



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS QUIMICO DE CEMENTO PORTLAND POR VIA HUMEDA  
Y EMPLEO DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA

**T E S I S**

Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :

FIDEL GODOY ZAPATA

LUCIANO ALFONSO ROJAS DIAZ

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



TESIS 1979  
 M.T. 144  
 CLAS \_\_\_\_\_  
 APO \_\_\_\_\_  
 FECHA \_\_\_\_\_  
 PROC \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO  
 FACULTAD DE QUIMICA

KARLENIS GONZALEZ DE GONZALEZ PORTLAND POR VIA INFRARA  
 Y ANALISIS DEL ESPECTROSCOPIO DE INFRAROJO EN QUIMICA



T E S I S

DE QUIMICA

ATENCION

EN LA BIBLIOTECA

1979

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE,	PROF. CARLOS ROMO MEDRANO	-----
VOCAL	" JORGE A. CAMPOS ROELES	-----
SECRETARIO	" PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ	-----
1er. SUPLENTE	" ROBERTO CONTRERAS REYES	-----
2do. SUPLENTE	" BENJAMIN ORTIZ WENDOZA	-----

Sitio donde se desarrolló el tema: ----- S.A.H.O.P. -----

Nombre completo y firma del sustentante:

FIDEL GODOY ZAPATA -----

LUCIANO ALFONSO ROJAS DIAZ -----

Nombre completo y firma del asesor del tema: -----

PROF. CARLOS ROMO MEDRANO -----

A MIS PADRES :

Sr. JUVENTINO ROJAS GOPAR

Sra. OTILIA DIAZ DE ROJAS

A QUIENES TODO LO DEBO.

A MIS HERMANOS :

RUBEN

RAUL

ARMANDO

RESPECTUOSAMENTE :

Sra. ANA MARIA VILLEGAS

y Familia

POR SU ESTIMULO Y COMPRESION

POR LOS INCENTIVOS :

Srita. RAFAELA MALDONADO GOMEZ

A MI MADRE:

SRA. VICTORIA Z. VDA. DE GODOY

CON EL MAS PROFUNDO AMOR Y RESPETO

CON TODO CARIÑO A MI ESPOSA:

SRA. MARIA ELENA TORRES DE GODOY

POR SU INMENZA AYUDA Y AMOR.

A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO DE LA SAHOP

AL C. PROF. CARLOS ROMO MEDRANO  
EN RECONOCIMIENTO A SU GRAN AYUDA  
PARA REALIZAR NUESTRAS IDEAS.

AGRADECEMOS A EL PERSONAL DE LA SAHOP.  
SU COLABORACION PARA LA ELABORACION DE  
EL PRESENTE TRABAJO, EN PARTICULAR LA  
VALIOSA AYUDA DE LOS COMPAÑEROS DE  
TRABAJO DEL LABORATORIO DE QUIMICA

A LOS SRES. PROFESORES INTEGRANTES DEL  
JURADO, POR SUS VALIOSOS CONSEJOS PARA  
LA ELABORACION DE LA PRESENTE

## INDICE

CAP.	PAG.
I. INTRODUCCION .....	1
II. GENERALIDADES DEL CEMENTO PORTLAND .....	3
II.1. RESUMEN HISTORICO .....	3
II.2. FABRICACION DE CEMENTO PORTLAND .....	6
III. COMPOSICION QUIMICA Y PROPIEDADES DEL CEMENTO PORTLAND .....	18
IV. MUESTREO Y PREPARACION DE LA MUESTRA POR ANALIZAR .....	33
IV.1. MUESTREO .....	34
IV.2. PREPARACION DE LA MUESTRA .....	37
V. ANALISIS QUIMICO .....	38
V.1. METODOS ESTANDAR POR VIA HUMEDA .....	38
V.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA .....	61
VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	82
CONCLUSIONES .....	88
BIBLIOGRAFIA .....	90

INDICE DE TABLAS

TABLA	PAG.
II - T1 .....	12
III - T1 .....	18
III - T2 .....	19
III - T3 .....	21
III - T4 .....	28
V - T1 .....	62
V - T2 .....	70
V - T3 .....	81

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PAG.
II - F1 .....	14
II - F2 .....	16
III - F1 .....	29
III - F2 .....	30
V - F1 .....	76

## I.- INTRODUCCION

Cuando contemplamos las modernas y espectaculares construcciones que continuamente se erigen a nuestro alrededor, reconocemos en ellas el ingenio del hombre. Percibimos su claro dominio sobre la técnica y la materia. Ante nuestros ojos se eleva la vasta imaginación de su mente creativa, y advertimos la inquebrantable fuerza realizadora que lo anima en sus obras.

Pero al admirar esas extraordinarias construcciones, vértices de ciencia y tecnología, no olvidemos ese valioso elemento que utilizarón los realizadores para ejecución de tan audaces proyectos, sin el cual no hubiera sido posible su edificación. El concreto, " el material de la época " y particularmente, a su elemento fundamental: el cemento.

En México, la industria del cemento representa una de las actividades de mayor importancia dentro de la economía del país, como una industria básica que ha coadyuvado a su desarrollo económico, tecnológico y social.

El cemento utilizado en la industria de la construcción como aglomerante, desde que se inicia su fabricación a mediados del siglo pasado, adquiere una gran importancia, con el empleo cada vez creciente del concreto y especialmente del concreto armado, en las grandes construcciones y obras de ingeniería modernas.

Presenta la propiedad de fraguar cuando es mezclado con-

agua es decir, se endurece formando una masa sólida cuya resistencia aumenta progresivamente. Si al cemento con agua se añade arena, se forma un mortero. Mezclando el mortero con grava se obtiene el concreto. El concreto en cuyo interior se alojan armaduras de hierro con el fin de aumentar su resistencia, constituye el -- concreto armado.

Existen dos métodos principales para la fabricación de cementos, uno por vía seca y otro por vía húmeda, la diferencia entre ambos estriba en la preparación de las materias primas.

Los fabricantes se han preocupado por ofrecer al constructor cementos adecuados a las exigencias de las obras y para ello es -- necesario el control de calidad de materias primas, producto en -- proceso y producto terminado. El objetivo de este trabajo es la -- presentación de un método estandar de análisis químico por vía -- húmeda y el empleo del espectrofotómetro de absorción atómica -- para la determinación de algunos elementos como son: Calcio, Magnesio, Hierro, Sodio y Potasio.

## II.- GENERALIDADES DEL CEMENTO PORTLAND

### II.1. RESUMEN HISTORICO

Desde la construcción de las grandes obras públicas de la Antigua Roma, ya se conocían los aglomerantes hidráulicos formados principalmente por una mezcla de ladrillos molidos, cenizas y cal apagada. Los datos de su composición y procedimiento de mezcla, se perdieron al decaer la civilización romana y hasta principios del siglo pasado no se realizaron ensayos de investigación del mecanismo de fraguado de aquellos aglomerantes.

En Francia, en el año 1810, Vicat ensayó la fabricación de cementos mediante la cocción de mezclas preparadas artificialmente con caliza y arcilla. A pesar de los éxitos obtenidos en los ensayos, no se alcanzaron los resultados prácticos esperados.

En 1825 el inglés John Aspdin preparó un aglomerante a base de la cocción a alta temperatura de una mezcla bien dosificada de cal apagada y arcilla. Este aglomerante, por razones de parecido físico con la piedra caliza de Portland, recibió el nombre de "Cemento Portland". Naturalmente, este producto no tenía aún las características del cemento Portland actual.

En 1826 se instaló en Inglaterra la primera fábrica productora de cemento. En 1844 Johnson logra la producción del cemento portland propiamente dicho, cociendo a una temperatura suficientemente elevada para dar lugar a la fusión incipiente de los materiales empleados.

El mercado mundial de cemento estuvo dominado hasta 1850 por la producción de las fábricas inglesas. En este año aparece la -- primera fábrica francesa y cinco años más tarde la primera alemana.

El cemento portland se importó en los Estados Unidos hasta -- 1872, año en que se montan las primeras fábricas, tomando rápidamente un incremento dicha industria, de tal forma que la producción norteamericana llega a ser la mayor del mundo.

[ La industria del cemento en México se inició a principios de siglo con dos fábricas que se instalaron, la primera en 1906 en el Estado de Nuevo León, equipada con hornos rotatorios y la segunda en 1909 en el Estado de Hidalgo. ]

Con motivo del movimiento revolucionario de 1910, la actividad constructora se redujo a tal grado que en 1916, la producción nacional de cemento fué de solo 4000 toneladas. Sin embargo, la -- restauración de la paz trajo consigo el renacimiento de la construcción así como el advenimiento de varias industrias fabricantes de productos de concreto, por lo que el consumo de este material fué incrementandose año con año.

En 1924 existían en el país solo cinco fábricas de cemento, -- con una producción total de 107,000 toneladas anuales. En 1930 -- esas mismas fábricas ya producían el doble, debido a que el concreto estaba siendo incorporado cada vez más en los proyectos --- constructivos. En 1940 operaban ocho fábricas, con una producción total de 500,000 ton. Diez años después, ya existían 18 fábric ---

cas y su producción ascendió a 1,400,000 toneladas. Para 1960, la industria del cemento rebasaba los 3,00,000 de toneladas anuales y estaba integrada por 20 fábricas. Actualmente, la industria nacional cuenta con 28 plantas en operación, habiendo producido en 1975 11,612,000 toneladas, esto es, tres veces y media más que hace apenas 15 años.

(Conforme a las cifras anteriores, cabe señalar el constante esfuerzo realizado por la rama industrial a fin de ampliar su capacidad productiva para cubrir la creciente demanda nacional, teniendo a la fecha una capacidad instalada superior a 13,680,000 toneladas anuales, lo que potencialmente le permite disponer de un margen excedente para cubrir necesidades imprevistas.

(La industria cementera del país, es una industria eficiente, sin dependencia tecnológica, que cuenta con equipos y sistemas de producción a la altura de los existentes en los países más adelantados, y que elabora cementos cuya calidad y precio compiten ventajosamente con los que rigen el mercado internacional.

Ha satisfecho siempre la demanda interna, contribuyendo así al desarrollo del país; cuenta con excedentes que se han estado exportando, con la consiguiente captación de divisas, y está preparada para afrontar en un futuro inmediato las exigencias de tales mercados.

Dada la intensa actividad de la industria mexicana de la construcción y de los programas constructivos del país, es necesario estimular el desarrollo de la industria del cemento, de tal -

forma que se le permita continuar operando adecuadamente en el futuro, a mediano y a largo plazos, como proveedor de este material básico al servicio de la industria mexicana de la construcción y continuar sirviendo al desarrollo económico y social del país .

## II.2. FABRICACION DE CEMENTO PORTLAND

La fabricación de cemento portland puede describirse resumiendo todo el proceso en tres fases principales:

- 1).- Preparación de la alimentación del horno
- 2).- Formación del Clinker
- 3).- Tratamiento del Clinker

Preparación de la alimentación del horno.- Obviamente, la preparación de un buen cemento exige una investigación teórico-práctica a fin de seleccionar las materias primas y la composición adecuada de la mezcla de ellas.

Después de fijar estas condiciones, es muy importante que los materiales sean pulverizados finamente y mezclados uniformemente; de otra manera, no será posible obtener reacciones uniformes durante el clinkerizado, ya que dichas reacciones no se efectúan en fase líquida y por lo tanto, algunas de ellas tienen lugar por difusión.

Se ha dicho ya que la diferencia entre los métodos de producción por vía seca y por vía húmeda, está principalmente en la ma-

nera de preparar la alimentación del horno.

En el proceso por vía seca, el triturado y pulverizado del material crudo se realiza en seco. Incluso la piedra completamente triturada, se hace pasar a través de secadores antes de entrar al molino. La vía seca es especialmente apropiada para roca de cemento y para mezcla de caliza o esquistos.

En el procedimiento por vía húmeda, las materias primas previamente trituradas y convenientemente dosificadas, forman una pasta mediante la adición de agua, la cual después de ser molida, pasa a calcinación en hornos rotatorios.

El procedimiento a emplear depende en cada caso de las propiedades físicas de las materias primas y de las condiciones climatológicas locales. Así, si se trata de materias primas suaves o que contengan agua, como algunos tipos de margas, es preferible el procedimiento por vía húmeda, puesto que en este caso se facilita la molienda. Además el estado pastoso presenta menos dificultad en su mezclado y dosificación.

En el proceso por vía húmeda, la molienda de los materiales crudos requiere un menor consumo de energía y el mezclado de ellos resulta también más sencillo. Sin embargo, exige un mayor consumo de combustible para que en el horno pueda expulsarse el agua contenida en los lodos.

Formación del Clinker.- Los hornos empleados para la preparación del clinker de cemento portland pueden ser: de cuba o rotatorios. En el procedimiento por vía húmeda solo se emplean los se--

gundos, los hornos rotatorios que son los más comunes, utilizan como combustible combustóleo o gas.

El horno rotatorio está formado por un tambor metálico giratorio ligeramente inclinado, revestido en su interior de material refractario. La materia prima penetra al horno por su extremo superior que es precisamente por donde salen los gases de combustión y mediante el movimiento de giro del tambor, avanza hacia al extremo inferior.

En el horno giratorio se distinguen tres zonas:

- I).- En el extremo superior del horno se localiza la zona de secado y recalentamiento, en ella se elimina el agua y se recalienta el crudo a la temperatura necesaria para eliminar el anhídrido carbónico.
- II).- Zona de Calcinación, es donde se produce la eliminación del anhídrido carbónico.
- III).- Zona de Fusión o de Vitricación, que es donde la temperatura alcanza los  $1400^{\circ}\text{C}$ , dando lugar a la formación del clinker.

[Es importante señalar ahora que los compuestos principales que integran el clinker de cemento portland son: Silicato Tricálcico, Silicato Dicálcico, Aluminato Tricálcico y Ferroaluminato Tetracálcico,] de los que posteriormente se hablará.

$\text{Ca}_3\text{S}$   
 $\text{Ca}_2\text{S}$   
 $\text{Ca}_3\text{Al}$   
 $\text{Ca}_2\text{Fe}$

De estos compuestos reviste gran importancia el Silicato Tricálcico, puesto que se caracteriza por dar al cemento propiedades de endurecimiento rápido y resistencias notablemente elevadas. (Fig. III-F1).

Cuando la temperatura del horno se encuentra a  $1250^{\circ}\text{C}$  el óxido de calcio reacciona con la sílice para formar el Silicato Dicálcico. Incrementando un poco la temperatura, el excedente de óxido de calcio reacciona con el silicato dicálcico para formar el Silicato Tricálcico.

Normalmente, las reacciones de formación del Silicato Tricálcico cuando tienen lugar en fase sólida, son lentas y parciales. No es conveniente incrementar la temperatura a más de  $1900^{\circ}\text{C}$ , para tratar de acelerar la reacción de formación del Silicato Tricálcico, ya que en estas condiciones este compuesto se disocia en Silicato Dicálcico y óxido de calcio además, la temperatura de fusión de estos dos últimos compuestos se encuentra aproximadamente a  $2240^{\circ}\text{C}$ .

Por fortuna, si a la mezcla de Cal y Sílice se agrega otro componente, cuya fusión se encuentre dentro de los límites de temperatura en los que puede existir el Silicato Tricálcico, la Cal y la Sílice pueden reunirse dentro de la fase líquida así constituida, combinarse y cristalizar formando silicato tricálcico.

El componente particularmente apropiado para producir un líquido como el antes citado, es el óxido férrico, material que en la naturaleza acompaña a la Sílice, tanto en la marga caliza

como en la arcilla. (Ver Tabla II-T1).

Según lo anterior, la masa no se presenta en forma fluida, - sino que adquiere en el horno una consistencia pastosa y al enfriarse se convierte en fragmentos de coloración oscura, compactos y duros como la piedra: el Clinker de Cemento Portland.

Es inconveniente tratar de favorecer la reacción de formación del Silicato Tricálcico mediante la adición de un exceso de cal - en la alimentación del crudo, ya que este exceso quedaría como -- cal no combinada con los óxidos de carácter ácido ( óxidos de Silicio, Aluminio y Hierro).

Las partículas de Cal Libre al hidratarse, producen un aumento de volúmen, este efecto se presenta cuando ya el proceso de endurecimiento del cemento va muy adelantado y motiva el debilitamiento o la desintegración de la estructura (ya endurecida entonces); este efecto se conoce como "Expansión por Cal Libre" en el cemento portland.

Tratamiento del Clinker.- Inmediatamente después de que el clinker ha pasado por el punto de máxima temperatura del horno, - sale y es enfriado generalmente haciendo uso de alguno de los tipos de enfriadores cerrados con circulación de aire. Este sistema permite aprovechar el calor del clinker al ser enfriado; es decir el aire de enfriamiento del clinker se utiliza como comburente en el horno, o para calentar calderas de las que se deriva energía.

Al pasar el clinker a los molinos se mezcla con una cantidad cuidadosamente calculada de un retardador formado por piedra de -

yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o yeso cocido ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) pues, sin esto al mezclar el cemento con agua para formar el concreto, el fraguado se efectúa con excesiva rapidez.

La mezcla de clinker y yeso crudo o cocido se muele hasta obtener una área superficial conveniente de las partículas de la mezcla.

El cemento molido se almacena generalmente en silos y se empaqueta para el mercado en sacos de papel. Se ha encontrado que el almacenado del cemento en silos no le perjudica, sino que es posible que le beneficie. Si han quedado pequeñas cantidades de cal sin combinar durante la calcinación, el producto puede ser ligeramente expansivo, pero almacenándolo durante un período breve esta cal se hidrata y carbonata por acción del agua y el anhídrido carbónico del aire y puede entonces llegar a perder su expansividad. Sin embargo, un prolongado almacenaje en los envases en condiciones en que el aire húmedo pueda llegar al cemento, se ha visto que puede redundar en disminución de resistencia inicial.

TABLA II-T1

PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS QUIMICOS QUE INTERVIENEN EN EL CEMENTO PORTLAND.

(La solubilidad está dada en g de la substancia disuelta por cada 100 g de solvente)

SUBSTANCIA	FORMULA	GRAVEDAD ESPECIFICA	PUNTO DE FUSION
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	2.3	Se descompone
Oxido de aluminio	$Al_2O_3$	3.7 a 4.0	2050 °C
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1.767 (22 °C)	-----
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	2.7 a 2.9	Disocia a 825 °C
Cloruro de Calcio	$CaCl_2$	2.24 (20 °C)	780 °C
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	2.078	Pierde agua a 550 °C
Oxido de calcio	$CaO$	3.080	2570 °C
Sulfato de calcio anhidro	$CaSO_4$	2.960	1360 °C
Sulfato de calcio di-hidratado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2.320	Pierde 11/2 $H_2O$ a 107 °C
Bióxido de carbono	$CO_2$	1.529 (aire = 1)	- 65 °C
Monóxido de carbono	$CO$	0.967 (aire = 1)	- 207 °C
Hidróxido Férrico	$Fe(OH)_3$	3.500	descompone a 500 °C
Oxido Férrico	$Fe_2O_3$	5.200	1550 °C
Carbonato de Magnesio	$MgCO_3$	3.050	Descompone a 350 °C
Hidróxido de Magnesio	$Mg(OH)_2$	-----	Se descompone
Oxido de Magnesio	$MgO$	3.500	Aprox. 2800 °C

CONT...

Oxido de Potasio	$K_2O$	2.560	-----
Sílice	$SiO_2$	2.649 (20 °C)	1625 °C
Silicato Tricálcico	$3CaO.SiO_2$	-----	Disocia a 1900 °C
Silicato Dicálcico	$2CaO.SiO_2$	-----	2130 °C
Carbonato de Sodio	$Na_2CO_3$	2.500	849 °C
Hidróxido de Sodio	$Na(OH)$	2.130	318 °C

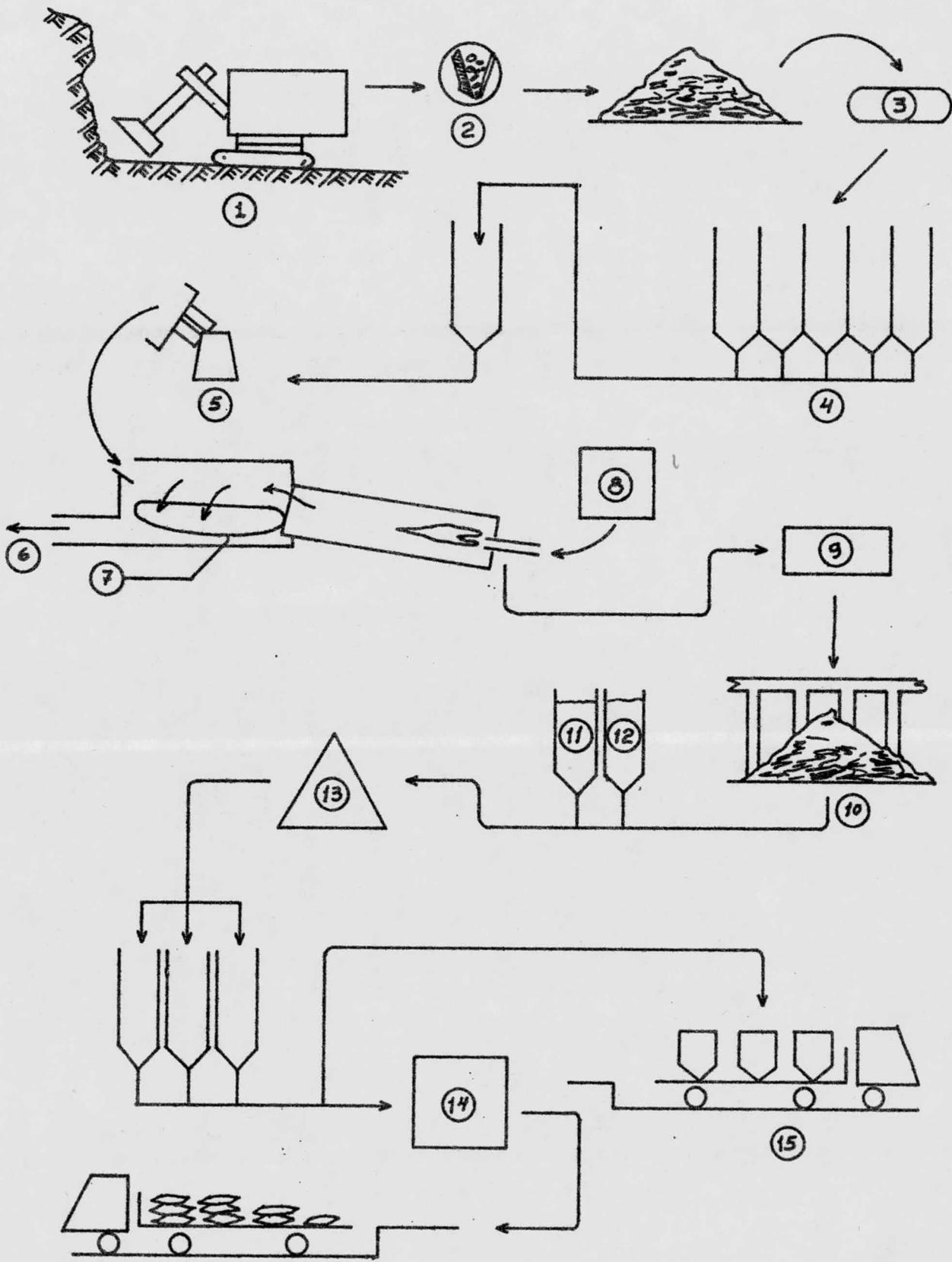


FIG. II-F1 Esquema de fabricación del cemento por vía seca

## FABRICACION DE CEMENTO POR VIA SECA

- 1 Cantera
- 2 Desmenuzamiento
- 3 Trituración
- 4 Dosificación, Homogenización
- 5 Granulador
- 6 Hacia filtro y chimenea
- 7 Rejilla
- 8 Combustible
- 9 Recuperador de calorías
- 10 Nave para Clinker
- 11 Yeso
- 12 Adiciones diversas
- 13 Trituración
- 14 Ensacado
- 15 Cargamento a granel

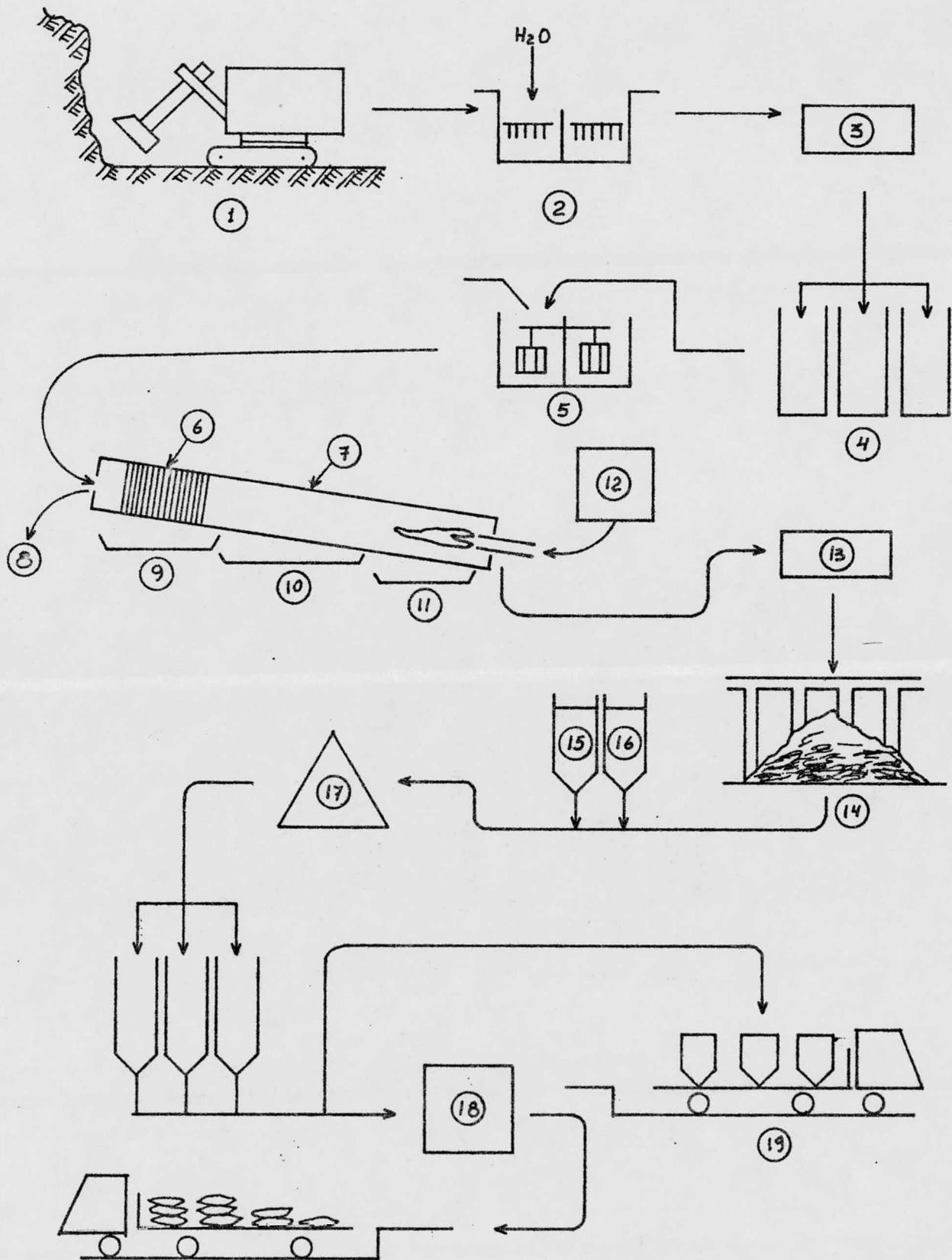


FIG. II-F2 Esquema de fabricación del cemento por vía húmeda

## FABRICACION DE CEMENTO POR VIA HUMEDA

- 1 Cantera
- 2 Cubeta de desleimiento
- 3 Trituración
- 4 Dosificación
- 5 Cubeta de almacenamiento de la pasta
- 6 Cambiador
- 7 Horno rotatorio
- 8 Eliminación de los gases
- 9 Desecado
- 10 Descarbonatación
- 11 Clinkerización
- 12 Preparación del combustible:  
Carbón, fuel-oil, gas natural o mixto
- 13 Recuperador de calorías
- 14 Nave para Clinker
- 15 Yeso
- 16 Adiciones diversas
- 17 Trituración
- 18 Ensacado
- 19 Cargamento a granel

### III. COMPOSICION QUIMICA Y PROPIEDADES DEL CEMENTO PORTLAND

El cemento Portland se obtiene de la mezcla íntima de materiales calcáreos y arcillosos previamente triturados y convenientemente dosificados, cocidos hasta un principio de fusión y sometiendo luego la piedra cocida, llamada Clinker, a una molienda junto con un regulador de fraguado que es el yeso. El cemento así obtenido es un polvo muy fino, de color gris verdoso, de peso específico entre 3.05 y 3.15.

Mediante el análisis químico del cemento (de acuerdo a los métodos establecidos por la A.S.T.M.), se determina su composición general.

TABLA III-T1 +  
COMPOSICION GENERAL DE CEMENTOS PORTLAND

COMPUESTO	RANGO DE VARIACION
Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	20.40 a 25.50 %
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	3.40 a 6.00 %
Oxido Férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0.60 a 4.30 %
Oxido de Calcio ( $\text{CaO}$ )	62.20 a 65.00 %
Oxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ )	1.10 a 2.90 %
Anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ )	2.00 a 4.00 %

+) Tabla tomada de "The Chemistry of Portland Cement" de H. Bogue

En la tabla anterior solo figuran los compuestos más abundantes y de mayor importancia. Sin embargo, los óxidos de sodio y potasio también se encuentran presentes en el cemento solo

que en cantidades muy pequeñas.

Las investigaciones de la química del cemento han aportado — valiosos informes, pero a pesar de esto, ha necesitado de la colaboración de la microscopía electrónica y del análisis a rayos — Roentgen para poder identificar los componentes del Clinker.

TABLA III-T2

COMPONENTES DEL CLINKER

	FORMULA QUIMICA	ABREVIADA +
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

+) .- La literatura que existe sobre química del cemento, generalmente emplea la siguiente notación:  $\text{CaO} = \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 = \text{S}$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ .

El análisis químico en sí, revela poco de la naturaleza de — estos compuestos y tampoco proporciona la composición química del cemento en función de estos minerales, pero constituye la base — para el cálculo de dicha composición. Con este objeto es necesaa— rio considerar los siguientes puntos:

1) .- El óxido férrico reacciona con el óxido de calcio y con

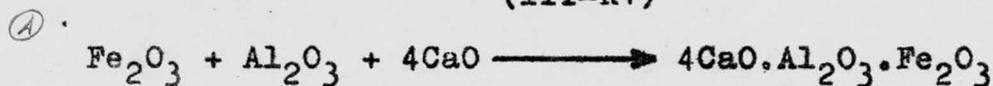
parte de la alúmina para formar el ferroaluminato tetra  
cálcico (III-R1)

2).-La alúmina que queda de la combinación al formarse el -  
ferroaluminato, también reacciona con óxido de calcio -  
para formar aluminato tricálcico (III-R2)

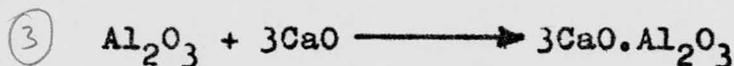
3).-El óxido de calcio que queda de las combinaciones ante-  
riores, reacciona con la sílice. Se forma primero Sili-  
cato Dicálcico y un exceso de óxido de calcio reacciona  
rá con este para formar silicato tricálcico. Si después  
de convertirse todo el disilicato en trisilicato aún --  
queda algo de óxido de calcio, dicho óxido permanecerá  
sin combinar (III-R3 y III-R4).

REACCIONES:

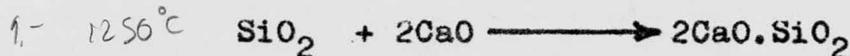
(III-R1)



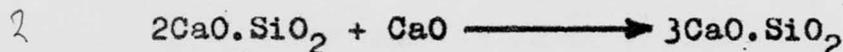
(III-R2)



(III-R3)



(III-R4)



Los óxidos de magnesio, sodio y potasio permanecen esencial-  
mente sin combinar.

La composición anteriormente mencionada puede entonces ser -

calculada de la siguiente manera:

El porcentaje en peso de óxido de calcio, sílice, alúmina y óxido férrico contenidos en los compuestos del clinker, aparecen en la siguiente tabla:

TABLA III-T3

COMPOSICION EN % DE LOS COMPUESTOS DEL CLINKER

% DE OXIDOS CONTENIDOS

COMPUESTO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Silicato tricálcico	73.69	26.31		
Silicato dicálcico	65.12	34.88		
Aluminato tricálcico	62.27		37.73	
Ferroaluminato tetracálcico	46.16		20.98	32.86

Estos porcentajes se pueden referir a fracciones decimales y calcular por ejemplo, el contenido de óxido de calcio en un determinado porcentaje del silicato tricálcico de un clinker:

$$\text{CaO} = 0.7369 C_3S$$

De acuerdo a lo anterior es posible establecer un sistema de ecuaciones que proporcionen los pesos totales de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenidos en un determinado clinker:

(III-E1)

$$\text{CaO} = 0.7369C_3S + 0.6512C_2S + 0.6227C_3A + 0.4616C_4AF$$

(III-E2)

$$\text{SiO} = 0.2631C_3S + 0.3488C_2S$$

(III-E3)

(III-E3)

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3773\text{C}_3\text{A} + 0.2098\text{C}_4\text{AF}$$

(III-E4)

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.3286\text{C}_4\text{AF}$$

Despejando  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  tenemos:

(III-E5)

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071\text{CaO} - 7.600\text{SiO}_2 - 6.7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4297\text{Fe}_2\text{O}_3$$

(III-E6)

$$\begin{aligned}\text{C}_2\text{S} &= 8.6024\text{SiO}_2 + 1.0785\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5.0683\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.0710\text{CaO} \\ &= 2.8675\text{SiO}_2 - 0.7544\text{C}_3\text{S}\end{aligned}$$

(III-E7)

$$\text{C}_3\text{A} = 2.6504\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.6920\text{Fe}_2\text{O}_3$$

(III-E8)

$$\text{C}_4\text{AF} = 3.0432\text{Fe}_2\text{O}_3$$

Es necesario aclarar que las ecuaciones anteriores se apegan a la composición del clinker, pero pueden aplicarse al cemento introduciendo en ellas la influencia del yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), ya que el calcio de este compuesto queda incluido al cuantear el óxido de calcio total del cemento. Las ecuaciones resultantes se calcularon como en la forma anterior:

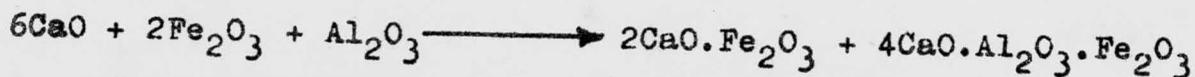
(III-E5-A)

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071\text{CaO} - 7.600\text{SiO}_2 - 6.7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4297\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.852\text{SO}_3$$

Las ecuaciones restantes permanecen sin alteración alguna, es decir, resultan iguales a las ecuaciones III-E6, III-E7 y III-E8

Existen algunos cementos portland que son ricos en óxido férrico, en cuyos casos toda la alúmina tiende a reaccionar con éste para formar ferroaluminato tetracálcico y el remanente de óxido férrico reacciona con más óxido cálcico para formar ferrito -- cálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{C}_2\text{F}$ ).

(III-R5)



Consecuentemente, en estos casos no existe aluminato tricálcico sino que toda la alúmina se encuentra en el ferroaluminato tetracálcico. La abundancia de óxido férrico puede detectarse --- cuando la **relación en peso** de alúmina/óxido férrico es menor de 0.64, donde este valor es la relación molar de dichos compuestos.

Realizando los cálculos respectivos, de la misma manera que los antes efectuados, se pueden encontrar las ecuaciones correspondientes:

(III-E9)

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071\text{CaO} - 7.600\text{SiO}_2 - 4.479\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.86\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.852\text{SO}_3$$

(III-E6) (1)

$$\text{C}_2\text{S} = 2.867\text{SiO}_2 - 0.7544\text{C}_3\text{S}$$

(III-E10)

$$\text{C}_4\text{AF} = 4.766\text{Al}_2\text{O}_3$$

(1) Esta ecuación es la misma que la que se usa para un cemento -- que si contiene  $\text{C}_3\text{A}$ .

(III-E11)

$$C_2F = 1.702 Fe_2O_3 - 2.665 Al_2O_3$$

Si se deduce que en las ecuaciones anteriores el cálculo del  $C_2S$  (mediante la ecuación III-E6) resulta negativo, entonces el clinker contiene, en lugar de  $C_2S$ , una cantidad potencial de óxido de calcio libre (Cal Libre). En este caso, el  $C_3S$  se calcula de acuerdo a la siguiente reacción:

(III-R6)



$$\text{En donde } C_3S = \frac{\text{Peso Mol. } C_3S}{\text{Peso Mol. } SiO_2} \longrightarrow (SiO_2) \text{ o sea:}$$

(III-E12)

$$C_3S = 3.800 SiO_2$$

El cálculo del  $C_3A$  y  $C_4AF$  permanece sin variación. De la cantidad total de óxido de calcio dada por el análisis químico, hay que restar la necesaria para el  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  y  $CaSO_4$  para obtener el contenido potencial de Cal Libre.

Nota.- En todas las ecuaciones anteriores, las fórmulas de los compuestos representan sus cantidades porcentuales respectivas, por ejemplo:  $C_3S = \% C_3S$

Los intervalos de variación que aparecen en la Tabla III-T1, no deben interpretarse como tolerancias en la fabricación de cemento. Lo que sucede es que en dichos intervalos se encuentran contenidos los cinco tipos de cemento portland.

Los hidratos de los compuestos del cemento toman la forma -  
cristales fibrosos entrelazados, formando una especie de tejido  
cuyos intersticios contienen agua (o geles), agua aún no combi-  
nada y agua que se evapora.

— Se ha observado que el  $C_3S$  y el  $C_2S$ , son los que controlan -  
el desarrollo de la resistencia en el cemento. La suma de los -  
porcientos de  $C_3S$  y  $C_2S$  en varios tipos de cemento varía de 70  
a 80.

Si se tiene un cemento con alto contenido de  $C_3S$  y bajo de  
 $C_2S$  se presentan resistencias a edades cortas, pero incluyendo  
una generación alta de calor de hidratación.

Con la combinación opuesta, es decir bajo contenido de  $C_3S$   
y alto de  $C_2S$  se desarrollan resistencias lentamente con una -  
generación de calor de hidratación muy baja.

La generación de calor de hidratación del  $C_3A$  es mucho ma-  
yor que la de cualquier otro compuesto en la misma cantidad, --  
por lo tanto, cuando un cemento contiene bajo porcentaje de  $C_3A$   
se observa una menor tendencia a los cambios de volúmen, a la -  
formación de grietas. Dicho cemento da al concreto una resisten-  
cia mayor a los ataques de soluciones de sulfatos y álcalis du-  
rante largos períodos de exposición.

La cal, como componente fundamental del cemento, determina  
la aptitud para el fraguado.)

La sílice facilita el endurecimiento, que es tanto mayor --  
cuanto más elevada es la proporción de este compuesto. No obs--

tante, si la proporción de sílice excede de lo normal, se retrasa el proceso de fraguado.

El fraguado rápido es debido a un exceso de alúmina, inconveniente que no puede evitarse ni con la adición de yeso. En cambio una proporción elevada de alúmina reporta una buena re-sistencia a la acción del agua.

El óxido férrico no solo determina la coloración del cemento sino que también influye en la resistencia, análogamente a la sílice.

Un exceso de Magnesio o Anhídrido Sulfúrico da lugar a dilataciones y ablandamientos.

La Pérdida por Calcinación es la parte volátil del cemento, es decir el bióxido de carbono atmosférico que ha reaccionado principalmente con la Cal Libre para formar carbonato de calcio y el agua de humedad, que son expulsados de la muestra de cemento mediante su calcinación a 1000 °C.

El Residuo Insoluble proviene de las partículas de crudo -- que no reaccionaron durante la clinkerización, permaneciendo en el cemento como una masa inerte. Un alto valor indica baja resistencia en el cemento ya que es material inerte que baja la re-sistencia.

↳ Cuando se tiene una calcinación incompleta del clinker, se origina la presencia en el cemento de la Cal Libre la que pro-duce si se tiene en exceso expansiones o fracturas del concreto elaborado con dicho cemento.↳

El Oxido de Magnesio que por lo general, se encuentra en -- pequeña proporción, menor del 3 % de lo contrario, si sobrepasa tal porcentaje, se presentan expansiones excesivas en los con -- cretos cuando se tienen éstos sujetos a humedad.

De los constituyentes del cemento que más marcada influen-- cia tienen en el concreto, en el caso de provocación de expan-- siones excesivas y fallas graves es el Anhídrido Sulfúrico cuyo porcentaje debe ser menor al 3%, dichas fallas y expansiones se rproducen a largo plazo, provocando aún el desmoronamiento pau-- latino de la construcción.

Se ha observado que los Alcalis Sodio y Potasio en forma de óxidos producen expansiones destructivas en los concretos cuando exceden el 1% en la composición del cemento, debido a un abultg miento osmótico de los geles sílico alcalinos, los que son pro-- ducidos por ciertas rocas silicosas y minerales de agregados en los álcalis que se liberan por la hidratación del cemento.

Independientemente de la composición de un cemento, la re-- sistencia de un cemento, depende también del grado de finura - del molido, es decir del tamaño de las partículas que lo cons-- tituyen y será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de éstas. }

Existen además de los componentes mencionados en el cemento portland elementos como: Fósforo, Titanio y Manganeso en propor-- ciones mucho menores, por lo que se consideran secundarios y no afectan en gran manera la calidad del cemento; es por eso que en el presente trabajo solamente nos dedicaremos al análisis de

Los componentes principales: Sílice ( $\text{SiO}_2$ ), Residuo Insoluble (RI), Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Oxido Férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Oxido de Calcio ( $\text{CaO}$ ), Oxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ ), Anhídrido Sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ), -- Pérdida por Calcinación (PC), Oxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Oxido de Potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) y Cal Libre (CL).

TABLA III-T4

	REQUISITOS QUIMICOS DEL CEMENTO PORTLAND				
	T I P O S				
	I	II	III	IV	IP
Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) % Mín.-----	--	21.0	--	--	--
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % Máx.-----	--	6.0	--	--	--
Oxido Férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) % Máx.-----	--	6.0	--	--	--
Oxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ ) % Máx.-----	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Anhídrido Sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) % Máx: Cuando ( $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es 8 o menos.-----	3.0	3.0	3.5	2.3	--
Cuando ( $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) es más de 8.-----	3.5	--	4.5	--	4.0
Pérdida por Calcinación % Máx.-----	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0
Residuo Insoluble % Máx.-----	.75	.75	.75	.75	--
Silicato Tricálcico ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) % Máx.-----	--	--	--	--	--
Aluminato Tricálcico ( $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) % Máx.-----	--	8.0	15.0	5.0	--
Ferroaluminato Tetracálcico, más 2 veces el Aluminato Tricál- cico ( $4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) + 2 ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o solución só- lida ( $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ + 2 $\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), % Máx.-----	--	--	--	20.0	--

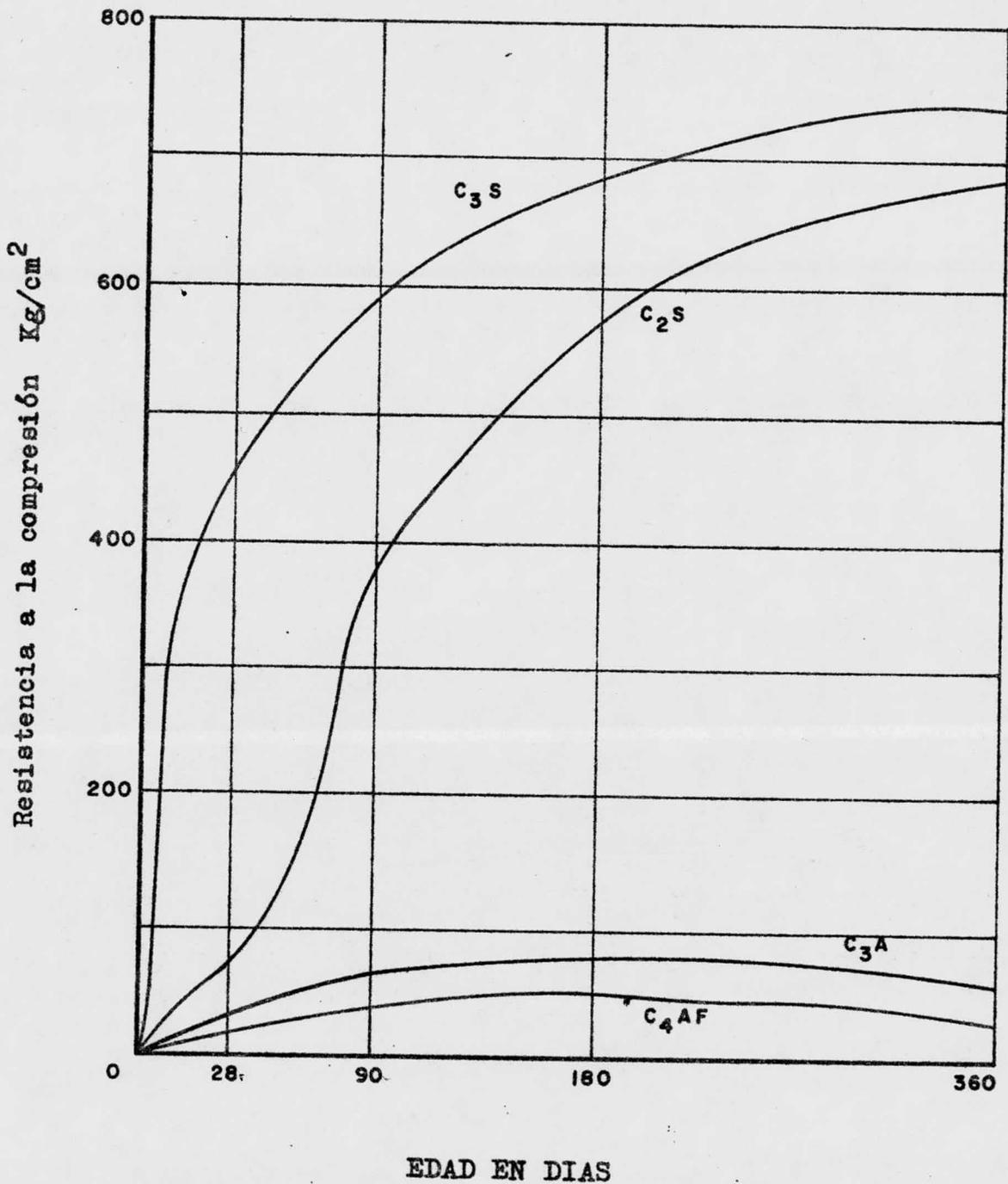


FIG. III-F1 (Resistencia a la compresión de los componentes puros del clinker a diferentes edades)

R.H. BOGUE y W. LERCH

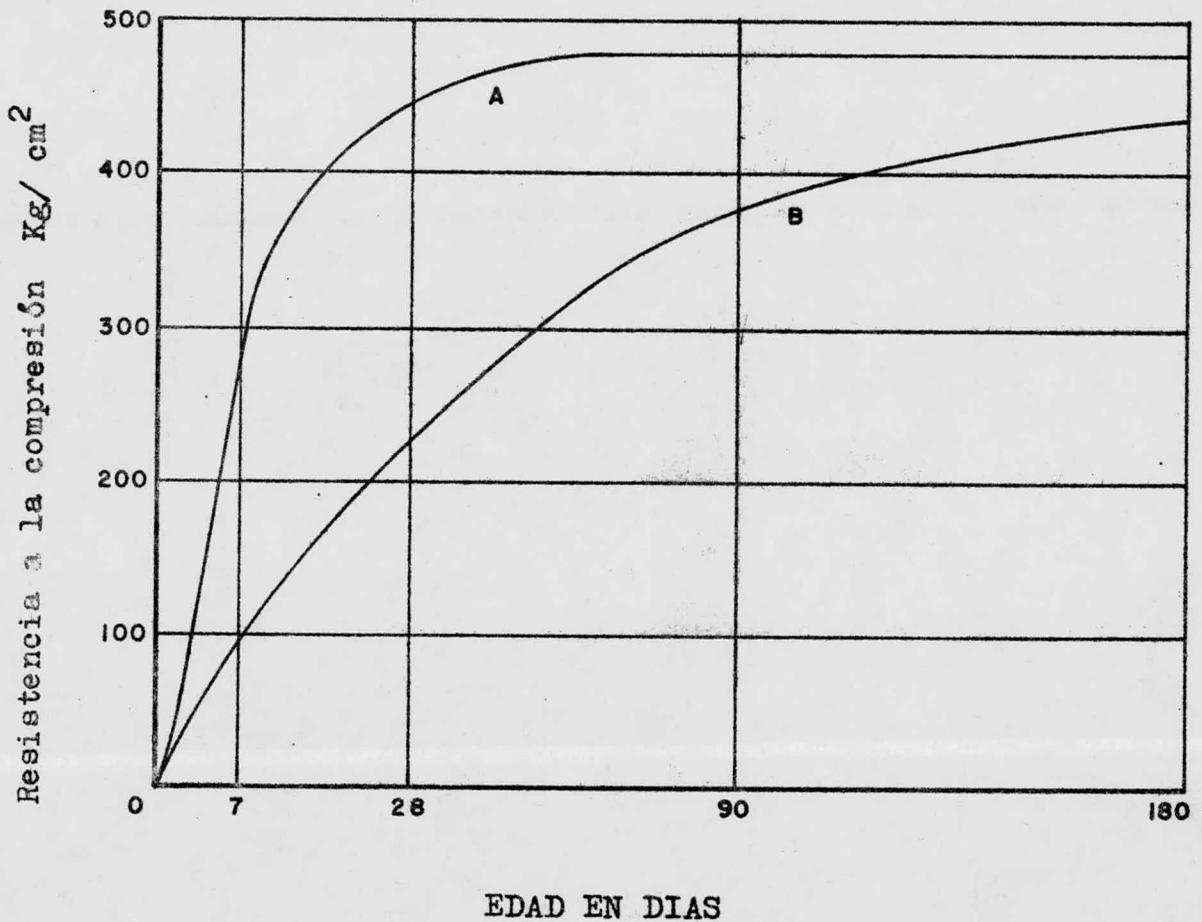


FIG. III-F2 (Resistencia a la compresión de dos cements portland con alto y bajo contenido en  $C_3S$ )  
 ( A con 70 %  $C_3S$  y 10 %  $C_2S$ , B con 30 %  $C_3S$  y 50 %  $C_2S$ )

H. WOODS, H.R. STARKE y H.H. STEINOUR

Los cementos más usados para Concreto Estructural son:

Cemento Portland Tipo I

Cemento Portland Tipo II

Cemento Portland Tipo III

Cemento Portland Tipo V

Cemento Portland Puzolánico Tipo IP

Cemento Portland Tipo I.- Este cemento es usado en obras de tipo general, con concretos en que no se requieren tener preparados en forma especial.

Cemento Portland Tipo II.- Es usado este cemento cuando en la construcción se requiere tener una baja generación de calor de hidratación con un pequeño ataque de sulfatos y álcalis. La composición del cemento contiene un bajo porcentaje de  $C_3A$  y alto de  $C_4AF$ , produciendo el  $C_3A$  cambios reducidos en el volumen del concreto, así como generación baja de calor y alta resistencia a la acción de los sulfatos. Con porcentajes tales de  $C_3S$  y  $C_2S$ , que producen una muy buena resistencia a edades tempranas y grandes. Debido a la mayor finura con respecto al tipo I, tiene menor sangrado y produce una mayor trabajabilidad del concreto, resultando éste menos permeable.

Cemento Portland Tipo III.- Dicho tipo de cemento se caracteriza por la generación alta de calor de hidratación debido al mayor contenido de  $C_3S$  y  $C_3A$  y con bajo contenido de  $C_2S$ , resultando altas resistencias a cortas edades, como es requerido en obras

donde se desea pronta resistencia del concreto o bien donde se --  
desea un descimbrado rápido. No resulta propio este cemento para  
obras en masa; teniéndose el cuidado en el curado inicial del con-  
creto elaborado con el cemento tipo III, ya que se pueden presen-  
tar fisuramientos, aún la suspensión del curado debe evitarse por  
ser nocivo al mismo concreto.

Cemento Portland Tipo V.- La gran ventaja de este cemento en  
los concretos, es su alto contenido de  $C_3S$  y  $C_2S$  y cuyos valores  
son relativamente similares; así como es deseable que posean la --  
menor cantidad de  $C_3A$  y mayor contenido de  $C_4AF$ , cuyo requisito --  
deben llenar para tener un cemento de buenas características; de-  
bido a lo anterior los cementos de este tipo son caracterizados --  
por tener grandes resistencias a la acción de los sulfatos, así --  
mismo dando una generación baja de calor de hidratación, por lo --  
que se emplean dichos cementos en concretos destinados a obras --  
marítimas, portuarias y para la conducción de las aguas negras e  
industriales.

Cemento Portland Puzolánico.- Los cementos puzolánicos son --  
una mezcla de Clinker y Puzolana Activa, tal actividad puede ser  
natural o artificial. Las Puzolanas deben su actividad a una o va-  
rias de las siguientes substancias:

- 1.- Vidrios silicosos o aluminosos, artificiales o naturales.
- 2.- Opalo
- 3.- Minerales de arcilla calcinados
- 4.- Oxidos e hidróxidos de aluminio hidratados

Las puzolanas son mezcladas con cemento en un 30% dando propiedades de un bajo calor de hidratación, baja resistencia del -- concreto a corta edad, así como una alta resistencia del concreto a grandes edades; independientemente de la composición de un ce -- mento, la resistencia depende también del grado de finura del mo -- lido, es decir del tamaño de las partículas que lo constituyen y será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de estas.

#### IV.- MUESTREO Y PREPARACION DE LA MUESTRA POR ANALIZAR

##### IV.1. MUESTREO

Puesto que todas las pruebas son hechas sobre muestras, la importancia del muestreo es obvia.

Hay dos tipos de muestra, la individual y la general. La primera es una porción de una substancia la cual es analizada independientemente de cualquier otra muestra. Una muestra general consiste de una mezcla de muestras individuales. Usualmente, la muestra individual es tomada manualmente. La muestra general puede ser tomada manualmente, aunque generalmente es tomada mecánicamente. La importancia de los aparatos de muestreo automático está recibiendo más y más reconocimiento.

Debe ser señalado, sin embargo, que mientras que en la mayoría de los casos la muestra general es preferible, muchas de las irregularidades en composición que pueden estar presentes en un material, no aparecen en una muestra general. Consecuentemente, en ocasiones son necesarias las muestras individuales.

Es muy difícil obtener una muestra que sea absolutamente representativa. El tomar una muestra que se aproxime a esa condición es un procedimiento algo complejo, que involucra muchas variables. Algunas de ellas son: la cantidad de muestra individual, en relación a la cantidad total del material a ser muestreado; distribución del tamaño de partícula en la

muestra individual, el número de muestras individuales para una muestra general; y el tratamiento subsecuente de la muestra. El estudio de estos problemas llega a ser más bien matemático.

Las muestras de cemento portland para fines de prueba deberán pesar por lo menos 5 Kg. cada una, cuando vayan a ser compuestas. Las muestras de prueba individuales, que se vayan a utilizar para realizar todas las pruebas especificadas deberán pesar por lo menos 10 Kg. Una muestra de prueba no debe representar más de 1000 sacos de 50 Kg. El muestreo debe realizarlo un representante del comprador. El cemento puede ser muestreado por cualquiera de los métodos que se describen a continuación:

a).- En la banda transportadora que descargue el cemento en el lugar de almacenamiento a granel, se deberá tomar una muestra de 5 Kg. o más, por cada 50 toneladas, que pasen por la banda transportadora, pero la muestra no deberá representar más de seis horas de producción de cemento. Esto se podrá hacer tomando toda la muestra de prueba en una sola operación o combinando diferentes porciones tomadas a intervalos regulares. Una muestra compuesta se deberá obtener combinando pesos aproximadamente iguales de cemento tomados a intervalos regulares, representando cada porción aproximadamente dos mil kilogramos.

b).- En el cemento almacenado a granel, en tolvas de almacenamiento, el muestreo se hace como sigue: en las aberturas de descarga se toma suficiente cemento para obtener muestras representativas del material, lo que será determinado por la aparición en las aberturas de descarga de indicadores colocados en la superficie del cemento directamente arriba de dichas aberturas antes de empezar a tomar el cemento; se deberá tomar una muestra de 5 Kg. por cada 50 toneladas, ya sea por el método individual o por el método compuesto.

c).- En lugares de almacenamiento a granel, por medio de tubos muestreadores adecuados, cuando no se puedan aplicar los métodos anteriores y cuando la profundidad del cemento por muestrear no exceda de tres metros, las muestras se pueden obtener por medio de tubos adecuados que se inserten verticalmente a toda la profundidad del cemento. Las muestras así tomadas deberán ser obtenidas en puntos bien distribuidos sobre el área de almacenamiento.

d).- En todos los demás casos, deberán tomarse muestras de cada dos mil quinientos kilogramos o porciones de dicha cantidad y combinarse para formar las muestras de prueba. En el caso de muestras tomadas en camiones que transporten cemento de una misma fábrica, es permisible combinar las muestras de varios camiones para formar una muestra de prueba que represente una cantidad no mayor de cincuenta toneladas. Cuando se muestreen embarques a granel, las muestras se de--

berán tomar en puntos bien distribuidos.

#### IV.2. PREPARACION DE LA MUESTRA

Las muestras deben ser envasadas en recipientes herméticos y a prueba de humedad. Antes de ser probadas, las muestras deberán mezclarse perfectamente y después pasarse a través de una malla número 20 (840 micras) a fin de romper los grumos y eliminar las materias extrañas. Las muestras compuestas que se requieran para las pruebas que se mencionan adelante, se deberán preparar disponiendo todas las muestras de prueba en grupos, representando cada grupo el número de sacos requeridos por la prueba o pruebas para los cuales se haya preparado la muestra compuesta. De cada una de las muestras de prueba de un grupo, se deberán tomar porciones iguales, en cantidad adecuada para formar una muestra compuesta lo suficientemente grande para que permita efectuar las determinaciones químicas requeridas. La muestra compuesta así preparada, deberá mezclarse perfectamente antes de ser usada.

## V. ANALISIS QUIMICO

### V.1. METODOS ESTANDAR POR VIA HUMEDA

Estos métodos fueron desarrollados inicialmente para el análisis de Cemento Portland, sin embargo, pueden emplearse para análisis exacto de otros Cementos Hidráulicos, que son completamente descompuestos por el ácido clorhídrico, o cuando una fusión alcalina preliminar asegure una solubilidad completa.

#### APARATOS Y MATERIALES

a) La balanza analítica usada en las determinaciones químicas debe cumplir los siguientes requerimientos: la balanza debe tener una capacidad entre 150 y 200 g. Puede ser de diseño convencional con o sin aparatos de "pesada rápida", o pueden ser del tipo de lectura directa. Debe ser capaz de reproducir resultados con una aproximación de 0.0002 g. Las balanzas de lectura directa deben tener una sensibilidad que no exceda 0.0001 g.

Nota.- La sensibilidad de una balanza de lectura directa es, el peso necesario para cambiar la lectura una graduación. La sensibilidad recíproca para una balanza convencional, está definida como el cambio en peso requerido en cualquier platillo; para cambiar la posición de equilibrio una división, en el índice de la escala.

Todos los aparatos y recipientes de vidrio que se usen para trabajos analíticos se deberán seleccionar cuidadosamente de modo que satisfagan los requisitos particulares de cada operación. Los

matraces volumétricos, buretas y pipetas normales deberán ser de precisión. Se recomienda que se usen juntas normales de vidrio -- esmerilado intercambiables, para todos los recipientes volumétricos y aparatos de destilación de vidrio, cuando sea posible.

Siempre que sean aplicables, se recomienda el uso de tipos -- especiales de accesorios de vidrio, tales como vidrio de color para proteger las soluciones en contra de la luz, vidrio resistente a los álcalis y vidrios de alto contenido de sílice que tenga una resistencia excepcional a los choques térmicos. Se recomienda el uso de recipientes de polietileno para todas las soluciones en -- las que sea objetable la presencia de sílice a álcalis disueltos del vidrio.

b).- Las sustancias necesarias para la realización de las -- pruebas, se deben ajustar a las condiciones generales que se mencionan a continuación:

Cuando se haga mención al agua se entenderá que se refiere a agua destilada.

A menos que se indique de otra manera, todos los reactivos -- deben ser de calidad químicamente pura.

Cuando se especifiquen ácidos e hidróxido de amonio por nombre o por fórmula química únicamente, se entiende que se refiere a reactivos concentrados de las siguientes densidades o concen -- traciones:

Acido clorhídrico HCl	Densidad 1.18
Acido fluorhídrico HF	48%
Acido nítrico HNO <sub>3</sub>	Densidad 1.42
Acido fosfórico H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%
Acido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Densidad 1.84
Hidróxido de amonio NH <sub>4</sub> OH	Densidad 0.90

Las concentraciones de los ácidos e hidróxido de amonio diluidos, excepto cuando estén valorados, se especifican en la forma de una relación, que expresa el número de volúmenes de reactivo - concentrado que deben agregarse a un número dado de volúmenes de agua.

Las concentraciones de las soluciones valoradas, se expresan en normalidad o como equivalentes en gramos por mililitro del componente que se vaya a determinar.

Las concentraciones de las soluciones sin valorar, preparadas disolviendo un peso dado del reactivo sólido en un disolvente, se especifican en gramos de reactivo por litro de solución y se sobreentiende que el agua es el disolvente a menos que se especifique de otra manera. En el caso de ciertos reactivos, la concentración se especifica en forma de por ciento en peso. Otras soluciones no valoradas se pueden especificar únicamente por nombre, y la concentración de tales soluciones se hará de acuerdo con las instrucciones que se den para su preparación.

## SILICE

### PROCEDIMIENTO

a) Para la determinación de bióxido de silicio o sílice, pé-  
sese medio gramo de muestra y transfírase a un vaso de precipita-  
dos, perfectamente seco, agregar 10 mililitros de agua agitando -  
constantemente y enseguida adicionar de 5 a 10 mililitros de áci-  
do clorhídrico, continuando la agitación para evitar la formación  
de grumos, si es necesario, disolver al máximo con el extremo a -  
planado de un gendarme. Evaporar a sequedad, enfriar a temperatu-  
ra ambiente y agregar de 5 a 10 ml. de ácido clorhídrico y des --  
pués una cantidad igual de agua o vaciense de una vez sobre el re-  
siduo de 10 a 20 ml. de HCl (1:1). Digiérase durante diez minutos  
en baño maría o sobre la parrilla, dilúyase la solución con un vo-  
lúmen igual de agua caliente, fíltrese inmediatamente y lávese --  
perfectamente el bióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) separado, con agua cal-  
iente y consérvese el residuo, el lavado de los precipitados de -  
bióxido de silicio puede hacerse más efectivo usando HCl caliente  
(1:99) y después terminando el lavado con agua caliente.

b).- Nuevamente evapórese el filtrado hasta sequedad y coló--  
quese el residuo en una estufa durante una hora a una temperatura  
comprendida entre 105 y 110 °C. Enfríese, agréguese de diez a --  
quinze mililitros de ácido clorhídrico (1:1) y caliéntese en el -  
baño o sobre una parrilla. Dilúyase con un volúmen igual de agua,  
fíltrese inmediatamente y lávese perfectamente el pequeño residuo

de sílice con agua caliente. Consérvese el filtrado y las fracciones de lavado para la determinación del grupo del hidróxido de amonio. Trasládense los dos papeles filtro con precipitado a un crisol de platino previamente puesto a peso constante, secarlos en la parrilla, para posteriormente calcinarlos en la mufla a una temperatura comprendida entre 1100 y 1200 °C, hasta que el peso permanezca constante.

c) Cálculos. El porcentaje de la sílice se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Sílice} = \frac{\text{Peso de la Sílice}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

## OXIDO DE ALUMINIO Y OXIDO FERRICO

El filtrado que se obtiene en la determinación de la Sílice, contiene una mezcla de cloruros de los cuales los de Fierro y Aluminio se precipitan como hidróxidos de apariencia gelatinosa con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), debido a que los hidróxidos precipitados tienden a atrapar los cationes de Sodio y Potasio será necesario redissolverlos con ácido clorhídrico y reprecipitarlos de -- nuevo con hidróxido de amonio.

### PROCEDIMIENTO

a) Al filtrado que se obtiene en la determinación de la Sílice, el cual no debe exceder de 250 ml., adicionar unas gotas de indicador rojo de metilo (2 g por litro de etanol) y calentar a ebullición. Después tratar con hidróxido de amonio (1:1), gota a gota y agitando, hasta que vire el color de la solución a amarillo y agréguese una gota en exceso, a continuación hervir la solución conteniendo los hidróxidos de Fe y Al precipitados durante -- uno a dos minutos, déjese asentar el precipitado (no más de 5 min) y entonces filtrar. Lavar los precipitados una vez por decanta -- ción y lavar ligeramente sobre el filtro con cloruro de amonio -- caliente (20 g. por litro).

b) Apartar el filtrado y reservarlo para la determinación de  $\text{CaO}$  subsecuente, transferir el precipitado y papel filtro a el -- mismo vaso en el cual se efectuó la primera precipitación y disolu

ver los hidróxidos de Aluminio y Hierro en HCl (1:3), diluir la solución a 100 ml., y reprecipitar los hidróxidos como se describió anteriormente. Filtrar la solución y lavar los precipitados con dos porciones de 10 ml. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  caliente (20 g. por litro). Transferir el papel filtro con precipitado a un crisol de platino a peso constante, caliéntese lentamente hasta que los papeles se carbonicen y finalmente calcínese a una temperatura comprendida entre 1000 y 1100 °C, hasta peso constante, teniendo cuidado de evitar la reducción y pésese como grupo hidróxido de amonio.

c) Cálculos. El porcentaje de óxidos se calcula mediante la ecuación:

$$\% \text{ de Oxidos} = \frac{\text{Peso de los Oxidos}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

## OXIDO DE CALCIO

### REACTIVOS

Solución valorada de permanganato de potasio (0.18 N). Se pe san aproximadamente de 5.63 a 5.64 g. de permanganato de potasio puro, disuélvase el permanganato en un litro de agua, contenida en un matraz de 1.5 L. de capacidad o mayor, caliéntese la solu-- ción hasta que hierva y manténgase así durante 15 a 20 min., evi-- tando que la ebullición sea tumultuosa; también puede calentarse solo hasta cerca del punto de ebullición, pero en este caso, el -- calentamiento debe prolongarse una hora. En los dos casos, des -- pués de dejar enfriar la solución, se filtra en lana de vidrio -- muy fina, en asbesto purificado o lo que es más cómodo, en un fil-- tro de vidrio y guardar la solución en frasco de vidrio ámbar os-- curo.

Valoración de la Solución de Permanganato de Potasio. Se pe san con exactitud 0.75 g. de oxalato de sodio Q.P. previamente se cado a 100 - 110 °C, y se coloca en un matraz erlenmeyer; se dis-- uelve en 200 c.c. de agua y se le agrega 10 c.c. de ácido sulfúri-- co (1:1). La solución se calienta a 70 °C y se titula dejando -- caer la solución de permanganato lentamente y agitando el matraz, hasta que se produzca un color rosa permanente. Si la lectura de la bureta es 62.77 ml., la solución contiene 0.0056357 g. de per-- manganato de potasio por mililitro, lo cual es exactamente equiva-- lente a 0.005 g. de CaO. Debido a impurezas y deterioro de la bu--

reta, la lectura en la valoración usualmente no es 62.77 ml.  
Calcule el equivalente de la solución de permanganato en gramos  
de CaO por mililitro como sigue:

$$E = \frac{0.31335}{V}$$

donde:

V = volúmen en mililitros de la solución de  $\text{KMnO}_4$  requeridos para  
0.75 g. de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

E = equivalente de la solución de permanganato en gramos de CaO  
por mililitro.

0.31335 = 62.77 multiplicados por 0.005

Nota. Se intenta que la solución sea equivalente a 0.005 g.  
de CaO por ml., o uno por ciento de CaO en una muestra de 0.5 g. -  
por cada ml. Los números 0.0056357 y 62.77 son obtenidos como si-  
gue: 0.005 g de CaO multiplicados por la relación molecular de --  
2  $\text{KMnO}_4$  a 5 CaO dan 0.0056357 g de  $\text{KMnO}_4$ , 0.75 g de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  multi-  
plicados por la relación molecular de 2  $\text{KMnO}_4$  a 5  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan ----  
0.35375 de  $\text{KMnO}_4$ ; 0.35375 g divididos entre 0.0056357 g por ml --  
dan 62.77 ml.

#### PROCEDIMIENTO

a) Al filtrado de los hidróxidos, se agregan unas cuantas go-  
tas de hidróxido de amonio y se lleva a ebullición. Adicionar a -  
la solución hirviendo, 30 ml de solución caliente de oxalato de -  
amonio (50 g por litro) y continúe la ebullición durante 5 a 10  
min., entonces dejar reposar la solución por 15 a 20 minutos.

Filtrese y lávese con agua caliente varias veces, apartando el --  
filtrado para la determinación de MgO. El precipitado de Calcio --  
se pasa a el vaso donde se efectuó la precipitación, y agregar --  
200 ml de agua y 10 ml de ácido sulfúrico (1:1). Calentar la so--  
lución casi a ebullición y titular con la solución valorada de --  
permanganato de potasio a un color rosa permanente. Adicionar el  
papel filtro y macerarlo, continuando la titulación lentamente --  
hasta que el color rosa sea permanente por 10 seg.

b) Cálculos. Calcule el porcentaje de CaO como sigue:

$$\% \text{ de Oxido de Calcio} = EV \times 200$$

donde:

E = equivalente de la solución de  $\text{KMnO}_4$  en gramos de CaO por ml.

V = mililitros de la solución de  $\text{KMnO}_4$  requeridos para la muestra

200 = 100 dividido entre el peso de la muestra (0.5 g).

## CXIDO DE MAGNESIO

### REACTIVOS

Solución de nitrato de amonio para lavar (1:8). Disuelva 100 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en agua, adicione 200 ml de hidróxido de amonio y diluya a un litro.

Solución de fosfato de amonio dibásico. Disolver 250 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  por litro.

### PROCEDIMIENTO

a) Acidifique el filtrado apartado en la determinación de  $\text{CaO}$  con ácido clorhídrico y concentre el volumen aproximadamente a 150 ml. Adicione a esta solución 10 ml de solución de fosfato de amonio dibásico y enfríe la solución en un baño de agua helada. Después de enfriar, agregue hidróxido de amonio gota a gota mientras agita constantemente, hasta que el fosfato amónico de magnesio cristalino comience a formarse, y después en exceso moderado (5 a 10 por ciento de el volumen de la solución), continuando la agitación por algunos minutos. Dejar reposar la solución unas ocho horas cuando menos en una atmósfera fría, y entonces filtre.

b) Desdólese el papel filtro y usando agua caliente, lávese el precipitado dentro del vaso donde se efectuó la precipitación. Enjuáguese el papel filtro con ácido clorhídrico caliente (1:4) y nuevamente con agua caliente; si es necesario, agréguese más  $\text{HCl}$  caliente (1:4) para disolver el precipitado. Dilúyase la solución

a 100 ml, agregue un mililitro de fosfato de amonio dibásico, y --  
después añada hidróxido de amonio gota a gota, mientras agita --  
constantemente, hasta que el precipitado esté de nuevo formado --  
como se describió anteriormente y el hidróxido de amonio esté en  
exceso moderado. Enfrie, deje reposar por dos horas, filtre y la-  
ve con dos porciones de 10 ml cada una de nitrato de amonio.

Poner el papel filtro con el precipitado en un crisol de pla  
tino tarado, lentamente carbonizar el papel y quemar cuidadosament  
te el carbón resultante. Calcinar el precipitado a una temperatura  
comprendida entre 1100 y 1200 °C, hasta peso constante, teniendo  
cuidado para evitar la fusión del pirofosfato. Enfriar en deseca-  
dor y pesar.

c) Cálculos. Calcule el porcentaje de óxido de Magnesio como  
sigue:

$$\% \text{ de Oxido de Magnesio} = W \times 72.4$$

donde:

$$W = \text{gramos de } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$$

72.4 = relación molecular de 2 MgO a  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (0.362) dividida en-  
tre el peso de la muestra empleada (0.5 g) y multiplicada  
por cien.

## RESIDUO INSOLUBLE

### PROCEDIMIENTO

a) A un gramo de la muestra, agregue 10 ml de agua fría y 5 ml de HCl. Caliente la solución suavemente y triture el material con el extremo aplanado de un gendarme por algunos minutos hasta que sea evidente que la descomposición del cemento sea completa. Diluya la solución a 50 ml y digiera por 15 minutos a una temperatura cercana a la ebullición. Filtrar el residuo, lavar seis veces con agua caliente apartando el filtrado para la determinación del Anhídrido Sulfúrico y digiera el papel filtro y su contenido en cien mililitros de hidróxido de sodio (10 g por l), mantenga la solución a una temperatura cercana al punto de ebullición por espacio de 15 min. Usando rojo de metilo como indicador, acidifique la solución con HCl y adicione un exceso equivalente a cuatro ó cinco gotas. Filtrar y lavar el residuo doce a quince veces con cloruro de amonio caliente (20 g por litro). Calcinar el residuo en un crisol tarado de 900 a 1000 °C., enfriar en un desecador y pesar.

b) Cálculos. Calcule el porcentaje de Residuo Insoluble multiplicando el peso de Residuo Insoluble obtenido en gramos por cien.

## ANHIDRIDO SULFURICO

### PROCEDIMIENTO

a) Al filtrado ácido obtenido en la determinación del Residuo Insoluble, diluirlo a 250 ml y calentar a ebullición. Agregar lentamente, gota a gota 10 ml. de cloruro de bario caliente (100 g por litro) y continúe la ebullición hasta que el precipitado esté bien formado y manténgase la solución en baño maría tres horas mínimo, preferiblemente un tiempo mayor. Filtre el precipitado, lave, transfiera el papel filtro y su contenido a un crisol de platino a peso constante y lentamente carbonice y consuma el papel sin que se forme flama. Enseguida calcínese a una temperatura comprendida entre 800 y 900 °C., enfríese en un desecador y pésese el Sulfato de Bario.

b) Cálculos. Calcule el porcentaje de  $\text{SO}_3$  como sigue:

$$\% \text{ de } \text{SO}_3 = W \times 34.3$$

donde:

$W$  = peso en gramos de sulfato de bario

34.3 = relación molecular de  $\text{SO}_3$  a  $\text{BaSO}_4$  (0.343) multiplicada por 100.

## PERDIDA POR CALCINACION

### PROCEDIMIENTO

a) Pesar un gramo de muestra en un crisol de platino con tapa y puesto a peso constante. Calentar en la mufla entre 900 y - 1000 °C por espacio de quince minutos y repítase el calentamiento por lapsos de cinco minutos, hasta peso constante.

b) Cálculos. Calcule el porcentaje de pérdida por calcinación multiplicando la pérdida en peso en gramos por cien.

## OXIDO FERRICO

### REACTIVOS

- a) Solución de Cloruro Estanoso. Disuelva 5 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml de ácido clorhídrico y dilúyase a 100 con agua. Agregue granalla de estaño libre de fierro, hirviendo la solución hasta que se aclare y conserve la solución en frasco gotero que contenga estaño metálico.
- b) Mezcla de Acido Fosfórico y Sulfúrico. Agregue lentamente mientras agita, 150 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (de gravedad específica 1.71) y 150 ml de ácido sulfúrico a 500 ml de agua, y después diluir a un litro y mezclar.
- c) Indicador Difenilamina. Disuélvase un gramo de difenil amina en 100 ml de ácido sulfúrico.
- d) Solución valorada de Dicromato de Potasio (1 ml = 0.004 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Disuelva 2.457 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en agua y diluya a un litro. Titule la solución con alambre de fierro estándar de contenido de fierro conocido, como se indicará posteriormente en el procedimiento, usando un peso del alambre de fierro que origine una titulación aproximadamente igual a la requerida por la muestra de cemento en cuestión. Calcule el equivalente de la solución en gramos de óxido férrico por mililitro multiplicando el peso en gramos del fierro en la cantidad de alambre empleada por 1.43 (relación molecular de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 2Fe) y dividiendo por el volumen en mililitros de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  requerido.

## PROCEDIMIENTO

a) A un gramo de la muestra agregue 40 ml de agua fría, agite, y adicione 15 ml de HCl. Caliente la solución y triture el cemento con el extremo aplanado de un gendarme, hasta que sea evidente que la descomposición del cemento es completa.

Caliente la solución a ebullición y trátela con la solución de cloruro estanoso, agregandola gota a gota y agitando, hasta que la solución se decolore. Agregue una gota en exceso y enfrie la solución a temperatura ambiente. Enjuague el interior del vaso con agua, y adicione 10 ml de una solución fría y saturada de cloruro mercuríco. Agite la solución vigorosamente por un minuto, adicione 15 ml de mezcla  $H_3PO_4 - H_2SO_4$  y tres gotas de indicador difenilamina y diluya a 150 ml con agua fría. Titule con la solución valorada de dicromato de potasio. El punto final es tomado como el punto en el cual una gota cause una coloración morada intensa que no cambia con más adición de la solución valorada de  $K_2Cr_2O_7$ .

b) Cálculos. Calcule el porcentaje de Oxido Férrico como sigue:

$$\% \text{ de Oxido Férrico} = EV \times 100$$

donde:

E = equivalente de la solución valorada en gramos de  $Fe_2O_3$  por ml

V = mililitros de solución de dicromato requeridos para la muestra de un gramo usada.

## OXIDO DE ALUMINIO

Para obtener la cantidad de óxido de aluminio, se resta al -- total de los óxidos de aluminio y fierro determinados anteriormente, el contenido de óxido férrico.

## OXIDO DE CALCIO NO COMBINADO O CAL LIBRE

### REACTIVOS

a) Indicador Fenolftaleina. Disuelva un gramo de fenolftaleina en 100 ml de etanol absoluto, y neutralice la solución con NaOH disuelto en etanol absoluto.

b) Solvente Glicerol - Etanol. Prepare una solución compuesta de una parte en volumen de Glicerol (Nota 1) y cinco partes en volumen de etanol absoluto (Nota 2). Por cada litro de solución añádase 2 ml de el indicador. Si el solvente es incoloro, agregue una solución diluida de NaOH en etanol absoluto hasta que aparezca una coloración ligeramente rosada. Si el color inicial es rosa decolórese con la solución valorada de acetato de amonio (inciso c) y añádase la solución de hidróxido de sodio hasta que aparezca el color rosado. Caliente 60 ml del solvente a ebullición, si el color rosa persiste, adicione una pequeña gota de la solución valorada de acetato de amonio (0.02 ml equivalentes a 0.0001 g de  $\text{CaO}$ ) a el solvente caliente. Si el color rosa no desaparece, el -

solvente contiene demasiado álcali, el cual debe ser neutralizado. Si el solvente se guarda por un período de tiempo considerable, - puede volverse ligeramente ácido debiendo chequearse, y si hay necesidad, reajustarlo de tiempo en tiempo (Nota 4)

Nota 1.- El glicerol debe cumplir con los requerimientos para glicerol de la Sociedad Química Americana.

El agua usualmente no es incluida por el fabricante en la lista de impurezas pero generalmente se encuentra presente. El contenido de agua no debe exceder el 5 %. La prueba puede hacerse con un picnómetro a 25 °C y la gravedad específica a 25/25 °C no debe ser menor de 1.249.

Nota 2.- El etanol absoluto puede ser reemplazado por etanol anhidro desnaturalizado de acuerdo a la fórmula número 3a ó 2b de la U.S. Bureau of Internal Revenue. El alcohol es de 95 % de etanol y 5% de metanol de acuerdo con la fórmula 3a ó 99.5 % de etanol y 0.5 % de benceno de acuerdo con la fórmula 2b.

Nota 3.- Mientras que un solvente que es exactamente neutro - en el punto de ebullición es el ideal, su preparación es difícil debido a que el punto final no se aprecia claramente, y al peligro de agregar demasiado acetato de amonio. El error debido a alcalinidad ligera no es mayor del 0.01 % en una determinación de CaO libre y puede ser despreciado.

Nota 4.- La glicerina y el etanol son altamente higroscópicos. Debiéndose evitar su contaminación con agua y el CO<sub>2</sub> del aire.

c) Solución Valorada de Acetato de Amonio (1 ml = 0.005 g de CaO). Prepare una solución estándar de acetato de amonio en etanol absoluto como sigue: Disuelva 16 g de acetato de amonio cristalizado en un litro de etanol, estandarice esta solución titulando con óxido de calcio puro que provenga de la calcinación reciente a 900 - 1000 °C de carbonato de calcio puro o de oxalato de calcio, hasta peso constante y déjese enfriar en desecador. Realice las siguientes operaciones en sucesión rápida: Pulverice el óxido de calcio en mortero de ágata y póngase de 0.05 a 0.06 g en un matraz erlenmeyer seco de 250 ml y agréguese 60 ml del solvente. Para evitar que se formen grumos de CaO en el fondo del matraz, póngase antes de introducir el óxido de calcio y el solvente, algunos granos secos de arena de cuarzo. Agítese el matraz para dispersar el óxido de calcio; póngase un condensador de reflujo con tubo de diámetro aproximado de 6 mm y de 50 a 60 cm de largo y póngase a hervir.

La ebullición debe ser continua y moderada, evitando proyecciones y una evaporación excesiva. Después, quítese del condensador y titúlese inmediatamente con la solución de acetato de amonio mientras el líquido esté próximo a la ebullición. Vuélvase a colocar el condensador y hágase hervir la solución, repítase la titulación a intervalos, agitando constantemente el matraz entre las titulaciones para reducir el tiempo requerido para hervir.

En general los intervalos pueden ser de 20 min. pero dependerán principalmente de la rapidez de disolución del óxido de calcio.

En un principio los intervalos pueden ser de 5 a 10 min. y de 30 min. a una hora al final. Si la solución contiene una gran cantidad de CaO disuelta y su ebullición es continuada por un largo tiempo sin titular, pueden formarse cristales (probablemente glicérido de calcio) que se disuelven lentamente e incrementar el tiempo necesario para que la titulación se complete. La titulación es completa cuando después de una hora de ebullición no aparece el color rosado. Se recomienda que la titulación se haga siempre cuando la solución esté hirviendo, ya que el punto final no será el mismo para una solución caliente que para una fría. Si el punto final es determinado exactamente, la solución cambiará a rosa al enfriarse, y esto puede servir como una evidencia de que el punto final no ha sido rebasado apreciablemente.

Calcúlese el equivalente (E) de la solución en gramos de CaO por cc. según la siguiente fórmula:

$$E = \frac{P}{V}$$

donde:

P = peso en gramos de CaO empleado en la titulación

V = volúmen en c.c. de solución de acetato de amonio requerido en la titulación.

#### PROCEDIMIENTO

a) Póngase un gramo de cemento en un matraz erlenmeyer seco de 250 ml, agregue 60 ml de solvente y procédase igual que en la valoración del acetato de amonio.

Nota 1.- Como el método no distingue entre CaO Libre e Hidróxido de Calcio Libre, cualquier cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre que pueda estar presente, será incluida en la determinación y calculada como Cal Libre.

Nota 2.- La muestra debe ser lo suficientemente fina que pase completamente a través de un tamiz del número 200 (4 micras).

Nota 3.- Evítese añadir exceso de acetato de amonio durante la titulación para que no reaccione con los silicatos y aluminatos de calcio.

Nota 4.- Si es necesario interrumpir la titulación quítese el matraz, añádase juntamente la cantidad de acetato de amonio requerida para decolorar la solución y tápese herméticamente. Antes de reanudar la titulación hiérvase la mezcla.

b) Cálculos. Calcule el porciento de Cal Libre como sigue:

$$\% \text{ de Cal Libre} = EV \times 100$$

donde:

E = equivalente de la solución de acetato de amonio en gramos de óxido de calcio por mililitro.

V = mililitros de la solución de acetato de amonio requeridos por la muestra.

Existe un método alternativo para la determinación de la Cal Libre que utiliza  $\text{BaCl}_2$  ó  $\text{NaCl}$  anhidros para acelerar la disolución de la Cal Libre. Si se usa el cloruro de bario anhidro, disolverlo en el solvente sobre la base de 1 g por 60 ml de solvente antes de que el solvente esté neutralizado (Nota).

Si es usado cloruro de sodio, adicione 0.5 g de él a el matraz erlenmeyer que contiene solvente y CaO preparado recientemente o a la muestra según sea el caso, al inicio de la valoración o determinación.

Nota.- Una manera conveniente de preparar una gran cantidad de solvente es calentar  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 120 a 130 °C por algunas horas, disolverlo en glicerol caliente (100 a 125 °C) sin triturarlo, y mezclando la solución con etanol. Si la sal es deshidratada a una temperatura mucho más alta, puede ser lenta su disolución en glicerol caliente o solvente, aún cuando se muele.

#### PROCEDIMIENTO

Determine la Cal Libre en el cemento como se indicó en el método anterior, con las siguientes excepciones:

- 1).- use cloruro de bario anhidro o cloruro de sodio
- 2).- el punto final es considerado alcanzado, cuando el contenido de Cal Libre de la muestra no aumenta más del 0.5 % durante la última hora de ebullición (Nota)

Nota.- Si la ebullición es prolongada demasiado tiempo, la muestra puede descomponerse parcialmente y el punto final puede ser enmascarado por productos de descomposición coloridos. Este método alternativo tiene una tendencia a dar resultados más altos que el método descrito anteriormente. Los resultados por el método alternativo deben ser chequeados por el otro método.

## V.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

A diferencia de la espectroscopía de emisión, donde los métodos analíticos están basados en la medida del número de átomos excitados en una llama, descarga eléctrica u otro medio, en la es--pectroscopía de absorción atómica, la medida se realiza sobre el número de átomos que permanecen al estado fundamental.

Aunque el fenómeno de absorción atómica fué observado desde el descubrimiento, en el siglo XVIII, de las líneas de Fraunhofer del espectro solar, no fué hasta 1955 cuando Walsh, en Australia demostró que la absorción atómica podía utilizarse en el laboratorio de análisis químico, para determinar cierto número de metales.

### FUNDAMENTOS DE ABSORCION ATOMICA

En un análisis por absorción atómica el elemento fundamental a determinar debe ser reducido a su estado basal vaporizado, y --expuesto al rayo de radiación de la fuente. Este proceso es más --frecuentemente llevado a cabo esparciendo una solución de la muestra, como una fina niebla, dentro de una flama adecuada. La flama tiene una función análoga a la de la celda y solución en la espectroscopía de absorción convencional.

Considerando brevemente las condiciones que rigen la forma --ción de los átomos libres a la temperatura de la llama o de una --descarga, es posible demostrar mediante el principio de Boltzmann que a cualquier temperatura dada  $T$ , el número de átomos excitados

"N<sub>j</sub>" se relaciona con el número de átomos al estado fundamental "N<sub>0</sub>" según la siguiente ecuación:

$$N_j = N_0 \left( \frac{P_j}{P_0} \right) \exp \left( - \frac{E_j}{kT} \right) \dots \text{(V-E1)}$$

donde "k" es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg/grado), "T" es la temperatura en grados Kelvin y E<sub>j</sub> es la diferencia de energía en ergs entre el estado excitado y el estado fundamental. Las cantidades "P<sub>j</sub>" y "P<sub>0</sub>" son respectivamente, los pesos estadísticos de los estados de energía E<sub>j</sub> y E<sub>0</sub>.

La relación N<sub>j</sub>/N<sub>0</sub>, proporción de átomos excitados, es por tanto, una función de la temperatura. El valor de ésta relación ha sido calculado para distintos elementos a diferentes temperaturas, las cifras obtenidas se indican en la siguiente tabla:

TABLA V-E1

Valores de N<sub>j</sub>/N<sub>0</sub> para las líneas de resonancia de diferentes elementos.

Línea de Resonancia	2000 °K	3000 °K	4000 °K	5000 °K
Cs 852.1 mμ	4.44x10 <sup>-4</sup>	7.24x10 <sup>-3</sup>	2.89x10 <sup>-2</sup>	6.82x10 <sup>-2</sup>
Na 589.0 mμ	9.86x10 <sup>-6</sup>	5.88x10 <sup>-4</sup>	4.44x10 <sup>-3</sup>	1.51x10 <sup>-2</sup>
Ca 422.7 mμ	1.21x10 <sup>-7</sup>	3.69x10 <sup>-5</sup>	6.03x10 <sup>-4</sup>	3.33x10 <sup>-3</sup>
Zn 213.9 mμ	7.29x10 <sup>-5</sup>	5.58x10 <sup>-10</sup>	1.48x10 <sup>-7</sup>	4.32x10 <sup>-6</sup>

De lo anterior podemos obtener dos conclusiones; aún en el caso de elementos fácilmente excitables como el sodio y el potasio, la proporción de átomos excitados es muy pequeña, ésta relación varía considerablemente con la temperatura, por eso se había ----

supuesto que los métodos analíticos basados en la medida de la radiación emitida serían insensibles y no reproducibles debido a las variaciones de temperatura del período reducido, característico de la mayor parte de las descargas. En un método en el que solo se determinan los átomos al estado fundamental, estos dos inconvenientes se superan en gran parte.

Este método constituye la espectroscopía de absorción atómica, su fundamento consiste en la elección de un medio para contener los átomos libres de los elementos que se van a determinar (que existen tanto en el estado excitado como en el fundamental), y en hacer pasar a través de ellos un haz de luz de exactamente la misma longitud de onda que la emitida por los átomos al estado excitado. La intensidad de dicho haz se mide antes y después de haber pasado a través de los átomos absorbentes al estado fundamental, siendo la cantidad de energía absorbida directamente proporcional al número de átomos presentes.

#### CARACTERÍSTICAS ESENCIALES DE UN SISTEMA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En absorción atómica un sistema práctico de trabajo consta de tres partes: una fuente de radiación, un medio para transformar la muestra a analizar en átomos libres y un sistema para medir el grado de absorción de la radiación.

FUENTE.- El tipo de fuente viene limitado por la naturaleza del proceso mismo de absorción de tipo atómico. Si se utilizara un espectrómetro de gran dispersión para descubrir el perfil de la

línea de absorción de un elemento dado, se observaría que la anchura media de ésta línea, es decir la anchura de la línea en la mitad de su intensidad, sería del orden de  $0.02 \text{ \AA}$ .

Para medir el grado de absorción es necesario aislar una banda del espectro situada en el centro de la línea de absorción y con una anchura de preferencia inferior a su anchura de absorción, nunca superior. Si en la figura V-F1 se utiliza un haz monocromático de anchura AA, la mayor parte de su radiación no es absorbida por su línea de absorción, siendo entonces el efecto sobre el detector muy pequeño.

Sin embargo, si se utiliza un monocromador con una anchura de banda muy estrecha, por ejemplo BB en la figura V-F1 entonces la proporción por la que este haz es absorbido está más directamente relacionada a la potencia de la línea de absorción; por esta razón no es posible utilizar un blanco continuo para medir la intensidad de absorción, a menos que el detector lleve también incorporado un monocromador de resolución altamente elevado.

La solución práctica consiste en utilizar una fuente que proporcione líneas de emisión libres de influencias de ensanchamiento, además de un monocromador que aisle la parte del espectro donde se produzca la línea de emisión y la de absorción correspondiente. Así se elimina la interferencia procedente de otras líneas de la fuente no absorbidas.

Esta situación se ilustra también en la figura V-F1, BB re-

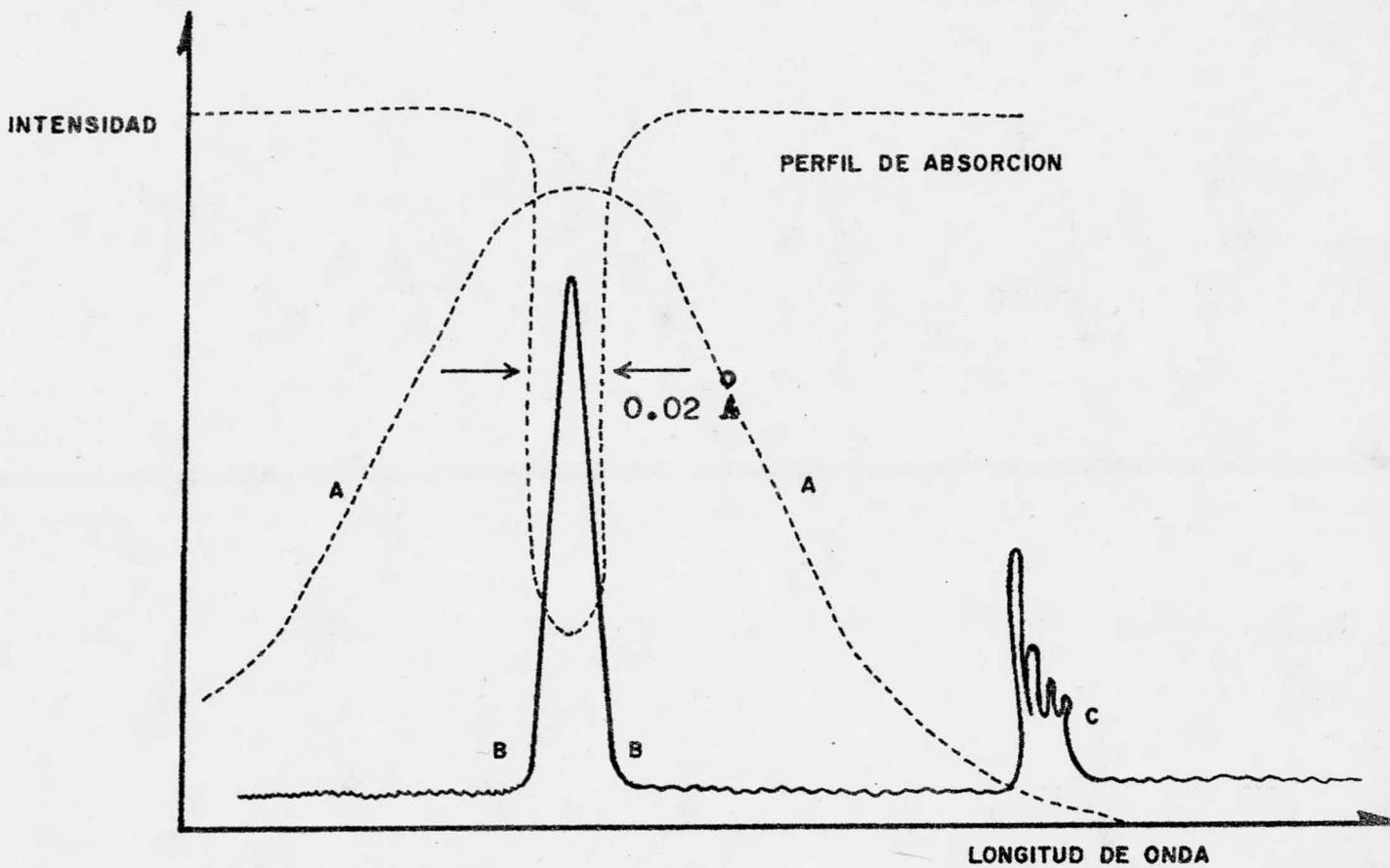


FIG. V-F1

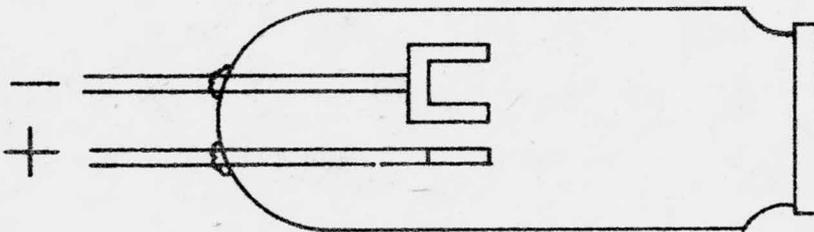


FIG. V-F2

FIG. V-F1:

AA: paso de banda del monocromador

BB: línea de emisión del cátodo hueco

FIG. V-F2: Lámpara de cátodo hueco

presenta la línea de emisión estrecha procedente de la fuente y AA el paso de la banda del monocromador, para evitar que las -- líneas de emisión de C no deseadas alcancen el detector.

Las lámparas de descarga de cátodo hueco dan lugar a líneas de emisión con características correctas y lo mismo ocurre con ciertos tipos de descargas de elevada presión. Ambas pueden ser utilizadas cuando son disponibles, aunque son preferibles las -- primeras, ya que se pueden construir para una serie más extensa de elementos.

Una lámpara típica de cátodo hueco Fig. V-F2 consiste en -- una envoltura de vidrio de unos 15 cm de largo y 5 cm de diámetro. Introducidos en su interior se encuentran el cátodo, copa metálica que contiene el elemento a excitar y el ánodo, formado simplemente por una varilla de tungsteno. La lámpara cerrada -- contiene un gas de arrastre (generalmente argón) a una presión de unos 4 mm de mercurio. Se elige la presión del gas, así como el voltaje aplicado, para que la descarga quede confinada en el interior del cátodo. Esta consta fundamentalmente del espectro de arco del elemento, no ensanchado por efectos eléctricos, magnéticos, de presión o Doppler.

LLAMA. Gases.- La llama de combustión es uno de los medios productores de átomos más conveniente y eficaz. La propia llama es un vehículo para reacciones exotérmicas de distinta comple-- jidad, pero la temperatura alcanzada convenientemente elevada -- y las reacciones mismas, pueden ser controladas para producir -- las mejores condiciones químicas para atomizar varios elementos

diferentes.

La llama de aire/propano a la temperatura de unos 1950 °C es la más sensible para los metales alcalinos y para aquellos elementos cuyos compuestos no son estables a dicha temperatura. La llama no luminosa de aire/acetileno a 2450 °C es la más adecuada para gran parte de las determinaciones de rutina, en particular para los elementos corrientes como el Magnesio, Calcio, Hierro, los metales de transición, etc. Las llamas luminosas de aire/acetileno producen las condiciones reductoras necesarias para algunos -- elementos que forman óxidos refractarios, caso del estaño, bario, cromo y molibdeno. Pero otros elementos que forman óxidos aún más refractarios, como ocurre con el Aluminio, Titanio, Vanadio, Tántalo etc., necesitan una llama de temperatura mucho más elevada.

Se puede obtener una buena llama quemando acetileno con óxido nitroso. Su temperatura alcanza unos 3000 °C (sólo ligeramente -- inferior a la del oxiacetileno), y además presenta la considerable ventaja de tener una velocidad de combustión aproximadamente igual a la del aire/acetileno, por lo que su uso en el laboratorio es de mayor seguridad y fácil manejo.

Nebulizadores.- La muestra líquida se introduce en la llama mediante un "nebulizador" (se prefiere éste término, ya que la "atomización se reserva mejor para su significado literal).

Generalmente, los nebulizadores son del tipo de los pulverizadores de escencias, y los diseños difieren únicamente en los detalles. El aire, a la velocidad de 4-5 litros/min., pasa a través --

de un tubo capilar cuyo extremo se introduce directamente en la muestra, mientras la muestra es arrastrada por la corriente de aire en forma de gotitas, la niebla pasa a través de un anillo circular ancho, a la cámara de pulverización ó mechero. El tamaño de las gotitas es muy variable, pero puede clasificarse en dos categorías, las mayores, que constituyen la masa de la niebla y las menores, que incluyen los "glóbulos de plato" y los fragmentos producidos por roturas mecánicas de las gotitas mayores.

Cuando se utiliza un mechero de "inyección directa", toda la pulverización pasa al mechero, sin embargo, si las gotitas mayores se depositan en la pared ó el flujo las destruye y el líquido resultante es deshechado. Sólo las pequeñas gotitas, que constituyen un 10 % de la muestra original, pasan por el mechero.

Mecheros.- Como en la fotometría de flama, los mecheros pueden ser de inyección directa (consumción total) o del tipo de cámara de niebla. Los de inyección directa, que generalmente comprenden el nebulizador, reciben toda la muestra líquida, tanto las gotitas grandes como las pequeñas. Las gotitas pequeñas se evaporan rápidamente con el calor de la llama, e incluso se piensa que la evaporación total del solvente se produce antes de que alcancen la llama, pero se sabe que las gotitas mayores permanecen al estado líquido hasta que no han alcanzado los niveles superiores de la llama. Por lo tanto, el mechero de inyección directa puede sólo producir muy pocos átomos más que el de cámara de niebla.

El diseño del mechero de inyección directa es necesariamente

circular y no puede usarse convenientemente para proporcionar un medio de absorción continuo para la absorción atómica. En la absorción atómica, los instrumentos que emplean el mechero de inyección directa, generalmente están constituidos por tres o más mecheros montados en serie a lo largo del recorrido óptico. Esto puede ser un inconveniente debido a la elevada velocidad total de la muestra y por ser éste tipo de mecheros acústicamente muy ruidosos. El sistema de cámara de niebla permite que la niebla fina sea conducida a través de una ranura del mechero, de tamaño conveniente, para producir una "célula de llama" de espesor continuo para la absorción. La eficacia de esta clase de mecheros es debida a que las especies absorbentes se hallan concentradas por la estrechez de la llama, cuya longitud puede ser superior a los 10 cm y así se alcanza una absorción mayor por unidad de material absorbente. El espesor actual probablemente no tiene importancia dentro de ciertos límites, siempre que las velocidades de flujo del aire, de la muestra y del gas sean mantenidas constantes a través de la rendija del mechero.

Se utilizan rendijas de diferente anchura para mezclas de gases de velocidades de combustión altas y bajas, una anchura de rendija adecuada para el propano/aire, por ejemplo, permitiría que una mezcla de acetileno/aire se inflamara en la cámara de niebla haciendo explosión. Las dimensiones del mechero para la llama de óxido nitroso/acetileno son de gran importancia. Se utiliza un espesor pequeño (5 cm) para mantener la temperatura lo más alta -

posible en el centro de la llama, asegurando a la vez que la velocidad de flujo a través de la rendija del mechero sea mayor que la velocidad de combustión. Cuando se utiliza esta llama, también tiene importancia que la velocidad de flujo de cada gas sea superior a la velocidad de combustión para evitar una succión cuando se apague la llama. En la tabla V-T2 se resumen las mezclas de combustión más importantes, las temperaturas operatorias y los elementos para los cuales son más adecuadas.

TABLA V-T2  
TEMPERATURA DE LLAMA

LLAMA	TEMP. APROX. (°C)	TIPOS DE ELEMENTOS PARA LA QUE ES ADECUADA
aire/gas de carbón	1800	Elementos alcalinos, Zn, Cu, Cd, Pb etc.
aire/propano	1900	Como anteriormente, más otros elementos volátiles y metales nobles.
aire/acetileno (pobre)	2300	Buena para alcalinotérreos, adecuada para muchos elementos
aire/acetileno (rica)	2300	Sn, Ba, Cr, etc.
N <sub>2</sub> O/acetileno	2955	Elementos refractarios: Al, Be, V, Ti, Ta, Si, etc.

No hay duda de que la llama más universalmente utilizada es la --

de aire/acetileno, aunque la de aire/propano puede dar una mejor sensibilidad para los álcalis y otros elementos ionizables; y la de óxido nitroso/acetileno es indispensable para los elementos que forman óxidos refractarios.

#### DESCRIPCION DEL APARATO

En el trabajo experimental se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Bausch & Lomb modelo AC2-20, el cual contiene un espectrofotómetro, una fuente de poder, un compartimento para las lámparas, un equipo para control de gas, un compartimento para el quemador, lámparas de cátodo hueco y reguladores de presión para el combustible y el gas soporte (comburente).

#### Lámparas de Cátodo Hueco

Las lámparas de cátodo hueco tienen una envolvente de vidrio llena con un gas noble a baja presión. En operación, el gas se ioniza y lleva la corriente entre los electrodos. Los átomos del material del cátodo (los cuales son también del elemento a ser analizado), reciben energía del gas confinado y emiten luz de longitudes de onda específicas. Una de estas longitudes de onda será absorbida más eficientemente por los átomos en la flama. Esta longitud de onda constituye la llamada "Linea de Resonancia".

## Compartimento de las Lámparas

El compartimento de las lámparas contiene una combinación rotante lente-espejo, un botón selector de lámpara, tres cabezales para las lámparas, tres enchufes para las lámparas y tres lámparas de cátodo hueco.

Cuando el botón selector de lámpara es girado para seleccionar una lámpara, automáticamente rota la combinación lente-espejo para aceptar luz de la lámpara escogida, la cual se encuentra en el modo de operación y recibe corriente alterna de la fuente de poder mientras que las otras dos lámparas permanecen en el modo standby recibiendo corriente continua. Girando los botones de posición de lámpara, es centrada la luz en la rendija de entrada al monocromador. La lámpara es enfocada deslizando la hacia adentro o hacia afuera de su cabezal.

## Fuente de Poder

La fuente de poder suministra corriente regulada, continua o alterna para una de las tres lámparas de cátodo hueco. En frente del equipo hay tres botones para el control de corriente en la lámpara y un conmutador de modulación.

El botón de la lámpara A nos cambia a la lámpara A y controla la cantidad de corriente fluyendo en ella, de la misma forma para los botones B y C, respectivamente. Girando el conmutador de modulación conecta una señal alterna de 133 Hz. a el regulador de corriente para la lámpara de cátodo hueco en el modo de

operación y produce luz alterna. Para operación normal el Conmutador de Modulación debe estar en la posición ON. La misma señal de 133 Hz. pasa continuamente al receptor del Espectro fotómetro.

Esta señal de 133 Hz. elimina interferencias de fuentes de emisión continua (la flama) y de señales de otras frecuencias (luz del laboratorio de la misma frecuencia).

El botón de encendido de la Fuente de Poder tiene dos posiciones: OFF que es la posición de apagado y REMOTE que enciende la Fuente de Poder y permite la selección de la lámpara con el botón selector de lámpara.

#### Equipo para Control de Gas

Este equipo controla el flujo de combustible y de comburente hacia el quemador. Consta de dos rotámetros para regular el flujo de combustible, uno de ellos lo regula de 0.6 a 5 scfh (pies cúbicos estandar por hora) y el otro de 2 a 20 scfh. Contiene además un rotámetro para regular el flujo de comburente (gas soporte).

#### Compartimento de Tubos

Este contiene el lente colimador, el cual enfoca la luz de la lámpara de cátodo hueco en la rendija de entrada del Monocromador. El Compartimento de Tubos también alberga las mangueras de combustible, aire aspirador, la palanca y la plataforma para

la muestra.

La solución muestra es colocada en un vaso sobre la plataforma de muestra. Cuando la palanca de la muestra es bajada, la solución es succionada a través de la línea de muestra hacia el Aspirador.

#### Compartimento para el Quemador

El proceso de absorción atómica toma lugar dentro de el -- Compartimento para el quemador. La unidad consiste de un quemador ajustable, una cámara de premezclado, un aspirador, un diafragma iris y un sistema de ignición. La operación de esta unidad puede ser dividida en dos secciones:

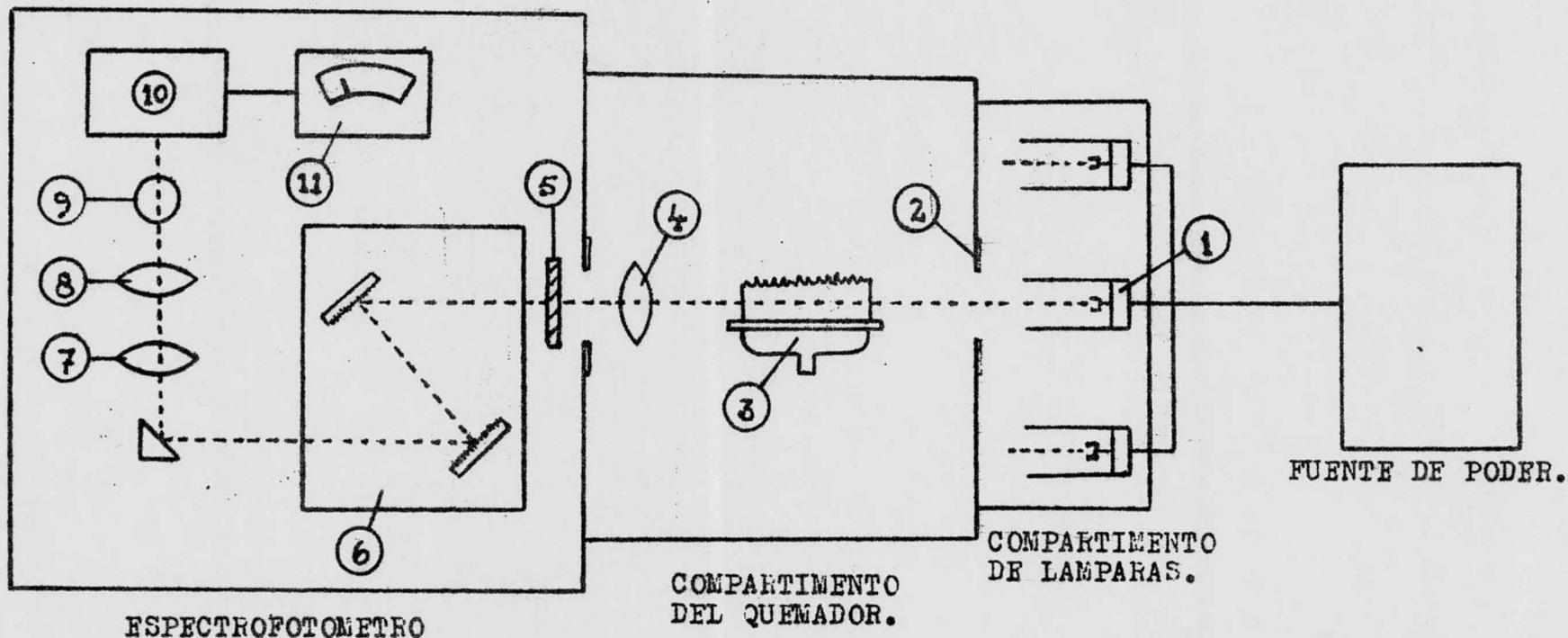
#### Optica

La luz de el compartimento de las lámparas pasa a través de el diafragma iris ajustable y es enfocada en el centro de la flama. Los átomos de la muestra solución dentro de la flama -- absorben ciertas longitudes de onda de luz correspondiente a la estructura atómica del elemento, pasa entonces a través del lente colimador y entra a la rendija de entrada del monocromador.

#### Sistema Fotométrico

El sistema fotométrico se encuentra constituido por un espectrofotómetro de un solo haz de alta confiabilidad. El espectrofotómetro, tiene un rango de operación de 190 a 800  $m\mu$ .

Opticamente como se muestra en la figura V-F3, la luz de la -- lámpara de cátodo hueco pasa a través del lente colimador localizados en el compartimento de tubos. La luz es filtrada si la longitud de onda es mayor de 560 milimicras y es enfocada hacia la rendija de entrada del monocromador. El monocromador tiene un enrejado doble que elimina las líneas espectrales del gas -- confinado de las lámparas y las líneas espectrales de los elementos de la muestra no deseadas. La luz sale del monocromador por la rendija de salida y choca con un espejo, donde es enfocada por un lente enfocante de cuarzo-fluorita y el lente fotomultiplicador sobre la superficie del cátodo del fotomultiplicador. La respuesta del fotomultiplicador pasa a través de un demodulador, un preamplificador para refinar e intensificar la señal . Finalmente, la señal es entonces leída en la escala del tablero del aparato.



- |                            |                                |                                       |
|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Lámpara de cátodo hueco | 5. Filtro                      | 9. Fotomultiplicador                  |
| 2. Diafragma iris          | 6. Monocromador                | 10. Amplificador de corriente alterna |
| 3. Quemador                | 7. Lente afocante              | 11. Tablero de escala                 |
| 4. Lente colimador         | 8. Lente del Fotomultiplicador |                                       |

FIG. V-F1 SISTEMA OPTICO  
ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA  
BAUSCH & LOMB, AC 2 - 20

## TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

El tratamiento de la muestra para su análisis por medio del Espectrofotómetro de Absorción Atómica se hace de la siguiente -- manera.

En una balanza analítica se pesan 0.5 g de la muestra del cemento por analizar, y una vez que se ha separado sílice, según la técnica analítica por vía húmeda, se afora el residuo en un matraz volumétrico de 200 ml. A la solución resultante se le denominará solución (A). Es necesario a partir de esta solución efectuar tres diluciones, para obtener tres soluciones que se denominaran (B), (C) y (D) respectivamente.

### Preparación de las Soluciones

Solución (B).-- Se toma una alícuota de 10 ml de la solución (A), aforando esta cantidad en un matraz volumétrico de 100 ml. Esta solución se usará en la determinación de Sodio y Potasio.

Solución (C).-- Se toma una alícuota de 25 ml de la solución (A), aforando esta cantidad en un matraz volumétrico de 100 ml. Esta solución se usará en la determinación de Hierro.

Solución (D).-- Se toma una alícuota de 1 ml de la solución (A), agregar 5 ml de cloruro de estroncio (ver nota anexa), aforando en un matraz volumétrico de 100 ml. Esta solución se --- usará en la determinación de Calcio y Magnesio.

Nota.-- El cloruro de estroncio actúa como un agente liberador del Calcio y del Magnesio, ya que estos se encuentran en forma de compuestos muy estables que no se descomponen con facilidad en la

llama aire/acetileno.

#### TECNICA DE OPERACION

Una vez revisadas las conexiones eléctricas que alimentan al aparato, se procede a encender el equipo eléctrico del mismo -- (o sea la fuente de poder) mediante el botón correspondiente, a continuación se controla el amperaje hasta ajustar a las condiciones de operación especificadas; para luego encender el equipo de detector, comprobando mediante el encendido del foco indicador respectivo.

Después, se procede a seleccionar la lámpara de cátodo hueco que se usará girando el botón selector de lámparas.

Se elige el quemador adecuado, dependiendo del elemento por analizar y se coloca en su compartimento correspondiente. En el tablero de control se localiza el botón que controla los valores de longitud de onda, ajustando este valor al indicado en las condiciones de operación; procediendo de manera análoga se realiza el ajuste de la anchura de la rendija adecuada, para eliminar líneas no deseadas (Ver figura V-F1).

Para el encendido del mechero se abren las válvulas de los depósitos del gas comburente y combustible, a continuación por medio de las válvulas correspondientes, situadas en el Equipo de Control de Gas se regulan sus flujos a las condiciones de operación especificadas. Una vez hecho esto se procede a encender el quemador mediante la bujía de ignición que se controla con una

palanca que la acerca al quemador, produciéndose una chispa que inicia la combustión de la mezcla de gases en la ranura del quemador.

A continuación se prepara una solución tipo dentro del rango apropiado para el elemento a ser analizado. Se gira el botón de ajuste del 100 %, hasta que la escala marque una lectura exacta de cero absorbancia.

Se coloca una porción de la solución tipo en un vaso de precipitados de 10 ml., colocando el vaso sobre la plataforma de muestra, se baja la palanca de muestra (la escala del tablero registrará una lectura de absorbancia). La sensibilidad puede ajustarse girando el tornillo de la cánula, hacia adentro si la absorbancia es muy baja y hacia afuera si es muy alta. Si la longitud de onda que se utiliza es menor de 260  $m\mu$ , se debe ajustar la válvula del combustible para máxima absorbancia. En seguida se ajusta la altura del mechero para obtener una máxima absorbancia; se registra la lectura de absorbancia para la muestra de la solución tipo y finalmente se determinará la lectura de absorbancia de la muestra de la solución problema, con estos valores se procederá a calcular mediante una proporción directa el porcentaje del elemento contenido en la muestra problema.



TABLA V-TR. CONDICIONES DE TRABAJO

	CALCIO	SODIO	FIERRO	POTASIO	MAGNESIO
Longitud de onda (m $\mu$ )	422.7	589.0	248.3	766.5	285.2
Sensibilidad (ppm.)	0.09	0.31	0.11	0.0830	0.0076
Anchura de Rendija (m $\mu$ )	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5
Corriente de la lámpara (ma.)	10	5	5	10	4
Combustible Gc(scfh.) Pc(psig.)	3.8 6	2.2 6	2.8 6	2.1 6	2.85 6
Gas Soporte (comburente) Ga(scfh.) Pa(psig)	 18 6	 17 18	 18 18	 17 18	 18 18

En donde:

m $\mu$  = milimicras

ppm. = partes por millón

ma = miliamperes

Gc = flujo de combustible (acetileno)  
Pc = presión de combustible  
Ga = flujo de gas soporte (aire)  
Pa = presión de gas soporte  
scfh = pies cúbicos estándar por hora  
psig = unidades de presión manométrica

## VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La parte experimental se llevó a cabo sobre los tipos de cemento portland más empleados en la industria de la construcción los cuales son: Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo V y Tipo IP (Puzolánico).

De cada tipo se tomaron cinco muestras provenientes de diferentes plantas, fabricantes de cemento portland.

En estas muestras se analizaron por vía húmeda: Sílice, -- Alúmina, Oxido Férrico, Oxido de Calcio, Oxido de Magnesio, -- Anhídrido Sulfúrico, Pérdida por Calcinación y Cal Libre y por vía espectrofotométrica: Oxido Férrico, Oxido de Calcio, Oxido de Magnesio, Oxido de Sodio y Oxido de Potasio.

Siendo por tanto, la intención de este trabajo, la comparación del empleo del Espectrofotómetro de Absorción Atómica en relación con los resultados obtenidos por vía Húmeda sobre los componentes mencionados anteriormente. Cabe hacer mención que los resultados obtenidos son el promedio de varias determinaciones analíticas.

A continuación se presentan dichos resultados.

RESULTADOS EXPERIMENTALES  
(EXPRESADOS EN PORCIENTOS)

VIA HUMEDA

TIPO I

	RI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PC	CL
m <sub>1</sub>	0.62	20.43	6.36	2.64	61.50	1.42	2.83	2.00	1.14
m <sub>2</sub>	0.42	21.24	6.49	3.11	59.40	1.04	3.00	2.17	1.60
m <sub>3</sub>	0.52	20.92	5.81	3.00	62.09	0.98	2.87	1.18	0.72
m <sub>4</sub>	0.73	19.54	5.23	3.11	58.90	2.91	2.80	2.97	2.40
m <sub>5</sub>	0.69	19.80	6.05	2.59	60.75	1.28	3.00	2.87	1.89

VIA INSTRUMENTAL

TIPO I

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub> O
m <sub>1</sub>	2.90	60.24	1.50	0.58	0.40
m <sub>2</sub>	3.50	59.00	0.98	0.21	0.57
m <sub>3</sub>	3.22	61.00	1.00	0.62	0.56
m <sub>4</sub>	3.40	58.40	2.70	0.23	0.20
m <sub>5</sub>	3.00	59.65	1.30	0.13	0.36

VIA HUMEDA

TIPO II

	RI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PC	CL
m <sub>1</sub>	0.60	21.00	5.38	3.70	60.40	1.38	2.70	1.95	2.01
m <sub>2</sub>	0.58	21.10	6.00	3.56	58.36	1.20	3.00	2.34	2.94
m <sub>3</sub>	0.61	21.06	5.30	3.40	60.26	1.02	2.00	3.35	1.98
m <sub>4</sub>	0.43	21.12	5.85	3.40	59.66	1.06	2.00	2.46	2.56
m <sub>5</sub>	0.54	20.46	5.10	3.46	60.64	0.64	2.86	2.23	2.59

VIA INSTRUMENTAL

TIPO II

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
m <sub>1</sub>	2.90	60.24	1.50	0.58	0.40
m <sub>2</sub>	3.50	59.00	0.98	0.21	0.57
m <sub>3</sub>	3.22	61.00	1.00	0.62	0.56
m <sub>4</sub>	3.40	58.40	2.70	0.23	0.20
m <sub>5</sub>	3.00	59.65	1.30	0.13	0.36

VIA HUMEDA

TIPO III

	KI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PC	CL
m <sub>1</sub>	0.78	19.88	6.20	3.18	60.62	0.93	3.30	2.07	1.67
m <sub>2</sub>	0.64	20.14	6.23	2.73	60.74	1.11	2.84	1.85	2.70
m <sub>3</sub>	0.59	19.24	6.36	3.04	62.20	2.00	3.14	1.23	0.75
m <sub>4</sub>	0.68	19.36	6.40	3.42	60.37	0.95	3.62	2.01	1.99
m <sub>5</sub>	0.66	20.00	7.25	2.62	59.21	1.28	4.29	2.00	0.87

VIA INSTRUMENTAL

TIPO III

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
m <sub>1</sub>	3.30	59.23	0.94	0.38	0.66
m <sub>2</sub>	2.92	59.15	1.20	0.52	0.48
m <sub>3</sub>	3.11	61.50	2.30	0.50	0.60
m <sub>4</sub>	3.80	59.00	1.00	0.25	0.60
m <sub>5</sub>	2.88	58.50	1.34	0.50	0.48

VIA HUMEDA

TIPO V

	RI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PC	CL
m <sub>1</sub>	0.84	19.64	5.94	3.68	61.69	0.66	2.57	1.54	2.03
m <sub>2</sub>	0.40	19.32	5.82	3.18	62.72	1.03	3.00	2.52	1.24
m <sub>3</sub>	0.50	19.40	5.83	4.50	62.99	1.23	2.47	1.02	1.23
m <sub>4</sub>	0.53	20.56	5.18	4.50	63.10	0.49	2.80	1.24	1.02
m <sub>5</sub>	0.52	20.20	4.23	4.55	62.66	1.17	2.31	2.05	1.76

VIA INSTRUMENTAL

TIPO V

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
m <sub>1</sub>	4.14	60.47	0.90	0.34	0.22
m <sub>2</sub>	3.45	61.58	1.23	0.40	0.35
m <sub>3</sub>	4.82	61.00	1.35	0.16	0.17
m <sub>4</sub>	4.70	62.00	0.57	0.22	0.27
m <sub>5</sub>	4.68	61.28	1.21	0.08	0.15

VIA HUMEDA

TIPO IP

	RI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PC	CL
m <sub>1</sub>	5.90	25.95	7.00	2.43	54.05	2.30	2.80	3.45	0.81
m <sub>2</sub>	10.69	30.90	5.10	2.94	51.73	1.88	1.87	3.85	0.97
m <sub>3</sub>	7.78	28.76	4.38	3.46	54.28	1.63	1.80	2.87	1.72
m <sub>4</sub>	15.79	32.58	3.80	3.14	50.57	1.21	3.00	2.47	1.18
m <sub>5</sub>	9.45	28.84	4.42	3.24	52.86	1.26	1.70	3.13	2.77

VIA INSTRUMENTAL

TIPO IP

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
m <sub>1</sub>	2.50	53.12	2.41	0.25	0.71
m <sub>2</sub>	3.00	50.24	1.96	0.26	0.40
m <sub>3</sub>	3.77	53.00	1.82	0.20	0.44
m <sub>4</sub>	3.31	49.62	1.40	0.46	0.77
m <sub>5</sub>	3.50	51.35	1.43	0.30	0.49

Nota.- En los cementos de tipo puzolánico (IP), el Residuo Insoluble (RI) no entra en la suma total de los porcentajes.

## CONCLUSIONES

Como ya se mencionó en el capítulo introductorio, en el presente trabajo solamente se empleó el espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de los elementos: Calcio, Magnesio, Fierro, Sodio y Potasio.

No obstante, se pueden cuantear también el Aluminio y el Silicio, solo que en estos casos se utilizan lámparas de cátodo hueco más costosas y empleando además, como gas soporte óxido nitroso ( $N_2O$ ) en lugar de aire; debido a que los compuestos en que se encuentran dichos elementos, necesitan de mayor temperatura para su atomización. Requerimientos que en el trabajo experimental no se tuvieron disponibles.

De los resultados experimentales obtenidos, podemos observar que en el caso del Fierro, se tiene una mayor detección en los valores que proporciona el espectrofotómetro. En el caso del Magnesio se tiene una mayor detección también, pero los valores concuerdan más con los resultados obtenidos por vía húmeda.

Con respecto al Calcio, podemos observar que la detección en el caso del espectrofotómetro es menor en comparación a la vía húmeda. Esto puede ser debido a que es el elemento que produce mayor ruido en la llama y por lo tanto la señal es disminuida. Pero en general los resultados obtenidos por vía espectrofotométrica son más confiables, debido a que en la técnica por vía húmeda, hay más probabilidades de error por mayor manipulación

física de la muestra, siendo mayor el tiempo requerido para efectuar el análisis químico.

La desventaja del empleo del espectrofotómetro de absorción atómica es su alto costo de adquisición, acondicionamiento del laboratorio, mantenimiento, así como también del gas combustible y del gas soporte (comburente).

Por lo consiguiente, es recomendable el uso del espectrofotómetro de absorción atómica en aquellos casos en donde se requiera de una gran exactitud y cuando la cantidad de muestras por analizar y los gastos incurridos en su empleo sean justificables.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.S.T.M. STANDARS. PARTE NOVENA. 1972
- 2.- B.C. (SANDY) HEROD., PIT & QUARRY., 68 (1), 76 (1975)
- 3.- BOGUE ROBERT H., THE CHEMISTRY OF PORTLAND CEMENT  
EDIT. REINHOLD., 1a. ED. NEW YORK 1947 (20-35)
- 4.- BURGLEN AND LONGUET., REVISTA DE MATERIALES DE CONSTRUCCION  
No. 474 MARZO 1955
- 5.- DUDA WALTER H., MANUAL TECNOLOGICO DEL CEMENTO  
EDITORES TECNICOS ASOCIADOS, S.A. BARCELONA 1977
- 6.- FRITZ KEIL., CEMENTO., EDITORES TECNICOS ASOCIADOS, S.A.  
BARCELONA ESPAÑA 1973
- 7.- INAM JAWED AND JAN SKALNY., CEMENT AND CONCRETE RESEARCH  
8 (1), 120 (1978)
- 8.- J.C. WITT., PORTLAND CEMENT TECHNOLOGY  
CHEMICAL PUB. CO., INC. 1a. Ed.  
BROOKLYN N.Y. 1947 ( 205 - 286 )
- 9.- LEA AND DESCH., THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE  
EDWARD ARNOLD (PUBLISHED) LTD. 2a. Ed.  
LONDON ENGLAND 1956 (145 - 150)
- 10.- REVISTA IMCYC., 14 (84) (1977)

11.- REVISTA MEXICANA DE LA CONSTRUCCION  
No. 235 ABRIL 1974

12.- SKOOG DOUGLAS A. AND WEST DONALD M.  
PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS  
HOLT RINEHART AND WINSTON INC. 1971 (115 - 129)

13.- WALTER H. PRICE  
ACI. JOURNAL 72 (5), 89 (1975)