

**Estudio de subproductos de la industria siderúrgica y minera como catalizadores en la
síntesis de nanotubos de carbono en clínker de cemento portland**

Vivian Alejandra Viviescas Pabón

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química

Director

Gilles Henri Gauthier

Ph.D en Físicoquímica de sólidos

Co-directores

Luiz Orlando Ladeira

Ph.D. en Física

Raquel Kenya Ferreira Gonçalves De Oliveira

M.Sc. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicación

A Dios por su inmensa bondad y a mi familia por su amor y apoyo constante...

Agradecimientos

A DIOS por sus bendiciones y por ayudarme a cumplir cada meta planteada.

A mis padres, Wilson Viviescas y Mariela Pabón, por su apoyo incondicional, por su amor, ejemplo y dedicación.

A toda mi familia por la confianza ofrecida, en especial a mi tío Eduardo, a mi hermana Laura y a mi abuela Dominga por creer en mis habilidades.

A la Universidad Industrial de Santander y a cada uno de los docentes que hicieron parte de mi formación profesional y personal.

Al profesor Gilles, por su confianza depositada para poder realizar la pasantía de investigación, por su apoyo y orientación para cumplir con éxito este proyecto.

Al profesor Luiz Orlando, por darme la oportunidad de hacer parte del equipo de trabajo del Centro de Tecnología en Nanomateriales y Grafeno, por sus conocimientos compartidos y su siempre activa disposición.

A Raquel Gonçalves, por su cariño, paciencia, dedicación y disposición ofrecida durante mi estancia en el CTNano y por ser guía fundamental para el desarrollo de este proyecto.

A todos los integrantes del CTNano, es especial a Tarcizo, Jesús y al profesor Calixto, por su cordialidad y voluntad para ayudar en lo que necesitara.

Al Centro de Microscopia, al Departamento de Minas y al Departamento de Química de la UFMG y al Laboratorio de Caracterización del CTNano, por contribuir con sus instalaciones para la realización de los análisis SEM, TEM, DRX y TG, necesarias para el avance de este proyecto.

A mis amigos y colegas de la escuela de Ingeniería Química, por sus enseñanzas y por todos los momentos compartidos.

A todas las personas que aportaron directa o indirectamente para la culminación de esta etapa de mi formación profesional.

Vivian Alejandra Viviescas Pabón

Contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Objetivos	23
1.1 Objetivo General	23
1.2 Objetivos Específicos.....	23
2. Descripción Metodológica	24
2.1 Técnicas de caracterización	24
2.1.1 Difracción de Rayos X-DRX.....	24
2.1.2 Análisis Termogravimétrico-TG.....	24
2.1.3 Método Brunauer, Emmett y Teller-BET	25
2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido-MEB y Microscopía Electrónica de Transmisión- MET	25
2.2 Procedimiento experimental	25
2.2.1 Preparación de los catalizadores.	25
2.2.1.1 Síntesis del oxalato de hierro a partir de subproducto de laminado.	26
2.2.1.2 Síntesis de la hematita a partir de lodo rojo.....	26
2.2.1.3 Preparación de mezclas catalizador-Clínker.....	27
2.2.2 Síntesis de Clínker nanoestructurado por la técnica CVD.....	28
2.2.3 Análisis de calorimetría semi-adiabática.	28

3. Análisis de Resultados	29
3.1 Síntesis de los catalizadores.....	29
3.1.1 Subproducto de laminado.	29
3.1.2 Oxalato de hierro a partir de subproducto de laminado.....	32
3.1.3 Lodo rojo.....	34
3.1.4 Hematita a partir de lodo rojo.	37
3.2 Clínker de cemento portland.....	39
3.3 Síntesis de clínker nanoestructurado por la técnica CVD.....	41
3.3.1 Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro.....	41
3.3.2 Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado.	47
3.3.3 Clínker nanoestructurado usando hematita.	48
3.3.4 Clínker nanoestructurado usando lodo rojo.	54
3.4 Análisis por calorimetría semi-adiabática.....	56
4. Conclusiones.....	60
5. Recomendaciones	62
Referencias Bibliográficas	63
Apéndices.....	68

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición de las mezclas para síntesis CVD.....	27
Tabla 2. Relación masa de carbono/ masa de Fe para síntesis CVD usando oxalato de hierro...	43
Tabla 3. Análisis de las imágenes MET del Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro, 0,5-1,5% p/p de Fe.....	46
Tabla 4. Relación masa de carbono/ masa de Fe para síntesis CVD usando hematita.....	50
Tabla 5. Análisis de las imágenes MET del Clínker nanoestructurado usando hematita con 0,5-1,5-2,5% p/p de Fe.....	54
Tabla 6. Tiempos de fraguado para pastas de cemento preparadas	58

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama de flujo usado para el desarrollo del trabajo experimental	24
<i>Figura 2.</i> DRX del subproducto de laminado: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C.....	30
<i>Figura 3 .</i> TG-DTG para el subproducto de laminado.	31
<i>Figura 4.</i> MEB del residuo de laminado.	31
<i>Figura 5.</i> DRX del oxalato de hierro: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C.	32
<i>Figura 6.</i> TG-DTG del oxalato de hierro.....	33
<i>Figura 7.</i> MEB de oxalato de hierro.	34
<i>Figura 8.</i> DRX del lodo rojo: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C.	35
<i>Figura 9.</i> TG-DTG del lodo rojo.	36
<i>Figura 10.</i> MEB del lodo rojo	36
<i>Figura 11.</i> DRX de la hematita: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratada térmicamente a 800°C.....	37
<i>Figura 12.</i> TG-DTG de la hematita.	38
<i>Figura 13.</i> MEB de hematita precipitada a partir de lodo rojo.....	39
<i>Figura 14.</i> DRX del Clínker de cemento Portland.	40

<i>Figura 15.</i> Análisis TG-DTG del Clínker de cemento Portland.....	41
<i>Figura 16.</i> Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro.....	42
<i>Figura 17.</i> MEB e histogramas de NTC sintetizados usando oxalato de hierro: (a-b-c) 0,5% p/p de Fe, (d-e-f) 1,5% p/p de Fe, (g-h-i) 2,5% p/p de Fe.	44
<i>Figura 18.</i> Imágenes MET de Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro: (a-b) 0,5% p/p de Fe, (c-d) 1,5% p/p de Fe, (e-f) 2,5% p/p de Fe.	45
<i>Figura 19.</i> Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado tratado a 800°C.	47
<i>Figura 20.</i> MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado tratado a 800°C.	48
<i>Figura 21.</i> Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando hematita	49
<i>Figura 22.</i> MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando hematita: (a-b-c) 0,5% p/p de Fe, (d-e-f) 1,5% p/p de Fe, (g-h-i) 2,5% p/p de Fe.	51
<i>Figura 23.</i> Imágenes MET de Clínker nanoestructurado usando hematita: (a-b) 0,5% p/p de Fe, (c-d) 1,5% p/p de Fe, (e-f) 2,5% p/p de Fe.	53
<i>Figura 24.</i> Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando lodo rojo.	55
<i>Figura 25.</i> MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando lodo rojo con 1,5% p/p de Fe.	55
<i>Figura 26.</i> Perfiles térmicos obtenidos para las pastas de cemento.	57
<i>Figura 27.</i> Primera derivada para la determinación de tiempos de inicio y fin de fraguado.....	58
<i>Figura 28.</i> Curvas de calor acumulado para las pastas de cemento preparadas.	59
<i>Figura 29.</i> Proceso de producción de oxalato de hierro.....	68
<i>Figura 30.</i> Proceso de producción de oxalato de hematita.....	69

Figura 31. Esquema del reactor para síntesis CVD.	70
Figura 32. Isotherma de adsorción-desorción del oxalato de hierro.	71
Figura 33. Isotherma de adsorción-desorción de la hematita.	71
Figura 34. Esquema del ensayo de calorimetría semi-adiabática.	72

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Proceso de síntesis de oxalato de hierro.	68
Apéndice B. Proceso de síntesis de hematita.	69
Apéndice C. Esquema del reactor usado para la síntesis de NTC por la técnica CVD.	70
Apéndice D. Isotherma de adsorción-desorción del oxalato de hierro y de la hematita.	71
Apéndice E. Ensayo de calorimetría semi-adiabática.	72

Glosario

ASE- Área Superficial Específica

CVD- *Chemical Vapor Deposition*

DRX- Difracción de Rayos X

MWCNT- *Multi Wall Carbon Nanotubes*

NFC- Nanofibras de carbono

NTC- Nanotubos de carbono

MEB- Microscopía Electrónica de Barrido

MET- Microscopía Electrónica de Transmisión

SCCM- *Standard Cubic Centimeters per Minute*

SWCNT- *Simple Wall Carbon Nanotubes*

TG- Análisis termogravimétrico

Resumen

TÍTULO: ESTUDIO DE SUBPRODUCTOS DE LA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA Y MINERA COMO CATALIZADORES EN LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO EN CLÍNKER DE CEMENTO PORTLAND*

AUTOR: VIVIAN ALEJANDRA VIVIESCAS PABÓN**

PALABRAS CLAVES: nanotecnología, nanotubos de carbono, catalizador, subproductos industriales, Clínker, CVD.

DESCRIPCIÓN:

El proceso de síntesis de nanotubos de carbono (NTC) crecidos directamente en Clínker es una tecnología desarrollada para mejorar las propiedades mecánicas de los composites cementicios. Considerando las variables del proceso de producción, este trabajo tuvo como objetivo estudiar la posibilidad de utilizar subproductos de la industria minera y siderúrgica como catalizadores en la síntesis por el método CVD de NTC soportado en Clínker de cemento. Tratamientos químicos y térmicos fueron realizados al lodo rojo y al subproducto de laminado para mejorar la activación de la fase adecuada para catálisis. Técnicas de análisis como TG, MEB, MET, BET y DRX, fueron utilizadas para caracterizar los materiales. De acuerdo con los análisis, los NTC fueron de múltiples paredes, presentaron diámetros semejantes y adheridos perfectamente a la matriz de Clínker para las concentraciones evaluadas de 0,5%, 1,5% p/p de Fe, obtenidos por ruta térmica y química. A pesar de que la ruta química promueve un resultado satisfactorio, es posible sintetizar nanotubos usando catalizadores tratados solo térmicamente, facilitando su uso para una producción en larga escala. Además, el efecto de los nanotubos de carbono en composites cemento-nanotubos fue estudiado por calorimetría semi-adiabática. El análisis mostró que el Clínker nanoestructurado usando el subproducto de laminado como catalizador anticipa el tiempo de inicio y final de fraguado; el efecto opuesto fue alcanzado usando el lodo rojo.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier, Ingeniero Químico, Ph.D., Codirectores: Luiz Orlando Ladeira, Físico, Ph.D.; Raquel Kenya Ferreira Gonçalves de Oliveira, Ingeniera Química, M.Sc.

Abstract

TITLE: STEELMAKER AND MINER INDUSTRY SUBPRODUCTS STUDY AS CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES IN CLÍNKER OF PORTLAND CEMENT*

AUTHOR: VIVIAN ALEJANDRA VIVIESCAS PABÓN**

KEYWORDS: Nanotechnology, carbon nanotubes, catalyst, industry subproducts, Clíinker, CVD

DESCRIPTION:

The carbon nanotubes (CNTs) synthesis process, directly grown in Clíinker, is a technology developed to improve the mechanical properties of the cement composites. Taking into account the production process variables, we studied in this investigation the possibility of using steelmaker and miner industry sub-products as catalysts in the synthesis by the CVD method of CNTs supported in Clíinker. Chemical and thermal treatments were performed also to red mud and mill scale to improve the catalytically adequate phase. Analysis techniques such as TG, SEM, TEM, BET, and XRD were used to characterize the materials. According to the analysis, the CNTs were grown with multiple walls, showing similar diameters and anchored perfectly to the Clíinker matrix for the evaluated concentrations of 0,5% and 1,5% p/p Fe, obtained by the thermal and chemical way. Though the chemical route promotes a satisfactory result, it is possible to synthesize carbon nanotubes using heat-treated catalysts, facilitating its use for large scale production. Also, the nanotubes effect on cement-nanotubes composites was studied by semi-adiabatic calorimetry. The analysis showed that the nanostructured Clíinker using mill scale as the catalyst, anticipates the start and end time of setting, meanwhile the opposite effect was reached using red mud.

* Degree Work

** Physical-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Gilles Henri Gauthier, Chemical Engineer, Ph.D., Co-directors: Luiz Orlando Ladeira, Physicist, Ph.D.; Raquel Kenya Ferreira Gonçalves de Oliveira, Chemical Engineer, M.Sc

Introducción

El cemento es uno de los materiales de construcción más importantes mundialmente. Su producción ha aumentado en los últimos años y, en paralelo, nuevas investigaciones para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y de durabilidad de composites que usan este material vienen siendo desarrolladas [1][2]. Actualmente, los nanotubos y nanofibras de carbono (NTC/NFC) llaman la atención debido a sus excelentes propiedades, lo que los hacen nanomateriales de gran potencial para mejorar el comportamiento mecánico de los compuestos cementicios [3][4][5].

Los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés *Carbon Nanotubes*) son hojas de grafeno enrolladas de manera que forman una estructura cilíndrica de pared única o de múltiples paredes, conocidos como SWNTC (por sus siglas en inglés *Simple Wall Nanotubes*) y MWNTC (por sus siglas en inglés *Multiple Wall Nanotubes*), respectivamente [6][7]. Sus extremidades pueden ser abiertas o cerradas [8][9][10], con diámetros alrededor de 3 a 100 nm y longitud del orden de micrómetros hasta centímetros [11]. Estas estructuras fueron sintetizadas y estudiadas por varios investigadores durante el periodo 1952–1989 [7][11][12][13][14], pero el análisis detallado por parte de Sumio Iijima, un físico japonés, de la disposición helicoidal de los átomos de carbono en cilindros coaxiales en 1991, demostró ser un informe de su descubrimiento [15][16].

El pequeño diámetro de los NTC tiene un efecto importante en las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de un nanocomposite [5][9]. Además, proporcionan mejora en la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, conductividad eléctrica, térmica y flexibilidad [4][12][17]. Por lo anterior, son candidatos prometedores para la generación de materiales compuestos

multifuncionales y de alto rendimiento [5][11][14], incluyendo aquellos comúnmente usados en la construcción civil, como el concreto [10]. Adicionalmente, la incorporación de NTC promueve una mayor compactación de los materiales cementicios, evitando tensiones locales y propagación de grietas, dado que actúa como un puente entre las fisuras, ocasionando un efecto de costura, resultando en una mayor resistencia mecánica [18]. Una manera de evaluar el efecto de los NTC como aditivo en cemento es por el calor de hidratación, una propiedad importante que puede ser usada para caracterizar los comportamientos de fraguado y endurecimiento del cemento [19]. Dentro de las diferentes metodologías existe un calorímetro semi-adiabático conocido como Método de Langavant.

La aplicación de NTC/NFC en materiales cementosos implica, dentro de algunos factores, dispersión homogénea en la matriz, debido a la tendencia que tienen de aglomerarse. Varios métodos son utilizados para mejorar la dispersión, principalmente basados en agitación mecánica y magnética, ultrasonido y tratamientos químicos; sin embargo, los resultados no son efectivos [4][20]. Con base en la literatura, una incorrecta dispersión hace que el área de contacto interfacial entre los nanomateriales y la matriz cementosa sea reducida, llevando la formación de defectos en el nanocomposite, lo que limita las propiedades deseadas. Por lo anterior, el principal desafío es garantizar una distribución homogénea de los NTC en el cemento [1][2][4][20].

En 2008, una nueva metodología fue desarrollada y patentada para optimizar el proceso de incorporación de NTC en cemento [21]. El método se basa en la síntesis de NTC directamente en la partícula de Clínker Portland, por medio de crecimiento *in situ*, por la técnica de Deposición Química en Fase Vapor (CVD por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*). El proceso es innovador, aplicable y fácil de ser escalado para una producción industrial. El hecho de que los

NTC/NFC estén incorporados en la matriz de Clínker, facilita su dispersión en los composites cementicios y simplifica las etapas que son empleadas en métodos de mezcla física [1][2][22].

El proceso CVD incluye diferentes variables que son fundamentales en el desempeño y en la calidad de los NTC obtenidos. Son ellas: la fuente de carbono, el material soporte para el catalizador, la temperatura, el catalizador, el tiempo de residencia y el flujo de gas [8][17][23].

Los precursores de carbono más utilizados son metano, etileno, acetileno, tolueno, benceno, xileno y monóxido de carbono. Estudios señalan que la estructura molecular del gas influye en el crecimiento y la morfología de los NTC [9][10][17][23]. Para el caso de los hidrocarburos lineales como el metano, etileno y acetileno, se producen NTC rectos y huecos; por el contrario, para hidrocarburos cíclicos como benceno y xileno, su morfología tiende a ser curva [17]. En particular, la descomposición catalítica usando metano surge como una alternativa de síntesis, dado su bajo costo y alta disponibilidad, tornando viable su uso en los procesos CVD [15].

El soporte catalítico sirve como base de nucleación para la formación de diferentes estructuras de carbono. La morfología, composición química y estabilidad térmica, influyen en el tipo, calidad y productividad de los NTC. Su interacción con el catalizador necesita ser fuerte, lo suficiente para que no ocurra sinterización de las partículas del metal durante el proceso de síntesis, lo que interfiere en el rendimiento y selectividad del mismo [10]. Generalmente, son usados materiales porosos y estables en altas temperaturas, como grafito, cuarzo, zeolitas, sílice, cobre, aluminio y en investigaciones recientes, Clínker de cemento Portland [11][22][23].

Otra variable de importancia es la temperatura de síntesis, puesto que interfiere en la estabilidad térmica del precursor de carbono [18]. De acuerdo con Kumar *et al.* [24], todos los precursores se descomponen exotérmicamente, excepto el metano. El metano es más estable que el grafito en temperaturas inferiores a 700°C. Siendo así, necesita de altas temperaturas para que

la pirólisis ocurra y la reacción sea termodinámicamente favorable. En general, el rango de temperatura para la síntesis varía entre 600-1200°C y tiene influencia directa en la morfología de los NTC obtenidos [3][17]. MWNTC normalmente son sintetizados en temperaturas más bajas, entre 600-900°C, a partir de gases de etileno y acetileno y para la producción de SWNTC son necesarias temperaturas más elevadas, entre 900-1200°C, debido a la mayor energía de formación ocasionada por el pequeño diámetro y alta curvatura de estas estructuras; en este caso, son utilizados gases más estables como metano y monóxido de carbono [18].

El catalizador, así como los demás factores, es crucial en la síntesis de NTC. Él actúa como punto de nucleación y determina el rendimiento de los NTC producidos. Considerando el mecanismo de crecimiento por el método CVD, el carbono generado durante la pirólisis del hidrocarburo se adhiere en la superficie del metal, se difunde por los sitios activos y forma la estructura tubular [11][17]. Dependiendo de la interacción soporte-catalizador, dos tipos de crecimiento pueden ser obtenidos: cuando la interacción es fuerte es denominada "*base growth*"; en caso contrario, el crecimiento sigue un mecanismo "*tip growth*" [25].

Estudios muestran que los catalizadores comúnmente usados son metales de transición como Fe, Ni, Cu, Co, Pt, Pd y subproductos industriales como subproducto de laminado y lodo rojo [4][20][22][26]. Sin embargo, los metales más efectivos y activos para la síntesis son Fe, Ni y Co debido a la alta solubilidad y difusión del carbono en estos metales a altas temperaturas [14][17][25]. Además de la naturaleza del catalizador y la interacción con el soporte, el diámetro de las partículas y la concentración son factores de selección, Warakulwit *et al.* [3], informaron que la concentración ideal es de 1 al 15% en peso, diferentes concentraciones promoviendo tipos de estructuras variadas.

El tamaño de la partícula del catalizador direcciona el diámetro del tubo formado, de tal forma que partículas con diámetros entre 1 y 5 nm forman SWNTC, mientras que para partículas más grandes (decenas o cientos de nm) es común la formación de MWNTC [10][17]. Por lo anterior, el control del diámetro de los NTC se logra ajustando la concentración y el tamaño de las partículas catalíticas [8][27][28]. Igualmente, es necesario que el catalizador sea estable química- y térmicamente y tenga buena interacción con el soporte. Para esto, es realizado un tratamiento térmico antes del proceso, generalmente a alta temperatura, próxima a la utilizada en la síntesis [18].

Desde el principio de los años 70, el papel catalítico del hierro en la formación de NTC ha sido investigado [29][30]. Dentro de ese escenario, fuentes alternativas de hierro como lodo rojo y subproducto de laminado son estudiadas como catalizadores en diferentes procesos industriales como en la síntesis de NTC [30][31][32]. Se estima que para cada tonelada de acero producida, 10 kg de subproducto de laminado es generado [33] y aproximadamente 1,5 toneladas de lodo rojo son generadas por una tonelada de concentrado de mineral de hierro producido [18]. Por lo anterior, una de las alternativas adoptadas por las industrias para minimizar los problemas está basada en la reutilización y desarrollo de nuevos materiales utilizando el subproducto generado, compuesto básicamente por óxidos de hierro [18].

Esos subproductos, además de la alta disponibilidad, pueden ser reutilizados dentro de un nuevo contexto de desarrollo de productos sostenibles, englobando la nanotecnología. Esto los convierte en un factor relevante para la producción a gran escala de materiales nanoestructurados, como el Clínker de cemento con NTC. Considerando la importancia de los temas abordados, en particular la reutilización de subproductos industriales ricos en hierro como catalizadores y NTC en Clínker de cemento, el presente trabajo se enfoca en la posibilidad de desarrollar una tecnología

de producción aplicable en larga escala de Clínker nanoestructurado utilizando pasivos ambientales como constituyentes del proceso de producción.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar nanotubos de carbono soportados en Clínker de cemento Portland utilizando catalizadores preparados a partir de subproductos de la industria siderúrgica y minera.

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar catalizadores preparados a partir de residuo de laminado y lodo rojo.

Estudiar la influencia del catalizador y su concentración en la síntesis de NTC producidos por Deposición Química en Fase Vapor directamente sobre Clínker de cemento Portland

Evaluar el calor de hidratación de pastas de cemento CPV con nanotubos de carbono por medio del método de calorimetría semi-adiabática.

2. Descripción Metodológica

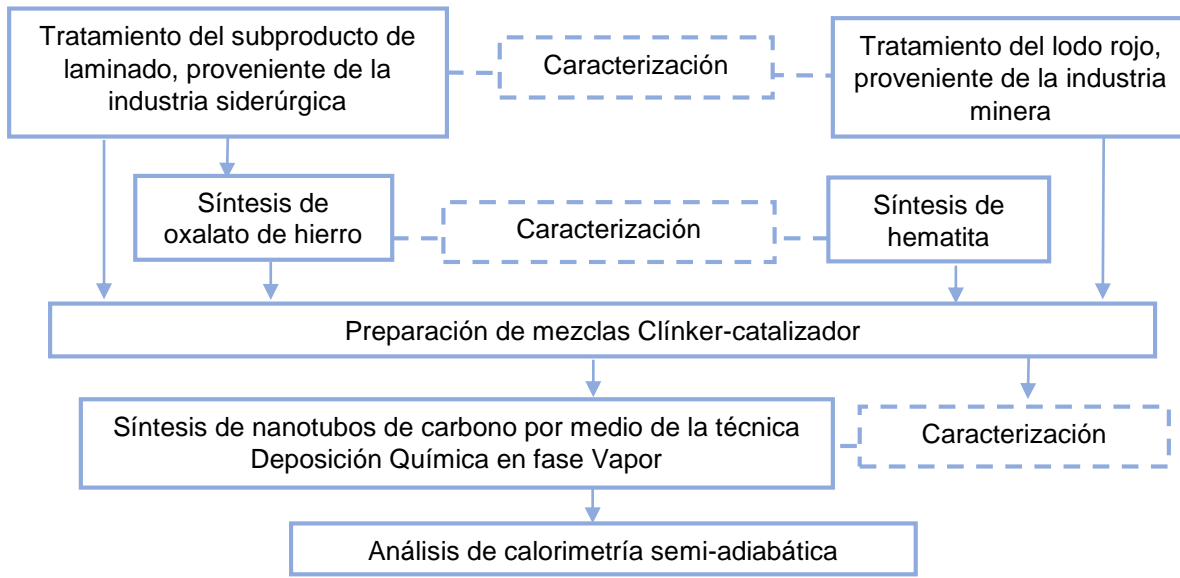


Figura 1. Diagrama de flujo usado para el desarrollo del trabajo experimental

2.1 Técnicas de caracterización

2.1.1 Difracción de Rayos X-DRX. Los catalizadores y el Clínker fueron analizados por DRX usando el equipo de marca Panalytical, Empyream del Laboratorio de Materiales del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), operando a 40 kV, 40 mA, con radiación de cobre. Los datos fueron colectados en un intervalo de 20 minutos con paso de $0,06^\circ$, tiempo 1s y rango de barrido de $3-90^\circ$ (20).

2.1.2 Análisis Termogravimétrico-TG. La estabilidad térmica de los materiales fue analizada por TG, equipo Perkin Elmer del Departamento de Química de la UFMG, modelo STA

8000, en el rango de temperaturas de 30-900°C, empleando 20 mL/min de aire sintético y con tasa de calentamiento de 10°C/min.

2.1.3 Método Brunauer, Emmett y Teller-BET Para evaluar el Área Superficial Específica, se realizaron isotermas de adsorción y desorción con nitrógeno a 350°C por 8 horas; por lo cual, se utilizó el equipo BELSORP-Max del Centro de Tecnología en Nanomateriales y Grafeno (CTNano) de la UFMG.

2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido-MEB y Microscopía Electrónica de Transmisión-MET La estructura y morfología de los nanotubos de carbono y de los catalizadores fue estudiada por las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, usando un Microscopio de Feixe Duplo - FEI Quanta 3D FEG, acoplado con EDS, operando a 5 kV, y de Microscopía Electrónica de Transmisión usando un equipo Tecnai G2-20-FEI SuperTwin 200 kV. Ambos equipos están ubicados en el Centro de Microscopía de la UFMG.

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Preparación de los catalizadores. Para la síntesis de NTC se prepararon catalizadores obtenidos a partir de los subproductos industriales por medio de rutas químicas (oxalato de hierro y hematita). También, como referencia se realizó solamente un pre-tratamiento térmico de los subproductos *in natura* para ser evaluados como catalizadores (Figura 1).

2.2.1.1 Síntesis del oxalato de hierro a partir de subproducto de laminado. El subproducto de laminado, colectado durante el proceso de laminación del acero, fue cedido por la empresa Usiminas de Ipatinga-Minas Gerais. Para su uso, fue colocado en un baño de agua con detergente concentrado por 3 días, siendo realizado un cambio de agua 2 veces al día antes de secar el producto a 100°C por 24 horas. Después, se realizó una molienda por 24 horas en un molino rotativo con esferas de acero-carbono en el Laboratorio de Cemento y Cerámicos del Centro de Tecnología en Nanomateriales y Grafeno (CTNano) de la UFMG.

La síntesis del oxalato de hierro fue realizada utilizando 5 g de subproducto de laminado, 12 g de ácido oxálico y 200 mL de agua. Las condiciones de síntesis fueron adaptadas de acuerdo con Fu *et al.* [34], las cuales fueron: agitación de 250 rpm, temperatura de 90°C durante 90 minutos. Después del tiempo de reacción, el sólido amarillo formado fue decantado y el agua sobrenadante fue removida. Seguido, se realizó filtración a vacío, lavando el oxalato de hierro con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el producto fue seco a 100°C por 24 horas (Anexo A). Análisis TG, MEB, DRX y BET fueron adoptados para caracterizar el catalizador.

2.2.1.2 Síntesis de la hematita a partir de lodo rojo. El lodo rojo fue cedido por la empresa Ferrous Resources-Minas Gerais. La obtención de hematita a través de ruta química fue basada en el método sonoquímico propuesto por Hassanjani *et al.* [35], en el cual se utiliza FeCl_3 como etapa inicial del proceso. El FeCl_3 fue sintetizado con lodo rojo y ácido clorhídrico. Para la síntesis, fueron preparadas soluciones 0,1 M de FeCl_3 en 50 mL de agua y 0,4 M de NaOH en 100 mL de agua. La solución de FeCl_3 fue adicionada a un balón de vidrio y sometida a ultrasonidos por medio de un equipo Ultranique Modelo Q9.5/37A del laboratorio de Química del CTNano, bajo condiciones de frecuencia de 37 kHz y potencia de 300W, a una temperatura de 60°C por 60 min

y agitación mecánica moderada. Al mismo tiempo, la solución de NaOH fue agregada lentamente (gota a gota) a la solución de FeCl₃. Al final de la reacción, se dejó precipitar el producto sólido y el líquido sobrenadante fue removido. Luego, el sólido fue sometido a lavado en centrífuga con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, fue secado a 100°C por 24 horas [36] (Anexo B). Al igual que el primer catalizador, se realizaron análisis TG, DRX, MEB y MET para determinar sus características.

2.2.1.3 Preparación de mezclas catalizador-Clínker. Es importante que el catalizador esté estable química- y térmicamente y bien adherido al soporte antes del proceso de síntesis [18]. Por eso, mezclas fueron preparadas como se indica en la tabla 1. Después de la mezcla física, se realizó un pretratamiento térmico a 800°C por 2 horas, tanto para los catalizadores obtenidos a través de rutas químicas como a los subproductos *in natura*. Estas condiciones con el fin de garantizar la transformación total en hematita y por ser una temperatura próxima a la utilizada en la síntesis de NTC.

Tabla 1.

Composición de las mezclas para síntesis CVD.

Tipo de precursor de Fe	Concentración de Fe (p/p)	Masa de precursor de Fe (g)	Masa de Clínker (g)
Oxalato de hierro	0,5%	0,069	2,93
	1,5%	0,214	2,786
	2,5%	0,357	2,643
Hematita	0,5%	0,021	2,978
	1,5%	0,064	2,936
	2,5%	0,107	2,893
Subproducto de laminado	1,5%	0,064	2,936
Lodo rojo	1,5%	0,064	2,936

El Clínker de cemento Portland, usado como soporte para la síntesis fue cedido por InterCement, unidad de Pedro Leopoldo-Minas Gerais. La composición química y el perfil térmico fueron analizados por las técnicas DRX y TG.

2.2.2 Síntesis de Clínker nanoestructurado por la técnica CVD. Para evaluar el uso de los subproductos como catalizadores, se realizaron síntesis de NTC por medio de la técnica CVD, utilizando como fuente de carbono el gas metano de 99,5% de pureza, argón comercial de 90% de pureza como gas de arrastre y Clínker de cemento Portland como soporte. La síntesis de cada mezcla fue realizada en un reactor tubular de cuarzo de 1,55 m de largo y 10 cm de diámetro, acoplado a un controlador de temperatura, disponible en el CTNano de la UFMG, como se muestra en el Anexo C.

Los parámetros de síntesis fueron adaptados de acuerdo a los trabajos de Souza *et al.* [37] y Gonçalves *et al.* [18]. Inicialmente, se dejó pasar un flujo de 400 sccm de argón hasta alcanzar la temperatura de 900°C. Una vez la temperatura estabilizada, 50 sccm de metano fueron introducidos por 30 minutos. Finalizado el tiempo de residencia, el flujo de metano fue interrumpido, manteniendo solamente el argón en el reactor hasta alcanzar la temperatura de 350°C. Se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente para recuperar los productos que fueron caracterizados por las técnicas TG, MEB y MET.

2.2.3 Análisis de calorimetría semi-adiabática. Se prepararon 542 g de pasta de cemento CP-V, con factor agua/cemento de 0,4. La concentración de Clínker nanoestructurado utilizada fue de 0,2% en relación a la masa de cemento, escogida con base en estudios realizados anteriormente [19][37]. La evaluación del calor de hidratación fue realizada utilizando un calorímetro semi-

adiabático: método de Langavant. Para ensayos comparativos, fue necesario preparar una pasta de referencia sin Clínker nanoestructurado, así como preparar las pastas con Clínker nanoestructurado; todo fue realizado por triplicado. Las muestras recién preparadas fueron colocadas en un recipiente cilíndrico de poliestireno expandido, con un termopar mantenido en la muestra. La lectura de las temperaturas en las muestras fue realizada utilizando un termopar tipo K adaptado a un *data logger* Pico Technology modelo TC08 conectado a un computador, con lecturas cada 30 segundos (Anexo E). Todos los ensayos se ejecutaron por 24 horas y la temperatura ambiente fue controlada para no interferir en el proceso de hidratación de las pastas.

3. Análisis de Resultados

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Subproducto de laminado. De acuerdo con el análisis DRX (Figura 2), se puede confirmar que el subproducto de laminado está compuesto por óxidos de hierro, siendo 73,5% en peso de wustita (FeO), 23% de magnetita (Fe₃O₄), 3,4% de hematita (Fe₂O₃) y 0,2% de ferro (Fe). La fase FeO corresponde a la mayor parte del subproducto, lo que informa que este material no está en su estado de mayor estabilidad química (Fe₂O₃), factor importante para su uso como catalizador. Como sugieren Telbun *et al.* [38], la energía para reducir FeO a Fe metálico en atmósfera de carbono durante la síntesis de NTC es mayor comparada con la necesaria para reducir Fe₂O₃ a Fe. Lo anterior justifica la necesidad de realizar un tratamiento térmico antes de la síntesis

y así obtener la fase más estable del óxido de hierro para fines catalíticos, puesto que la nucleación de NTC ocurre en la partícula metálica. La transformación de la fase FeO a Fe₂O₃ después del tratamiento térmico realizado a 800°C se puede confirmar en la Figura 2-b, notada por la presencia de pico característicos de Fe₂O₃: 2θ=24°, 33°, 35°, 40°, 49°, 54°, 57°, 62° y 64° [39].

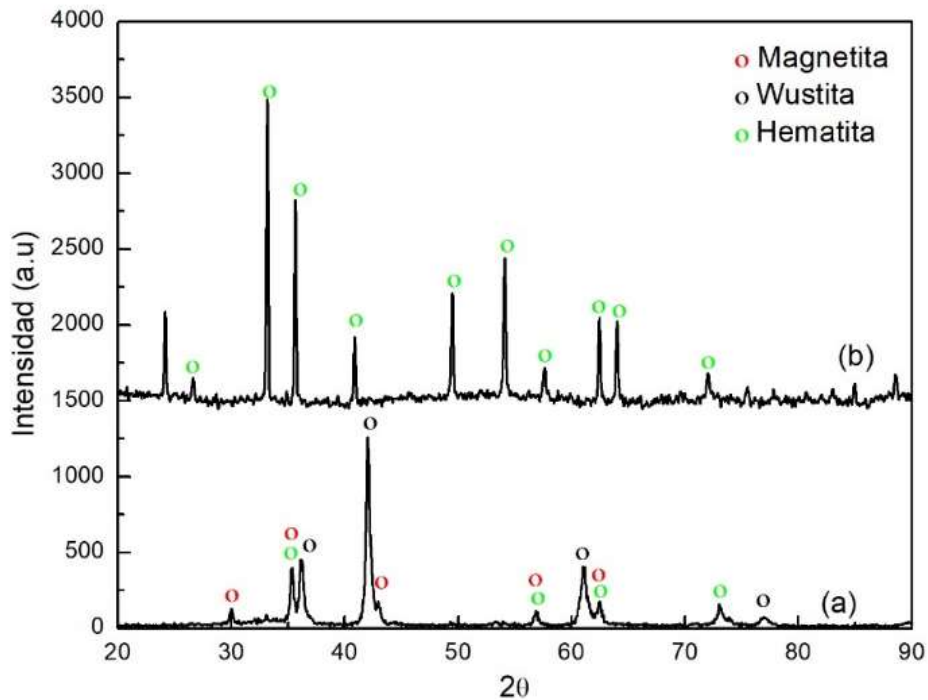


Figura 2. DRX del subproducto de laminado: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C.

Analizando el resultado de TG-DTG (Figura 3), muestra una ganancia de 6,6% de masa por transformación de FeO y Fe₃O₄ en Fe₂O₃ entre 200-800°C (línea negra). Según la literatura, la transición de Fe₃O₄ a Fe₂O₃ ocurre entre 300-570°C y a partir de 700°C se obtiene la fase más estable de hematita [18]. También, es posible identificar una estabilidad térmica (línea azul), realizando el pretratamiento térmico a 800°C.

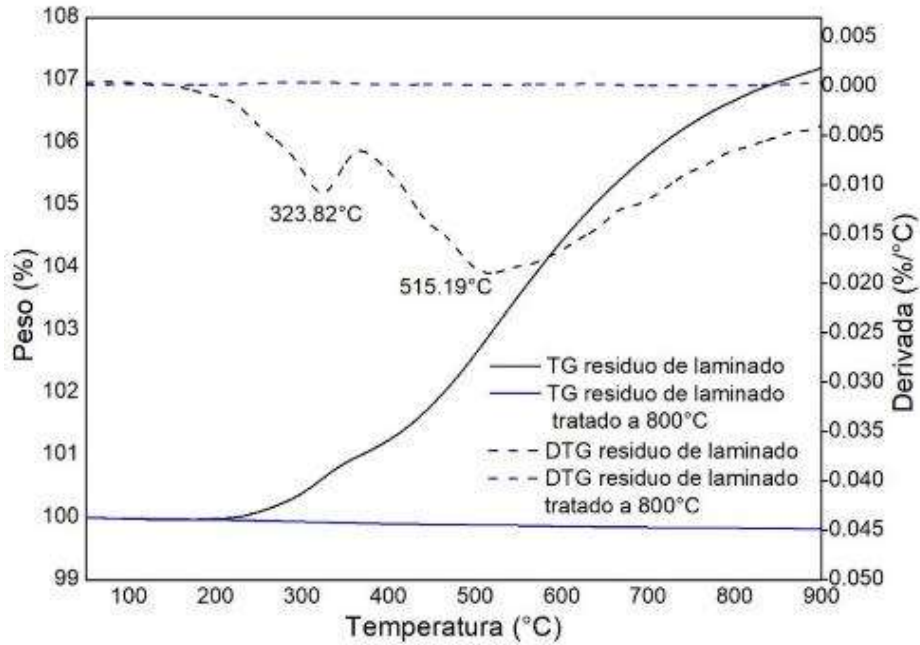


Figura 3 .TG-DTG para el subproducto de laminado.

La morfología analizada antes del ciclo térmico presenta un aspecto indefinido y tamaño variado (Figura 4). La Área Superficial Específica (ASE) es de $2,96 \text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro de poro de $3,68 \text{ nm}$.

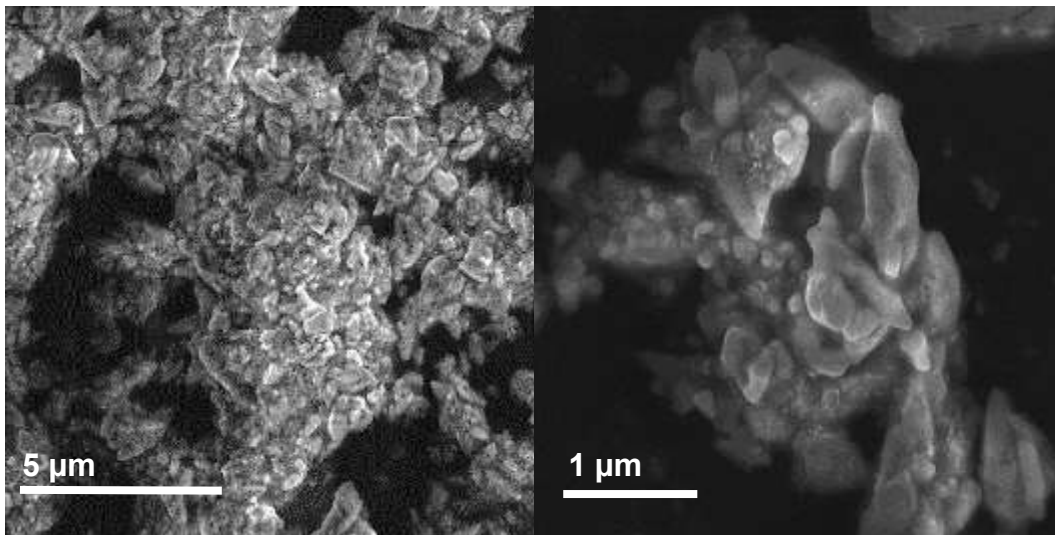


Figura 4. MEB del residuo de laminado.

3.1.2 Oxalato de hierro a partir de subproducto de laminado. La composición química del oxalato de hierro producido a partir del residuo de laminado *in natura* fue comprobada por la técnica de DRX (Figura 5). El resultado indica la presencia de picos característicos de oxalato de hierro antes del tratamiento térmico (Figura 5-a) [39][40], como también de picos característicos de hematita después del catalizador ser sometido a una temperatura de 800°C (Figura 5-b), obteniendo la fase más estable para fines catalíticos.

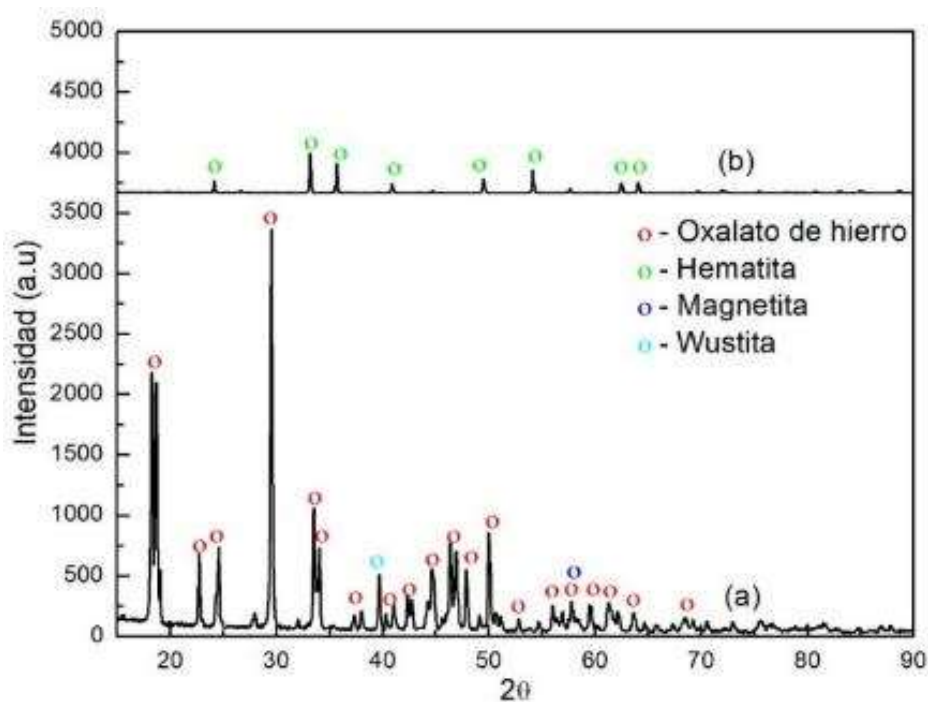


Figura 5. DRX del oxalato de hierro: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C.

El perfil térmico del oxalato sintetizado (Figura 6) muestra una pérdida de masa de 17,56% debido a la eliminación de agua en los alrededores de 172°C. La muestra pasa de oxalato de hierro dihidratado a anhidro con una pérdida masa de 37,27% a 238°C, y la fase de hematita es finalmente formada a 446°C [40][41]. En la misma figura, la estabilidad térmica y pérdida de masa de 1,51%

después de un tratamiento térmico a 800°C se puede observar, indicando que la presencia mayoritaria de hematita hace que la composición de la muestra ya no varíe con la temperatura durante un ciclo térmico.

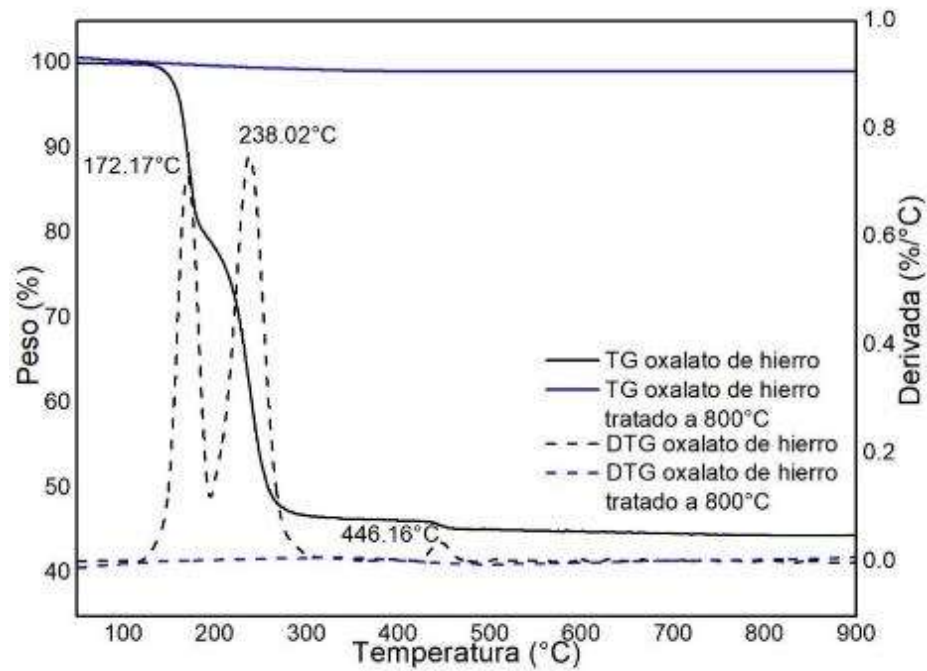


Figura 6. TG-DTG del oxalato de hierro.

La figura 7 muestra la morfología del oxalato de hierro; se evidencia un aspecto romboide, con una superficie lisa y algunas incrustaciones de partículas de menor tamaño. Los resultados obtenidos corroboran los estudios realizados por Fu *et al.* [34], al usar subproducto de laminado para obtener la sal de hierro. La ASE del oxalato antes del tratamiento térmico (ver Anexo D), es de 18,63 m²/g, la isoterma de adsorción-desorción siendo tipo IV, con diámetro de poro de 3,74 nm.

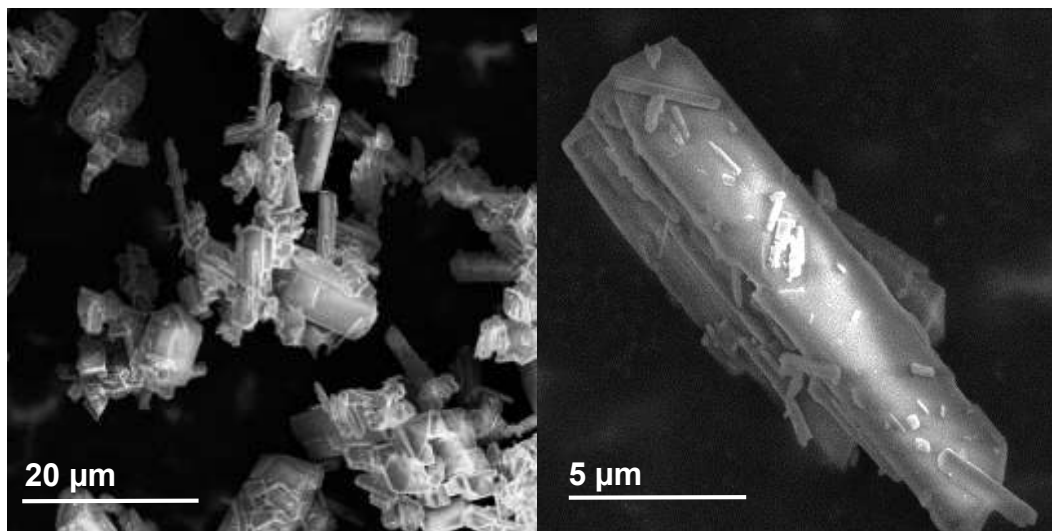


Figura 7. MEB de oxalato de hierro.

Como se mostró, el oxalato de hierro alcanza una estabilidad térmica y química a partir de 450°C y el subproducto de laminado a 800°C. El tratamiento químico para el subproducto de laminado resulta en una sal de hierro que descompone en un rango de temperatura más baja comparado con el subproducto de laminado, además de la posibilidad de mayor control de la morfología de las partículas del oxalato de hierro. Lo anterior implicaría un menor gasto de energía en el proceso de preparación térmica del catalizador. No obstante, se decidió realizar el pretratamiento térmico para la estabilización de los dos catalizadores a 800°C.

3.1.3 Lodo rojo. El lodo rojo presenta cerca de 37,8% en peso de hematita (Fe_2O_3), 44% de cuarzo (SiO_2), 15,7% de goetita (FeOOH) y 2,5% de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Figura 8). A pesar de que la mayor fracción comprendió las fases estables de hematita y cuarzo, el tratamiento térmico a 800°C fue necesario debido a la presencia de goetita y gibbsita. Como es presentado en el análisis TG-DTG (Figura 9) antes de dicho tratamiento, el perfil de pérdida de masa indica primero una descomposición de 2,25% (línea negra) correspondiente a la deshidratación de los grupos OH

presentes en FeOOH y en $\text{Al}(\text{OH})_3$, en torno de 100°C . La transformación de goetita en hematita ocurre alrededor de 270°C , la estabilidad siendo observada después de 600°C debido a la presencia mayoritaria de hematita (Figura 8-b). En el mismo rango de temperatura, la gibbsita se descompone y forma alúmina estable.

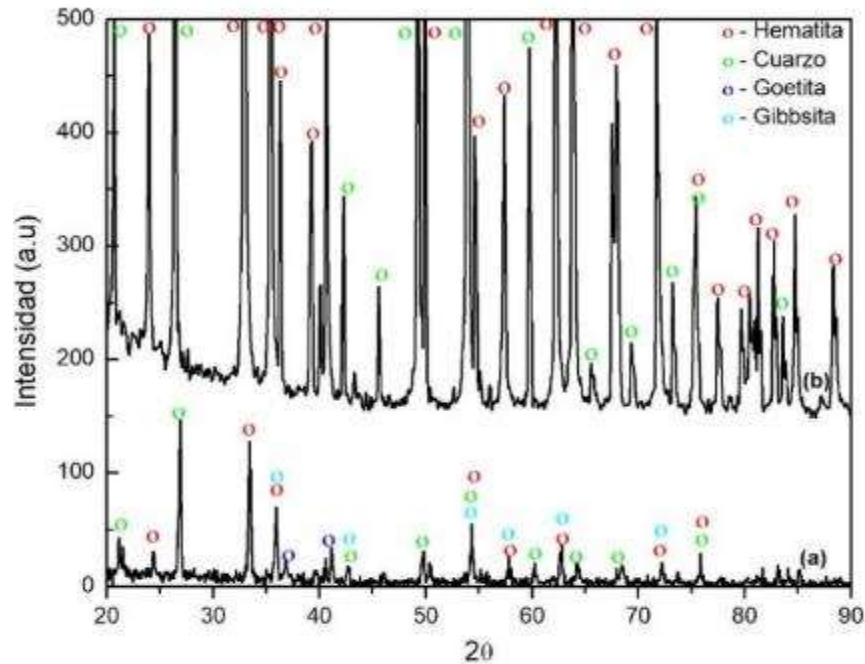


Figura 8. DRX del lodo rojo: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratado térmicamente a 800°C .

El tratamiento térmico a 800°C promueve la estabilidad necesaria del material confirmado en el análisis TG y DRX. La composición final en peso del lodo rojo tratado térmicamente es entonces de 59,6% de hematita y 40,4% de cuarzo (Figura 8-b). Según Oliveira *et al.* [31], la presencia de cuarzo sirve como soporte al hierro, promoviendo una interacción soporte-catalizador ideal para síntesis de NTC.

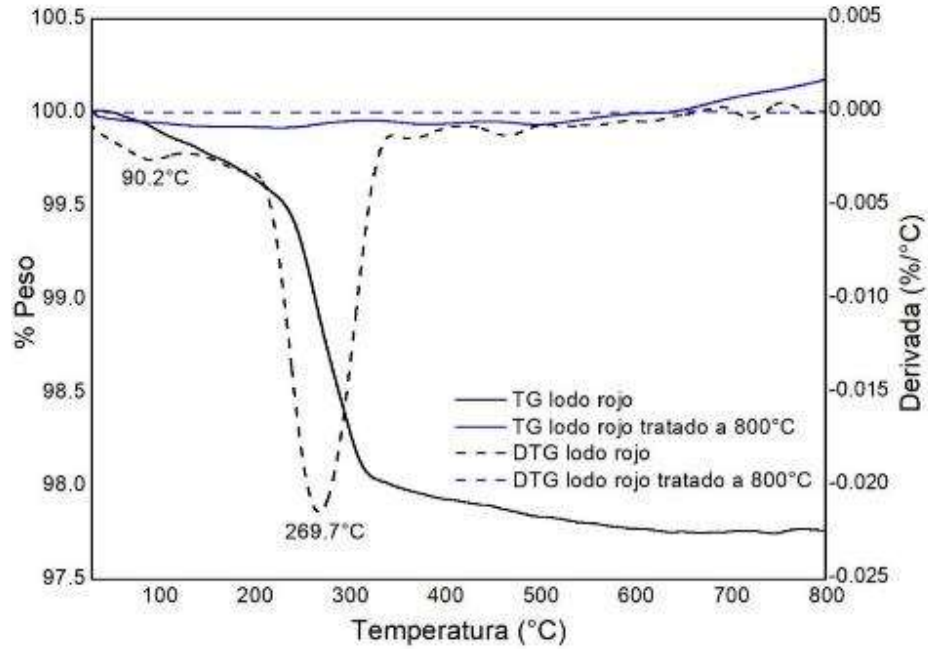


Figura 9. TG-DTG del lodo rojo.

La ASE resultó ser de $15,5 \text{ m}^2/\text{g}$ con diámetro de poro de $3,58 \text{ nm}$. Por último, el lodo rojo presenta una morfología indefinida con distribución de tamaños variados (Figura 10).

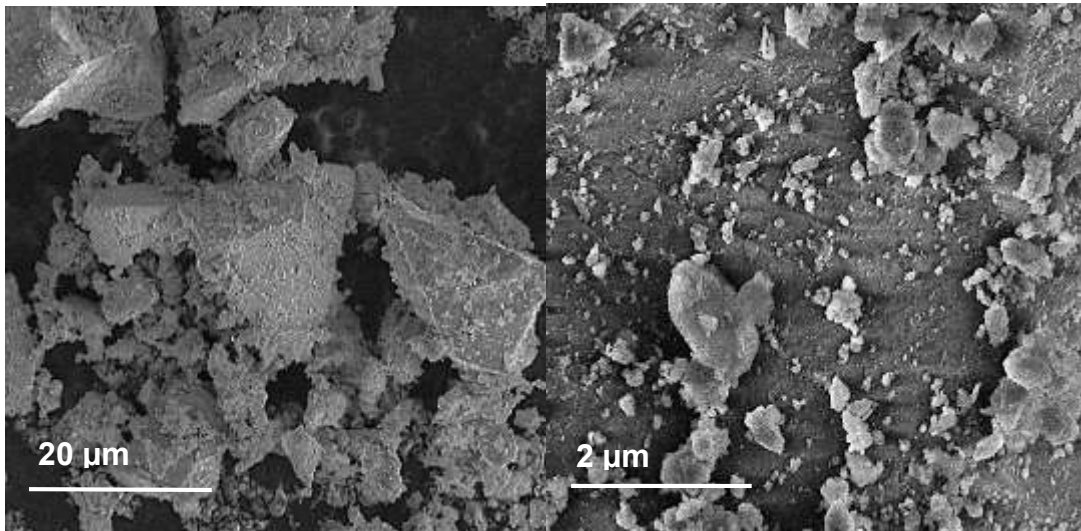


Figura 10. MEB del lodo rojo

3.1.4 Hematita a partir de lodo rojo. Para la hematita sintetizada a partir de lodo rojo *in natura*, la fase obtenida por precipitación a partir de la solución de cloruro de hierro es formada por goetita, cuarzo y trazas de hematita que no reaccionó. Se sugiere que la hematita, fase mayoritaria del lodo rojo, forma FeOOH (Figura 11-a). El mismo resultado fue obtenido por Da Silva *et al.* [36], al sintetizar cloruro de hierro a partir del lodo rojo. Después del tratamiento térmico a 800°C (Figura 11-b), se identifica la presencia mayoritaria de hematita.

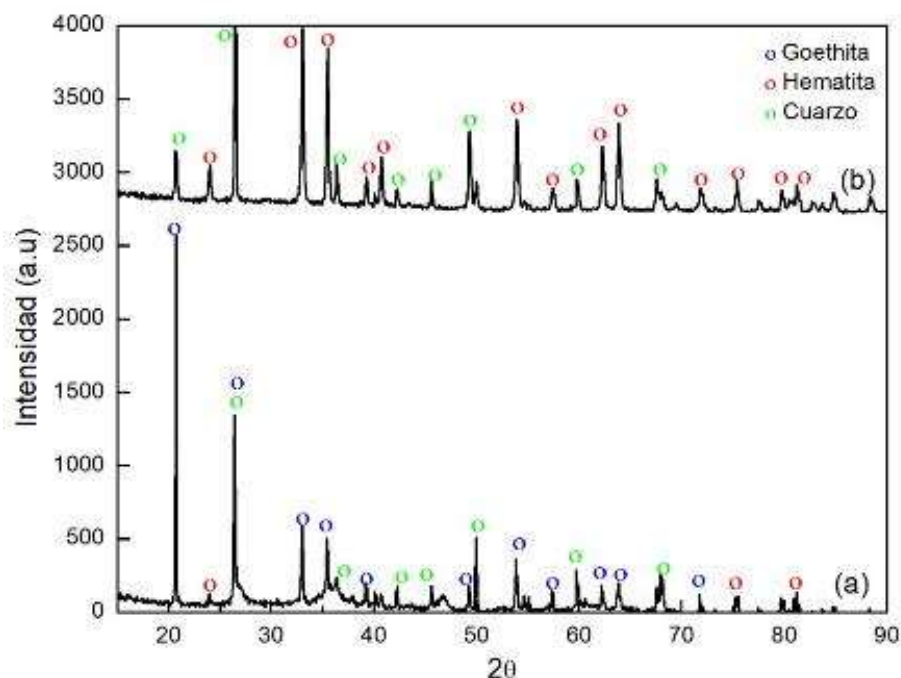


Figura 11. DRX de la hematita: (a) Sin pretratamiento térmico (b) Tratada térmicamente a 800°C.

El perfil térmico obtenido por TG de la hematita precipitada confirma los resultados encontrados por DRX (Figura 12). Se nota una pérdida de masa de 8% debido a pérdida de agua y 6% en torno de 224°C debido a la transformación de goetita en hematita (línea negra). La conversión total de las fases puede ser obtenida a partir de 400°C, sin embargo, para fines del este trabajo se decidió tratar el catalizador a 800°C con lo que fue evidente su estabilidad (línea azul).

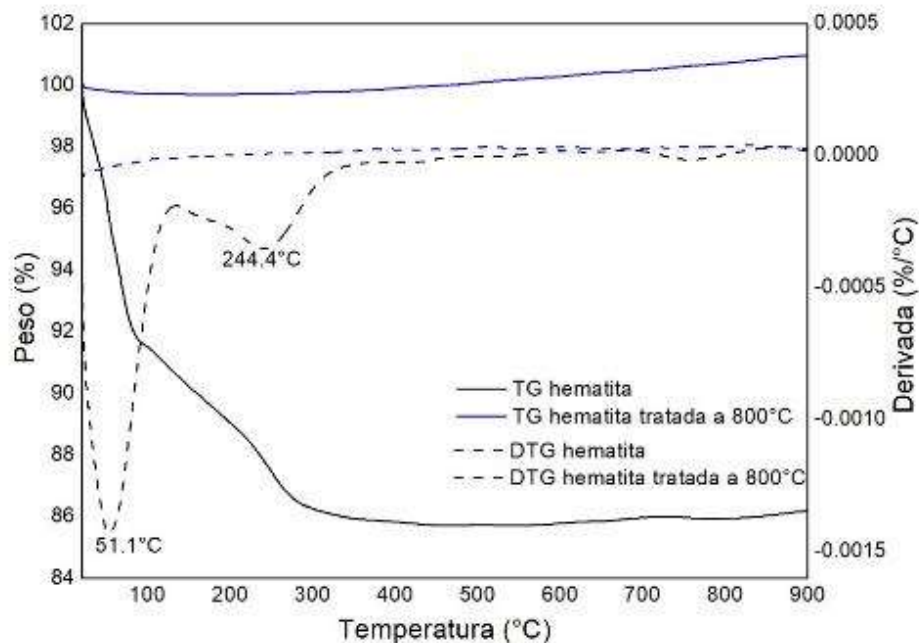


Figura 12. TG-DTG de la hematita.

El análisis de la ASE fue realizado por el método BET y el valor obtenido es $18,84 \text{ m}^2/\text{g}$, la isoterma de adsorción-desorción mostrando ser tipo IV, con diámetro de poro de $5,75 \text{ nm}$ (Ver Anexo D). Como muestra la Figura 13, la hematita sintetizada aparece aparentemente aglomerada y sin morfología definida, permaneciendo con las mismas características del lodo rojo (Figura 10); además, no se evidencia uniformidad de las partículas.

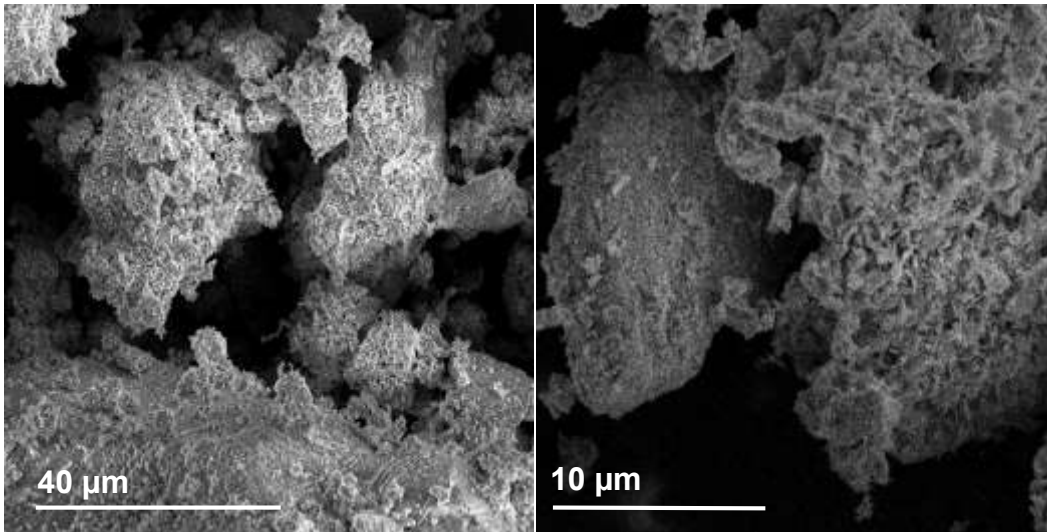


Figura 13. MEB de hematita precipitada a partir de lodo rojo.

En similitud al subproducto de laminado y al oxalato de hierro, el análisis TG-DTG de la hematita precipitada muestra que se alcanza una estabilidad térmica y química a partir de 400°C y para el lodo rojo a partir de 600°C, hecho que evidencia que la estabilidad a menor temperatura puede ser lograda realizando un tratamiento químico al subproducto. Sin embargo, en este caso, no se obtuvo una morfología definida para las partículas del catalizador después del tratamiento químico al lodo rojo.

3.2 Clínker de cemento portland

El Clínker de cemento Portland presenta mayoritariamente las fases alita (C_3S) y belita (C_2S) (Figura 14), responsables de la resistencia mecánica del cemento [2][3]. Además, la presencia de CaO y SiO_2 hacen del Clínker un material químicamente viable para actuar como soporte en el proceso de síntesis de NTC [18].

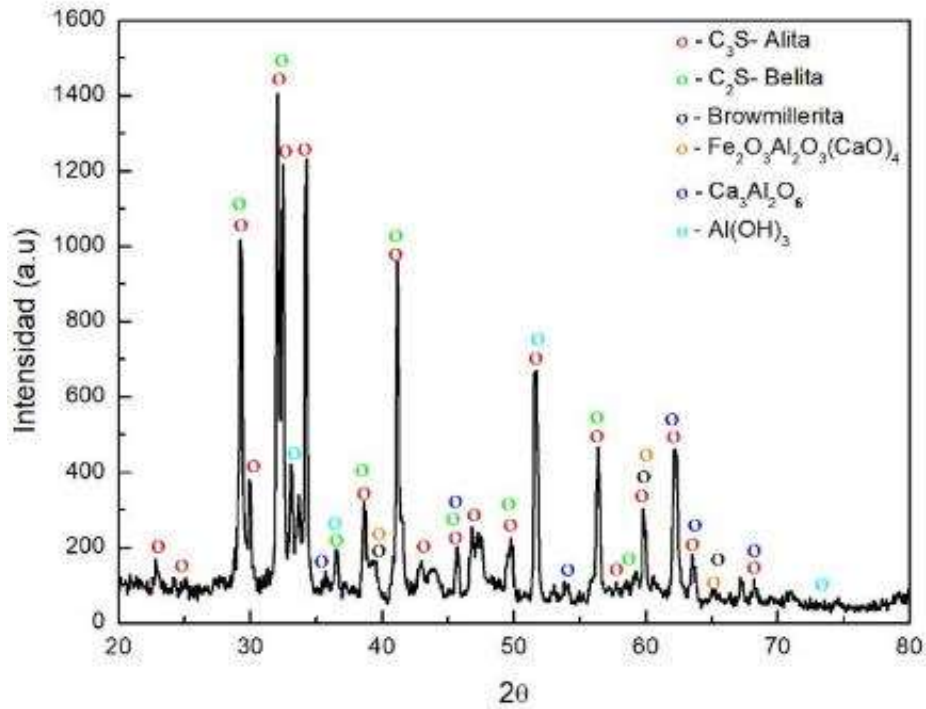


Figura 14. DRX del Clínker de cemento Portland.

Su estabilidad térmica fue evaluada por análisis TG-DTG (Figura 15). Un pico ancho entre $50^{\circ}C$ y $350^{\circ}C$ representa una pérdida de peso de 0,33% debido a la presencia de agua, seguido de 0,4% en temperaturas próximas a $412^{\circ}C$, atribuido a la deshidroxilación de $Ca(OH)_2$. Alrededor de $577^{\circ}C$, la pérdida de 0,47% se atribuye a la descomposición del carbonato cálcico por pérdida de CO_2 consecuente de parcial carbonatación [3][18][37]. Se determinó el área superficial del Clínker por análisis BET, resultando un valor de $1,23\text{ m}^2/\text{g}$ con diámetro de poro de $4,17\text{ nm}$.

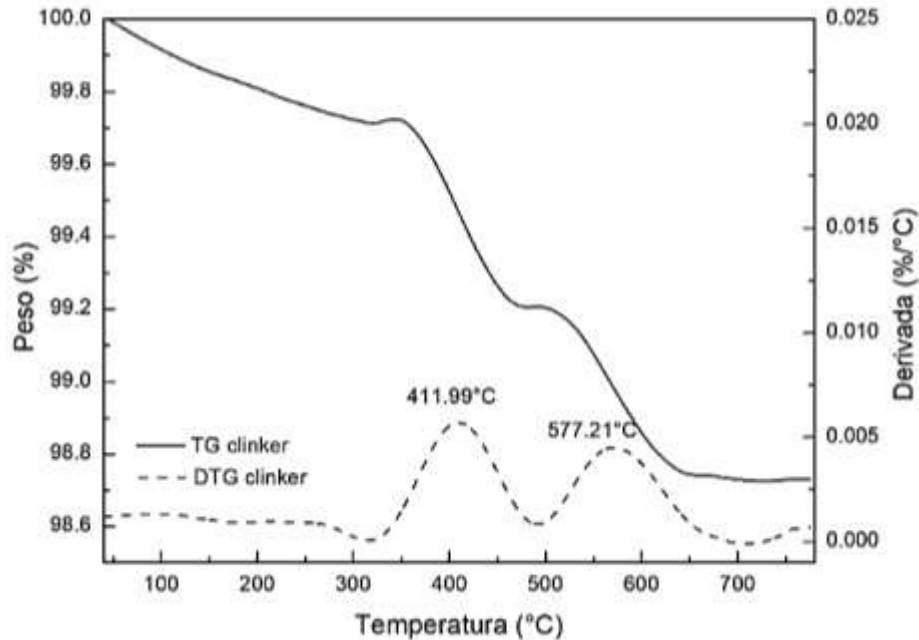


Figura 15. Análisis TG-DTG del Clínker de cemento Portland

3.3 Síntesis de clínker nanoestructurado por la técnica CVD

3.3.1 Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro. El análisis TG-DTG para los NTC obtenidos usando como catalizador oxalato de hierro tratado térmicamente (Figura 16) muestra dos regiones de pérdida de masa para las tres concentraciones estudiadas, indicando la presencia de diferentes tipos de estructuras de carbono como NTC, NFC o carbono amorfo. Según Gonçalves *et al.* [18], el rango de oxidación para los NTC en general ocurre entre 450 y 600°C, pero puede variar debido a factores como el tipo de NTC, la presencia de catalizador y el tipo de gas utilizado.

A partir de la primera derivada de la curva de pérdida de peso, fue posible identificar las temperaturas próximas a las que ocurrieron las transiciones. Valores próximos para los picos sugieren que los NTC presentes poseen características semejantes [37]. Un primer pico

característico aparece alrededor de 400°C; para el caso de 0,5% p/p de Fe es más evidente e indica la presencia de carbono amorfo. Un segundo pico entre 619°C y 633°C señala la presencia de NTC de paredes múltiples y posibles estructuras de fibras.

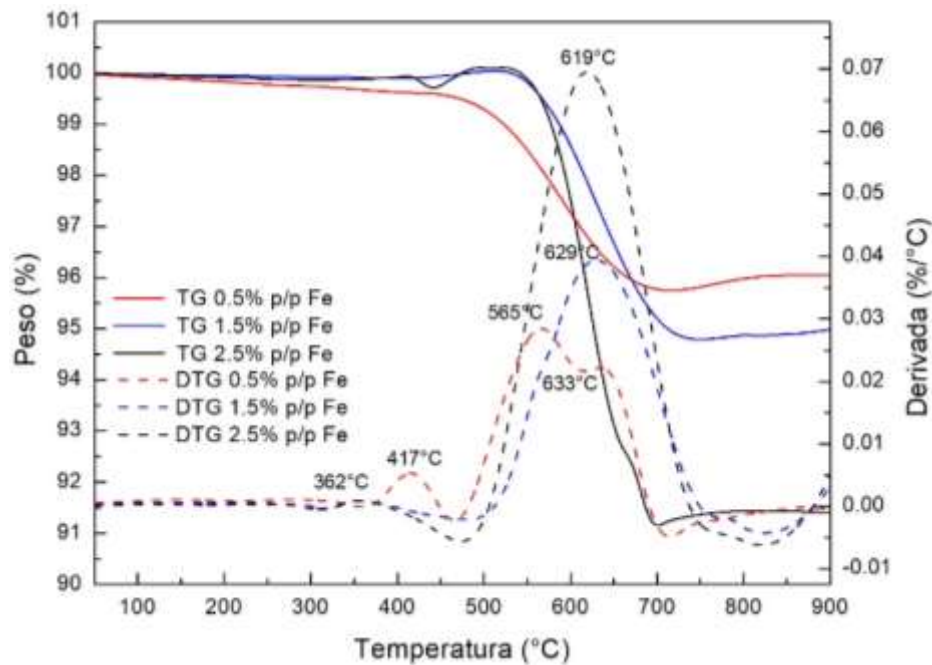


Figura 16. Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro.

Fue estudiada la relación entre los gramos de carbono y los gramos de hierro de las estructuras de carbono sintetizadas sobre el Clínker, en base a la cantidad de hierro usado como catalizador y de la pérdida total de masa obtenida por análisis TG (Tabla 2). Se observa que con 0,5% p/p de Fe se obtiene una mayor cantidad de C depositado en forma de diferentes estructuras en la matriz cementicia.

Tabla 2.

Relación masa de carbono/ masa de Fe para síntesis CVD usando oxalato de hierro.

Concentración de catalizador (% p/p de Fe)	Relación g C/g Fe
0,5	7,5
1,5	3,4
2,5	3,7

Los resultados de las imágenes MEB para el análisis morfológico (Figura 17), permitieron identificar la presencia de NTC adheridos en las partículas de Clínker. Se observa un mejor crecimiento con 0,5% p/p de Fe, en donde se visualizan estructuras dispersas (Figura 17-a y b). Para las otras dos concentraciones, 1,5% y 2,5 p/p de Fe, es notable que no se obtiene un crecimiento favorable. Se identifica la formación de agregados de catalizador; esto pudo ocurrir, dentro de algunos factores, por la temperatura de síntesis propicia a la sinterización de las partículas metálicas, la concentración de catalizador empleado o debido a una baja interacción entre el catalizador y el soporte que resulta en la inactivación de la partícula metálica, impidiendo el proceso de nucleación y crecimiento de los nanotubos [15][42].

La distribución de los diámetros de los NTC fue medida con ayuda del software ImageJ, realizando menos medidas para las concentraciones de 1,5 y 2,5% p/p Fe. Los valores son uniformes para las tres concentraciones de catalizador estudiadas, siendo que para 0,5% p/p de Fe, los NTC se presenta mayor distribución entre 60-65 nm. Usando 1,5% p/p de Fe, se encuentran estructuras entre 50-60 nm y para 2,5% p/p de Fe entre 60-70 nm. El diámetro promedio es de 60, 59 nm y 67 nm para 0,5%, 1,5% y 2,5% p/p de Fe, respectivamente.

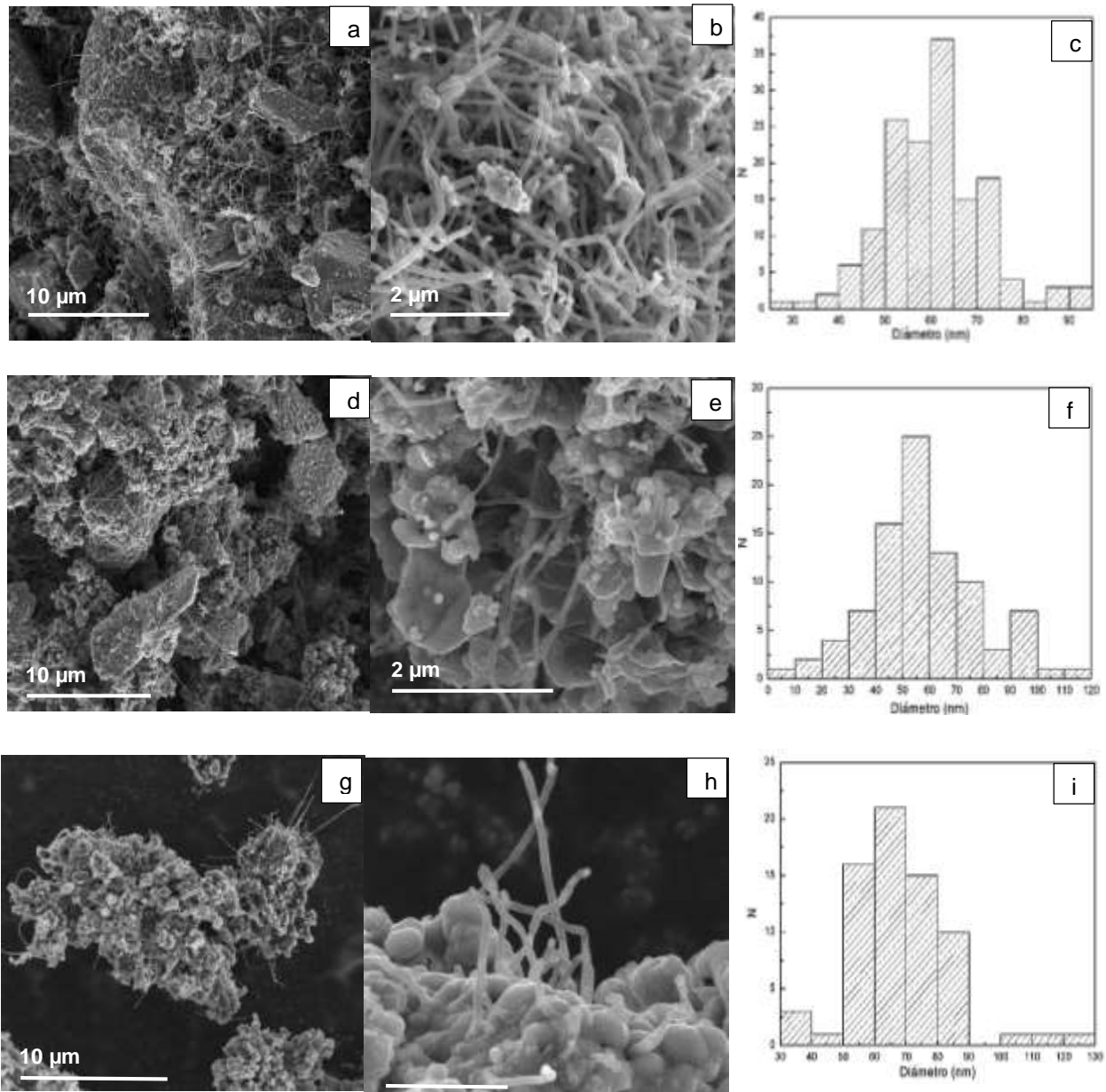


Figura 17. MEB e histogramas de NTC sintetizados usando oxalato de hierro: (a-b-c) 0,5% p/p de Fe, (d-e-f) 1,5% p/p de Fe, (g-h-i) 2,5% p/p de Fe.

Para estudiar la estructura interna de los NTC, se realizó un análisis MET (Figura 18). Aspectos como diámetro, tipo y número de paredes fueron analizados. Es posible confirmar que la mejor síntesis de NTC es obtenida con la concentración de 0,5% p/p de Fe. Los NTC obtenidos son de múltiples paredes, largos y presentan curvaturas a lo largo de su estructura. También, se

identifica que a medida que aumenta la concentración de catalizador, la presencia de defectos superficiales se puede evidenciar debido a la cantidad y aglomeración de catalizador. Con 2,5% p/p de Fe, no es posible observar crecimiento significativo de NTC (Figura 18-e y f), así como en el análisis MEB; se puede notar la sinterización de partículas de catalizador y presencia de otras estructuras de carbono.

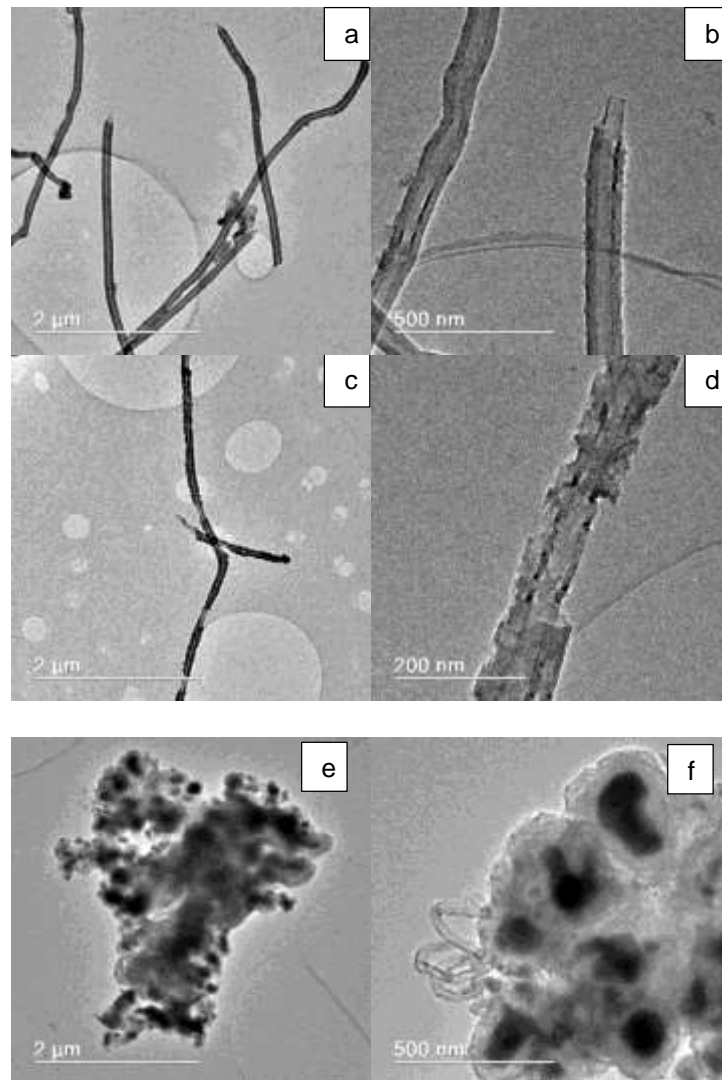


Figura 18. Imágenes MET de Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro: (a-b) 0,5% p/p de Fe, (c-d) 1,5% p/p de Fe, (e-f) 2,5% p/p de Fe.

La tabla 3 muestra un análisis promedio de los diámetros y cantidades de paredes para 0,5%-1,5% p/p de Fe, medidos con el software ImageJ. A medida que aumenta la concentración del catalizador, aumenta la cantidad de paredes de los NTC, ocasionado por la sinterización entre las partículas de Fe, lo cual promueve la formación de aglomerados de catalizador, aumentando su diámetro y consecuentemente, el de los NTC.

Tabla 3.

Análisis de las imágenes MET del Clínker nanoestructurado usando oxalato de hierro, 0,5-1,5% p/p de Fe.

Imagen	Diámetro externo (nm)	Diámetro interno (nm)	N _o de paredes *
a-b	89-119	26-45	93-119
c-d	102-113	22-15	128-134

* N_o de paredes= [(Diámetro ext- Diámetro int) /2]/d_p

d_p(distancia teórica entre paredes)=0,34 nm [37]

En general, la evaluación de oxalato de hierro como catalizador para la síntesis de NTC a través de la técnica CVD muestra mejores resultados con 0,5% p/p de Fe, considerando las caracterizaciones realizadas. El análisis TG-DTG muestra la presencia de NTC de múltiples paredes con rango de oxidación en torno de 600°C. La presencia de NTC pudo ser confirmada con los resultados de MEB y MET. No obstante, el análisis TG-DTG también muestra la presencia aparente de NTC de múltiples paredes para 1,5%-2,5 p/p de Fe y las muestras presentan poca pérdida de masa en temperaturas menores de 400°C lo que puede indicar un producto puro con bajo contenido de carbono amorfo [28][43]. Pero el resultado MEB y MET evidencia que se formaron otras estructuras de carbono y agregados de catalizador impidiendo el crecimiento de

NTC. Por lo anterior, el estudio de la pureza y calidad de NTC debe ser apoyado con los resultados cualitativos conseguidos con MEB y MET [44].

3.3.2 Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado. Una síntesis de NTC utilizando subproducto de laminado tratado a 800°C en la concentración de 1,5% p/p de Fe en las mismas condiciones anteriores, fue realizada como referencia. El resultado de TG-DTG (Figura 19) presenta una pequeña pérdida de masa próxima de 41,6°C debido a una posible hidratación durante su manipulación o ruidos en el análisis. La segunda región de pérdida aparece entre 400 y 650°C, lo que se atribuye principalmente a la descomposición de diferentes estructuras de carbono. Los picos de 579,4°C y 652,5°C representan la existencia de NTC de múltiples paredes [44]. Además, se obtiene que la relación gramos de C/gramos de Fe es de 3,2, realizando un análisis cuantitativo en base a la cantidad de Fe empleado en este caso.

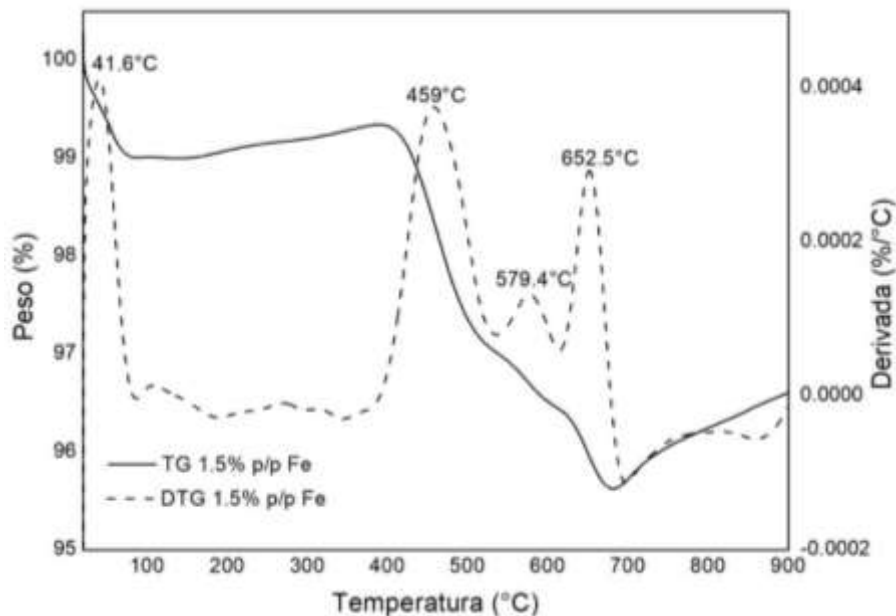


Figura 19. Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado tratado a 800°C.

Las imágenes MEB (Figura 20) muestran resultados semejantes al oxalato de hierro con la misma concentración; se presentan NTC homogéneos, rectos y con pocos defectos superficiales, además de no presentar aglomeración del catalizador. El histograma, en la misma figura, indica homogeneidad del diámetro de los NTC, con valor promedio de 108 nm, superior al obtenido con oxalato de hierro en las mismas condiciones, lo que puede ser atribuido a la morfología indefinida de las partículas del subproducto de laminado, puesto que no se realizó un tratamiento químico.

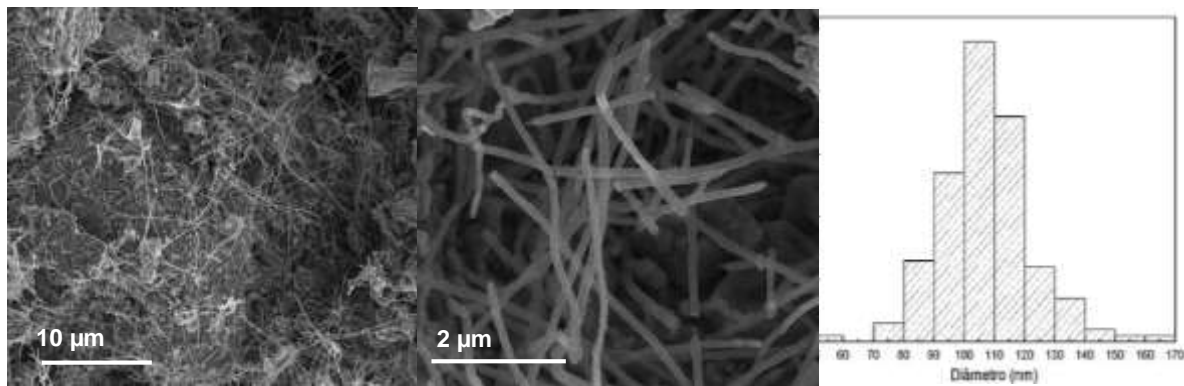


Figura 20. MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando subproducto de laminado tratado a 800°C.

3.3.3 Clínker nanoestructurado usando hematita. La evaluación del uso del lodo rojo tratado químicamente como catalizador en la síntesis de NTC, en primer lugar, a partir del análisis TG-DTG (Figura 21), muestra que se obtienen diferentes estructuras de carbono para las 3 concentraciones, a causa de diferentes regiones de pérdida de masa observadas. Una primera región aparece entre 250-350°C indicando la presencia de carbono amorfo, seguido de una región de rango 473-513°C para las 3 concentraciones, lo que sugiere la descomposición de NTC de múltiples paredes [28].

Para este catalizador, los valores próximos para todos los picos muestran que los NTC presentan características semejantes. En adición, se observa una ganancia de masa después de 700°C para los 3 casos, lo que puede ocurrir debido a la oxidación de las partículas de catalizador presentes en la muestra.

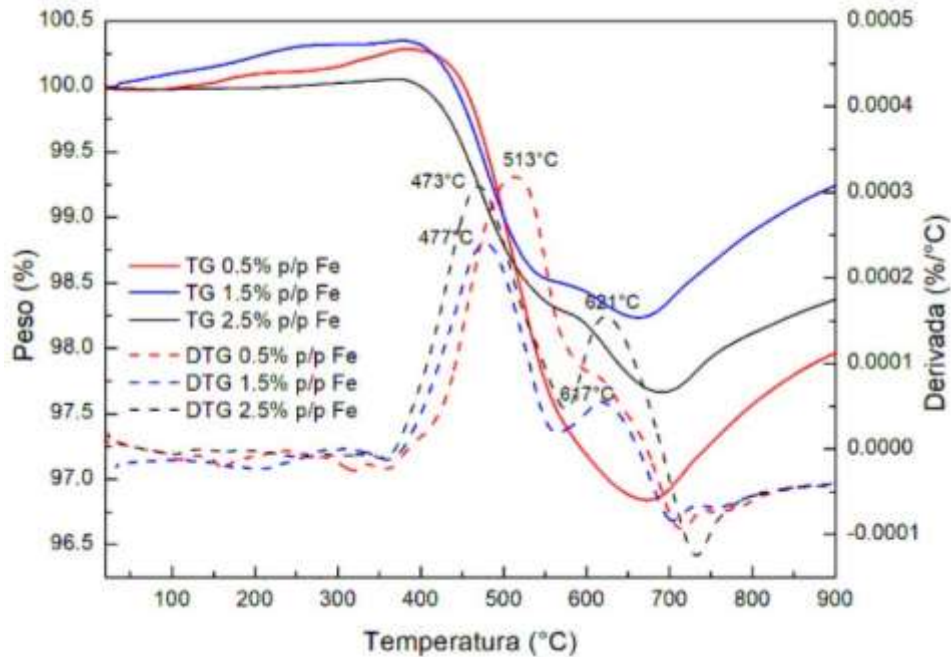


Figura 21. Análisis TG-DTG de Clínter nanoestructurado usando hematita

Con respecto a la cantidad de C depositado en base a la cantidad de Fe usado, los resultados se resumen en la tabla 4. Se observa que el uso de sólo 0,5% p/p de Fe presenta mayor cantidad de C en comparación a las otras concentraciones evaluadas.

Tabla 4.

Relación masa de carbono/ masa de Fe para síntesis CVD usando hematita.

Concentración de catalizador (% p/p de Fe)	Relación g C/g Fe
0,5	6,9
1,5	1,3
2,5	1

Los resultados de las imágenes MEB (Figura 22) permiten identificar la presencia de NTC adheridos en las partículas de Clínker.

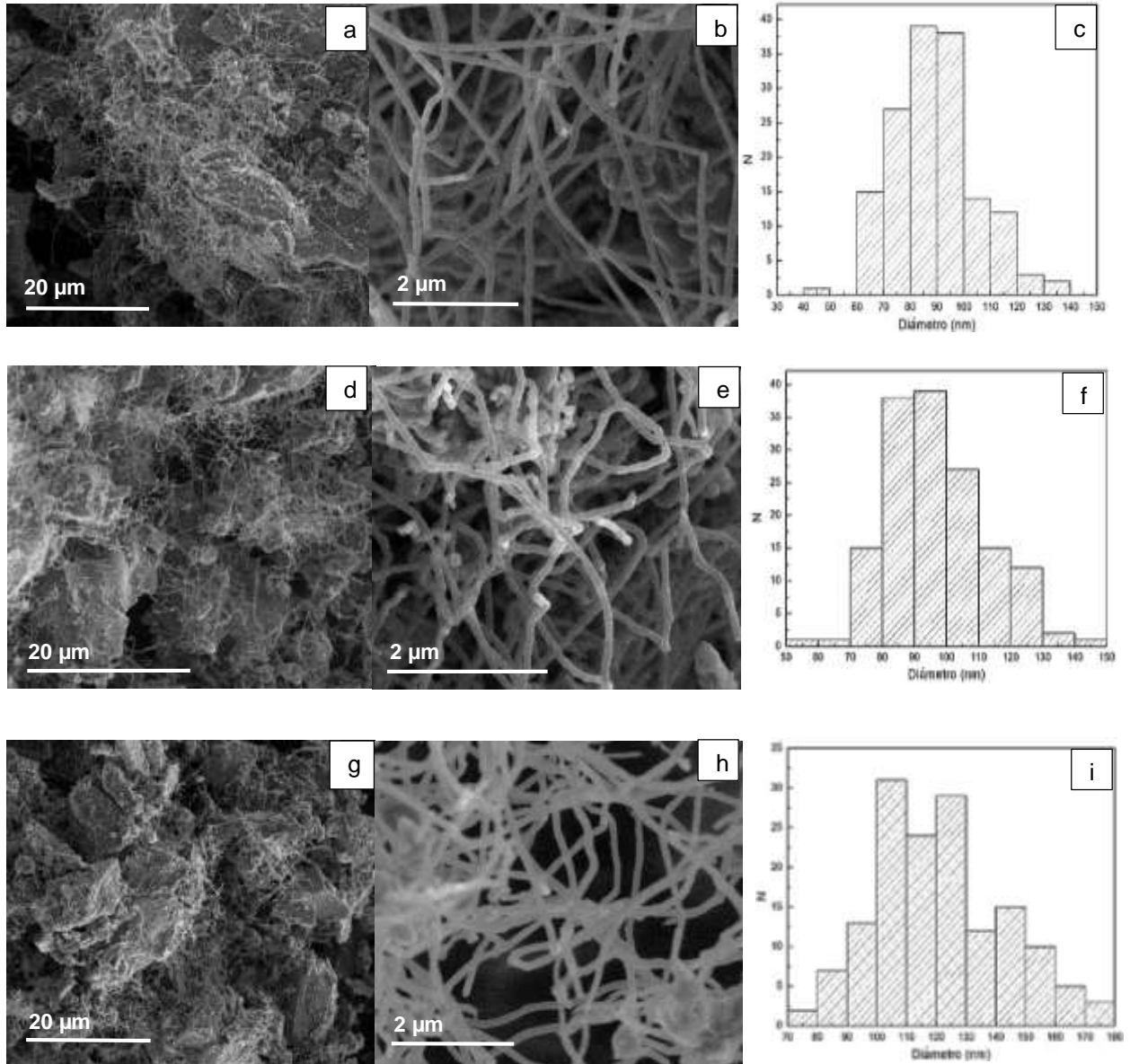


Figura 22. MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando hematita: (a-b-c) 0,5% p/p de Fe, (d-e-f) 1,5% p/p de Fe, (g-h-i) 2,5% p/p de Fe.

Se muestran estructuras homogéneas para las tres concentraciones evaluadas. Además, se verifica que los NTC sintetizados a bajas concentraciones promueven un mayor crecimiento, igualmente de presentar mejor dispersión en la matriz, hecho que favorece una mayor interacción de los NTC con los productos de hidratación en la pasta de cemento, demostrando la eficacia del

método de síntesis *in situ*. Este mismo efecto fue obtenido por Souza *et al.* [37], usando óxido de hierro comercial como catalizador y acetileno como precursor y Gonçalves *et al.* [18], empleando subproducto de laminado como catalizador y acetileno como precursor.

En la misma figura se muestran los histogramas para los valores de los diámetros medidos con el software ImageJ. Los valores son homogéneos: para 0,5% p/p de Fe se obtiene NTC con diámetros entre 80-90 nm, para 1,5% p/p de Fe entre 90-100 nm y para 2,5% p/p de Fe entre 100-110 nm. Como se evidencia, existe una relación directa entre la cantidad de catalizador usada y el diámetro de los NTC, siendo que a mayor concentración de hierro se alcanzan NTC de mayor diámetro. Este mismo hecho lo reportan Kumar *et al.* [17].

La estructura interna de los NTC sintetizados también fue estudiada por MET (Figura 23).

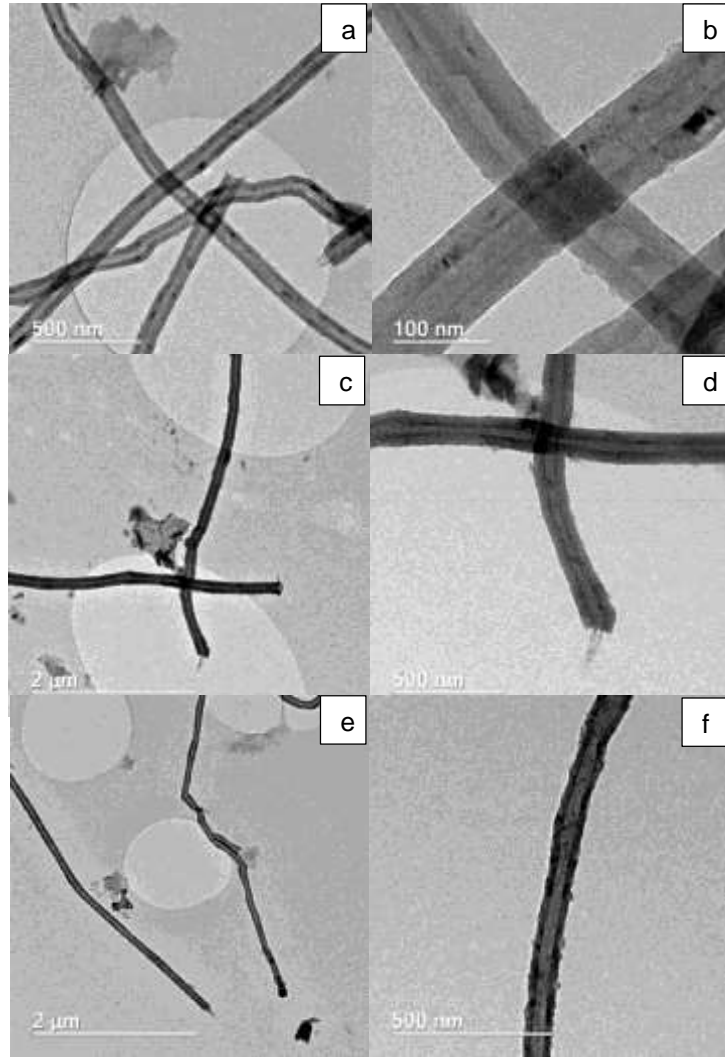


Figura 23. Imágenes MET de Clínker nanoestructurado usando hematita: (a-b) 0,5% p/p de Fe, (c-d) 1,5% p/p de Fe, (e-f) 2,5% p/p de Fe.

En general, se verifica que para las 3 concentraciones de catalizador evaluadas se obtienen NTC rectos con múltiples paredes. También es posible comprobar que, con una concentración de catalizador mayor, 2,5% p/p de Fe, los NTC presentan más defectos en las paredes externas. En la tabla 5 se observa un análisis de los diámetros y cantidades de paredes promedios para cada concentración.

Tabla 5.

Análisis de las imágenes MET del Clínker nanoestructurado usando hematita con 0,5-1,5-2,5% p/p de Fe.

Imagen	Diámetro externo (nm)	Diámetro interno (nm)	Nº de paredes*
a-b	94-117	29-34	95-122
c-d	149	37-42	157-164
e-f	92-101	36-38	79-96

* No de paredes= $[(\text{Diámetro ext}- \text{Diámetro int}) / 2] / d_p$

$d_p(\text{distancia teórica entre paredes})=0,34 \text{ nm}$ [37]

Como fue demostrado para este catalizador a través de las tres técnicas de caracterización utilizadas, es posible sintetizar NTC para las 3 concentraciones 0,5, 1,5 y 2,5% p/p de Fe. Se consiguen mejores resultados con 0,5% p/p de Fe reflejado en una mayor relación g C/g de Fe, un menor diámetro y menor presencia de imperfecciones superficiales.

3.3.4 Clínker nanoestructurado usando lodo rojo. Como fue realizado para el subproducto de laminado, una síntesis bajo las mismas condiciones usando lodo rojo con 1,5% p/p de Fe, tratado térmicamente, fue evaluado como referencia. El análisis TG-DTG (Figura 24) muestra una pérdida de peso total de 4% a 400°C, debido a la presencia de carbono amorfo. Otros dos picos a 468,5°C y 629°C se atribuyen a estructuras de carbono, nanotubos de múltiples paredes o presencia de hojas de grafito.

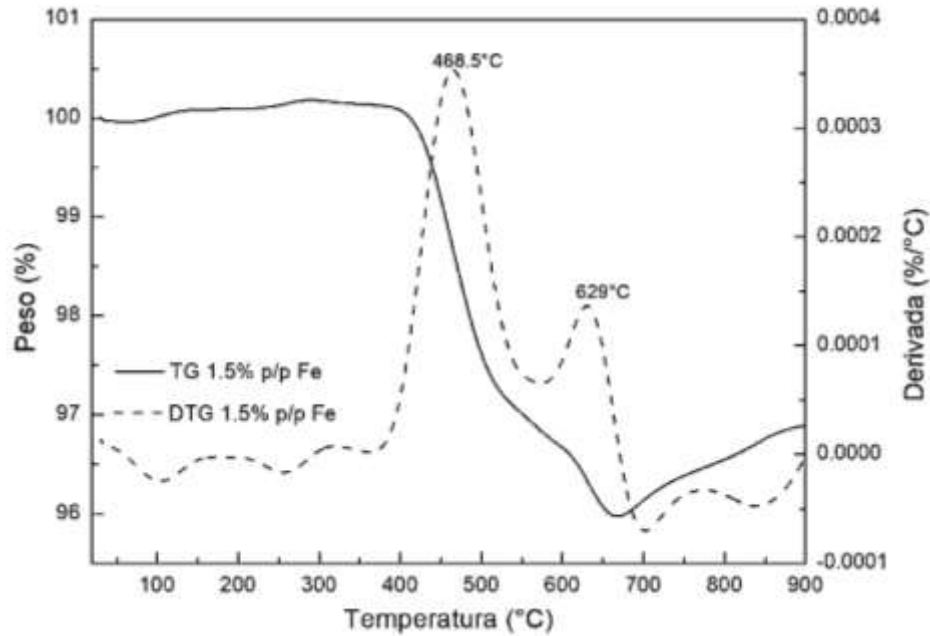


Figura 24. Análisis TG-DTG de Clínker nanoestructurado usando lodo rojo.

El análisis de la cantidad de C depositado en razón a la cantidad de Fe empleado, mostró ser de 2,6. Se puede notar estructuras homogéneas, dispersas y adheridas al soporte (Figura 25), resultado semejante al observado utilizando hematita obtenida por ruta química. Como se muestra en el histograma, el diámetro promedio está alrededor de 100 nm.

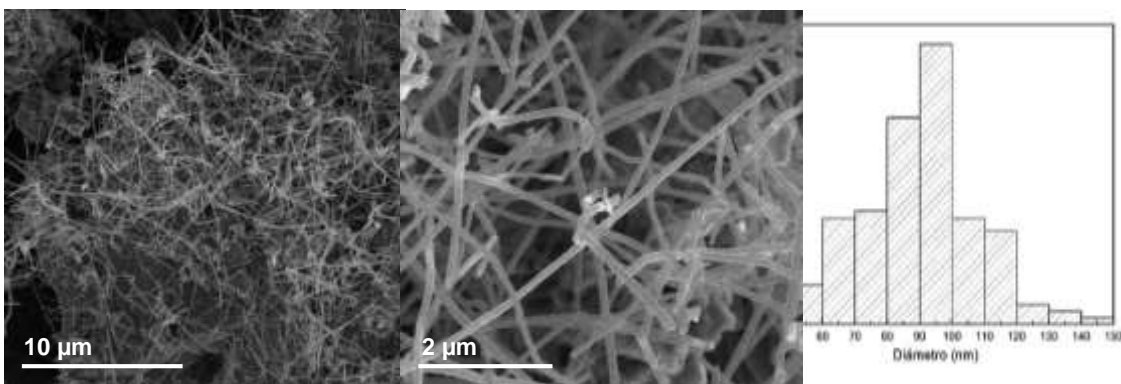


Figura 25. MEB e histograma de Clínker nanoestructurado usando lodo rojo con 1,5% p/p de Fe.

Considerando las evaluaciones para el lodo rojo tratado térmicamente, se verifica que ocurre un crecimiento semejante de NTC usando el lodo rojo con tratamiento térmico con la misma concentración. También, se consiguen estructuras de igual diámetro debido al poco control sobre la morfología de las partículas del catalizador.

3.4 Análisis por calorimetría semi-adiabática

Para evaluar el calor de hidratación del cemento, tres 3 perfiles térmicos fueron obtenidos por el método de calorimetría semi-adiabática, para cada pasta preparada. En la figura 26 son presentados los perfiles promedio para cada muestra evaluada.

La diferencia entre la temperatura de la muestra de cemento y la muestra inerte es representada en función del tiempo de hidratación. De acuerdo con Benedetti *et al.* [19], en primer lugar se presenta una región de reducción de temperatura que indica una hidratación lenta. También, otra región aparece en forma de pico en donde ocurren las reacciones de hidratación con el establecimiento del fraguado y el desarrollo de resistencia inicial [19]. Se puede observar que el pico principal de la pasta con NTC sintetizados con subproducto de laminado aparece en un tiempo menor en comparación con la pasta de referencia. Caso contrario sucede con la pasta con NTC de lodo rojo, en donde ocurre un tiempo después. Esto puede estar relacionado con el efecto de los NTC en la hidratación de las matrices cementicias. Los NTC son químicamente inerte y no son consumidos durante las reacciones de hidratación, siendo que la aceleración o desaceleración está asociada a los efectos de nucleación promovidos por estos.

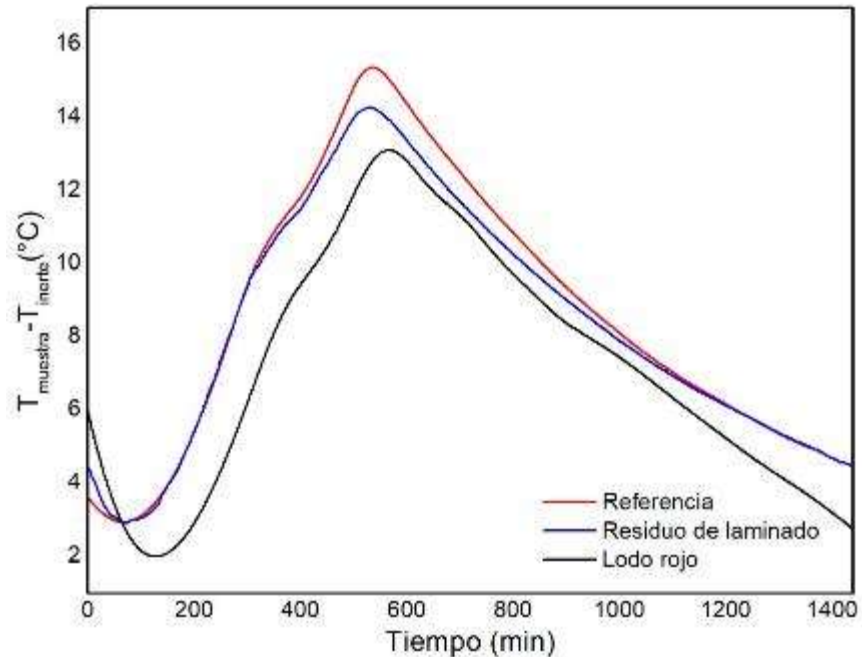


Figura 26. Perfiles térmicos obtenidos para las pastas de cemento.

Según la bibliografía, la primera derivada de las curvas obtenidas por el calorímetro puede ser determinada para conocer el tiempo de inicio y fin de fraguado. El punto más alto de la derivada corresponde al inicio de fraguado y el fin ocurre cuando la misma curva intercepta el eje de las abscisas [19][45]. Los valores de los tiempos de inicio y fin de fraguado obtenidos para cada muestra (Figura 27) están representados en la tabla 6. Estos indican que la pasta con NTC de subproducto de laminado presenta un adelanto del tiempo de inicio y fin de fraguado de 59 y 32 minutos, respectivamente, en comparación con la pasta referencia. En contraste, para el caso de los NTC de lodo rojo se alcanza un aumento del tiempo de inicio y fin de fraguado en 34 y 24 minutos, respectivamente, también comparados con la pasta referencia.

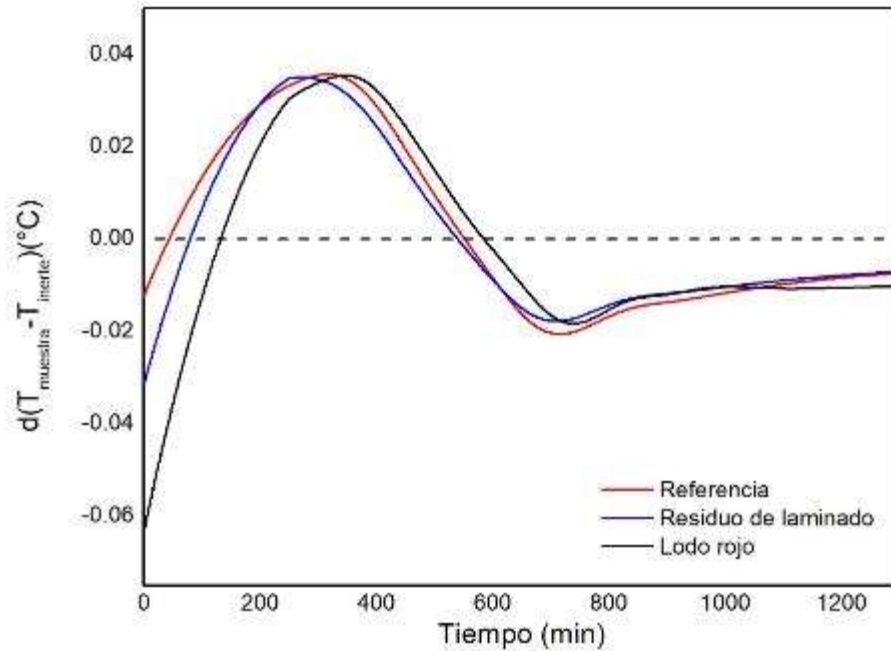


Figura 27. Primera derivada para la determinación de tiempos de inicio y fin de fraguado.

Tabla 6.

Tiempos de fraguado para pastas de cemento preparadas

Pasta	Tiempo de fraguado	
	Inicio (min)	Fin (min)
Referencia	314	558
NTC Subproducto de laminado	255	526
NTC lodo rojo	348	582

Para estudiar en mayor detalle el efecto de la presencia de NTC en las pastas de cemento, se empleó la técnica de Hu *et al.* [45], que proponen evaluar el calor de hidratación determinando los valores de áreas bajo las curvas obtenidas por el calorímetro. La Figura 28 presenta las curvas características de este análisis. Se identifica una tendencia próxima entre las curvas representativas de la pasta referencia y de subproducto de laminado. Sin embargo, el calor liberado por las pastas con NTC es menor, indicando que el proceso de hidratación es modificado.

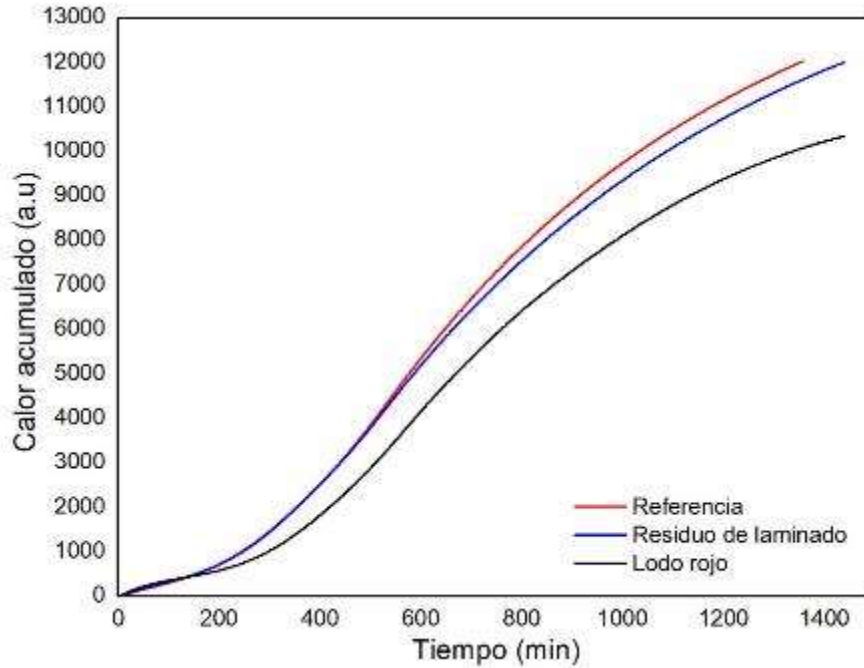


Figura 28. Curvas de calor acumulado para las pastas de cemento preparadas.

En el caso de la pasta con NTC sintetizados usando subproducto de laminado, siendo la energía un poco menor, los tiempos de inicio y fin de fraguado son ligeramente menores, anticipando el proceso de hidratación. Ya para la pasta con NTC de lodo rojo, el proceso es retardado, como se puede verificar por los tiempos de pega y por la menor energía entre las pastas.

4. Conclusiones

La síntesis de nanotubos de carbono en Clínker de cemento por el método CVD, utilizando subproductos industriales tratados química y térmicamente como catalizadores, proporcionó resultados efectivos. Se evidenció que los NTC sintetizados a partir de catalizadores tratados solo térmicamente presentaron resultados satisfactorios comparado con los catalizadores obtenidos por tratamientos químicos. Lo anterior torna la síntesis de NTC usando subproductos de la industria siderúrgica y minera un proceso viable, de bajo costo y de fácil aplicación industrial, además, de agregar valor a los subproductos.

El tratamiento químico realizado al subproducto de laminado permitió tener un control del tamaño y morfología de las partículas de oxalato de hierro. Los NTC obtenidos fueron de paredes múltiples, largos y presentaron defectos en la superficie. La concentración del catalizador influyó en la síntesis, siendo que 0,5% p/p de Fe es la cantidad ideal para producir nanotubos. Para 1,5 y 2,5% p/p de Fe, hubo formación de agregados que impidieron el crecimiento y promovieron el desarrollo de otras estructuras de carbono. En el caso del tratamiento químico realizado en el lodo rojo para la obtención de hematita, el control del tamaño de la partícula no fue posible además de la morfología permanecer con las mismas características notadas antes del procesamiento químico. Los NTC presentaron características semejantes a los encontrados usando oxalato de hierro. Sin embargo, se observaron estructuras más dispersas en la matriz de Clínker. En los dos casos fue posible identificar una fuerte interacción entre el catalizador y el soporte, dado un crecimiento tipo *base-growth*.

La síntesis realizada con los subproductos tratados por ruta térmica, usando 1,5% p/p de Fe, resultó en la producción de NTC de alta calidad, a pesar de presentar mayor diámetro comparado a los nanotubos sintetizados por rutas químicas y térmicas. Sin embargo, en términos de calidad y simplificación de las etapas químicas necesarias, la ruta térmica es de mayor interés industrial por necesitar de un proceso más simplificado para producir el catalizador.

La influencia del Clínker nanoestructurado en las pastas de cemento, observada por calorimetría semi-adiabática, mostró que la presencia de nanotubos de carbono catalizados por el subproducto de laminado y por el lodo rojo modifica el proceso de hidratación de las pastas. A pesar de presentar morfología similar, en el primer caso, el proceso fue anticipado y en el segundo retardado. El calor de hidratación liberado por las pastas con NTC fue menor comparado con la pasta de referencia.

5. Recomendaciones

Se sugiere para trabajos futuros:

Realizar estudios de variaciones de flujo de gas metano y de temperatura de síntesis, con el fin de mejorar el diámetro de los nanotubos de carbono obtenidos y el rendimiento del proceso.

Cuantificar la producción de hidrógeno dada por la descomposición catalítica de metano durante la síntesis para determinar el potencial económico del proceso.

Estudiar el proceso de síntesis de nanotubos empleando concentraciones inferiores a 0,5% p/p de Fe.

Evaluar las características de catalizadores obtenidos a partir de los subproductos industriales al realizar un pretratamiento térmico a temperaturas menores de 800°C, con la finalidad de requerir menor gasto energético en todo el proceso.

Realizar análisis TG para las pastas de cemento-nanotubos para ampliar el estudio de los composites obtenidos.

Referencias Bibliográficas

- A. A. L. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, "Fe-CATALYZED CARBON NANOTUBE FORMATION," vol. 34, no. 10, 1996.
- A. A. S. Oliveira, I. F. Teixeira, T. Christofani, J. C. Tristão, I. R. Guimarães, and F. C. C. Moura, "Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on Red Mud residue Author:," "Applied Catal. B, Environ., 2013.
- A. A. S. Oliveira, J. C. Tristão, J. D. Ardisson, A. Dias, R. M. Lago, and R. Mud, "Applied Catalysis B: Environmental Production of nanostructured magnetic composites based on Fe₀ nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol," "Applied Catal. B, Environ., vol. 105, no. 1–2, pp. 163–170, 2011.
- A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi, "Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size," vol. 6, pp. 2–9, 2008.
- A. Hassanjani-roshan, M. Reza, A. Shokuhfar, and Z. Rajabali, "Particuology Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization," Particuology, vol. 9, no. 1, pp. 95–99, 2011.
- A. Z. Benedetti, "AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA GERADA PELO CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTOS PORTLAND FABRICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO," 2018.
- B. Das and K. Mohanty, "A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud," Renew. Energy, vol. 143, pp. 1791–1811, 2019.
- C. Fu and M. P. S. G. Amoghavarsha, "Production of hollow and porous Fe₂O₃ from industrial mill scale and its potential for large-scale electrochemical energy storage applications," J.

- Mater. Chem. A, 2016.
- C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio, "Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 2500–2501, 1999.
- C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber, "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes," pp. 2429–2433, 2002.
- C. P. Bergmann, "Production of single and multi-walled carbon nanotubes using natural gas as a precursor compound," pp. 7288–7295, 2006.
- C. P. Jordão, J. C. Pereira, W. Brune, J. L. Pereira, and P. C. Braathen, "Heavy metal dispersion from industrial wastes in the vale do aço, minas gerais, brazil," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 17, no. 5, pp. 489–500, 1996.
- C. Warakulwit et al., "Controlled production of carbon nanofibers over cement Clinker via oxidative dehydrogenation of acetylene by intrinsic carbon dioxide," *Chem. Eng. J.*, 2014.
- E. Teblum, Y. Gofer, C. L. Pint, and G. D. Nessim, "Role of Catalyst Oxidation State in the Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes," 2012.
- F. Ghaharpour, A. Bahari, M. Abbasi, and A. Akbar, "Parametric investigation of CNT deposition on cement by CVD process," *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 523–535, 2016.
- F. Reyes and C. Daza, "ASFALTOS," no. 40.
- G. Messina, V. Modafferi, S. Santangelo, P. Tripodi, M. G. Donato, and M. Lanza, "Large-scale production of high-quality multi-walled carbon nanotubes : Role of precursor gas and of Fe-catalyst support," vol. 17, pp. 1482–1488, 2008.
- H. A. Oliveira, D. F. Franceschini, and F. B. Passos, "Support Effect on Carbon Nanotube Growth by Methane Chemical Vapor Deposition on Cobalt Catalysts," vol. 23, no. 5, pp. 868–879, 2012.

- J. P. C. Trigueiro et al., "Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials by Thermogravimetric , TEM , and SEM Methods," vol. 7, no. 10, pp. 1–10, 2007.
- J. Sengupta and C. Jacob, "Pre-Heating Effect on the Catalytic Growth of Partially Filled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition," 2010.
- J. V. González Velázquez, "Nanomateriales de Carbono, Síntesis, Funcionalización y Aplicaciones," p. 352, 2015.
- J.-W. Kim, D. Lee, H. C. Shum, and D. A. Weitz, "Colloid Surfactants for Emulsion Stabilization," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 3239–3243, 2008.
- K. A. Shah and B. A. Tali, "Materials Science in Semiconductor Processing Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition : A review on carbon sources , catalysts and substrates," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 67–82, 2016.
- L. A. DA SILVA, "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E DE FERRO ZEROVALENTE SINTETIZADAS A PARTIR DE CLORETO FÉRRICO," 2015.
- L. I. Nasibulina et al., "Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on Cement Particles," *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board*, vol. 2142, no. 1, pp. 96–101, 2010.
- L. O. Ladeira, "Process for the continuous, large-scale synthesis of carbon nanotubes on cement Clínter and nanostructured products," 2008.
- LUIS FERNANDO GIRALDO M., "SÍNTESES Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO Y SILICATO Síntesis and functionalization of silicate and carbon nanotubes," no. 36, pp. 777–781, 2007.
- M. A. R. V. Veado et al., "Metal pollution in the environment of minas gerais state - Brazil," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 117, no. 1–3, pp. 157–172, 2006.
- M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications - Supplemental Information," *Science (80-.)*, vol. 339,

- no. 6119, pp. 535–539, 2013.
- M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, and O. Schneeweiss, “Thermal behaviour of iron (II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases,” pp. 1273–1280, 2006.
- M. Kumar and Y. Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, 2010.
- M. Z. Meortalib, “Carbon nanotubes via different catalysts and the important factors that affect their production : A review on catalyst preferences,” vol. 7, no. 3, pp. 186–200, 2016.
- N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, N. S. Jayakumar, and J. N. Sahu, “Journal of Industrial and Engineering Chemistry An overview on methods for the production of carbon nanotubes,” *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013.
- P. LUDVIG, “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PORTLAND CEMENT MANUFACTURED WITH CARBON NANOTUBES,” 2012.
- P. Ludvig, J. M. Calixto, L. O. Ladeira, and I. C. P. Gaspar, “Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis,” *Materials (Basel)*., vol. 4, no. 3, pp. 575–584, 2010.
- P. R. Mudimela et al., “Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on silica and cement matrix materials,” *J. Nanomater.*, vol. 2009, 2009.
- R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and T. Rantell, “Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1008–17, 2002.
- R. E. ;Zolt. Blake, R.L.;Hessevick, “Hematite-Fe₂O₃,” 1966. .
- R. K. F. G. de Oliveira, “PROCESSO DE TRATAMENTO DA CAREPA DE LAMINAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE NANOTUBOS/NANOFIBRAS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS,” Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

- S. Sun, X. Yu, B. Han, and J. Ou, "In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 49, pp. 835–840, 2013.
- T. C. C. Souza, "Síntese contínua e caracterização de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono Autor : Tarcizo da Cruz Costa de Souza Orientador : Prof . Dr . José Márcio Fonseca Calixto Co-Orientador : Prof . Dr . Luiz Orlando Ladeira Belo Horizonte," 2016.
- T. Stengel, *Effect of Surface Roughness on the Steel Fibre Bonding in Ultra High Performance Concrete (UHPC)*. 2009.
- V. Jourdain and C. Bichara, "Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 58, pp. 2–39, 2013.
- W. A. Ang, N. Gupta, R. Prasanth, and S. Madhavi, "High-Performing Mesoporous Iron Oxalate Anodes for Lithium-Ion Batteries," 2012.
- W. Hu, Q. Nie, B. Huang, X. Shu, and Q. He, "Mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymers Derived from Red Mud and Fly Ashes," *J. Clean. Prod.*, 2018.

Apéndices

Apéndice A. Proceso de síntesis de oxalato de hierro.

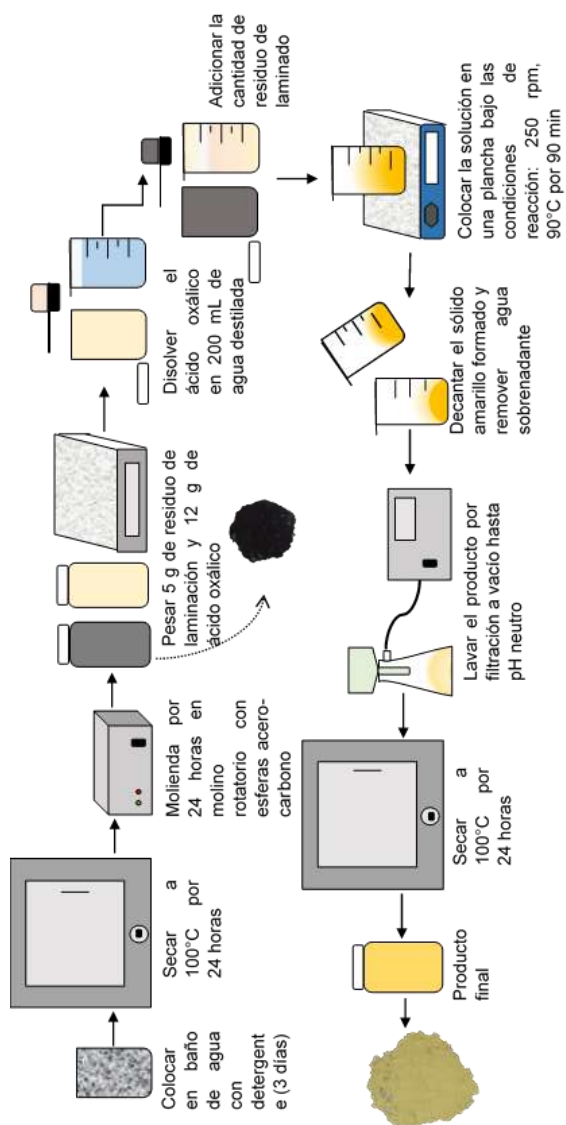


Figura 29 .Proceso de producción de oxalato de hierro.

Apéndice B. Proceso de síntesis de hematita.

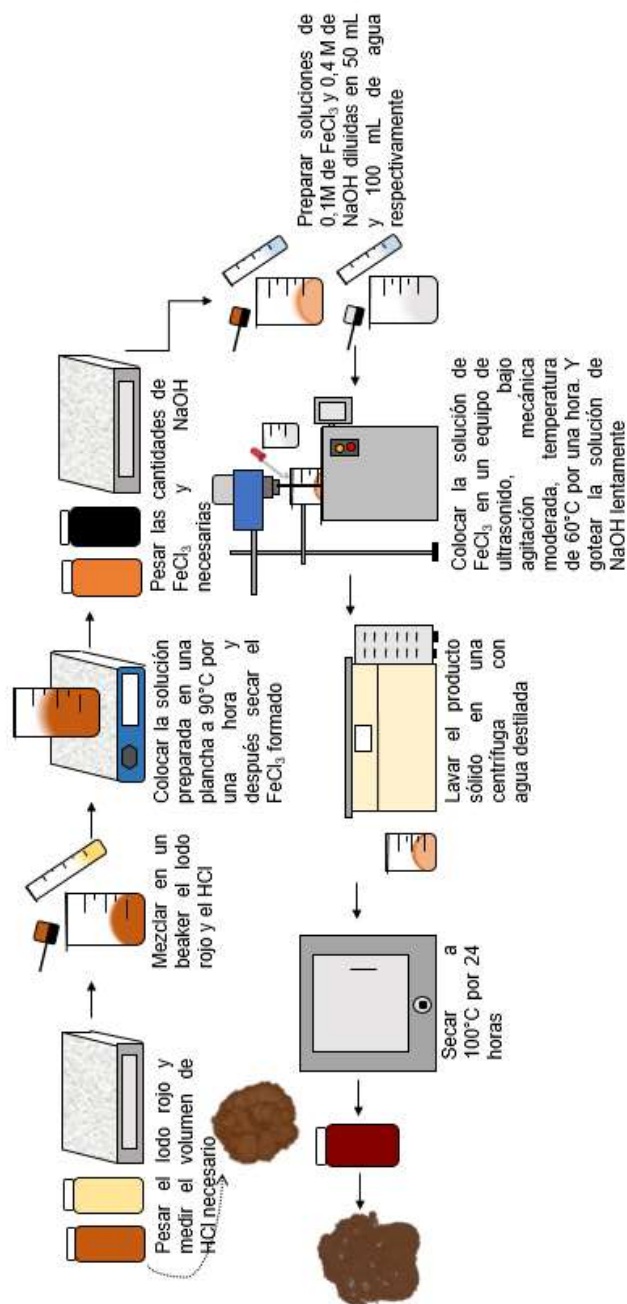


Figura 30. Proceso de producción de oxalato de hematita.

Apéndice D. Isoterma de adsorción-desorción del oxalato de hierro y de la hematita.

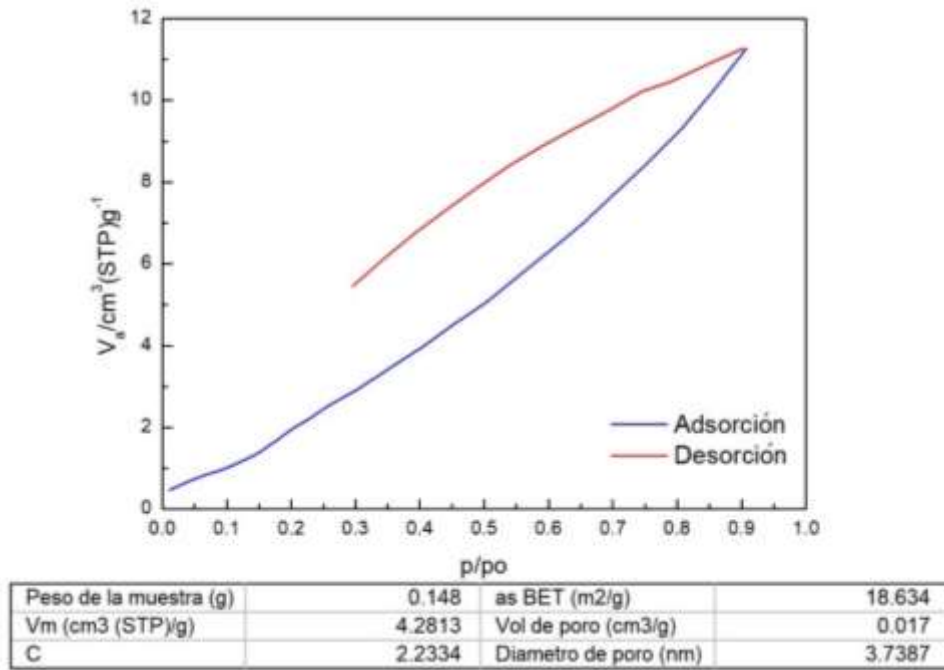


Figura 32. Isoterma de adsorción-desorción del oxalato de hierro.

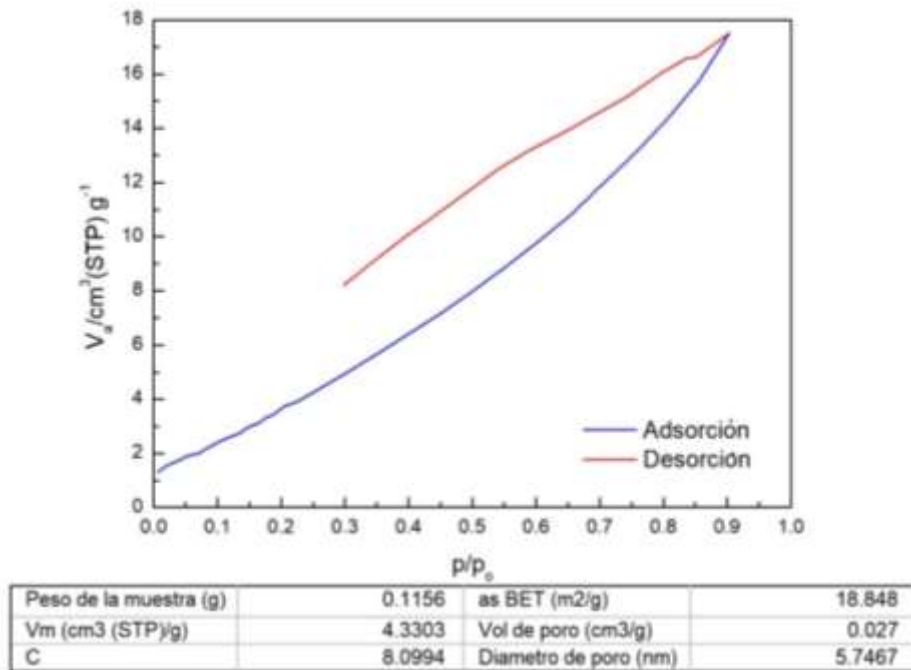


Figura 33. Isoterma de adsorción-desorción de la hematita.

Apéndice E. Ensayo de calorimetría semi-adiabática.

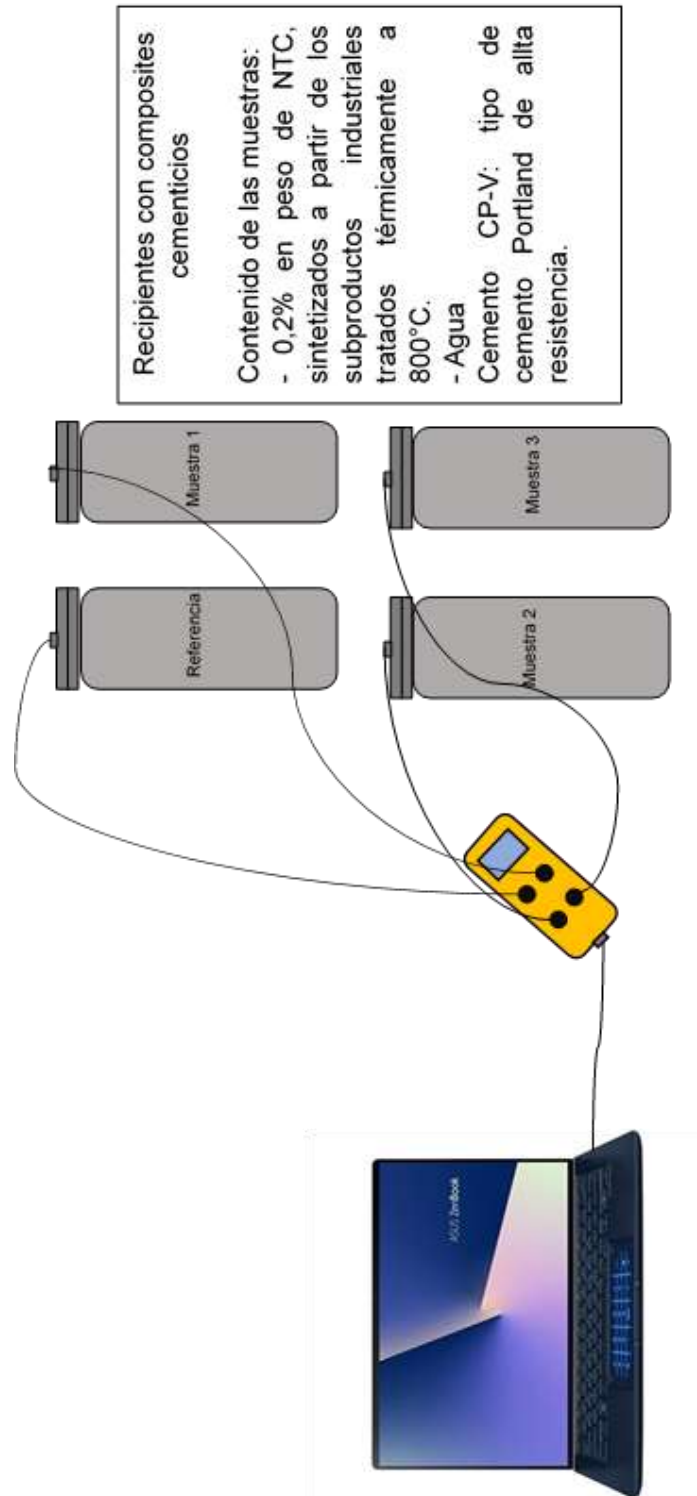


Figura 34. Esquema del ensayo de calorimetría semi-adiabática.