

SIMULACIÓN DEL FRAGUADO DEL CEMENTO, ANÁLISIS EN SU COMPOSICION Y DENSIDAD CON RESPECTO A LA RELACIÓN AGUA/CEMENTO

SIMULATION OF CEMENT SETTING, ANALYSIS OF ITS COMPOSITION AND DENSITY WITH RESPECT TO THE WATER/CEMENT RELATIONSHIP

Mónica C. Villalobos-López¹, Juan J. Soto-Bernal², Iliana Rosales-Candelas², José A. Ortiz-Lozano³, Javier G. Zapiain-Salinas¹

(1) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química, Av. López Mateos 1802 Ote, Aguascalientes – México

(2) Tecnológico Nacional de México campus Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Eléctrica Electrónica, Av. López Mateos 1802 Ote, Aguascalientes – México

(3) Universidad Autónoma de Aguascalientes, Centro de Ciencias del Diseño y de la Construcción, Av. Universidad # 940, Aguascalientes – México
(e-mail: monica.vl@aguascalientes.tecnm.mx)

Recibido: 30/07/2023 - Evaluado: 23/08/2023 - Aceptado: 23/09/2023

RESUMEN

El cemento es uno de los materiales más utilizados a nivel mundial, sus propiedades físicas y química, tales como plasticidad y su endurecimiento al fraguarse hacen que sea aplicado como material de construcción. El cemento al mezclarse con agua genera diversas reacciones químicas complejas, de las cuáles depende el fraguado del cemento y su producto final, de ahí la importancia de su estudio y análisis. Mediante el uso del software Aspen Plus se llevó a cabo una simulación de dichas reacciones y los productos generados, de una mezcla de 300 kg de cemento y 150 kg de agua, se obtuvieron 428.472 kg de producto endurecido, valor además el producto presenta una densidad de 2253 kg/m³. Se realizaron diversos análisis de sensibilidad para estudiar sus efectos en la composición final de los productos con respecto a la relación agua/cemento, los cuáles concuerdan con los estudios bibliográficos recomendados para la obtención de un buen producto final.

ABSTRACT

Cement is one of the most used materials worldwide, its physical and chemical properties, such as plasticity and its hardening when setting, make it applied as a construction material. When cement is mixed with water, it generates various complex chemical reactions, on which the setting of the cement and its final product depends, hence the importance of its study and analysis. Using the Aspen Plus software, a simulation of these reactions was carried out and the products generated, from a mixture of 300 kg of cement and 150 kg of water, 428,472 kg of hardened product were obtained, a value that also has a density of 2253 kg/m³. Various sensitivity analyzes were carried out to study their effects on the final composition of the products with respect to the water/cement ratio, which agree with the bibliographic studies recommended to obtain a good final product.

Palabras clave: fraguado del cemento, simulación de procesos, química del cemento, entalpia de reacción
Keywords: cement setting, process simulation, cement chemistry, reaction enthalpy

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el cemento Portland continúa siendo, en esencia, muy similar al primero que se patentó, aunque su impacto y prestaciones han mejorado significativamente. Los cementos Portland actuales se obtienen al calcinar mezclas de calizas y arcillas, a una temperatura aproximada de 1500 °C., el producto denominado "clinker" se muele añadiendo una cantidad adecuada de regulador de fraguado. La composición química de un cemento Portland es aproximadamente entre 61 y 67% de CaO, entre 19 y 23 % de SiO₂, entre 2.5 y 6% de Al₂O₃, entre 0 y 6% de Fe₂O₃ y entre 1.5 y 4.5% de otros compuestos (Ruiz Hidalgo, 2009).

Se han estado realizando varios estudios y mezclas con aditivos para mejorar las propiedades mecánicas y estructurales del cemento, la mayoría con estudios experimentales (Li *et al.*, 2023), e incluso se ha llegado a utilizar combustibles alternativos como el para reducir las emisiones a la atmósfera del proceso convencional del cemento y la captura del CO₂ para implementarlo en otros procesos (Williams *et al.*, 2024; Yin *et al.*, 2024)

Existen diferentes clasificaciones para agrupar los diversos tipos de cemento; se incluye por su composición, de acuerdo con sus añadidos adicionales como humo de sílice o puzolanas; por sus características especiales como la resistencia a sulfatos; y por su resistencia a la compresión a los 28 días en N/mm² (Lizarraga & Amaro, 2007)

El cemento portland destaca por su gran trabajabilidad una vez hidratado y su alta durabilidad cuando es endurecido, y aunado a su economía lo convierten en una de las mejores opciones como material de construcción. El proceso de producción del cemento es bien conocido, más sin embargo uno de los factores que impactan fuertemente por sus propiedades físicas en las construcciones, es el fraguado (Cerro-Prada *et al.*, 2009).

El fraguado es el proceso de endurecimiento del cemento debido a su dosificación y mezclado apropiado con agua y otros agregados, otorgándole trabajabilidad y moldeado en su estado fresco y durabilidad una vez endurecido. Las complejas reacciones de hidratación que ocurren en el fraguado del cemento tienen un tiempo de reacción bastante elevado, y en los estudios del proceso realizados empíricamente, como lo son los métodos por espectroscopía, el tiempo para obtener resultados puede llevar años. Existen innumerables factores externos que pueden afectar el proceso de fraguado, sin embargo, aquellos que tienen un gran impacto son la humedad y la temperatura. Bajas temperaturas, como en la gran mayoría de las reacciones químicas, provocan que el fraguado sea lento o simplemente se inactive; altas temperaturas, del mismo modo, provocan una aceleración anormal del fraguado, lo que puede ocasionar fisuras, pérdidas de resistencia y retracciones. Se estima que el fraguado es posible desde los 5°C y hasta los 35°C, y se ha normalizado que se realice entre los 20°C y 25°C, temperatura ambiente, a no ser que la obra en particular requiera lo contrario (Ortiz *et al.*, 2007).

Entre los factores internos, además de la propia composición del cemento, aquel que tiene mayor impacto en el fraguado es la relación entre la cantidad de agua y la cantidad de cemento, denominada relación agua/cemento (A/C) (Salamanca Correa, 2001).

La conversión de los compuestos del cemento hacia productos endurecidos tiende a ser más lenta conforme pasa el tiempo de fraguado, por ello las reacciones pueden tardar años en culminar, y eso es un problema si se desea replicar el proceso en un laboratorio de forma experimental, con complejos equipos y métodos espectroscópicos, y a ello se deben las razones para usar software de simulación: el estudio económico y temporal, pudiendo reducir a pocos minutos el análisis que de otra forma tomaría años y sería costoso, ahorrando en materiales, en uso, mantenimiento y calibración de equipos, en personal, en interpretación de análisis, todo ello manteniendo la eficacia empírica y un costo mínimo.

El uso del software Aspen Plus® ha sido poco estudiado y aplicado en el área del cemento y sus procesos, pero a la vez resulta interesante que en los últimos años se han logrado simulaciones en el área del cemento. Se encontró un estudio del proceso de producción de cemento aplicado a análisis energético en sus equipos tales como molinos comparando valores de eficiencia reales con los de los simulados en Aspen Plus® y resultaron adecuados y con

un error de $\pm 2.5\%$, por tanto, concluyeron que el uso de este simulador es una buena herramienta para tomar decisiones en los procesos de este tipo (Okoji *et al.*, 2018). Otro estudio de interés con Aspen Plus[®] se utilizó para realizar estudios en la reducción de emisiones a la atmósfera de CO₂, mediante el uso de combustibles alternos como el H₂ evaluaron varias opciones técnicas para lograr una descarbonización profunda en una instalación de producción de Clinker, logrando una reducción de hasta el 27.6 % de emisiones de CO₂ (Williams *et al.*, 2024). Otra aplicación en este simulador fue la del estudio de producción de cemento blanco con reducción de emisiones de partículas suspendidas, proponiendo también combustibles alternativos (Sharma *et al.*, 2023).

Mediante la simulación del fraguado del cemento se podrían realizar diversos estudios a un menor costo y tiempo, probar nuevas alternativas de diseño del proceso, facilitar el entendimiento de su comportamiento químico para estimar los efectos de distintas perturbaciones, y solucionar posibles problemas mucho antes de que afecten las estructuras. Así mismo el software Aspen Plus[®] es una herramienta que nos ayuda a simular los procesos químicos y que actualmente cuenta con un apartado de procesos con materia sólida la cuál no ha sido utilizada en procesos como el fraguado o la fabricación de cemento, por lo que resulta de interés conocer sus alcances en este tema. (Agudelo & Barrera Zapata, 2015)

MATERIALES Y METODOS

Para conseguir la mejor trabajabilidad durante la hidratación del cemento y la mejor durabilidad cuando este sea endurecido, las proporciones sugeridas en el área de la construcción han surgido en base a experiencia y la buena práctica, y para el cemento portland tipo I, se utilizó una relación W/C= 0.5. 150 kg de agua y 300 kg de cemento como mezcla inicial.

En la tabla 1, se muestran los principales componentes del cemento Portland tipo I, así como su fórmula química y fórmula abreviada. Debido a que algunos de los complejos minerales sólidos involucrados en las reacciones de hidratación no están presentes en la base de datos de Aspen Plus[®], se optó por realizar "conglomerados" de dichos compuestos complejos. Se utilizó el método termodinámico para sólidos base de solución llamado "sólidos". Para facilitar la clasificación y entendimiento de las reacciones de hidratación en el fraguado, se decidió tomar en cuenta el tipo de impacto que sus productos finales poseen sobre el concreto o mortero.

Tabla 1: Principales componentes del cemento Portland tipo I

Compuesto sólido	Fórmula Química	Fórmula Abreviada	Mineral
Silicato tricálcico	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	Alita
Silicato dicálcico	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	Belita
Aluminato tricálcico	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	Celita
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferrita
Yeso dihidratado	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-	-

Para la simulación del fraguado del cemento se definieron dos reactores estequiométricos con sus condiciones de operación, operando con temperatura ambiente. La composición del cemento y las propiedades de las reacciones de hidratación como la conversión y el reactivo limitante fueron las variables introducidas. En la figura 1 se observa el diagrama de proceso, considerado en este estudio, en Aspen Plus[®].

Se utilizaron dos reactores estequiométricos operados a condiciones ambientales 20° C y 1 atm, debido a que algunos compuestos son productos intermedios, encontrados en la línea "PROD-H".

Las líneas "CEMENTO" y "AGUA" corresponden a la composición y cantidad del primero y a la cantidad del segundo. Además, las líneas de entrada y salida de CO₂ tratan de imitar el comportamiento del aire sobre la mezcla, obteniendo una línea de salida "PROD-E" que corresponde a la composición y propiedades del producto endurecido. En total, se realizaron 8 reacciones dentro del primer reactor y 5 reacciones en el segundo, cuya representación y comportamiento fue definido en la tabla 2, Cabe destacar que se supuso una conversión del 100% para cada uno de los componentes de las reacciones de hidratación, además de que las reacciones ocurren en serie. Se supuso una conversión del 20% de C₃A para su reacción con portlandita, en base a los resultados presentados por el estudio del Dr. Tomas Vázquez Moreno sobre las reacciones de hidratación por espectroscopía infrarroja (Vázquez-Moreno & Gaspar-Tebar, 1976).

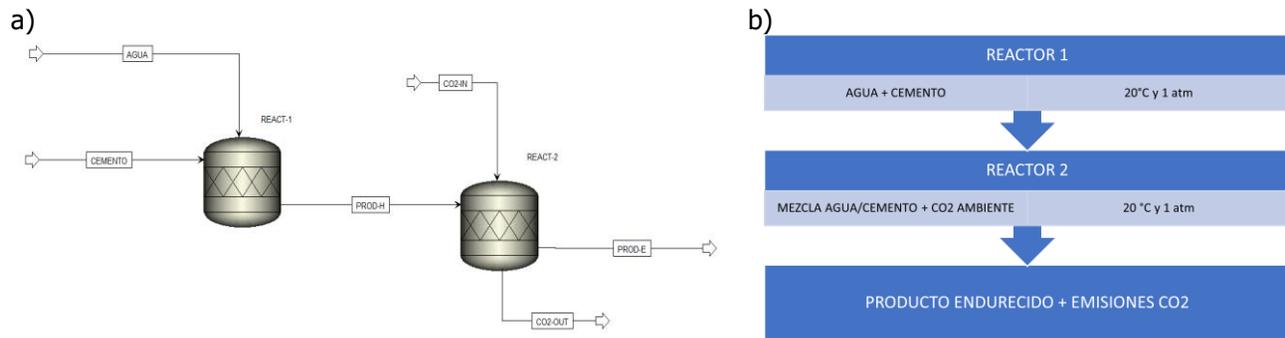


Fig. 1: a) Diagrama del proceso y b) diagrama de flujo de fraguado del cemento

Tabla 2: Definición de las reacciones químicas en el primer y segundo reactor

No. Reacción	Primer Reactor	Segundo Reactor
1	Se hidrata C ₃ S produciendo tobermorita y portlandita	El 20% de C ₃ A y portlandita son hidratadas produciendo conglomerado de aluminato tetracálcico
2	Se hidrata C ₂ S produciendo tobermorita y portlandita	La portlandita restante reacciona con CO ₂ atmosférico produciendo CaCO ₃ y vapor de agua
3	Se disocian los moles de agua contenidos en el yeso dihidratado	La ettringita y C ₃ A restante se hidratan produciendo conglomerado de monosulfoaluminato cálcico
4	C ₃ A y Yeso se hidratan produciendo ettringita	La cal libre se hidrata produciendo hidróxido de calcio
5	El sulfato es hidratado produciendo ácido sulfúrico	La magnesia se hidrata produciendo hidróxido de magnesio
6	El ácido sulfúrico reacciona con portlandita produciendo sulfato cálcico	
7	Se disocian los moles de agua contenidos en el sulfato cálcico	
8	C ₃ A y el sulfato cálcico se hidratan produciendo ettringita	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este estudio nos muestran que fue posible llevar a cabo la simulación de las reacciones químicas de manera correcta en el simulador., a partir de lo cual se puede analizar y realizar estudios más específicos sobre este proceso. Se analizaron algunas propiedades como la densidad del cemento, además se realizó un estudio de sensibilidad al variar la relación agua/cemento w/c y sus efectos en sus productos principales. En la tabla 3, podemos observar la composición de cada uno de los productos obtenidos en el fraguado del cemento.

Tabla 3: Resultados obtenidos, kg de cada uno de los componentes

Componentes obtenidos en el proceso del fraguado del cemento	Masa (kg)	%Masa en el producto endurecido suponiendo evaporación del agua al 100%
Tobermorita	134.562	32.84
Portlandita	145.210	0.00
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	194.282	47.42
Celita (C ₃ A)	10.818	2.64
Ferrito aluminato tetracálcico (C ₄ AF)	27.000	6.59
Ettringita	21.870	0.00
Aluminato tetracálcico (C ₄ A)	10.493	2.56
Monosulfoaluminato	32.541	7.94

Se realizó un análisis de sensibilidad de la composición de la tobermorita y el carbonato de calcio, así como de la densidad del producto endurecido, cambiando la relación agua/cemento de la mezcla (figura 2). Los resultados indican que, a mayores aumentos en cantidad de cemento, el rendimiento favorece levemente a la cantidad de carbonato de calcio, siendo cada vez menor el aumento de tobermorita. Ya que la tobermorita proporciona la principal resistencia y propiedades al concreto, se puede esperar que, a mayores cantidades alimentadas de cemento, el porcentaje de tobermorita sea menor, ocasionando una leve pérdida de calidad en el concreto

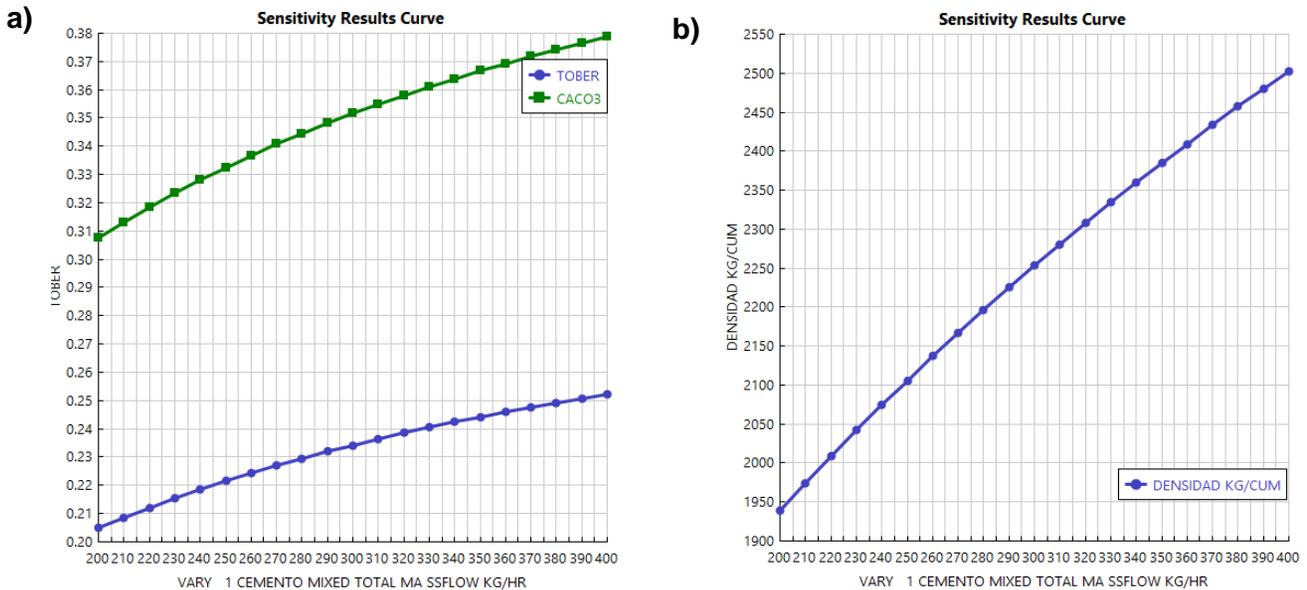


Fig. 2: a) Comportamiento de tobermorita y carbonato de calcio al alterar la cantidad de cemento, kg/hr. b) Comportamiento de la densidad al alterar la cantidad de cemento, kg/hr.

En la figura 3 se muestra la variación que se realizó fue la cantidad de agua, siendo el original 150 kg y alterándose desde 100 kg a 200 kg, obteniendo relaciones agua/cemento desde 0.33 hasta 0.66, manteniendo los 300 kg originales en la cantidad de cemento, y definiendo igualmente la tobermorita y el carbonato de calcio para conocer su comportamiento.



Fig. 3: Comportamiento de tobermorita y carbonato de calcio al alterar la cantidad de agua

De forma muy similar al primer análisis de sensibilidad, mayores cantidades de agua provoca que las partículas de cemento no disminuyan, produciendo cada vez menores compuestos endurecidos. Sin embargo, menores cantidades de agua provocarían que la cohesión química entre los compuestos endurecidos no fueran lo suficientemente fuertes. De una mezcla de 300 kg de cemento y 150 kg de agua, se obtuvieron 428.472 kg de producto endurecido, valor referido únicamente a los minerales sólidos que, además, presenta una densidad de 2253 kg/m³, dentro del rango de la densidad esperada para el concreto. La masa final de producto de 428.472 kg supone que el agua que no hubo reaccionado se evaporó de la mezcla debido a los calores de hidratación, lo que quiere decir que el producto final sufrió una contracción de 66.710 kg, cerca del 14% de su masa original. El dato de entalpía molar final tiene un valor de -165.601 kcal/mol, lo que demuestra el comportamiento exotérmico de las reacciones de hidratación.

Se aprecia que la densidad es muy sensible a la cantidad de cemento añadida. Ya que la densidad del concreto establecida es de entre 2240 y 2400 kg/m³, cualquier valor inferior o superior sobre ese rango ocasionará un debilitamiento estructural; al ser inferior, el agua usada para el fraguado estará en exceso, "ahogando" los minerales y debilitando la mezcla al suspenderse la actividad química; al ser superior, el cemento estará en exceso, no pudiendo el agua reaccionar con suficientes minerales, perdiendo capacidad de cohesión química.

Cabe destacar que los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados experimentales obtenidos por el equipo de investigación, donde existen tendencias similares en los cambios de densidad con respecto a la temperatura ambiental del cemento, y otras propiedades como el calor de reacción con respecto a la densidad del cemento se explicaran en estudios posteriores (Ortiz *et al.*, 2007)

CONCLUSIONES

Para introducir las reacciones de hidratación, el simulador ofrece distintos tipos de reactores dependiendo de los datos cinéticos que se conozcan, y para este caso, donde la ausencia de datos cinéticos fue importante, la opción del uso de los reactores estequiométricos en los cuales únicamente se requiere un compuesto que se consuma y una conversión, fue la más factible para lograr simular las reacciones y obtener datos cuantitativos no sólo de los minerales complejos, sino de cada compuesto que los conforma.

Aspen Plus es una excelente herramienta para imitar procesos químicos en líquidos y gases, sin embargo, la fase sólida es bastante general, y desde el comienzo del proceso de introducción de datos, donde se exploraba la idea de realizar el esquema del compuesto sólido, no se tenía una opción para introducir los enlaces de los complejos cristales sólidos, por lo que, al prescindir de la estructura química, se necesitó buscar otra ruta de introducción. Además, el simulador no posee herramientas para evaluar propiedades mecánicas, como la compresión o la tensión, propiedades que habrían tenido un gran peso durante esta investigación., más sin embargo, nos fue de gran ayuda y aportación el estudio de las reacciones del fraguado del cemento y su aplicación en este simulador, logrando así llevar a cabo una simulación con materiales sólidos y líquidos que da resultados congruentes y a su vez estudia los alcances de las simulaciones en el área de sólidos.

Existen innumerables factores externos que pueden afectar el proceso de fraguado, sin embargo, aquellos que tienen un gran impacto son la humedad y la temperatura. Bajas temperaturas, como en la gran mayoría de las reacciones químicas, provocan que el fraguado sea lento o simplemente se inactive; altas temperaturas, del mismo modo, provocan una aceleración anormal del fraguado, lo que puede ocasionar fisuras, pérdidas de resistencia y retracciones. Se estima que el fraguado es posible desde los 5°C y hasta los 35°C, y se ha normalizado que se realice entre los 20°C y 25°C, temperatura ambiente, a no ser que la obra en particular requiera lo contrario.

AGRADECIMIENTOS

A Conacyt y a las instituciones a las que pertenecen los autores y sus respectivas Direcciones de Investigación por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación. En especial al IEST Anáhuac, ya que con su apoyo se pudo obtener la licencia del simulador Aspen Plus® y fue de gran ayuda para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

- Agudelo, Y. & Barrera Zapata, R. (2015). Use of Advanced Simulation Software Aspen Plus as a Teaching Tool in Chemical Reaction Engineering. *Revista Educación en Ingeniería*, 10 (19), 57-68. <https://doi.org/10.26507/rei.v10n19.508>
- Cerro-Prada, E., Vázquez-Gallo, M.J., Alonso-Trigueros, J. & Romera-Zarza, A.L. (2009). Modelo computacional para el proceso de hidratación del cemento en la nanoescala. *Cemento-hormigón*, 80 (932). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3056268>
- Li, X., Dengler, J. & Hesse, C. (2023). Reducing clinker factor in limestone calcined clay-slag cement using C-S-H seeding – A way towards sustainable binder. *Cement and Concrete Research*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107151>
- Lizarraga, S., & Amaro, J. (2007). Mejora en la estabilización de suelos con cemento usando aditivos. *Cemento-hormigón*, 78(901). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2292876>
- Okoji, A.I., Babatunde, D.E., Anozie, A.N. & Omoleye, J.A. (2018). Thermodynamic Analysis of Raw Mill in Cement Industry Using Aspen Plus Simulator. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 413 (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/413/1/012048>
- Ortiz, L.J.A., Aguado, de C.A., Zerméño, D.L.M.E. & Alonso, F.F.A. (2007). Influencia de la temperatura ambiental en las propiedades del concreto hidráulico. *Ingeniería*, 11 (2), 13-20. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46711202>
- Ruiz Hidalgo, J. (2009). Componentes y procesos químicos del cemento. *Innovación y Experiencias Innovativas*, 45, 8p. https://archivos.csif.es/archivos/andalucia/ensenanza/revistas/csicsif/revista/pdf/Numero_18/JAVIER_RUIZ_2.pdf

Salamanca Correa, R. (2001). Aplicación del Cemento Portland y los Cementos Adicionados. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 10, 33-38. <https://doi.org/10.18359/rcin.1367>

Sharma, P., Sheth, P.N. & Sen, S. (2023). Aspen plus simulation of an inline calciner for white cement production with a fuel mix of petcoke and producer gas. *Energy*, 282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128892>

Vázquez-Moreno, T. & Gaspar-Tebar, D. (1976). Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopia infrarroja II. Estudio de clínkeres y de cementos portland anhidros. *Materiales de Construcción*, 26 (162). <https://doi.org/10.3989/mc.1976.v26.i162.1232>

Williams, F., Yang, A. & Nhuchhen, D.R. (2024). Decarbonisation pathways of the cement production process via hydrogen and oxy-combustion. *Energy Conversion and Management*, 300. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117931>

Yin, J., Li, C., Paicu, G. & Su, S. (2024). Techno-economic assessment of retrofitting indirect-heated calcium looping using coal and biomass as fuels into an existing cement plant for CO₂ capture. *Gas Science and Engineering*, 123, 205236. <https://doi.org/10.1016/J.JGSCE.2024.205236>