sin especificar si se refiere a alguno de los polimorfos en particular[93]. Las fases fueron sintetizadas en un horno de laboratorio y el

modelo cinético planteado no especifica a cuál de los polimorfos describe dicho modelo representado en la Ec. 6:

$$\text{Ec. 6.} \quad ([1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2)$$

Otros autores se han enfocado en la reacción de descomposición de la ye'elimita como una forma para analizar la cinética de formación de este compuesto, esto permite entender algunos de sus límites de formación[94]. En ausencia o baja proporción de una fase fundida, a temperaturas inferiores a 1400 °C, o cuando  $\alpha$  sea inferior a 0.5 (entre 1450 y 1500 °C) el grado de descomposición química de la ye'elimita obedece a una reacción de primer orden[81] entre 1450 °C y 1500 °C y el modelo de reacción reportado es el descrito en la Ec. 7:

$$\text{Ec. 7.} \quad F_1(\alpha) = \ln(1 - \alpha) = -kT$$

Donde  $\alpha$  es el grado descomposición,  $F_1(\alpha)$  se refiere a una cinética de primer orden de la reacción, T representa el tiempo y k representa la constante de velocidad de la reacción. En esta publicación se reporta una energía de activación de 538 kJ/mol. Adicionalmente, se reportó que la descomposición de la ye'eliminta inicia a temperaturas superiores a 1300 °C, bajo las condiciones del ensayo establecidas. Se establece un punto de referencia interesante que define la temperatura en la que inicia la descomposición de la ye'elimita, donde aparece la formación de una fase líquida que permite cambiar la cinética de descomposición debido la mayor presión de vapor asociada a la volatilización de  $SO_3$  [81]. En este artículo no se describe la formación o descomposición de compuestos polimórficos de la ye'elimita. Es necesario no sólo establecer el límite superior para la descomposición de la yeelimita, sino, principalmente poder identificar qué tipo de compuestos cristalinos, o polimorfos, se tienen presentes durante la experimentación planteada hasta la mencionada temperatura límite, y en que temperatura donde inicia la descomposición de la ye'elimita, y, además, determinar cuál de las fases se descompone primero o si presentan una misma afectación con la temperatura reportada.

Otros estudios han sido enfocados a la síntesis, en paralelo, de los minerales del cemento CSA con los minerales del OPC, buscando mejorar la compatibilidad entre los cementos Portland y CSA al final. Se han realizado ensayos para producir cementos que incluyan la

fase principal del cemento Portland ( $C_3S$ , alita) y la fase principal del cemento CSA ( $C_4A_3\bar{S}$ , ye'elimita) en un mismo proceso de síntesis, para esto se plantea realizar el proceso síntesis en estado sólido en dos etapas, sin embargo, se observa que los contenidos de ye'elimita alcanzados son relativamente bajos ( $< 10\%$ ) comparados con un cemento CSA, por lo que la presencia de la ye'elimita en la mezcla, CSA y OPC, es marginal. Este es un experimento, es interesante destacar que aún no se reportan cinéticas de estas reacciones en paralelo que describan la formación de ambos compuestos cristalinos en un mismo proceso de síntesis [2] lo cual representa una oportunidad para investigación.

Otros trabajos experimentales que describen la producción de cementos CSA, a nivel de laboratorio, son reportados en varios artículos sin detallar el proceso de sinterización, ni los contenidos de los polimorfos de ye'elimita, así mismo, se reportan mezclas de cementos CSA con Portland en diferentes proporciones y, como se mencionó antes, varios de los artículos reportan modelos cinéticos que describen algunas características de la fase principal del cemento CSA. Muchos de esos artículos se enfocan en los procesos de hidratación o en el proceso de descomposición de la ye'elimita. Los más antiguos reportes describen cinéticas de formación del compuesto ye'elimita en forma global, sin discriminar si se trata de uno u otro polimorfo.

Desde el punto de vista investigativo, este trabajo busca representar cinéticamente la formación de los dos polimorfos de la ye'elimita, los que han sido identificados en los cementos CSA comerciales. Poder diferenciar los polimorfos y definir como se forman durante un proceso de sinterización permitirá explotar las diferencias que existen entre ambos polimorfos desde el punto de vista de reactividad con otros compuestos el cemento Portland o la hidratación en presencia de yeso. Desde el punto de vista industrial, poder cambiar las características de reacción de un cemento CSA, basados en la modificación del contenido de sus fases cristalinas mayoritarias (como los polimorfos de la ye'elimita), les permitirá a muchos productores de cemento CSA lograr producir un material adaptado a unas condiciones de uso específicas (fraguados cortos, fraguados intermedios, entre otros) ampliando su flexibilidad y la oferta de valor para los clientes. Una razón por la que se han adaptado los hornos para producción de cementos OPC en hornos para la producción de cementos CSA, está relacionada con las características de alta velocidad de reacción que presenta el cemento CSA al momento de mezclarse con agua respecto al cemento OPC. El problema radica en la variabilidad que pueden tener los procesos de producción del cemento CSA en un horno diseñado para producir OPC, debido al estrecho

rango de menores temperaturas de reacción a las que se debe adaptar una instalación construida para otro proceso, a la nueva condición de proceso para el clinker CSA. Análogamente al cemento OPC, el proceso productivo adaptado se debe regular y ajustar en función del clinker CSA. Los hallazgos presentados por la comunidad científica en cuanto a la temperatura, tiempo de residencia, composición química, atmosfera oxidante, entre otros, para la adaptación del horno de clinker, deben ser tenidos en cuenta para la nueva manera de operar el sistema con la nueva mezcla de materias primas. Gracias a estos hallazgos es posible plantear la hipótesis desarrollada en el presente trabajo de investigación, ya que, diferenciar como se forma uno u otro polimorfo desde el punto de vista cinético, representa una ventaja en la producción del cemento CSA. Es necesario estudiar la cinética asociada a la producción de la ye'elimita y sus polimorfos, porque esto permite avanzar en el control y optimización del proceso de sinterización para la elaboración de un cemento CSA. Ajustando la mineralogía en el clinker CSA se controlarán las características diferenciales de hidratación, asegurando un menor impacto ambiental asociado al menor consumo energético y menor demanda de carbonatos cálcicos y optimizando el uso desde el desempeño del cemento CSA tanto en estado fresco (es decir, durante su hidratación, al mezclarse con el agua) como endurecido.

A partir del estado del arte referenciado en esta propuesta se observa entonces que, hasta el momento, no se describe un modelo cinético que represente la formación de los polimorfos de la ye'elimita. Algunas publicaciones proponen modelos cinéticos para la formación de la ye'elimita pero no se identifica o se propone algún modelo cinético que describa la formación de cada uno de estos compuestos polimórficos de la ye'elimita, teniendo como precedente que una de las más interesantes diferencias entre cada uno de los polimorfos de ye'elimita se relaciona con su proceso de hidratación [27] en presencia o no de sulfato, es decir, la capacidad de hidratarse más rápidamente y generar un desempeño diferente en el cemento CSA es una de las oportunidades que aún no se reportan para el cemento CSA [20]. Así pues, se plantea en esta investigación que es posible formular un modelo cinético que describa la formación de los polimorfos del compuesto cristalino ye'elimita, dicho modelo representa la velocidad de la reacción de formación de cada polimorfo y describirá la relación entre el grado de conversión (Ec. 3 o Ec. 4) del material deseado y el tiempo de reacción, resolviendo así la presencia mayoritaria o no de cada polimorfo en cada cemento CSA y definiendo así la capacidad de



dicho cemento CSA para endurecerse a una velocidad mayor o menor en relación a un cemento OPC.

### **3.3. Vacío de conocimiento:**

A partir de lo descrito en la literatura, se evidencia el interés de la comunidad científica en el desarrollo y entendimiento de la producción del cemento sulfoaluminoso (CSA) con altos contenidos de ye'elimita. Se reconocen el principal producto de hidratación del cemento CSA, la etringita, que con su forma cristalina y velocidad de formación evidencian la capacidad de formar redes densas, asociadas directamente con el alto desarrollo de resistencias a edades tempranas y tiempos de fraguado cortos. Se resalta, además, como debido a la alta velocidad con que el compuesto cristalino principal del cemento CSA, la ye'elimita, reacciona con el agua en presencia de sulfato de calcio, logrando liberar gran cantidad de calor en los primeros minutos de su hidratación, respecto al cemento Portland [5]; esta característica debe considerarse durante la aplicación y uso del cemento CSA, así mismo, se reconoce la capacidad que tiene el cemento CSA de generar etringita en grandes cantidades y en tiempos relativamente cortos, lo cual hace que este tipo de cemento tenga comportamientos diferentes al cemento Portland, como por ejemplo, una retracción más baja, lo cual es útil para otros usos y aplicaciones (uso como un material para compensar la retracción [2]). En general, se tiene gran claridad en cuanto a la aplicación y uso de diferentes tipos de cemento CSA que se comercializan actualmente desde el punto de vista de la hidratación.

En este trabajo se ha ido demostrando que el comportamiento del cemento CSA, al momento de su hidratación, no solo depende de la ye'elimita y su contenido, sino también de la presencia de sus polimorfos y de sus contenidos, es decir, se requiere un análisis más detallado del efecto de los polimorfos en el proceso de hidratación del cemento CSA, que progresivamente permita desvelar el efecto particular de estos compuestos en el uso y aplicación de este material.

En trabajos de investigación previos, han sido exploradas las principales reacciones químicas necesarias para la síntesis de los polimorfos de ye'elimita, también se conoce parte de las variables termodinámicas necesarias para lograr la síntesis en estado sólido de la ye'elimita, facilitando la adaptación de su producción al proceso industrial del cemento

OPC, el cual, actualmente, se usa en la producción de cemento CSA, se han explorado generosamente los usos y aplicaciones del cemento CSA (la hidratación de la ye'elimita), queda entonces por conocer la cinética de formación de cada polimorfo. Algunos autores han sugerido una cinética de formación del compuesto ye'elimita en forma general, es decir, una descripción cinética que correspondería a una única estructura cristalina [21], en uno de los más recientes artículos se plantea la cinética de formación del polimorfo cubico sin embargo la descripción planteada no considera la coexistencia de las fases, plantea un modelo idéntico al de la ye'elimita ortorrómbica a unas temperaturas de formación diferentes y todo sobre la base de la misma composición química.

Se puede decir que este es un factor común en las investigaciones científicas encontradas, normalmente se generaliza la ye'elimita presente en el cemento CSA con una sola estructura cristalina, con lo cual se considera una única energía de formación para este compuesto. Sin embargo, la existencia de varios polimorfos, comprobada en la caracterización de los cementos CSA disponibles comercialmente, implica que la energía de formación de cada uno de ellos es diferente, así como su cinética de formación y por tanto deben ser determinadas separadamente. Con la cinética es posible identificar cuando se forma cada fase, además, se puede considerar como una oportunidad para optimizar el proceso de adaptación de la producción industrial del cemento CSA y lograr avanzar en la factibilidad y mejora de la producción en masa de cemento CSA, con características de desempeño mucho más controladas, con pocos requerimientos tecnológicos adicionales a los que ya existen en la industria y sin necesidad de inversiones significativas asociadas a cambios en los equipos disponibles en una línea de producción de OPC adaptada para el cemento CSA. En general, se puede decir que los estudios cinéticos reportados para el cemento CSA se enfocan principalmente en la reacción de descomposición de la ye'elimita y en el proceso de hidratación del cemento CSA, así como en la caracterización de los de los productos resultantes; aunque algunos reportes hablan de modelos cinéticos o de reacción de formación de la ye'elimita, hasta ahora no se diferencian sus fases polimórficas o su coexistencia. Se observa entonces que hay un reciente y mayor grado de detalle en el estudio de la cinética de hidratación de la ye'elimita que en la cinética de la formación del compuesto mismo, aunque se han identificado y caracterizado varios de los polimorfos presentes en el cemento CSA (ortorrómbico y cúbico), no se evidencia descripciones que detallen la cinética de formación del compuesto ye'elimita y sus polimorfos.

El planteamiento de este trabajo de investigación se enfoca en el estudio cinético de la formación de los polimorfos de la ye'elimita, tema en el que la revisión del estado del arte no revela detalles de un modelo de la reacción de formación de los polimorfos de la ye'elimita. Por lo tanto, entender la cinética de formación de cada polimorfo representa un aspecto clave para continuar con el desarrollo del cemento CSA y su desempeño, esto decir, saber cómo se forman los polimorfos del cemento CSA, desde el punto de vista de la cinética de reacción en estado sólido, es el resultado clave de esta investigación. Una descripción cinética de la formación de los polimorfos ortorrómbico y cúbico que redundan en un cemento CSA con una velocidad de hidratación mayor o menor según el contenido mayoritario de cada polimorfo manteniendo un mismo contenido de sulfato de calcio en una solución, permitirá diseñar un cemento CSA mucho más adaptable a las aplicaciones y usos requeridos por un cementante en la industria y mantener sus ventajas de sostenibilidad, siendo más amigable con el medio ambiente pero con desempeños controlables desde la mineralogía del material lo que le permite agregar valor.

La cinética de formación de la ye'elimita, reacciones sólido-sólido, ha sido reportada por varios autores [95][21], sin embargo, hasta ahora solo se ha publicado una referencia sobre la cinética de formación del polimorfos cúbico de la ye'elimita, pero difiere, como se explicó del planteamiento realizado en este trabajo y se no se reporta la coexistencia de ambos polimorfos. Se han presentado modelos cinéticos de la ye'elimita en general, probablemente refiriéndose a la fase ortorrómbica, algunos modelos matemáticos. Se han publicado algunas cinéticas de reacción para la producción de clínker CSA y específicamente para la producción de ye'elimita [43], resaltando los aspectos relevantes que la caracterizan [18] química [27][20], física [45] y mineralógicamente [18][23], así como sus características asociadas al desempeño mecánico a través del tiempo [96][97][98]. Se ha identificado la presencia de polimorfos de la ye'elimita en el cemento CSA producido a nivel industrial [20][18] y su efecto diferencial en la hidratación de este [20], permitiendo que este material desarrolle resistencias más rápidamente. Sin embargo, no se ha descrito su proceso productivo desde el punto de vista cinético. Este trabajo aporta en uno de los aspectos fundamentales de la formación de los compuestos cristalinos de la ye'elimita, el entendimiento de la cinética de reacción de cada polimorfo, mediante la identificación del comportamiento cinético de ambos polimorfos se cubre parte del vacío de conocimiento relacionado con la cinética de reacción en estado sólido de los polimorfos de la ye'elimita y su efecto en el desempeño del cemento CSA. A partir del modelo matemático se obtiene

la energía de activación necesaria para la formación de los polimorfos de la ye'elimita y posteriormente se identifican las variables que permiten favorecer la presencia de cada uno de ellos en el cemento CSA. Como consecuencia, se logran cambios en la velocidad de hidratación del cemento CSA en función de la presencia mayoritaria de cada uno de los polimorfos, ofreciendo mejoras en el uso y aplicación del cemento CSA. Para el análisis cinético propuesto en este trabajo de investigación, se parte de la premisa de un cemento rico en los polimorfos de la ye'elimita esta es una aproximación razonable que puede representar el cemento CSA de mayor especificación, es decir, con porcentajes de ye'elimita superiores al 90%. Se considera la cinética relacionada con la ye'elimita ortorrómbica, OY, y la ye'elimita cúbica, CY, estos dos polimorfos son los que se han identificado mayoritariamente en el cemento CSA a nivel comercial.

Varias de las características de desempeño del cemento CSA pueden ser exploradas e investigadas a partir de los resultados cinéticos presentados en esta investigación, muchas de estas características de durabilidad deben ser consideradas en etapas posteriores a esta tesis, con otro alcance, lo cual abre posibilidades de investigación en relación con la capacidad de este material para aportar soluciones constructivas a nuevas aplicaciones del material a nivel industrial. Como ejemplo se tienen las aplicaciones relacionadas con la capacidad de absorción de agua que tiene el cemento CSA, la capacidad de auto secarse mucho más rápido que el cemento OPC, el calor de hidratación más alto que le permite usarse en ambientes más fríos, la densificación de la matriz hidratada que le permite ser usado en aplicaciones en las que se requiere evitar el ataque del acero embebido en la matriz (ataque por cloruros).

Esta investigación presenta varias mezclas de los polimorfos de ye'elimita en el cemento CSA, que dependiendo de la presencia mayoritaria de la ye'elimita ortorrómbica o cúbica logran modificar la velocidad de reacción de hidratación del cemento CSA, de aquí la importancia de entender cómo se aumenta la cantidad de cada uno al momento de sinterizarlos, de conocer cuál es la cinética de reacción de los polimorfos y la posibilidad de, con este entendimiento, favorecer la presencia de uno u otro polimorfo y así tener un comportamiento diferente en el cemento CSA. Por lo tanto, el aporte de esta investigación en torno a la formulación de un modelo cinético permite describir la reacción de formación de los diferentes polimorfos del compuesto ye'elimita, ortorrómbico y pseudo-cúbico, como fases principales del cemento a base de sulfoaluminato de calcio (CSA). Conociendo la cinética de cada polimorfo y los principales parámetros que la describen, como la energía

de activación, el factor de frecuencia o las constantes de velocidad, es posible adaptar la producción de un cemento CSA con una proporción establecida de cada polimorfo. Este conocimiento permitirá lograr un cemento CSA adecuado con propiedades hidráulicas personalizadas.

Se buscan resolver algunos de los vacíos en el proceso descriptivo de la cinética de formación del polimorfo pseudo-cúbico de la ye'elimita, sobre el cual se ha caracterizado mineralógicamente [71] y se ha identificado en varios cementos producidos a nivel industrial[20], pero aún no se ha publicado sobre su cinética de formación. Particularmente, durante los últimos años, se han estado revelando desarrollos en cuanto a la caracterización de los polimorfos de la ye'elimita, esto abre la ventana de investigación para, precisamente, la formación o producción de un clínker CSA con unos polimorfos que permitan entender y controlar los procesos posteriores de hidratación del cemento CSA. Este trabajo muestra el desarrollo de una investigación orientada a la formulación de un modelo cinético para cada polimorfo (ortorrómbico y cúbico) con el cual se busca aportar información relacionada con la energía de activación, factor de frecuencia y constante de velocidad para promover la formación del polimorfo pseudo-cúbico y así tener un efecto en el desarrollo de resistencias del cemento CSA. Esto se podrá observar a partir de la liberación de calor durante hidratación de cada uno de los polimorfos y/o la mezcla de ellos en presencia de un controlador de la hidratación (sulfato de calcio), lo cual permitirá, en última instancia, poder influir en el desempeño del cemento CSA.

Adicionalmente, se debe resaltar que gracias a esta ventana de conocimiento que ha sido abierta se presentan otros caminos para investigaciones futuras, particularmente se resalta un aspecto clave para el aprovechamiento del cemento CSA, y es el relacionado a las mezclas con cemento OPC, lo cual apalanca los beneficios que pueden obtenerse de este material. Se han reportado la mezcla entre el cemento CSA y el OPC, pero en muchas de estas, la participación del cemento CSA es marginal (10%-20%), se requiere mayor investigación para identificar claramente el potencial y/o la capacidad de mezclar el cemento CSA con el OPC para lograr desempeños acelerados teniendo en cuenta su efecto en la durabilidad, entendiendo que resultado se logra con la reducción del pH de la mezcla asociada a la presencia del cemento CSA, la susceptibilidad del cemento OPC a fenómenos conocidos como la carbonatación en presencia de cemento CSA, la cantidad de etringinta que se forma a edades tempranas gracias a la presencia del cemento CSA en la mezcla, todos estos son comportamientos que hacen diferencia en ambos cementos

y que podrían ser de interés para las aplicaciones en concretos, al entender la influencia de ambos cementos para su uso final [97].

## 4. Alcance de la investigación

En este capítulo se describe hacia donde se quiere dirigir la investigación y cuáles son los objetivos que se lograrán alcanzar, basados en los resultados que son obtenidos de la experimentación. Se plantea una hipótesis descrita a partir de la definición del problema de investigación.

### 4.1. Descripción del problema:

Actualmente, la industria del cemento está asumiendo su compromiso de reducir la contaminación asociada a los gases de efecto invernadero, entre ellos el CO<sub>2</sub>, el cual es emitido hacia el ambiente (*International Energy Agency (IEA)*, 2009) en cantidades proporcionales según es la producción de cemento. El CO<sub>2</sub> proviene no sólo de las materias primas (carbonatos) requeridas en el proceso cementero, sino también por la quema de combustibles fósiles usados en el proceso de producción. Para el OPC, alrededor del 60% del CO<sub>2</sub> proviene de la descomposición de las materias primas y el 40% restante está asociado al combustible usado en el proceso productivo, adicionalmente se conoce que se genera cerca de 0.8 toneladas de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de cemento producida [99]. Esta es una de las razones por las que se han buscado e investigado nuevas formas de producción para el cemento (uso de combustibles alternativos, materias primas alternativas, mineralizadores, entre otros) y el uso de nuevos compuestos que puedan sustituir total o parcialmente el OPC (como puzolanas, escorias, cenizas volantes activadas alcalinamente, entre otros).

Como se mencionó antes, el cemento base CSA ha captado la atención de varios investigadores a nivel mundial y de grandes empresas cementeras, las cuales presentan la producción de este tipo de compuesto a nivel industrial como un reto de innovación para la reducción de emisiones[99]. Este tipo de cemento consume menos energía debido a que se puede sintetizar a menores temperaturas que un OPC y, además, requiere menor

cantidad de carbonatos, presentando así una oportunidad de obtener un material con características competitivas similares a las del OPC y con menor impacto ambiental. Sin embargo, aún existen vacíos en cuanto al proceso de producción del cemento CSA, así como con su hidratación, aunque explorada en una importante proporción, aún carece de algunas explicaciones; en cuanto al desempeño mecánico y la durabilidad del material.

Como se ha visto en el estado del arte citado, no se revela un modelo cinético (nucleación y crecimiento de cristales, interacciones en la frontera de la fase, difusión en solución sólida u otro) que describa la formación de los polimorfos del compuesto cristalino denominado ye'elimita basado en la coexistencia de ambos y su composición química, el cual define las características del cemento CSA y, particularmente, la presencia mayoritaria de uno u otro polimorfo, que cambia el desempeño de dicho cemento. Es así como algunas publicaciones se han concentrado en la cinética de formación de esta fase cristalina del cemento CSA en general, es decir, de la ye'elimita como una única fase; asociándola a reacciones de primer orden o difusión, o de contracción geométrica, sin referirse específicamente a uno u otro polimorfo (ortorrómbico o cúbico), hasta ahora una de dichas publicaciones fue presentada recientemente y asociada a la ye'elimita cubica[22], sin embargo presenta un modelo diferente y no considera el efecto de la presencia de ambos polimorfos en el cemento, su coexistencia.

Como se ha mencionado, las fases cristalinas mayoritarias identificadas en los cementos CSA, producidos tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, son la ortorrómbica y la cúbica [20], las cuales siempre están presentes en la mayoría de las caracterizaciones reportadas en diferentes investigaciones y sobre diferentes cementos CSA, dichas fases han sido medidas usando técnicas como la difracción de rayos X (DRX) y refinamiento por Rietveld. En la referencia[21], se parte de dos compuestos ya formados previamente: aluminato tricálcico ( $C_3A$ , en notación cementera) y sulfato de calcio, para proponer un modelo cinético que describa la formación de la ye'elimita. Este modelo describe la reacción en estado sólido de dichos compuestos para formar ye'elimita, pero uno de ellos, el  $C_3A$ , normalmente se forma, en un proceso industrial, posterior a la ye'elimita[27], [39], adicionalmente, pocas veces a nivel de laboratorio se logran grandes cantidades de  $C_3A$  debido, entre otros, al alto contenido de óxidos de aluminio que, en presencia de óxidos de calcio, forman diferentes aluminatos de calcio (mayenita,  $C_{12}A_7$ ) [39][100], y que, al usar curvas de calentamiento con temperaturas inferiores a 1350 °C, hace que el  $C_3A$  no se establezca fácilmente, sino, por el contrario, se promueva la formación de ye'elimita en



presencia de sulfato. El  $C_3A$ , en un proceso de producción continua de cemento CSA, tiende a formarse posterior a la ye'elimita y a temperaturas superiores a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , es un compuesto que compite con la formación del sulfoaluminato cálcico y establece una indicación del límite superior de temperatura para el perfil térmico necesario dentro del sistema de producción continua de clinker CSA. Adicionalmente, a las temperaturas de formación del  $C_3A$  aumenta la volatilización del sulfato de calcio necesario para formar  $C_4A_3\bar{S}$  con lo cual hace aún menos probable la estabilización de CSA por encima de  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , generando otra cinética de reacción para este material [101]

Esta investigación busca identificar un modelo cinético que describa la formación de los polimorfos de la ye'elimita, es decir, se define un modelo para cada uno de los polimorfos y a partir de este modelo se puede inferir y/o controlar la presencia mayoritaria de uno u otro polimorfo, el efecto esperado sobre la velocidad de hidratación y el desempeño del cemento CSA que los incluye. Plantear un modelo cinético que describa la formación de estos polimorfos, además, permitirá entender la formación de cada fase cristalina en el cemento CSA, y motivará, investigaciones futuras que puedan aportar en la identificación del efecto real que pueden tener sobre las características de hidratación en el cemento CSA dichos polimorfos. Ya que, dependiendo de la proporción en que estos estén presentes allí, se podrá lograr un control en el desempeño mecánico del cemento CSA. Este es un tema de interés no solo desde el punto de vista investigativo, dado el aporte asociado al modelo cinético propuesto, sino desde punto de vista de aplicación industrial. Esto último puede ser el alcance de otra propuesta de investigación.

## 4.2. Hipótesis

Es posible formular un modelo cinético que describa la formación de cada uno de los polimorfos del compuesto cristalino ye'elimita, dicho modelo representará la velocidad de la reacción de formación de cada polimorfo y a su vez describirá la relación entre el grado de conversión del material deseado y el tiempo de reacción. El modelo planteado asumirá la difusión de partículas en estado sólido, como la etapa controlante de la reacción y será aplicable para el estudio de las reacciones de sinterización (en estado sólido) de sus compuestos constitutivos, en un rango de temperaturas específico.

### 4.3. Objetivo General:

Formular y validar un modelo cinético que describa la reacción de formación de polimorfos de la fase cristalina ye'elimita ( $C_4A_3\bar{S}$ ).

### 4.4. Objetivos específicos:

- Establecer los rangos de composición y parámetros de operación para la síntesis de los compuestos cristalinos polimórficos de ye'elimita.
- Evaluar diferentes modelos cinéticos durante el proceso de síntesis de los compuestos polimórficos y determinar los parámetros cinéticos (el factor de frecuencia y la energía de activación) para el modelo que mejor describa su proceso de formación.
- Explicar y correlacionar el efecto de los polimorfos de ye'elimita obtenidos mediante el modelo cinético propuesto con las características de su proceso de hidratación.

### 4.5. Aporte doctoral:

El aporte doctoral en esta propuesta está en la formulación un modelo cinético que permita describir la reacción de formación de los diferentes polimorfos del compuesto ye'elimita, como fase principal del cemento base sulfoaluminatos cálcicos. Un modelo cinético es una descripción matemática teórica de lo que ocurre experimentalmente en una reacción, en un rango de operación controlado, en las reacciones en estado sólido un modelo puede describir un tipo de reacción particular y trasladar esto matemáticamente a una ecuación de velocidad [90].

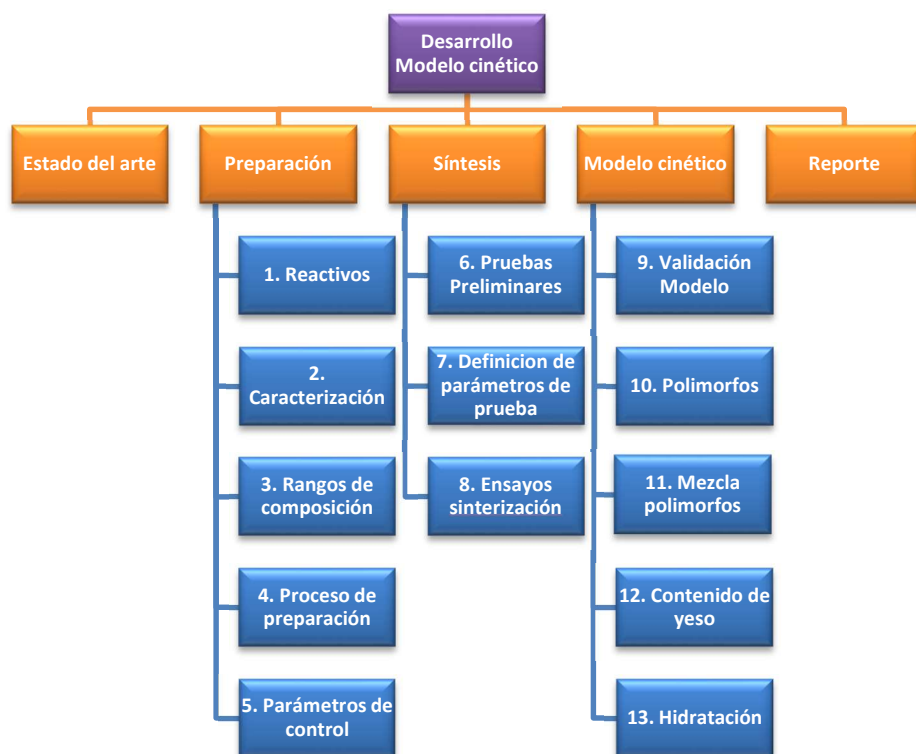
## 5. Metodología

El sinterizado de materiales en estado sólido permite la vitrificación de las materias primas y su reacción, para crear compuestos cristalinos que posteriormente pueden reaccionar con otros compuestos (como el agua en la hidratación). De esta manera se sintetiza el clinker para cemento CSA (en forma análoga a como se hace la síntesis para el clinker usado en el cemento OPC). Gracias a esta sinterización se logran obtener compuestos cristalinos que tienen propiedades hidráulicas, como la ye'elimita y sus diferentes formas polimórficas. Esta vitrificación de los compuestos de interés, por sinterización (reacciones en solución sólida), se representan a partir de un mecanismo de reacción más generalizado a nivel industrial para la producción de los diferentes tipos de cemento conocidos.

Este trabajo se basa en las reacciones en estado sólido, sinterización, como base para producción del clinker para cemento CSA y de allí la determinación de los parámetros que aportan para describir la cinética de reacción que mejor describe la formación de los polimorfos de la ye'elimita, ortorrómbico y cúbico. Se realiza la selección de los materiales, grado reactivo y se preparan, teniendo en cuenta la estequiometría de la formación de las fases de ye'elimita y el tamaño de partícula. Se diseñan las curvas de calentamiento para la sinterización de cada polimorfo. Luego, se mezclan los componentes y se homogenizan para proceder con el calentamiento y la síntesis de la ye'elimita en las formas polimórficas mencionadas. Posteriormente, se ejecuta la caracterización de dichos compuestos por diferentes técnicas (rayos X, microscopía electrónica, entre otros).

Posteriormente se reproducen los diferentes polimorfos para luego ser mezcladas y homogenizadas con una proporción superior a la estequiométrica de un regulador del fraguado (yeso) y proceder con ensayos de hidratación, posteriormente se logra la caracterización de los productos de hidratación, finalmente se elaboran las correlaciones matemáticas, a partir de los resultados de caracterización de los experimentos para determinar un modelo que describa el comportamiento cinético de formación de los dos polimorfos evaluados. A continuación, se describe las diferentes actividades ejecutadas

para la elaboración del modelo cinético de formación de los polimorfos de la ye'elimita. Para desarrollar el proyecto y alcanzar los objetivos propuestos se plantean una metodología de 5 etapas cada una con sus respectivas actividades y prerequisite una de otra en forma consecutiva. Dichas etapas incluyen la revisión del estado del arte, la preparación de los materiales y de los ensayos, la síntesis de los compuestos usando el método de reacción en estado sólido (sinterización), la elaboración del modelo cinético y la presentación del reporte de resultados (Figura 5-1).



**Figura 5-1.** Metodología usada en la tesis.

A continuación, se describen en forma general cada una de las actividades asociadas a las etapas de ejecución experimental, preparación y síntesis, para finalmente en resultados expresar el modelo cinético determinado a partir de los datos experimentales.

## 5.1. Preparación:

Esta etapa va desde la consecución de los compuestos necesarios para la síntesis hasta la definición de los parámetros de control de los experimentos.

### **5.1.1. Materias primas e insumos para la experimentación**

Fueron usados óxidos de Ca, Al, Si y S (tal como se describen en Tabla 5-1) principalmente para la síntesis de cada polimorfo, adicionalmente se usan óxidos de Na y Fe, requeridos para estabilizar el polimorfo pseudo cúbico (en adelante cúbico). Adicionalmente fueron tomados como referencia los compuestos de cemento CSA sinterizados en procedimientos anteriores y complementarios a este trabajo. Las cantidades definidas para usar en cada uno de los compuestos polimórficos se estiman en función de los experimentos previos, basados en la estequiometría de reacción y la síntesis en estado sólido (sinterización) del polimorfo ortorrómbico y cúbico respectivamente.

### **5.1.2. Caracterización de materias primas:**

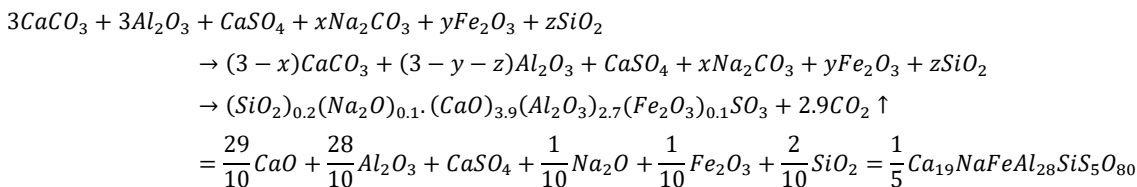
Los materiales usados, al ser grado reactivo, son descritos química y mineralógicamente a partir de las fichas técnicas entregadas por el laboratorio especializado que provee dichos compuestos. Posteriormente, se realizó la medición de la distribución de tamaño de partícula tanto a los reactivos (materias primas) como a los compuestos homogenizados. Esto se logró mediante la técnica de granulometría láser, la cual se describe en un apartado posterior (ver sección 6.2.6). Con esta información se completa la caracterización de los materiales que fueron usados para la síntesis de cada uno de los polimorfos de la ye'elimita.

### **5.1.3. Rangos de composición:**

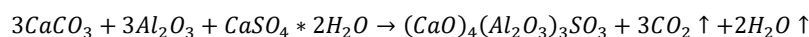
Para la síntesis de los polimorfos de la ye'elimita se siguió la metodología utilizada por Cuesta et. al. [71] y referenciada en otras investigaciones [23]. Teniendo en cuenta la estequiometría y los rangos establecidos de cada compuesto, se ajustaron las proporciones molares y en peso de cada uno para lograr la síntesis de los polimorfos [71]. Los óxidos grado reactivo fueron mezclados, homogenizados y sintetizados según se explica en los siguientes apartados. Las reacciones base consideradas para el cálculo de las cantidades de cada compuesto en la reacción de sinterización y las características de pureza de los compuestos usados se muestran en las ecuaciones de la Ec. 8 a la Ec. 13:



Ec. 12 Ye'elimita pseudo cubica



Ec. 13 Ye'elimita orthorrómbica



**Tabla 5-1.** Compuestos usados para la preparación de la receta del crudo de cada polimorfo, OY y CY. Marca y pureza

Compuesto	Abreviación	Nombre	Marca	Pureza
SiO <sub>2</sub>	S	Dióxido de silicio	Alfa Aesar	99.500%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	Óxido de aluminio	Alfa Aesar	99.997%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Óxido férrico	Alfa Aesar	99.945%
CaCO <sub>3</sub>	CC	Carbonato de calcio	Alfa Aesar	99.990%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NC	Carbonate de sodio	Aldrich	99.999%
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C $\bar{S}$ 2H	Yeso	Alfa Aesar	98.000%

### 5.1.4. Procedimiento para pre-homogenización del material:

Las mezclas crudas se homogenizaron en un mezclador de laboratorio, Micro-Deval (A0655, Proeti S.A., España), dentro de un reservorio (frasco plástico) usando 4 bolas, 2 de 20 mm y 2 de 10 mm de diámetro, durante 1 hora a 100 rpm [102]. Adicionalmente, antes de la preparación de cada polimorfo (OY y CY) todas las materias primas fueron maceradas en un mortero de ágata durante 30 min, para asegurar que no existiera aglomeración.

### **5.1.5. Parámetros clave para la producción los polimorfos de ye'elimita:**

Se identifican las temperaturas de formación de cada fase (1300 °C para OY y 1250 °C para CY [27]), para lograr el clinker CSA resultante en su estado y formas cristalinas buscadas OY y CY (la única fase que variará su proceso de síntesis será la ye'elimita, las demás fases se obtuvieron en cantidades relativamente bajas). Se realizaron ensayos de síntesis en estado sólido para producir los polimorfos de la ye'elimita basados en la formulación estequiométrica requerida para obtener el polimorfo OY y la formulación para la síntesis en solución sólida requerida para el polimorfo CY, usando el método sugerido por [20]. Todas las muestras de material sinterizado fueron enfriadas usando un sistema de convección de aire inducido sobre el material, manteniendo la misma velocidad de enfriamiento justo en la descarga del horno y para todos los materiales y muestras sinterizadas. Los tiempos de residencia se definieron de acuerdo con la síntesis de cada polimorfo definidas previamente [27], las fases cristalinas fueron identificadas y cuantificadas por medio de difracción de rayos X, en un difractor D8 ADVANCE DaVinci (Bruker AXS, Alemania) con un tubo de rayos X de molibdeno (descrito en 6.2) y los patrones de referencia caracterizados por [71]. Adicionalmente, fueron ejecutados ensayos usando cámara térmica (solo hasta 1200 °C) para eso se usó un difractor PANalytical, modelo X'Pert MPD PRO (descrito en 6.2). Para la cuantificación de los minerales se utilizó refinamiento Rietveld en las condiciones de temperatura y tiempos de residencia definidos para la experimentación (Tabla 5-2 y Tabla 5-3) de acuerdo con los parámetros de temperatura y tiempos de residencia mencionados arriba. Estos experimentos envuelven el rango de temperaturas entre 1000 y 1300 °C, los cuales cubren las temperaturas de síntesis de cada polimorfo y las temperaturas necesarias para identificar la evolución de las fases y realizar los análisis no isotérmicos. Adicionalmente, se varían los tiempos de residencia en el rango de 0 min hasta 6 horas, necesarios para realizar el análisis cinético isotérmico. La determinación de los parámetros cinéticos de formación de los diferentes compuestos de ye'elimita se determinaron con base en el mejor ajuste que entregue la cinética de formación evaluada para cada polimorfo de ye'elimita y el ajuste al modelo de cada rango de composición de los polimorfos que permitió la validación del modelo. Posteriormente, luego de obtener los polimorfos OY y CY y su modelo cinético, se procedió a reproducir cada polimorfo y a realizar la mezclas y homogenización de estos con un contenido de sulfato estequiométrico, para que reaccione

con la ye'elimita mezclada. Esto permitió, posteriormente, determinar el potencial efecto que tiene cada polimorfo de ye'elimita en el proceso de hidratación del cemento CSA con una proporción de OY y CY en su composición. A partir de esta caracterización y del ajuste matemático, se pudo validar los modelos cinéticos que describen la velocidad la cinética de formación de cada polimorfo, en función de las temperaturas definidas, con sus respectivos factores de frecuencia, las energías de activación y las constantes de velocidad de reacción que representan la formación de cada polimorfo. Finalmente, toda esta información será insumo fundamental para controlar la formación de OY y CY en el clinker CSA y su comportamiento en el cemento CSA, durante su hidratación, logrando así completar los objetivos planteados en este trabajo de investigación y generando un conocimiento fundamental y clave para el uso del cemento CSA en sus diferentes usos y aplicaciones.

Los tiempos de residencia y temperaturas fueron definidos siguiendo la metodología propuesta por varios autores de la Universidad de Málaga.[102] [71]. La Tabla 5-2 y la Tabla 5-3 representan los rangos de temperatura requeridos para los análisis no isotérmicos, así como los rangos de tiempo requeridos para los análisis cinéticos isotérmicos. Con la letra "X" se marcan las casillas correspondientes a los ensayos realizados en la experimentación. Se debe resaltar que, luego de determinar el tiempo de residencia para CY (el cual fue de 4 horas) se procede a realizar dos síntesis adicionales, a 1300 °C y a 1000 °C, estas síntesis serán usadas para realizar el análisis cinético no isotérmico para la fase CY. De manera análoga para OY, luego de determinar el tiempo de residencia (4 horas también) se realizan dos ensayos mas a 1100 °C y a 1000 °C para realizar el análisis cinético no isotérmico de OY.

**Tabla 5-2.** Parámetros temperatura y tiempo definidos para la obtención de ye'elimita cúbica CY. Se marcan las casillas de los ensayos realizados con una "X".

CY	1300 °C	1250 °C	1200 °C	1150 °C	1000 °C
0 hours		X	X	X	
15 min		X	X	X	
2 hours		X	X	X	
4 hours	X	X	X	X	X
6 hours		X	X	X	



**Tabla 5-3.** Parámetros temperatura y tiempo definidos para la obtención de OY. Se marcan las casillas de los ensayos realizados con una "X".

OY	1300 °C	1250 °C	1200 °C	1100 °C	1000 °C
0 min	X	X	X		
15 min	X	X	X		
2 hours	X	X	X		
4 hours	X	X	X	X	X
6 hours		X	X		

Las temperaturas seleccionadas abarcan el rango donde se ha detectado la formación de cada polimorfo, OY y CY, y hasta la temperatura donde la conversión puede considerarse completa. Los tiempos de residencia se seleccionaron con el mismo criterio, es decir, partiendo del tiempo en el que se inicia la formación de cada polimorfo hasta el tiempo de residencia en el que se completa. Para efectos de comparación y análisis, cada temperatura tiene asociado los mismos tiempos de residencia durante las sinterizaciones.

## 5.2. Síntesis:

Para la síntesis de OY y CY se tomaron como referencia variados y amplios ensayos de quema (sinterización o reacciones en estado sólido) preliminares en los que se evaluaron múltiples formulaciones químicas, múltiples tiempos de residencia y múltiples temperaturas [27][38], los cuales permitieron acotar el rango de temperaturas de interés para cada polimorfo, tal como se resume en las Tabla 5-2 y la Tabla 5-3. De igual forma, los análisis termogravimétricos, de caracterización mineralógica, micro calorimetría y de desempeño permitieron precisar aún más los rangos requeridos de las variables de control para la reacción de formación de OY y CY. Gracias a los patrones de difracción referenciados en [23] se logra la síntesis de CY, un resultado fundamental que permite favorecer la sinterización de cada polimorfo en cada quema. Es así como se puede lograr definir con mayor certeza un mecanismo de reacción que represente cada polimorfo y definir un modelo cinético que los describa validado en la reproducción final de las fases y la evaluación de su proceso de hidratación.

### 5.2.1. Pruebas preliminares de caracterización de las mezclas:

Luego de elaborar las mezclas del material crudo, como se describe en 6.1, se extrae una muestra para ser analizadas mediante análisis termogravimétricos (TGA) y además,

gracias al equipo disponible se obtiene los análisis de termogravimetría diferencial (DTA) y las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de estas técnicas se pudo identificar, preliminarmente, cómo ocurre el proceso de formación de la ye'elimita en función tanto de la pérdida de peso como de las temperaturas en que ocurren las transiciones de fase. Además, se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC, ver sección 6.2.1) para detectar transición sólido-sólido y una medida de la energía de formación de los compuestos de interés, los polimorfos de ye'elimita. Información que guía la identificación de una cinética de reacción de formación para cada uno de los polimorfos, los cuales evidencian diferencias desde el punto de vista energético (ver sección 6.2.1 y 6.2.7). De forma complementaria, los análisis de caracterización mineralógica usando la técnica de DRX con cámara térmica, permitió validar y cuantificar la presencia de los compuestos cristalinos mediante refinamiento Rietveld (ver sección 7). Se realizó adicionalmente análisis SEM con microanálisis químico (EDS, WDS) para determinar las diferencias morfológicas de los minerales obtenidos durante la experimentación. Con esto ya se tiene un avance significativo para el modelo cinético que será discutido en la sección de análisis de resultados.

### **5.2.2. Procedimiento experimental para la sinterización:**

Se usó el protocolo definido en la sección 5.2 para la preparación, molienda (finura), homogenización, quema, enfriamiento, molienda y homogenización del material de prueba. Las técnicas de rayos X disponibles actualmente permitieron evaluar la evolución de la fase de interés, así como identificar cómo se beneficia la formación de uno u otro polimorfo, teniendo como línea base de experimentación una atmósfera constante, así como la cantidad de energía requerida para formar el compuesto.

### **5.2.3. Ensayos de sinterización:**

Fueron ejecutados los ensayos de sinterización tomando como referencia los resultados obtenidos en las pruebas de termogravimetría de las mezclas crudas y los ensayos de caracterización mediante la técnica de DRX acoplada con la cámara térmica, se identificaron tanto el rango de temperaturas de sinterización, como el rango de tiempos de residencia durante la sinterización para cada polimorfo. La formulación química, con los porcentajes de materias primas establecidos, se obtienen de la estequiometría de reacción

para OY y con los fundentes definidos para estabilizar la forma CY. Las variables controlables serán la temperatura y el tiempo de residencia del material en el horno y la variable respuesta serán los contenidos de OY y CY, el porcentaje en peso de  $\gamma$ -elimita. Los tiempos de residencia definidos fueron 0, 0.25, 1, 2, 4 y 6 horas. Las curvas de calentamiento asociadas a cada ensayo se ejecutaron en forma idéntica, para esto se usó un horno de resistencias eléctricas, un horno HOB 33-3 / 16 (Hobersal), calentando los reactivos crudos hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y mantenido a esa temperatura durante 30 min. A continuación, la temperatura se elevó a la misma velocidad hasta alcanzar 1250 °C o 1300 °C (a una velocidad de 5 °C/min tanto para CY como para OY) y se mantuvo durante los diferentes tiempos de residencia mencionados arriba y así determinar el comportamiento cinético isotérmico. Finalmente, los clinker se enfriaron a temperatura ambiente (TA) mediante convección de aire forzado, se molieron y se tamizaron a través de una malla de 75  $\mu\text{m}$  (micras). Esta actividad fue acompañada por la caracterización mineralógica mediante DRX con método Rietveld de los polimorfos producidos en estas quemas preliminares, esta variable respuesta se pudo obtener el factor de conversión ( $\alpha$ ), y luego la ecuación de velocidad.

### 5.3. Modelo cinético:

A partir de los resultados obtenidos durante la sinterización para las variables respuesta, se realizaron las correlaciones para alcanzar el mejor ajuste a un modelo cinético de cada polimorfo. De igual forma, la experimentación permite construir los diagramas de los contenidos de las fases formadas versus los diferentes tiempos de residencia empleados en cada análisis isotérmico, con esto se puede evidenciar la evolución de la formación de cada fase de interés. Los modelos cinéticos que se han usado ampliamente para representar diferentes reacciones en estado sólido se listan en la Tabla 3-2 y como se explicó, cada uno de ellos representa las reacciones típicas de compuestos en estado sólido y serán usados para establecer el que mejor describe el fenómeno de formación tanto para OY como para CY. Los modelos cinéticos se agrupan de acuerdo con la forma de la curva isotérmica del grado de conversión versus el tiempo, también se pueden correlacionar gráficamente la derivada del grado de conversión contra el grado de conversión o el tiempo, entre otros, estas curvas se comparan con las curvas teóricas obtenidas de los modelos descritos en la Tabla 3-2. Los principales conjuntos de modelos que se agrupan en la tabla mencionada describen: las cinéticas aceleradoras (P1-P4),

desaceleradoras (D1-D4, F1-F3 y R2-R3), lineales (F0, R1) y de la forma sigmoideal (A2-A4). En los análisis los resultados, presentados abajo en la sección 7, se muestra la correlación del grado de reacción versus el tiempo que mejor representa la cinética de formación de cada polimorfo de ye'elimita evaluado. Durante las comparaciones gráficas, se analiza la linealidad de la forma integrada del modelo cinético versus el tiempo, el mejor ajuste lineal dará cuenta del mejor modelo cinético que representa la reacción isotérmica de formación de cada polimorfo, OY y CY, tal como se muestra en la sección 7.

### **5.3.1. Construcción y validación del modelo cinético:**

Para considerar que un modelo cinético constituye una descripción aceptable de una reacción se deben tener en cuenta dos aspectos, el primero, que exista una buena correlación, un buen ajuste, de los datos experimentales con las ecuaciones descritas en la Tabla 3-2. Como se mencionó, para esto se construyen las gráficas de grado de reacción (su derivada o su integral) versus el tiempo. El segundo aspecto es la recomendación de una evidencia experimental que soporte que el modelo cinético obtenido se puede reproducir. Así pues, a partir de la síntesis y caracterización de polimorfos de la fase cristalina ye'elimita, producto de los ensayos de sinterización, se pudo identificar el ajuste del modelo cinético formulado, inicialmente en función de la forma de curva que correlaciona el grado de formación del compuesto de interés contra la temperatura. Luego de elegir el modelo y verificar su ajuste se pudo resolver la ecuación del modelo (i.e. solución de estado estacionario para difusión). Para la validación del modelo, se verificó la reproducibilidad este modelo sinterizando cada uno de los polimorfos a 1300 °C (ortorrómbico) y 1250 °C (cúbico) y adicionalmente se realizó un ensayo usando la técnica de DRX con la cámara de temperatura acoplada, posteriormente se realizó la cuantificación de las fases usando el método Rietveld, con esto se pudo graficar el grado de formación de la ye'elimita en función del tiempo y con esta curva experimental se logra también validar el modelo cinético resuelto para cada compuesto. Se realizaron análisis SEM para identificar en una imagen ampliada, como es la superficie de los compuestos OY y CY, y al mismo tiempo verificar el contenido de óxidos en los minerales producidos (EDS, WDS) en esta investigación. Esta caracterización permite validar la presencia mayoritaria de cada polimorfo sintetizado y cuantificado mineralógicamente por la técnica de difracción de rayos X. Como se describe al final de este trabajo, la síntesis, caracterización mineralógica, caracterización cinética y validación de la presencia de los

polimorfos con otras técnicas como microscopia de barrido electrónico, serán base para la validación de los objetivos de esta investigación y podrán servir punto base y/o punto de partida para investigaciones posteriores por este u otros autores.

### **5.3.2. Producción de las mezclas de polimorfos OY y CY**

Fueron sinterizados los polimorfos OY y CY en forma separada, lo cual sirve como punto de referencia para validar los resultados del modelo cinético. Adicionalmente estos polimorfos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X. Diferenciados los polimorfos con los patrones utilizados en el trabajo de investigación publicado en [23], se realizan las mezclas de los polimorfos en el cemento basados en su porcentaje en peso, lo que permite obtener combinaciones en proporciones específicas, con la cantidad de yeso adecuada, al momento de producir el cemento CSA. A partir de los resultados descritos en el análisis micro calorimétrico que se amplían en la sección 7.6, se puede tener una idea aproximada del potencial desarrollo de resistencia a edades tempranas que tendrán en una mezcla cementante de un material producido a una escala industrial y por lo tanto de su potencial aporte al desempeño en una mezcla de concreto con cemento CSA. Para esta experimentación se combinaron los polimorfos OY y CY en tres proporciones, 25%, 50% y 75% de cada uno. Igualmente, se define la cantidad de yeso a mezclar en función de la estequiometría de la reacción de hidratación de la ye'elimita (Ec. 1 y Ec. 2) y se evalúa la velocidad de hidratación de cada una de estas combinaciones usando la técnica de micro calorimetría. El proceso de hidratación de los polimorfos individuales evaluados en [20] y combinados permite validar uno de los objetivos de esta investigación y complementa la hipótesis planteada, identificando cómo la hidratación del cemento CSA se ve afectado por la presencia mayoritaria del polimorfo OY o del polimorfo CY. Como se menciona abajo, este conocimiento es fundamental para el control del desempeño del cemento CSA y posteriormente sus usos y aplicaciones a nivel industrial.

### **5.3.3. Definición el contenido de yeso a usar para las mezclas de los polimorfos OY y CY:**

Para definir la cantidad de yeso a ser mezclado se consideró la cantidad de ye'elimita total contenida en las combinaciones realizadas. Se pudo identificar que existe un efecto aceleratorio y des-aceleratorio en el proceso de hidratación del sulfoaluminato cálcico, ye'elimita, por la presencia de diferentes proporciones en peso de los polimorfos sintetizados y adicionados a cada una de las mezclas. Para evaluar el proceso de hidratación de los cementos (con diferentes proporciones de OY y CY) se consideraron diferentes porcentajes de yeso (yeso grado reactivo), mezclado con los polimorfos de ye'elimita en forma individual y en las proporciones definidas a partir de la referencia [20], con esto se estableció cuánto es el sulfato necesario para la hidratación de los polimorfos mezclados. La cantidad de yeso que se define en este trabajo para representar la hidratación de cada uno de los polimorfos es la obtenida a partir la estequiometría de la reacción de la ye'elimita, es decir, considerando ambos polimorfos presentes en la reacción. Esta cantidad de yeso estequiométrico permite lograr una misma base comparativa de todos los cementos CSA evaluados en el proceso de hidratación de los compuestos OY y CY (este cálculo está en concordancia con la caracterización realizada en [20]) por medio de la técnica de micro-calorimetría. Teniendo una misma base de comparación, basada en la proporcionalidad de la reacción estequiométrica, se evalúa el efecto de cada polimorfo en el cemento CSA, en la velocidad de hidratación de las mezclas de los diferentes polimorfos en presencia de yeso y en el flujo de calor, para tener una idea aproximada del potencial desarrollo de resistencias a edades tempranas que pudiera tener cada cemento CSA.

### **5.3.4. Evaluación calorimétrica de hidratación de los cementos mezclados:**

A partir de la preparación de las mezclas de OY, CY y yeso (tal como se describen en 5.3.2 y 5.3.3), se procede a determinar una relación agua cemento mínima que se requiere para la hidratación del cemento CSA. A esta agua mínima se le adicionó un exceso del 10%, para garantizar la humectación completa del material sólido en polvo y la completa hidratación de este, el exceso de agua también garantiza la homogenización de la muestra que será hidratada y la posterior evaluación de la liberación de calor asociada tanto a la dilución de los compuestos como a la hidratación del cemento CSA. Usando el equipo de

micro calorimetría se pudo definir cuál de estas mezclas permite alcanzar un mayor calor de hidratación acumulado, así como cuál de las mezclas libera calor de manera más expedita. Toda la información obtenida a partir de los ensayos de micro calorimetría registrados en esta investigación son un insumo fundamental para inferir de manera cualitativa lo que se espera respecto al endurecimiento del cemento CSA y el desarrollo de resistencias mecánicas a edades tempranas (incluso hasta 7 días) en un cemento base CSA particular, con contenidos de OY y CY definidos.

#### **5.4. Análisis de resultados, alcance:**

La guía para el análisis de resultados radica en el objetivo general de esta investigación, la obtención del modelo cinético que representa la formación del polimorfo OY y del polimorfo CY, el cual se logra a partir de los resultados experimentales, la caracterización de cada una de las fases cristalinas, usando las diferentes técnicas, y la correlación de los resultados obtenidos de dicha caracterización, permiten demostrar la hipótesis planteada.

Inicialmente se discrimina la información de caracterización proveniente de la preparación de las materias primas, que incluye: la formulación de cada polimorfo, los procesos pesaje, de mezcla y homogenización de los óxidos, los análisis químicos de los compuestos, los análisis de distribución de tamaño de partícula de las mezclas de las materias primas y los análisis de área superficial. Posteriormente, se realizan los ensayos termogravimétricos, los cuales permitirán determinar, cualitativamente, como avanza la reacción en estado sólido, determinar además como es la velocidad de formación de cada uno de los polimorfos planteados, así como las temperaturas asociadas a la formación y descomposición de algunos compuestos usados durante la síntesis y las temperaturas de cambios de fase.

El análisis termogravimétrico es insumo fundamental para la determinación de las temperaturas de sinterización y los tiempos de residencia necesarios para la formación de cada polimorfo, una vista preliminar de un modelo cinético que pueda describir la velocidad de formación de cada polimorfo. A partir de allí se ejecutan los ensayos de sinterización, el resultado de la síntesis es la producción mayoritaria de cada uno de los polimorfos. La cantidad de cada polimorfo se valida a partir del análisis cuantitativo del contenido de las fases usando el método Rietveld (RQPA, por sus siglas en inglés). Ensayos de

microscopia electrónica de barrido permite valorar características diferenciales de las fases OY y CY, además de resaltar otros aspectos morfológicos de los polimorfos de la ye'elimita. La sinterización y cuantificación de los polimorfos dan paso a la validación del modelo cinético a partir de la correlación lineal entre la función integral de cada uno de los potenciales modelos cinéticos versus el tiempo de reacción. Dicha correlación del grado de reacción y/o contenido de cada una de las fases OY y CY, sinterizadas en forma isotérmica, con el tiempo, permite identificar el modelo que mejor ajuste lineal entregue como la representación de la cinética de reacción de la fase. El resultado es un modelo difusivo para OY (D3) y un modelo de tercer orden de reacción para CY, lo cual ilustra como se da la ocurrencia de ambos polimorfos durante la síntesis de la ye'elimita, a partir de las reacciones en estado sólido, es decir, gracias a las dos diferentes cinéticas es posible obtener la coexistencia de ambos compuestos durante un mismo proceso de sinterización, a diferencia de lo publicado hasta el momento, donde el modelo difusivo es el predominante para ambos polimorfos, pero no se considera la coexistencia de ambas fases[22].

En las reacciones heterogéneas y homogéneas, la velocidad de reacción se incrementa significativamente con la temperatura y los coeficientes de reacción se ajustan de una u otra manera a la ecuación de Arrhenius. Por lo tanto, a partir del modelo de mejor ajuste y gracias a la sinterización a diferentes temperaturas y a la caracterización de los polimorfos, también es posible realizar el análisis no isotérmico de la formación de los polimorfos, el cual entrega la información relacionada con la energía de activación y el factor de frecuencia. Con esta información fue posible determinar cómo se favorece o no la formación de los diferentes polimorfos en función de la temperatura de reacción. Así pues, se determina, mediante la ecuación de Arrhenius, la relación entre la velocidad de reacción en función de la temperatura. Esta relación, también lineal, permite comparar la reactividad de los compuestos minerales OY y CY respecto a los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia obtenidos, parámetros que a su vez permiten ser comparados con otros valores reportados en otras investigaciones.

Adicionalmente, se realiza la reproducción de los polimorfos en una mayor cantidad que la usada para el estudio cinético, y gracias a los resultados de la caracterización mineralógica se pudo validar la reproducibilidad de la sinterización de los compuestos. Del estudio cinético, evaluado en los capítulos de esta tesis, fue posible determinar las condiciones de reacción, los parámetros de síntesis, como temperatura y tiempo de residencia, entre otros.



Con el material sinterizado en mayor cantidad se procesa a realizar de la evaluación de la hidratación de las mezclas de los polimorfos usando la técnica de micro-calorimetría. Previamente se realiza la preparación de los cementos CSA, los cuales fueron elaborados con una proporción definida de cada uno de los polimorfos, con una cantidad de yeso proporcional al contenido de las fases minerales y con la cantidad de agua equivalente para garantizar la mezcla completa del cemento CSA elaborado. De esta forma se puede proceder con la evaluación calorimétrica que permitirá evaluar la capacidad de cada compuesto de hidratarse, los calores acumulados de hidratación y las velocidades de hidratación. Durante este análisis se pudo descubrir un fenómeno no descrito hasta ahora desde el punto de vista de la hidratación de los dos polimorfos, esto es, el efecto que puede tener de la rápida hidratación del polimorfo OY en una mezcla OY+CY+yeso para inhibir o ralentizar el proceso de hidratación de la mezcla total, lo cual se evidencia en la menor formación de compuestos de hidratación durante las primeras horas de hidratación de la mezcla.

La obtención del modelo cinético para cada polimorfo permite validar la hipótesis planteada para esta investigación, sin embargo, se realiza el análisis complementario de la hidratación de diferentes proporciones de mezclas de polimorfos combinados con yeso (como regulador de fraguado), para completar la validación de la hipótesis y cumplir con el tercer objetivo planteado en esta investigación, determinando cual es el efecto de la presencia mayoritaria de uno u otro polimorfo sobre la liberación de calor y sobre la velocidad de hidratación. Esto será ampliado en el capítulo de resultados (capítulo 7).

Gracias a la adecuada síntesis y caracterización ejecutadas en la experimentación, es posible obtener (de los resultados del análisis isotérmico y no isotérmico) los modelos cinéticos que representan de forma más precisa el mecanismo de formación de las fases cristalinas más importante del clínker para el cemento CSA, la ye'elimita OY (modelo cinético difusivo D3) y CY (modelo cinético de tercer orden F3): con esto se cubre el objetivo general planteado en esta tesis.

## 6. Materiales y técnicas de análisis

En este capítulo se describen los materiales y técnicas usadas durante la experimentación descrita en la metodología. Los compuestos usados fueron grado analítico, fueron pesados con una balanza de alta precisión, asegurando la presencia suficiente de cada compuesto para la síntesis de cada uno de los componentes de las fases minerales a obtener.

### 6.1. Preparación de la muestra:

Los compuestos químicos utilizados durante la producción de ye'elimita fueron óxidos grado analítico, la pureza de cada uno se puede ver en la

Tabla 6-1, y las ye'elimitas se sintetizaron siguiendo la metodología referenciada por Cuesta et al [19]. Para la caracterización mineralógica de los compuestos cristalinos sinterizados se usó la técnica de DRX; los datos fueron recolectados entre 5-90 ° (2Theta), con un tamaño de paso de 0.0167 ° y un tiempo de acumulación de 40 segundos. Para la identificación de los minerales, se utilizaron el software High Score Plus y la base de datos ICSD 2011.

**Tabla 6-1.** Compuestos químicos utilizados para la síntesis de ye'elimita. Determinación estequiométrica de los porcentajes en peso de los compuestos usados para la sinterización de los polimorfos OY y CY.

Compuesto	Ab.	Marca	Pureza	PM (g/mol)	Cantidad Pesada OY (g)	Cantidad Pesada CY (g)	%	Total
SiO <sub>2</sub>	S	Alfa Aesar	99.800%	60.08		1.9654	1.541%	2.9472
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	Alfa Aesar	99.000%	101.96	50.6311	47.0573	36.916%	146.5311
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Alfa Aesar	99.900%	159.69		2.6089	2.046%	3.9125
CaCO <sub>3</sub>	CC	Alfa Aesar	99.990%	100.09	49.2077	45.7341	35.878%	142.4123
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NC	Aldrich	99.997%	105.99		1.7302	1.357%	2.5943
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CS <sup>-</sup> 2H	Alfa Aesar	99.000%	172.16	28.4975	28.3775	22.262%	85.3117
(CaO) <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>				610.25	57.5777		0.000%	-
N <sub>0,1</sub> S <sub>0,2</sub> F <sub>0,1</sub> C <sub>3,8</sub> A <sub>2,8</sub> S				612.82		57.5781	10.352%	19.7934
<b>Total</b>					<b>128.3363</b>	<b>127.4734</b>	100.000%	383.7091

### 6.1.1. Preparación de ye'elimita ortorrómbica (OY)

Se prepara una mezcla en proporción estequiométrica de los compuestos  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaSO}_4$  (la relación molar usada fue la de 3: 3: 1). Se realizó el pesaje de cada compuesto con precisión de 4 cifras decimales en una balanza analítica y se homogeneizó durante 1 hora en el equipo de pruebas Micro Deval descrito en la sección 5.1.4, el cual posee un recipiente sin una carga de cuerpos molidores completa, solo se carga con 4 bolas de acero inoxidable (dos cuerpos molidores de 20 mm y dos cuerpos molidores de 10 mm). El recipiente al instalarse sobre dos rodillos giratorios permite la mezcla efectiva del material, sin afectar significativamente el tamaño de las partículas que serán homogeneizadas. Todas las muestras pasaron por este tratamiento.

Después de la homogeneización de la mezcla, se hicieron discos (20 mm de diámetro y 3 mm de grosor) para cada mezcla, mediante prensado uniaxial usando un molde de acero inoxidable. Se utilizó una carga de prensa de 5000 kgf durante 1 minuto para todos los experimentos. El prensado del material se requiere para lograr realizar el enfriamiento inducido con aire al finalizar el proceso de sinterización en el horno de laboratorio, minimizando la pérdida de material. Luego de la preparación del material crudo, se construyen las curvas para la sinterización para cada muestra de OY, y se programan en horno las curvas tal como se describe en la sección 6.2.1. Así pues, realizado el proceso de caracterización y preparación de la materia prima descrito, se procede a ejecutar los ensayos de quema en el horno a partir de la planificación y definición establecida en la sección 5.2.3. Dado que se han establecido ya las variables necesarias para lograr la sinterización y formación mayoritaria (basados en la estequiometría de reacción, % ye'elimita > 90%) de OY, el proceso de quema se pudo realizar en forma sistemática e independiente, a nivel de laboratorio, y en secuencias aleatorias dada la independencia de los ensayos y la normalización de los procedimientos de quema preestablecidos. Es importante resaltar que para lograr la mayoritaria producción de OY a partir de los óxidos seleccionados (5.1.3) se requiere alcanzar la temperatura de 1300 °C [71], a partir de esta referencia se inician los primeros ensayos de quema del material a esta temperatura, con lo cual se realiza la validación de la producción de OY a niveles cercanos al 100%. Posteriormente se procede con los siguientes ensayos a la temperatura de 1300 °C en 4 diferentes tiempos de residencia, para, finalmente, obtener la información que permitirá realizar el análisis cinético isotérmico. Posteriormente, tal como se explica en el apartado

5.2, se realizan sinterizaciones de OY a diferentes temperaturas (1300 °C, 1250 °C, 1200 °C, 1150 °C y 1000 °C), utilizando un mismo tiempo de residencia (ver sección 6.2.1). Con esto se logra identificar el porcentaje en peso de OY alcanzado a diferentes temperaturas, así como información de como ocurre la evolución en la formación de las fases previas a la OY. Dicha información permite validar la formación del polimorfo y entender el mecanismo para la formación de dicho polimorfo, OY, posteriormente, se realiza el análisis no isotérmico, con lo cual se puede determinar los parámetros de energía de activación y factor de frecuencia para OY.

### **6.1.2. Preparación de la ye'elimita pseudo-cúbica (CY)**

Se realiza el pesaje y la mezcla de  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$  y  $SiO_2$  (relación molar estequiométrica, tal como se describe en la Ec. 12), cada uno de los compuestos se pesó con precisión de 4 cifras decimales y, de forma idéntica a la preparación de OY, se homogeneizó durante 1 hora en el equipo de pruebas con 4 bolas de acero inoxidable, en rodillos giratorios, usando el mismo proceso que para la homogenización de las materias primas requeridas para la síntesis de OY.

Después de la homogeneización de la mezcla, se hicieron discos (20 mm de diámetro y 3 mm de grosor) para cada mezcla mediante prensado uniaxial usando una matriz de acero. Se utilizó una carga de prensa de 5000 kgf durante 1 minuto para todos los experimentos, igual a OY. Así mismo, y de manera análoga a OY, se conoce la temperatura de formación de CY mediante reacción en esta sólido, así como su temperatura de sinterización, 1250 °C [71]. Se usan 4 diferentes tiempos de residencia para sinterización y el análisis cinético isotérmico y las temperaturas de sinterización para validar el mecanismo de reacción (1250 °C, 1200 °C, 1150 °C, 1100 °C y 1000 °C), tal como se explica en el apartado 5.2 y en la sección 6.2.1.

### **6.1.3. Preparación de las pastas.**

Una vez calcinadas las muestras, se realizó el pesaje del yeso grado reactivo (mezcla estequiométrica según Ec. 30) y se homogenizaron en el equipo de pruebas Micro Deval descrito en la sección 5.1.4, para posteriormente ser mezcladas con agua destilada para iniciar su proceso de hidratación. Las pastas de cemento CSA se prepararon con relaciones a/c de 0,71; la cual corresponde a la cantidad estequiométrica de agua con 10% de exceso. Se caracterizaron solo a edades seleccionadas (1, 2, 7 y 14 días).

Todas estas pastas se prepararon mediante agitación mecánica a 800 rpm en un vaso de precipitados de plástico siguiendo el procedimiento de tiempo de la norma europea EN196-3 y se introdujeron en moldes cilíndricos de politetrafluoroetileno (PTFE) cerrados herméticamente durante 24 horas a 20 °C [103]. Pasado ese tiempo, se desmoldaron y almacenaron sumergidas en contacto con agua a 20 °C hasta la edad de estudio. Estas pastas se prepararon removiendo a mano con una espátula en un vaso de precipitados de plástico siguiendo el procedimiento establecido en EN196-3.

#### **6.1.4. Detener o “Congelar” la hidratación de las pastas**

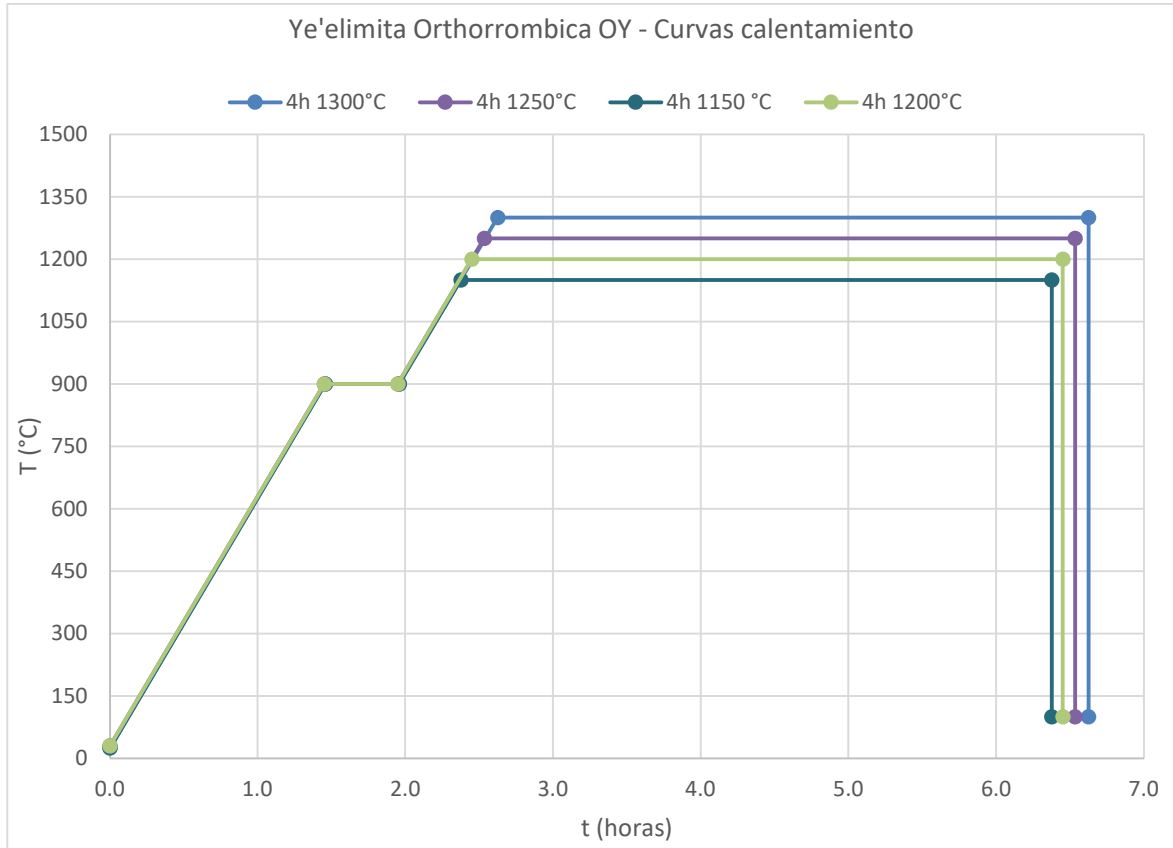
El método de detener la hidratación consiste en un intercambio de disolvente en un sistema Whatman (filtro Whatman de 70 mm de diámetro con poro de 2,5  $\mu\text{m}$  y soporte de teflón) utilizando primero acetona o isopropanol (en este caso se usó isopropanol) dos veces y finalmente éter dietílico una vez, el material resultante es un polvo seco. Las muestras de polvo seco se almacenaron en un tubo tipo eppendorf de plástico dentro de un desecador cerrado (sin aplicación de vacío) con gel de sílice para evitar una mayor hidratación y/o carbonatación [56,119]. Las pastas, a las edades de curado seleccionadas, se trituraron en un mortero de ágata antes de detener la hidratación.

## **6.2. Métodos de análisis**

### **6.2.1. Tratamientos térmicos**

Para la síntesis de cada polimorfo, se preparan las curvas de calentamiento asociadas a cada temperatura y cada tiempo de residencia en el horno. La **Figura 6-1** presenta 4 curvas definidas para la síntesis de OY, a 4 temperaturas diferentes, las cuales se presentan como ejemplo del procedimiento de calentamiento programado en el horno. Todas las curvas tienen la misma velocidad de calentamiento, de 10 °C/min, y alcanzan la misma temperatura de descarbonatación, 900 °C, permaneciendo 0.5 horas asegurando completar el proceso de descarbonatación. Cabe resaltar que los ensayos de quema no isotérmicos para cada polimorfo se definieron en el rango de temperaturas entre 1000 °C y 1300 °C, aumentando 50 °C la temperatura entre quema y quema. El tiempo de residencia a cada máxima temperatura de quema fue de 4 horas. De otro lado, para los análisis isotérmicos, es decir, la determinación del modelo cinético, las mezclas crudas

fueron calentadas a las temperaturas seleccionadas (1300 °C para OY y 1250 °C para CY), pero, en este caso, usando diferentes tiempos de residencia, en el rango entre 0 minutos y 6 horas de tiempo a la temperatura máxima seleccionada para cada quema, cubriendo desde el periodo de inducción hasta completar la reacción de sinterización. Luego se formaron las pastillas usando la presa tal como se explicó en 6.1. Aproximadamente 4 a 5 pastillas fueron colocadas (cada una con peso aproximado de 7 g) en crisoles de Pt / Rh de 50 mL de volumen. El proceso de calentamiento sigue una curva programada para cada ensayo (tal como se ejemplifica en la Figura 6-1). Se usó un horno de carga HOB 33-3/16 (Hobersal). Hay que recordar que todos los ensayos incluyen la misma curva de calentamiento hasta 900 °C, la misma velocidad de calentamiento, de 10 °C/min, y sosteniendo a esa temperatura de 30 min, para completar la reacción de descarbonatación de  $CaCO_3$  grado reactivo y la deshidratación del yeso grado reactivo. El siguiente paso de la curva de calentamiento también es similar para todos los ensayos de quema y consiste en elevar la temperatura a 5 °C/min hasta la temperatura máxima final de cada ensayo (Figura 6-1). El tiempo de residencia es diferente para cada ensayo isotérmico y es el mismo para los ensayos no isotérmicos, dichos tiempos fueron definidos en horas (Tabla 5-2 y Tabla 5-3). Finalmente, el material obtenido es descargado del horno y se somete a un proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente usando convección forzada con aire. En todas las muestras sinterizadas, como se estableció en 5.3.2, el material resultante es molido para que pase 100% a través de una malla de 75  $\mu m$ .



**Figura 6-1.** Ejemplo de algunas curvas de calentamiento programadas en el horno para la síntesis de OY. En la figura se ejemplifican solo 4 de ellas, todas con 4 horas de tiempo de residencia a cuatro temperaturas diferentes.

### 6.2.2. Difracción de rayos X sobre polvos

Los ensayos realizados usando la difracción de rayos X fueron realizados a nivel de laboratorio, en adelante, se empleará la sigla LXRPD (Laboratory X-Ray Powder Diffraction), por sus siglas en inglés, para referir estos análisis. Los patrones de polvo para las muestras tratadas a diferentes temperaturas y tiempos de residencia se registraron en un difractómetro D8 ADVANCE de Bruker AXS, utilizando radiación monocromática MoK $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) proporcionada por un monocromador primario Ge (111) y con detector de energía dispersiva lineal LYNXEYE XE 500  $\mu\text{m}$ , optimizado para radiación de alta energía, con el máximo ángulo de apertura. Las muestras se colocaron entre láminas de kapton para medir la geometría de la transmisión y se rotaron a 10 rpm durante la recopilación de datos. Los datos fueron recolectados de  $3^\circ$  a  $35^\circ$  (Mo- $2\theta$ ) con un tiempo total por patrón de 28,8 minutos. Para la identificación de las fases mineralógicas en cada patrón se utilizó el software High Score Plus y la base de datos ICSD 2011. Se utilizó cuarzo (99,56%,

ABCR GmbH & Co. KG) en un ~ 20% en peso como patrón interno en cada muestra para determinar el contenido de ACn [104].

Los estudios de LXRPD de alta temperatura (HT, termal chamber) se llevaron a cabo en un difractor PANalytical, modelo X'Pert MPD PRO. Se utilizó una radiación  $CuK\alpha_1$  estrictamente monocromática ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) proporcionada por un monocromador Johansson primario Ge (111) y un detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Strip*), trabajando en modo de barrido con longitud activa máxima. Se utilizó una cámara Anton Paar HTK1200 bajo aire estático para realizar el estudio LXRPD de alta temperatura. Las mezclas se calentaron desde la temperatura ambiente (RT) a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , después de eso, se realizó un retraso de 15 min a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  para asegurar que el equilibrio térmico de la muestra se adquiriera en el rango angular de  $5$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) con un tamaño de paso. de  $0,017^\circ$ , lo que da como resultado un tiempo de adquisición de 47 min por patrón. Los datos de LXRPD se recopilaron en un rango de temperatura entre  $900$  y  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , con intervalos de temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, la muestra se enfrió in situ a temperatura ambiente, donde se adquirió un patrón LXRPD final. Como estándar interno, cuarzo (99,56%, ABCR GmbH & Co. KG) se añadió a las muestras hasta un contenido total de ~ 20% en peso. Las mezclas se homogeneizaron durante 15 min en un mortero de ágata para su posterior almacenamiento y caracterización adicional si se requiriese.

### **6.2.3. Análisis cuantitativo de fases por Rietveld (RQPA) y cuantificación de amorfos y fases cristalinas no cuantificada (ACn)**

Los patrones se analizaron mediante el método directo de Rietveld utilizando el software GSAS [31] utilizando una función de forma de pico pseudo-Voigt con corrección de asimetría incluida [105], [106], para obtener RQPA. Los parámetros generales refinados fueron: factores de escala de fase, coeficientes de fondo, parámetros de celda unitaria, error de desplazamiento cero, parámetro de forma de pico y coeficiente de orientación preferencial, si era necesario (algoritmo de corrección de orientación preferida elipsoidal de March-Dollase [107]). El contenido de ACn se determinó mediante el método de patrón interno [104].



#### **6.2.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

SEM es un tipo de microscopio que refleja la imagen de la superficie (topografía) de una muestra mediante el escaneo de dicha superficie con un haz de electrones de alta energía. Los electrones interactúan con los átomos de la superficie de la muestra produciendo señales que permite reproducir la superficie de la muestra usando un detector Si (Li), composición química (combinado con la técnica EDS), conductividad eléctrica entre otros. Dentro del proceso de preparación de la muestra, se hace un recubrimiento de cada una con un metal conductor, en este caso cada muestra se recubrió con una capa de oro (por pulverización catódica durante 3 minutos hasta obtener un espesor de recubrimiento de 30 nm) para mejorar la conductividad de la muestra y las observaciones topográficas. Se analizó una sección transversal tanto de OY y CY a partir de la fractura de una pastilla de cada fase sinterizada a la temperatura de referencia para la síntesis en estado sólido de ambos polimorfos [71], tal como se explica en los apartados 5.1.5, 5.2 y 6.1 (gránulos seleccionados, CY\_1250C\_4h y OY\_1300C\_4h) en un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-6490LV, utilizando electrones secundarios a 15 kV y aumentos entre 30 y 10000 X (500 micras a 1 micra), para estudiar la morfología de las fases reales.

#### **6.2.5. Medida de superficie específica**

La determinación de la superficie específica se realiza sobre los materiales calcinados, buscando que tanto OY como CY posean una superficie específica similar, lo cual será benéfico al momento de mezclar ambos compuestos entre ellos y con otros reactivos, incluido el agua. Las muestras analizadas fueron cada uno de los polimorfos sintetizados, OY y CY. Luego de la sinterización (6.1) el material resultante (mayoritariamente pastillas o fracciones de estas) fueron finamente molidas, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.2.6, se realizó este procedimiento en forma idéntica para ambos polimorfos y de esta forma lograr una medida de la superficie específica similar. La finura del material molido también fue medida, para ello se evaluó la distribución de tamaño de partícula (PSD) con residuos (o paso) en referencia (ver 6.2.6). El área de superficie específica denominada Blaine (en honor a C.L. Blaine), la cual proporciona una estimación del área de superficie por unidad de masa de un material en polvo, se expresa en  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Dicho Blaine se obtiene indirectamente midiendo el tiempo de un volumen conocido de aire que pasa a través de un gránulo de polvo con una presión efectiva. El área superficial de Blaine de todo el polvo anhidro se midió siguiendo el estándar ASTM C 204-05.

La superficie específica de las muestras anhidras se realizó mediante la metodología BET (Brunauer-Emmett-Teller). Estas mediciones se realizaron en un equipo automático MICROMERITICS ASAP 2020. Se usaron isothermas a baja presión parcial de un gas inerte ( $N_2$ , a temperatura ambiente) para determinar el área superficial específica. La superficie total de los polvos se calculó utilizando la teoría de Langmuir y la generalización BET. El método BET proporciona los resultados dos o tres veces más altos que el método de permeabilidad al aire (o método Blaine), porque incluye superficies internas presentes en microgrietas o en poros abiertos en un solo extremo.

### **6.2.6. Distribución de tamaño de partícula.**

La distribución del tamaño de partícula de las muestras de polvo anhidro se midió por difracción con láser usando Malvern Master Sizer S. Cada muestra se dispersó previamente en isopropanol en tubos de ensayo usando un baño ultrasónico. A partir de la medición, se pueden obtener los parámetros  $Dv_{50}$  (diámetro de partícula máximo por debajo del cual existe el 50 % del volumen de la muestra, también conocido como el tamaño medio de partícula por volumen) cercano a 20 micras y  $Dv_{90}$  cercano a 45 micras. Para el material sinterizado, es decir los pellets en forma de disco de cada muestra sintetizada en el horno se molieron en un molino de discos vibratorios hasta alcanzar un tamaño de  $d_{v50}$  cercano a las 10  $\mu m$ .

### **6.2.7. Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (DSC-TGA)**

Para lograr la formulación del modelo cinético de la formación de polimorfos de ye'elimita se realizaron diferentes ensayos a nivel experimental, como los análisis térmicos mostrados anteriormente. En adición se tienen varias síntesis que ha realizado el grupo de Química de la Universidad de Málaga, [20], [71], [23] las cuales se usan como base para la síntesis de cada polimorfo de ye'elimita planteado en este trabajo y que se han identificado mayoritariamente en los cementos CSA que existen actualmente [20]. Con la caracterización que ya se ha adelantado en conjunto con el Departamento de Química inorgánica, Universidad de Málaga, España, se establece una base que permite validar el modelo cinético propuesto para ambos polimorfos, pero particularmente para el CY, del cual no se ha formulado hasta ahora ninguna aproximación cinética de reacción en estado sólido (sinterización). Varias síntesis en estado sólido preliminares, usando óxidos grado

reactivo ha permitido validar la síntesis de ambos polimorfos con lo cual se construye la caracterización de los parámetros cinéticos de los polimorfos, posteriormente la formulación de varios modelos cinéticos, y luego se realiza el ajuste y la verificación del modelo cinético que mejor describe la formación de cada uno de los polimorfos de la ye'elimita (OY y CY). Los estudios de DSC-TGA se realizaron en mezclas crudas. Los DSC-TGA se llevaron a cabo en un analizador SDT-Q600 de TA Instruments, en atmósfera de aire seco (caudal 100 mL/min), en un rango de temperatura de 20-1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se utilizaron crisoles abiertos de platino y el peso de la muestra fue de aproximadamente 40 mg. Los datos se procesaron mediante TA Instruments Universal Analysis 2000.

### **6.2.8. Micro-calorimetría isotérmica**

Se usó un micro calorímetro de conducción isotérmica TAM AIR, de ocho canales (TA Instruments) para estudiar la emisión de flujo de calor durante las reacciones de hidratación, a 25 °C durante 72 horas. Se usó un dispositivo automático (admix), para mezclar 2 g de muestras anhidras y la cantidad correspondiente de agua dentro del micro-calorímetro durante 2 minutos.



## 7. Resultados y discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación ejecutada, así como los hallazgos que permite soportar la hipótesis planteada y al final lograr los objetivos definidos, logrando el aporte doctoral formulado. Se presenta desde la preparación de materias primas, pasando por la sinterización, el planteamiento del modelo cinético para cada polimorfo de la ye'elimita, los análisis por SEM que permiten visualizar la morfología de los cristales de ye'elimita y determinar cualitativamente la presencia de uno y/u otro polimorfo en cada síntesis, hasta la evaluación de su hidratación usando la técnica de microcalorimetría que da cuenta de la liberación de calor de los compuestos mezclados al momento de ocurrir reacción con el agua de dichos polimorfos.

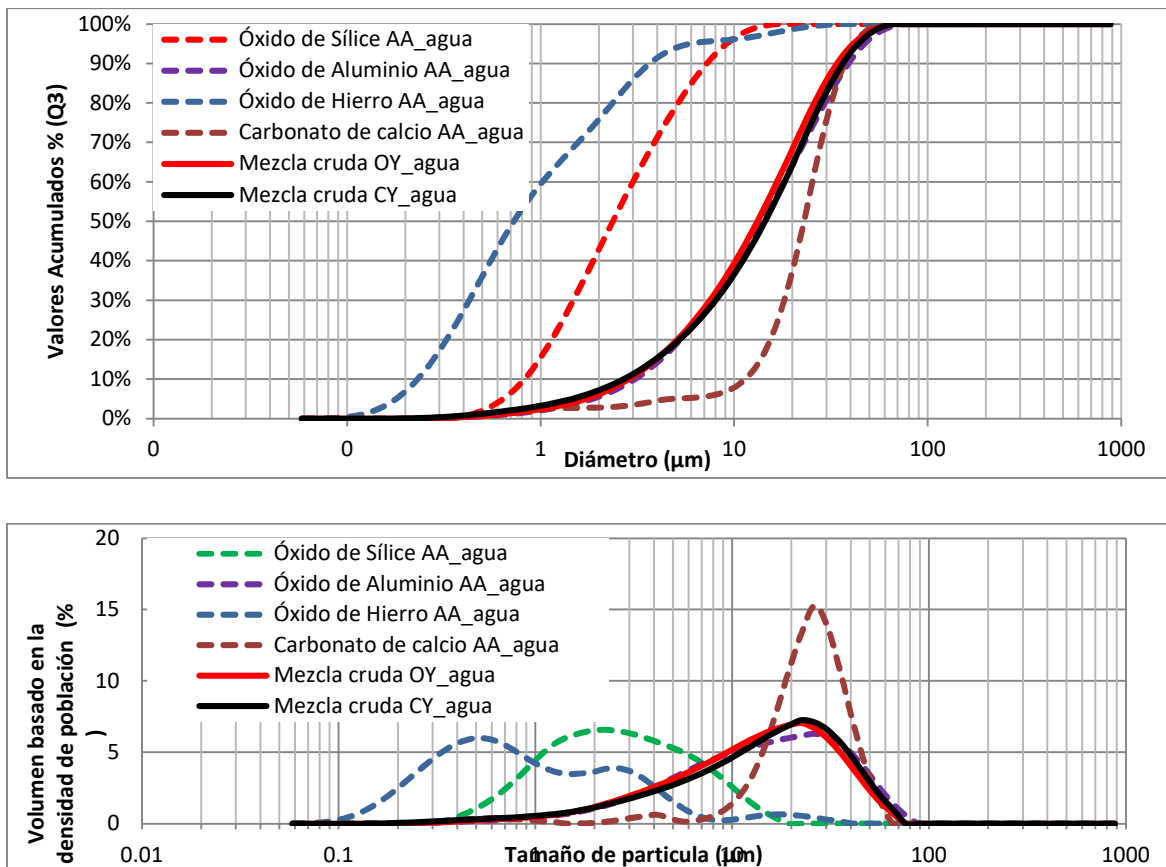
### 7.1. Resultados preliminares de caracterización de tamaño de partícula, análisis termogravimétricos y LXRDP con cámara térmica.

La distribución de tamaño de partículas representa una condición fundamental y básica para el proceso de reacción en estado sólido y su velocidad de reacción o cinética de reacción. El control de la distribución de tamaño de partícula en cada una de las muestras de los polimorfos, OY y CY, es fundamental para analizar el proceso de reacción. En esta ocasión se utilizó el procedimiento de homogenización descrito en 5.1.4, sin embargo, para este ensayo inicial, se utilizó un método de homogenización y maceración manual para las dos muestras de material sinterizado. La Figura 7-1 muestra la distribución de tamaño de partícula (DTP) de los materiales antes de la sinterización (crudos) en forma separada (compuestos grado reactivo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  Alfa Aesar) y en las mezclas respectivas para OY y CY, el análisis granulométrico para las materias primas se realizó en medio acuoso. Los valores de DTP para las mezclas crudas de OY y CY (RM\_OY\_H<sub>2</sub>O y RM\_CY\_H<sub>2</sub>O) son bastante similares, tal como se observa en los valores de Dv10, Dv50

y Dv90 registrados en la Tabla 7-1, con lo cual se validan los procesos de preparación de los materiales a sinterizar en forma manual.

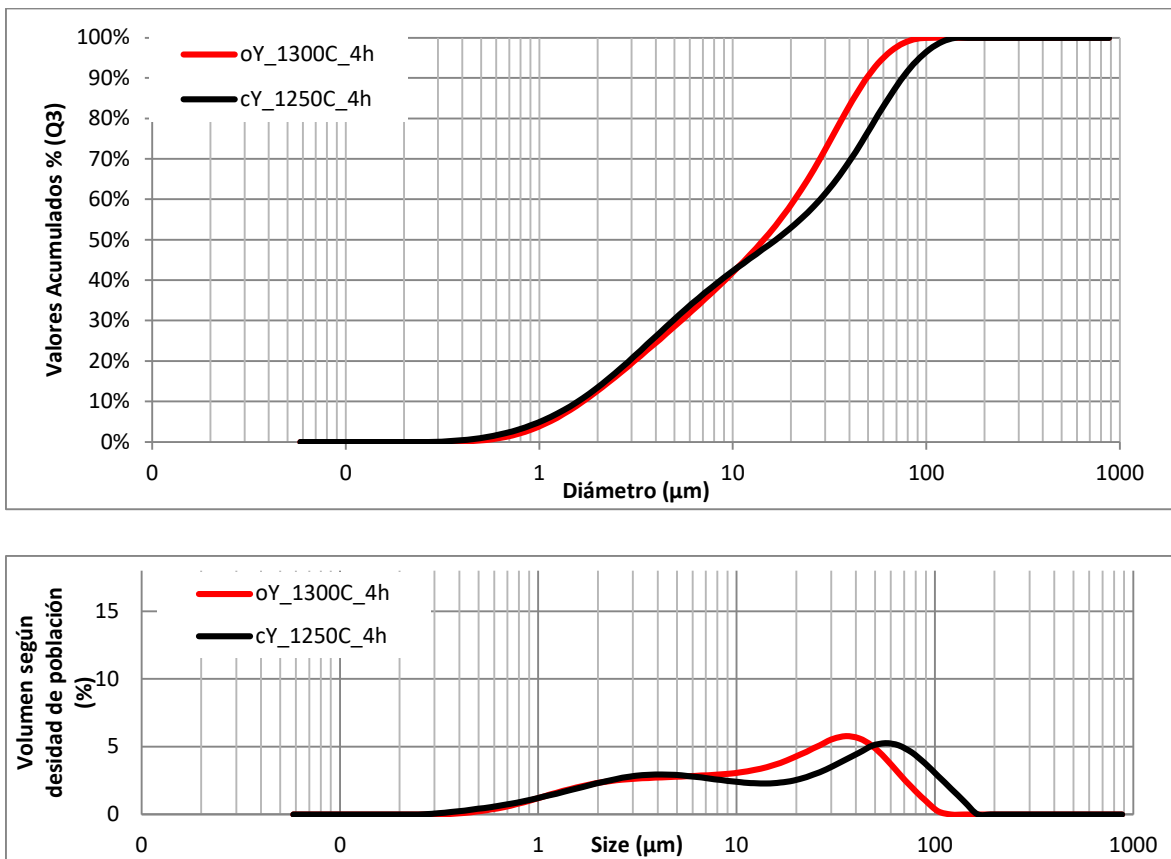
**Tabla 7-1.** Dv10, Dv50 y Dv90 para los reactivos, las mezclas crudas y sinterización de OY y CY

Muestra	Dv10 ( $\mu\text{m}$ )	Dv50 ( $\mu\text{m}$ )	Dv90 ( $\mu\text{m}$ )
OY_1300C_4h	1.68	18.74	63.21
CY_1250C_4h	1.78	22.00	77.55
RM_OY_H <sub>2</sub> O	3.34	15.27	36.97
RM_CY_H <sub>2</sub> O	3.50	18.72	46.39
SiO <sub>2</sub> _H <sub>2</sub> O	1.00	2.94	8.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _H <sub>2</sub> O	3.13	14.64	43.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _H <sub>2</sub> O	0.31	0.83	4.73
CaCO <sub>3</sub> _H <sub>2</sub> O	13.11	29.48	45.40



**Figura 7-1.** DTP de materiales y mezcla de materiales crudos. Acumulado, arriba, densidades de población, abajo.

En la Figura 7-2, se muestra la DTP de los polimorfos sinterizados a las temperaturas (1300 °C y 1250 °C) y tiempos de residencia de 4 horas cada uno, los ensayos de distribución de tamaño de partícula fueron analizados en isopropanol evitando dar lugar a hidratación durante los ensayos DTP. Se observa una distribución de las partículas similar en ambos sinterizados, así mismo en la Tabla 7-1 se observa que los valores de  $Dv_{10}$ , 50 y 90 son relativamente cercanos, la mayor cantidad de material se encuentra por debajo de 75 micras, con lo cual se puede realizar las diferentes combinaciones y ensayos de validación posterior. Cabe aclarar que, para los ensayos de caracterización mineralógica, este procedimiento de maceración manual es remplazado por la molienda en un molino de discos vibratorios que permite alcanzar un tamaño de  $Dv_{50}$  cercano a las 10  $\mu\text{m}$ , con esto se asegura el tamaño de partícula necesario para realizar los análisis de difracción de rayos X.

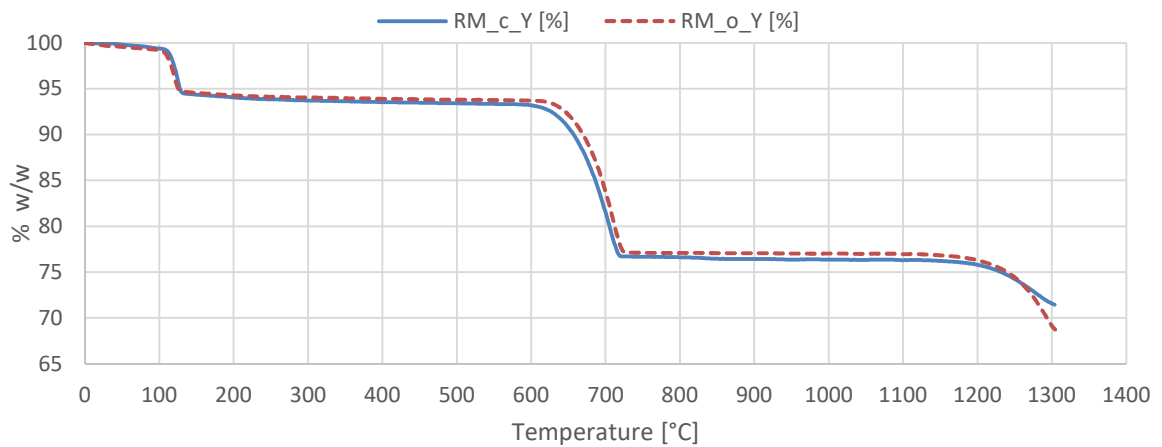


**Figura 7-2.** DTP de las muestras asociadas a cada uno de los polimorfos, OY y CY. Valores acumulados, arriba, y densidad de población de partículas-, abajo.

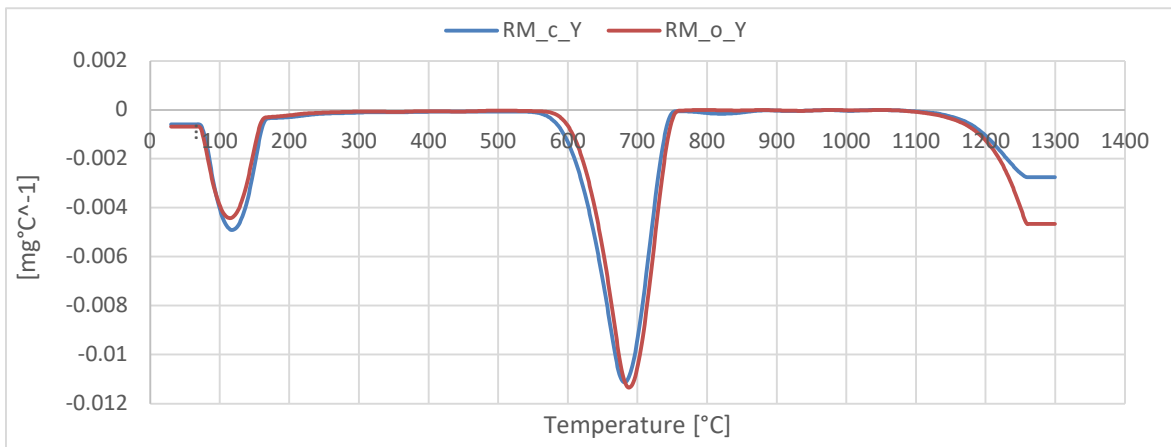
Los valores de área superficial específica para OY y CY están en relación proporcional con la DTP encontrada, en este caso se mide un mayor contenido de partículas finas en OY respecto a CY (Tabla 7-1). Valores BET para OY y CY fueron 2.6886 ( $\pm 0.0178$ ) y 2.3411 ( $\pm 0.0111$ )  $m^2/g$ , respectivamente. Con estos resultados se asegura la preparación necesaria de los materiales para los análisis de difracción de rayos X.

Las mezclas de materias primas crudas, tanto para OY como CY, fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico. La Figura 7-3, muestra las pérdidas de masa más importantes de las mezclas. A 120 °C ocurre la evaporación del agua asociada al yeso adicionado en la mezcla, alrededor de los 700 °C inicia el proceso de descarbonatación y alrededor de 1250 °C ocurre una pérdida de peso que podría asociarse a la volatilización de sulfatos. La Figura 7-3 muestra una tendencia similar entre CY y OY, en cuanto a la pérdida de peso versus la temperatura, las dos primeras pérdidas de peso son similares, alrededor de 6% la primera (como se mencionó, asociada a la deshidratación), y alrededor de 16% la segunda, (en este caso, asociada a la descarbonatación). Pero luego de los 1200 °C la pérdida de peso es un poco mayor en OY que en CY, lo cual puede estar asociado a la volatilización del sulfato. Se debe tener en cuenta que los análisis termogravimétricos se realizaron en una atmósfera de  $N_2$ , lo cual presenta diferencias respecto a las reacciones que se dan en condiciones ambiente. En la Figura 7-4, se presenta el análisis térmico diferencial de cada uno de los materiales asociados a cada polimorfo, se observa que los picos endotérmicos corresponden a las pérdidas de peso detectadas en el análisis termogravimétrico, y que en forma análoga al análisis de pérdida de peso se asocian a reacciones de descomposición, por deshidratación y descarbonatación. Adicionalmente, en la Figura 7-5 se presenta la curva de calorimetría diferencia de barrido, DSC, en la que se muestra las diferentes zonas en las que se presenta una absorción de energía por parte de cada muestra, las cuales presentan una diferencia respecto a las curvas de pérdida de peso de ambas muestras, OY y CY. Particularmente se presenta un proceso exotérmico que se manifiesta alrededor de 1200 °C, asociado a la reacción de sinterización para la formación de la ye'elimita. Se hace una discriminación de las curvas DSC para OY y CY para identificar estas diferencias más claramente (Figura 7-6 y Figura 7-7).

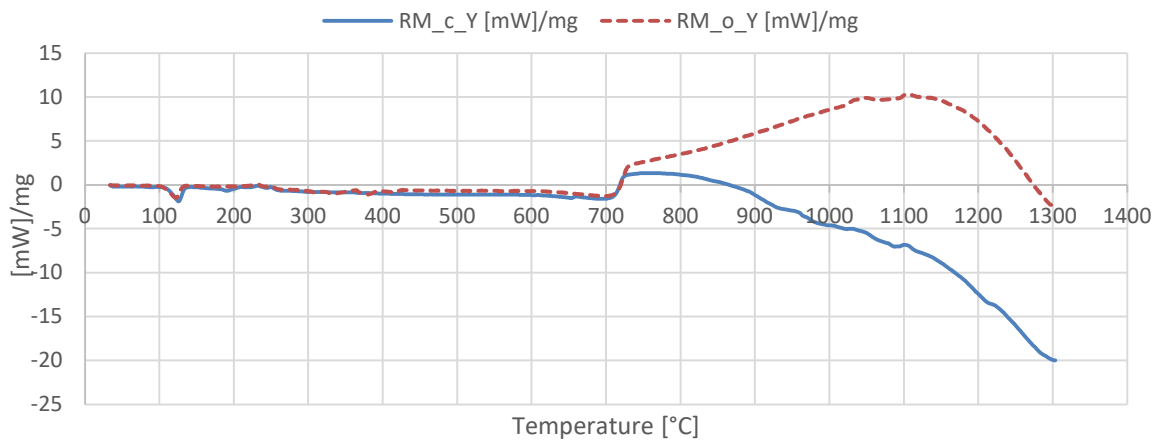




**Figura 7-3.** Curvas termogravimétricas (TG) para las muestras RM\_o\_Y y RM\_c\_Y (m=5,299 mg)



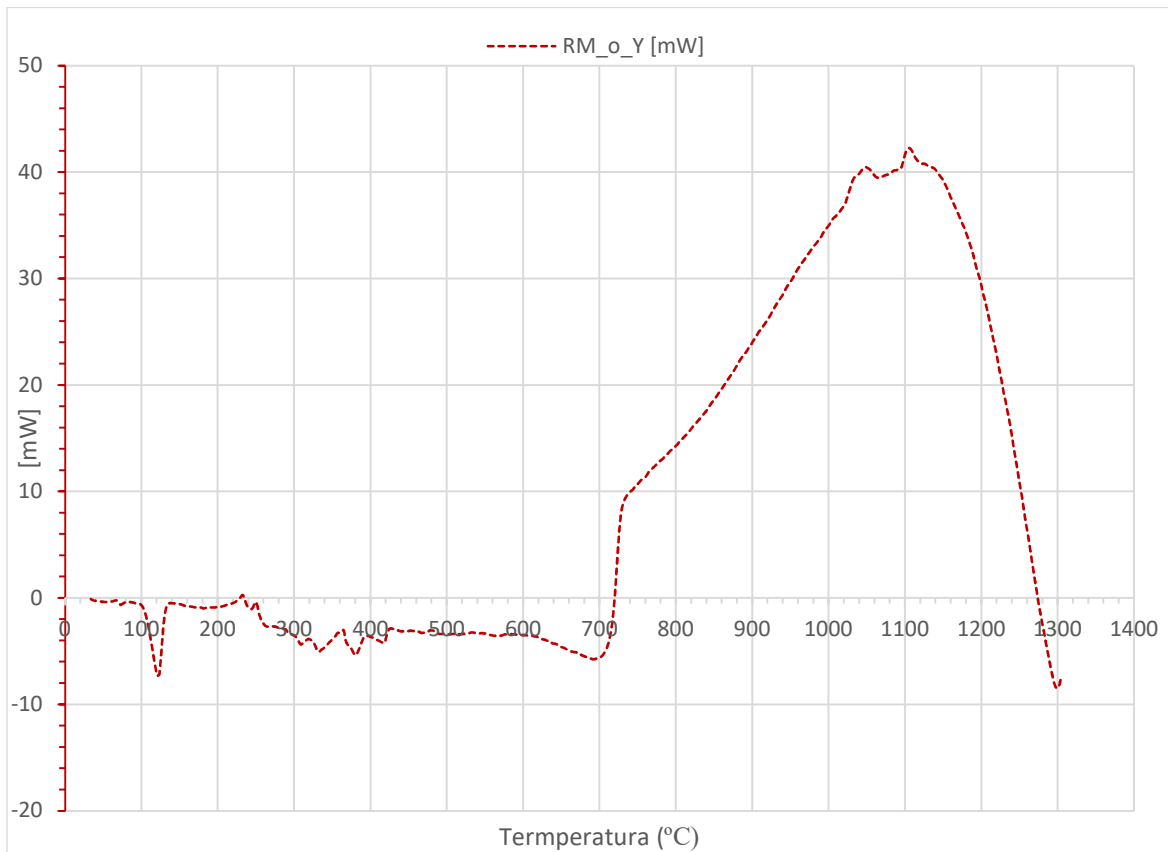
**Figura 7-4.** Curvas DTA para las muestras RM\_o\_Y y RM\_c\_Y (m=5,299 mg)



**Figura 7-5.** Curvas DSC para las muestras RM\_o\_Y y RM\_c\_Y (m=5,299 mg)

Desde el punto de vista del DSC,

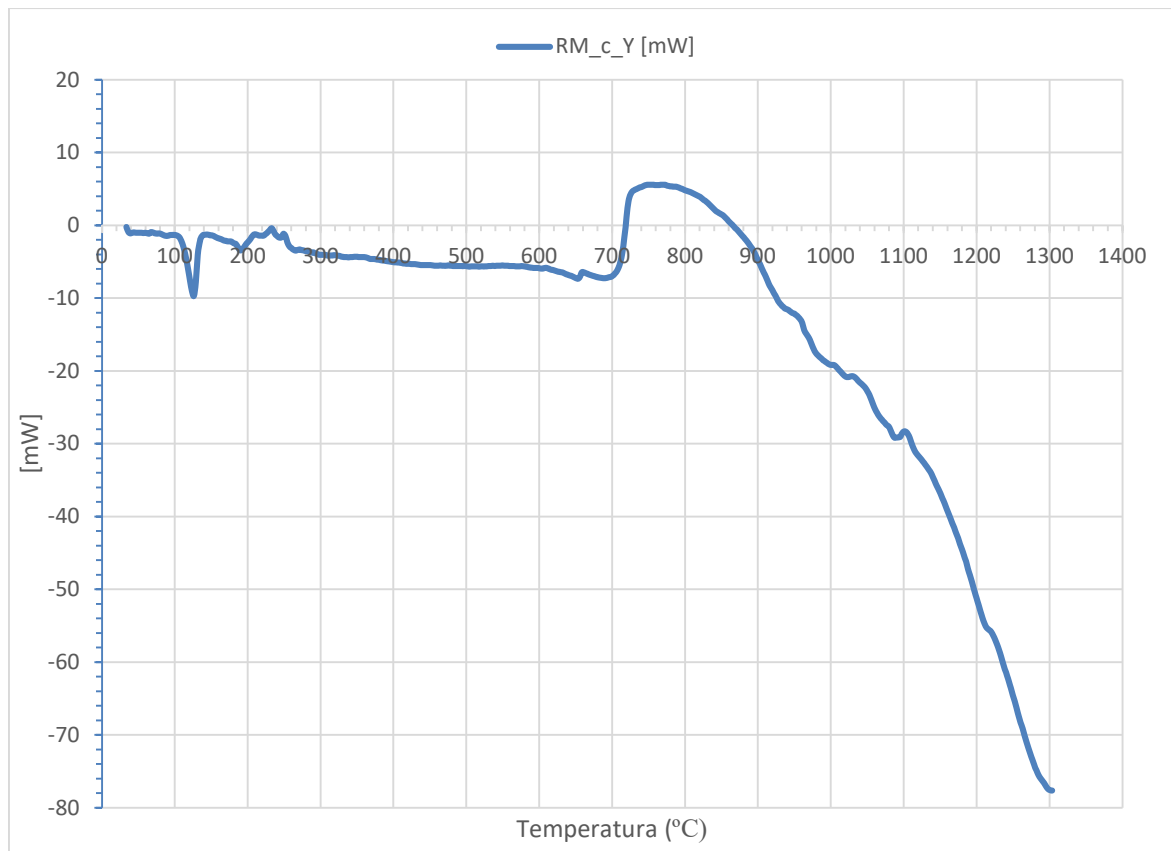
**Figura 7-5** se observa menor flujo de calor liberado, entre los 700 °C y hasta la temperatura final de 1300 °C, para CY que para OY y mayor flujo de calor liberado en OY alrededor de 1200 °C, cuando avanza la reacción de sinterización para la formación de los polimorfos de la ye'elimita. Esta diferencia se explica durante el proceso de cristalización, el cual, para OY (Figura 7-6) se inicia luego de la descarbonatación (arriba de los 700 °C), cuando la fase cristalina OY avanza en su formación hasta que se alcanza el grado de conversión más alto posible en función de los reactivos disponibles. Durante la formación del compuesto cristalino se libera calor, lo que se evidencia en el flujo de calor conforme aumenta la temperatura, predominando el comportamiento exotérmico durante dicho proceso de cristalización.



**Figura 7-6.** Curva DSC para las muestras RM\_o\_Y (OY).

En el caso de CY (Figura 7-7), igualmente por encima de 700 °C se debe presentar la recrystalización y formación de la ye'elimita, inicialmente se plantea en esta investigación

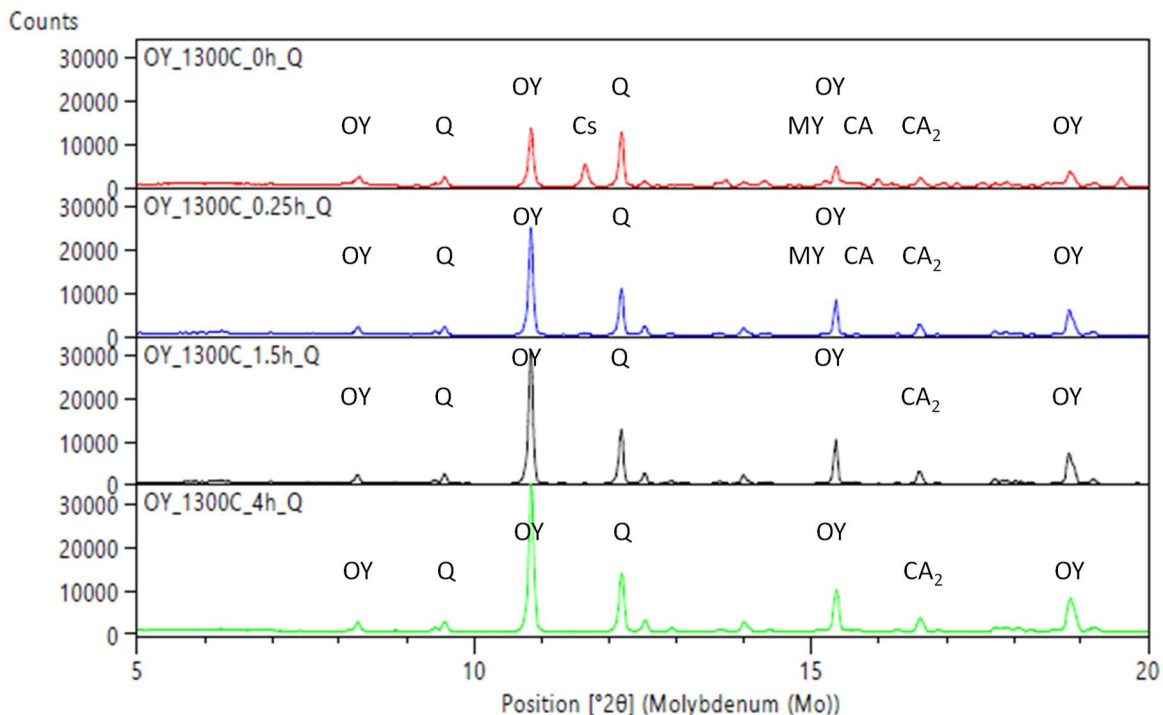
que, por la forma de la curva, se comienza la formación de una ye'elimita ortorrómbica, pero luego, gracias a la presencia de los elementos menores, comienza la transición hacia la ye'elimita cúbica, con una mayor probabilidad empieza a formarse un fase líquida en el sistema, que es la que demanda energía y en la que ocurre la reacción de formación (transición) hacia la formación de la ye'elimita cúbica (pseudo cúbica), por esa razón se observa el comportamiento endotérmico de la curva de flujo de energía en la Figura 7-7. Este planteamiento de una fase líquida durante la sinterización de CY concuerda con la cinética encontrada para la formación de este polimorfo que se explica más adelante. Así pues, de acuerdo con el análisis DSC, continua la formación del polimorfo CY que se extiende conforme aumenta la temperatura y con un flux más negativo (endotérmico) gracias a que en esta etapa se promueve la cristalización de CY a partir de OY y, como se plantea acá, gracias a la inclusión de los elementos menores formulados en la receta. Esto se evidencia también en los análisis de difracción de rayos X, en los que se mostrará más adelante como el contenido de CY aumenta en función de la reducción del contenido de OY.



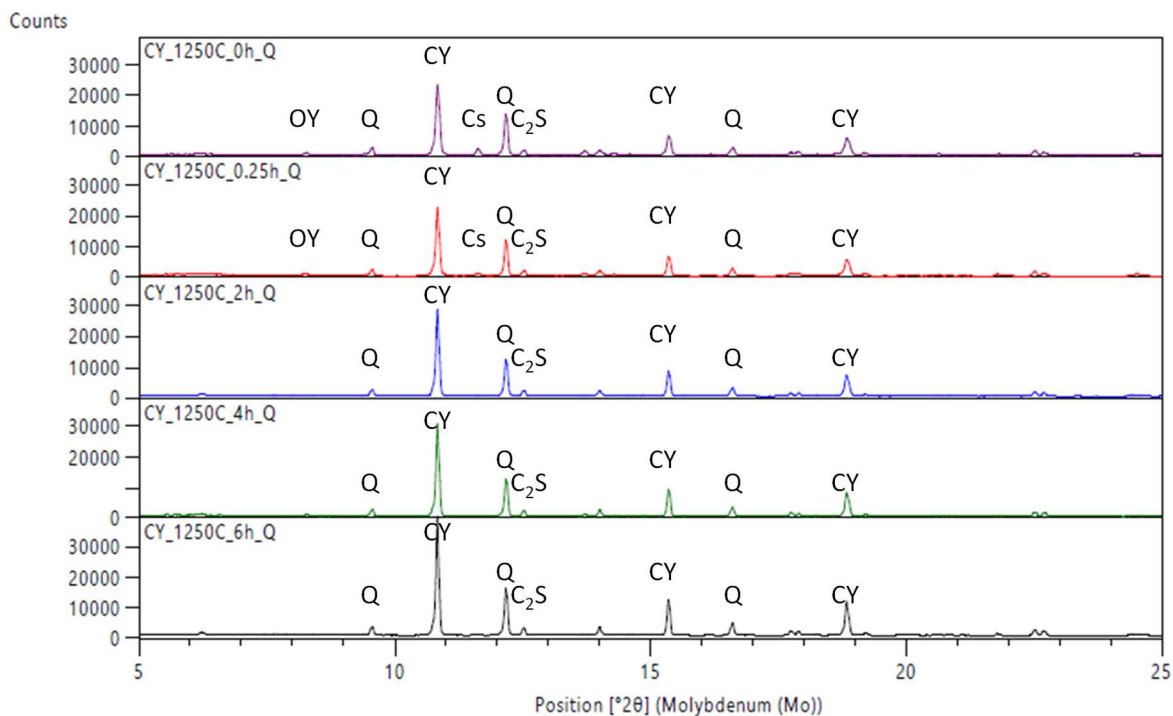
**Figura 7-7.** Curvas DSC para las muestras RM\_c\_Y

Del análisis termogravimétrico se puede identificar que ambos polimorfos se forman de manera diferente, aunque en los análisis de pérdida de masa no se logra determinar una diferencia significativa entre OY y CY, el resultado de la calorimetría diferencial de barrido muestra que ocurre un cambio en la mezcla CY por encima de 900 °C, probablemente debido a la formación de una fase líquida y/o la transición de OY a CY a temperaturas superiores (recordar que se usa nitrógeno como atmósfera controlante en este análisis), dicha transición ocurre gracias a las diferencias en las formulaciones de ambos compuestos, además, el flujo exotérmico superior en OY respecto a CY se correlaciona directamente con las energías de activación obtenidas para cada polimorfo en los análisis cinéticos no isotérmicos que se presentarán más adelante.

A continuación, se describen los resultados preliminares obtenidos a partir de los análisis de LXRDP realizados únicamente para los polimorfos sintetizados a sus temperaturas máximas definidas para su formación (esto es 1300 °C para OY y 1250 °C para CY). De los análisis LXRDP, para estos dos compuestos, se obtienen las caracterizaciones mineralógicas cualitativas, usando la técnica de DRX para los diferentes polimorfos, OY y CY. En la Figura 7-8 y en la Figura 7-9 se pueden observar, desde el punto de vista de los picos característicos de los polimorfos, el análisis isotérmico de la formación de ambas ye'elimitas OY y CY, a 1300 °C y 1250 °C respectivamente, cambiando el tiempo de residencia entre 0 horas y 6 horas. Se nombran los picos característicos tanto de los polimorfos, como el de otras fases detectadas durante la síntesis. Como resultado, se observa el pico que diferencia y caracteriza la fase OY (Figura 7-8) alrededor de  $8.28^\circ 2\theta$  (Mo-K $\alpha$ 1) que predomina en la síntesis a 1300 °C, con la formulación estequiométrica previamente establecida. El mismo pico está presente en la fase CY (Figura 7-9), la cual después de 0.25 horas empieza a desaparecer en el espectro, con esto se confirma que la formulación de CY (la cual se favorece en solución sólida gracias a la presencia de otros óxidos menores) permite que se forme CY a partir del crecimiento inicial de los cristales de OY y se estabiliza posteriormente conforme aumenta el tiempo de residencia de la mezcla sinterizada isotérmicamente.



**Figura 7-8.** LXRPD de OY preparada a 1300 °C con diferentes tiempos de residencia. OY: Ortorrónica ye'elimita, Cs: Sulfato de Calcio, A: Anhidrita, Q: Cuarzo, MY: Mayenita, CA: Aluminato de Calcio, CA<sub>2</sub>: Di-Aluminato de Calcio.



**Figura 7-9.** LXRPD de CY preparada a 1250 °C con diferentes tiempos de residencia. OY: Ortorrónica ye'elimita, Cs: Sulfato de Calcio, A: Anhidrita, Q: Cuarzo, MY: Mayenita, CA: Aluminato de Calcio, CA<sub>2</sub>: Di-Aluminato de Calcio.

## 7.2. Aproximación al mecanismo de reacción

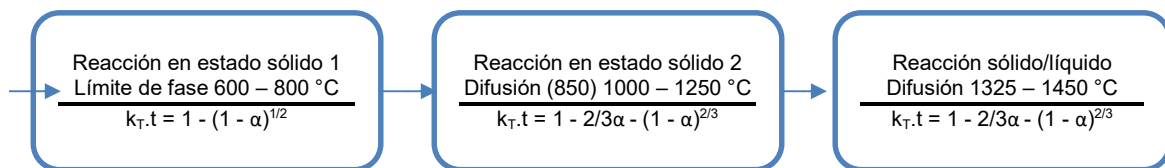
En los estudios asociados al OPC se ha identificado varias cinéticas de reacción que describen los procesos de formación de las fases presentes en el clinker OPC [108]: la descomposición principalmente del carbonato de calcio, la difusión de silicatos cálcicos, la formación de fase líquida con la precipitación de la alita, el crecimiento de cristales y la transición a diferentes polimorfos. Estos procesos cinéticos se han logrado estudiar separando cada fase, como estrategia para entender la cinética de formación de cada uno de los compuestos minerales sintéticos para el OPC. De forma análoga se procede en esta investigación, partiendo del hecho de la capacidad de adaptación para la producción industrial de instalaciones usadas para producir un OPC y que ahora sirven para producir clinker CSA [49] (lo cual ocurre desde los años 70s), donde se aplican procesos similares para la sinterización y producción de clinker CSA y del cemento CSA, así como el conocimiento desarrollado a nivel de laboratorio para la síntesis en estado sólido para la formación de cada polimorfo de ye'elimita en forma independiente [20], y gracias a que dichos polimorfos han sido identificados en los cementos CSA de uso industrial [18], [20], se puede afirmar que la termodinámica y mecanismo de reacción de las fases minerales del OPC y del CSA son similares, es decir, predominan las reacciones en estado sólido dominadas por la difusión y/o contracción geométrica de los componentes. En la Figura 7-10 se muestran los 4 procesos básicos de formación del clinker OPC para reacciones en estado sólido en un horno. Estos procesos y sus cinéticas fueron identificados mediante análisis termogravimétricos y adaptados al modelo propuesto por Glasser [108], dos de dichos procesos ocurren en forma paralela, la descarbonatación de la calcita y una reacción en estado sólido dominada por una condición de frontera (la formación de mono o bi - silicatos cálcicos), posteriormente avanza la reacción en estado sólido conforme se incrementa la temperatura, pero el fenómeno que domina la reacción es la difusión según descrito por Glasser [108], y finalmente, aumentando suficientemente la temperatura, se llegan a fundir algunos compuestos que aceleran aún más la reacción de formación de ye'elimita, aumentando la migración de los compuestos de la reacción, hasta el punto de la recristalización de los minerales sintetizados, con lo cual se libera calor y se promueve la formación de más y más cristales [108]. Así mismo, para los polimorfos OY y CY en el cemento CSA, se usó carbonato de calcio entre las materias primas iniciales, el proceso de descarbonatación de este reactivo mezclado en la materia prima ocurre en forma similar a como ocurre en el OPC, al igual que la deshidratación del yeso adicionado en las

materias primas. Este comportamiento se refleja en las ecuaciones Ec. 13 y Ec. 17, las cuales muestran la composición de los compuestos del clinker CSA, cuya cinética está descrita en la descomposición geométrica de las partículas, es decir, se puede asumir, como punto de partida, que la formación de los compuestos del clinker CSA se produce de forma similar a la presentada para el clinker OPC, según se describe en la fase de descomposición y reacciones consecutivas descritas en la Figura 7-10.

### Etapa de descomposición en paralelo

$$\begin{array}{c} \text{Descomposición de Calcita} \\ 575 - 900 \text{ }^\circ\text{C} \\ \hline k_T \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \end{array}$$

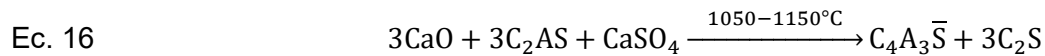
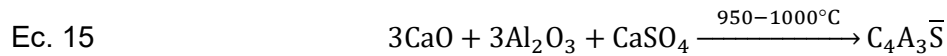
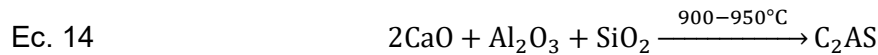
### Etapa de reacciones consecutivas



**Figura 7-10.** Modelo para describir la cinética de formación del clinker OPC. Adaptado de Report No. MA 75/2408/E. Tecnología de materiales por Holcim\*

Posteriormente a la preparación térmica (deshidratación y descomposición de los carbonatos) de las materias primas, inicia el proceso de reacción química. El proceso de mayor interés para este trabajo de investigación es este, y se describe tanto para OY como para CY. En la Figura 7-11 y Figura 7-12 se observa cómo van ocurriendo la aparición de las fases polimórficas de interés. Las ecuaciones Ec. 19, Ec. 20, Ec. 21, Ec. 22, Ec. 23, Ec. 24, Ec. 25, Ec. 26, dan cuenta de las etapas (reacciones) que pueden ocurrir durante la sinterización de la ye'elimita. Adicionalmente, gracias a la caracterización mineralógica realizada, podemos decir que la Figura 7-11 y Figura 7-12 son la representación gráfica con la cual se valida la formación de cada uno de los polimorfos. La cuantificación de las fases polimórficas resultantes de este análisis no isotérmico, esto es, de la formación de OY y CY, permite obtener los valores de energía de activación para cada compuesto, así como el factor de frecuencia, los cuales son característicos de la cinética de cada polimorfo.

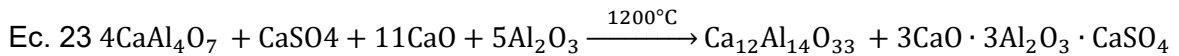
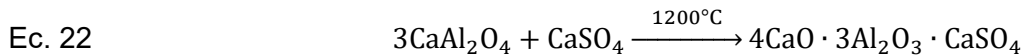
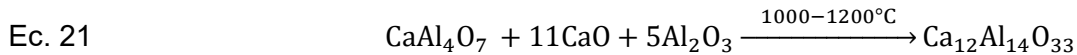
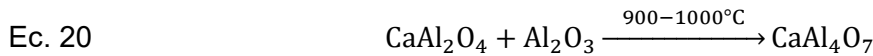
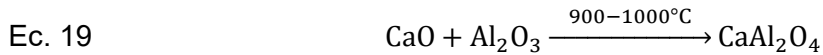
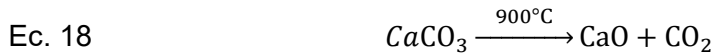
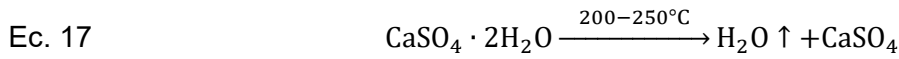
Cabe anotar que durante los análisis mineralógicos se identifica la presencia de una pequeña proporción de  $Ca(OH)_2$ , este compuesto realmente representa una parte mínima de la  $CaO$  libre que no alcanza a reaccionar a temperaturas por debajo de la temperatura de formación de cada polimorfo, y es mucho más evidente en OY (Figura 7-11). Esto ocurre debido a la rápida hidratación del  $CaO$  al momento de extraer la muestra del horno y exponer el compuesto  $CaO$  a las condiciones ambientales al final del ensayo, al ejecutar el proceso de enfriamiento inducido con aire y trasladar la muestra desde el horno hasta el desecador. Esto, teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación y la presión parcial del vapor de agua son las dos variables más importantes que afectan la velocidad de hidratación de la cal. Cuanto mayor es la temperatura de síntesis, menor es la velocidad de hidratación de la cal y por esta razón la tasa de hidratación es menor [109] y por esto no se detecta  $Ca(OH)_2$  en OY a temperaturas cercanas a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, la presencia de  $Ca(OH)_2$  como producto de la reacción de sinterización de los compuestos de ye'elimita es menos probable (temperaturas de síntesis mayores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), como algunos autores han propuesto [82] debido a su temperatura de descomposición, la cual ocurre a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo tanto la presencia de  $Ca(OH)_2$  se debe exclusivamente a un proceso de hidratación de cal libre posterior a la finalización de cada ensayo.



En presencia de  $SiO_2$ , las ecuaciones Ec. 14 y Ec. 16 aparecen como parte del mecanismo general de reacción de formación de CY descrito en la compacta Ec. 15 (que aplica también para la reacción global de formación de OY). A partir de la Figura 7-11 y Figura 7-12, se puede observar la presencia de algunos productos intermedios que afectan la formación de cada polimorfo, dichas reacciones pueden ser consideradas parte del mecanismo de reacción, sin embargo, al final evolucionan para contribuir a aumentar en proporción la formación de OY y CY respectivamente. Posteriormente, se describen las principales reacciones que se proponen como mecanismo de reacción a partir de las síntesis realizadas y que tienen lugar en el proceso de formación de los polimorfos de la ye'elimita. Este mecanismo se ilustra en la Figura 7-11 y Figura 7-12, en esta última se aclara que el polimorfo OY se forma anticipadamente y coexiste con CY, en presencia de pequeñas cantidades de los óxidos de Fe, Na o Si (proporciones en peso descritas en la

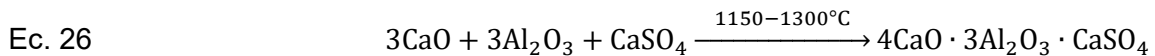
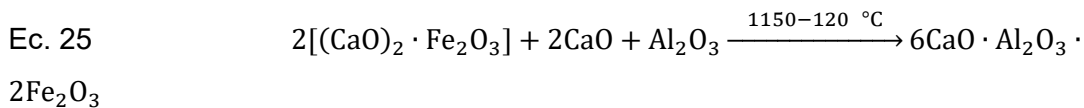
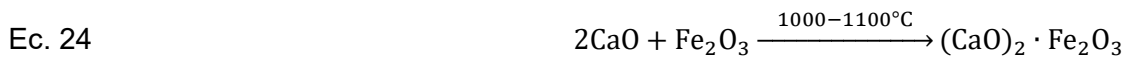


Tabla 5-1), los cuales son capaces de modificar la red cristalina, incorporándose en la estructura de celda unitaria y estabilizando el polimorfo CY [20][68]:



Mecanismo intermedio propuesto para los elementos menores.

- $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \xrightarrow{>1000^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO}$
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{900-1000^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{900-1000^\circ\text{C}} \text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_4\text{O}_7$
- $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{900-1000^\circ\text{C}} \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
- $3\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{CaSO}_4 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} 4\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$

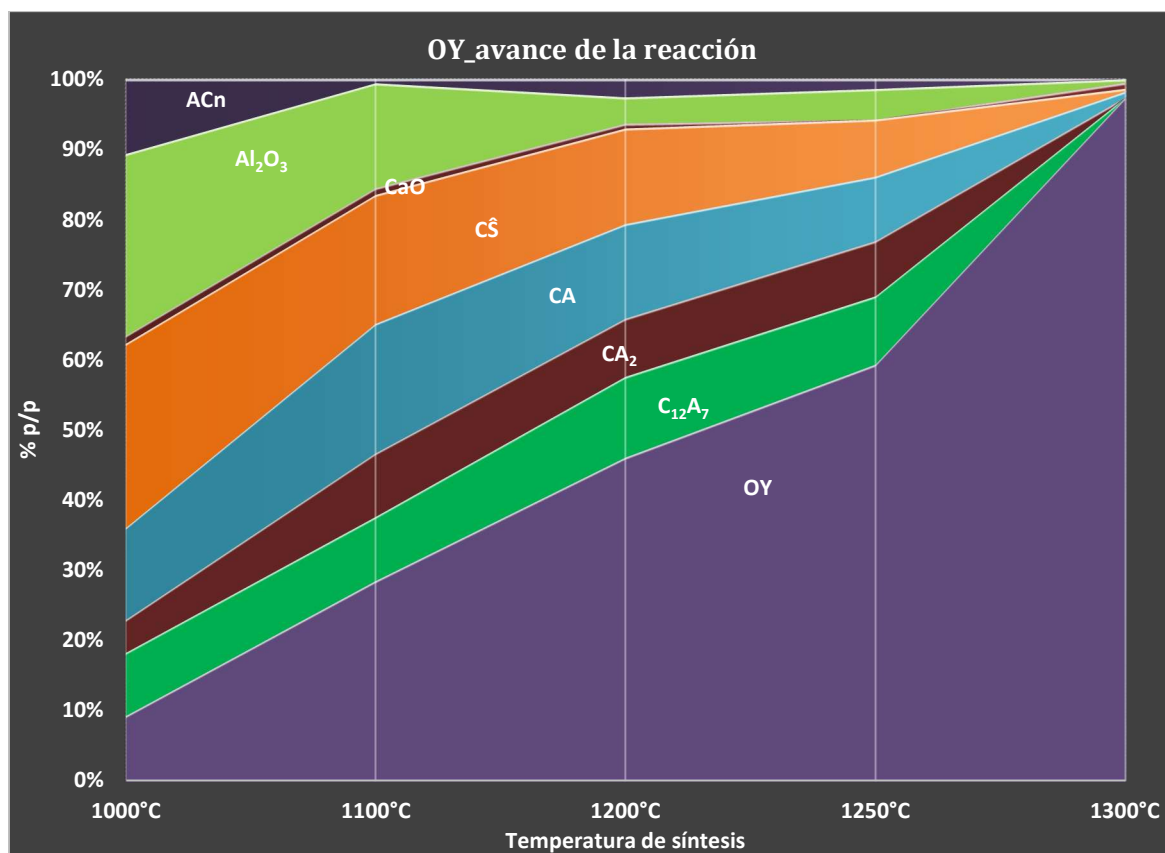


Como se mencionó arriba, en la Figura 7-11 se presenta gráficamente el mecanismo de reacción que describe la formación de la ye'elimita ortorrómbica, OY, identificado durante esta investigación. Se observa un crecimiento en el contenido de la fase ye'elimita en función del agotamiento de las otras fases formadas como intermedias durante la reacción

de sinterización (reacción en estado sólido). El calentamiento progresivo realizado en todos los experimentos permite plantear, luego de la reacción de descarbonatación del  $CaCO_3$  y la deshidratación del yeso, que existe una disponibilidad de  $CaO$  y sulfato de calcio (Ec. 17 y Ec. 18) con lo cual empieza el proceso de formación de los compuestos cristalinos, gracias a la difusión de los óxidos reactantes a través de las partículas porosas de  $CaO$ . Primero, a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se logra la combinación del  $CaO$  con el óxido de aluminio, utilizando la notación cementera se forma primero  $CA$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ), Ec. 19, y luego  $CA_2$  ( $CaO \cdot 2(Al_2O_3)$ ) según la Ec. 20, posteriormente este  $CA_2$  se combina con el sulfato de calcio, por encima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , pudiendo formar  $C_4A_3(SO_4)$ , Ec. 22, mientras que paralelamente se forma  $C_{12}A_7$  (Ec. 21). En la medida en que no se volatilice el sulfato de calcio, la reacción procederá hacia la formación de la mayor cantidad de  $C_4A_3\bar{S}$  posible, es decir la ye'elimita, y en este caso, como no hay presencia de otros elementos menores ricos en Fe, Na o Si, directamente se forma la ye'elimita ortorrómbica, OY. Cuando se alcanza la temperatura objetivo de la síntesis,  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , se logra mayoritariamente la presencia de OY. Vale aclarar que la temperatura de síntesis de OY ha sido validada en este trabajo y sugerida en investigaciones previas [27][21][1], en las cuales también se ha referido que a temperaturas superiores se promueven la desestabilización de la fase OY.

Para el caso de CY, el mecanismo de reacción propuesto en esta investigación concuerda con las ecuaciones descritas para OY (Ec. 17 hasta Ec. 26, incluido el mecanismo intermedio propuesto para los elementos menores en el caso de CY), con una diferencia fundamental, la cual se ilustra en la Figura 7-12, y es que allí se puede observar que la fase OY está presente y que la cantidad de la fase CY crece en función de la temperatura y aparece en mayor proporción que OY a la temperatura de reacción de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  donde se estabiliza. Adicionalmente ocurre la reacción del  $Na_2O$  (producto de la descarbonatación del  $Na_2CO_3$ ) que se combina con el sulfato de calcio para formar  $Na_2SO_4$ , también es factible que el Na se combine con el aluminio para formar  $Na_2Al_2O_4$ , de esta forma entra en la red siguiendo el restante mecanismo propuesto para OY obteniendo CY de acuerdo con la ecuación Ec. 12, estos compuestos que contienen sodio son estables a alta temperatura. Adicionalmente, el efecto del Fe, al sustituir parte del aluminio, aporta a la estabilización de la fase CY[110]. Por encima de esta temperatura se observa que el contenido de la fase ye'elimita comienza a decrecer, la estabilidad de la fase cambia y se identifica la presencia de algunos de los óxidos originalmente usados como reactivos para la formación de la ye'elimita. Se valida entonces que  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  es la temperatura que se

usará para el análisis cinético isotérmico a partir de los experimentos realizados en este trabajo. A partir de este hallazgo, se abren las puertas para otros alcances de investigación que no solo permitan descubrir las causas de la desestabilización de las fases en la formulación de CY, sino también se enfoquen en la construcción de un diagrama de fases representativo para los polimorfos de la ye'elimita.

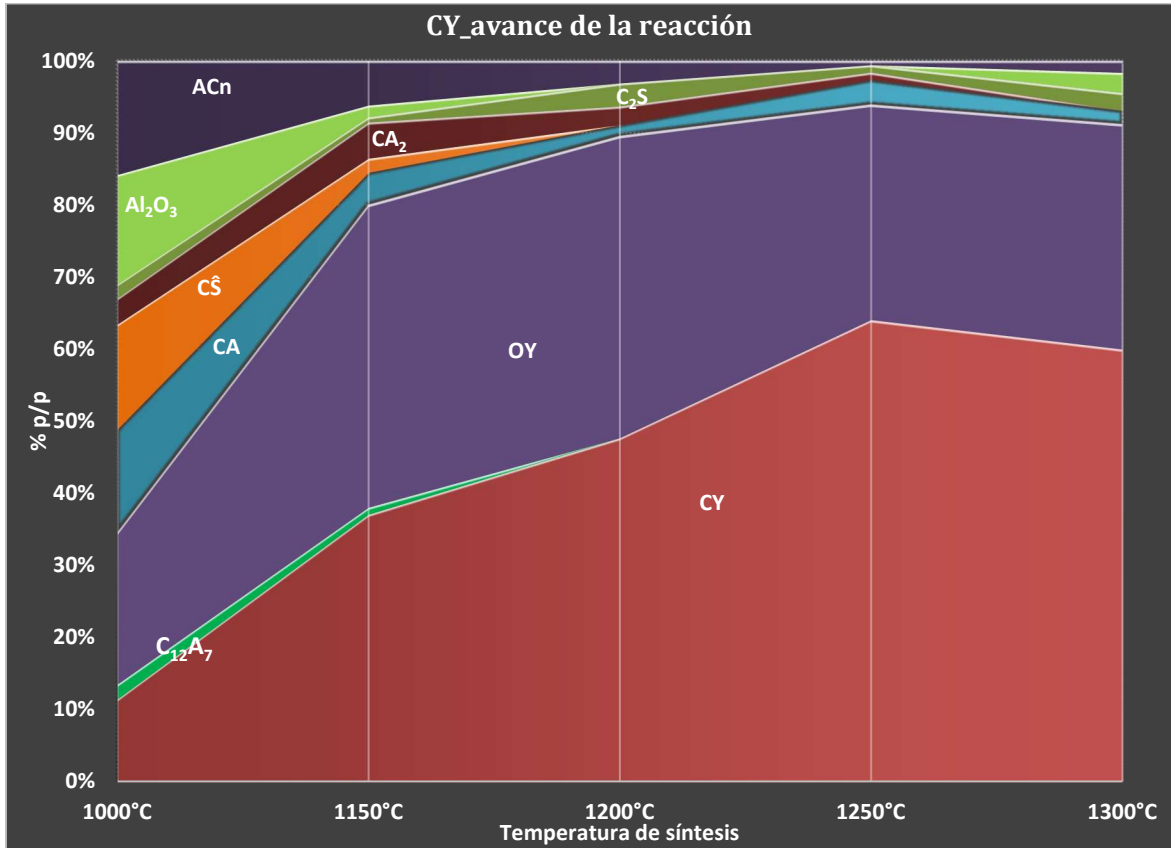


**Figura 7-11.** Diagrama de formación de fases a un mismo tiempo de residencia (4 horas) que presenta la evolución del compuesto OY desde 1000 hasta 1300 °C.

La formación de productos intermedios se hace más evidente con las temperaturas de sinterización más bajas. La mayoría de estos productos son aluminatos cálcicos o reactivos sin reaccionar. Conforme la temperatura y el tiempo de residencia aumentan, se desestabilizan los aluminatos cálcicos debido a la incorporación del azufre en la estructura, entre las partículas de CaO descarbonatadas y en presencia de aluminatos, favoreciendo formación de la fase de interés, la ye'elimita y sus polimorfos, ortorrómbico y cúbico.

En la Figura 7-12, además de presentar en forma gráfica el mecanismo propuesto para la formación del polimorfo pseudo cúbico de la ye'elimita, el cual se presenta en el cemento

CSA en conjunto con la fase OY, como se ha referenciado en estudios previos [71][23], se valida la presencia y/o coexistencia de los dos diferentes polimorfos de ye'elimita en el clinker CSA al mismo tiempo. Este es un resultado importante que ilustra la dependencia de los polimorfos y permite la oportunidad de controlar el contenido de cada una de estas fases al final del proceso de síntesis del clinker CSA y que se reflejará en el cemento CSA final, gracias a la oportunidad que ofrece controlar los tiempos de residencia y la temperatura de reacción. Se debe resaltar que, a partir de las formulaciones y ensayos de quema realizados para CY, se valida su presencia mayoritaria con las caracterizaciones mineralógicas graficadas (Figura 7-12), la presencia de elementos menores  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Na_2O$ , promueven la formación del polimorfo pseudo-cúbico de la ye'elimita, CY, y aunque, dado sus bajos contenido en relación a los demás compuestos, no se logran identificar desde el punto de vista mineralógico alguna fase residual que los represente, se sabe que están incluidos en el patrón definido para CY y que es usado como referencia en el equipo de difracción de rayos X. Se ha determinado que CY coexiste con la fase ortorrómbica de la ye'elimita, OY. Aunque persiste la discusión con relación al mecanismo de reacción que permite pasar de un polimorfo a otro, se sabe que el hierro, al actuar como fundente, permite las inclusiones de dichos elementos menores [96], particularmente el  $Na^+$ , el cual se incorpora en la estructura de la ye'elimita, así como la sílice, ocupando vacancias del aluminio en la estructura de la ye'elimita, cambiando la forma ortorrómbica a una mega estructura pseudo cúbica de la ye'elimita y estabilizando al mismo tiempo dicha fase. Esto explica la presencia de ambas fases al momento de sintetizar CY.



**Figura 7-12.** Diagrama de formación de fases a un mismo tiempo de residencia (4 horas) que presenta la evolución del compuesto CY desde 1000 hasta 1300 °C.

### 7.3. Análisis isotérmico

Se procedió a la cuantificación de fases OY y CY, usando el método Rietveld, y tomando como patrón de comparación los descritos tanto para la fase OY como CY identificada por [71]. A partir de esta cuantificación se logra visualizar como ocurre la formación de las fases polimórficas de interés, su orden de aparición, su progresión o grado de formación, así como la coexistente relación entre la fase ortorrómbica y la fase cúbica. A partir de este análisis isotérmico, a diferentes tiempos de residencia, se puede observar el cambio de concentración de OY y CY en el tiempo, a partir de las reacciones en estado sólido. La fase ye'elimita, sus polimorfos, que predominan en una proporción por encima de 90% en peso se presentaron a las temperaturas de reacción que se definen como ideales para evaluar cada polimorfo. A otras temperaturas inferiores o superiores a la identificada para cada polimorfo, se presentan otras reacciones que compiten con la reacción de formación tanto para OY como para CY. Con este análisis se pueden confirmar cuales son las

temperaturas de formación de cada polimorfo en las que se logra su participación mayoritaria y a la que se realizan los ensayos de validación de la cinética de formación de cada uno de estos compuestos.

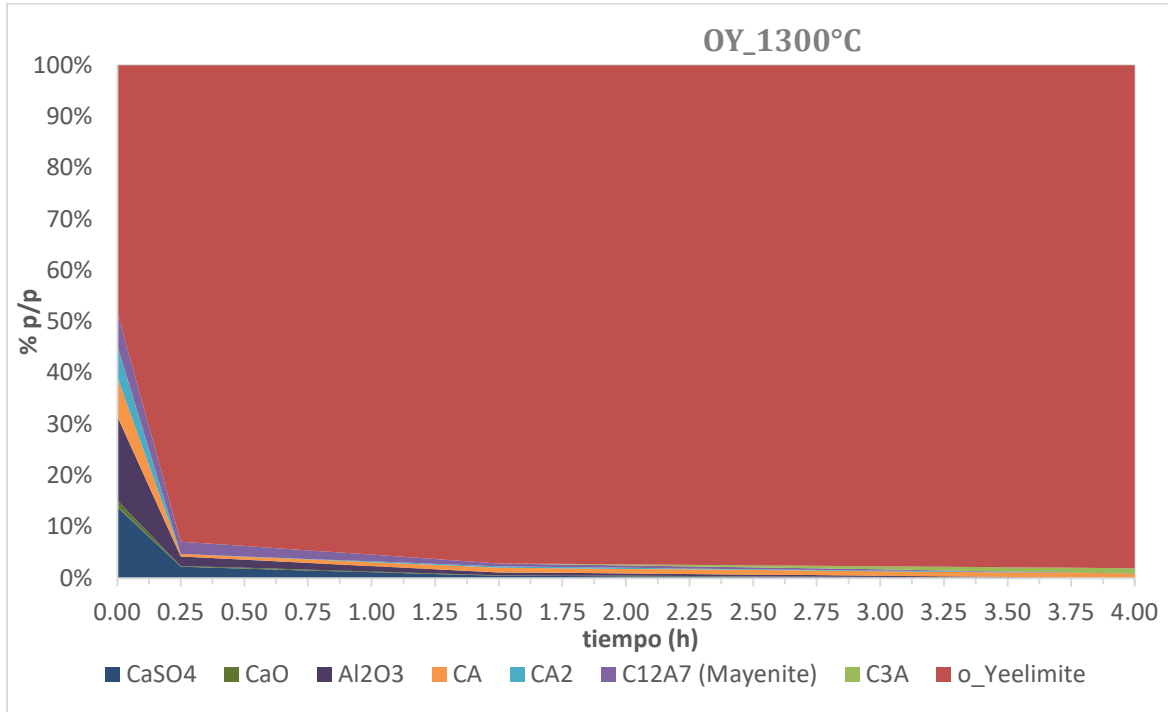
Como resultado de esta experimentación, se realizan los procedimientos de quema isotérmicos y se correlacionaron los diferentes ensayos de sinterización de ambos polimorfos, OY y CY a diferentes tiempos de residencia. Es decir, tomando como referencia una misma temperatura de reacción (correlación isotérmica), la temperatura de sinterización identificada en los análisis no-isotérmicos usados para la propuesta del mecanismo de reacción, pero variando el tiempo de residencia. Al cambiar en dos niveles las temperaturas de reacción definidas para cada polimorfo (temperaturas definidas en Tabla 5-2 y Tabla 5-3) se observa que aquellas temperaturas de formación que maximizan la formación del polimorfo OY y del polimorfo CY, son 1300 °C y 1250 °C, respectivamente. Esto concuerda con lo identificado en los análisis no isotérmicos (Figura 7-11 para OY y Figura 7-12 para CY). En el análisis isotérmico se puede observar no solo el aumento en la concentración de las fases de interés, sino también se logra validar la temperatura de reacción de cada uno de dichos polimorfos, OY y CY, identificada en el análisis no-isotérmico.

A partir de las temperaturas de sinterización de cada una de las fases de la ye'elimita se procede con la cuantificación las fases mayoritarias identificadas a partir de la caracterización mineralógica por LXRPD. A continuación, se presentan el porcentaje en peso de las fases minerales identificadas, el cual fue determinado mediante la metodología de cuantificación de fases por método Rietveld (RQPA, por sus siglas en inglés). La Tabla 7-2 (ver figura representativa anexo 9.2), resume los resultados del RQPA para OY, allí se logra ver como la formación de la fase OY aumenta conforme aumenta el tiempo de residencia a la temperatura de 1300 °C. Se observa como el contenido de ye'elimita al llegar a 1300 °C alcanza una proporción cercana al 45% (0 horas de tiempo de residencia), ese valor se duplica luego de 0.25 horas y alcanza 97.2% a las 4 horas. Las demás fases intermedias, como la mayenita,  $C_{12}A_7$ , los aluminatos cálcicos y materias primas sin reaccionar, disminuyen su porcentaje en proporción inversa a la formación de OY. El contenido de amorfos, ACn, determinados en relación de un estándar interno (Quarzo), se reduce en proporción a la formación de OY.

**Tabla 7-2.** RQPA, en porcentaje en peso, con  $R_{wp}$  (%), para la caracterización mineralógica de OY a 1300 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno

Fase	OY_1300C_0h/%p	OY_1300C_0.25h/%p	OY_1300C_1.5h/%p	OY_1300C_4h/%p
$o\_C_4A_3\bar{S}$	44.9 (2)	90.6 (1)	94.6 (1)	97.2(1)
$C_{12}A_7$	6.1 (2)	2.4 (1)	0.6 (1)	-
$CA_2$	5.7 (4)	-	0.2 (1)	-
$CA$	7.1 (3)	0.5 (2)	0.9 (2)	0.8(2)
$CaSO_4$	12.9 (2)	2.1 (2)	0.4 (1)	0.4(2)
$Ca(OH)_2$	6.4 (2)	0.3 (2)	1.4 (2)	0.2(2)
$CaO$	1.2 (1)	0.2 (1)	0.1 (1)	0.9(2)
$Al_2O_3$	15.3 (2)	1.8 (1)	0.6 (1)	0.5(2)
% Amorfos	0.4	2.3	1.2	0.0
$R_{wp}$	0.0637	0.067	0.0786	0.084

En la Figura 7-13 se presenta la evolución en la formación del compuesto ye'elimita ortorrómbica, OY, a la temperatura de 1300 °C a diferentes tiempos de residencia, a esta temperatura la formación, la ye'elimita ortorrómbica predomina y es mayoritaria respecto a los otros dos niveles de temperatura evaluados. Se debe puede validar en esta gráfica que, para sinterizar la fase ortorrómbica, se requiere una mayor temperatura que para CY. Se debe recordar que para formar OY se usa la formulación química estequiométrica, mientras que para estabilizar la fase CY, se usan pequeños contenidos de Fe, Na y Si. La estabilización de la estructura de OY se logra a partir de la reacción estequiométrica, a una mayor temperatura respecto a CY, sin la necesidad de elementos traza adicionales.



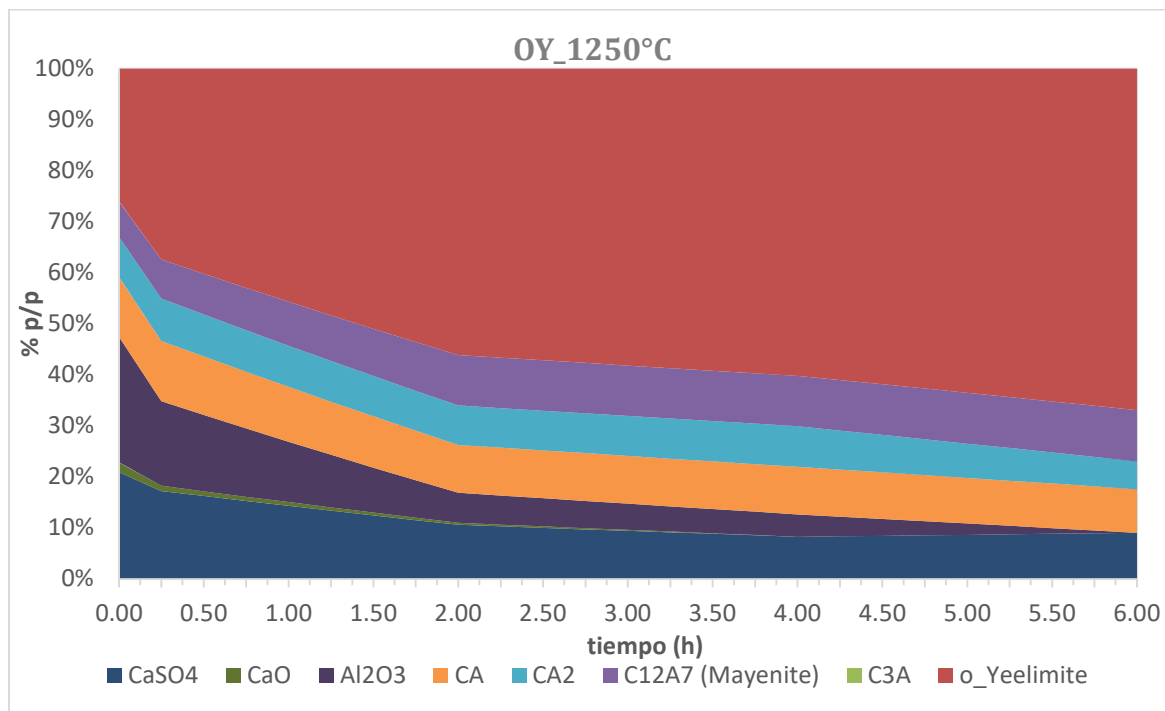
**Figura 7-13.** Tiempo vs  $\alpha$  Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. OY 1300 °C

En la Figura 7-14 se presenta la evolución en la formación de la ye'elimita ortorrómbica, OY, a 1250 °C, a esta temperatura la cantidad (porcentaje en peso % p/p) de ye'elimita OY es mucho menor, comparada con 1300 °C, sin embargo, continúa siendo la fase mayoritaria, incluso hasta 6 horas de tiempo de residencia. La cuantificación de las fases minerales se muestra en la Tabla 7-3, allí se observa una proporción de OY-1250 °C comparativamente menor a un mismo tiempo de residencia (>50%), con solo una diferencia de 50 °C.

**Tabla 7-3.** RQPA, porcentaje en peso, para la caracterización mineralógica de OY a 1250 °C

Fase OY- 1250°C	0.00 h	0.25 h	2.00 h	4.00 h	6.00 h
o_Yeelimita (OY)	22.8%	33.5%	52.9%	57.9%	62.8%
C <sub>3</sub> A	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (Mayenita)	6.2%	6.8%	9.3%	9.5%	9.4%
CA <sub>2</sub>	6.9%	7.5%	7.3%	7.6%	5.1%
CA	10.3%	10.6%	8.9%	9.0%	8.0%
CaSO <sub>4</sub>	18.4%	15.4%	10.0%	7.9%	8.5%
Ca(OH) <sub>2</sub>	10.3%	9.2%	3.4%	2.5%	0.0%
CaO	1.7%	0.9%	0.4%	0.0%	0.0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.6%	14.8%	5.5%	4.2%	0.0%
% Amorfos	1.8%	1.3%	2.3%	1.4%	6.2%





**Figura 7-14.** Evolución isotérmica de las fases durante la sinterización de OY a 1250 °C.

La Figura 7-13 y la Figura 7-14 muestran la sinterización de OY a 1300 °C y 1250 °C respectivamente, se observa como la evolución en la formación de la ye'elimita ocurre de una forma menos acelerada a 1250 °C, debido a la menor temperatura de síntesis. Pero, a una mayor temperatura de sinterización, 1300 °C, y por encima de 0.25 horas, el compuesto de interés, ye'elimita ortorrómbica, ya casi se ha formado en su totalidad para este tiempo de residencia superior a 0.25 horas. Al momento de alcanzar la temperatura de evaluación de 1300 °C (0 tiempo de residencia), el grado de conversión,  $\alpha$ , definido en Ec. 3, ha superado el 44 %. A temperaturas menores el  $\alpha$ , es menor. Con esto se valida la formación de OY con la formulación estequiométrica de los óxidos en su receta durante los ensayos de sinterización, lo cual está en concordancia respecto con lo esperado para esta reacción en estado sólido.

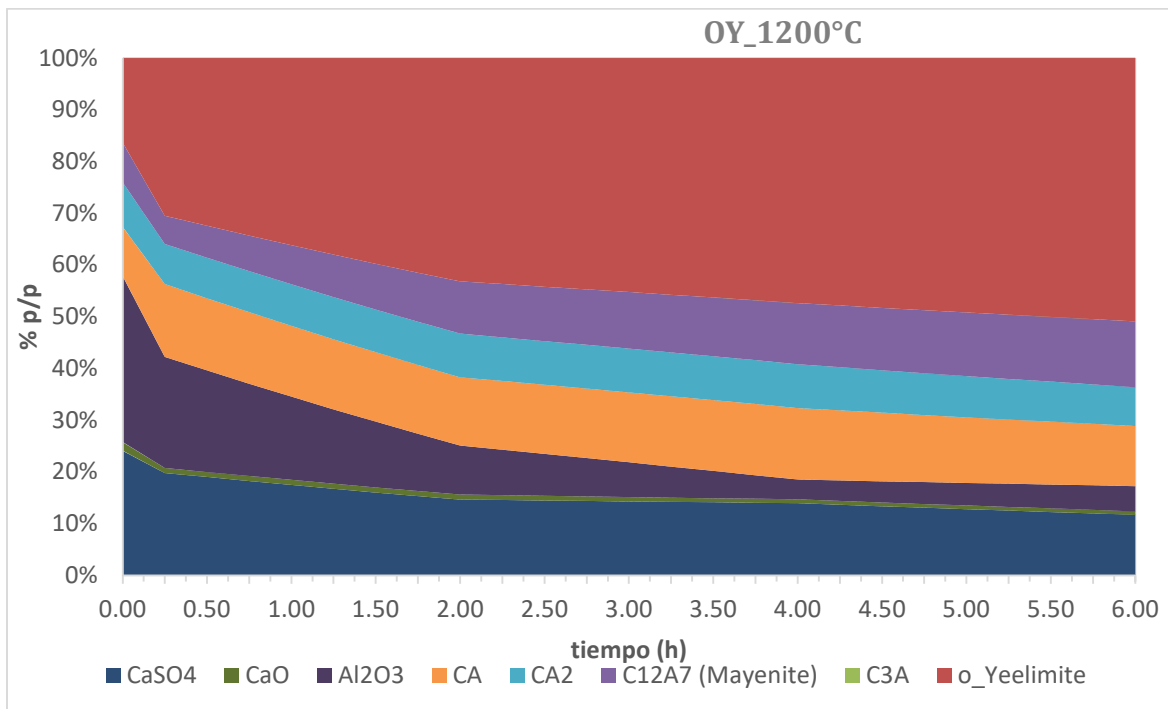
Tal como lo describe [111], el comportamiento termodinámico de formación del compuesto denominado ye'elimita permite identificar que la formación de la ye'elimita ocurre más rápidamente y a menores temperaturas en comparación con los silicatos cálcicos del cemento Portland. En cuanto a la cinética de formación del clinker Portland, investigaciones realizadas por algunas compañías productoras de cemento han propuesto

4 procesos que describen esta cinética de formación del clinker al interior de un horno rotatorio como fue descrito en la Figura 7-10.

A 1200 °C y cero horas de tiempo residencia (Figura 7-15), como era de esperarse, es aún más bajo el porcentaje en peso de OY y predominan los productos intermedios. Los porcentajes en peso se listan en la Tabla 7-4, allí se puede ver que a 6 horas la cantidad de OY es 49.8%, similar a lo alcanzado a 1300 °C, pero con 0.25 h de tiempo de residencia.

**Tabla 7-4.** RQPA, porcentaje en peso, para la caracterización mineralogía de OY a 1200 °C

Fase OY- 1200°C	0.00 h	0.25 h	2.00 h	4.00 h	6.00 h
o_Yeelimita	13.5%	26.5%	40.8%	43.1%	49.8%
C <sub>3</sub> A	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (Mayenita)	6.3%	4.7%	9.6%	10.8%	12.4%
CA <sub>2</sub>	7.1%	6.7%	8.0%	7.7%	7.4%
CA	7.9%	12.2%	12.5%	12.6%	11.4%
CaSO <sub>4</sub>	19.9%	17.2%	13.8%	12.7%	11.5%
Ca(OH) <sub>2</sub>	12.5%	12.7%	5.2%	6.5%	0.5%
CaO	1.4%	0.8%	0.9%	0.7%	0.7%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.4%	18.7%	9.0%	3.5%	4.7%
% Amorfos	5.0%	0.3%	0.3%	2.4%	1.6%



**Figura 7-15.** Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. OY 1200 °C

Con esta experimentación se valida la necesidad de lograr una temperatura de s'ntesis mayor que 1200 °C (en este caso de 1300 °C), durante un tiempo superior a 1.5 horas de reacción, es necesario para lograr la formación de la ye'elimita OY en forma efectiva (mayor a 95%), resaltando que, como se explicó en 5.1, los compuestos sin calcinar fueron preparados estequiométricamente para su posterior calcinación y formación de la OY. Adicionalmente, se puede evidenciar la presencia de OY en forma temprana, esto es, a menores temperaturas que la temperatura objetivo, definida finalmente para cada ensayo, lo cual permite dirigir la modelación matemática de su cinética hacia los mecanismos de difusión y contracción geométrica, teniendo en cuenta como ocurre de los procesos de preparación de los carbonatos presentes en los materiales sin calcinar (descarbonatación de  $\text{CaCO}_3$ , porosidad en la cal libre). Con el CaO disponible luego de la descarbonatación, las reacciones químicas entre los compuestos disponibles toman lugar gracias a los cambios geométricos en las partículas descarbonatadas, más la difusión de aquellos compuestos disponibles (óxidos de aluminio y azufre) hasta encontrarse con los puntos de reacción base CaO. Son los cambios geométricos y la difusión los fenómenos que determinan la ruta de las transformaciones en estado sólido de OY (y también de CY). La experimentación realizada en esta investigación, con diferentes sinterizaciones que sistemáticamente fueron ejecutadas con curvas de calentamiento, sostenimiento y temperaturas de sinterización previamente definidas (sección 5.1) apoyan la determinación del fenómeno de combinación de compuestos y posteriormente el modelo cinético que describe la formación de cada polimorfo de la ye'elimita.

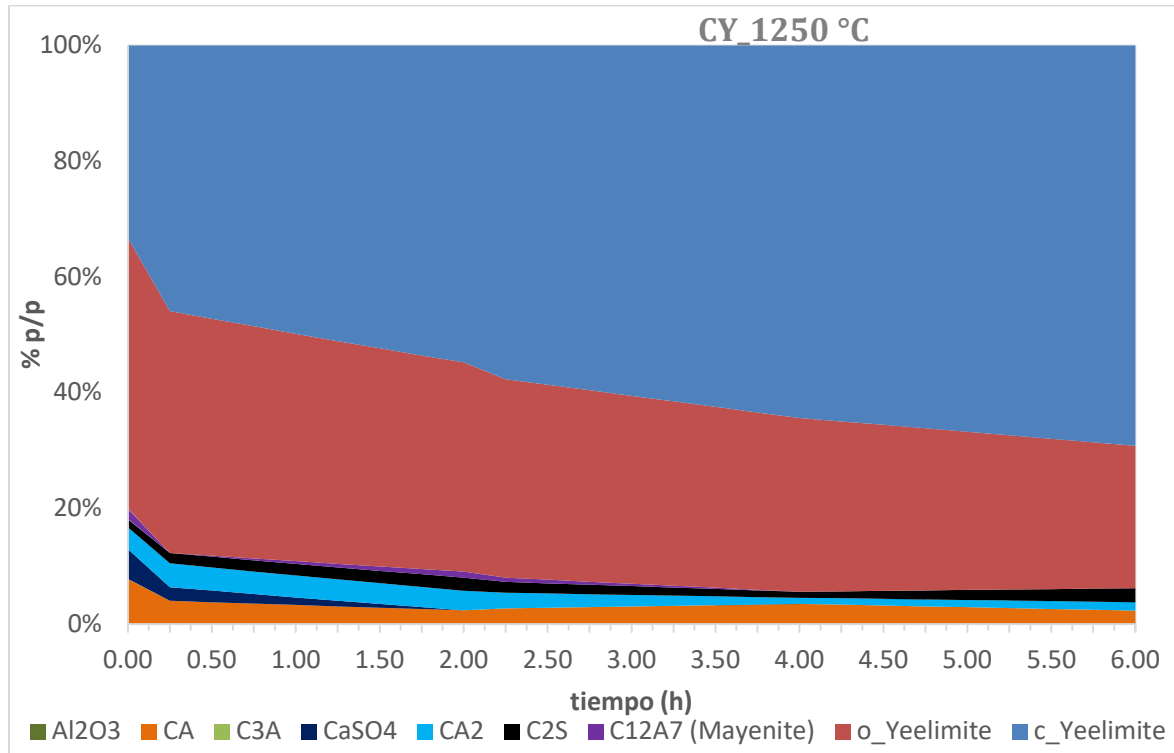
En el caso de la ye'elimita cúbica, CY (Tabla 7-5), se presenta el crecimiento isotérmico de la fase CY en función del tiempo y el decrecimiento correspondiente de la fase OY (la cual aparece en esta síntesis de CY), desde 0 a 6 horas, el %CY incrementa de 29.9% hasta 67.6% y %OY se reduce de 42% hasta 24%. A la temperatura de 1250 °C la presencia de los reactivos iniciales es nula y la fase ye'elimita es mayoritaria, teniendo en cuenta sus diferentes polimorfos. Finalmente, a las 6 horas de tiempo de residencia se presenta una estabilización en la proporción de ye'elimita total (suma de CY + OY), con lo cual se concluye que 4 horas de tiempo de residencia permite lograr el mayor grado de reacción para las condiciones de ensayo evaluadas. La Figura 7-16 muestra gráficamente los resultados del análisis isotérmico de CY a 1250 °C, allí se ilustra la presencia mayoritaria de ye'elimita (CY y OY) durante los diferentes tiempos de residencia entre 0 horas y 6 horas. La mayor cantidad de ye'elimita se alcanza a 4 horas (aproximadamente

92%). CY aumenta en proporción a la desaparición de OY y continúa aumentando luego de 4 horas de reacción, sin embargo, se presenta un menor decrecimiento o un nivel de estabilización de OY hasta las 6 horas de reacción. Por lo tanto, 4 horas es el tiempo de conversión para la mezcla y las condiciones de reacción evaluadas.

**Tabla 7-5.** RQPA, en porcentaje en peso, con  $R_{wp}$  (%), para la caracterización mineralogía de CY coexistiendo con OY a 1250 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.

Phase CY_1250°C	0h/%p	0.25h/%p	2h/%p	4h/%p	6h/%p
c_ $C_4A_3\bar{S}$	29.9 (9)	42.8 (8)	54.0 (7)	62.1 (6)	67.6(5)
o_ $C_4A_3\bar{S}$	42.0 (8)	38.9 (8)	35.6 (8)	29.0 (9)	24.0 (9)
$C_{12}A_7$	1.6 (2)	-	1.0 (2)	-	-
CA	7.0 (4)	3.7 (2)	2.3 (3)	3.3 (3)	2.2 (2)
$CaSO_4$	4.7 (2)	2.2 (1)	-	-	-
$CA_2$	3.4 (4)	3.8 (5)	3.4 (2)	1.0 (1)	1.4 (2)
$C_2S$	1.3 (2)	1.7 (2)	2.2 (3)	-	2.4 (2)
ACn	10.1	6.8	1.5	4.6	2.3
<b>Rwp</b>	0.0743	0.0744	0.0781	0.0855	0.0858

Como se mencionó, una de las fases presentes de la síntesis de la ye'elimita cúbica es la ye'elimita ortorrómbica, la cual es sintetizada a partir de la composición estequiométrica de su fórmula química. La estructura ortorrómbica de la ye'elimita con grupo espacial Pcc2 predomina en los cementos CSA producidos y comercializados a nivel industrial. Pero, adicionalmente, se presenta una estructura cúbica, o más precisamente descrita como pseudo-cúbica [23], de menor desorden estructural y menor tamaño de celda unitaria respecto al polimorfo ortorrómbico, y ocurre gracias a la incorporación de algunos elementos que participan en menor proporción, en la estructura de la ye'elimita, CY. La estructura de la ye'elimita pseudo-cúbica (CY), cuya celda unitaria es de menor tamaño respecto a la OY gracias a que se comparte una de las cara del tetraedro de  $SO_4$  y el octaedro  $CaO_6$ , no se consolida CY completamente al inicio del proceso de reacción, sino que va formándose y creciendo en proporción a OY, ya que ambas coexisten al avanzar la reacción debido a la incorporación de los dopantes Fe, Na y Si, los dos primeros reducen la temperatura de formación de la fase CY y Na y Si se incorporan en la estructura, aunque estos también se encuentran en muy baja cantidad. El patrón de referencia para la comparación requerida para la cuantificación por difracción de rayos X de la fase, considera la modificación de la estructura y la inclusión de los modificadores de red, es así como se logra identificar la presencia de ambos polimorfos y su variación uno respecto al otro (ver Figura 7-16, Figura 7-17 y Figura 7-18).



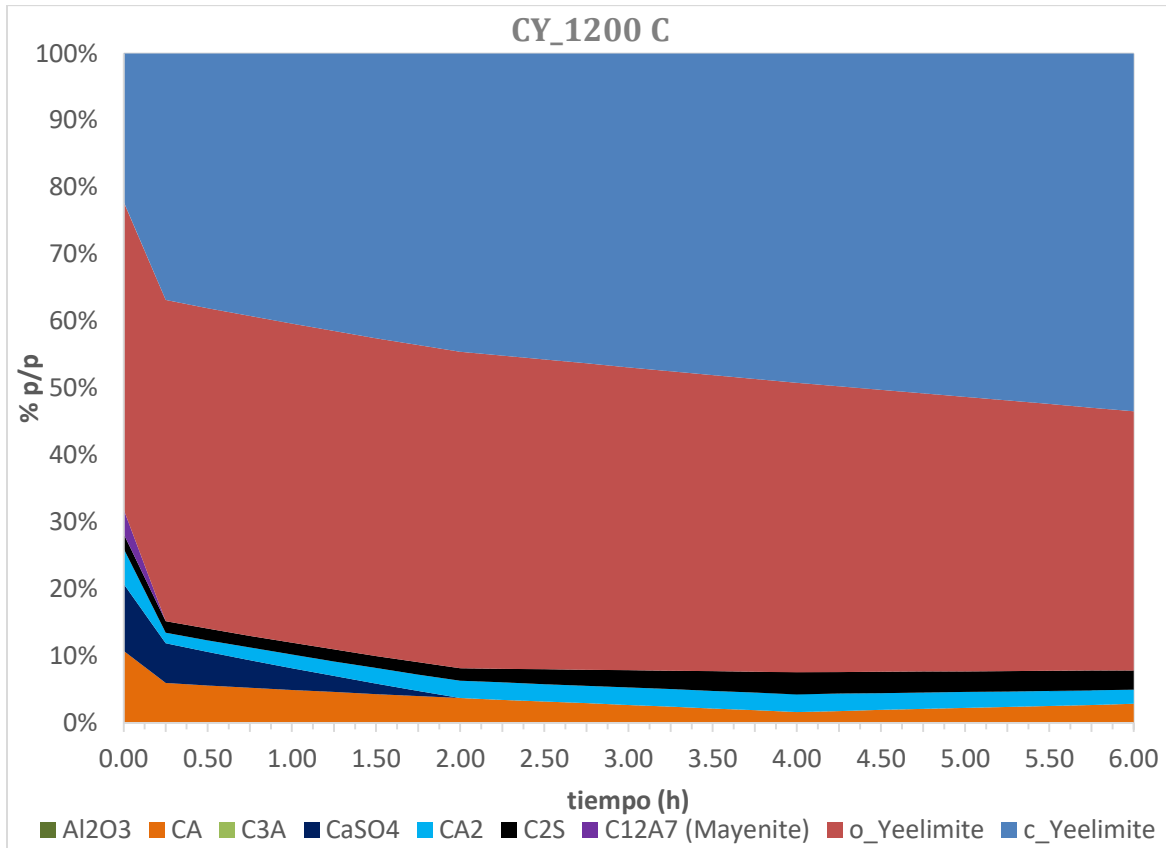
**Figura 7-16.** Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1250 °C

En la Tabla 7-6 se observan los porcentajes de cada fase de ye'elimita sinterizada a la temperatura de 1200 °C, usando la formulación de CY. Se alcanzan cantidades de ye'elimita por debajo de 90%, CY hasta 51% y OY presenta una disminución a las 6 horas de sinterización, cuando se aprecia un valor más alto en la fracción másica de algunos aluminatos, silicato cálcico y de la fase amorfa. La Figura 7-17 representa gráficamente la síntesis de CY a 1200 °C, en la gráfica se ilustra la aparición de fases intermedias no deseadas a las 6 horas de tiempo de residencia.

**Tabla 7-6.** RQPA, en porcentaje en peso, para CY coexistiendo con OY a 1200 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.

Fases a 1200 °C	0.00 h	0.25 h	2.00 h	4.00 h	6.00 h
c_Ye'elimita	19.5%	32.4%	43.7%	47.7%	51.0%
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (Mayenita)	3.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C <sub>3</sub> A	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
o_Ye'elimita	40.4%	42.2%	46.3%	41.9%	37.0%
CA	9.4%	5.2%	3.6%	1.6%	2.7%
CaSO <sub>4</sub>	8.8%	5.2%	0.0%	0.0%	0.0%
CA <sub>2</sub>	4.6%	1.4%	2.5%	2.6%	2.0%
C <sub>2</sub> S	1.9%	1.5%	1.8%	3.2%	2.8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

% Amorphous	12.2%	12.1%	2.0%	3.1%	4.5%
-------------	-------	-------	------	------	------



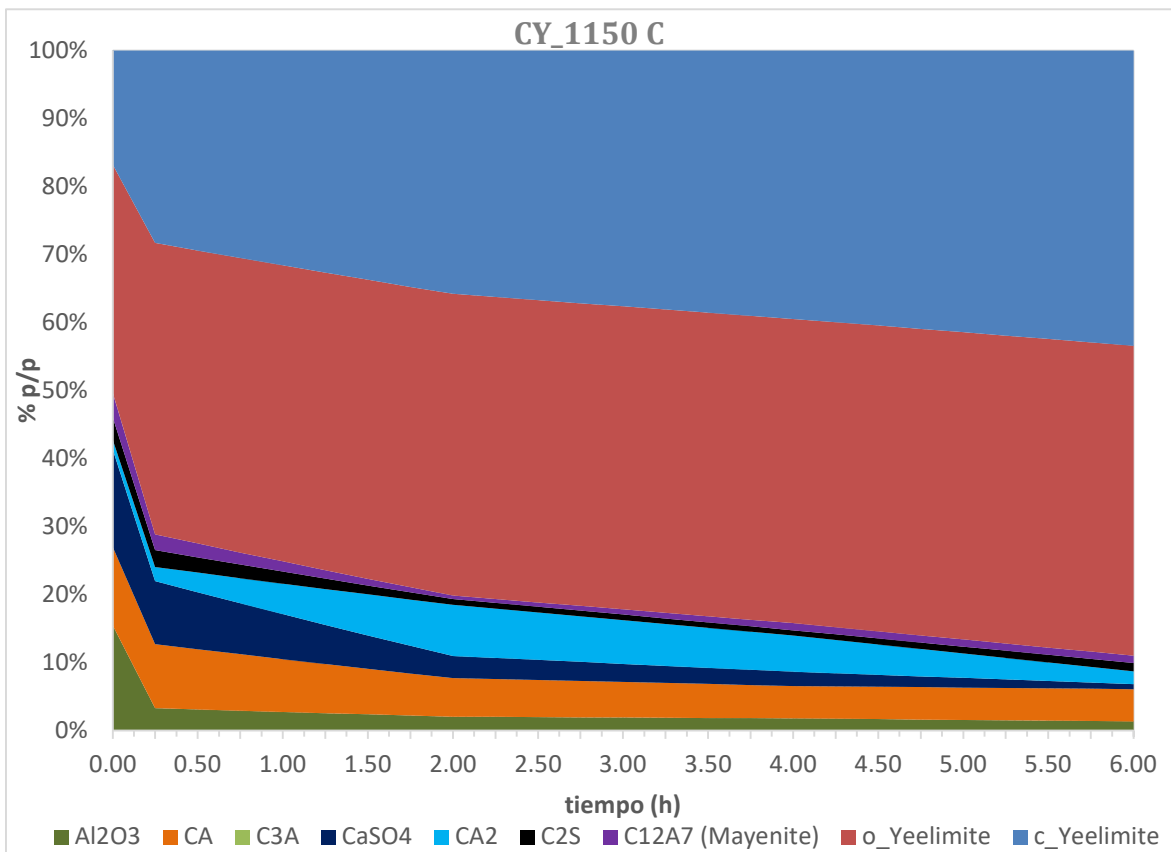
**Figura 7-17.** Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1200 °C

Finalmente fueron realizados ensayos a 1150 °C para la producción de CY, dichos ensayos se representan gráficamente en la Figura 7-18. Allí se observa la presencia de reactivos sin reaccionar hasta las 6 horas de tiempo de residencia y la presencia de aluminatos cálcicos, aunque los porcentajes de dichos compuestos se van reduciendo, siempre permanecen hasta finalizar la síntesis. A esta temperatura la reversión o la formación de mayor contenido de amorfos no se puede evidenciar, la temperatura es muy baja. En la Tabla 7-7 se observan como los porcentajes en peso de CY evolucionan lentamente, mientras que la fase OY, luego de 0.25 horas, prácticamente parece inalterable. La fase CY se encuentra en un menor porcentaje en peso respecto a la fase OY. Este es un hallazgo interesante, que puede abrir una nueva línea de investigación en la que se logre profundizar sobre la posibilidad de tener un cemento CSA con más lento desarrollo de resistencias o desempeño a edades iniciales, pero con unos requerimientos energéticos más bajos durante su síntesis.

**Tabla 7-7.** RQPA, en porcentaje en peso, para CY coexistiendo con OY a 1150 °C en diferentes tiempos de permanencia en el horno.

Fases a 1150°C	0	0.25	2	4	6
c_Ye'elimita	14.8%	25.4%	33.8%	37.0%	40.7%
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (Mayenita)	3.2%	2.1%	0.5%	1.0%	1.0%
C <sub>3</sub> A	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
o_Ye'elimita	29.6%	38.5%	41.9%	42.0%	42.8%
CA	10.2%	8.5%	5.4%	4.5%	4.4%
CaSO <sub>4</sub>	12.7%	8.3%	3.1%	2.0%	0.7%
CA <sub>2</sub>	1.3%	1.9%	7.1%	5.0%	1.8%
C <sub>2</sub> S	2.9%	2.2%	0.8%	0.7%	1.2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6%	2.9%	1.9%	1.6%	1.2%
% Amorfos	11.8%	10.2%	5.6%	6.2%	6.2%

A partir de esos ensayos isotérmicos, tomando varios niveles para la temperatura de sinterización, se puede validar que la temperatura de síntesis de la fase CY es 1250 °C. A esta temperatura se logra maximizar la presencia de la fase ye'elimita, particularmente la mayor cantidad de CY en peso, usando la formulación definida según la ecuación Ec. 12.



**Figura 7-18.** Evolución de las reacciones de sinterización durante la experimentación. CY 1150 °C

La existencia de ambos polimorfos se observa en todos los ensayos de caracterización de CY, particularmente se detecta la fase OY como la fase mayoritaria en proporción a las otras, luego se transforma progresivamente por ayuda de los compuestos mineralizadores para formar más de la fase CY. A partir del análisis mineralógico, la caracterización de cada uno de los polimorfos por difracción de rayos X y el patrón de referencia que es usado para la cuantificación de las fases minerales, RQPA (referencia creada en investigaciones previas [23][68]) se logra la cuantificación precisa de CY y OY en la síntesis de CY. Teniendo la información más precisa de la fase pseudo-cúbica, esto es, un patrón de comparación más fidedigno, se obtiene la mejor cuantificación mineralógica en los análisis de validación realizados en esta investigación usando el método Rietveld. Los dopantes fueron usados en una proporción inferior al 3% y todos fueron incorporados al mismo tiempo, con el objetivo de lograr estabilizar la fase cúbica [112].

#### **7.4. Resultados de evolución mineralógica en cámara térmica.**

Como se mencionó en la sección 5.1.5, para contribuir a la determinación de los parámetros clave de la sinterización de las fases OY y CY y validarlos, se realizaron ensayos de síntesis en cámara térmica acoplada a equipo de difracción de rayos X (no-isotérmicos e isotérmicos). Los resultados de la síntesis en la cámara térmica del equipo de difracción que corresponden a un análisis no-isotérmico se ejecutaron usando el rango de temperatura entre 900 °C y 1200 °C (según el rango disponible en el equipo de difracción). También se realizaron los análisis a la máxima temperatura disponible en la cámara térmica, pero a diferentes tiempos de residencia, dichos difracto-gramas muestran la evolución de las fases OY y CY en función del tiempo y a una misma temperatura (isotérmicamente). Adicionalmente, estos ensayos permitieron obtener información sobre las potenciales cantidades de fases de interés y su presencia en función del tiempo y de la temperatura. Esta información se correlaciona con los gráficos obtenidos en el mecanismo de reacción previamente planteado, principalmente respecto a la formación de ye'elimita, OY y CY, cuyos picos característicos van creciendo en proporción a la temperatura y al tiempo de residencia del material de reacción.

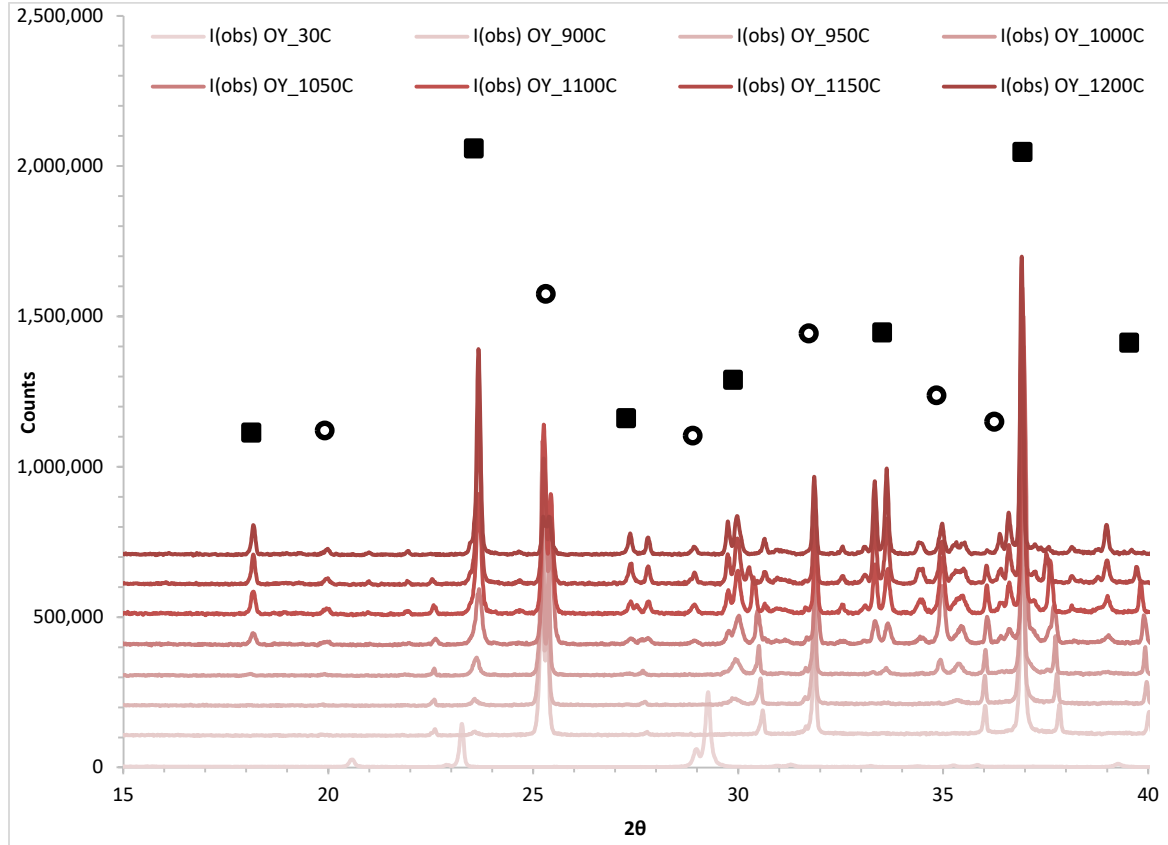
La interpretación gráfica, desde la Figura 7-13 hasta la Figura 7-18, del grado de reacción de cada uno de los polimorfos de ye'elimita, OY y CY, versus el tiempo de residencia representan un insumo valioso para la identificación de temperatura y tiempo de



residencia. En dichas gráficas se analiza la conversión isotérmica de los reactivos en productos. Como se concluye y valida en la sección anterior, el más alto grado de conversión se logra con la temperatura más alta previamente definida para cada compuesto polimórfico, 1300 °C OY y 1250 °C CY y con un tiempo de residencia de 4 horas, en el cual se forma la mayor cantidad de material, OY y CY. Particularmente, en el ensayo usando la cámara térmica se limita a temperaturas hasta 1200 °C, el tiempo de residencia definido fue hasta 2 horas, para evitar el deterioro del crisol cerámico disponible y del equipo; con estos resultados cualitativos obtenidos durante esta fase de investigación, se pudo comprobar que los dopantes y fundentes tienen un efecto en la formación y estabilización de la CY, tal como se explica más adelante. Conforme aumenta la temperatura (termodinámica) y el tiempo de residencia (la cinética) se evidencia el favorecimiento de la fase OY al principio de la sinterización en cada mezcla y luego la aparición de la fase CY. Así pues, para realizar el seguimiento de la evolución de las fases se definen varias temperaturas entre 900 °C y 1200 °C en las que es tomado un espectro de rayos X y en el que se identifican las fases de interés, OY y CY. Se muestra que, mientras que las fases OY y CY, van aumentando y siendo cada vez más evidentes a medida que aumenta el tiempo de residencia y la temperatura de sinterización, hasta la temperatura límite del ensayo, los reactivos van desapareciendo. Esto se evidencia gracias a la mayor esbeltez de los picos y menor ruido asociado a los espectros de difracción. A continuación, se discuten los resultados de los análisis realizados en la cámara térmica ( $CuK\alpha_1$ ).

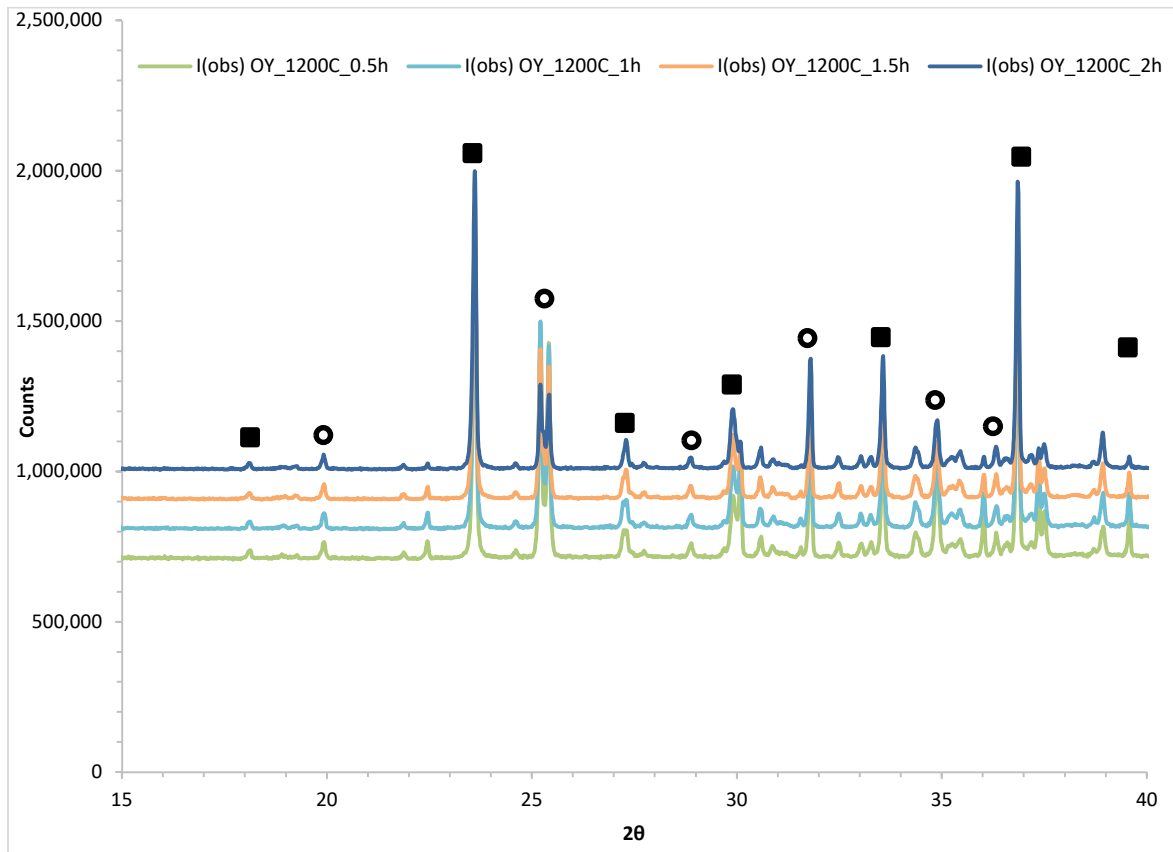
La Figura 7-19 muestra la progresión en la formación de la fase OY en la cámara térmica, en esta ocasión se evalúa la evolución de OY con el cambio de temperatura, un análisis no isotérmico, dado que se varía la temperatura desde 30 °C hasta 1200 °C. El análisis el pico característico del polimorfo OY, de nuevo, coincide con el análisis realizado previamente (Figura 7-8), dada la limitación de temperatura en la cámara térmica disponible para este ensayo, solo se pudo alcanzar la temperatura de 1200 °C. Sin embargo, la tendencia en el aumento de la concentración del polimorfo OY se evidencia principalmente en la evolución de los picos alcanzados en 18 y 23,6 ° $2\theta$ , lo cual confirma la formación de OY a partir de reacción estequiométrica en estado sólido de los compuestos referidos en 5.1. Se observa que parte del sulfato de calcio queda remanente, durante la temperatura analizada, varios aluminatos cálcicos quedan también disponibles. El análisis isotérmico que se realiza a 1200 °C, durante 2 horas (Figura 7-20), los picos

asociados a OY aparecen con mayores conteos y son más esbeltos, dando cuenta de un mayor porcentaje de la fase cristalina OY.

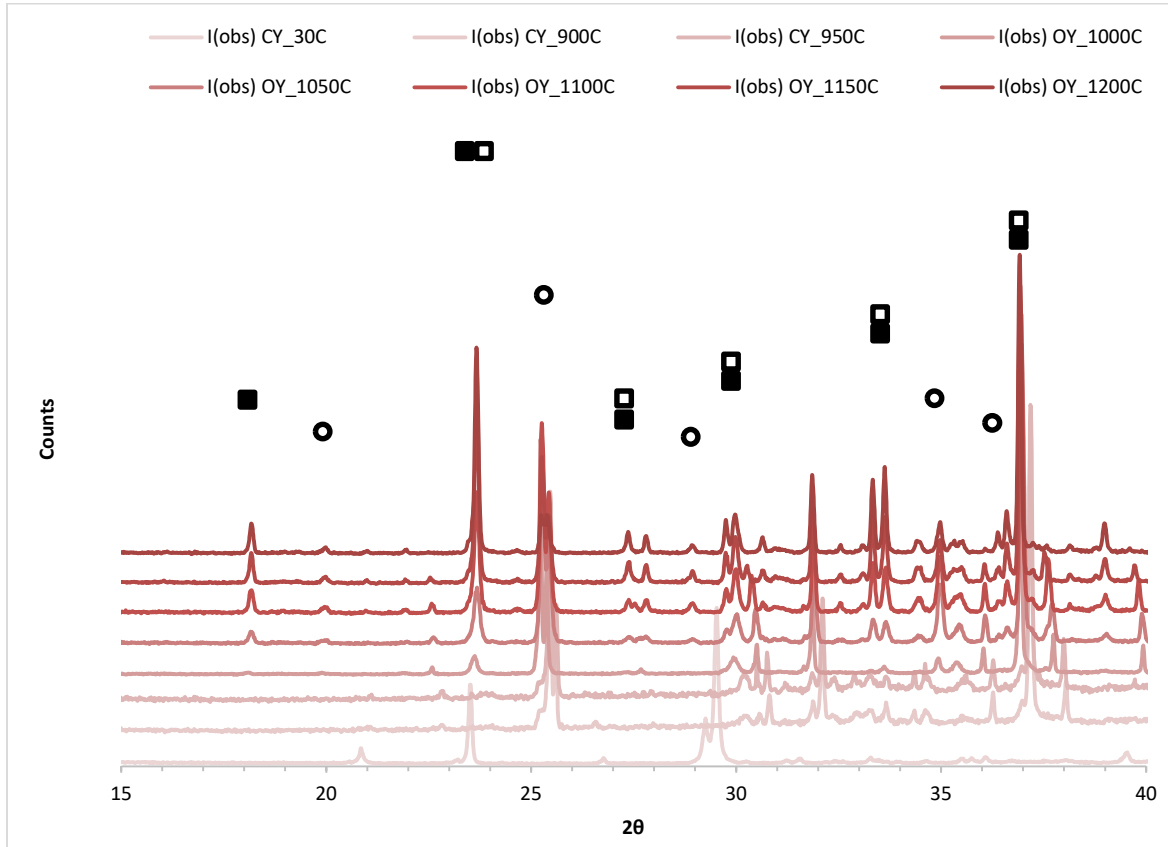


**Figura 7-19.** Evolución no isotérmica de ye'elimita ortorrómbica. Cámara térmica DRX. Nomenclatura ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio  $C\bar{S}$ .

De forma análoga se analiza la progresión en la formación de la fase CY en forma no isotérmica ente 30 °C y 1200 °C, Figura 7-21, la tendencia de crecimiento es similar a OY, solo que se identifica mayoritariamente la fase CY (Figura 7-21). Dado que el pico a 18 °2θ se percibe, siendo este último el pico característico del polimorfo OY, se concluye que la fase OY y los elementos menores son base para la transición hacia la fase CY, en las condiciones de temperatura y tiempo de residencia disponibles en este ensayo. En el caso del ensayo en cámara térmica para CY, la fase OY se detecta claramente en el difractograma.

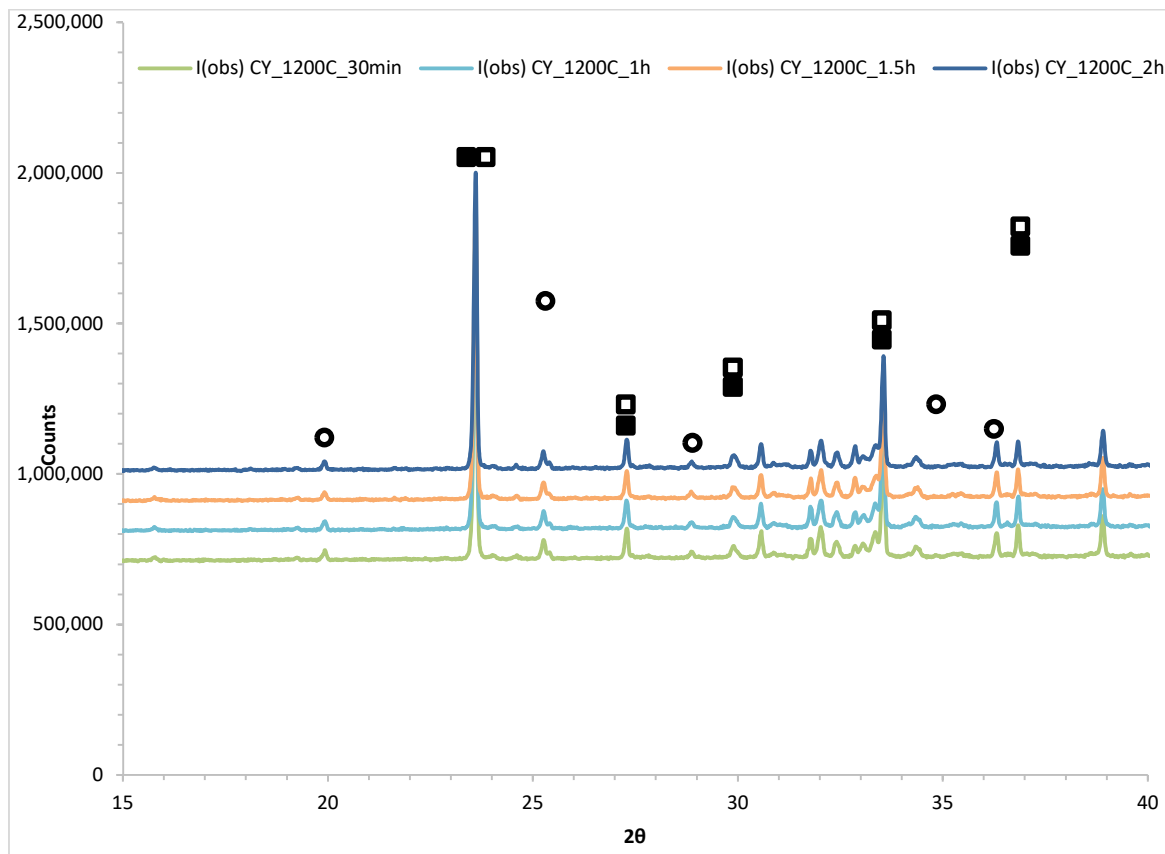


**Figura 7-20.** Evolución isotérmica de ye'elimita ortorrómbica. Cámara térmica DRX. Nomenclatura ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio  $\overline{CS}$ .



**Figura 7-21.** Evolución no isotérmica de ye'elimita pseudocúbica, CY. Cámara térmica acoplada a DRX: ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio  $C\bar{S}$ .

La ye'elimita ortorrómbica, en este experimento de difracción de rayos X con cámara térmica, empieza a cambiar a la forma cúbica, lo cual se hace más evidente a la temperatura de calentamiento disponible de 1200 °C, y gracias al efecto de los compuestos menores. Cabe resaltar que, en el análisis isotérmico a 1200 °C, la no presencia de OY si es clara, particularmente asociado a la ausencia de su pico característico alrededor de 18 °2θ (Figura 7-22), se observa como mejora la altura de los picos y su esbeltes, asociado a la formación de la CY en mayor proporción y grado de cristalinidad.



**Figura 7-22.** Evolución isotérmica de ye'elimita pseudocúbica, CY. Cámara térmica acoplada a DRX: ■ ye'elimita ortorrómbica, □ ye'elimita cúbica, ○ sulfato de calcio  $\text{CS}$ .

Así pues, los ensayos de caracterización termogravimétrica, los ensayos de sinterización isotérmica y no isotérmica, la caracterización por difracción de rayos X, se puede validar y definir las temperaturas y tiempos de residencia que permiten sintetizar el mayor porcentaje de cada una de las fases, OY y CY. Los resultados de los ensayos realizados, usando óxidos grado reactivo, a una granulometría cuyo D50 es inferior a 75 micras, usando temperaturas de sinterización hasta 1300 °C, y logrando grados de reacción superiores a 94% en cada fase sinterizada, se puede confirmar que a través de la reacción en estado sólido se logra la formación de la ye'elimita y particularmente la formación de cada polimorfo a temperaturas entre 1250 °C y 1300 °C. Se confirma que ambos polimorfos se sintetizan mediante reacciones en estado sólido en un horno eléctrico, ambos polimorfos se producen en forma similar. La secuencia de reacciones sugerida para ambos polimorfos se corrobora con los gráficos de evolución de las fases (Figura 7-11 a Figura 7-18). Se observa la presencia temprana de aluminatos cálcicos, este es un factor

común con la sinterización de clinker OPC, el cual permite aportar a la definición del mecanismo cinético de formación de OY y CY, ya que dichos aluminatos están precedidos por la cal, proveniente de la descarbonatación de los carbonatos y la disponibilidad de puntos de nucleación en los que se depositan los aluminatos. Así como para el clinker OPC, la liberación de  $CO_2$  en el proceso de descarbonatación, agrega porosidad al óxido de calcio y genera puntos de activación, los cuales están disponibles para que otros reactantes se combinen creando diferentes compuestos, alterando la geometría de la partícula de cal y dando lugar a la formación de otras fases cristalinas de mayor tamaño y complejidad (OY y CY). Finalmente, la forma en como ocurre la incorporación posterior de ion sulfato, como elemento clave para la formación de cada uno de los polimorfos, así como la estabilización de uno u otro polimorfo, está influenciado por los elementos menores incluidos en la formulación. Se identifica entonces, como característica común, que la reacción de formación de OY y CY ocurre entre materiales sólidos, calentados a altas temperaturas, estabilizados gracias a la proporción estequiométrica de los reactantes y la inclusión de agentes estabilizadores de red, adicionalmente, al ser enfriados con aire inducido se asegura la no reversión de la reacción de formación de los polimorfos.

La similitud encontrada con el proceso de formación de los minerales sintéticos del cemento OPC durante esta experimentación, está en concordancia con lo que muchos productores de cemento realizan actualmente, que es la adaptación de sus procesos usados para producción OPC, ahora para la producción de CSA. De igual forma, la experimentación nos permite identificar que, dada la reacción en estado sólido, los modelos cinéticos que describen la formación de OY y CY corresponderán también una reacción en estado sólido. Esto también coincide con lo que ha sido reportado por otros autores ([21]), quienes sugieren una cinética basada en el efecto difusivo propuesto por Jander para describir la reacción en estado sólido de formación de la ye'elimita, pero no han asociado o particularizado si dicha cinética corresponde a la formación de OY o CY, por lo que el resultado no se extrapola hacia la formación de uno u otro. Este trabajo de investigación aporta a la determinación de un modelo que describe la formación de cada uno de los polimorfos, los cuales poseen diferencias que influyen en el desempeño del cemento CSA. Así pues, este trabajo sugiere como resultado principal la discriminación de las fases para obtener diferentes cantidades de estas en la producción del cemento CSA. A partir de los resultados de este trabajo de investigación es se ha podido encontrar un modelo que permite validar la formación de CY a partir de la coexistencia de OY y CY,

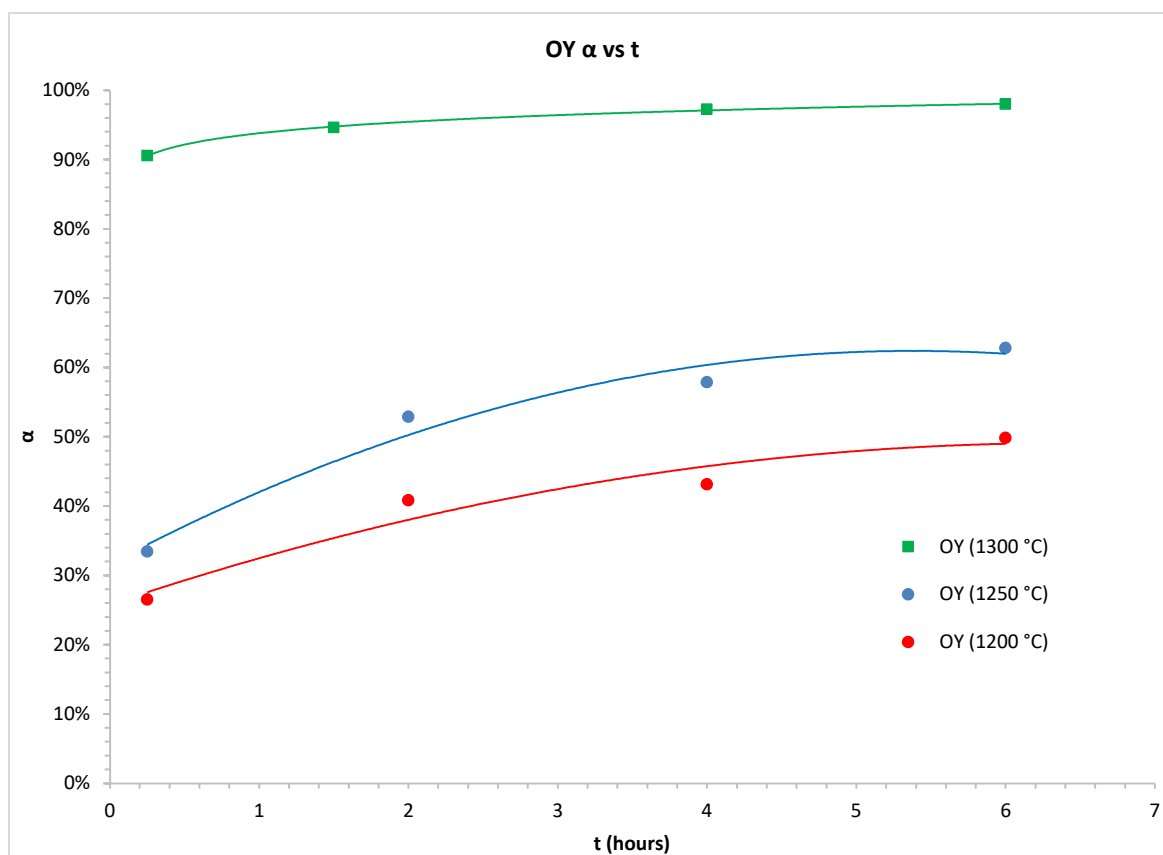
y gracias a los análisis no isotérmicos presentados anteriormente y basados en la metodología de ensayos usando reacciones en estado sólido, se puede identificar que a partir de la descarbonatación, la partículas de CaO disponible, deben sufrir un cambio en su geometría de partícula por la liberación de CO<sub>2</sub>, dejando puntos de activación para que los aluminatos puedan depositarse y/o transportarse por la estructura porosa de la partícula de CaO y permitir la formación temprana de aluminatos cálcicos. Así pues, la probabilidad de tener un efecto de contracción geométrica en la partícula de cal y difusión de los aluminatos a través de esta es alta, dado el comportamiento observado tanto en OY y CY, como en las demás fases en tránsito presentadas en las Figura 7-13 a Figura 7-18 (análisis isotérmico).

Por lo tanto, el método de síntesis usado (reacciones en estado sólido) dirige la determinación del modelo teniendo en cuenta en los fenómenos de contracción geométrica (a parte de la descomposición del carbonato de calcio y la reacción de la cal resultante con los óxidos de aluminio), nucleación y crecimiento (por la cristalización evidenciada en los análisis de DSC) y en los fenómenos difusivos (asociada a la penetración de los óxidos de aluminio y sulfato observado en la progresiva aparición las fases intermedias hasta OY y CY que han sido identificadas como fases mayoritarias) como determinantes de la cinética de formación. Más adelante se presentarán los análisis de correlación que han sido usados para la determinación y construcción del modelo cinético tanto para CY como OY. Se mostrará cómo los modelos para la reacción en estado sólido propuestos en esta tesis interpretan adecuadamente la reacción de sinterización de los polimorfos de ye'elimita.

### **7.5. Resultados de modelo cinético.**

Como se explica en la metodología, el objetivo del análisis cinético es identificar cuál de las ecuaciones de velocidad referenciadas, [90], se ajusta mejor a los datos experimentales para la relación entre el grado de conversión ( $\alpha$ ) y el tiempo, o la derivada (expresión de velocidad) con relación al tiempo, o la integral de la expresión de velocidad en relación con el tiempo (Tabla 3-2). A partir de las curvas isotérmicas aplicadas sobre cada uno de los polimorfos y teniendo en cuenta los resultados isotérmicos realizados a diferentes niveles de temperaturas, se puede validar la representatividad de uno u otro modelo respecto a la velocidad de reacción o de formación del compuesto de interés comparando las curvas de cada modelo presentadas en la Figura 3-4, se debe tener en cuenta que ambos polimorfos OY y CY tienen tiempos de inducción particulares caracterizados por la

temperatura de reacción definida y que la velocidad de calentamiento durante las pruebas experimentales es idéntica para ambos, el análisis cinético, los tiempos de reacción, se consideran a partir del final del tiempo de inducción, es decir se descuentan los respectivos tiempos de inducción para iniciar el tiempo de residencia. La Figura 7-23 muestra la relación entre el grado de conversión,  $\alpha$ , y el tiempo de residencia,  $t$ , para OY, en los diferentes niveles de temperatura experimentados para este polimorfo. En esta gráfica se observa que, para la curva isotérmica a 1300 °C, se presentan los mayores valores de  $\alpha$  en el tiempo, esta curva se asemeja a un modelo cinético difusivo o de grado de reacción, las curvas isotérmicas a 1250 °C y 1200 °C se asemejan a los modelos cinéticos difusivos, esta primera aproximación se hace comparando con las gráficas teóricas presentadas en la Figura 3-4.

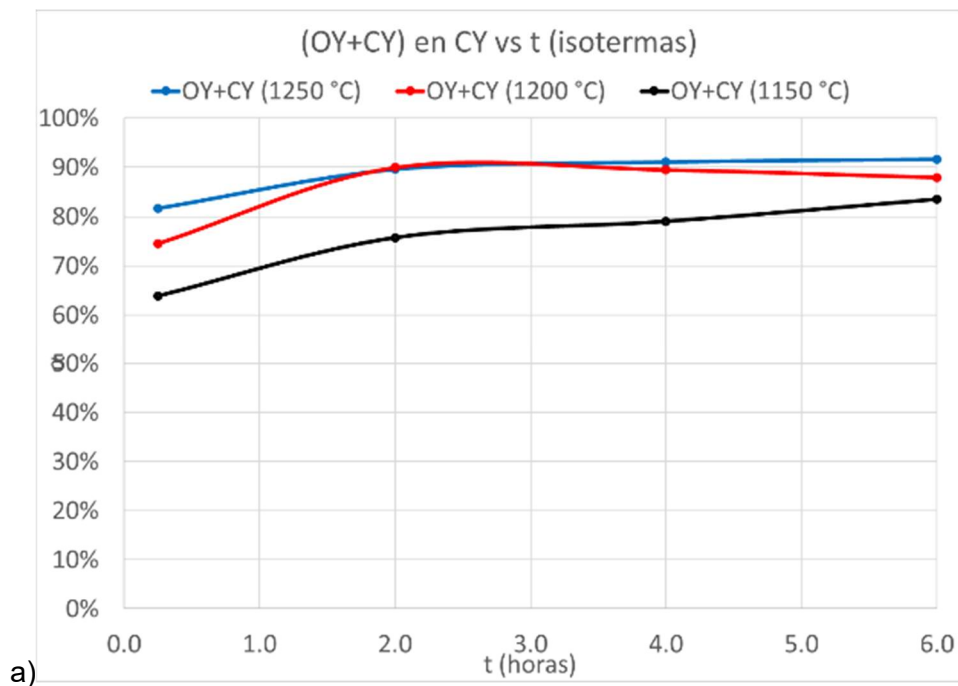


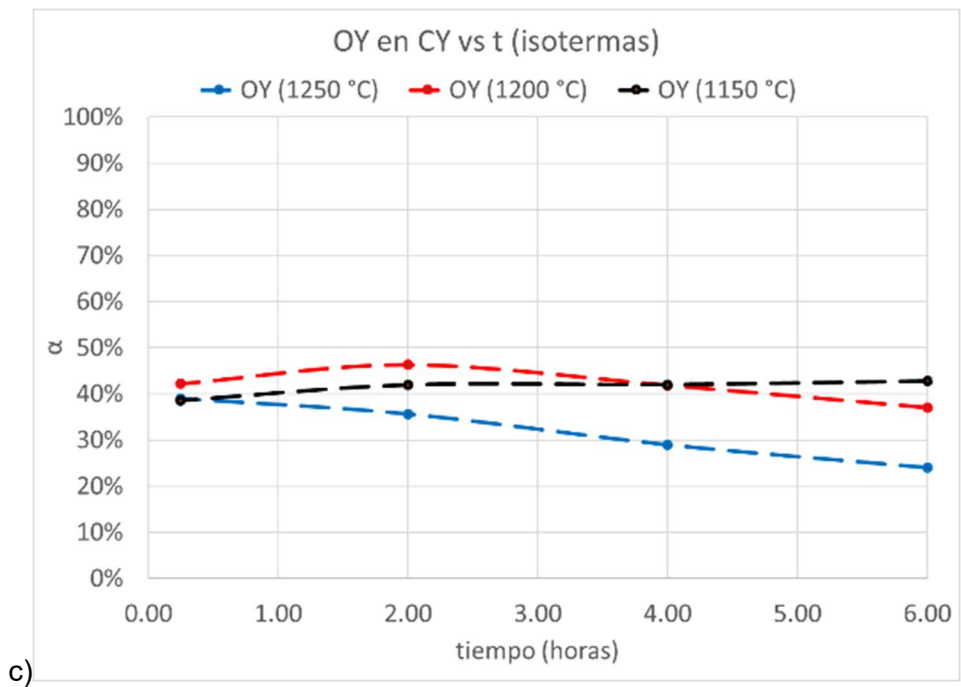
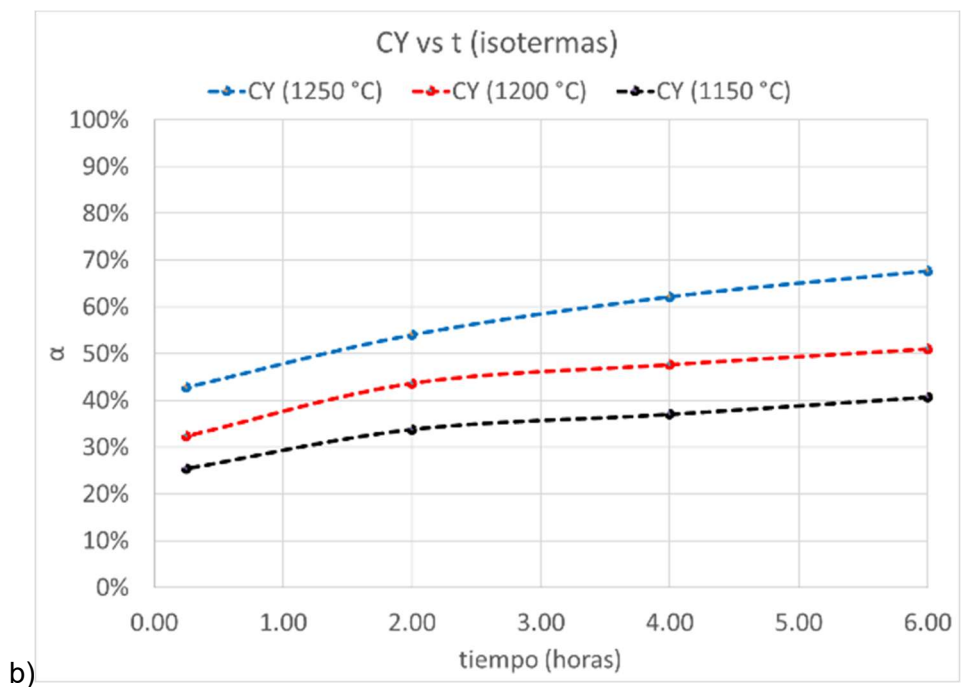
**Figura 7-23.** Grado de conversión isotérmico en función del tiempo para OY,  $\alpha$  vs  $t$ .

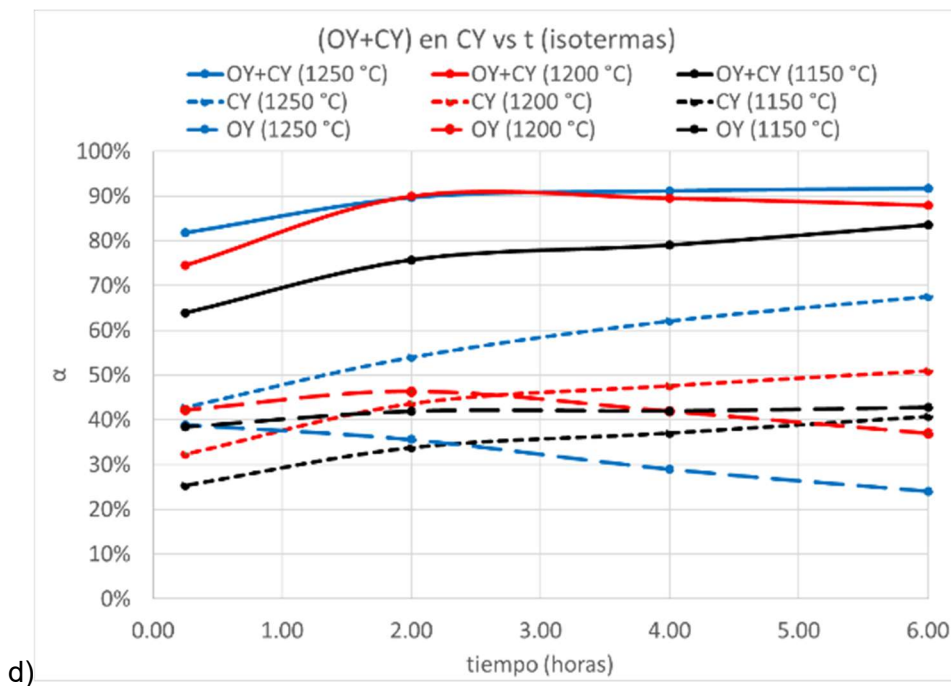
La Figura 7-24 presenta los resultados de la síntesis del polimorfo CY en la cual se presenta el grado de conversión para el polimorfo CY coexistiendo con el polimorfo OY,



cada una de las fases cuantificada usando el método Rietveld (RQPA), en la que se alcanza 92% de ye'elimita CY. La figura a) representa la sumatoria del grado de conversión de OY y CY graficado contra el tiempo, la figura b) muestra, como se esperaba, la ocurrencia del aumento en el contenido de CY en función del tiempo, la figura c) representa la reducción en el contenido de OY en función del tiempo, en la que se observa que la OY a 1150 °C se estabiliza en el tiempo de reacción evaluado y la figura d) representa la combinación de las líneas de tendencia anteriores. Para realizar el análisis cuantitativo por Rietveld y determinar la cantidad de fases cristalinas obtenidas en cada experimento de CY, se pudo determinar que el mejor ajuste se alcanza usando el patrón CY encontrado por [71] e incluyendo OY en la cuantificación. Este escenario, que involucra la presencia conjunta de las fases CY y OY es el que mejor representa la caracterización del material sinterizado, tal como se observa en los resultados obtenidos en factor de ajuste Rwp descrito en la Tabla 7-5, el cual es mejor (menor a 0.1 o 10%) en comparación con el Rwp descrito en la Tabla 7-8 (mayor a 0.1 o 10%, no recomendado). En los siguientes párrafos se plantea la discusión asociada a la Figura 7-24.







**Figura 7-24.** Grado de conversión isotérmico versus tiempo para la fase CY coexistiendo con la fase OY: CYt: Ye'elimita cúbica + Ye'elimita ortorrómbica; CYot: Ye'elimita ortorrómbica en CY. La figura a): curvas representan la sumatoria OY y CY % p/p, b) curvas representan CY %p/p, c) curvas representan OY % p/p, d) superposición de todas las curvas %p/p.

Se resalta como las líneas continuas presentadas en la sección a) de la Figura 7-24 representan la cantidad de ye'elimita total (CY+OY) que se cuantifica usando el compuesto base de la fase referencia propuesta por Cuesta et. al. [71] CY: celda cúbica con grupo espacial  $I\bar{4}3m$ ; OY: celda ortorrómbica con grupo espacial Pcc2. En la experimentación realizada en esta tesis se observa que, si consideramos solo la presencia de CY, la cantidad de ye'elimita cúbica determinada por RQPA alcanza valores por encima del 90% p/p cuando se sinteriza a 1250 °C y a tiempos de residencia en el horno eléctrico de 4 horas. A las temperaturas de 1200 y 1150 °C, los máximos % p/p de ye'elimita alcanzados, están entre 70 y 89% p/p por encima de 4 horas; se debe resaltar que para 1200 °C la cuantificación muestra una reducción del % p/p de ye'elimita entre 2 y 6 horas, lo cual puede explicarse debido a la coexistencia de la fase OY (no se evalúa la volatilización de los sulfatos, la cual se manifiesta normalmente debido a los mayores tiempos de residencia de sinterización o temperaturas superiores a 1300 °C). Sin embargo, al realizar el RQPA considerando la coexistencia de OY y CY en la síntesis de CY, se puede evidenciar el

mejor ajuste en la cuantificación de las fases (ver Tabla 7-5 y Tabla 7-8 en las que se aprecia  $\langle R_{wp}$  (factor de ajuste del perfil cuando coexisten CY & OY), y por lo tanto una más precisa representación de la cuantificación mineralógica de las fases de interés usando los dos patrones de los polimorfos caracterizados y referido por A. Cuesta.

**Tabla 7-8.** RQPA, en porcentaje en peso, para CY a 1250 °C en diferentes tiempos de permanencia, considerando solo el patrón de DRX asociado a CY.

Fase 1250 °C	0h-%p	0.25h-%p	2h- %p	4h - %p	6h -%p
c_ $C_4A_3\bar{S}$	76.6 (2)	84.8 (2)	89.6 (2)	93.4 (1)	89.7 (1)
$C_{12}A_7$	-	-	1.3 (2)	-	3.4 (6)
CA	6.8 (5)	4.0 (2)	3.0 (4)	3.9 (4)	2.2 (3)
$CaSO_4$	5.1 (2)	2.1 (1)	-	-	-
$CA_2$	2.0 (5)	3.8 (7)	3.3 (3)	2.2 (5)	1.4 (2)
$C_2S$	2.4 (4)	2.2 (2)	2.8 (4)	-	3.4 (4)
$Al_2O_3$	0.6 (2)	-	-	-	-
ACn	7.0	3.21250	-2.9	0.4	-4.0
$R_{wp}^*$	0.1157	0.108	0.1116	0.1078	0.1024

\*El residuo  $R_{wp}$  considera el error asociado con cada valor de intensidad por el número de conteos, utilizando el factor de ponderación  $w(2\theta)$ . El valor de  $R_{wp}$  para obtener resultados representativos debe estar entre 0.02 y 0.1 (2% al 10%), mientras que los valores típicos obtenidos oscilan entre 0.1 y 0.2 (10% y 20%) [113].

En la sección b) de la Figura 7-24 se muestra en líneas punteadas las cantidades de ye'elimita cúbica, CY, la cual, como se describió en la sección 5.1.3, se sintetiza mediante una reacción en estado sólido y se busca la estabilización de CY gracias a la formulación química establecida, utilizando compuestos como Na, Fe, Si, [23]. Los valores de CY fueron estimados usando la misma referencia o patrón de difracción que la sección a), pero en esta ocasión se incluye en la caracterización de las fases cristalinas el patrón o referencia de la ye'elimita ortorrómbica, OY. Tanto CY como OY están presentes en una mezcla que no es fácilmente diferenciable, pero que gracias a los patrones cristalinos de referencia se aproximan a su cuantificación particular. La tendencia creciente en el contenido de CY mostrada en la sección b) corresponde con lo esperado para CY a 1250 °C.

En el apartado c) de la Figura 7-24 se presenta el resultado complementario al apartado b), es decir, se muestran en la gráfica las cantidades de OY que se presentan necesariamente cuando se realiza la sinterización de la fase CY; se observa que la cantidad de OY cuantificada durante la síntesis de CY se reduce en función el tiempo de residencia; sin embargo a 1150 °C la cantidad de OY se estabiliza luego de 4 horas de reacción mientras que continua creciendo CY, esto se asocia a una cantidad mínima formada para la posterior formación de CY. Finalmente, la sumatoria de ambas ye'elimitas,

CY y OY, debe corresponder con el total de ye'elimita sintetizada en concordancia con la cuantificación y según lo esperado. Así pues, la sumatoria de los contenidos de los apartados b) y c) corresponden al contenido de ye'elimita identificado en la síntesis de CY con los patrones referenciados dando el menor residuo asociado al perfil de ajuste de la cuantificación, Rwp.

En el apartado d) se muestran los tres escenarios de cuantificación juntos, acá se observa la correspondencia en la cuantificación de las ye'elimitas en cada uno de los escenarios. Esta caracterización representa mejor la descripción de las fases obtenidas, reafirmando como la coexistencia de las fases es la condición que realmente ocurre durante la síntesis de CY, gracias al mayor grado de ajuste de la cuantificación por Rietveld. El grado de ajuste es mejor cuando se incluyen los dos patrones, CY y OY, en el proceso de cuantificación de las fases minerales (Tabla 7-5 y Tabla 7-8), esto es, se logra un menor error de ajuste de perfil, menor Rwp, cuando se usan los dos patrones, OY y CY.

En la Figura 7-25 se grafica el grado de reacción versus el tiempo de residencia de cada uno de los polimorfos de ye'elimita, OY y CY. En este caso se analiza la conversión isotérmica de los reactivos en OY y CY conjuntamente. Como se mencionó en 7.4, el más alto grado de conversión se logra con la temperatura más alta previamente identificada para cada compuesto, 1300 °C OY y 1250 °C CY. Particularmente, durante esta investigación se pudo comprobar el efecto de los dopantes y fundentes en la formación de la CY, gracias a los resultados de caracterización mineralógica y a los patrones de difracción incluidos en dicha caracterización (sección 7.2). Cualitativamente se observa que, desde el punto de vista de la formación de las fases, se presenta o favorece siempre al inicio la formación de la fase OY, la cual se identifica en la caracterización mineralógica tanto en las síntesis estequiométricas (síntesis de OY) como en la síntesis con los modificadores de red (síntesis de CY). Desde el punto de vista cinético se muestran el crecimiento o decrecimiento de la fase OY durante el tiempo de residencia asociado a la síntesis de cada polimorfo a la temperatura definida.

La fase CY no aparece durante la síntesis isotérmica de OY (relación estequiométrica de óxidos), es necesario la presencia de los dopantes para la formación de CY. En la Figura 7-25 CY aparece a cada nivel de temperatura definida y va aumentando su grado de conversión, su contenido, en la medida que aumenta el tiempo de residencia a una misma temperatura de síntesis. En las curvas asociadas a CY, se observa un límite de estabilidad

únicamente a la temperatura de síntesis de 1250 °C, a las demás temperaturas no se manifiesta dicho límite. Más allá de 4 horas de tiempo de residencia se presenta una descomposición de la fase de ye'elimita, que probablemente esté asociada a la pérdida del ion sulfato y/o a la mayor inestabilidad de los compuestos a temperaturas superiores de síntesis, lo que puede promover la separación de compuestos ricos en S y con contenidos de Na y como consecuencia la desestabilizan la fase CY. Cabe resaltar que varias investigaciones preliminares muestran que en general, existe una competencia de espacios entre Na y Ca, durante la formación de la ye'elimita, en esta investigación se observa de los resultados que Na está actuando como fundente y estabilizador de la fase cúbica, CY. De igual manera, se conoce que Fe y Si compiten con Al, en las estructuras sodalíticas similares a las de ye'elimita, por eso es importante limitar la participación de cada uno de estos elementos entre 0.0 y 0.7%, tal como es expresado en [40].

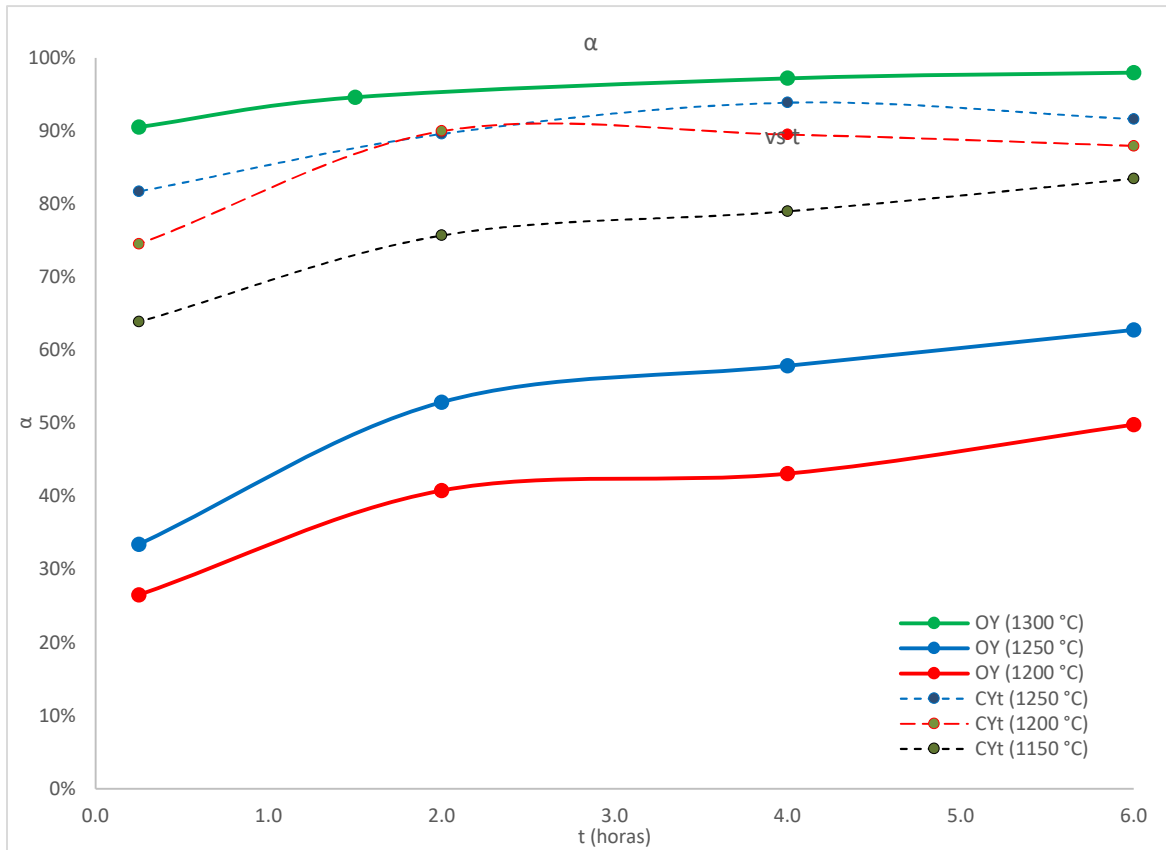
Cabe recordar, como se mencionó antes, que el reactivo carbonato cálcico, usado como componente mayoritario para la sinterización de los compuestos de ye'elimita, sigue un mecanismo de descomposición (liberación de  $CO_2$  con incremento de temperatura, >800 °C) dominado por la contracción geométrica, debido principalmente a la liberación del  $CO_2$  que sale en forma gaseosa dejando las partículas de CaO con varios puntos activos y disponibles para la combinación con los óxidos de aluminio durante la sinterización. Dichos puntos activos permiten que continúe la contracción en la geometría de la partícula de CaO al avanzar la reacción con  $Al_2O_3$ , el que se combinan gracias a la difusión a través de las partículas de CaO y a las temperaturas de reacción, que catalizan la reacción en estado sólido [108]. Se identifica, análogamente, que, a partir de las reacciones químicas en la frontera de la partícula de CaO y la difusión al interior de la partícula de cal, CaO, de los compuestos de aluminio,  $Al_2O_3$  y a los contenidos de aluminatos cálcicos remanentes a las temperaturas de reacción definidas, sugieren que esta es una de las primeras reacciones que ocurren durante la síntesis de ye'elimita (Figura 7-13). Posteriormente, en los puntos activos disponibles por la formación de los aluminatos cálcicos, se promueve la reacción de los iones  $SO_4^{2-}$ , el cual, dada su movilidad y su orientación se localizan compartiendo las caras del tetraedro de aluminio y el octaedro de calcio (Figura 3-3) de las celdas pueden determinar la estabilización de la síntesis de OY y CY [114] y tal como se observa en la Figura 7-11 y la Figura 7-12, el sulfato de calcio se incorpora posterior a la formación de los aluminatos cálcicos. Se ha evidenciado que la presencia de Na, Fe y Si favorecen la estabilización de la fase CY, mediante la sustitución dichos átomos con los átomos de

calcio en la celda unitaria, especialmente el Na y Si. La difusión de los compuestos se incluye acá como la cinética predominante en la formación de la ye'elimita y sus polimorfos, dada la porosidad de las partículas de cal y el orden de formación de los compuestos descrito arriba, primero los aluminatos y luego OY y CY por la incorporación de los iones sulfato. De la Figura 7-11 a la Figura 7-18 se puede observar cómo efectivamente en presencia de los reactivos disponibles (el CaO disponible luego de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ ) ocurren las reacciones en estado sólido para la formación de OY y CY tal como se describen en el mecanismo propuesto en esta tesis.

En las siguientes figuras se correlacionan, para cada uno de los compuestos de ye'elimita OY y CY, (i) el grado de conversión,  $\alpha$ , contra los valores medidos de tiempo, (ii) las gráficas de los valores medidos de  $(d\alpha/dt)$  frente a  $\alpha$  o  $t$ , se comparan con curvas similares calculadas para las ecuaciones de velocidad listadas en la Tabla 3-2.

De esta forma, por comparación de la forma de la curva, se puede observar que corresponde a una reacción típica por difusión y contracción geométrica similar a los compuestos minerales del cemento Portland ([92]) y así se logra definir el modelo de Jander como uno de los más adecuados para describir las ecuaciones de velocidad de formación (cinética) de los polimorfos, para las temperaturas de síntesis evaluadas, de 1300 °C OY y 1250 °C CY.

Particularmente, durante la síntesis de CY se presentan ambos compuestos polimórficos, se forma la fase ye'elimita ortorrómbica gracias a la presencia estequiométrica de los óxidos disponibles y la fase cúbica gracias al efecto de los elementos menores, Na, Fe y Si, los cuales se incorporan como defectos extendidos sobre la estructura de los polimorfos (desplazamiento de capas de átomos que permiten la formación de CY y o la estabilización de OY) para remplazar el Ca (en el caso del Na) y el Al (en el caso de Fe y Si) y así obtener como resultado un mayor contenido de CY que OY a cada temperatura analizada, reduciendo proporcionalmente el contenido de OY.



**Figura 7-25.** Curva  $\alpha$  contra tiempo para OY y CY a diferentes temperaturas

La Figura 7-25 presenta las correlaciones que, por comparación de las curvas (Figura 3-4), las cuales permite orientar, en primera instancia, hacia el modelo cinético de Jander (D3) como el que mejor aproxima el comportamiento cinético de OY y CY, los modelos de orden de reacción también tienen una buena aproximación a la cinética de sinterización de OY y CY, más adelante se presentan los resultados del ajuste lineal de los modelos y se aclara cuál de ellos representa mejor la cinética de formación de OY. A las temperaturas evaluadas, las curvas  $\alpha$  vs tiempo tiene la forma asociada a la difusión como modelo cinético, características generales para reacciones en fase líquida reducida, materiales vítreos, polímeros o polimorfos (como en el caso de los silicatos cálcicos en el Clinker portland) para ye'elimita.

Los modelos usados en esta investigación para describir la cinética de reacciones en estado sólido de los polimorfos OY y CY presentan diferencias muy estrechas entre ellos. Dependiendo del fenómeno de reacción que predomine se encuentra la mejor correlación para los compuestos de ye'elimita que se estudian en este trabajo.



A partir del mecanismo identificado para cada fase, OY y CY, y de los análisis isotérmicos y no isotérmicos de la formación de cada uno de los polimorfos de ye'elimita. Se puede identificar que, para que ocurran las reacciones de formación de OY y CY, los cambios geométricos en la partícula de carbonato de calcio usado como reactivo, al transformarse en CaO, proceso asociados al pretratamiento de la materia prima durante el proceso de quema, es decir, la descarbonatación [115], los puntos activos de reacción disponibles gracias a la liberación de CO<sub>2</sub> y gracias al aumento en la temperatura de reacción permiten que los demás óxidos se combinen en forma progresiva a una misma temperatura, en función del tiempo de permanencia a la temperatura máxima establecida para cada síntesis. Mientras ocurre esta reacción entre el calcio y el aluminio (dando lugar a los aluminatos cálcicos observados) al mismo tiempo ocurre la difusión de las moléculas de los iones sulfato y otros óxidos presentes en la mezcla, para completar la formación de la ye'elimita. Normalmente la difusión es la etapa controlante debido a que este proceso químico ocurre más lentamente que las reacciones en la interfase. Particularmente, para la formación de CY, hay una condición adicional que se manifiesta por la presencia de una fase fundida proveniente de la presencia de algunos compuestos incluidos en su formulación, esto hace que su comportamiento cinético difiera del de la formación de OY.

En la Figura 7-26 y Figura 7-27 se muestra la relación entre la ecuación de velocidad de cada modelo cinético evaluado en cada polimorfo, OY y CY respectivamente. Teniendo en cuenta que la expresión integrada de la velocidad de reacción es  $g(\alpha)=kt$ , la linealidad de esta correlación dará cuenta del modelo cinético que mejor se ajusta a la cinética de formación de OY y CY respectivamente. La correlación gráfica entre la representación integrada del modelo descrito en la Tabla 3-2,  $g(\alpha)$ , y el tiempo, debe ser lo más lineal posible. Para determinar dicha linealización se obtienen los valores de R<sup>2</sup> para cada una de las correlaciones, dichos valores resumen en la Tabla 7-9.

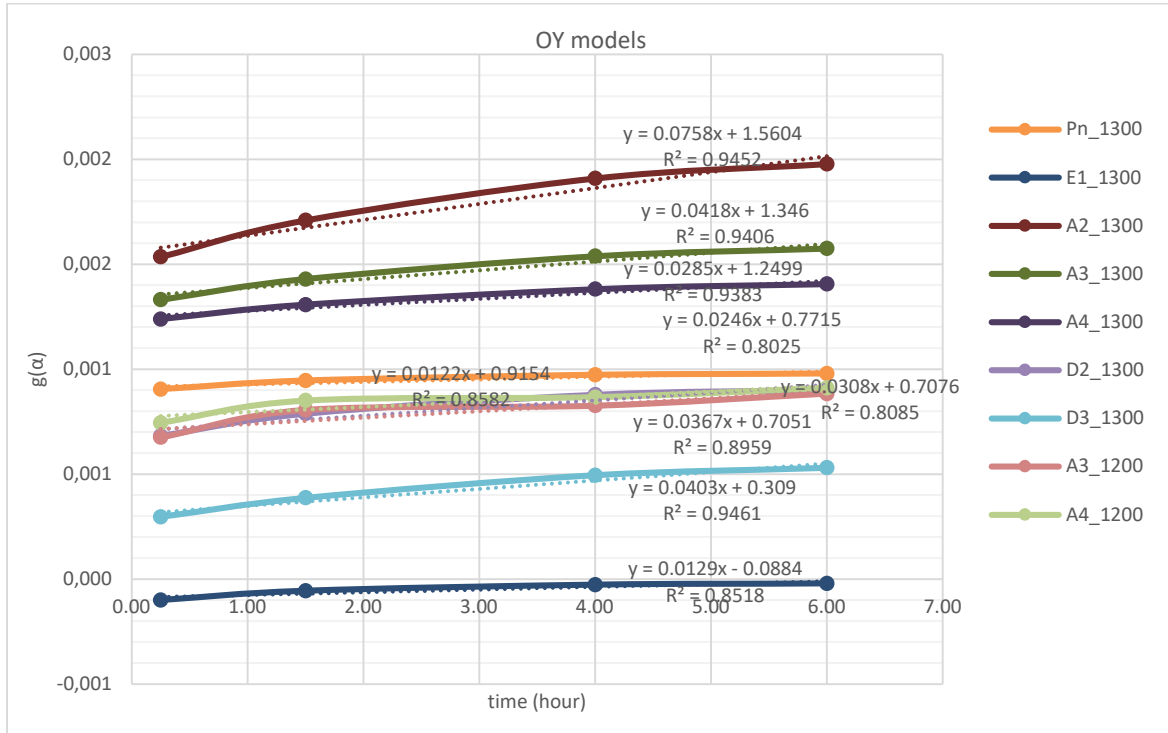


Figura 7-26. Ajuste modelos cinéticos evaluados para OY 1300 °C

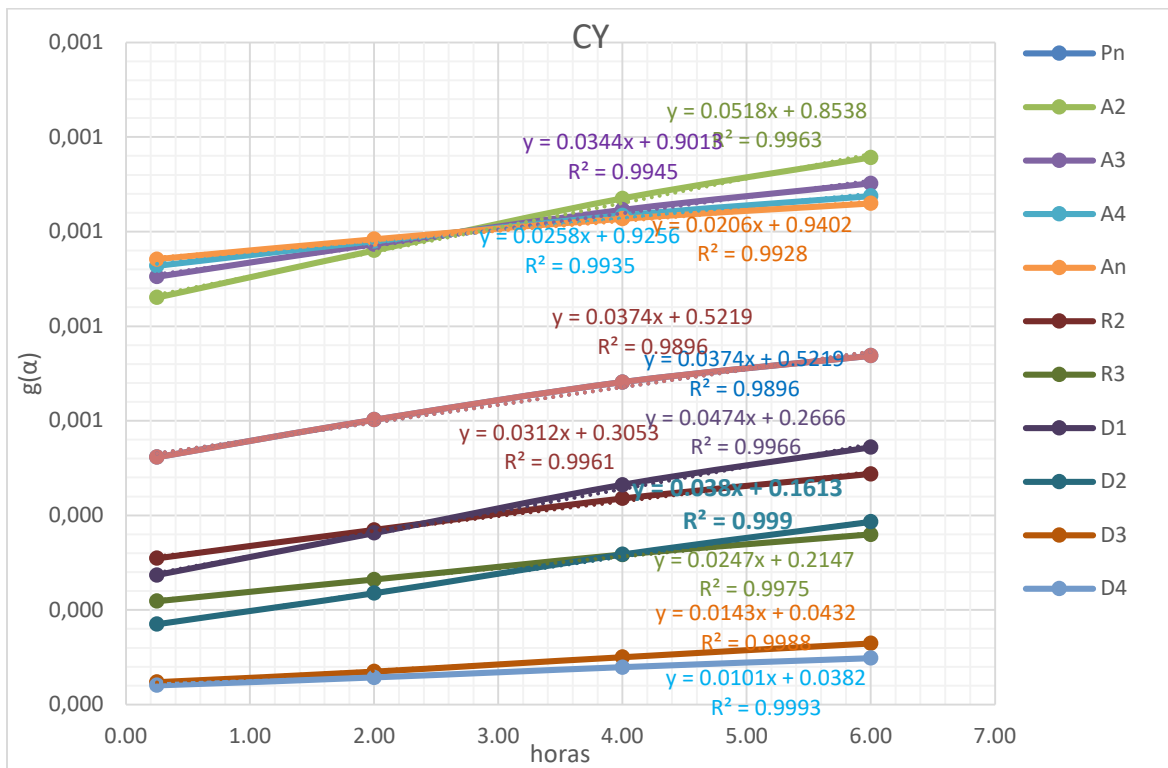


Figura 7-27. Ajuste modelos cinéticos evaluados para CY 1250 °C

Para OY, se elige el modelo difusivo D3 como el que presenta el mejor ajuste lineal, tal como se observa en la Tabla 7-9 (ver anexo 9.1). Aunque, los modelos D3 y F2 tienen valores de  $R^2$  muy parecidos, incluso F2 ligeramente superior a 1300 °C y 1250 °C, pero mucho menor a 1200 °C, se define que el modelo difusivo D3 tiene un mejor ajuste asociado a una menor variación respecto a las diferentes temperaturas analizadas, teniendo en cuenta que para todos los experimentos se usó la misma velocidad de calentamiento y se usó la misma materia prima, con una distribución de tamaño de partícula similar. En este caso el modelo que mejor describe la reacción de formación de la ye'elimita OY coincide con lo reportado por varios autores previos a esta investigación.

En forma análoga podemos analizar el siguiente polimorfo, CY, de ye'elimita, para determinar el modelo que mejor se ajusta, se encuentra que los modelos D3 y F3 presentan las mejores correlaciones lineales entre  $g(\alpha)$  y  $t$ , F3 es el modelo que mejor describe la formación de CY, no solo desde el ajuste lineal  $R^2$  sino por la menor variabilidad respecto a las diferentes temperaturas en que fue evaluado dicho polimorfo, tal como se observa en la Tabla 7-9 (ver anexo 9.1). Este modelo describe las reacciones en estado sólido en medio de material fundido, donde la velocidad de formación de CY depende de la concentración de los compuestos formados y su velocidad de reacción en la fase líquida disponible. Tal como se expresó previamente, la coexistencia de ambos polimorfos y la presencia de fundentes como Na y Fe permiten que la velocidad de formación de CY ocurra en forma diferente a OY. En los diagramas de formación de las fases para CY (Figura 7-12), se puede evidenciar la progresiva formación de CY gracias a la presencia de fase líquida aportada por el hierro en baja cantidad adicionado, pero que, desde el punto de vista mineralógico, se identifica como el contenido de material amorfo (ACn), es decir, la fusión progresiva de un reactivo sólido da como resultado un comportamiento de aceleración [79], particularmente, este comportamiento beneficia la formación de CY. Esto es lo que se describe en el modelo de orden de reacción grado 3, F3, aplicado a la formación de CY. Para el caso de la ye'elimita cúbica, CY, se ha podido evidenciar entonces que, los modelos de orden de reacción se ajustan mucho mejor a la descripción de la cinética de formación de dicha fase. En este trabajo, se pudo evidenciar que el modelo de tercer orden de reacción representa mejor ajuste para el comportamiento cinético de formación de la ye'elimita cúbica y eso se evidencia en los ajustes que correlaciona el grado de conversión versus el tiempo y la ecuación de velocidad versus el tiempo. Así pues, para el caso de la CY, el modelo que mejor se ajusta a su cinética de

reacción es el modelo de orden de reacción (F3, tercer orden), los modelos de nucleación por ramas, B1, y modelo de la ley exponencial, E1 presentan resultados negativos, es decir, no se ajustan a la reacción de formación de la ye'elimita cúbica, CY, en el rango de tiempos evaluado. Este modelo de orden de reacción entrega el mejor ajuste lineal y menor variabilidad de datos a las temperaturas evaluadas, relacionando la ecuación de velocidad de la reacción con el tiempo, como consecuencia de la coexistencia de OY y CY asociada a la presencia de los fundentes y estabilizadores de red usados para CY, Si, Na y Fe. Como consecuencia, la energía requerida para formar CY es menor que la requerida para formar OY, como se expresa en la determinación de la energía de activación, más adelante.

**Tabla 7-9.** Evaluación de ajuste lineal más probable para la formación de los polimorfos OY y CY de ye'elimita.

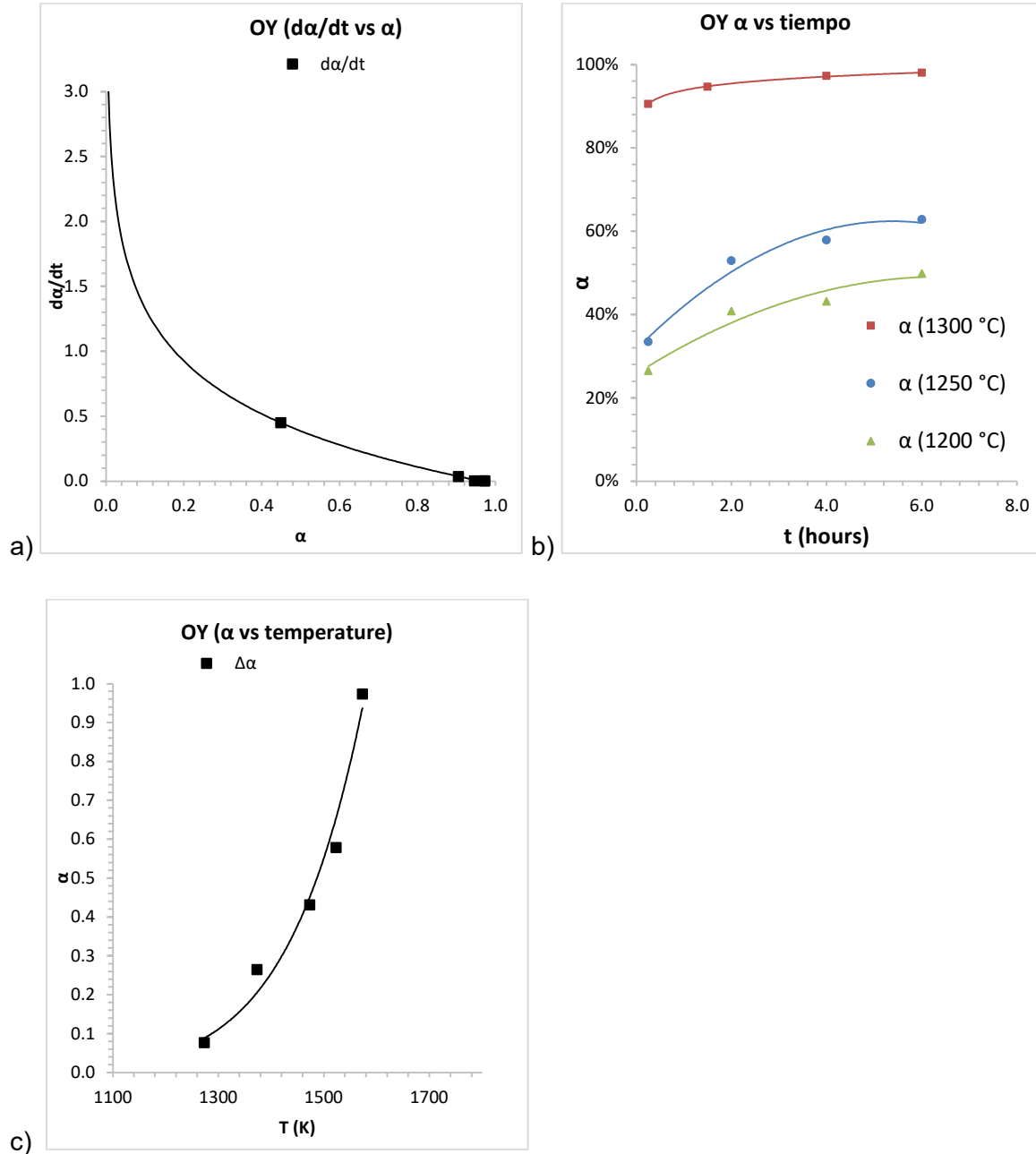
Modelo	OY (1300°C)	OY (1250°C)	OY (1200°C)	DS	CY (1250°C)	CY (1200°C)	CY (1150°C)	DS
Pn	0.8836	0.8505	0.8856	0.0197	0.9669	0.8898	0.9289	0.0386
E1	0.8767	0.7985	0.8360	0.0391	0.9405	0.8519	0.8925	0.0444
A2	0.9754	0.8645	0.8850	0.0590	0.9774	0.8923	0.9249	0.0429
A3	0.9713	0.8522	0.8749	0.0632	0.9721	0.8841	0.9177	0.0444
A4	0.9692	0.8459	0.8697	0.0654	0.9693	0.8800	0.9140	0.0451
An	0.9679	0.8422	0.8665	0.0667	0.9675	0.8775	0.9118	0.0454
B1	0.9829	0.8500	0.8680	0.0721	0.9727	0.8800	0.9112	0.0472
R2	0.9448	0.8757	0.8996	0.0351	0.9799	0.9031	0.9371	0.0385
R3	0.9612	0.8840	0.9039	0.0401	0.9836	0.9074	0.9397	0.0382
D1	0.8904	0.8997	0.9251	0.0180	0.9859	0.9243	0.9586	0.0309
D2	0.9250	0.9194	0.9338	0.0073	0.9930	0.9348	0.9643	0.0291
D3	<b>0.9760</b>	<b>0.9491</b>	<b>0.9416</b>	<b>0.0181</b>	<b>0.9982</b>	0.9457	0.9699	0.0263
D4	0.9466	0.9267	0.9366	0.0100	0.9951	0.9386	0.9663	0.0283
F0	0.8836	0.8505	0.8856	0.0197	0.9669	0.8898	0.9289	0.0386
F1	0.9856	0.9000	0.9123	0.0463	0.9899	0.9158	0.9448	0.0373
F2	0.9833	0.9427	0.9331	0.0266	0.9997	0.9393	0.9586	0.0308
F3	0.9048	<b>0.9733</b>	<b>0.9466</b>	0.0345	<b>0.9960</b>	<b>0.9595</b>	<b>0.9702</b>	<b>0.0188</b>

Ya se ha identificado que el modelo que entrega una mejor correlación isotérmica, para las temperaturas definidas para la síntesis del polimorfo OY, de su cinética de formación es el modelo difusional D3 (Tabla 7-9), en el que se identifica un mejor ajuste para las condiciones de la reacción de sinterización evaluadas sobre este polimorfo:

Ec. 27: 
$$g(\alpha_{OY}) = \left[1 - (1 - \alpha_{OY})^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt$$

Siendo  $\alpha_{OY}$  el grado de conversión de OY y  $g(\alpha_{OY})$  es la expresión de velocidad integrada que describe la cinética D3 (modelo de Jander).

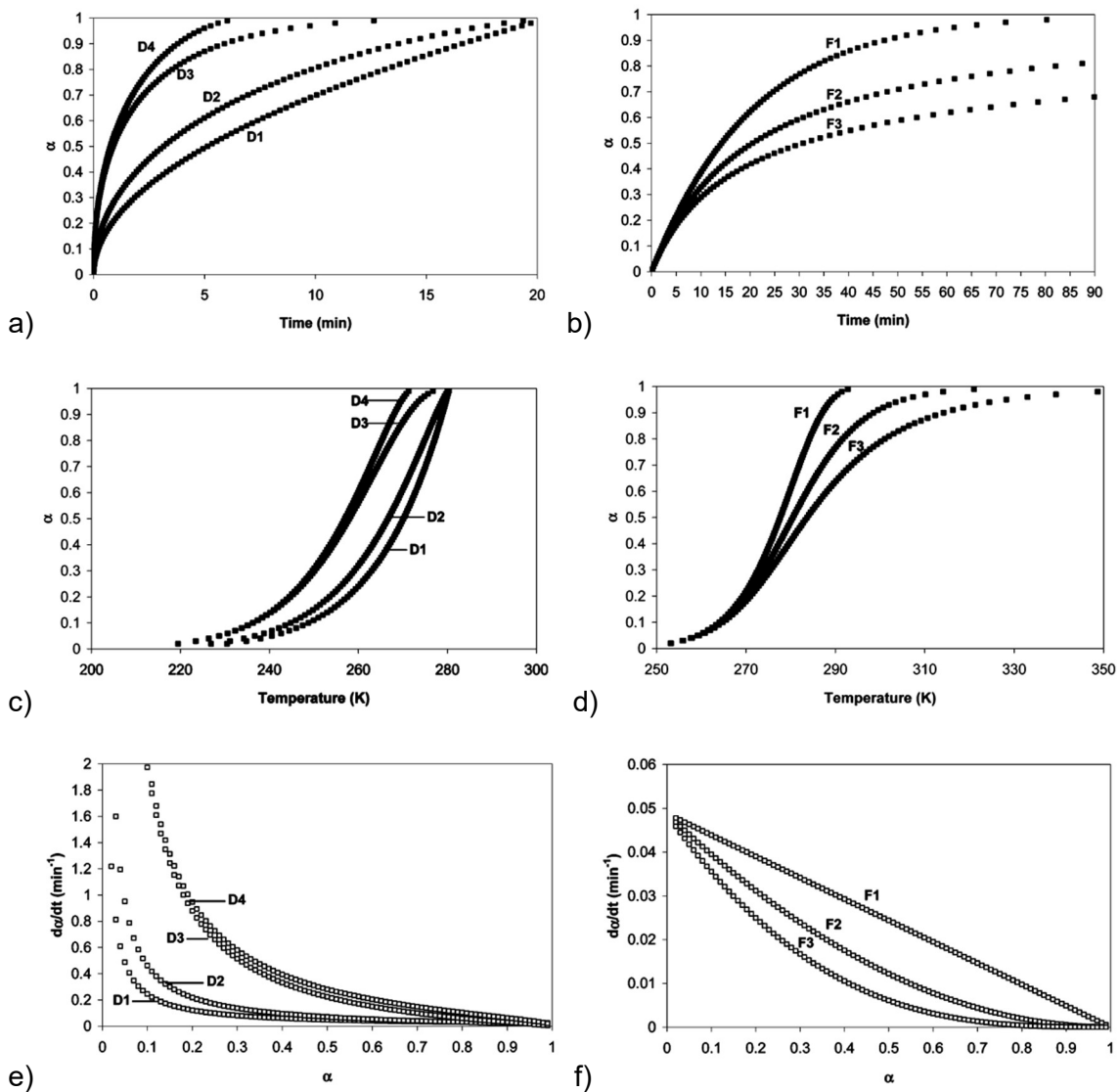
Posteriormente, se valida con los resultados de energía de activación, que efectivamente el modelo D3 representa la cinética de formación de OY. Se espera que los valores de energía de activación estén en rango referenciado para la ye'elimita. En relación con el modelo de orden de reacción (F1, F2 y F3), aunque el ajuste de los datos es ligeramente mayor, la posterior evaluación no isotérmica muestra una alta variación en los ajustes lineales de la constante de velocidad de reacción  $k$  (obtenida de los modelos) a diferentes niveles de temperatura ocasionando una desviación en los ajustes lineales que requiere la correlación de Arrhenius. La alta variación en los valores de la constante de velocidad que no se ajustan mejor mediante la ecuación de Arrhenius tiene como consecuencia la obtención de unos valores demasiado altos en la energía de activación ( $E_a$ ), muy lejanos de lo esperado ( $>1000$  kJ/mol) para las reacciones de sinterización del cemento CSA y también diferente de lo reportado en la literatura para la ye'elimita en reacciones de sinterización. Con lo cual se descartar el modelo de orden de reacción para OY. Se debe recordar que las referencias bibliográficas encontradas no caracterizan los polimorfos separadamente, es decir, dichas referencias no discriminan entre OY y CY, OY+CY, u otra combinación de polimorfos. Este trabajo de investigación propone los modelos cinéticos para explicar cada polimorfo y a la vez la coexistencia de ambos.



**Figura 7-28.** Validación gráfica de modelo cinético basado en comparaciones entre a) derivada de tiempo contra grado de conversión b) el grado de conversión versus el tiempo y c) grado de conversión contra temperatura, para la formación de la fase OY.

En la Figura 7-28 se presentan las correlaciones que permiten validar gráficamente que el modelo cinético difusivo, D3, es el modelo que representa adecuadamente la formación de la OY. Para esto se usan gráficos comparativos de ilustran teóricamente el comportamiento de la función cinética asumiendo unos tiempos de reacción hipotéticos,

temperaturas de reacción hipotéticas asociados a grados de conversión hasta 100%, ver Figura 7-29. En la parte a) ambas figuras muestran una curva decreciendo exponencialmente tanto OY como el modelo, el apartado b) en ambas figuras muestra el crecimiento logarítmico del grado de conversión en el tiempo para de las cinéticas difusivas que aplican a OY. Las partes c) muestra el crecimiento exponencial del grado de conversión con la temperatura, este análisis refleja lo encontrado en las correlaciones no isotérmicas del grado de reacción para OY.



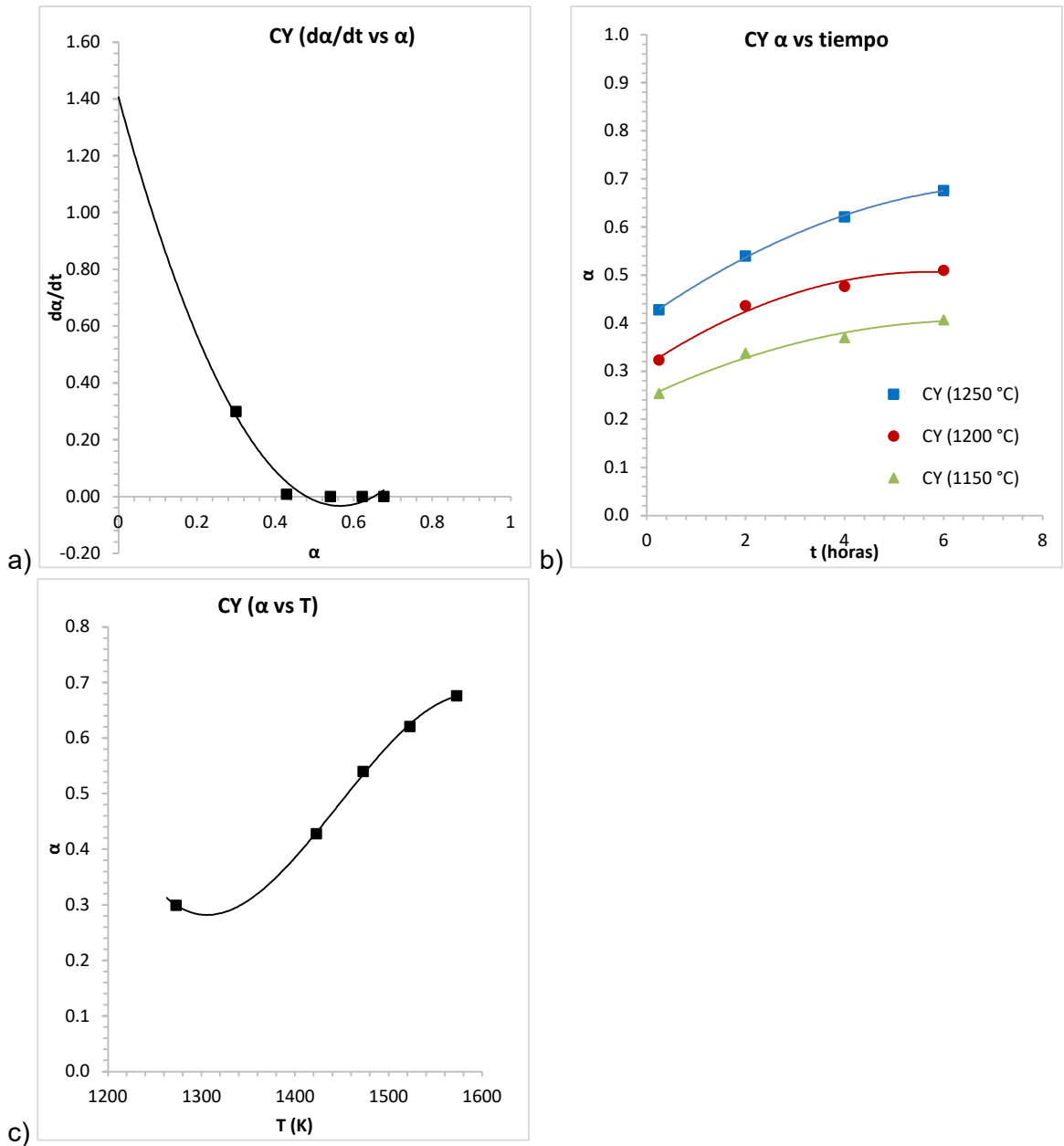
**Figura 7-29.** Referencias gráficas para modelos difusivos y de orden de reacción: b)  $\alpha$  vs tiempo, c) and d)  $\alpha$  vs temperatura, e) and f)  $f(\alpha)=d\alpha/dt$  vs tiempo, tomado de [90] [116]

En el caso del polimorfo CY y en forma análoga a OY, la Figura 7-30 presenta las correlaciones de  $da/dt$  contra tiempo, grado de reacción contra tiempo y luego contra temperatura en las que predomina el fenómeno difusivo y de contracción geométrica propuesto por Jander para la cinética de la formación del polimorfo CY (D3), pero en la gráfica de grado de reacción contra temperatura y contra tiempo se observa una similitud con el modelo de grado de reacción 3. Según se observa en el análisis calorimétrico diferencial entregado por el equipo de termogravimetría, para CY (Figura 7-5), se observa la presencia de una reacción endotérmica, que explica una demanda de energía en el proceso de sinterización de ye'elimita cúbica (después de los 900 °C), la cual está asociada a formación de fase líquida promovida por la presencia de los elementos adicionados en su formulación, principalmente los óxidos de Fe y Na. La presencia de estos compuestos genera el cambio estructural en el sólido cristalino de CY. Así pues, la correlación de los datos obtenidos a partir del análisis lineal entre  $g(\alpha)$  contra tiempo, muestra que ajustando el modelo difusivo D3 se obtiene una buena representación de la cinética para CY, esto se observa comparando la Figura 7-29 y la Figura 7-30, particularmente las gráficas en sus apartados a), b) y c). Sin embargo, el modelo de orden de reacción 3 de la Figura 7-29 en el apartado d) y e), permite ver que este último representa también la cinética de formación de CY al comparar dichas gráficas con la Figura 7-30 en su apartado b) y c), lo cual coincide con los ajustes lineales descritos en la Tabla 7-9 para CY. Este es un resultado fundamental de esta investigación, pues permite diferenciar la cinética de formación de CY no reportada hasta ahora en las publicaciones científicas revisadas y además, permite diferenciar la velocidad de reacción de CY respecto a OY, lo cual está acorde con lo esperado, dadas las diferencias en la evolución de las fases durante los análisis isotérmicos y no isotérmicos, diferentes en los requerimientos de temperatura y tiempo para la síntesis en estado sólido de cada polimorfo. Es decir, los requerimientos cinéticos para que se forme CY en vez de OY se describen a partir de cinéticas diferentes, y por esta razón su modelo es diferente. La ecuación cinética para la formación de CY se describe a continuación:

Ec. 28: 
$$g(\alpha_{CY}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(1-\alpha_{CY})^2} - 1 \right] = kt$$

Siendo  $\alpha_{CY}$  el grado de conversión de CY y  $g(\alpha_{CY})$  es la expresión integrada de velocidad de reacción que describe la cinética de formación de CY. La expresión  $g(\alpha_{CY})$  es lineal respecto al tiempo, del modelo F3 (modelo de tercer orden de reacción) para CY.





**Figura 7-30.** Validación gráfica de modelo cinético basado en comparaciones entre a) derivada de tiempo contra grado de conversión b) el grado de conversión versus el tiempo y c) grado de conversión contra temperatura, para la formación de la fase CY.

A partir de los resultados cinéticos evaluados para la sinterización de los polimorfos de la ye'elimita se pudo determinar que tanto CY como OY se aproximan muy bien a un modelo cinético para reacciones en estado sólido. Para OY el modelo propuesto por Jander, D3,

describe de mejor manera el comportamiento cinético de formación de la ye'elimita ortorrómbica el cual los factores de contracción geométrica y difusión describen la velocidad de reacción en estado sólido que ocurre para la formación de OY. Para CY el modelo de tercer orden de reacción, F3, describe el comportamiento cinético de formación de la ye'elimita cúbica en el cual la fase líquida describe el comportamiento cinético de CY asociado a la concentración de los compuestos que se forman en la temperatura definida y en los tiempos de residencia evaluados. Con cada uno de estos modelos se logran ajustes del grado de conversión definido como,  $\alpha$ , contra la ecuación de velocidad,  $g(\alpha)$ , relativamente altos, las correlaciones lineales superan el 94% de ajuste para ambos polimorfos. Así mismo, para la determinación de los parámetros Energía de activación y Factor de frecuencia a partir de la correlación de Arrhenius se logran valores coherentes con las estequiometría y presencia de fundentes establecidos en cada proceso, como se presentará más adelante. La Tabla 7-10 y la Tabla 7-11 muestran el resumen de los valores de la función  $g(\alpha)$  obtenida con el modelo propuesto y la validación experimental.

En la Tabla 7-10 se presenta el error de la función integrada de la velocidad de reacción,  $g(\alpha)$ , que es lineal respecto al tiempo. Se observa como el error para el modelo que presenta el mejor ajuste para el análisis isotérmico a tres diferentes niveles de temperatura tiene variaciones, pero se ajusta a la temperatura definida en la que se logra el mayor grado de reacción, así mismo se muestra que el siguiente modelo que mejor ajuste presentaba, muestra un error muy por encima a la misma temperatura.

**Tabla 7-10.** Ea y A para OY. Error función  $g(\alpha)$  experimental vs  $g(\alpha)$  modelo ajustado.

Modelo	t (hr)	$g(\alpha)_{EXP}$	$g(\alpha)_{PREDICTED}$	Error	Modelo	Error
OY 1300 °C				OY 1300 °C		
D3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	0.2965	0.3083	-6%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-152%
D3-g( $\alpha$ )EXP	1.50	0.3873	0.3697	5%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-30%
D3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	0.4866	0.4925	2%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-31%
D3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	0.5519	0.5626	-2%	F3-g( $\alpha$ )EXP	14%
OY 1250 °C				OY 1250 °C		
D3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	0.0161	0.0225	-28%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-20%
D3-g( $\alpha$ )EXP	2.00	0.0493	0.0407	21%	F3-g( $\alpha$ )EXP	16%
D3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	0.0627	0.0615	2%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-1%
D3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	0.0788	0.0822	-4%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-2%
OY 1200 °C				OY 1200 °C		
D3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	0.0095	0.0120	-20%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-13%
D3-g( $\alpha$ )EXP	2.00	0.0257	0.0211	22%	F3-g( $\alpha$ )EXP	17%
D3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	0.0294	0.0317	-7%	F3-g( $\alpha$ )EXP	-8%

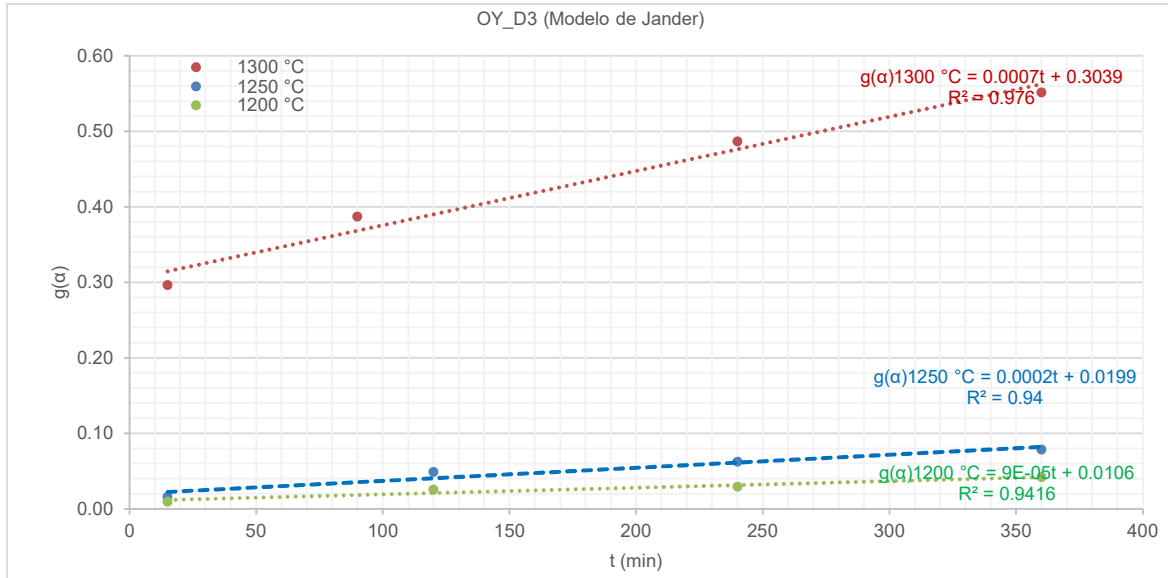
D3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	0.0422	0.0422	0%	F3-g( $\alpha$ )EXP	1%
---------------------	------	--------	--------	----	---------------------	----

En la Tabla 7-11 se consigna el menor error entre la lectura calculada por el modelo cinético de orden de reacción 3 y el valor obtenido con arreglo lineal del mismo modelo para CY, lo que confirma el mejor ajuste con el modelo de orden de reacción que el difusivo para el polimorfo CY. Igualmente, se consigna el resultado del valor del error obtenido usando el modelo difusivo D3 para el ajuste a la cinética de CY, el cual es mayor que el obtenido para el ajuste con el modelo de orden de reacción 3 (F3).

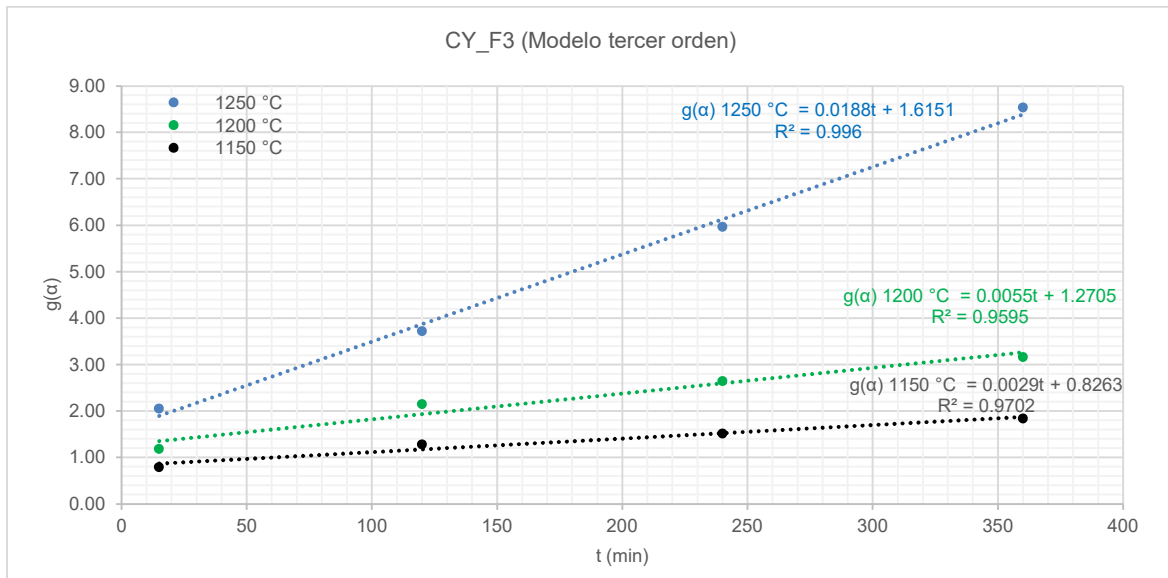
**Tabla 7-11.** Ea y A para CY. Error función g( $\alpha$ ) experimental vs g( $\alpha$ ) modelo ajustado.

Modelo	t (hr)	g( $\alpha$ ) <sub>EXP</sub>	g( $\alpha$ ) <sub>PREDICTED</sub>	Error	Modelo	Error
<b>CY 1250 °C</b>				<b>CY 1250 °C</b>		
F3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	2.0563	1.8973	8%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-6%
F3-g( $\alpha$ )EXP	1.50	3.7245	3.8727	-4%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-1%
F3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	5.9694	6.1302	-3%	D3-g( $\alpha$ )EXP	8%
F3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	8.5378	8.3878	2%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-4%
<b>CY 1200 °C</b>				<b>CY 1200 °C</b>		
F3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	1.1863	1.3537	-12%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-16%
F3-g( $\alpha$ )EXP	2.00	2.1511	1.9355	11%	D3-g( $\alpha$ )EXP	14%
F3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	2.6507	2.6006	2%	D3-g( $\alpha$ )EXP	3%
F3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	3.1673	3.2656	-3%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-4%
<b>CY 1150 °C</b>				<b>CY 1150 °C</b>		
F3-g( $\alpha$ )EXP	0.25	0.7975	0.8700	-8%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-12%
F3-g( $\alpha$ )EXP	2.00	1.2822	1.1761	9%	D3-g( $\alpha$ )EXP	12%
F3-g( $\alpha$ )EXP	4.00	1.5223	1.5260	0%	D3-g( $\alpha$ )EXP	0%
F3-g( $\alpha$ )EXP	6.00	1.8460	1.8759	-2%	D3-g( $\alpha$ )EXP	-2%

A partir de los modelos ya identificados para cada polimorfo se puede avanzar en la determinación de la energía de activación, Ea, y el factor de frecuencia, A, con lo cual se complementa la determinación de los parámetros cinéticos que describen la formación de cada polimorfo, OY y CY. A partir de la ecuación de Arrhenius y de los análisis isotérmicos a varios niveles de temperatura realizados para OY y CY, es posible correlacionar las diferentes constantes de velocidad de reacción contra la temperatura, dichas constantes fueron determinadas a partir de las gráficas de g( $\alpha$ ) contra tiempo, esto es, las pendientes de cada curva isotérmica descrita para OY y CY en la Figura 7-31 y la Figura 7-32, respectivamente.



**Figura 7-31.** Representación modelo de difusión, D3,  $g(\alpha)$  vs tiempo para OY



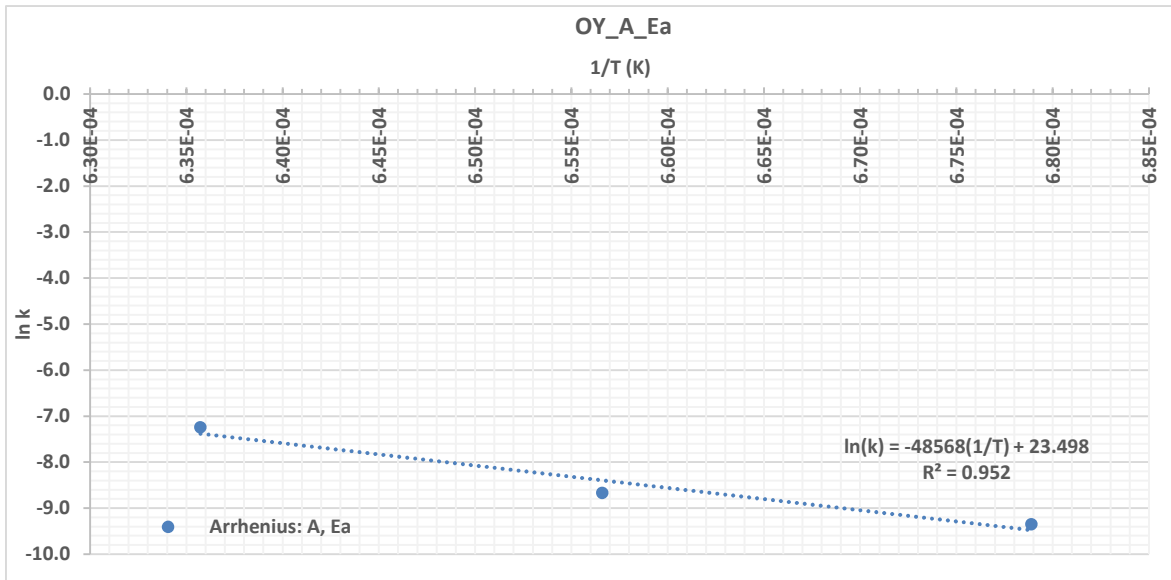
**Figura 7-32.** Representación del modelo de tercer orden, F3,  $g(\alpha)$  vs tiempo para CY

Luego de obtener las constantes de velocidad,  $k$ , se puede determinar la energía de activación y el factor de frecuencia, mediante la linealización la ecuación de Arrhenius, ver Figura 7-33 y Figura 7-34. La ecuación de Arrhenius representa el efecto proporcional que existe entre el aumento en la velocidad de la reacción y la temperatura, adicionalmente permite comparar la reactividad entre OY y CY:

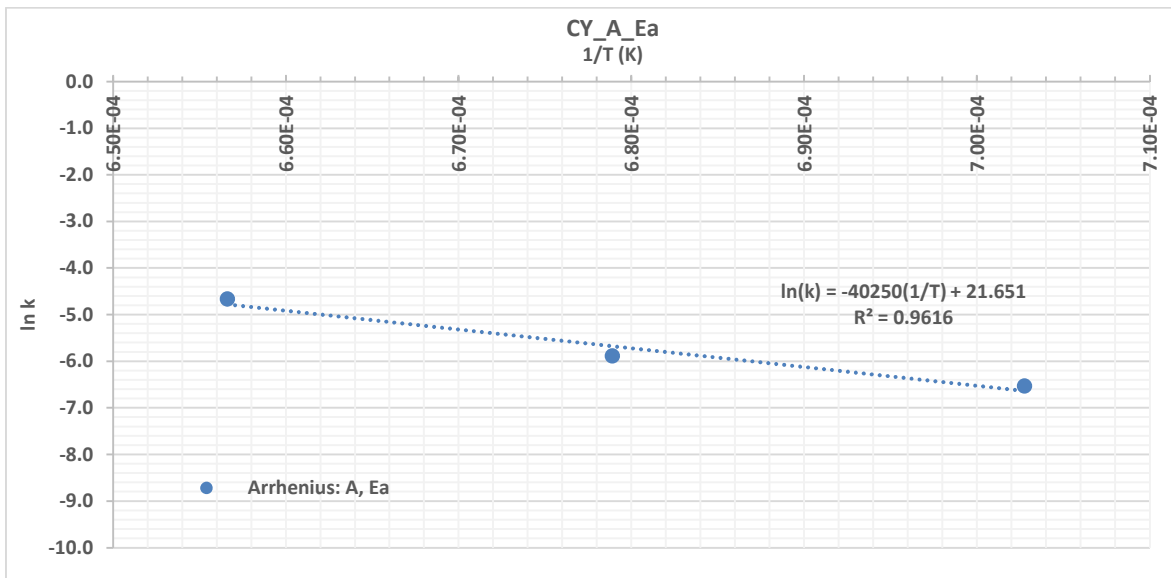
Ec. 29:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

El rango de temperaturas para el cual se determinan los valores de  $E_a$  y  $A$  son: para OY entre 1200 °C y 1300 °C, para CY entre 1150 °C y 1250 °C.



**Figura 7-33.** Linealización de ecuación de Arrhenius y determinación de  $E_a$  y  $A$  para OY.



**Figura 7-34.** Linealización de ecuación de Arrhenius y determinación de  $E_a$  y  $A$  para CY.

Se debe tener en cuenta que la corrección por tiempo de inducción, en este caso ya está aplicada al rango de temperaturas para el cual se evalúan los modelos cinéticos, es decir se asume que se supera el periodo de inducción a partir de la temperatura de 1000 °C, cuando ocurre toda la descarbonatación y deshidratación de los reactantes. A partir de este momento que se supera el tiempo requerido para inicial la reacción (tiempo de inducción, empieza la formación de los aluminatos cálcicos, reacción de sinterización y posteriormente la incorporación del sulfato y formación de ye'elimita, así como sus respectivos polimorfos.

Finalmente, en la Tabla 7-12 se presentan los resultados del análisis resultante para los polimorfos OY y CY, a partir de la correlación lineal de Arrhenius ( $\ln(k)$  vs  $1/T$ ), de lo que se obtienen los valores de factor de frecuencia, A, y energía de activación,  $E_a$ , para cada uno de los polimorfos (información construida a partir de la Figura 7-33 y la Figura 7-34). La energía mínima que un reactante requiere para formar un compuesto es lo que se denomina como  $E_a$ , es particular para cada uno de los polimorfo y en este caso se determina a partir de la formación de los polimorfos y no de la descomposición de los reactivos. Esto permite tener un análisis basado en la caracterización de OY y CY obtenidos al final de cada experimento.

**Tabla 7-12.** Factor de frecuencia, A, y energía de activación,  $E_a$ , para OY y CY.

Muestra	1/T (K)	k (1/s)	A (1/s)	$E_a$ (kJ/mol)
OY_1200	0.0006789	0.0000876	1.6033E+10	395.5
OY_1250	0.0006566	0.0001731		
OY_1300	0.0006357	0.0007185		
CY_1150	0.0007027	0.0014578	2.5291E+09	327.8
CY_1200	0.0006789	0.0027709		
CY_1250	0.0006566	0.0094065		

Otro de los resultados relevantes de este trabajo de investigación se expresa en la Tabla 7-12, donde se observan las diferencias en el factor de frecuencia y  $E_a$  para cada polimorfo de ye'elimita. Para OY estos valores son más altos, el factor de frecuencia, A, es aproximadamente diez veces mayor que para CY, indicando la frecuencia de la ocurrencia de colisiones de alta energía requeridas para formar el compuesto OY, este factor también está relacionado con la vibración específica de las moléculas en cada coordenada de

reacción y su probabilidad de combinarse con otra molécula. La energía de activación,  $E_a$ , es 20% mayor para OY que la requerida para CY, indicando que para formar OY las moléculas reactantes requieren en promedio mayor cantidad de energía para reaccionar, este comportamiento está influenciado con la presencia de los elementos menores que requiere la fase CY para su formación (<5% en peso). En cuanto a los coeficientes de velocidad, se observa que OY presenta unos valores más bajos para el coeficiente de velocidad,  $k$ , que CY, lo cual es coherente con los mayores requerimientos de energía de activación y el mayor factor de frecuencia (el cual en la fórmula de Arrhenius actúa como un factor de compensación).

Finalmente se puede identificar que se requiere una mayor frecuencia de colisión entre partículas y mayor energía para formar el compuesto OY que para formar el compuesto CY. Esto es coherente con lo encontrado en los análisis preliminares y en los ensayos de quema, representados en los diagramas de evolución de las fases, el mecanismo de reacción y el ajuste del modelo cinético definido para cada fase, las correlaciones gráficas del grado de conversión respecto al tiempo y a la temperatura permiten validar dichos modelos. Por lo tanto, podemos decir que, la cinética de formación de OY responde a una cinética difusional, la cual se ve influenciada por cambios en la geometría conforme avanza la reacción en la interfase, la cual está asociada al modelo D3, y que se expresa en la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 27:} \quad g(\alpha_{OY}) = \left[ 1 - (1 - \alpha_{OY})^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt$$

De manera similar, a partir de los resultados presentados antes se puede decir que, para CY, la ecuación de velocidad de reacción, es decir, la cinética de reacción que representa su formación está asociada al modelo de tercer orden de reacción

$$\text{Ec. 28:} \quad g(\alpha_{CY}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(1 - \alpha_{CY})^2} - 1 \right] = kt$$

Para el caso de CY, las reacciones en fase líquida, con material vítreo asociados a los elementos traza (Na, Fe), se basan en la dependencia que existe entre la concentración y la velocidad de reacción, teniendo en cuenta que la fusión progresiva de un reactivo sólido durante su descomposición da como resultado un comportamiento de aceleración en la formación del compuesto de interés [92].

Con este resultado se cumple el segundo objetivo de este trabajo, el objetivo principal y la tesis de investigación planteada.

## 7.6. Resultados de micro calorimetría de la hidratación de las mezclas de los polimorfos.

Para la evaluación de la hidratación de los dos polimorfos, desde el punto de vista del calor liberado durante la combinación con el agua (hidratación), se realizaron varias mezclas con una proporción particular de cada una de dichas fases y se adicionó una cantidad de yeso definida basado en las reacciones de hidratación de la ye'elimita descritas en la Ec. 30 y Ec. 31, que aplican tanto para OY como CY, se presentan las reacciones estequiométricas que describen el proceso de hidratación de la ye'elimita y que ocurren mayoritariamente durante la hidratación de los polimorfos de ye'elimita [63]:



La concentración de OY reproducida fue de 98% y de CY 97% en peso, a las temperaturas de reacción definidas para cada polimorfo. Se utilizó el yeso grado reactivo descrito previamente (Tabla 5-1), buscando que la reacción de hidratación se de en condiciones similares en todas las mezclas, partiendo de la base que todas las combinaciones de OY y CY tendrán una misma disponibilidad de yeso para la reacción de hidratación. Aunque se ha referenciado la necesidad de un mayor contenido de yeso para completar la hidratación de la ye'elimita y sus polimorfos [15], el objetivo de esta evaluación es lograr identificar cual es el efecto de la presencia mayoritaria de uno u otro compuesto de ye'elimita, OY y CY, en un cemento CSA, para esto, además de mantener un contenido de yeso estable se mantiene una relación agua/cemento también estable (se mantiene un mínimo de 10% de exceso de agua respecto a la estequiometría de la reacción). Sin embargo, fue necesario determinar una nueva relación agua/cemento antes de realizar en ensayo de micro calorimetría, para esto se realizan unos ensayos preliminares donde se verifica, cualitativamente, la correcta y completa mezcla del material cementante (ye'elimita + sulfato de calcio) con el agua antes de ingresar al equipo de medición (micro-calorímetro descrito en 6.2.8); cabe aclarar que todas las mezclas fueron adicionadas con la misma relación agua/material cementante. La mezcla de fases puras fue elaborada teniendo en cuenta las siguientes proporciones 75% OY - 25% CY, 50% OY - 50% OY y 25% OY - 75%



CY. Cabe anotar que en el caso de la proporción de material asociada a CY, se tiene la presencia de una cantidad adicional de OY, pues se ha evidenciado en este trabajo y anteriores ([20]) la coexistencia de ambas fases durante la síntesis de CY, tal como se explicó antes.

La Figura 7-35 y la Figura 7-36 muestran los resultados de los análisis realizados en el equipo de micro calorimetría, el calor acumulado liberado por cada mezcla y el flujo de calor en el tiempo de cada mezcla, respectivamente. Aunque el análisis se normaliza en función de la cantidad de muestra pesada, la cantidad de dicha muestra usada para cada mezcla fue muy similar buscando flujos de calor comparables y adicionalmente minimizar cualquier distorsión en los alrededores de cada muestra dentro del equipo de medición, teniendo en cuenta la alta sensibilidad de los equipos de micro calorimetría. El periodo de análisis definido fue de aproximadamente 48 horas, aunque ya luego de las primeras 15 horas de hidratación se observa una tendencia asintótica respecto al tiempo del calor liberado por cada mezcla, lo cual se evidencia tanto para la curva del calor acumulado, como para la curva del flujo de calor, medido en cada mezcla.

En la Figura 7-35 se observa que el mayor calor acumulado se presenta en la mezcla donde OY se encuentra en una proporción similar a CY (50% OY – 50% CY), cabe anotar que OY se encuentra ligeramente en mayor proporción dada la coexistencia entre CY y OY evidenciada durante la síntesis de CY (7.2), adicionalmente, en la medida que aumenta la presencia de CY, hasta 75%, el calor acumulado se reduce. En la mezcla 25% OY – 75% CY se observa una reducción en el calor total acumulado al final del periodo de evaluación en comparación a las otras dos mezclas, la diferencia es de unos 20 J/g al final del periodo de evaluación, respecto a la mezcla 50% OY – 50% CY (ver Tabla 7-13).

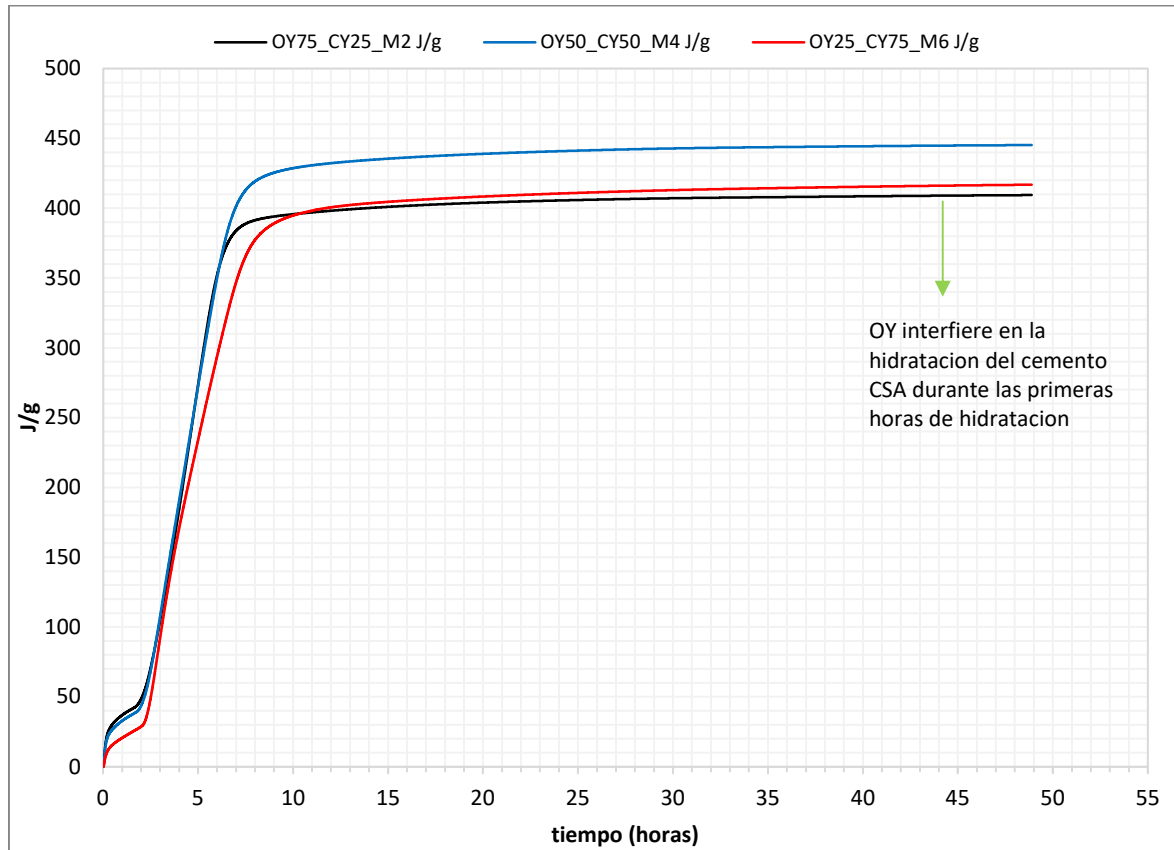
Sin embargo, en la mezcla 75% OY – 25% CY ocurre un comportamiento totalmente diferente al esperado, y contrario respecto a las dos mezclas anteriores. En esta mezcla, 75% OY – 25% CY, a pesar de la mayoritaria presencia de OY, el calor total acumulado es menor que en las otras dos mezclas, esto puede explicarse debido a la rápida reacción que ocurre entre OY, yeso y agua al inicio de la reacción, y que se evidencia en la Figura 7-36, provoca que los productos de hidratación resultantes interfieran con la hidratación las dos ye'elimitas remanente afectando en el proceso de hidratación en las primeras horas de hidratación, este resultado revela que la mezcla de los polimorfos, al tener diferentes velocidades de hidratación afectan en desempeño del cemento a horas de iniciarse la

hidratación del cemento CSA disponible. Los resultados de cuantificación RPQXRD de las fases hidratadas muestran (Tabla 7-14), efectivamente, que la mezcla 75% OY – 25% CY logra una menor cantidad de Aft's en el periodo de evaluación hasta 7 días, pero a 14 días, se observa un cambio en esta condición provocando un aumento en la generación de Afts. Esto representa un hallazgo relevante obtenido a partir de las curvas de calor acumulado, es decir, al evidenciar el efecto que tiene la presencia mayoritaria de OY en una mezcla OY - CY en la hidratación del cemento CSA, la cual a pesar de hidratarse más rápidamente parece inhibir el proceso de hidratación de OY debido a la presencia de ye'elimita cúbica (CY) durante la mezcla con agua y por esto queda mayor disponibilidad del polimorfo OY al final del periodo de evaluación. Se genera pues, mayor calor acumulado en la medida en que CY está presente en igual o mayor proporción que OY.

Este hallazgo importante asociado a la mezcla 75% OY - 25% CY, en la que se evidencia un calor acumulado menor que las otras mezclas, (Tabla 7-14), complementa el entendimiento en la hidratación de estos polimorfos. La caracterización de los productos de hidratación a diferentes edades permite observar en esta mezcla la variación en la hidratación de la ye'elimita tanto OY como CY, es decir, en la velocidad en la que se consume o desaparece la fase OY en presencia de la fase CY al mezclarse con agua y yeso para dar paso a los productos de hidratación cambia, esto genera a su vez la formación de un menor contenido de Afts y con esto una mayor probabilidad de obtener un cemento CSA con tiempo de fraguado mayor y con un desempeño mecánico de resistencias diferente a las otras dos formulaciones.

**Tabla 7-13.** Calor total de las mezclas hasta 48 horas de hidratación.

Mezcla	J/g
OY75_CY25	409.5
OY50_CY50	445.3
OY25_CY75	416.9



**Figura 7-35.** Calor acumulado para las muestras hidratadas de las mezclas OY+CY.

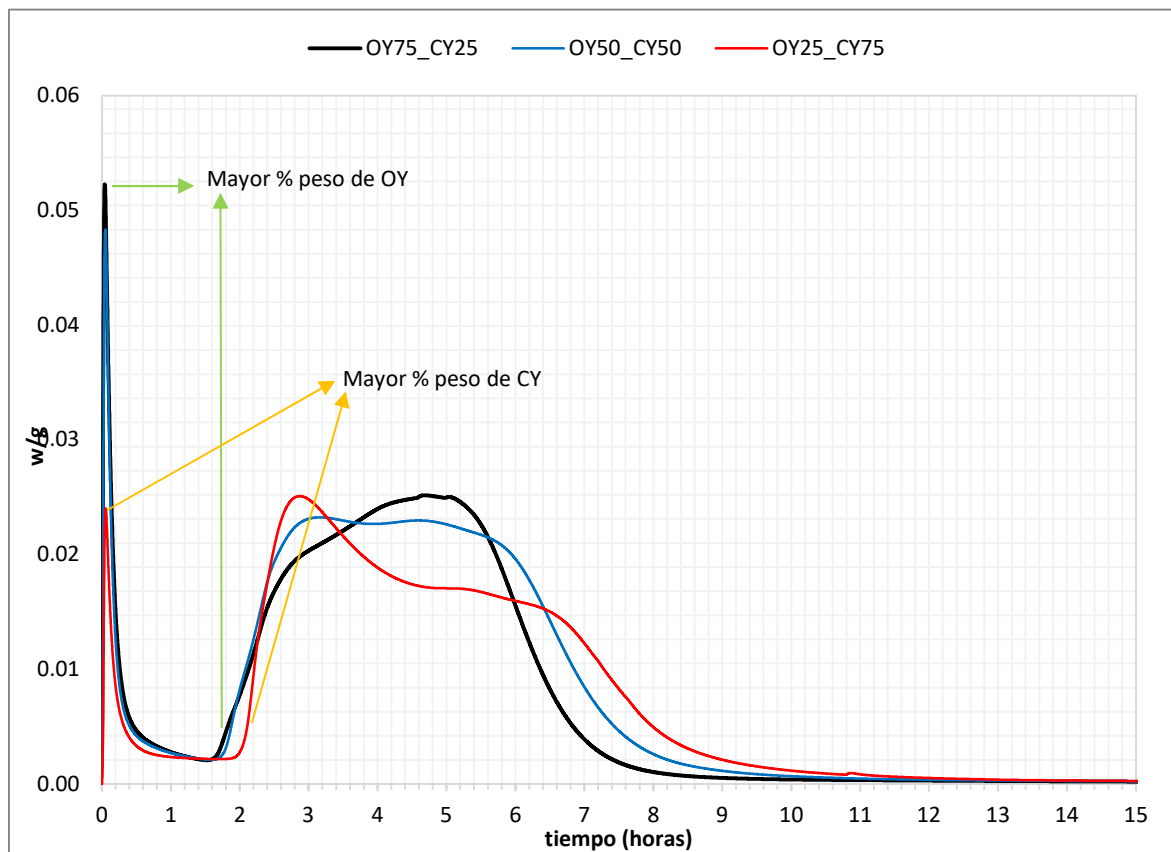
En la Figura 7-36 se presentan las curvas de flujo de calor (W/g) específico de las mezclas evaluadas durante el proceso de hidratación. El comportamiento de las curvas presenta características similares a la hidratación que ocurre en el cemento OPC (dilución, periodo de adormecimiento, hidratación, segundo pico de hidratación, otros). Se conoce que la velocidad de hidratación de la ye'elimita es mayor que la de los minerales del cemento OPC, de allí los beneficios en cuanto al uso y aplicación del cemento CSA [40] y el interés en mejorar las propiedades del cemento OPC mezclándolo con el cemento CSA [15], [53], [117]. Se resaltan tres momentos durante la hidratación de las mezclas CSA: la disolución del agua en cada mezcla evaluada junto con un periodo de ralentización de la reacción, un segundo momento donde se da la hidratación de los polimorfos, durante este segundo momento se forman principalmente aluminatos tricálcicos (etringita, AFts, Ec. 30), y posteriormente, aparece un tercer momento, en el que un hombro o pico se forma posteriormente al primer pico de hidratación, el cual está relacionado con la reacción de formación de otros productos de hidratación (AFms, Ec. 31. Posterior a estos tres

momentos, no se manifiestan variaciones de flujo de calor en el periodo de tiempo considerado en la Figura 7-36.

Se observa que la mezcla 75% OY – 25% CY presenta el más alto flujo de calor durante la mezcla o disolución del agua con el material cementante, también el inicio del primer pico de hidratación donde se forman los AFts (segundo momento), el cual inicia más rápido que las otras mezclas, esta mezcla muestra también el flujo de calor más bajo de todas. Cabe resaltar que la curva de este primer pico de hidratación es la más estrecha, y presenta el mayor desplazamiento de este pico hacia la izquierda, lo cual está de acuerdo con lo esperado para la hidratación del cemento que posee mayoritariamente OY. Sin embargo, se observa que la deformación u hombro durante el segundo pico de hidratación es el más alto de todas las mezclas lo cual sugiere que hay una hidratación tardía que se presenta en la mezcla 75% OY – 25%CY, probablemente por la no disponibilidad de sulfatos en solución para la hidratación. Finalmente, la curva cae suavemente y se vuelve asintótica después de 10 horas de hidratación. La amplitud de la curva observada es menor que para las otras dos mezclas, se espera un menor calor acumulado producto de la hidratación en la mezcla 75% OY – 25% CY, según lo explicado arriba.

Para la mezcla 50% OY – 50% CY se presenta un pico de disolución menor que para la mezcla anterior, esto indica que la reacción con el agua, inicialmente, es menos violenta que para 75% OY – 25% CY. Posteriormente al periodo de adormecimiento, se observa en el primer pico de hidratación con un desplazamiento a la derecha, dicho primer pico de hidratación es más alto que el de la mezcla 75% OY – 25% CY, lo cual está relacionado con la mayor presencia de CY en la mezcla, lo que permite la hidratación de una mayor proporción de ye'elimita generado mayor calor acumulado tal como se presenta en la Figura 7-35. De forma similar se observa un hombro a la derecha para la mezcla 50% OY – 50% CY, el cual es más bajo y ancho que el de la mezcla con mayor proporción de OY, y con mayor desplazamiento hacia la derecha, también en esta mezcla se presenta una hidratación tardía asociada a la no presencia de sulfatos en solución; luego la curva de hidratación desciende suavemente hasta que se vuelve asintótica una hora después que 75% OY – 25% CY, aproximadamente. La amplitud de la es mayor que para la mezcla 75% OY – 25% CY, por lo tanto, se puede decir que la mezcla 50% OY – 50% CY presenta una menor inferencia entre OY y CY. OY no es sustancialmente mayoritaria, luego la hidratación es menos acelerada que en 75% OY – 25% CY y por lo tanto ambas ye'elimitas se logran hidratar en mayor proporción.

La mezcla 25% OY - 75% CY presenta el menor pico de disolución del agua, luego del periodo de adormecimiento presenta el más lento inicio del primer pico de hidratación, sin embargo, dicho primer pico de hidratación es el más alto de las tres mezclas, lo que permite validar como la presencia de CY aporta a la regulación de la hidratación en el cemento CSA. El segundo pico u hombro es el menor de todos, genera el menor flujo de calor puntual y aunque es el menos marcado de los picos, es el más amplio y el que mayor desplazamiento a la derecha presenta. La menor velocidad de reacción de hidratación en el cemento CSA ocurre gracias a la mayoritaria presencia de CY sobre OY, el mayor contenido de dicha fase se encuentra en esta mezcla, el descenso de su curva es más lento, se extiende por más de 2 horas, respecto a 75% OY - 25% CY. Esta curva se logra mayor calor acumulado que para 75% OY - 25% CY (ver Figura 7-35 y Tabla 7-13), esto ocurre debido a la menor cantidad de OY y por lo tanto su reacción no afecta (inhibe) la hidratación de la mezcla de OY y CY.



**Figura 7-36.** Flujo de calor para las muestras hidratadas de las mezclas OY - CY en diferentes proporciones

En general, a partir de las curvas de calor acumulado y flujo de calor obtenidas de los ensayos de micro-calorimetría, es posible identificar que hay una coherencia entre el comportamiento de la hidratación de las fases polimórficas combinadas, en presencia de yeso y agua, esto es, la presencia mayoritaria de CY en las mezclas hace que la hidratación ocurra más lentamente que cuando OY predomina en cantidad. La mayoritaria presencia de OY efectivamente acelera la hidratación del cemento, ya que su curva crece a menor tiempo de hidratación. Aquella mezcla que incluye el mayor contenido de CY desarrolla su proceso de hidratación más lento, en relación con las otras mezclas y concuerda con lo referenciado por otros autores [20]. Sin embargo, la presencia mayoritaria de OY afecta de otra forma el calor acumulado liberado por las mezclas, el flujo de calor generado en el pico de dilución evidencia una reacción más violenta cuando hay mayoritariamente OY, que ocurre incluso durante el periodo de adormecimiento [117], lo que afecta la posterior hidratación del cemento, un efecto en la rápida formación de red cristalina producto la hidratación de OY, que no permite la total hidratación de los reactivos obteniéndose una cantidad de calor acumulado al final, este resultado representa un importante hallazgo que no ha sido considerado por otros autores hasta el momento y permite entender la variación en la velocidad de hidratación del cemento CSA, adicionalmente, abre la posibilidad de controlar la hidratación del cemento CSA mediante la presencia de OY o CY en forma mayoritaria.

Podemos concluir entonces que es posible elaborar un cemento CSA que tenga una mayor o menor velocidad de hidratación controlando el porcentaje presente de cada polimorfo, este es una de las contribuciones más importante de este trabajo, que permite validar y fortalecer la hipótesis ya demostrada y que abre una ventana de posibilidades para el cemento CSA. Con estos resultados se logra cumplir el tercer objetivo específico planteado en este trabajo de investigación.

## **7.7. Caracterización mineralógica de los hidratos de las mezclas de los polimorfos.**

A partir de la hidratación de las diferentes mezclas de cemento con diferentes proporciones de los polimorfos, propuestas en esta investigación, se realizan varios ensayos deteniendo o “congelando” el proceso de hidratación a diferentes tiempos o edades. Las edades de hidratación definidas fueron: 1 día, 2 días, 7 días y 14 días. Se realizan análisis mineralógicos de cada una de dichas muestras; con la cuantificación de los productos de

hidratación se puede inferir sobre la evolución de la reacción de hidratación e identificar que fases permanecen o tienen el potencial de seguir reaccionando en el periodo de evaluación evaluado en este trabajo.

En esta sección, 7.7, se presenta la caracterización de los productos de hidratación, se observa que permanece una cantidad de OY, hasta 14 días, sin hidratar, adicionalmente se observa la presencia de yeso, el cual no participó ni en la disolución con agua, ni en la hidratación con OY remanente. Esto refuerza el planteamiento del efecto que se presenta durante la violenta hidratación de OY, la cual al mezclarse con agua y yeso solubilizado genera rápidamente una red que ralentiza los procesos posteriores. Esto explica porque se presenta el segundo hombro en todas las curvas de flujo de calor (micro calorimetría) ya que el yeso no está disponible, la ye'elimita ortorrómbica y cúbica se combinan con agua para dar otros productos de hidratación. La presencia de OY en los productos de hidratación explica porque se hace más amplio (lento) el desplazamiento del segundo pico de hidratación (hombro), OY reacciona con agua más lentamente que CY en ausencia de yeso soluble [20] .

Con los resultados de caracterización mineralógica, DRX, y la cuantificación por Rietveld de los productos de hidratación a las diferentes edades, desde 1 hasta 14 días, y de las diferentes mezclas entre OY y CY, se puede identificar que aquellas mezclas que contienen mayoritariamente ye'elimita ortorrómbica se combinan más rápidamente con el yeso y el agua (Ec. 30) para la producción de trisulfoaluminatos, AFt's, y así generar un rápido endurecimiento y densificación de la matriz endurecida (como se pudo observar durante la experimentación) y como se ha referenciado en trabajos anteriores [20][118]. Los trisulfoaluminatos, AFt's, son principales responsables de la rápida formación de la intrincada red sólida que caracteriza la matriz hidratada de los cementos CSA.

En este trabajo se realiza un análisis de la hidratación después de 24 horas, Figura 7-37, allí se observan varios resultados interesantes que explican y validan los resultados anteriores obtenidos por la técnica de micro calorimetría, en principio se identifican los productos de la hidratación y se cuantifican por difracción de rayos X, Tabla 7-14.

Los resultados de la caracterización de los productos fruto de la hidratación del cemento corresponde con lo encontrado en la sección anterior, esto es, la mayor velocidad de la hidratación identificada por micro calorimetría ocurre en las mezclas con mayor contenido de OY, sin embargo, las mezclas en las que CY se encuentra en igual o mayor proporción que OY, se lograr un mayor calor acumulado, así mismo se observa que los AFt's crecen

en proporción y a mayor velocidad en las mezclas con mayor contenido de OY (comparando las tendencias lineales de la formación de AFt's en las mezclas), conforme agotamiento de los productos de reacción y la densificación de la matriz de hidratación resultante. Como se explicó anteriormente, en la mezcla 75% OY – 25% CY la reacción es más violenta (gracias al mayor contenido de OY y a su mayor velocidad de hidratación [20]) y ocurre al realizar la disolución y mezcla con el agua tanto en el pico de dilución como en periodo de retardo [117] y en el primer pico de hidratación, este último presenta un mayor desplazamiento hacia la izquierda, esto es, inicia más rápidamente que en las demás mezclas. Sin embargo, como hasta este punto se genera rápidamente la red cristalina, se tiene un efecto sobre la cantidad de fase OY que se puede hidratar, quedando un remanente entre 17% y 9% de OY, mientras que CY se hidrata casi completamente y se agota hasta 1 día de hidratación (entre 1% y 0.6%), dejando que gran parte de OY y la mayoría de CY se combinen con el yeso soluble y el agua para formar AFt's, pero el restante OY, cerca del 17%, no logra combinarse e hidratarse a la misma velocidad debido a la densificación del matriz. Así pues, gracias a la caracterización mineralógica se puede esclarecer como este comportamiento concuerda con el menor calor acumulado evidenciado en la micro calorimetría (ver Figura 7-35) para la mezcla 75% OY – 25% CY. En el caso de la mezcla 25% OY – 75% CY, donde predomina CY, se favorece la formación de AFt's, esto corresponde con una menor velocidad de hidratación evidenciada en un primer pico de disolución más bajo y un periodo de letargo más largo. Podemos decir que, en el caso de la mezcla 25% OY – 75% CY, cuando se invierten los porcentajes de participación de OY - CY, la cantidad de AFts formada es mayor, Tabla 7-14, debido a que se presenta una reacción menos violenta, más lenta, y la matriz y densificación de la red de hidratos permite mayor hidratación de los compuestos del cemento CSA.

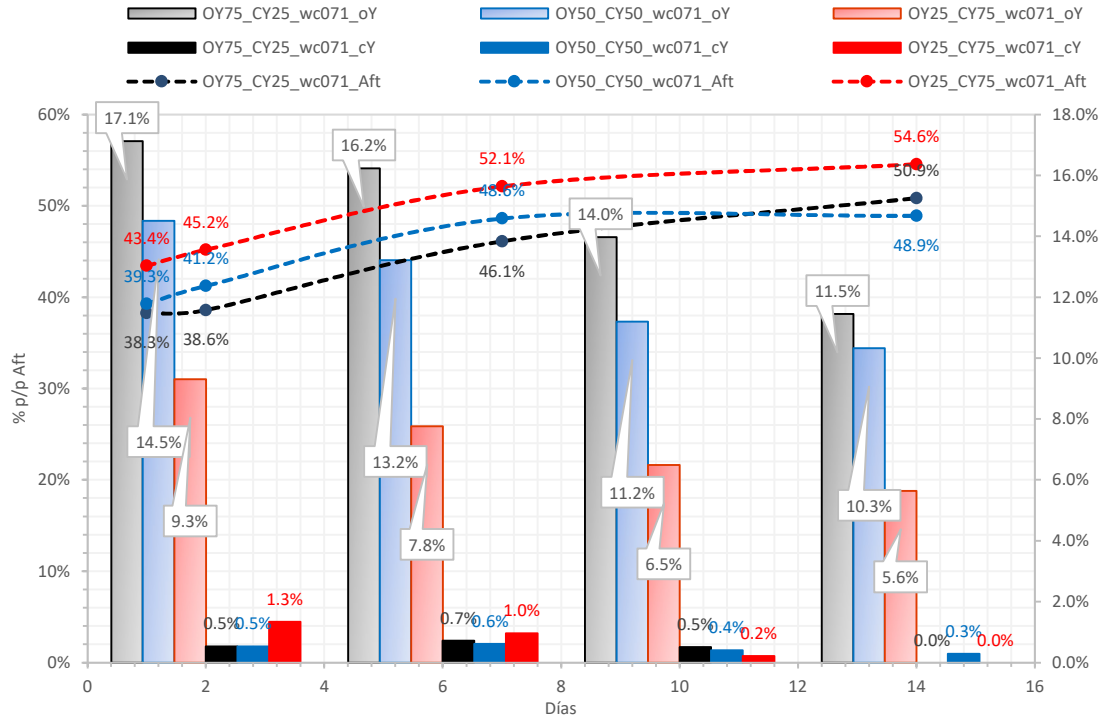
**Tabla 7-14.** Resultados de caracterización LXRPD para hidrataciones de mezclas mayores a 1 día.

Fase	OY	CY	AFt	Otros (Acn)	Gibbsite	AFm	CaSO4.2H2O	FW (ATD)
OY75_CY25_wc071_1d	17.1%	0.5%	38.3%	18.6%	0.0%	0.0%	9.2%	16.3%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
OY50_CY50_wc071_1d	14.5%	0.5%	39.3%	20.8%	0.0%	0.0%	9.2%	15.7%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
OY25_CY75_wc071_1d	9.3%	1.3%	43.4%	22.0%	0.0%	0.0%	9.5%	14.4%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
OY75_CY25_wc071_2d	16.2%	0.7%	38.6%	19.8%	0.0%	0.0%	7.8%	16.8%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
OY50_CY50_wc071_2d	13.2%	0.6%	41.2%	21.5%	0.0%	0.0%	8.2%	15.3%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
OY25_CY75_wc071_2d	7.8%	1.0%	45.2%	22.5%	0.0%	0.0%	9.7%	13.9%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	



<b>OY75_CY25_wc071_7d</b>	14.0%	0.5%	46.1%	19.5%	0.0%	0.0%	5.9%	13.9%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
<b>OY50_CY50_wc071_7d</b>	11.2%	0.4%	48.6%	20.4%	0.0%	0.0%	6.6%	12.8%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
<b>OY25_CY75_wc071_7d</b>	6.5%	0.2%	52.1%	22.2%	0.0%	0.0%	8.7%	10.3%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
<b>OY75_CY25_wc071_14d</b>	11.5%	0.0%	50.9%	20.1%	0.0%	0.0%	3.6%	13.9%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
<b>OY50_CY50_wc071_14d</b>	10.3%	0.3%	48.9%	21.5%	0.0%	0.0%	6.2%	12.8%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	
<b>OY25_CY75_wc071_14d</b>	5.6%	0.0%	54.6%	23.5%	0.0%	0.0%	6.0%	10.3%
ε	(2)	(0)	(2)		(0)	(0)	(2)	

Para el caso de la mezcla 50% OY - 50% CY, se observa una tendencia similar en cuanto a la formación de los productos de hidratación, es decir AFt's principalmente, una velocidad de hidratación intermedia a las dos mezclas y un contenido de AFt's intermedio respecto a las otras dos mezclas también, lo cual concuerda con el pico de disolución intermedio y el periodo de letargo de la reacción el cual está entre las mezclas referidas anteriormente. Cabe resaltar, la variación en la tendencia de formación de AFt's que se presenta entre las mezclas 75% OY – 25% CY y 50%, luego de 14 días de hidratación la cantidad de OY disponible en continúa hidratándose, aunque el contenido de agua libre permanece relativamente estable, se entiende que dicha variación tiene su origen en la preparación de la muestra. Se macera la muestra y detiene o “congela” el proceso de hidratación según es descrito en 6.1.4 (extraer agua con solventes aromáticos), posteriormente se lleva la molienda para luego realizar el proceso de caracterización LXRPD, es probable que esta muestra particular tenga alta sensibilidad a la presencia de agua en el ambiente y dada la gran afinidad con OY pueda reaccionar y combinarse una parte del sulfato disponible.



**Figura 7-37.** Formación de AFt vs consumo de OY, CY en las mezclas de OY+CY.

En la Figura 7-37 también se observa la tendencia de CY remanente a reducirse aún más conforme aumenta la edad de hidratación, a 7 días de hidratación su concentración es menor o igual que 0.51% en todas las mezclas evaluadas (ver Tabla 7-14). OY es la fase sin reaccionar más abundante y está presente en una cantidad inferior a 17.5%, lo cual indica que CY se consume más rápidamente que OY, un hallazgo importante que concuerda con lo observado en los análisis de micro calorimetría y que se relaciona con la capacidad de OY de hidratarse en presencia de yeso, esto es, al combinarse con sulfato de calcio y agua la fase OY presenta una mayor liberación de calor inicial y una velocidad de hidratación mayor.

Igualmente se observa que la formación de AFt a edades tempranas es mayor en la mezcla con menor contenido de OY, esto induce a considerar que el efecto combinado de los dos polimorfos favorece que ocurra la hidratación de la fase CY a 1 día en vez de la hidratación de OY, comportamiento que varía respecto al que reflejan durante la hidratación evaluada por separado, de cada uno de los polimorfos de ye'elimita [20], en la que se observa que, en presencia de yeso, el polimorfo ortorrómbico se hidrata a mayor velocidad que el cúbico. Este entendimiento del efecto de los polimorfos puede ofrecer una explicación a

las variaciones que se presentan en los diferentes artículos que reportan el comportamiento del cemento CSA durante su proceso de hidratación, con amplias variantes y diferencias en los calores acumulados de hidratación desde 184 J/g [78], 400 J/g [51], entre otros.

En la caracterización y cuantificación de los compuestos de la hidratación de cada mezcla presentados en la Tabla 7-14, se observa que, tal como se esperaba, que el contenido del yeso desciende conforme se combina con la ye'elimita para formar principalmente AFts, esto ocurre tanto para la mezcla con mayor contenido de OY como para la mezcla con mayor contenido de CY. Sin embargo, la presencia de yeso durante todas las edades, en todas las mezclas, valida el planteamiento de la fuerte afinidad que existe con OY ya que en la mezcla 25%OY – 75%CY permanece un contenido superior de yeso sin reaccionar, mientras que en 75%OY – 25%CY el contenido de yeso remanente es menor.

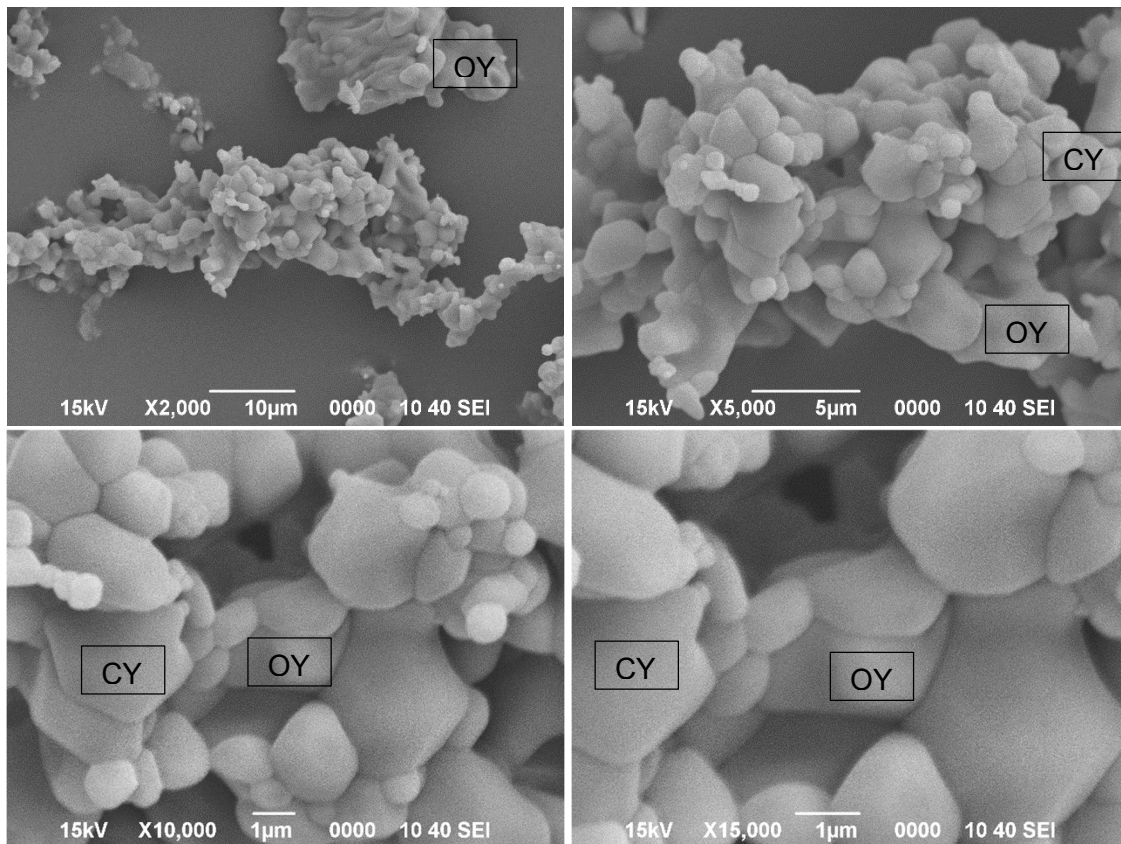
Finalmente, la violenta reacción que ocurre durante la hidratación de la ye'elimita tiene un efecto que acelera la reacción de hidratación durante los primeros minutos en la mezcla que poseen mayoritariamente OY, mezclándose rápidamente el agua y yeso disponible desde los primeros minutos y dejando el remanente para CY, quedando aún OY sin reaccionar. Al contrario, la mezcla que contiene mayoritariamente CY, desde los primeros minutos OY reacciona, luego hay espacio para que continúe hidratándose CY con el remanente dejado por OY. CY, con un poco más disponibilidad de reactivos, puede hidratarse más rápidamente, producir más AFt's, para luego continuar hidratándose con una velocidad menor, dejando de igual manera OY, pero en menores proporciones.

No se identifican contenidos de AFm's durante la caracterización por LXRPD, ni hidróxido de aluminio, este último normalmente aparece como compuestos microcristalinos que están embebidos en el contenido de amorfos[119].

Complementariamente se realizó la caracterización de los polimorfos, OY y CY, usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) a partir de los compuestos sintetizados en el laboratorio, tanto OY como CY fueron observadas a diferentes escalas, identificando un patrón morfológico y de agrupamiento que las diferencia. Para esto se prepararon muestras de cada polimorfo, las cuales fueron metalizadas con una capa de oro y posteriormente evaluadas en el equipo de microscopía electrónica de barrido descrito en 6.2.4. Fueron analizados el material en polvo

(particulado) y una sección de las pastillas. Para cada compuesto se analizaron los tiempos de residencia establecidos (4 horas) a las temperaturas características definidas, para OY 1300 °C y para CY 1250 °C.

En términos generales, se observa en la mayoría de las muestras que la forma de la OY tiende a ser más definida en sus vértices, ángulos y fronteras, las anidaciones o tamaños de partícula son mayores, comparado con la CY, aunque hay una mayor fusión de partículas en OY, asociado a una mayor temperatura de sinterización. Las Figura 7-38 y Figura 7-39 muestran fotografías a 2000-5000-10000-15000 aumentos, allí se pueden evidenciar las formas redondeadas de CY y las formas más definidas en OY, respectivamente. El Anexo B y C compilan una mayor cantidad de fotos ilustrativas de esta condición.

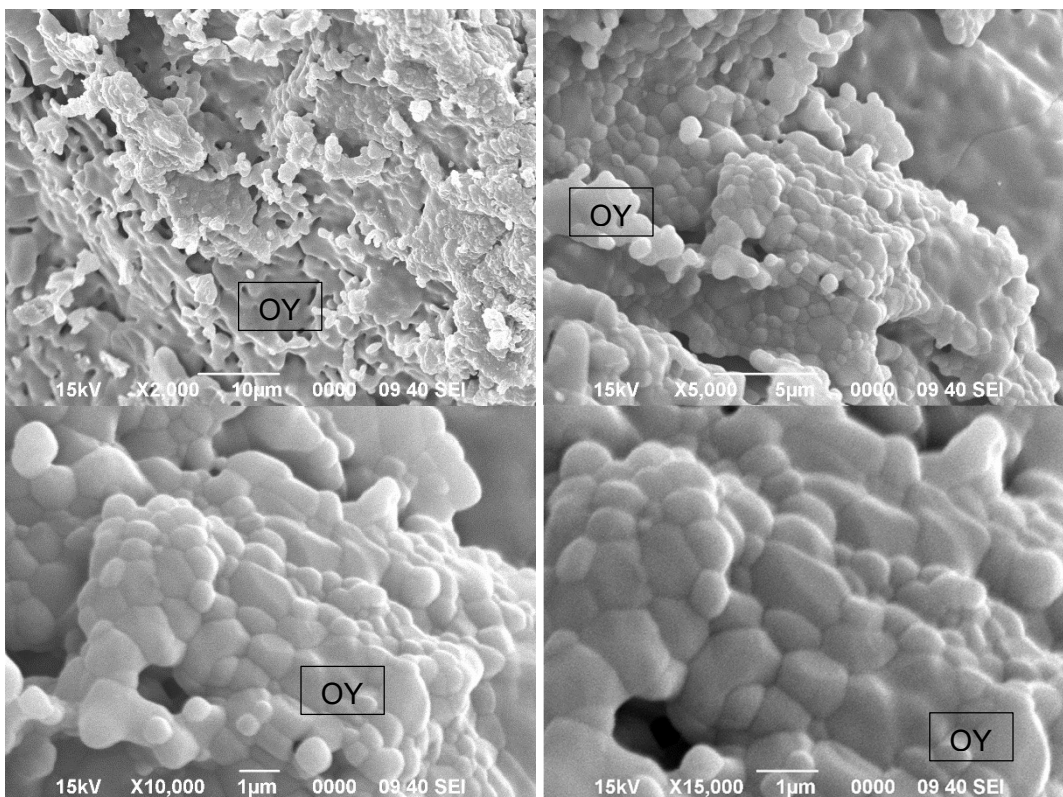


**Figura 7-38.** Fotografías usando SEM (2000-5000-10000-15000 aumentos), partículas del compuesto CY, con 4h de tiempo de residencia a 1250 °C.

En este caso, Figura 7-38, las partículas observadas de CY dan cuenta de un nivel de simetría poligonal (10000 y 15000 aumentos) y reproducción de dicha simetría en varias partículas observadas, con vértices distinguibles, además, las formas de las partículas de

CY se observan lisas, con baja porosidad (2000 y 5000 aumentos). Las partículas se agrupan en forma desordenada y sus tamaños tienen variación. En el anexo 9.4 se incluyen las imágenes de CY a 0 y 4 horas de tiempo de residencia en la cuales se observa una apariencia similar para las partículas de CY que se están formando. Partículas sinusoidales se observan en dichas imágenes. Durante la caracterización por SEM, no se pudo diferenciar claramente las partículas OY de las de CY. Sin embargo, las partículas de CY tienden a tener unos vértices un poco más rectos y las de OY tienden a ser un poco más redondeadas. Dada la pureza de los compuestos obtenidos y al uso de óxidos grado reactivo para la sinterización, se observa que los polimorfos predominan durante la caracterización vía SEM.

La Figura 7-39, se presentan algunas de las imágenes que describen las características morfológicas de las partículas de OY a diferentes aumentos. Se observa que los cristales de OY se aglomeran en agrupaciones más compactas (10000 y 15000 aumentos), también presenta vértices, pero sus formas son más redondeadas, se presentan zonas en las que vagamente se distinguen los cristales (5000 aumentos), en general su porosidad es baja (2000 aumentos). El anexo 9.5 incluye una mayor cantidad de imágenes de dicho polimorfo.



**Figura 7-39.** Fotografías usando SEM (2000-5000-10000-15000 aumentos), partículas del compuesto OY, con 4h de tiempo de residencia a 1300 °C.

En general, las partículas de CY y OY son las que predominan en las muestras analizadas por SEM, esto se puede asegurar gracias a la caracterización mineralógica realizada con la técnica de DRX en la que los contenidos de CY y OY se encuentran por encima del 95% p/p (porcentaje en peso). Adicionalmente, se observa formas menos definidas y más aglomeradas en CY que corresponden a OY, las cuales están incluidas dentro de las partículas con bordes diferenciados que se asocian a CY. Dado que mayoritariamente están presentes los polimorfos de ye'elimita en las muestras evaluadas, podemos identificar que la diferencia entre las partículas de CY y OY permiten determinar su presencia combinada, especialmente en CY, con lo cual se puede concluir que OY está presente en las partículas de CY y en las partículas de OY, esta fase es la que predomina. Adicionalmente, esta observación apoya la existencia de las transiciones polimórficas identificadas durante esta experimentación y el análisis de los datos de caracterización mineralógica revelan la presencia de uno u otro compuesto influenciados por el contenido de elementos menores y la temperatura de síntesis. Los diferentes polimorfos se forman en momentos particulares de la reacción en estado sólido como se presentó en 7.2 y 7.3. Un importante aporte de esta tesis y que complementa los planteamientos de autores anteriores [20], es la comprobación de que, a partir de un polimorfo, se puede formar o no el otro y también se comprueba que los dos polimorfos pueden coexistir en diferentes proporciones. Las características de desempeño y comportamiento mecánico y de fluidez varían en procesos posteriores según se ha presentado en investigaciones preliminares[27], lo cual está en concordancia con los resultados que se pudieron evidenciar en los procesos de hidratación del cemento mezclado con diferentes proporciones de OY y CY, analizados en función de la liberación de calor y usando la técnica de micro – calorimetría. Es posible entonces, deducir que la capacidad del cemento CSA para tener un desempeño en cuanto al desarrollo de resistencias, viene determinada por la cantidad de los polimorfos OY y CY contenidos en el mismo. Se abre entonces una línea de investigación en la que se pueda correlacionar y predecir el desempeño del material cementante CSA, esto es las resistencias mecánicas, a partir de los contenidos de los minerales OY y CY.

## 8. Conclusiones y recomendaciones

### 8.1. Conclusiones

- Existe un modelo cinético que describe matemáticamente la formación de cada uno de los polimorfos de la ye'elimita caracterizados en el cemento CSA, OY y CY. Para OY el modelo que mejor representa su cinética de formación es el modelo difusivo D3, en el cual se expresa las contribuciones tanto de la difusión de los reactantes como los cambios geométricos resultantes del avance de la reacción en la frontera de las partículas:

Ec. 27: 
$$g(\alpha_{OY}) = \left[1 - (1 - \alpha_{OY})^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt$$

La sinterización del polimorfo OY, usando un rango definido de tiempos de residencia y temperaturas de formación, está representado por un modelo combinado de contracción geométrica (Modelo Geométrico) y un modelo difusivo, siendo este último el factor controlante de la reacción.

- Para CY el modelo de tercer orden, F3, de reacción representa mejor el comportamiento cinético para la formación de dicho polimorfo, gracias a la presencia de elementos traza, la presencia de una fase líquida permite que tome lugar la reacción de formación de polimorfo descrita por el modelo F3:

Ec. 28: 
$$g(\alpha_{CY}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(1 - \alpha_{CY})^2} - 1 \right] = kt$$

Para la formación de CY el modelo de tercer orden de reacción basado en la concentración de la fase formada, es el que mejor describe la formación del polimorfo CY. D3, para OY y un modelo de tercer orden de reacción, F3, para la síntesis de CY.

- La aplicabilidad de los modelos cinéticos que describe la sinterización de cada uno de los polimorfos de ye'elimita se valida en el rango de temperaturas entre 1100 °C y 1300 °C,

dichos modelos explican que la reacción es dominada por la difusión para OY y la concentración de reactivos y productos de reacción para CY. El modelo difusivo, D3, describe con un ajuste mayor al 97% la ecuación de velocidad para la formación OY. El modelo de tercer orden de reacción, F3, describe, con un ajuste mayor a 99% la ecuación de velocidad para la formación de CY.

- El proceso de formación del sólido denominado ye'elimita y sus polimorfos, se logra a partir de la reacción entre compuestos sólidos, previamente homogenizados, por difusión y en función de su concentración, a través del calentamiento y a presión atmosférica, pero sin fundir dichas partículas hasta el punto de estado líquido; es decir, mediante la sinterización de partículas.
- Se definen las temperaturas y tiempos de residencia necesarios para lograr la formación de los polimorfos OY y CY; 1300 °C y 1250 °C, son las respectivas temperaturas. El tiempo de residencia es 4 horas a la temperatura definida para cada polimorfo.
- A pesar de que OY se estabiliza inicialmente en cualquiera de las síntesis (OY o CY), la transición a ye'elimita cúbica ocurre simultáneamente durante la síntesis de esta, conforme aumenta la temperatura y el tiempo de residencia. Gracias a los diagramas de fase no isotérmicos se pudo identificar esta condición, la cual está asociada a la presencia de elementos traza como el sodio, hierro y sílice, con estos se logra estabilizar la fase cúbica a una menor temperatura y favorecer la transición entre polimorfos.
- La no presencia de los elementos traza permite formar ye'elimita ortorrómbica, pero en proporciones menores que a las mismas temperaturas de síntesis de la ye'elimita cúbica, esto aplica para temperaturas por debajo de 1250 °C. Mayores contenidos de OY se logra aumentando la temperatura hasta 1300 °C, por encima de allí ocurre descomposición de la fase. Se ha identificado que se requiere 20% más energía de activación para formar la ye'elimita ortorrómbica que para formar la ye'elimita cúbica.
- A partir de los análisis no isotérmicos de sinterización y la caracterización mineralógica, se plantea un mecanismo de reacción para cada polimorfo de ye'elimita y se evidencia la coexistencia de los polimorfos CY y OY durante la síntesis de CY (OY y CY no ocurren simultáneamente durante la síntesis de OY). A partir de esta coexistencia se incluye ambos



patrones de difracción durante la caracterización mineralógica de los polimorfos y así representar de forma fidedigna la cuantificación de sus contenidos en la síntesis de CY. Esto se pudo evidenciar no solo para la construcción del modelo, sino al momento de reproducir los polimorfos mediante la síntesis estado sólido a las condiciones definidas.

- Al realizar la correlación de los diferentes modelos cinéticos para identificar cuál de ellos representa matemáticamente el mejor ajuste y descripción de la cinética de formación de cada uno de los polimorfos, se evidencia, en el error calculado entre la diferencia del grado de reacción obtenido por el modelo y el obtenido experimentalmente cual es el mejor modelo, basados en el menor error, a las temperaturas y tiempos de residencia definidos que describe el comportamiento cinético de cada polimorfo. Los errores comparativos entre los modelos que mejor se ajustan a la cinética de formación de cada polimorfo son del 2% y 3% para OY 1300 °C y CY 1250 °C respectivamente y son congruentes con los ajustes gráficos de los modelos en cada polimorfo.
- A partir del mejor de los modelos cinéticos aplicados a cada polimorfo, y la correlación de las constantes de velocidad en función del inverso de las temperaturas en las que se valida cada modelo (1100 °C a 1250 °C para CY y 1200 °C a 1300 °C para OY) y basados en la ecuación de Arrhenius, se determinan los parámetros de Energía de Activación y Factor de Frecuencia correspondientes a OY y a CY. Las energías de activación ( $E_a$ ) para ellas determinadas en esta investigación fueron 395.5 kJ/mol para OY y 327.8 kJ/mol para CY. Los factores de compensación (factor de frecuencia) para OY y para CY obtenidos fueron  $A(OY)=1.6033 \times 10^{+10} \text{ s}^{-1}$  y  $A(CY)= 2.5291 \times 10^{+9} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. El factor de frecuencia mantiene la proporcionalidad entre la energía de activación y la constante cinética de formación de cada compuesto y representa la mayor frecuencia de colisión entre las partículas demanda por OY respecto a CY. De la misma forma la constante de velocidad en CY es 10 veces mayor que para OY.
- La caracterización cualitativa mediante microscopía óptica de barrido (SEM) permite diferenciar OY y CY, principalmente por sus características de agrupación de las partículas y la simetría de estas. Mientras en CY se observan unos vértices más definidos, agrupaciones más dispersas y formas distinguibles, OY presenta las partículas menos

distinguibles, más redondeadas y con agrupaciones más nutridas. La presencia de ambas, OY y CY no es de fácil distinción durante esta experimentación.

- Se conoce que la hidratación de cada polimorfo tiene un comportamiento diferente, tanto en ausencia de yeso como en presencia de este, OY reacciona con agua mucho más rápidamente en presencia de yeso y lo contrario pasa cuando el yeso está ausente, CY se comporta contrario en relación con OY. A partir de la evaluación de la hidratación de las mezclas de OY y CY se observa que, aunque OY tiene una cinética de hidratación más rápida y un potencial mayor aporte a la formación de productos de hidratación que pueden contribuir a mejorar el desempeño del cemento, la presencia mayoritaria de OY (75% OY – 25% CY) aumenta la liberación de calor desde el pico de dilución, la cual llega a ser 17% más alta, y aumenta la velocidad de hidratación de la mezcla. Cuando OY está en menor proporción (mezcla 25% OY – 75% CY) se reduce el flujo de calor inicial tanto en el pico de dilución como en el de hidratación, además, se ralentiza el inicio de la hidratación. La mezcla 50%-50% muestra un comportamiento muy similar al 25% OY, mantiene un comportamiento intermedio. Sin embargo, la presencia de ambos polimorfos en el proceso de hidratación afecta dicho proceso de hidratación, cambiando el comportamiento del cemento, como resultado se obtiene que a mayor contenido de OY se genera menor calor acumulado en la hidratación en las primeras horas de hidratación, este es uno de los resultados más relevantes de la evaluación de la hidratación de la mezcla de los polimorfos de ye'elimita.
- La presencia mayoritaria de OY en la hidratación del cemento CSA provoca una afectación en la cantidad de calor liberado acumulado durante su hidratación, la rápida reacción de OY, limita el progreso de la reacción de hidratación de una mezcla de OY y CY en un cemento CSA.
- Por el contrario, la mayoritaria presencia de CY favorece la cantidad de calor liberado y por lo tanto la hidratación del cemento CSA, esto debido a que la presencia de CY retarda levemente el inicio del primer pico de hidratación, luego del periodo de adormecimiento durante la hidratación y no se presenta el efecto de inhibición asociado a la rápida reacción de OY, siempre que esta última esté en menor proporción.

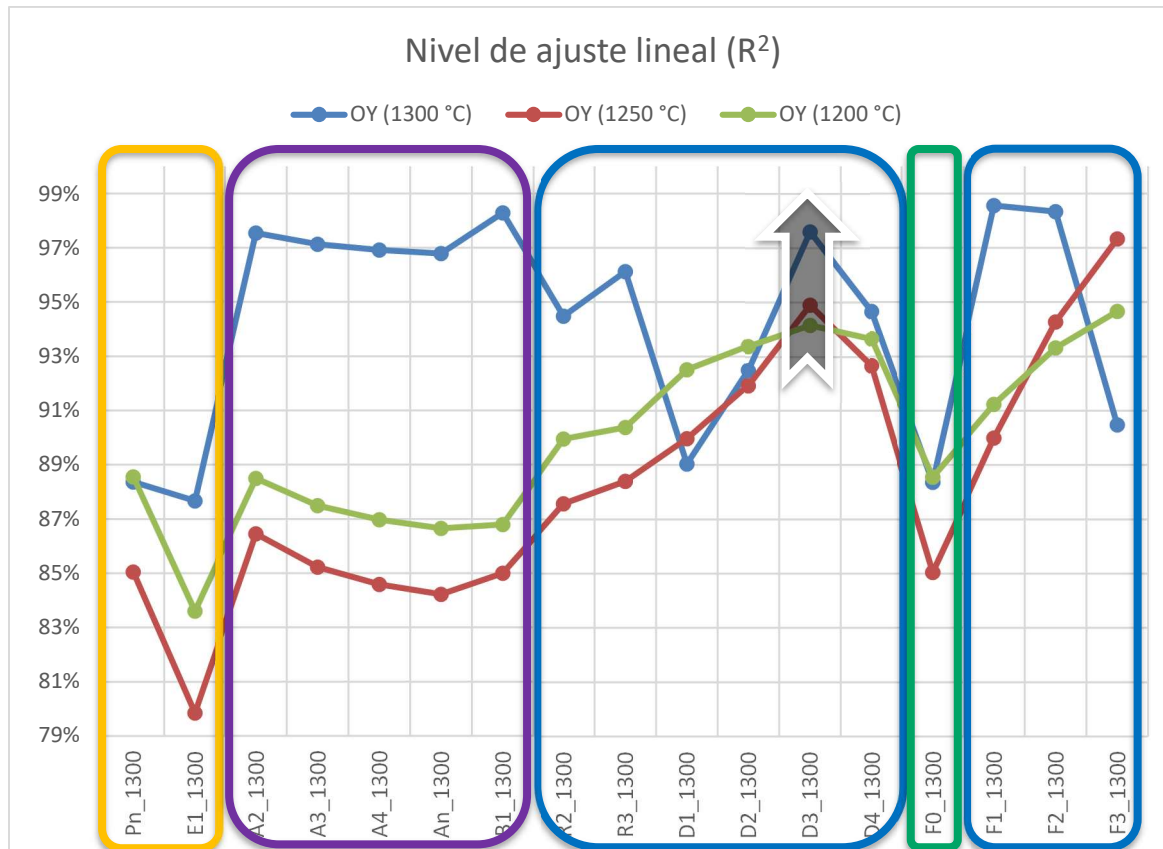
## 8.2. Recomendaciones

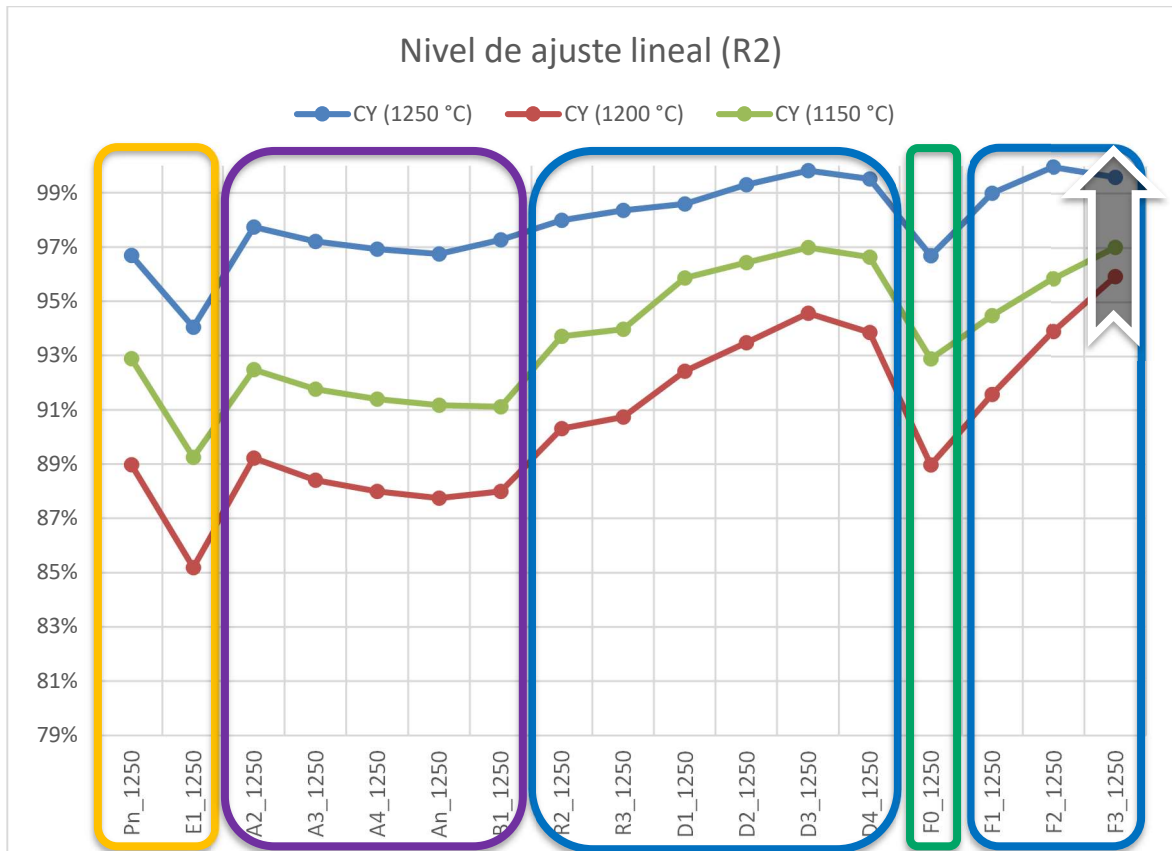
- A partir de los resultados de este trabajo de investigación se recomienda continuar con la investigación asociada al tema de caracterización de los materiales sintetizados, OY y CY y la presencia de otros polimorfos adicionales. Es de interés no solo conocer la cinética de formación de dichos compuestos, sino complementar con estudios termodinámicos para la formación de estos compuestos, de tal forma que se pueda complementar la cinética de formación y poder construir un diagrama de fases que represente la formación de la ye'elimita y sus polimorfos. Esto será base para la optimización del proceso de producción.
- Otro aspecto que se abre como oportunidad de investigación a partir de esta tesis está relacionado con un estudio más profundo de la hidratación de los diferentes polimorfos sinterizados de la ye'elimita, a partir de este trabajo y otros se identifica una diferencia en las velocidades de hidratación, modelar la hidratación en función de los productos de la reacción en función de la participación de cada uno de los polimorfos presentes en la mezcla podría entregar información complementaria para la toma de decisiones y diseño de cementos CSA en función de sus polimorfos.
- Se recomienda realizar ensayos de hidratación sobresaturando con agua (excesos de 200%) y mayores contenidos de sulfatos solubles, para aprovechar las velocidades de hidratación de los polimorfos de la ye'elimita, especialmente la OY, la cual demanda altos contenidos de agua y sulfato soluble para compensar su rápida reacción de hidratación.
- Se recomienda realizar ensayos de resistencia mecánica complementarios, es decir, desempeño del material en estado endurecido, que permitan validar el efecto mayoritario del polimorfo ortorrómbico y/o el polimorfo cúbico sobre una matriz de cemento CSA.
- Se recomienda evaluar el efecto de aditivos retardantes y/o acelerantes sobre las mezclas de polimorfos de ye'elimita.



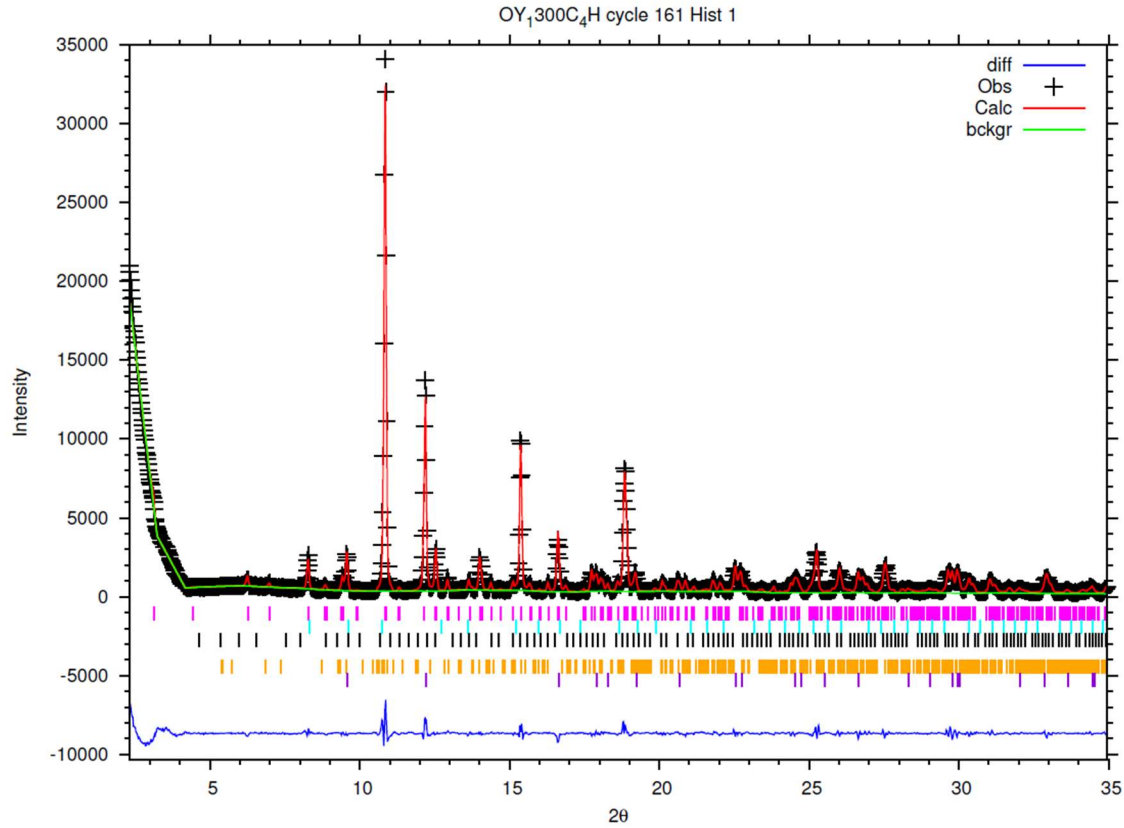
## **9.Anexos**

## 9.1. Anexo: Figura explicativa del ajuste de modelos cinéticos para OY y CY





## 9.2. Anexo: Figura representativa de ajuste Rietveld OY a 1300 °C y 4 horas de tiempo de residencia.







## 9.3. Anexo: Productos del Doctorado

Productos del estudio de doctorado:

1. Patente de invención Colombia. Cementos ARGOS-UNAlmed

**REPÚBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Resolución N° 80153

Ref. Expediente N° 14265789

*Por la cual se otorga una Patente de Invención*

**EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las conferidas en el numeral 26 del artículo 3° del Decreto 4886 de 2011, y

**CONSIDERANDO:**

**PRIMERO:** Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el 3 de diciembre de 2014 con el N° 14265789, por UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA y CEMENTOS ARGOS S.A., presentó la solicitud de patente de invención titulada "FORMULACIÓN DE CEMENTO EN BASE A SULFOALUMINATO CON PROPORCIÓN PARTICULAR DE SISTEMAS YELEMÍTICOS".

**SEGUNDO:** Que el extracto de esta solicitud fue publicado en la Gaceta de la Propiedad Industrial N° 763 del 10 de junio de 2016, sin que se hubieran presentado oposiciones por parte de terceros.


**TERCERO:** Que realizado el examen de fondo mediante Oficio N° 8289, notificado el 12 de junio de 2017, se requirió a los solicitantes en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión para la concesión de la patente.

**CUARTO:** Que los solicitantes mediante escrito radicado bajo el N° 14265789 el 04 de septiembre de 2017, respondieron oportunamente el requerimiento formulado y presentaron nuevas reivindicaciones 1 a 4 que rempazan las originalmente presentadas, atendiendo de esta manera las observaciones efectuadas en el examen de fondo. Se aceptó el nuevo capítulo reivindicatorio presentado, comoquiera que se ajusta a las prescripciones contenidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

**QUINTO:** Que en virtud de lo dispuesto en el artículo 14 de la Decisión 486 expedida por la Comisión de la Comunidad Andina "Los países miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la

Página 1 de 3

Superintendencia de Industria y Comercio  
Calle 26 No. 85-25, Bogotá, D.C., Colombia  
Teléfono: 571 2004900 Línea gratuita nacional: 01800 911 49  
www.superintendencia.gov.co | Bogotá, D.C. - Colombia



**MINCOMERCIO**  
**INDUSTRIA Y TURISMO**

## 2. Patente de invención USA

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

VERSIÓN CORREGIDA

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2016/088083 A8(43) Fecha de publicación internacional  
9 de junio de 2016 (09.06.2016) WIPO PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C04B 7/32 (2006.01) C04B 28/06 (2006.01)  
C04B 11/39 (2006.01) C04B 28/16 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/IB2015/059335
- (22) Fecha de presentación internacional:  
3 de diciembre de 2015 (03.12.2015)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
14-265789  
3 de diciembre de 2014 (03.12.2014) CO
- (71) Solicitantes: UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA [CO/CO]; Carrera 45 No. 26 - 85, Bogotá (CO). CEMENTOS ARGOS S.A. [CO/CO]; Calle 7D No. 43A - 99, Medellín (CO).
- (72) Inventores: TOBÓN, Jorge Iván; Carrera 45 No. 26 - 85, Bogotá (CO). GIRALDO TORRES, Carolina; Carrera 45 No. 26 - 85, Bogotá (CO). BERRIO SOLARTE, Arjel; Carrera 45 No. 26 - 85, Bogotá (CO). LONDONO ZULUAGA, Diana; Carrera 45 No. 26 - 85, Bogotá (CO).
- (74) Mandatario: OLARTE, Carlos R.; Carrera 5 No. 34-03, La Merced, Bogotá, 110311 (CO).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- (48) Fecha de publicación de esta versión corregida:  
24 de agosto de 2017

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CEMENT FORMULATION BASED ON SULFOALUMINATE WITH A SPECIFIC PROPORTION OF YE'ELIMITE SYSTEMS

(54) Título : FORMULACIÓN DE CEMENTO EN BASE A SULFOALUMINATO CON PROPORCIÓN PARTICULAR DE SISTEMAS YELEMÍTICOS

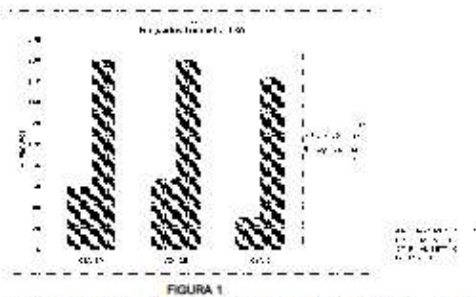


FIGURA 1

(57) Abstract: The invention relates to a cement formulation based on aluminium sulphate comprising a specific proportion of Ye'elimita crystals with improved properties of mechanical resistance, setting and CO<sub>2</sub> emissions. The invention also relates to a concrete obtained by mixing said formulation with water and plaster, which performs better during the first stages compared to the concrete obtained from Portland cement.

(57) Resumen: La presente invención corresponde a una formulación de cemento en base a base sulfoaluminato que comprende una proporción específica de cristales de Yeelimita que presenta propiedades de resistencia mecánica, fraguado y emisiones de CO<sub>2</sub> mejoradas. Se describe también un concreto obtenido al mezclar dicha formulación con agua y yeso, que presenta un desempeño a edades iniciales mayor en comparación al concreto obtenido a partir de cemento Portland.


WO 2016/088083 A8



### 3. Artículo de investigación en revista internacional, Construction and Building Materials (2), Cementos ARGOS - Unalmed:

Construction and Building Materials 168 (2018) 513–521

---




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Construction and Building Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/conbuildmat](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat)




---

## Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio on ye'elimite production on CSA cement

Ariel Berrio<sup>a,b</sup>, Claudia Rodriguez<sup>a,b</sup>, Jorge I. Tobón<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Cement and Building Materials Group, Department of Materials and Minerals, Universidad Nacional de Colombia, Colombia

<sup>b</sup> Research and Development Group, Cementos ARGOS S.A, Colombia



---

**HIGHLIGHTS**

- Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratios over the CSA clinker compressive strength was determined.
- Gehlenite vs ye'elimite as function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and temperature was studied.
- Correlation between mechanical strength and released heat was established.
- A new correlation between CSA strengths and polymorphs of ye'elimite was established.

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
 Received 15 June 2017  
 Received in revised form 9 February 2018  
 Accepted 21 February 2018

*Keywords:*  
 CSA cement  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio  
 Gehlenite  
 Ye'elimite  
 Ye'elimite polymorphs

**ABSTRACT**

Many raw materials have not been considered for the production of CSA cement due to their SiO<sub>2</sub> content, which affects both the formation and composition of the crystalline phases of the CSA cement, competing for the available aluminum and calcium, thus affecting the ye'elimite content and the performance of CSA cement as well. This work analyzes the effects of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (A/S) ratio on the mechanical properties of a series of formulations of CSA cements evaluated at two different temperatures (1250 and 1300 °C). In these formulations a limit of chemical composition was determined to reach percentages of ye'elimite that allow to produce a CSA cement with good performance, taking advantage of available raw materials in high ratios in the nature. Among the most relevant findings, the determination of the minimum and maximum limits in the A/S ratio in order to maximize the ye'elimite content, is highlighted. In addition, correlations between the higher strengths and shorter setting time and higher hydration heat fluxes with the greatest ye'elimite content, were determined. Both the effect of the ratio of ye'elimite polymorphs present on the cement and the effect of the greater A/S ratio on the fluid and hardening performance of CSA cement were identified.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

---

### 1. Introduction

CSA cements have been widely studied by scientists and industrial level cement producers [1–3] since the 70s. Particularly, during the last decade, the studies have been deeper and more specialized in aspects of the crystalline structure, hydration kinetics, among others CSA characteristics. Due to the benefits and advantages associated with the lower CO<sub>2</sub> emissions of CSA cement (~35%) in comparison to Portland cement [4] and its adaptability to the modern industrial cement process production [5], this cement has been considered to be included into the cement portfolio of different commercial products, with high interest from both the environmental and functional point of view. Due to those

potential characteristics this cement has been known under the generic name of “third cement series” [6], as an alternative for Portland cement [7,8].

On the other hand, it is important to highlight that the research carried out by different scientists have strongly focused their work on both the mineralogical composition of CSA cements and the effects on the hydration process as well [7–9]. Furthermore, some aspects regarding the crystalline composition in CSA cement have been studied and how the crystalline compound called ye'elimite, as the main phase of CSA cement, features different hydration kinetics if compared to Portland cement crystalline compounds and consequently differences over their hydration kinetics. Ye'elimite remarkably shows some advantages on its hydration speed which are associated with the high early strength reached by this kind of materials and also its faster setting time [9,10]. These features encourage researchers to investigate even more

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [jrtobon@unal.edu.co](mailto:jrtobon@unal.edu.co) (J.I. Tobón).

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.153>  
 0950-0618/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

4. Artículo de investigación en revista internacional, Construction and Building Materials (2) Unalmed-Universidad de Málaga (España):



## Kinetic model for ye'elimita polymorphs formation during clinkering production of CSA cement

Ariel Berrio<sup>a,b</sup>, Jorge I. Tobón<sup>a,\*</sup>, A.G. De la Torre<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Cement and Building Materials Research Group, Department of Materials and Minerals, Universidad Nacional de Colombia, Colombia

<sup>b</sup> Research and Development Group Cemento AROOS S.A, Colombia

<sup>c</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Campus Teatinos S/N. 29071-Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

CSA cement  
Pseudo cubic Ye'elimita  
Orthorhombic Ye'elimita  
Polymorph Ye'elimita  
Kinetic CSA cement

### ABSTRACT

The calcium sulfoaluminate, orthorhombic (OY) and pseudo-cubic (CY) ye'elimita polymorphs, were synthesized by solid state reaction from  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  in specific oxide relationships. Thermal gravimetric analysis (TGA) was made before sintering the raw mixes in an electrical furnace. Laboratory X-Ray Powder Diffraction (LXRPD) and Rietveld quantitative phase analysis (RQPA) and amorphous and crystalline non-quantified (ACn) quantification were made on each sample. Kinetic were analyzed isothermally between 1150 °C and 1300 °C. The kinetic model who best fitted each OY and CY polymorph was the geometrical and diffusional model proposed by Jander (D3 model). The activation energy,  $E_a$  (kJ/mol), values obtained for OY and CY were 420 and 275 respectively. The activation energy is lower in CY due to the presence of minor elements that reduce the sintering temperature. The frequency factor or compensation factor  $A$  is higher for OY than CY, meaning the need for a higher collision frequency. As founded by previous authors, the coexistence of both polymorphs must be considered into the kinetic study as a fundamental condition of these results. For this reason, this research proposes the inclusion of  $\alpha_{total}$ . OY always is present at the reaction beginning. But as higher the temperature and reaction time, in the presence of some minor elements, CY appears mainly at lower temperatures regarding OY, it means requiring lesser energy. Knowing the kinetic model proposed by this work would allow a better control or tailor of the ratio OY/CY, to produce CSA with different performances.

### 1. Introduction

CSA, calcium sulfoaluminate, cements have been widely studied by scientists and industrial level cement producers [1–4] since the 70 s. Particularly, during the last decade, the studies have been deeper and more specialized in aspects of the crystalline structure, hydration kinetics, among others CSA chemical, physical and mineralogical characteristics. Due to the benefits and advantages associated with the lower energy required for its production and lower  $CO_2$  emissions of CSA cement (~35%) in comparison to Portland Cement (PC) [5] and its adaptability to the modern industrial cement process production [6–8], this cement has been considered as a low  $CO_2$  cement and it has been included into the cement portfolio of different industrial producer, with high interest on the impact from both the environmental and functional point of view of this kind of cement [10]. Due to those potential characteristics this cement has been known under the generic name of “third

cement series” [11], as an alternative for Portland cement [12,13].

On the other hand, it is important to highlight that the research carried out by different scientists have strongly focused their work on both the mineralogical composition of CSA cements and the effects on the hydration process as well [6,14,9]. Furthermore, some hydration aspects regarding the crystalline composition in CSA cement have been studied [14,15], particularly how the crystalline compound called ye'elimita, as the main phase of CSA cement, features different hydration kinetics if compared to PC crystalline compounds [16] and consequently differences over their hydration kinetics and mechanical performances. Ye'elimita remarkably shows some advantages on its hydration speed which are associated with the high early strength reached by this kind of materials and also its faster setting time [17–19]. These features encourage researchers to investigate even more and understand the CSA cement characteristics and how to improve the CSA cement production process by using different raw materials widely

\* Corresponding author.

E-mail address: jitolobon@unal.edu.co (J.I. Tobón).

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126336>

Received 21 September 2021; Received in revised form 16 December 2021; Accepted 3 January 2022

Available online 13 January 2022

0950-0618/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

5. Presentación Poster evento internacional, ICCC:



# Calcium Sulfoaluminate Cement, from Laboratory to Industrial Scale

## BERRIO A, TOBÓN J.I

CEMENTOS ARGOS S.A., UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. COLOMBIA

CSA cements have been widely studied by scientists and industrial producers (Gartner 2004; Glasser 1970; Zhang and Glasser 2005) since the 70s. Particularly, during the last decade, the studies have deepened in more specialized aspects each time, due to the benefits and advantages associated to the lower CO<sub>2</sub> emissions of CSA (~35%) in comparison to Portland cement (Martin-Sedeño et al. 2010).

CSA cement manufactured from natural materials has been produced industrially in different countries, i.e. China (Luz et al. 2009). However, producers or previous researchers have not reported the operational conditions required to obtain a specific CSA cement with a particular mineralogical composition. This work seeks to identify the main oxides ratios and the main process variables on an industrial kiln in order to produce a CSA clinker with certain crystal composition. Nowadays, the CSA worldwide output offers an opportunity for scientists and cement producers to advance towards getting environmental benefits and product benefits in a short period, just by using this alternative cement.

This work shows various relevant aspects one of them is the effects of the different oxide ratios over the CSA clinker. Oxide ratios with low variability are necessary for quality control of CSA production during the scaling process. This is one of the most important guides for CSA clinker manufacture. The relevant effects of aluminum-iron ratios and aluminum-silica ratios on the CSA crystal compound formation were determined. This work shows the comparative results in terms of strength development from different percentages of calcium sulfoaluminate, or ye'elimite, in CSA cement, coming out from industrial kiln trial. From the crystal formation point of view, it was confirmed at industrial scale, how the presence of gehlenite affects the initial strength development of CSA cement. The effect of iron on the sintering process inside an industrial kiln designed for Portland cement, which affects the calcium sulfoaluminate clinker formation at industrial level. Each formula used to produce calcium sulfoaluminate cement requires specific operational parameters for a particular kiln operation system. During the industrial trial different variables were controlled, but the thermal profile is one of the key aspects which must be controlled in order to reach the CSA cement quality looked for.

**Materials and Methods**

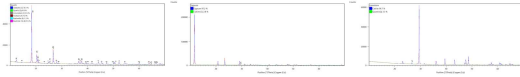
For the industrial trial, three natural raw materials were used: bauxite (from Guyana), gypsum (from Spain) and limestone (from Colombia). The materials were characterized chemically by X-Ray Fluorescence (XRF), as seen in Table 1, using PANalytical AXIOS with rhodium radiation and the WROXI application. Furthermore, mineralogical examination was also analyzed by XRD to identify crystal composition on each material on EMPYREAN PANalytical diffractometer with θ-θ configuration and CuKα radiation (1.54Å), scan range (°): 5 - 90 and step size (°): 0.0170.

**XRF:**

Table 1. Chemical compositions (% mass ratio) of raw materials

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	LOSS
Bauxina	13.258	54.414	1.383	0.135	0.201	0.00	0.013	0.011	0.06	0.005	2.732
Gypsum	0.789	0.267	0.0948	33.293	0.20	0.00	0.04	44.00	0.00	0.00	0.00
Limestone	3.418	1.096	0.417	51.055	0.495	0.045	0.105	0.172	0.00	0.00	0.038

**XRD:**



The cement chemist notation for oxide denomination (C=CaO, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S= SiO<sub>2</sub>, Š= SO<sub>3</sub>, F= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is used. Different relationships on CSA cement clinker based on most abundant oxides (i.e. C/A, A/S, A/Š, and A/F) was followed. For the sintering processes were not used dopants.

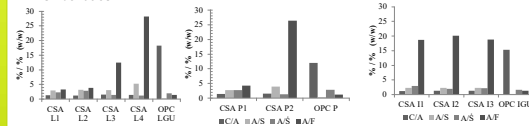


The samples named as CSA L1, CSA L2, CSA L3, CSA L4 and OPC LGU were made at lab. The samples named as CSA P1, CSA P2 and OPC P were made at pilot level. The samples named as CSA I1, CSA I2, CSA I3 and OPC IGU were made at industrial level.

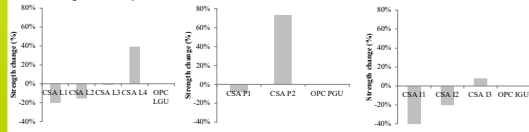
According to the main oxides existing on CSA cements and the values of different oxides relationships evaluated during the three stages (laboratory, pilot and industrial), those CSA cement ratios should be balanced and limited to a certain oxide ranges in order to maintain the quality control of CSA cement. C/A ratios around 1.38 should be guaranteed.

**Results and Discussion.**

**Oxide ratios:**

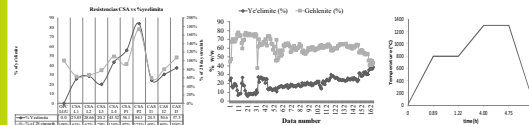


**Strength development:**



- C/A ratios around 1.38 should be guaranteed.
- A/S ratio must be closely controlled around 3.95 or more.
- A/Š ratio is an indicator of enough sulfates in the clinker to combine with Ca and Al oxides producing ye'elimite, ratios should be around 1.2.
- It is preferable to have A/F ratios higher than 20.
- Setting time was always lower in CSA cements than in Portland cements.

**Industrial Process:**



- In general the more ye'elimite content higher strength development, some exceptions could be explained from the mineralogical point of view.
- Different competitive reactions occurs during the CSA clinker production, equilibrium is vital.
- Control of process variables determine the CSA clinker production.

**Conclusions**

CSA cements with different ye'elimite contents can be produce at laboratory, pilot and industrial scales, considering specific oxides ratios together rather than the oxides alone. The C/A ratios around 1.38, A/S ratios higher than 3.95, A/Š ratios around 1.2 and A/F ratios higher than 26 give higher contents of ye'elimite on CSA cement. The C/A ratios around 1.38, A/S ratios lower than 3.21, A/Š ratios around 2.8 and A/F ratios lower than 10 give minor contents of ye'elimite on CSA cement. In CSA cement industrial processing there is a specific range of temperatures inside a kiln where many competitive reactions take place: gehlenite compound can reduce the ye'elimite formation in the presence of SiO<sub>2</sub> and due to the absence of SO<sub>2</sub> on CSA clinkerization process which is due to a not adequate thermal profile control.

**Acknowledgement and Reference**

Thanks to the financial help of the private Company Cementos ARGOS S.A. from Colombia and the official institution Administrative Department of Science, Technology and Innovation – COLCIENCIAS.

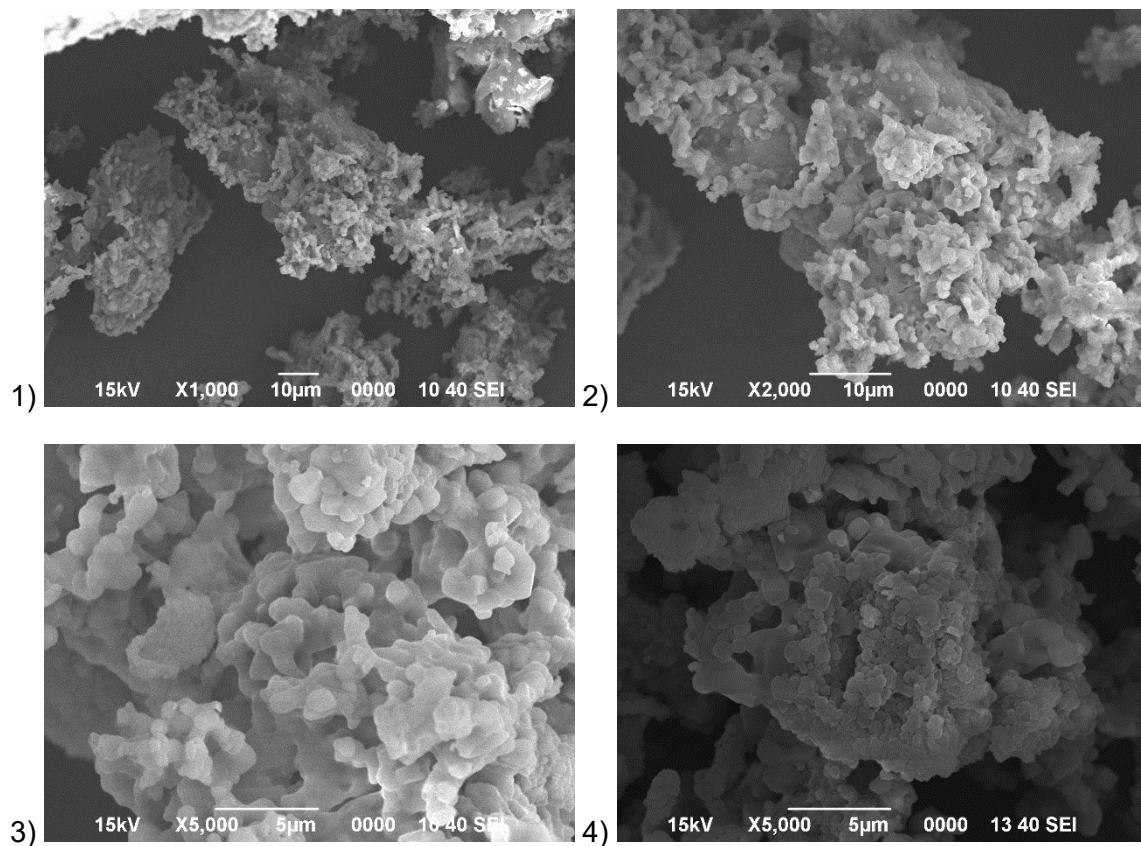
1. Alvarez-Pinzazo, G., a. Cuesta, M. Garcia-Mate, I. Santacruz, E.R. Losilla, a.G. De la Torre, L. León-Reina, and M.a.G. Aranda. 2012. "Rietveld quantitative phase analysis of ye'elimite-containing cements." Cement and Concrete Research 42(7): 960-971. (October 17, 2013).
2. Touzo, Bruno, Karen L. Scrivener, and Frederic P. Glasser. 2013. "Phase compositions and equilibria in the CaO-Al2O3-Fe2O3-SO3 system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite Ca2(Al,Fe)O5." Cement and Concrete Research 54: 77-86. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884613001774> (November 30, 2013).

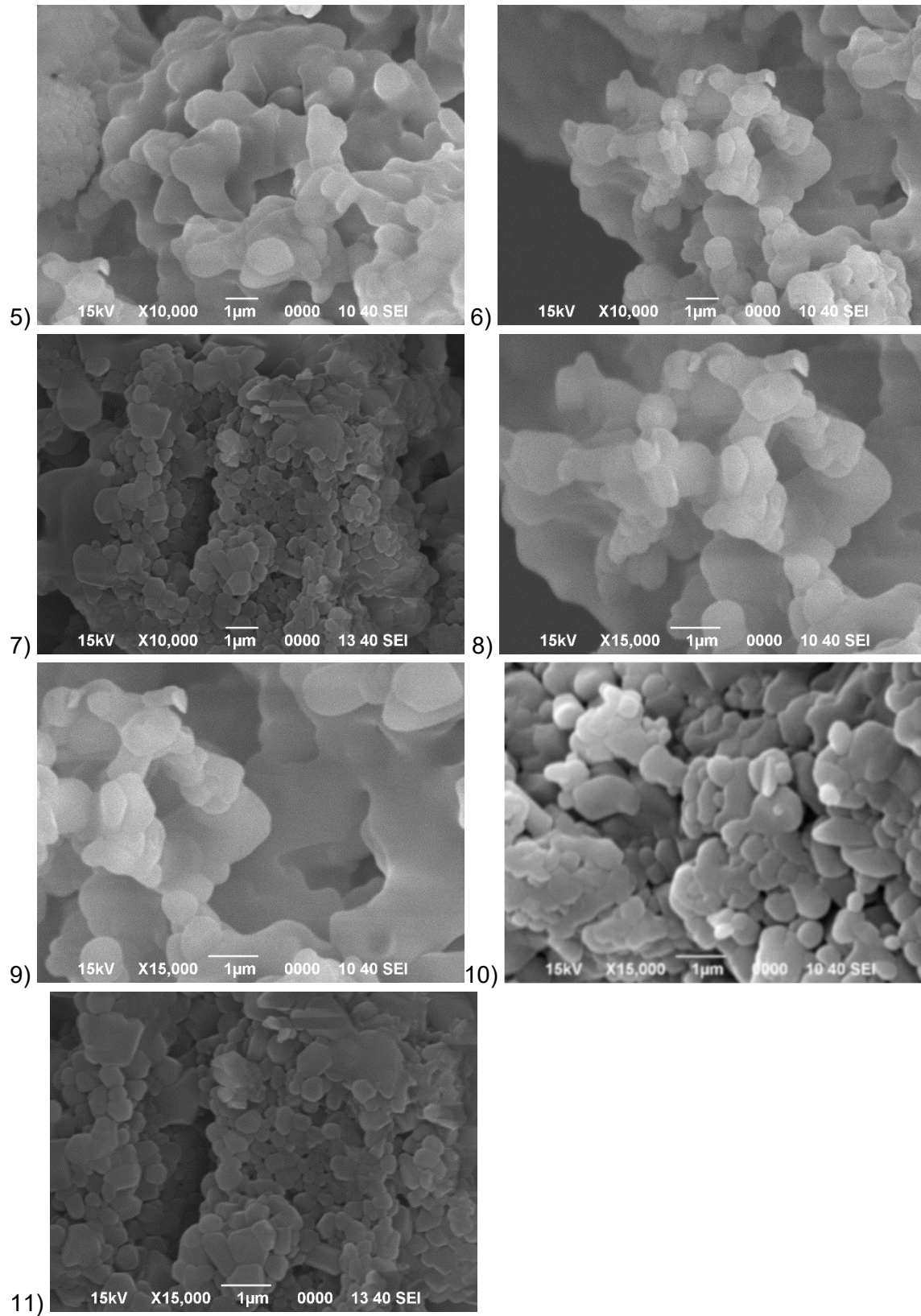




## 9.4. Anexo: imágenes usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita cúbica, CY.

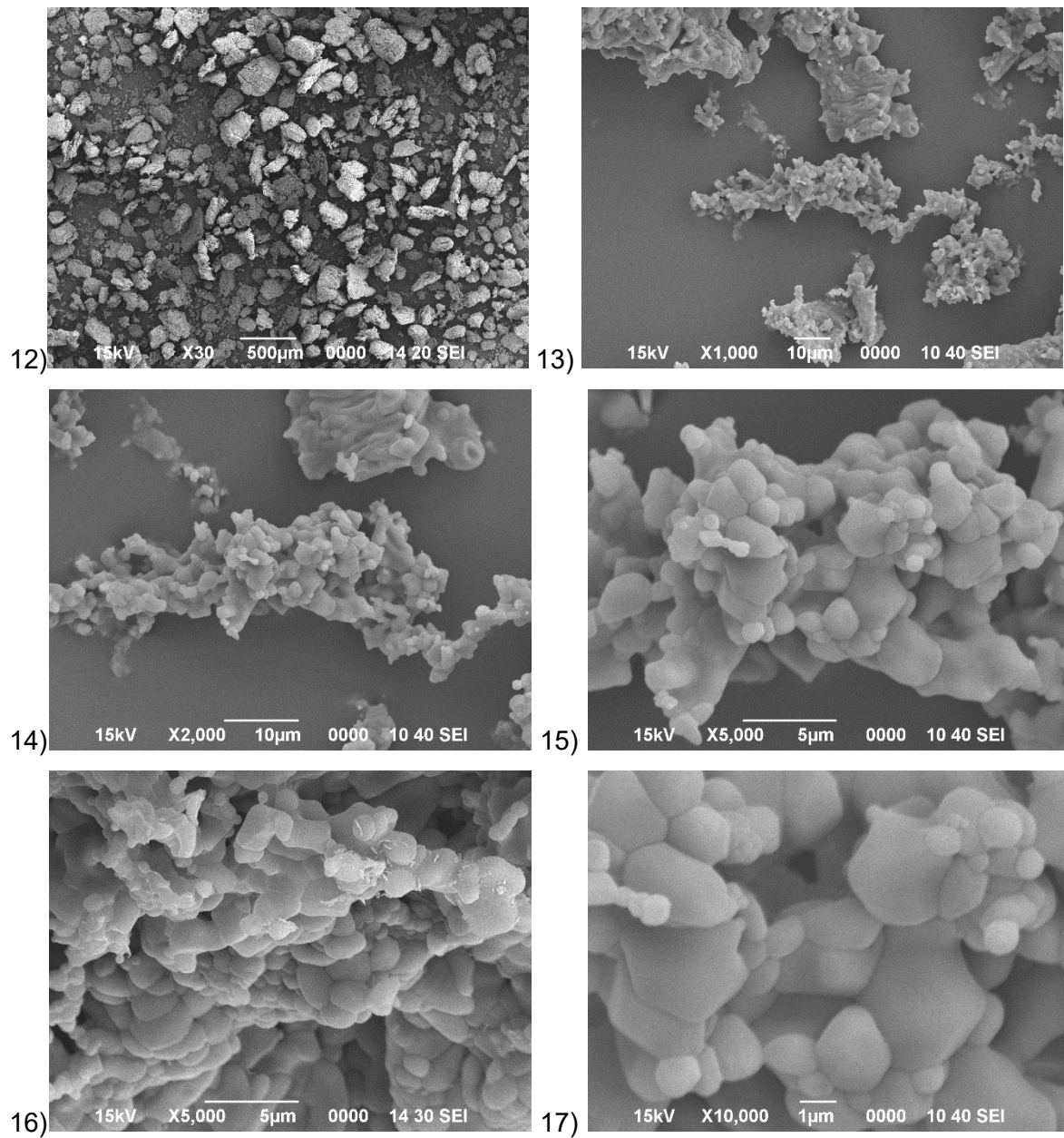
Fotografías usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita cúbica, CY, variando temperatura de síntesis y tiempos de residencia. El registro fotográfico entre los números 1) – 11) describen la morfología del compuesto en polvo de la fase CY, con 0 horas de tiempo de residencia a 1250 °C

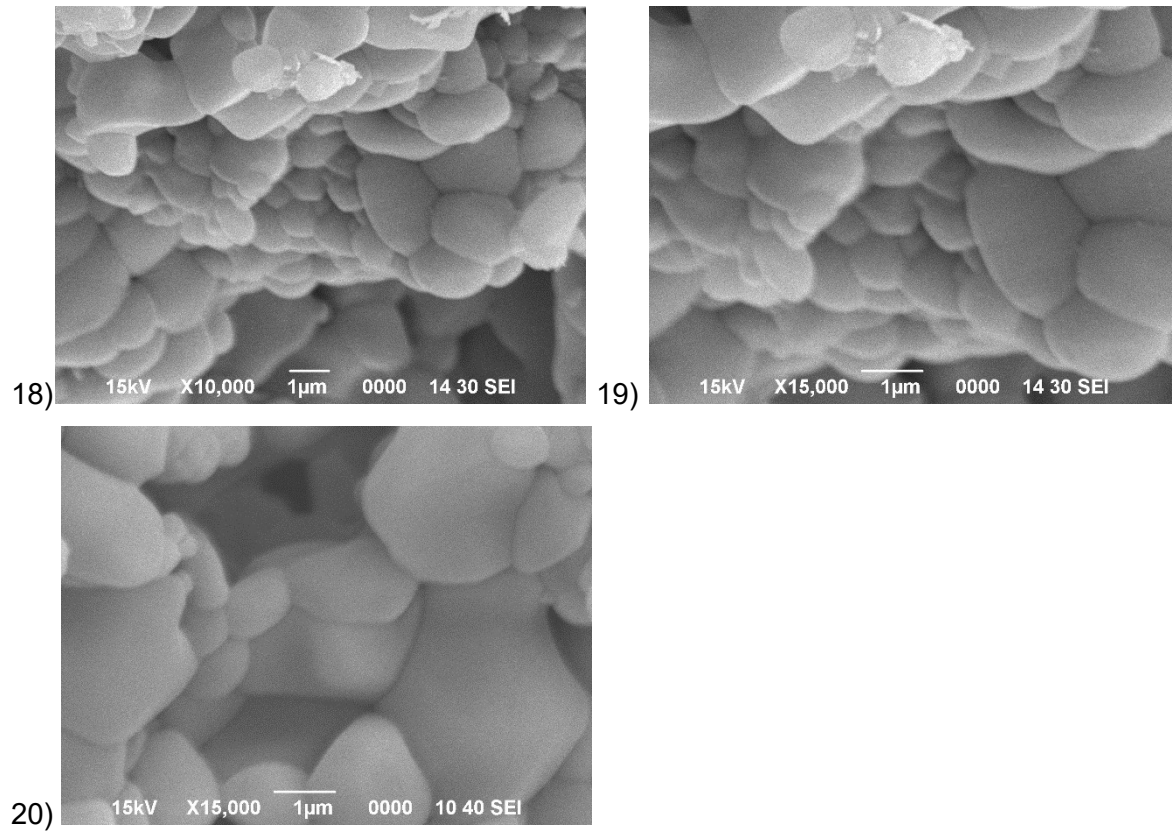




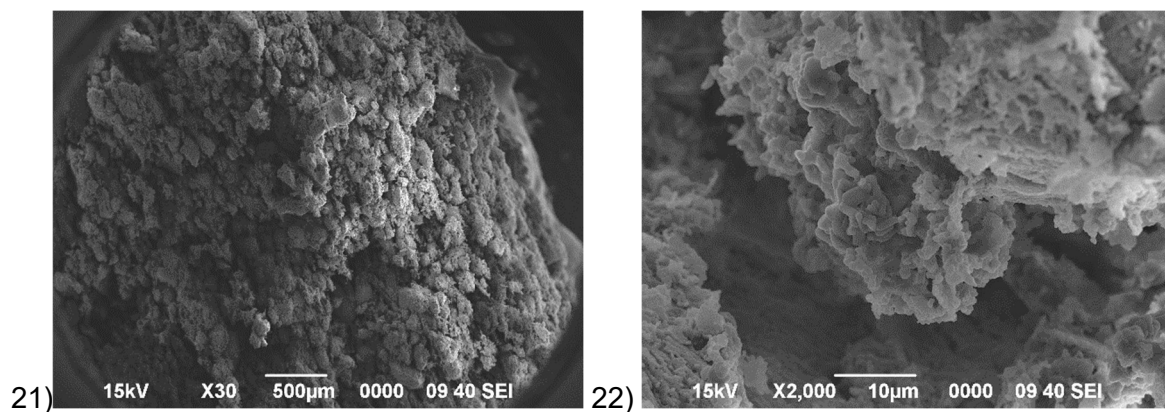


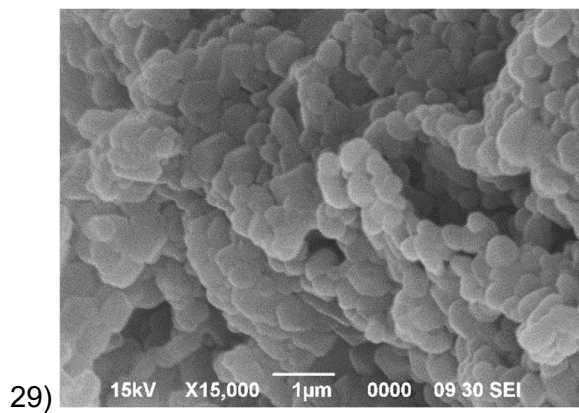
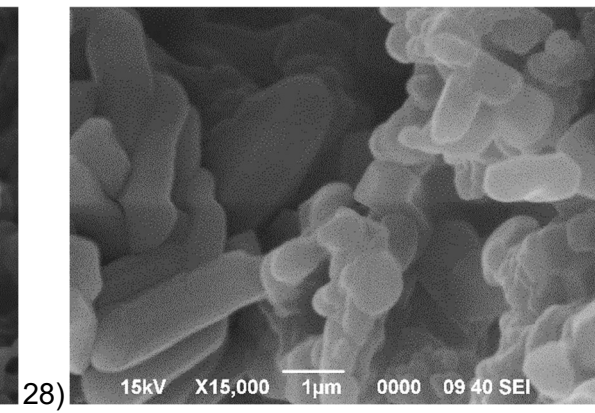
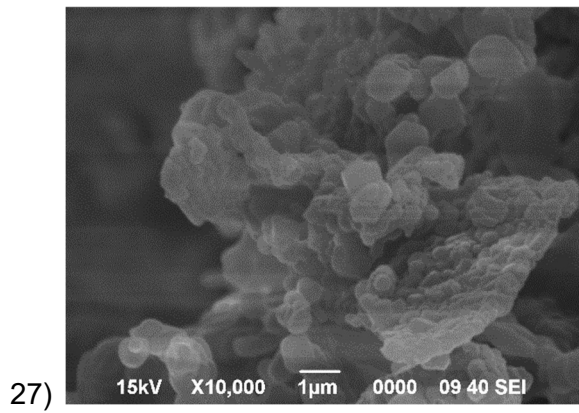
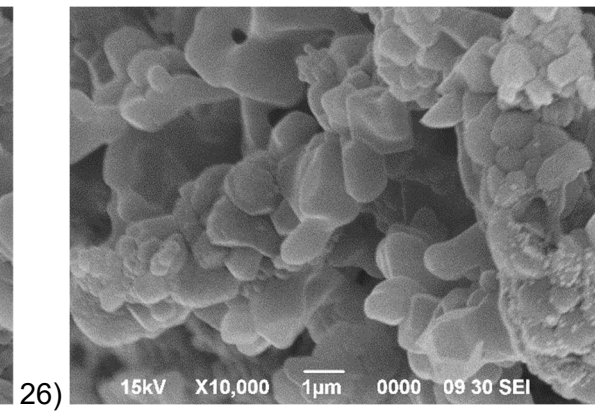
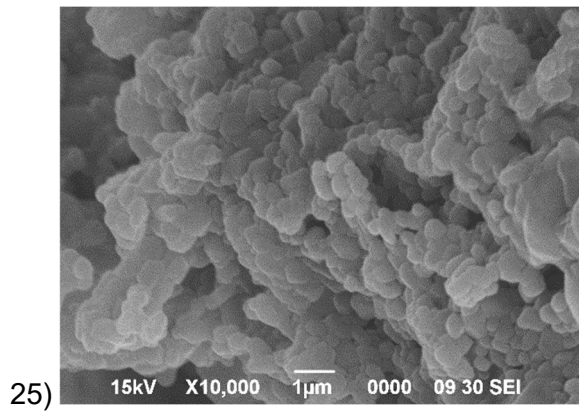
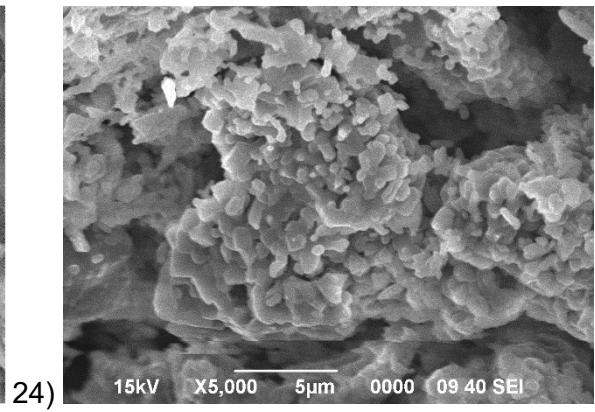
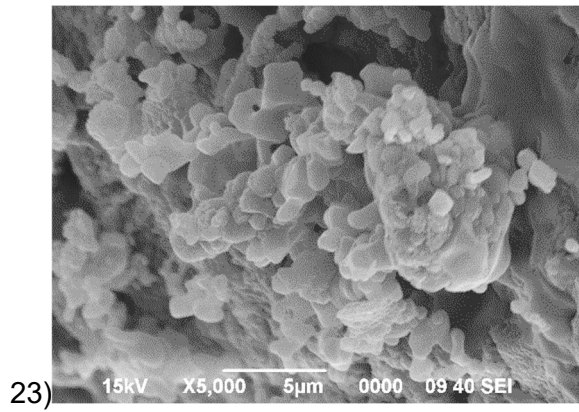
Registro fotográfico entre los números 12) – 20) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en polvo de la fase CY, con 4 horas de tiempo de residencia a 1250 °C.



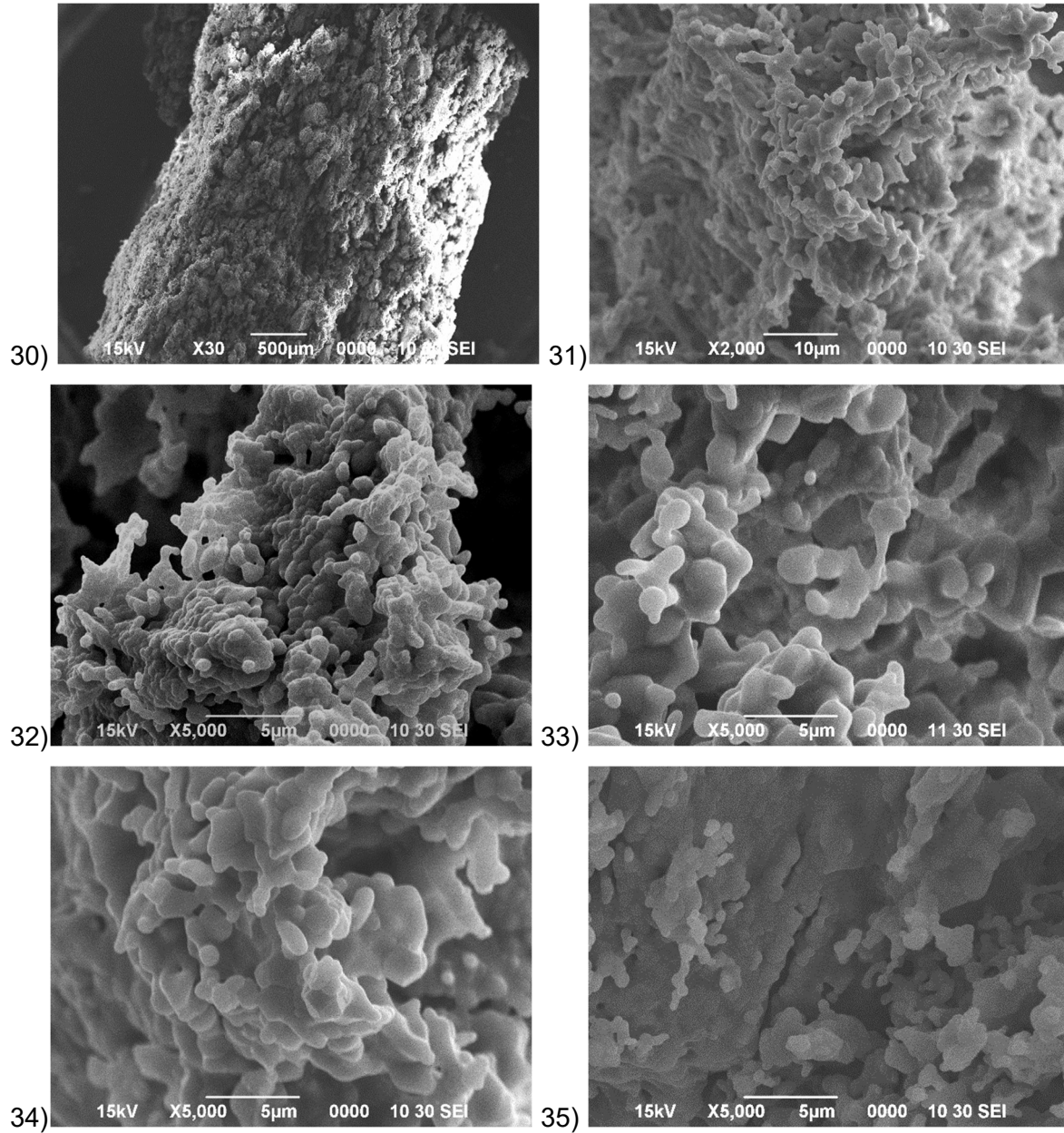


Registro fotográfico entre los números 21) – 29) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase CY, con 0 horas de tiempo de residencia a 1250 °C.

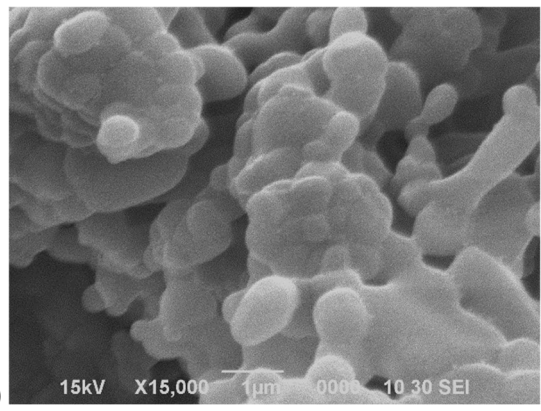
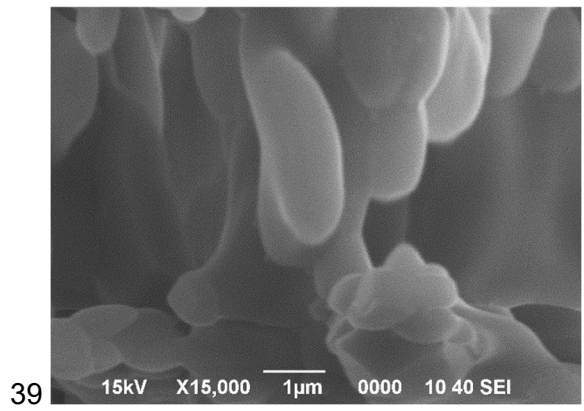
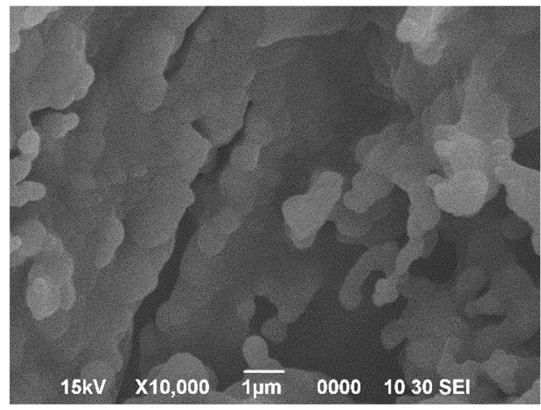
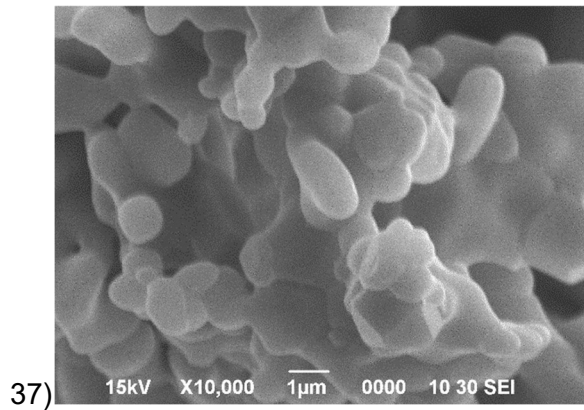
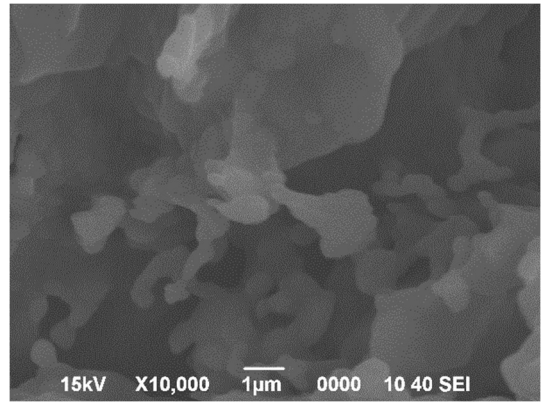
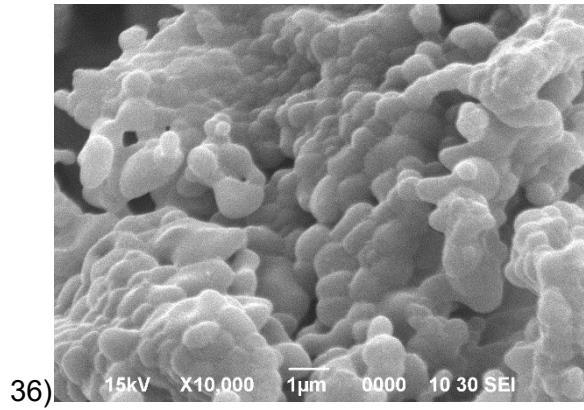




Registro fotográfico entre los números 30) – 40) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase CY, con 4 horas de tiempo de residencia a 1250 °C.

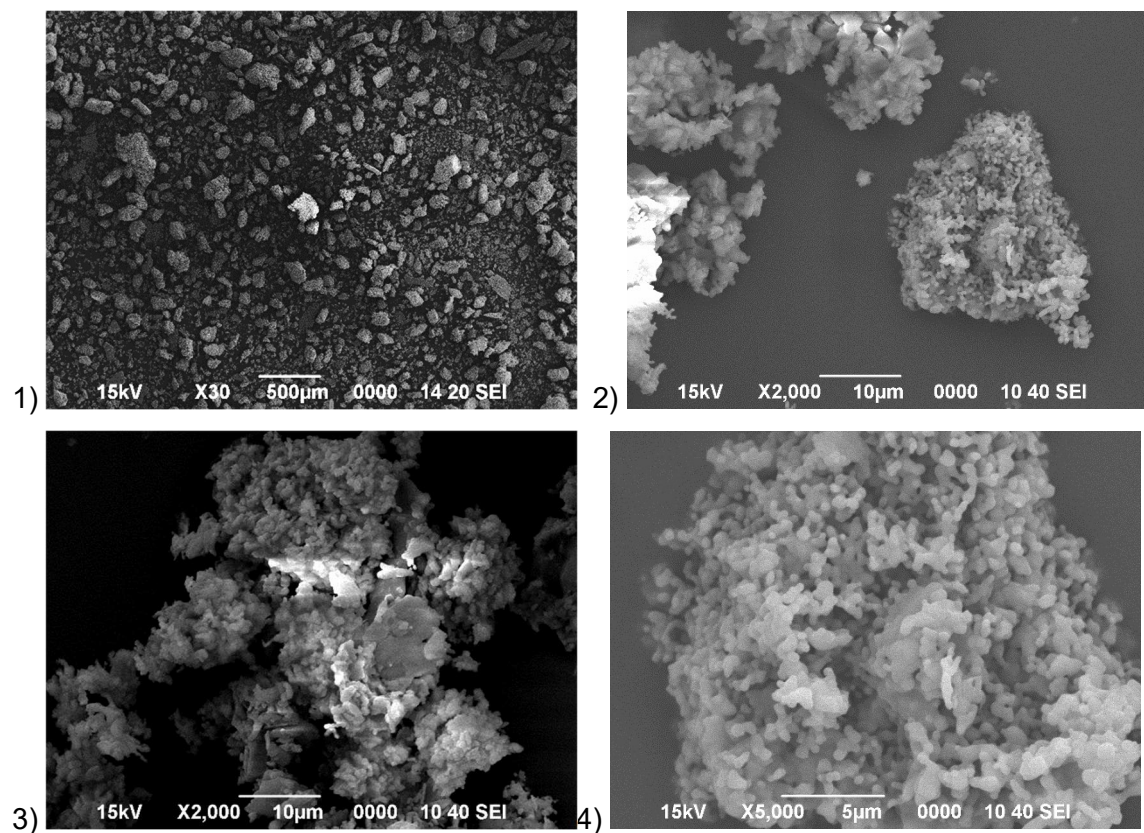


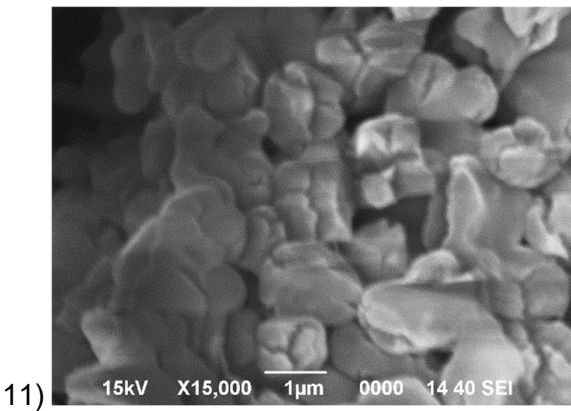
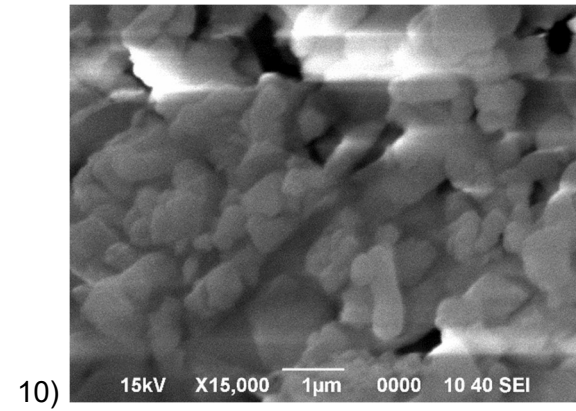
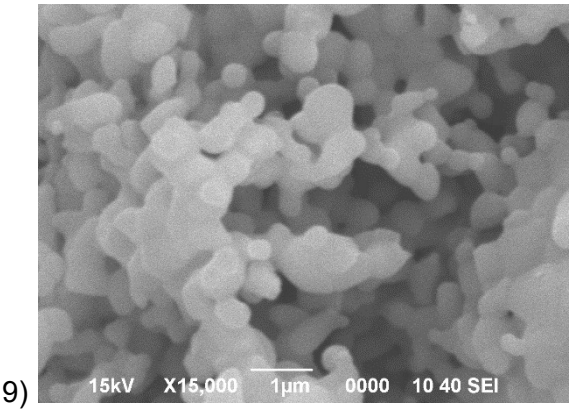
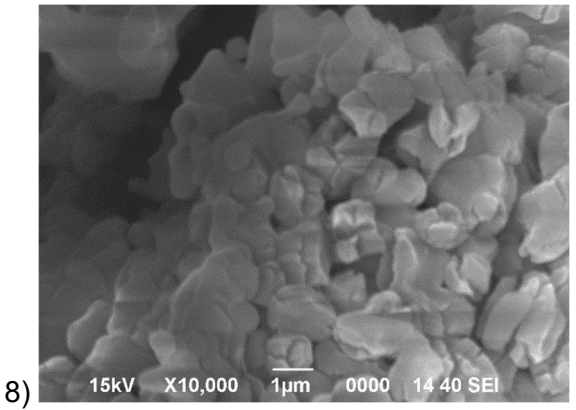
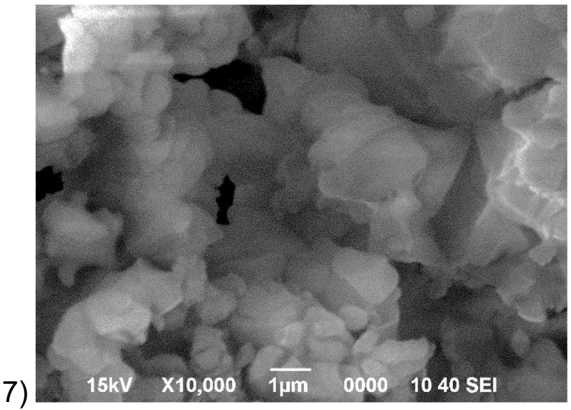
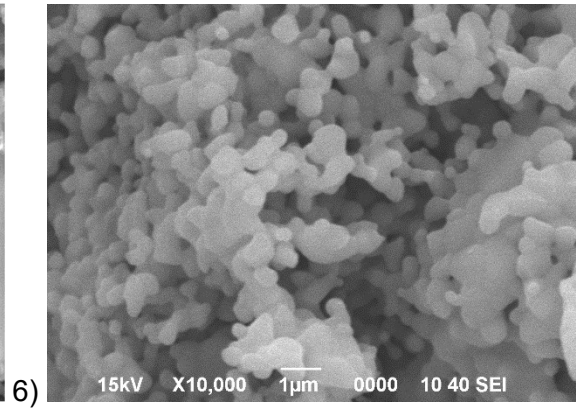
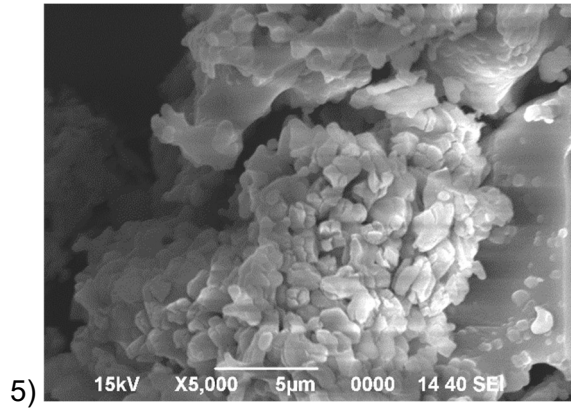




## 9.5. Anexo: Imágenes usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita ortorrómbica, OY.

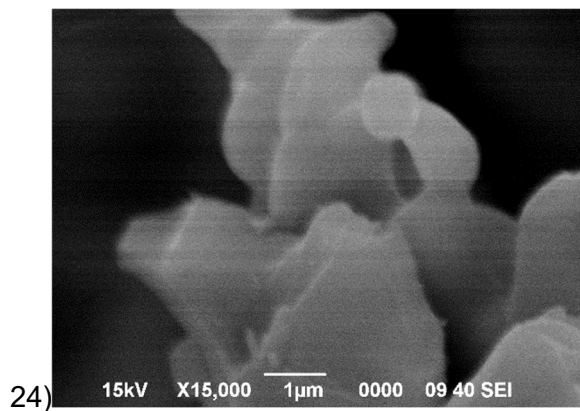
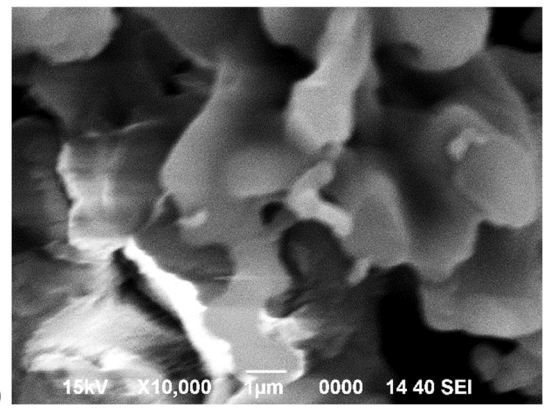
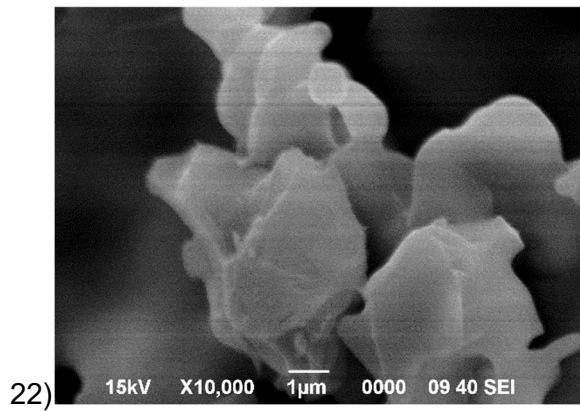
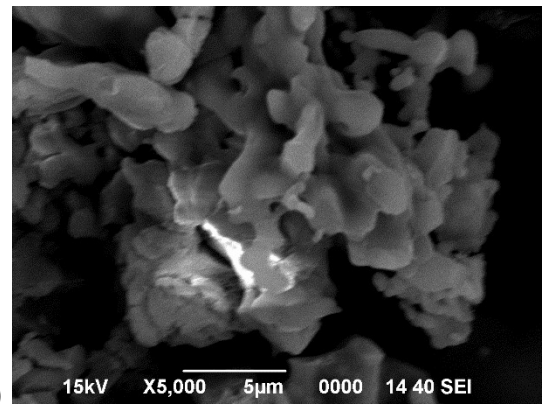
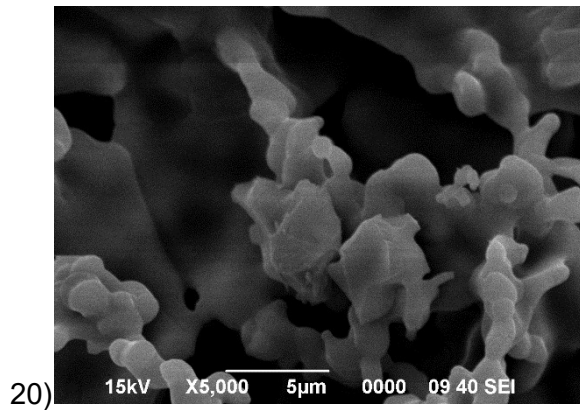
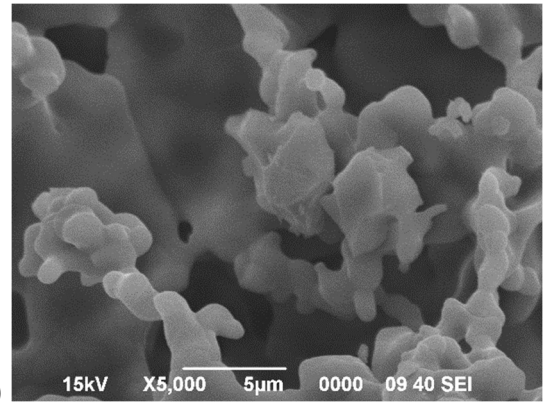
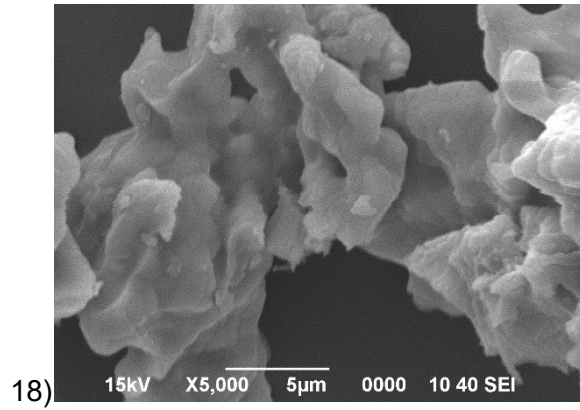
Imágenes usando la técnica SEM del compuesto ye'elimita ortorrómbica, OY, variando temperatura de síntesis y tiempos de residencia. El registro fotográfico entre los números 1) –11) corresponde a la descripción de la morfología del compuesto en polvo de la fase OY, con 0 horas de tiempo de residencia a 1300 °C



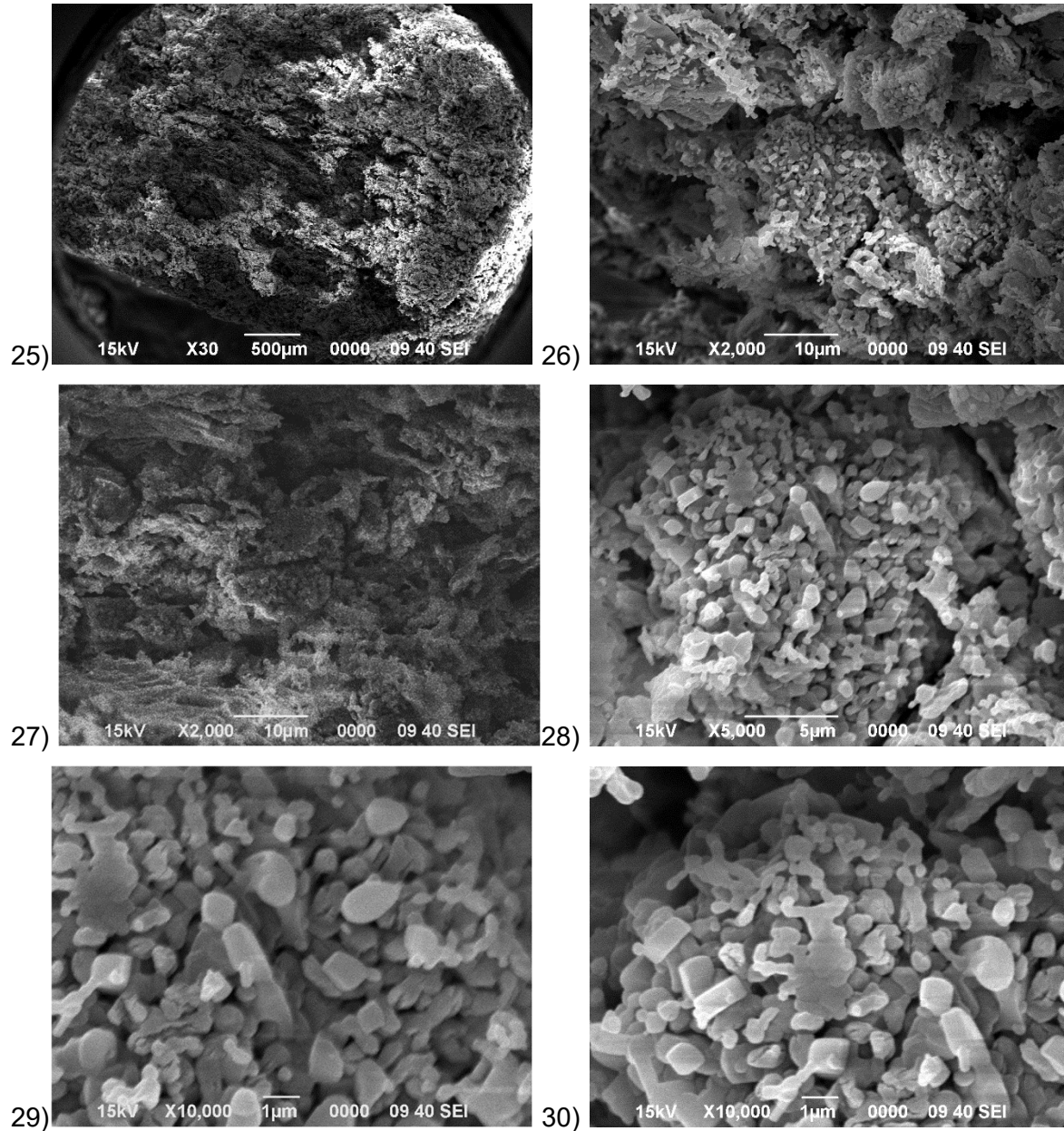


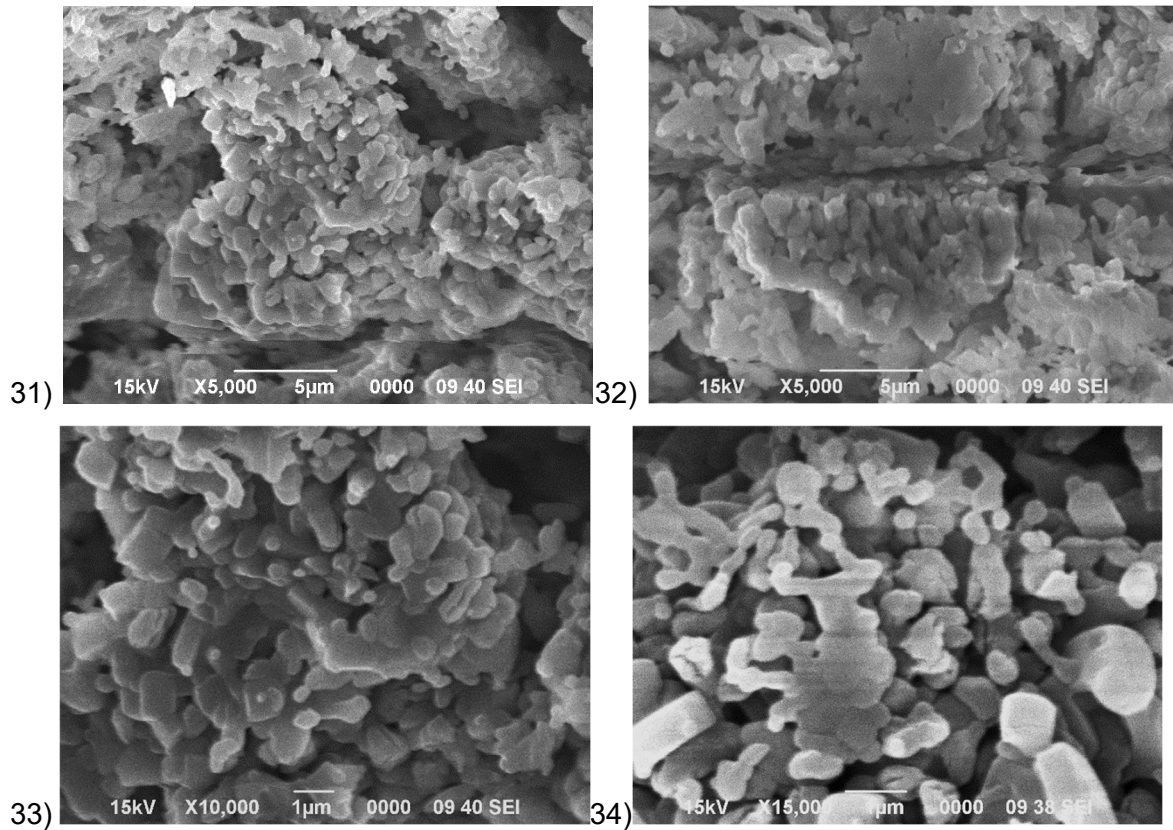




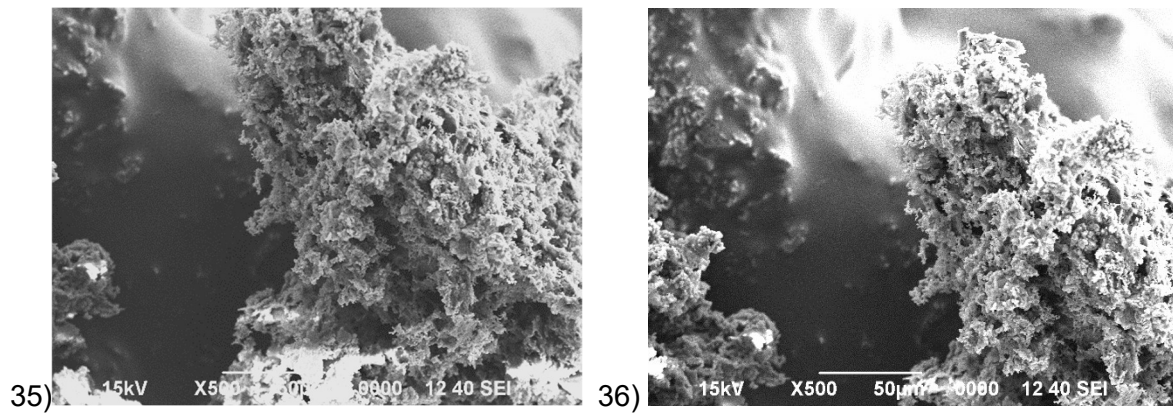


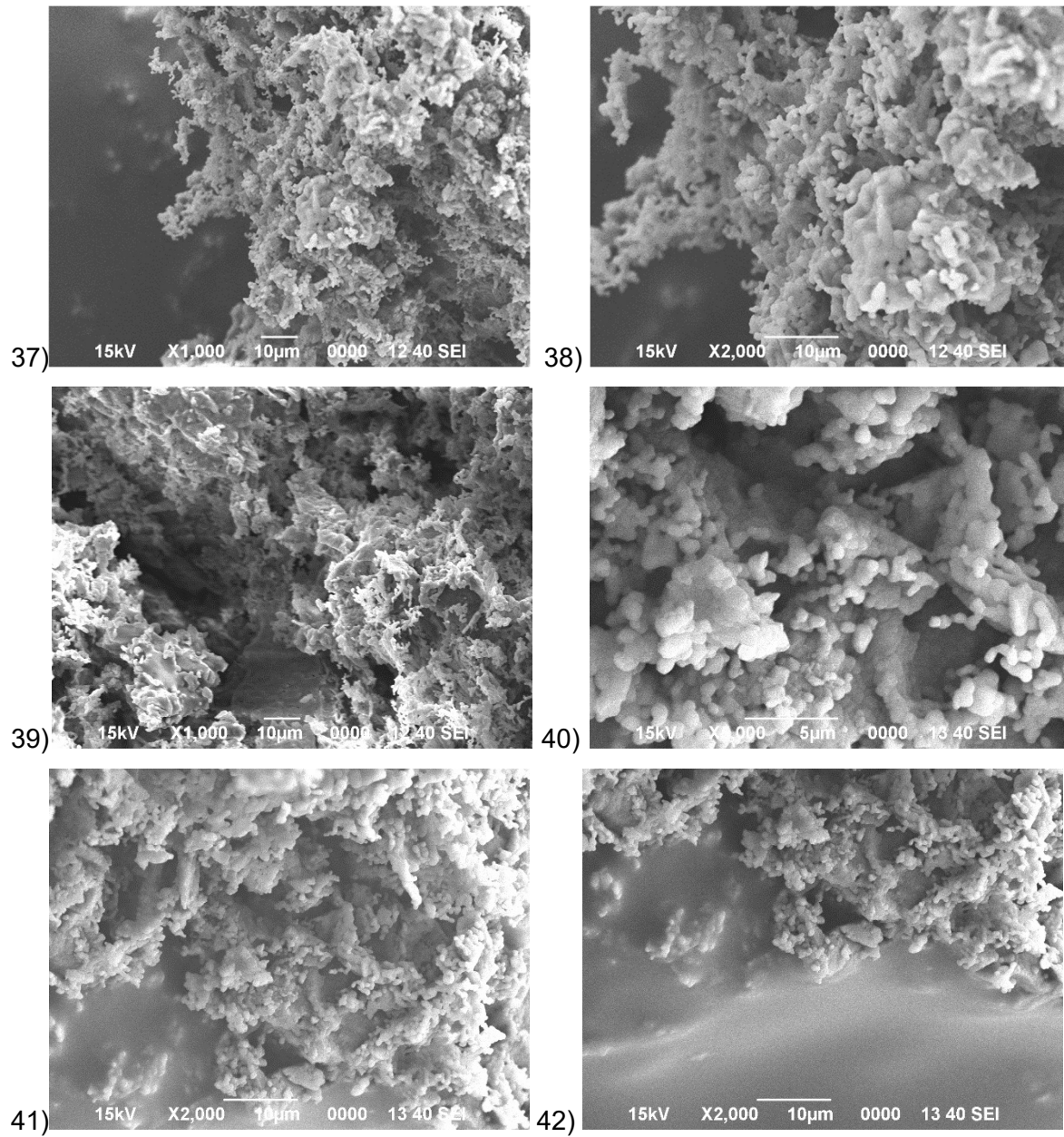
Registro fotográfico entre los números 25) – 44) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase OY, con 0 horas de tiempo de residencia hasta 1250 °C.



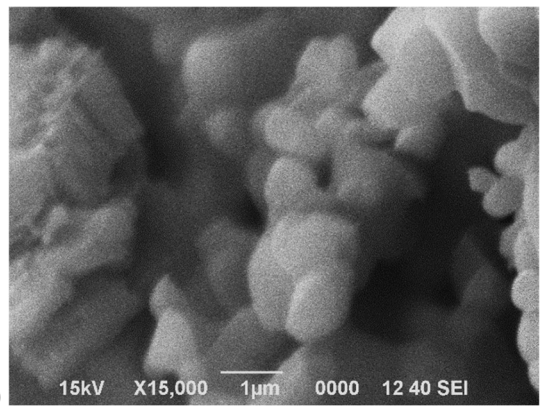
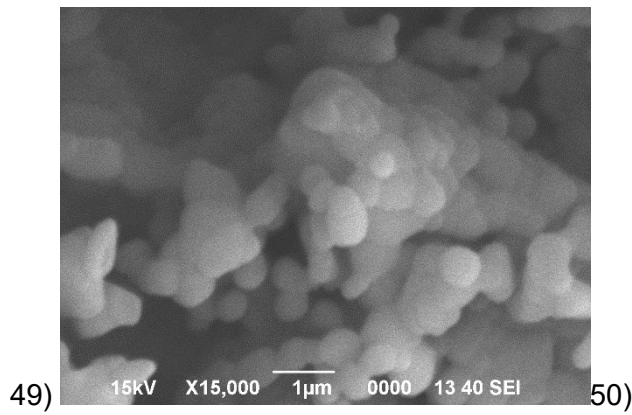
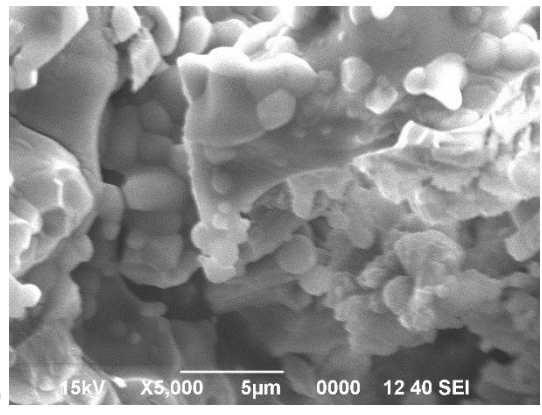
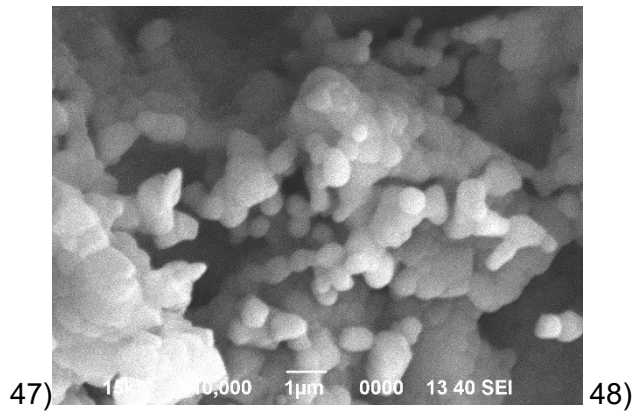
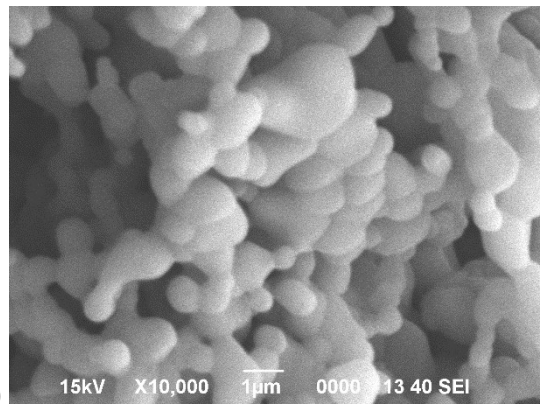
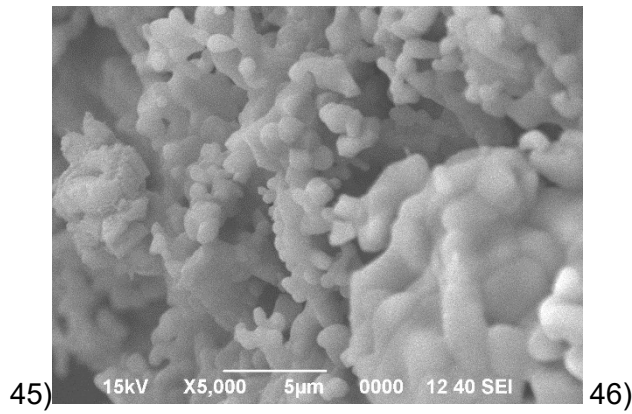
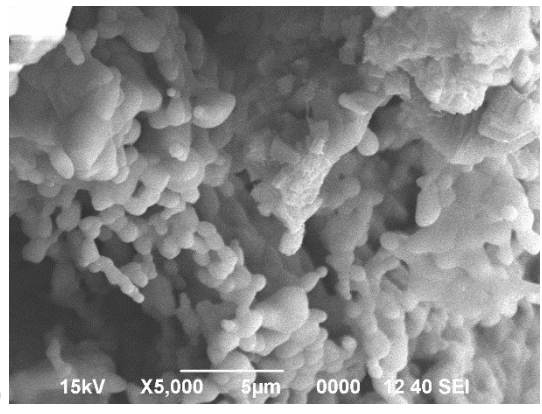
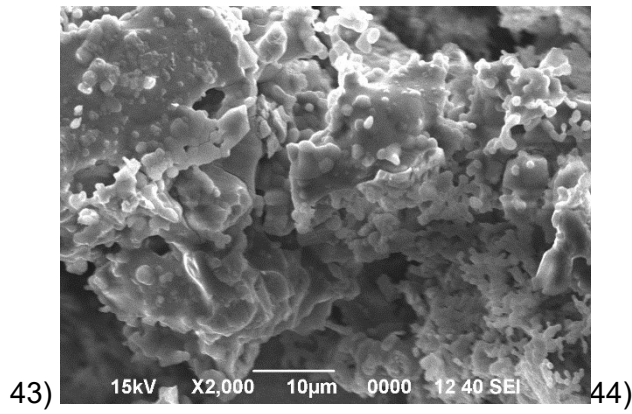


Registro fotográfico entre los números 35) – 50) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase OY, con 4 horas de tiempo de residencia hasta 1250 °C.

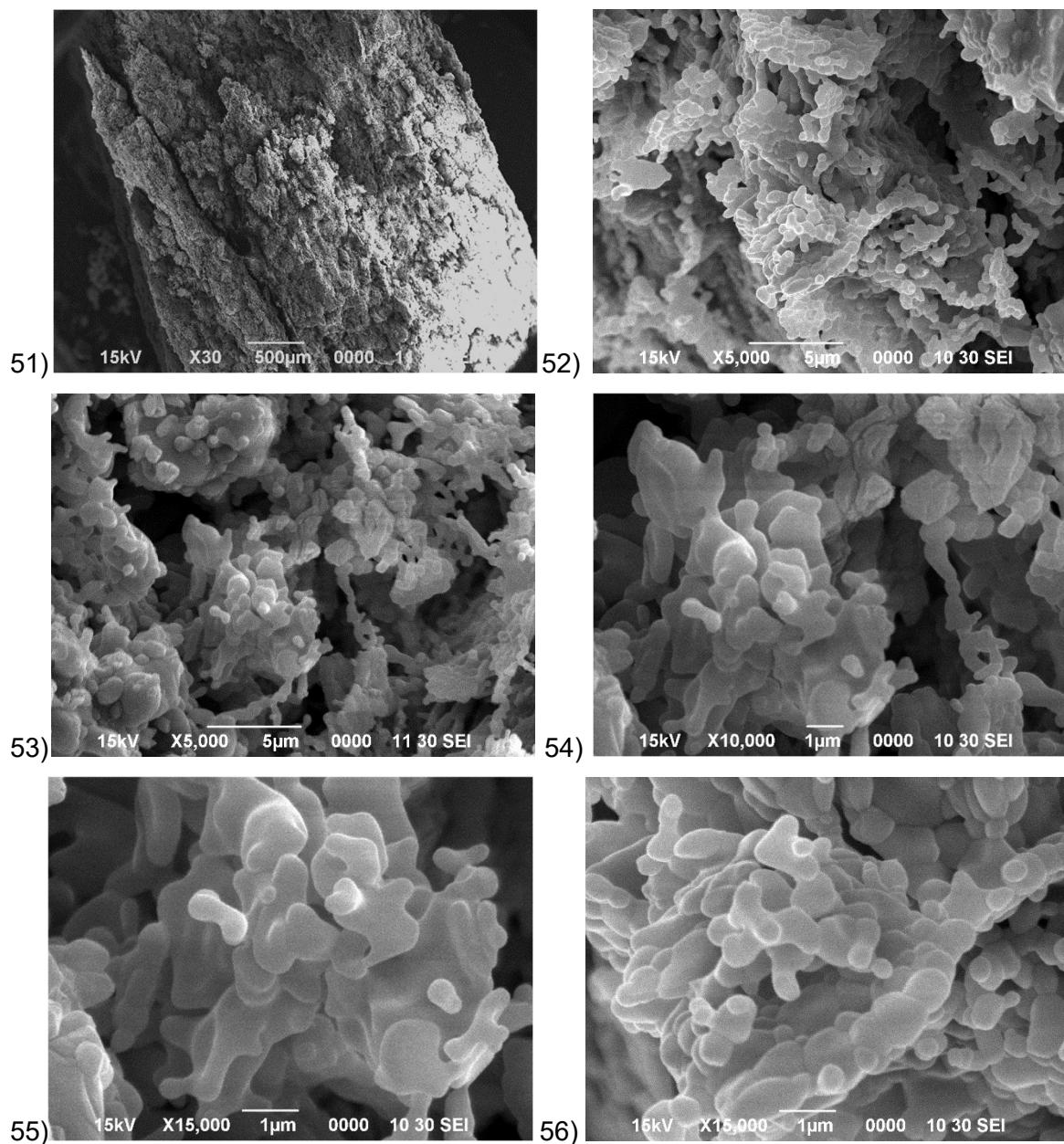




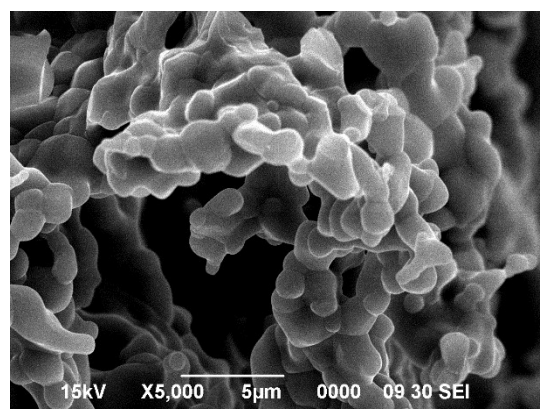
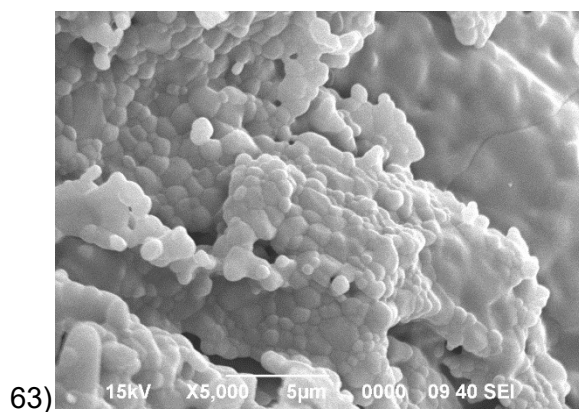
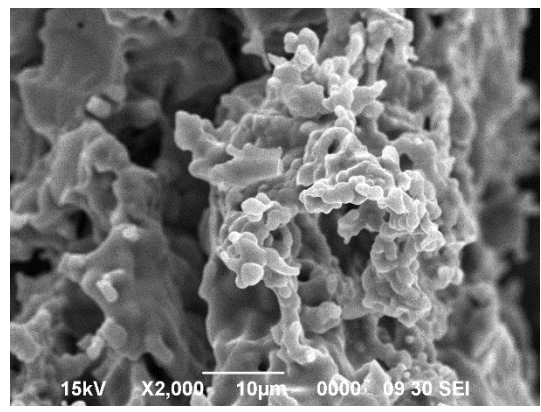
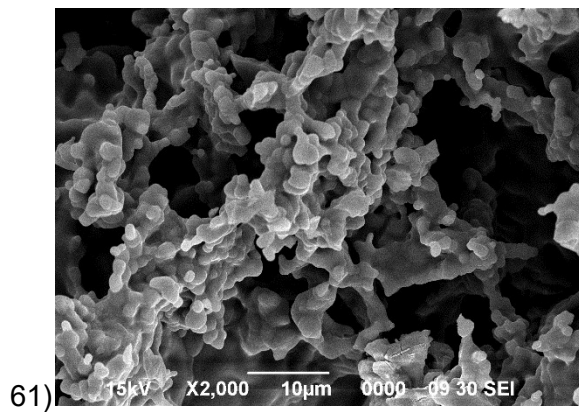
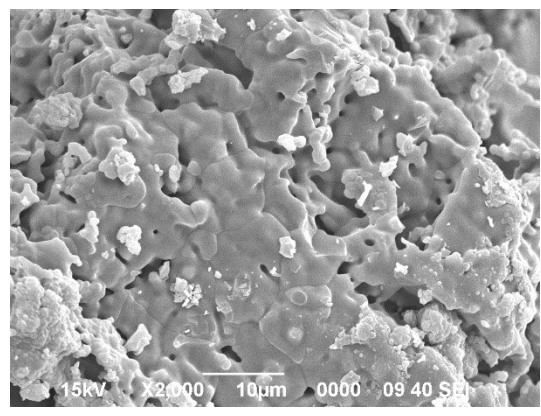
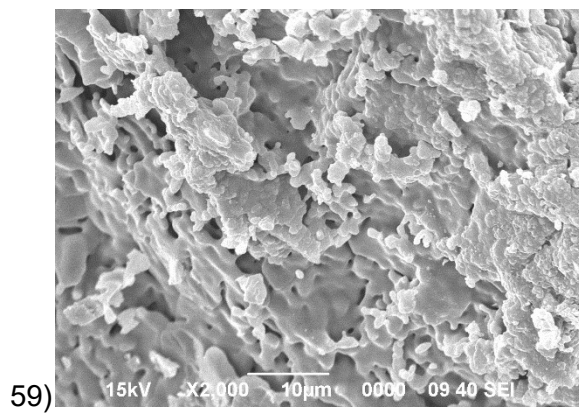
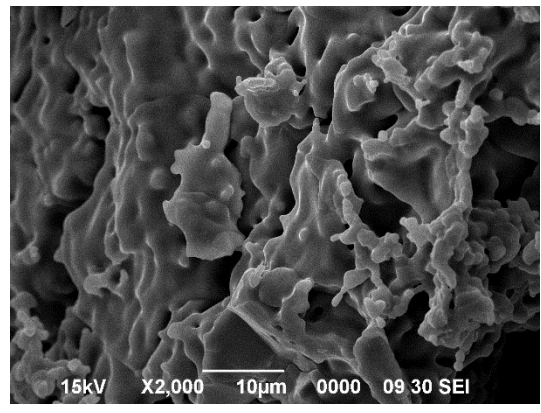
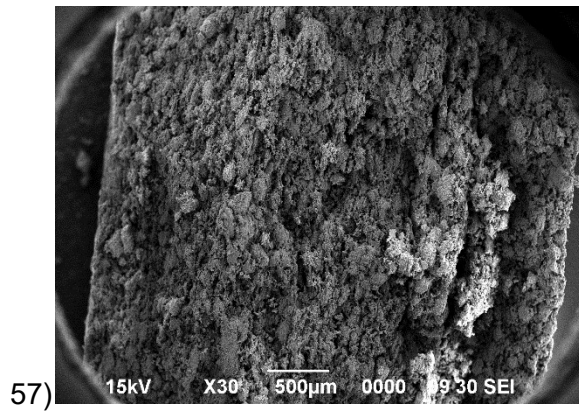


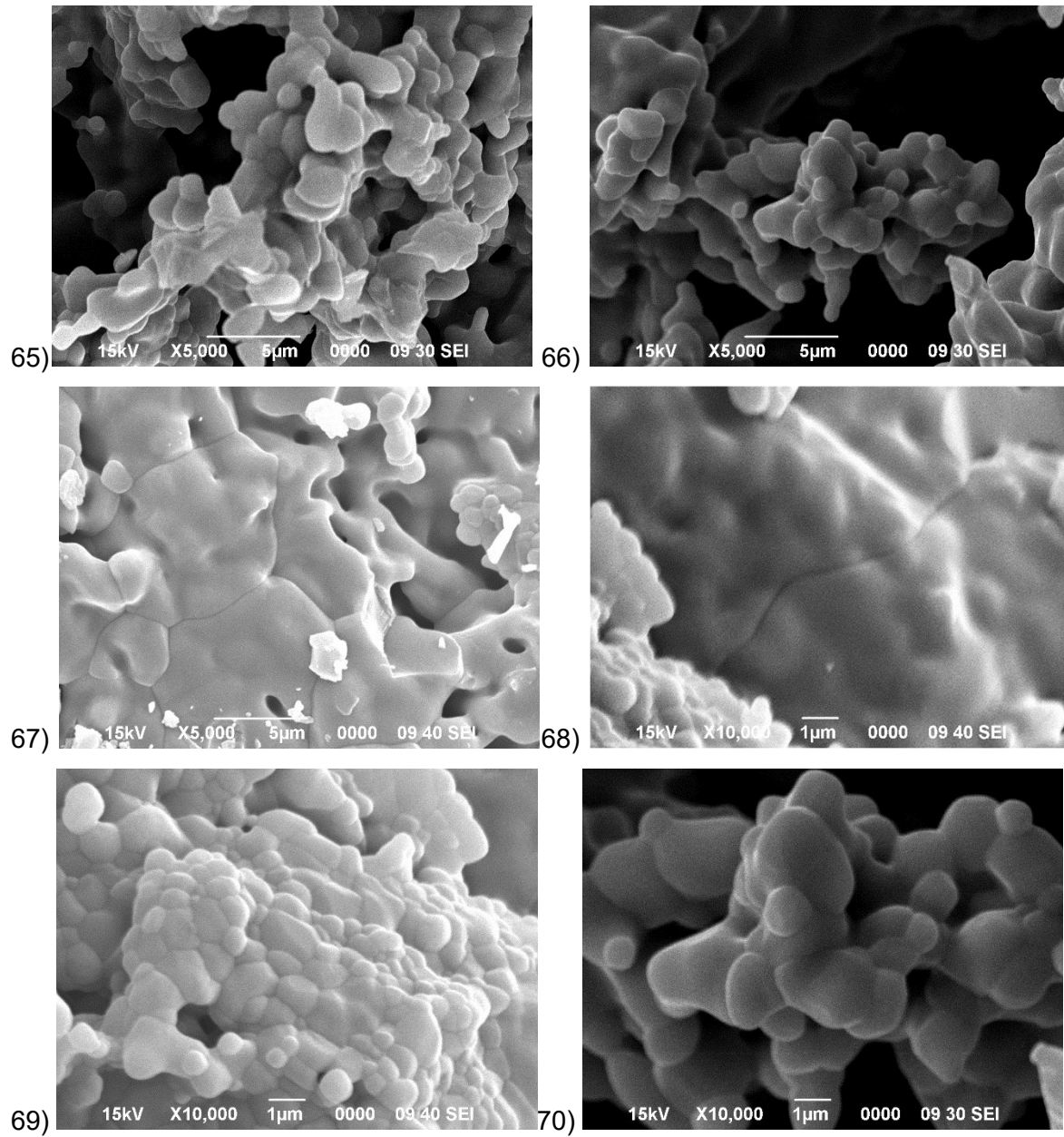


Registro fotográfico entre los números 51) – 57) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase OY, con 0 horas de tiempo de residencia hasta 1300 °C.

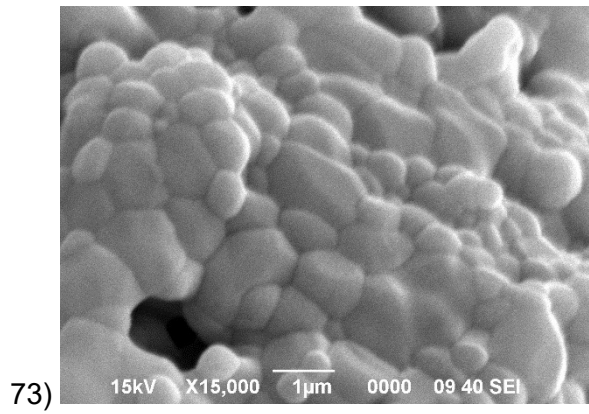
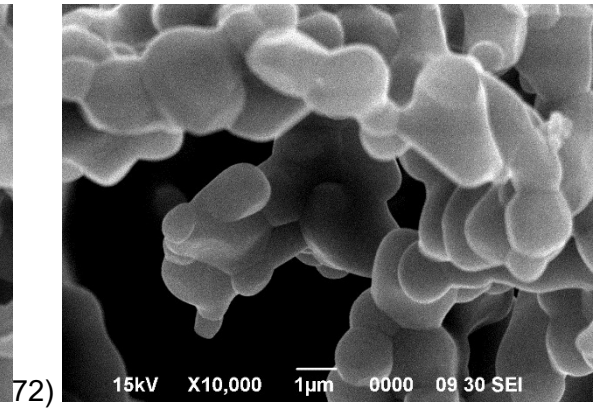
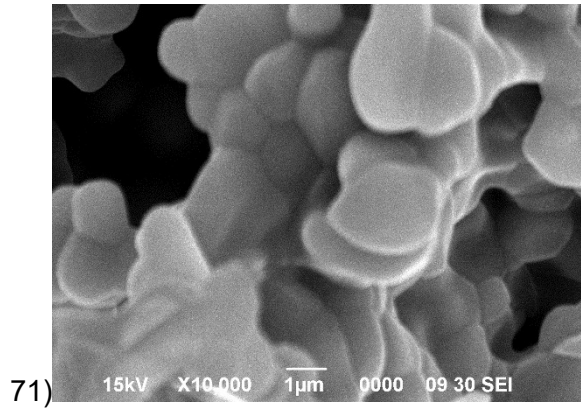


Registro fotográfico entre los números 57) – 60) que corresponden a la descripción de la morfología del compuesto en pellet de la fase OY, con 4 horas de tiempo de residencia hasta 1300 °C.









## 10. Referencias bibliográficas

- [1] G. Álvarez-Pinazo *et al.*, “Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimita-containing cements,” *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 7, pp. 960–971, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.03.018.
- [2] S. Ma, R. Snellings, X. Li, X. Shen, and K. L. Scrivener, “Alite-ye'elimita cement: Synthesis and mineralogical analysis,” *Cem Concr Res*, vol. 45, pp. 15–20, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.10.020.
- [3] E. Gartner and T. Sui, “Alternative cement clinkers,” *Cem Concr Res*, vol. 114, pp. 27–39, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.002.
- [4] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO2’ cements,” *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [5] R. M. Andrew, “Global CO2 emissions from cement production, 1928–2018,” *Earth Syst Sci Data*, vol. 11, no. 4, pp. 1675–1710, Nov. 2019, doi: 10.5194/essd-11-1675-2019.
- [6] Federación Interamericana del Cemento. FICEM., “FICEM,” *Informe Estadístico 2018. [En línea].*, 2018. <http://ficem.org/>
- [7] P. L. Tiffany Vass, Araceli Fernandez-Pales, “Cement Tracking Clean Energy Progress,” *Cement Tracking Clean Energy Progress*, 2019.
- [8] C. W. Hargis, A. Telesca, and P. J. M. M. Monteiro, “Calcium sulfoaluminate (Ye'elimita) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite,” *Cem Concr Res*, vol. 65, pp. 15–20, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.07.004.
- [9] J. C. Restrepo, A. Chavarriaga, O. J. Restrepo, and J. I. Tobón, “Synthesis of Hydraulically Active Calcium Silicates Produced by Combustion Methods,” *MRS Proceedings*, vol. 1768, pp. imrc2014-6d-008, Mar. 2015, doi: 10.1557/opl.2015.321.

- [10] N. Betancur-Granados, J. E. Molina, H. Pöllmann, J. I. Tobón, and O. J. Restrepo-Baena, "Influence of metallic precursors in the mineralogy and reactivity of belite cement clinkers obtained by flame spray pyrolysis," *Mater Today Commun*, vol. 26, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101917.
- [11] E. Gartner and H. Hirao, "A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete," *Cem Concr Res*, vol. 78, pp. 126–142, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.012.
- [12] O. Canbek, S. Shakouri, and S. T. Erdoğan, "Laboratory production of calcium sulfoaluminate cements with high industrial waste content," *Cem Concr Compos*, vol. 106, p. 103475, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103475.
- [13] K. L. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry," *Cem Concr Res*, vol. 114, no. February, pp. 2–26, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- [14] A. De Torre, a. J. M. Cuberos, G. Alvarez-Pinazo, a Cuesta, and M. a G. Aranda, "In-Situ Clinkering Study of Belite Sulfoaluminate Clinkers by Synchrotron X-Ray Powder Diffraction," *13th International Congress on the Chemistry of Cement.*, pp. 1–7, 2011.
- [15] I. Bolaños-Vásquez, R. Trauchessec, J. I. Tobón, and A. Lecomte, "Influence of the ye'elimite/anhydrite ratio on PC-CSA hybrid cements," *Mater Today Commun*, vol. 22, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100778.
- [16] P. Ptáček, E. Bartoníčková, J. Švec, T. Opravil, F. Šoukal, and F. Frajkorová, "The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO<sub>3</sub> polymorphs," *Ceram Int*, vol. 41, no. 1, pp. 115–126, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.043.
- [17] J. Amparo Rodríguez, E. G. Ríos Rodríguez, E. Rocha Rangel, J. M. Almanza Robles, J. Torres, and E. Refugio García, "Kinetics of Formation and Crystal Structure Determination of Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>," *Materials Research*, vol. 19, no. suppl 1, pp. 125–132, Feb. 2017, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0639.
- [18] O. Andac and F. P. Glasser, "Polymorphism of calcium sulphoaluminate (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·SO<sub>3</sub>) and its solid solutions," *Advances in Cement Research*, vol. 6, no. 22, pp. 57–60, Apr. 1994, doi: 10.1680/adcr.1994.6.22.57.
- [19] G. Álvarez-Pinazo *et al.*, "In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction," *Cem Concr Res*, vol. 56, pp. 12–19, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.10.009.
- [20] A. Cuesta, G. Álvarez-Pinazo, S. G. Sanfélix, I. Peral, M. A. G. Aranda, and A. G. de la Torre, "Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite,"

- Cem Concr Res*, vol. 63, pp. 127–136, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.05.010.
- [21] X. Li, Y. Zhang, X. Shen, Q. Wang, and Z. Pan, “Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide,” *Cem Concr Res*, vol. 55, pp. 79–87, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.10.006.
- [22] J. Zhao, J. Huang, C. Yu, and C. Cui, “Synthesis and formation process of a typical doped solid-solution ye'elimita ( $Ca_{3.8}Na_{0.2}Al_{5.6}Fe_{0.2}Si_{0.2}SO_{16}$ ): Experiments and kinetic analysis,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 17, 2021, doi: 10.3390/app11178015.
- [23] A. Cuesta, A. G. de la Torre, E. R. Losilla, I. Santacruz, and M. A. G. Aranda, “Pseudocubic Crystal Structure and Phase Transition in Doped Ye'elimita,” *Cryst Growth Des*, vol. 14, no. 10, pp. 5158–5163, Oct. 2014, doi: 10.1021/cg501290q.
- [24] J. I. Tobón, A. Berrío, C. Giraldo, and D. Londoño, “Formulación de cemento en base a sulfoaluminato con proporción particular de sistemas yelemíticos,” 14265789, 2016 [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/71/6d/97/aa575ddfb236e0/WO2016088083A1.pdf>
- [25] J. I. Molina, S. C. Navarro, and A. Berrio, “Proceso para la producción de cemento con base en sulfoaluminato cálcico en un horno apto para la producción de un cemento portland convencional,” 14007639, 2016
- [26] A. Berrio, J. I. Tobón, and A. G. De la Torre, “Kinetic model for ye'elimita polymorphs formation during clinkering production of CSA cement,” *Constr Build Mater*, vol. 321, no. January, p. 126336, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126336.
- [27] A. Berrio, C. Rodriguez, and J. I. Tobón, “Effect of  $Al_2O_3/SiO_2$  ratio on ye'elimita production on CSA cement,” *Constr Build Mater*, vol. 168, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.153.
- [28] I. Kaprálik and F. Hanic, “Phase relations in the subsystem  $C_4A_3S$ - $CSH_2$ - $CH$ - $H_2O$  of the system  $CaO-Al_2O_3-CS-H_2O$  referred to hydration of sulphoaluminate cement,” *Cem Concr Res*, vol. 19, no. 1, pp. 89–102, Jan. 1989, doi: 10.1016/0008-8846(89)90069-0.
- [29] J. Ambroise and J. Péra, “Use of calcium sulfoaluminate cement to improve strength of mortars at low temperature,” pp. 881–886, 2009.
- [30] P. K. MEHTA, “Effect of lime on hydration of pastes containing gypsum and calcium aluminates or calcium sulfoaluminate,” *Chemischer Informationsdienst*, vol. 4, no. 35, p. no-no, Aug. 1973, doi: 10.1002/chin.197335444.

- [31] P. K. Mehta, "Mechanism of expansion associated with ettringite formation," *Cem Concr Res*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 1973, doi: 10.1016/0008-8846(73)90056-2.
- [32] J. Péra and J. Ambroise, "New applications of calcium sulfoaluminate cement," *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 4, pp. 671–676, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.019.
- [33] J. Péra and J. Ambroise, "New applications of calcium sulfoaluminate cement," *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 4, pp. 671–676, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.019.
- [34] D. Londono-Zuluaga, J. I. Tobón, M. A. G. Aranda, I. Santacruz, and A. G. De la Torre, "Clinkering and hydration of belite-alite-ye'elinite cement," *Cem Concr Compos*, vol. 80, pp. 333–341, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.04.002.
- [35] M. García-Maté *et al.*, "Tailored setting times with high compressive strengths in bassanite calcium sulfoaluminate eco-cements," *Cem Concr Compos*, vol. 72, pp. 39–47, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.05.021.
- [36] C. A. Luz, J. Rocha, M. Cheriaf, and J. Pera, "Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement," *Constr Build Mater*, vol. 23, no. 2, pp. 595–601, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004.
- [37] K. Pimraksa and P. Chindaprasirt, "Sulfoaluminate cement-based concrete," in *Eco-efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures*, Elsevier Inc., 2018, pp. 355–385. doi: 10.1016/B978-0-08-102181-1.00014-9.
- [38] D. L. Z, J. I. Tobón, and A. Berrio, "Mineralogy Influence on Compressive Strength on Calcium Sulfoaluminate Cement," 2012.
- [39] A. Berrio and J. I. Tobón, "Calcium sulfoaluminate cement , from laboratory to industrial scale," *14th International Congress on the Chemistry of Cement*, vol. 42, no. 7, p. 2013, 2015, [Online]. Available: <http://www.iccc2015beijing.org/dct/page/1>
- [40] M. Ben Haha, F. Winnefeld, and A. Pisch, "Advances in understanding ye'elimitrich cements," *Cem Concr Res*, vol. 123, p. 105778, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105778.
- [41] D. Londoño, "Incidencia de la mineralogía en la resistencia mecánica del cemento de sulfoaluminato cálcico," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [42] F. P. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions," *Cem Concr Res*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00649-4.
- [43] M. M. Ali, S. Gopal, and S. K. Handoo, "Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate," *Cem Concr Res*, vol. 24, no. 4, pp. 715–720, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90196-1.

- [44] T. Duvallet, Y. Zhou, T. Robl, and R. Andrews, "Synthesis and Characterization of High-Iron Alite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite Cements Produced from Industrial By-Products," *Coal Combustion and Gasification Products*, vol. 6, pp. 29–34, 2014, doi: 10.4177/CCGP-D-14-00007.1.
- [45] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, and M. Ben Haha, "Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements," *Cem Concr Res*, vol. 84, pp. 62–75, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.02.014.
- [46] M. Idrissi, A. Diouri, D. Damidot, J. M. Greneche, M. A. Talbi, and M. Taibi, "Characterization of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase," *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 8, pp. 1314–1319, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.009.
- [47] F. Hannawayya, "X-ray diffraction studies of hydration reaction of cement components and sulfoaluminate ( $C_4A_3\bar{S}$ )," *Materials Science and Engineering*, vol. 17, no. 1, pp. 81–115, Jan. 1975, doi: 10.1016/0025-5416(75)90034-8.
- [48] E. V. Sokol, S. N. Kokh, Y. Vapnik, V. Thiery, and S. A. Korzhova, "Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel," *American Mineralogist*, vol. 99, no. 7, pp. 1471–1487, Jul. 2014, doi: 10.2138/am.2014.4704.
- [49] W. Yanmou, "Development and application of sulphoaluminate cement," *SAC 2013*. Wuhan, 2013.
- [50] M. A. G. Aranda and A. G. de la Torre, "18 - Sulfoaluminate cement," in *Eco-Efficient Concrete*, Elsevier, 2013, pp. 488–522. doi: 10.1533/9780857098993.4.488.
- [51] N. Khalil, G. Aouad, K. el Cheikh, and S. Rémond, "Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars," *Constr Build Mater*, vol. 157, pp. 382–391, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.109.
- [52] R. Trauchessec, J.-M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, and B. le Rolland, "Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends," *Cem Concr Compos*, vol. 56, pp. 106–114, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005.
- [53] J. Zhang, G. Li, W. Ye, Y. Chang, Q. Liu, and Z. Song, "Effects of ordinary Portland cement on the early properties and hydration of calcium sulfoaluminate cement," *Constr Build Mater*, vol. 186, pp. 1144–1153, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.008.
- [54] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise, and J. Pera, "Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: A potential binder to encapsulate low-

- level radioactive slurries of complex chemistry,” *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 9, pp. 740–747, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.016.
- [55] Y. Shen, J. Qian, J. Chai, and Y. Fan, “Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties,” *Cem Concr Compos*, vol. 48, pp. 67–74, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.01.009.
- [56] T. Hanein, J. L. Galvez-Martos, and M. N. Bannerman, “Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production,” *J Clean Prod*, vol. 172, pp. 2278–2287, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.183.
- [57] M. Gallardo, J. M. Almanza, D. A. Cortés, J. C. Escobedo, and J. I. Escalante-García, “Synthesis and mechanical properties of a calcium sulphoaluminate cement made of industrial wastes,” *Materiales de Construcción*, vol. 64, no. 315, p. e023, Sep. 2014, doi: 10.3989/mc.2014.04513.
- [58] M. C. G. Juenger and R. Siddique, “Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete,” *Cem Concr Res*, vol. 78, pp. 71–80, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.03.018.
- [59] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, “Advances in alternative cementitious binders,” *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
- [60] I. a. Chen and M. C. G. Juenger, “Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions,” *J Mater Sci*, vol. 46, no. 8, pp. 2568–2577, Dec. 2010, doi: 10.1007/s10853-010-5109-9.
- [61] I. a. Chen, C. W. Hargis, and M. C. G. Juenger, “Understanding expansion in calcium sulfoaluminate–belite cements,” *Cem Concr Res*, vol. 42, no. 1, pp. 51–60, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.07.010.
- [62] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, and C. J. Müller, “Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement,” *Constr Build Mater*, vol. 26, no. 1, pp. 619–627, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.065.
- [63] A. Telesca, M. Marroccoli, M. L. Pace, M. Tomasulo, G. L. Valenti, and P. J. M. Monteiro, “A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements,” *Cem Concr Compos*, vol. 53, pp. 224–232, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002.
- [64] D. Gastaldi *et al.*, “Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR,” *Cem Concr Res*, vol. 90, pp. 162–173, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.05.014.
- [65] M. G. Maté, “Processing and characterization of calcium sulphoaluminate (CSA) eco-cements with tailored performances,” 2014.

- [66] M. Ben Haha, F. Winnefeld, and A. Pisch, "Advances in understanding ye'elimita-rich cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 123. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2019. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105778.
- [67] H. Zhou *et al.*, "Effect and mechanism of composite early-strength agents on sulfoaluminate cement-based UHPC," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 18, p. e01768, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01768.
- [68] C. W. Hargis, J. Moon, B. Lothenbach, F. Winnefeld, H.-R. Wenk, and P. J. M. Monteiro, "Calcium Sulfoaluminate Sodalite ( $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ ) Crystal Structure Evaluation and Bulk Modulus Determination," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 3, pp. 892–898, Mar. 2014, doi: 10.1111/jace.12700.
- [69] A. Cuesta *et al.*, "Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transition of Stoichiometric Yeelimita," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1680–1687, May 2013, doi: 10.1021/cm400129z.
- [70] D. Gastaldi *et al.*, "Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR," *Cem Concr Res*, vol. 90, pp. 162–173, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.05.014.
- [71] A. Cuesta *et al.*, "Structure, Atomistic Simulations, and Phase Transition of Stoichiometric Yeelimita," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1680–1687, May 2013, doi: 10.1021/cm400129z.
- [72] J. Beretka, M. Marroccoli, N. Sherman, and G. L. Valenti, "The influence of  $C_4A_3\bar{S}$  content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements," *Cem Concr Res*, vol. 26, no. 11, pp. 1673–1681, 1996, doi: 10.1016/S0008-8846(96)00164-0.
- [73] F. Winnefeld and S. Barlag, "Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimita," *J Therm Anal Calorim*, vol. 101, no. 3, pp. 949–957, 2010, doi: 10.1007/s10973-009-0582-6.
- [74] F. Winnefeld and B. Lothenbach, "Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modeling," *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 8, pp. 1239–1247, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.014.
- [75] F. Winnefeld and B. Lothenbach, "Thermodynamic modeling of hydration of calcium sulfoaluminate cements blended with mineral additions," 2013. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/311766157>
- [76] N. Ukrainczyk, N. Franković-Mihelj, and J. Šipušić, "KINETIC STUDY OF CALCIUM SULFOALUMINATE CEMENT HYDRATION," *MATRIB 2013 International ...*, no. June, pp. 421–433, 2013.



- [77] H. Zhou, J. Liu, J. Liu, and C. Li, "Hydration kinetics process of low alkalinity sulphoaluminate cement and its thermodynamical properties," *Procedia Eng*, vol. 27, no. 2011, pp. 323–331, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.459.
- [78] N. Ukrainczyk, N. Franković Mihelj, and J. Šipušić, "Calcium sulfoaluminate eco-cement from industrial waste," in *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2013, pp. 83–93.
- [79] B. Clark and P. Brown, "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II," *Cem Concr Res*, vol. 30, pp. 233–240, 2000.
- [80] B. A. Clark and P. W. Brown, "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds Part I," *Cem Concr Res*, vol. 29, no. 1999, pp. 1943–1948, 2000.
- [81] F. Puertas, M. T. B. Varela, and S. G. Molina, "Kinetics of the thermal decomposition of C4A3S in air," *Cem Concr Res*, vol. 25, no. 3, pp. 572–580, Apr. 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00046-F.
- [82] H. Guo and J. Xie, "Thermodynamics and kinetics of calcium sulphoaluminate," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 26, no. 4, pp. 719–722, Aug. 2011, doi: 10.1007/s11595-011-0300-7.
- [83] L. Pelletier, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "The ternary system Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties," *Cem Concr Compos*, vol. 32, no. 7, pp. 497–507, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010.
- [84] My. Y. Benarchid and J. Rogez, "The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on the phase transformations during the formation of calcium sulfoaluminate C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S<sup>−</sup>," *Cem Concr Res*, vol. 35, no. 11, pp. 2074–2080, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.06.005.
- [85] G. Á. Pinazo, "Active sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical," Universidad de Málaga, 2015. Accessed: Feb. 11, 2023. [Online]. Available: <https://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/10348>
- [86] F. Bullerjahn, D. Schmitt, and M. Ben Haha, "Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of ( ternesite ) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker," *Cem Concr Res*, vol. 59, pp. 87–95, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.02.004.
- [87] H. Saalfeld and W. Depmeier, "Silicon-Free Compounds with Sodalite Structure," *Kristall und Technik*, vol. 7, no. 1–3, pp. 229–233, 1972, doi: 10.1002/crat.19720070125.

- [88] N. J. Calos, C. H. L. Kennard, A. K. Whittaker, and R. L. Davis, "Structure of Calcium Aluminate Sulfate  $Ca_4Al_6O_{16}S$ ," *J Solid State Chem*, vol. 119, no. 11, pp. 1–7, 1995.
- [89] D. Kurokawa, S. Takeda, M. Colas, T. Asaka, P. Thomas, and K. Fukuda, "Phase transformation of  $Ca_4[Al_6O_{12}]SO_4$  and its disordered crystal structure at 1073 K," *J Solid State Chem*, vol. 215, pp. 265–270, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.03.040.
- [90] A. Khawam and D. R. Flanagan, "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals," *J Phys Chem B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, Sep. 2006, doi: 10.1021/jp062746a.
- [91] M. Matsuoka, J. Hirata, and S. Yoshizawa, "Kinetics of solid-state polymorphic transition of glycine in mechano-chemical processing," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, no. 9, pp. 1169–1173, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2010.01.011.
- [92] A. K. Galwey and M. E. Brown, Eds., "Chapter 3: Kinetic models for solid state reactions," in *Thermal Decomposition of Ionic Solids*, 1999, pp. 75–115.
- [93] B. Xingyuan, Z. Piqi, L. Chen, L. Quanwei, W. Shoude, and C. Xin, "Phase formation mechanism and kinetics in solid-state synthesis of Ba-doped ye'elimita: the effect of Ba-doping concentration on  $C_4-xBxA_3$  systems," *Ceramics - Silikaty*, vol. 64, no. 3, pp. 338–347, Mar. 2020, doi: 10.13168/cs.2020.0022.
- [94] Y. Huang, S. Wang, P. Hou, Y. Chen, C. Gong, and L. Lu, "Mechanisms and kinetics of the decomposition of calcium barium sulfoaluminate," *J Therm Anal Calorim*, vol. 119, no. 3, pp. 1731–1737, Mar. 2015, doi: 10.1007/s10973-014-4340-z.
- [95] S. Giménez-Molina and M. T. Blanco-Varela, "Solid state phases relationship in the  $CaOSiO_2Al_2O_3CaF_2CaSO_4$  system," *Cem Concr Res*, vol. 25, no. 4, pp. 870–882, 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00078-Q.
- [96] B. Touzo, K. L. Scrivener, and F. P. Glasser, "Phase compositions and equilibria in the  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$  system, for assemblages containing ye'elimita and ferrite  $Ca_2(Al,Fe)O_5$ ," *Cem Concr Res*, vol. 54, pp. 77–86, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.08.005.
- [97] L. Ā. Zhang and F. P. Ā. Glasser, "Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h," no. 4, pp. 141–155, 2011.
- [98] "The damage of calcium sulfoaluminate cement paste partially immersed in  $MgSO_4$  solution," no. JANUARY, 2015, doi: 10.1617/s11527-015-0532-7.

- [99] G. Walenta and C. Comparet, "Innovation to improve carbon footprint in the Cement industry," *ECRA Conference on "New Cements and Innovative Binder Technologies,"* 2011.
- [100] A. Wesselsky and O. M. Jensen, "Cement and Concrete Research Synthesis of pure Portland cement phases," *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 11, pp. 973–980, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.013.
- [101] H. Guo and J. Xie, "Kinetics of desulfuration product sulphoaluminate calcium," *Adv Mat Res*, vol. 113–116, pp. 1814–1817, Jun. 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1814.
- [102] J. D. Zea-Garcia, I. Santacruz, M. A. G. Aranda, and A. G. de la Torre, "Alite-belite-ye'elimite cements: Effect of dopants on the clinker phase composition and properties," *Cem Concr Res*, vol. 115, no. July 2018, pp. 192–202, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.10.019.
- [103] M. García-Maté, Á. G. De la Torre, L. León-Reina, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, "Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement," vol. 55, pp. 53–61, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003.
- [104] A. G. De La Torre, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, "Rietveld quantitative amorphous content analysis," *J Appl Crystallogr*, vol. 34, no. 2, pp. 196–202, Apr. 2001, doi: 10.1107/S0021889801002485.
- [105] Larson A C, "General Structure Analysis System (GSAS)," *Los Alamos Laboratory Report*, vol. 748, pp. 86–748, 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.107006.
- [106] L. W. Finger, D. E. Cox, and A. P. Jephcoat, "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence," *J Appl Crystallogr*, vol. 27, no. 6, pp. 892–900, Dec. 1994, doi: 10.1107/S0021889894004218.
- [107] W. A. Dollase, "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model," *J Appl Crystallogr*, vol. 19, no. 4, pp. 267–272, Aug. 1986, doi: 10.1107/S0021889886089458.
- [108] Glasser F. P., "5 The Burning of Portland Cement," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. P. C. Hewlett, Ed., Fourth Edi.Elsevier Ltd., 2003, pp. 195–240. doi: 10.1016/B978-0-7506-6256-7.50017-5.
- [109] A. Maciel-Camacho, H. Rodríguez Hernández, A. W. D. Hills, and R. D. Morales, "Hydration kinetics of lime," *ISIJ International*, vol. 37, no. 5, pp. 468–476, 1997, doi: 10.2355/isijinternational.37.468.

- [110] J. S. Ndzila, "The effect of Fe<sup>3+</sup> ion substitution on the crystal structure of ye'elimita," *Ceramics - Silikaty*, vol. 64, no. 1, pp. 18–28, Oct. 2019, doi: 10.13168/cs.2019.0044.
- [111] F. Winnefeld, L. H. J. Martin, C. J. Müller, and B. Lothenbach, "Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements," *Constr Build Mater*, vol. 155, pp. 154–163, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217.
- [112] M. García-Maté, I. Santacruz, Á. G. De la Torre, L. León-Reina, and M. A. G. Aranda, "Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes," *Cem Concr Compos*, vol. 34, no. 5, pp. 684–691, May 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008.
- [113] C. T. Kniess, J. C. de Lima, and P. B. Prates, "The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method," in *Sintering - Methods and Products*, InTech, 2012, pp. 293–316. doi: 10.5772/34400.
- [114] D. Kurokawa, S. Takeda, M. Colas, T. Asaka, P. Thomas, and K. Fukuda, "Phase transformation of Ca<sub>4</sub>[Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>]SO<sub>4</sub> and its disordered crystal structure at 1073 K," *J Solid State Chem*, vol. 215, pp. 265–270, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.03.040.
- [115] W. E. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, "Reactions in the solid state," in *Comprehensive Chemical Kinetics*, C. H. Bamford and C.F.H. Tipper, Eds., Elsevier Scientific Publishing Company, 1980, pp. 1–289.
- [116] K. Measurements, T. H. E. Experimental, and R. Various, "Chapter 5 ANALYSIS AND INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL KINETIC MEASUREMENTS," in *Studies In Physical and Theoretical Chemistry*, 1999, pp. 139–171.
- [117] H. N. Yoon, J. Seo, S. Kim, H. K. Lee, and S. Park, "Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast-furnace slag," *Constr Build Mater*, vol. 268, no. xxxx, p. 121214, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121214.
- [118] M. de los Á. Gómez de la Torre, "Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld," 2003, Universidad de Málaga, Málaga, 2003. Accessed: Feb. 11, 2023. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/Estudio-de-cementos-y-materiales-relacionados-por-Torre/4200ce42df622eb73faceccf13bdd54f2e2691cc>
- [119] G. Jing *et al.*, "Effects of graphene oxide on the hydration behavior of ye'elimita," *J Mater Sci*, vol. 54, no. 19, pp. 12582–12591, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03801-4.