

# Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales

Brenda Treviño Cardona,\* Idalia Gómez de la Fuente\*

**S**e han publicado trabajos relacionados con la síntesis de materiales cerámicos utilizando desechos agrícolas e industriales, tales como la cascarilla de arroz y la ceniza volante, ya que debido a su alto contenido de sílice se pueden obtener interesantes resultados en la síntesis de carburo de silicio, nitruro de silicio y materiales cementicios.<sup>1-8</sup>

En relación con el uso de cascarilla de arroz como materia prima para la síntesis de materiales cerámicos, los procesos estudiados se fundamentan en la obtención de sílice, para posteriormente tratarla bajo ciertas condiciones dependiendo del material final a sintetizar.<sup>1-4</sup> Debido al interés básico de estudiar la factibilidad del uso de esta fuente de sílice para la obtención de otro material se utilizan otros compuestos de grado reactivo.<sup>5-6</sup> Se han encontrado resultados positivos en el sentido de que se ha obtenido así una sílice muy reactiva, lo que propicia que los tiempos y temperaturas de procesamiento para obtener otro tipo de materiales cerámicos sean realmente cortos.<sup>7</sup>

Respecto al uso de ceniza volante, existen varios trabajos que reportan el uso de ésta en la producción de materiales puzolánicos, pero éstos se basan en mezclas de ceniza volante con cemento portland ordinario, debido a que la ceniza volante en sí se caracteriza por ser muy reactiva, de modo que sin ningún tratamiento previo puede utilizarse como reactivo a mezclar, a fin de obtener cementos portland compuestos (CPC).<sup>7,8</sup>

Ahora bien, las fases contenidas en el cemento se clasifican de acuerdo al tipo de éste, ya sea cemento gris o cemento blanco. El primero contiene como elementos al calcio, silicio, aluminio y hierro, formando las fases mineralógicas  $C_2S$  ( $Ca_2SiO_4$ ),  $C_3S$  ( $Ca_3SiO_5$ ),  $C_3A$  ( $Ca_3Al_2O_6$ ) y  $C_4AF$  ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ). El segundo contiene como elementos básicamente al calcio y al silicio sin contener al hierro, presentes

en fases mineralógicas como  $C_2S$  y  $C_3S$ . Los cementos, de acuerdo a estas fases y sus proporciones, tienen diferentes propiedades de resistencia mecánica y uso.<sup>9</sup>

En los procesos de producción actual para obtener el cemento se utilizan arcilla, caolín y yeso, los cuales, al reaccionar en un horno rotatorio a temperaturas aproximadas de  $1450^\circ C$ , dan como resultado las fases mineralógicas del cemento.

Sin embargo, cabe mencionar que actualmente hay una producción anual de 86,000 toneladas de cascarilla de arroz en México, la cual no tiene ningún uso funcional,<sup>10-12</sup> así también las plantas generadoras de energía en México producen 1,64,2500 toneladas anuales de ceniza volante,<sup>13</sup> que se caracteriza por ser un contaminante muy dañino, debido a su pequeño tamaño de partícula ( $\approx 2\mu m$ ).

El objetivo del presente trabajo fue demostrar que las fases mineralógicas de materiales como el cemento pueden obtenerse utilizando como materia prima a la cascarilla de arroz y a la ceniza volante mezcladas con dolomitas en diferentes proporciones, lo cual plantea la posibilidad de darle un uso funcional a estos desechos agrícolas e industriales.

## Procedimiento experimental

### Materiales

Se utilizó cascarilla de arroz producido en las plantaciones de este grano de la región del sur de Tamaulipas, la cual se caracterizó por absorción atómica, espectroscopía de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR), termogravimetría (TG) y microscopía

\* Centro de Laboratorios Especializados (CEIAES), Facultad de Ciencias Químicas, UANL, Ave. Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

electrónica de barrido (MEB). En la tabla 1 se presenta la composición química de la cascarilla de arroz, donde se puede apreciar que el 42% en peso corresponde a la sílice.

Compuesto	% en peso
SiO <sub>2</sub>	42.08
K <sub>2</sub> O	00.47
MgO	00.05
CaO	00.13
P.P.I. (1000°C)	57.27

En la figura 1 se presenta el espectro de infrarrojo donde se aprecian las bandas de absorción correspondientes a los enlaces hidrógeno – oxígeno, carbono – oxígeno y carbono – hidrógeno, todas ellas de los compuestos orgánicos de la cascarilla: celulosa, hemicelulosa y lignina; se aprecian también las bandas de absorción de los enlaces silicio – oxígeno correspondiente a la porción inorgánica de la cascarilla, la sílice.

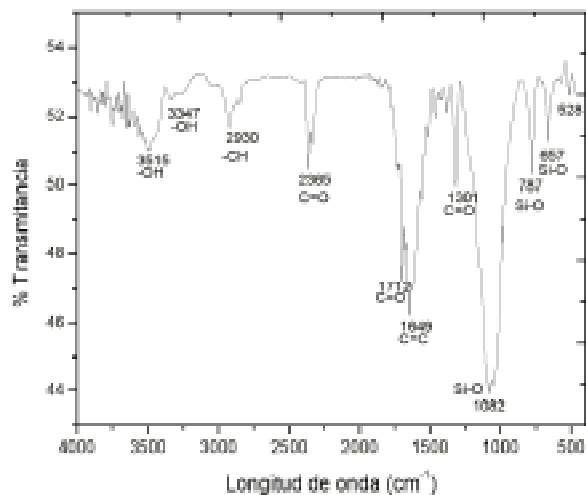


Fig. 1. Espectro de infrarrojo de cascarilla de arroz.

En la figura 2 se presenta el termograma de la cascarilla de arroz en atmósfera de N<sub>2</sub>, y se aprecia que a los 80°C aproximadamente se obtiene una

pérdida en peso del 8%, correspondiente a la pérdida de humedad, posteriormente a los 360 °C aproximadamente se da otra pérdida en peso (≈57%) debida a la descomposición de los compuestos orgánicos. La figura 3 presenta una micrografía de MEB de cascarilla de arroz, en ésta se observa una morfología que corresponde a la pared celular en donde el componente principal es la celulosa, característico de este tipo de materiales.

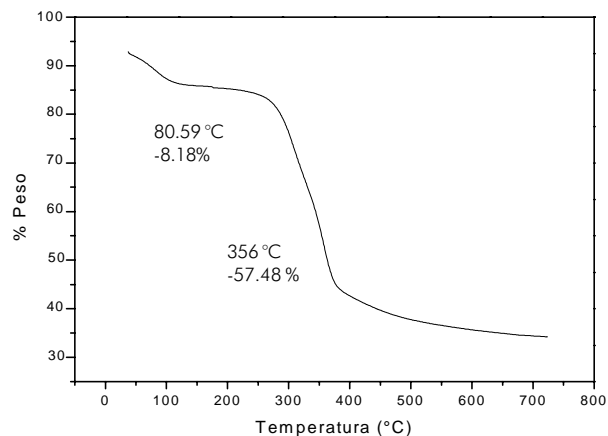


Fig. 2. Termograma de cascarilla de arroz.

La ceniza volante se obtuvo de la Planta Carboeléctrica de Micare, en Coahuila, la cual se caracterizó por absorción atómica, (ver tabla 2), donde se observa que la sílice se encuentra presente en un 56% en peso.



Fig. 3. Micrografía en MEB de cascarilla de arroz.

Compuesto	% en peso
SiO <sub>2</sub>	56.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.85
CaO	02.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	03.97
K <sub>2</sub> O	00.92
Na <sub>2</sub> O	00.66
MgO	00.80
Otros	11.64

### Diagrama de fases

Sobre la base del diagrama de fases binario SiO<sub>2</sub> – CaO, presentado en la figura 4<sup>14</sup>, se puede observar que a partir de temperaturas de 800° C, y en proporciones de 58% en peso o más de CaO, con relación al SiO<sub>2</sub>, se pueden obtener las fases mineralógicas C<sub>2</sub>S y C<sub>3</sub>S, por lo que se hicieron mezclas de compuestos con óxido de silicio y óxido de calcio, en las cuales se asegurara de manera termodinámica la formación de estas fases mineralógicas.

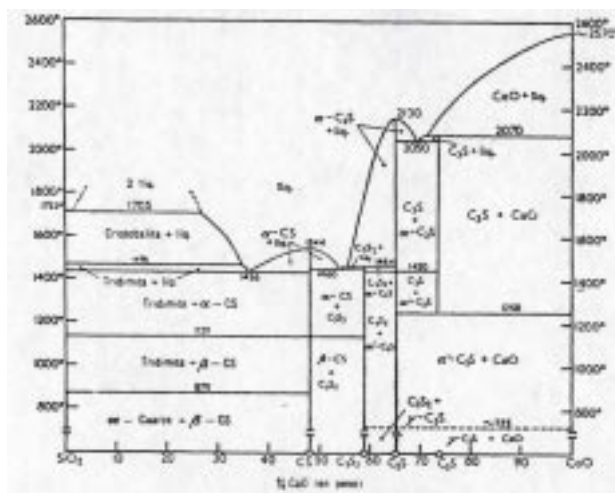


Fig. 4. Diagrama de fases binario SiO<sub>2</sub> – CaO.

Se identificaron dos tipos de dolomita a utilizar para la síntesis, provenientes de una mina ubicada en el norte del estado de Coahuila, siendo cal1 para la muestra con un contenido en peso de carbonato doble de calcio de 66% y cal2 para la muestra con un contenido en peso de carbonato doble de calcio de 52%, donde la composición restante al 100% fue de carbonato doble de magnesio.

### Tratamiento térmico y análisis

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro marca Siemens D5000, con una radiación de Cu K $\alpha$  y una longitud de onda de 1.5418 Å, en ángulos de barrido de 10 a 90° y un tiempo de paso de 2 s. Para el análisis por MEB se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca Leica modelo 440, en el modo de electrones secundarios, donde la muestra fue previamente recubierta con oro mediante evaporación para su observación. Para el análisis por FTIR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer, modelo Paragon 1000PC, en barridos de longitud de onda de 380 a 4500 cm<sup>-1</sup>. Para el análisis por TG se utilizó un analizador térmico gravimétrico TA Instruments modelo 2100.

Se realizó un tratamiento térmico a la cascarilla de arroz en atmósfera oxidante a 800° C, hasta obtener óxido de silicio amorfo, como se puede observar en el difractograma de la figura 5, donde se presenta un cúmulo de reflexiones a 2 $\theta$  = 22°, característico de materiales amorfos. A esta muestra también se le practicó un análisis por FTIR y en la figura 6 se presenta el espectro de infrarrojo, donde se denota la ausencia de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos y se enfatizan las bandas de la sílice. Por otro lado, la muestra fue analizada por MEB y en la figura 7 se presenta una micrografía de las cenizas y se puede observar que la morfología inicial de la cascarilla mantuvo la pared celular pero sin celulosa, dejando una superficie porosa, cuya estructura de túneles indica el incremento en el área superficial.

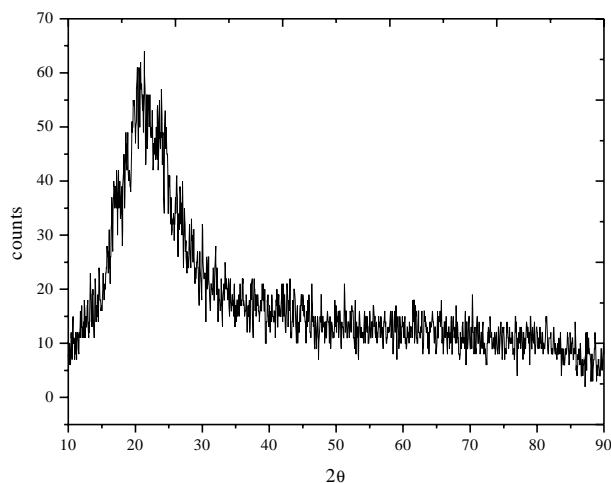


Fig. 5. Difractograma de una muestra de cenizas de cascarilla de arroz.

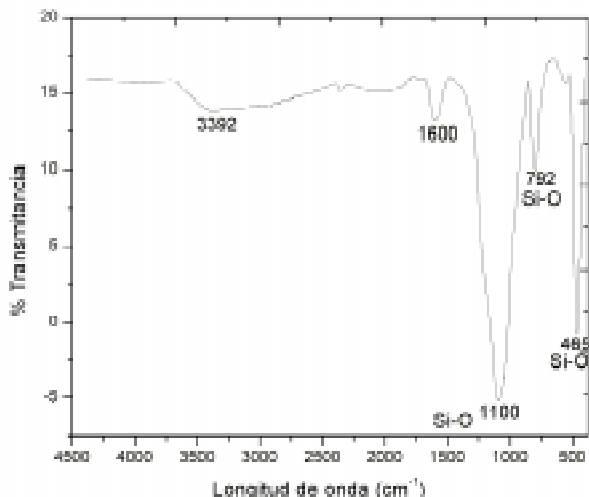


Fig. 6. Espectro de infrarrojo de ceniza de cascarilla de arroz.

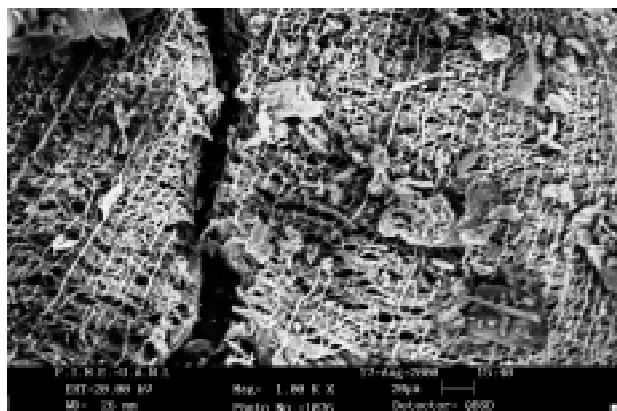


Fig. 7. Micrografía en MEB de una muestra de ceniza de cascarilla de arroz.

Posteriormente se realizaron mezclas de sílice de cenizas de cascarilla de arroz (ca) y dolomitas en proporciones estequiométricas en peso de 1:4 de ca:cal1 y de 1:1.5 de ca:cal2, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos de 900° C en tiempos de 27 horas en atmósfera oxidante.

También se prepararon muestras de mezclas de ceniza volante (cv) y dolomita, éstas fueron en relaciones estequiométricas en peso de 1:1 y 1:0.25 de cv:cal1, de 1:1, 1:0.5 y 1:0.25 de cv:cal2, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos de 900° C en atmósfera oxidante por tiempos hasta de 89 horas.

## Difracción de rayos X

Las muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X para la determinación de

las fases mineralógicas presentes.

## Resultados y discusión

### Mezclas con cascarilla de arroz

Los experimentos con cal1 mostraron tres fases mineralógicas con calcio: la  $C_2S$ , la CS que es la wollastonita ( $CaSiO_3$ ), además de tridimita ( $SiO_2$ ), cal ( $CaO$ ) y periclasa ( $MgO$ ), como se muestra en el difractograma de la figura 8. El resultado anterior es congruente con lo esperado termodinámicamente, ya que si observamos la línea al 80% en peso de  $CaO$  del diagrama de fases (figura 4), el cual corresponde a la relación 1:4 de ca:cal1, las fases que coexisten son  $\alpha-C_2S + CaO$ , aunque en estos experimentos se tiene además la periclasa ( $MgO$ ), debido a que el mineral del que se partió fue dolomita ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) por lo que este resultado se explica. En cuanto a los remanentes de  $SiO_2$ , éstos se justifican sobre el hecho de que el  $CaO$  como reactivo limitante no es suficiente para formar más  $C_2S$ , formando en su lugar CS, fase que únicamente requiere una mol de óxido de calcio para reaccionar.

En los experimentos con cal2, según el análisis por difracción de rayos X, se tuvo como resultado la aparición de silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y wollastonita (CS). Analizando el diagrama de fases de la figura 4 en la línea al 60% de  $CaO$ , el cual corresponde a la relación 1:1.5 de ca:cal2, se determina que las fases que deben coexistir son  $C_3S_2 + C_2S$ , sin embargo, en los experimentos se observa que éstas no

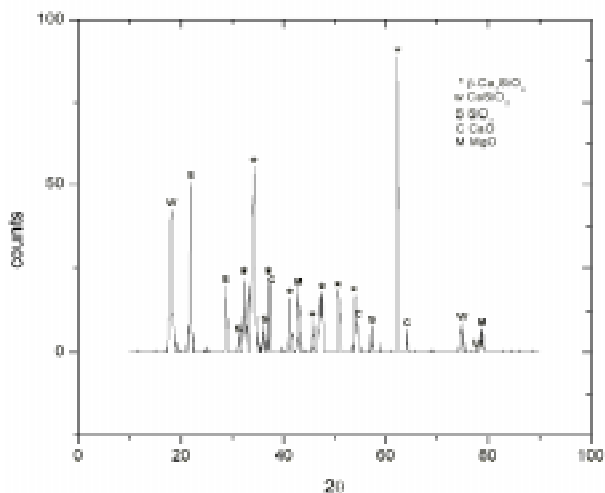


Fig. 8. Difractograma de una muestra de la mezcla 1:4 de cenizas de cascarilla de arroz : cal1

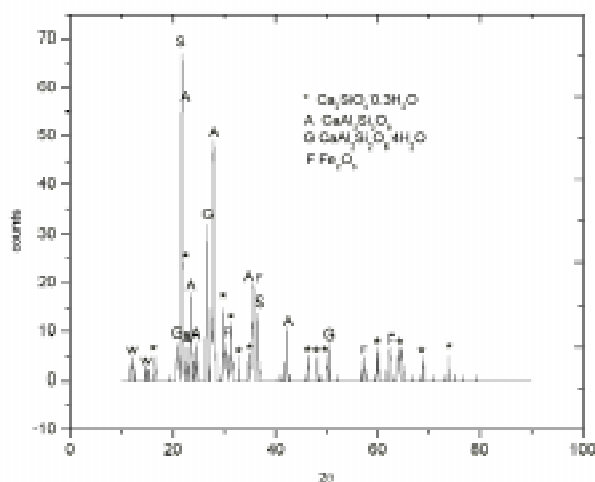


Fig. 9. Difractograma de una muestra de la mezcla 1:1 de ceniza volante : cal1.

se obtuvieron, la razón principal es debido a la falta de CaO para reaccionar completamente, es decir, se formaron fases que requerían menor cantidad de CaO.

### Mezclas con ceniza volante

En los experimentos 1:1 de cv:cal1 se obtuvo como resultado la formación del  $C_2S$  y la anortita ( $CAS_2$ ), que es un aluminosilicato de calcio ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), como puede observarse en el difractograma presentado en la figura 9, además de hematita ( $Fe_2O_3$ ). El fenómeno termodinámico que se presenta en estos experimentos es de nueva cuenta la falta de CaO para reaccionar, formando primero la fase  $CAS_2$  utilizando después el CaO restante en la formación de  $C_2S$ , debido a que en estas muestras se tiene una mayor proporción de sílice que las muestras de ceniza de cascarilla de arroz, además de tener alúmina (tabla 2), la fase  $C_4AF$  no se forma debido a la necesidad de temperaturas mayores para obtenerla. En las mezclas 1:0.25 de cv:cal1 no se logró ninguna fase mineralógica del cemento.

Referente a los experimentos con cal2 se obtuvo lo siguiente:

1. En la mezcla 1:1 se obtuvo como resultado la aparición de  $CAS_2$  desde el inicio mismo del tratamiento térmico.
2. En la mezcla 1:0.5 se obtuvo como resultado la aparición de  $CAS_2$ , hasta después del tratamiento térmico de 32 horas.

3. En la mezcla 1:0.25 se obtuvo como resultado la aparición de  $CAS_2$  hasta después del tratamiento térmico de 47 horas.

En general, la diferencia respecto a las fases mineralógicas encontradas en los diversos experimentos con cal2 se debió a los contenidos iniciales del carbonato doble de calcio, pues a mayor contenido de éste es mayor la proporción de átomos de calcio que pueden reaccionar con el silicio para formar las fases del cemento, lo que provoca la pronta aparición de estas fases cuando se encuentra en la condición adecuada.

Al comparar los resultados con cal1, se puede deducir que se forma en primer lugar fases de aluminosilicatos de calcio, para después reaccionar en fases de silicatos de calcio, explicándose así que debido a la falta de CaO la única fase a obtener es la anortita ( $CAS_2$ ), evento que sucedió en los experimentos con cal2.

Los presentes estudios se llevaron a cabo mediante cálculos estequiométricos sobre compuestos termodinámicamente estables, sin embargo cabe aclarar que debido al origen de las muestras utilizadas los resultados de las reacciones no pueden coincidir en su totalidad con lo estimado teóricamente. De tal forma que para la evaluación de las fases obtenidas como materiales cementicios es necesario realizar experimentos adicionales.

### Conclusiones

- Se lograron obtener las fases mineralógicas  $C_2S$  y  $C_3S$  utilizando como materia prima subproductos de desecho, tales como la cascarilla de arroz y ceniza volante.
- El parámetro más importante para la formación de las fases mineralógicas del cemento fue la proporción estequiométrica de CaO utilizado.
- Debido a que se utilizaron dos fuentes de sílice, que fueron las cenizas de cascarilla de arroz y ceniza volante, se obtuvieron las fases mineralógicas del cemento blanco y del cemento gris, respectivamente, aunque para obtener la totalidad de las fases mineralógicas del cemento es necesario procesar a temperaturas mayores.

### Agradecimientos

Las autoras expresan su gratitud al PAICYT por el apoyo económico otorgado para la realización de

este trabajo bajo los proyectos CA387-00 y CA540-01. Así como al Doctorado en Ingeniería de Materiales de la FIME, por permitir el uso de sus instalaciones de laboratorio, en especial al ingeniero Omar Garza por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica de barrido.

## Resumen

El presente artículo muestra los resultados en la obtención de fases mineralógicas cementicias, utilizando como materia prima cenizas de cascarilla de arroz y ceniza volante mezclados con tres tipos de materiales dolomíticos que contienen carbonatos de calcio en proporciones de 66 y 52%, denotados éstos como cal1 y cal2, respectivamente. Las muestras se prepararon en diferentes proporciones mediante el mezclado de  $\text{SiO}_2$ :CaO, la sílice proviene de ceniza volante y de las cenizas de cascarilla de arroz y la cal de la calcinación de dolomita. Se estudiaron los parámetros de composición de la mezcla, tiempo y temperatura. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante difracción de Rayos X. Los análisis muestran la obtención de las fases mineralógicas del cemento blanco,  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$ , la primera en muestras 1:4 de cenizas de cascarilla de arroz:cal1 y la segunda en muestras 1:1.5 de cenizas de cascarilla de arroz:cal2, tratadas a  $900^\circ\text{C}$  por 27 horas. Así como las fases  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$ , en muestras 1:1 de ceniza volante:cal1, tratadas en las mismas condiciones pero por 89 horas.

**Palabras clave:** Cascarilla de arroz, Dolomita, Ceniza volante, Cemento.

## Abstract

This research presents the results of the production of cement phases using rice hulls and fly ash mixed with mineral dolomite that contains 66 and 52% of calcium carbonate as raw material, samples of dolomite being denoted cal1 and cal2 respectively. The samples were prepared from stoichiometric mixtures of  $\text{SiO}_2$ :CaO, the silica was obtained from fly ash and rice husks, and calcium oxide from burned dolomite minerals. The parameters of composition, time and temperature were studied. Samples obtained were analyzed by means of X-Ray diffraction showing shown that the production of white cement phases,  $\text{C}_2\text{S}$  and  $\text{C}_3\text{S}$ ,

the first one in samples 1:4 of rice hulls:cal1 and the last in samples 1:1.5 of rice hulls:cal2 treated at  $900^\circ\text{C}$  for 27 hours. Phases  $\text{C}_2\text{S}$  and  $\text{C}_3\text{S}$  in samples 1:1 of fly ash:cal1 were obtained under the same conditions, but for 89 hours.

**Keywords:** Rice hulls, Dolomite, Fly ash, Cement.

## Referencias

1. Pratima Kumari Mishra, Bijan Bihari Nayak and Bishnu Charanarabinda Mohanty, Synthesis of Silicon Carbide from Rice Husk in a Packed Bed Arc Reactor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, Vol 78, No. 9, pp. 2381-4.
2. F.J. Narciso-Romero, F. Rodríguez-Reinoso, Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel, *Journal of Materials Science*, 1996, 779-84.
3. F., Rodríguez Reinoso y F.J. Narciso Romero, Síntesis de SiC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a partir de cascarilla de arroz, *Anales de química*, 1991, Vol. 87.
4. James A. Amick, Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, 1982, Vol. 129, No. 4, pp. 864-6.
5. José James and M. Subba Rao, Reaction product of lime and silica from rice husk ash, *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol. 16, pp. 67-73.
6. Yolanda Pliego, Vicente Lemus, Pedro Cabrera, Aprovechamiento de la cascarilla de arroz para la obtención de cemento, *Revista IMCYC*, 1987, Vol. 25, No. 199, pp. 13-16.
7. M.S. Surana, S.N. Joshi, Optimization of conditions for the determination of pozzolana content in portland pozzolana cement and other blended cements, *Transactions of the Indian Ceramic society*, 1989, Vol. 48, No. 1.
8. Kenneth L. McManis and Ara Arman, Class C Fly Ash as a Full or Partial Replacement for Portland Cement of Lime, *Transportation Research Record* 1989, 1219, pp. 68-81.
9. Donald R. Askeland, La ciencia e ingeniería de los materiales, Iberoamérica, 1987.
10. Antoni Tinareli, El arroz, Ediciones Mundi - Prensa, Madrid, 1989.
11. Angadette Andre, El arroz (Técnicas agrícolas y producciones tropicales), Edit. Blume, México, 1969.

12. A. L. Hernández, Nuevos rumbos en el cultivo del arroz, Cuadernos de nutrición, Vol. 15 Num. 6 noviembre - diciembre de 1992 y vol. 16 num. 1 enero-febrero 1993.
13. Virgilio Rodríguez, Comunicación oral, Carbo-eléctrica Micare, Río Escondido, Coah., 1999.
14. Taylor H.F., La química de los cementos, Vol. 1, Ediciones URMO, p. 69.