

30



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE CEMENTOS PORTLAND MEDIANTE ANALISIS  
QUIMICO, ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL, TERMO-  
GRAVIMETRIA, TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL  
Y DIFRACCION DE RAYOS X

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
**JORGE JAVIER MARTINEZ CHAVEZ**  
MEXICO, D. F. \_\_\_\_\_ 1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Jurado asignado originalmente  
según el tema:

|               |         |                             |
|---------------|---------|-----------------------------|
| Presidente    | Prof.   | MANUEL DONDE Y GOROZPE      |
| Vocal         | Prof.   | FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA |
| Secretario    | Profra. | CIRA PIÑA PEREZ             |
| 1er. suplente | Profra. | MINERVA TELLEZ ORTIZ        |
| 2do. suplente | Prof.   | ALBERTO ALARCON DIAZ        |


Sitio donde se desarrolló el tema:

División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Química de la Universidad  
Nacional Autónoma de México.

Sustentante

  
JORGE JAVIER MARTINEZ CHAVEZ

Asesor del tema

  
DRA. CIRA PIÑA PEREZ

Este trabajo de tesis fué elaborado bajo la dirección de la Dra. Ciria Piña en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y con la valiosa cooperación del Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A. C.

A mis padres

Por su gran esfuerzo y cariño  
que me han permitido culminar  
mis estudios y seguir  
adelante.....

Gracias

A mis hermanos

por su compañía y comprensión

A mis tíos y primos

por brindarme su apoyo

A mis amigos

por su amistad

A la Dra. Cira Piña  
por su orientación y ayuda

A la Quim. Margarita Portilla  
por su colaboración

Con afecto y agradecimiento

Al Ing. Manuel Dondé y Gorozpe  
por brindarme sus valiosos  
conocimientos

Con respeto



## CONTENIDO

| Capitulo  | página |
|---|--------|
| I.- INTRODUCCION.....                                       | 1      |
| II.- GENERALIDADES.....                                     | 3      |
| III.- PARTE EXPERIMENTAL                                    |        |
| 3.1 Materiales y métodos.....                               | 12     |
| 3.2 Análisis químico.....                                   | 12     |
| 3.3 Análisis térmico diferencial.....                       | 13     |
| 3.4 Termogravimetría y termogravimetría<br>diferencial..... | 13     |
| 3.5 Difracción de rayos X.....                              | 14     |
| IV.- RESULTADOS   |        |
| 4.1 Análisis químico.....                                   | 16     |
| 4.2 Análisis térmico diferencial.....                       | 21     |
| 4.3 Termogravimetría y termogravimetría<br>diferencial..... | 23     |
| 4.4 Difracción de rayos X.....                              | 33     |
| V.- CONCLUSIONES.....                                       | 48     |
| VI.- BIBLIOGRAFIA.....                                      | 50     |

## CAPITULO INTRODUCCION

Debido a que el cemento portland es un producto comercial importante, elaborado a partir de fuentes naturales - de tipo calcáreo y arcilloso, a que en los últimos 25 años se han efectuado modificaciones importantes en cuanto a su composición química con el objeto de obtener un producto - de mejor calidad y tomando como base la serie de trabajos aislados respecto a la formación de los principales minerales que lo constituyen y a su comportamiento térmico, el presente trabajo tiene como objeto: el estudio de tres cementos portland mediante análisis químico, análisis térmico diferencial, termogravimetría, termogravimetría diferencial y difracción de rayos X.

Con estas técnicas se pudo apreciar que a pesar de -- que las muestras en estudio satisfacen las especificaciones del análisis químico que fija la norma de calidad para cementos portland y por lo tanto presentando resultados semejantes en composición química, existen diferencias en su comportamiento térmico (pérdida de peso).

Respecto a la difracción de rayos X, aún cuando presentan patrones de difracción típicos de cementos portland comerciales, la separación química de los minerales principales no se logra totalmente, pero sí la reproducción de los resultados.

Sin embargo, es necesario aclarar que el presente es-

tudio es un reto para tratar de resolver incógnitas mediante estudios más profundos, dada la complejidad de lo que involucra este material de gran utilidad en la industria de la construcción.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

El cemento portland es el material que proviene de la pulverización del producto obtenido por fusión incipiente - de materiales arcillosos y calizos que contengan los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, en cantidades convenientemente calculadas y con la adición posterior de sulfato de calcio natural.

Para la obtención de tal composición, se requieren - esencialmente piedra caliza a base de carbonato de calcio - que provee la cal y arcillas que proveen los óxidos de silicio, hierro y aluminio.

Es necesario analizar cuidadosa y separadamente cada - una de las materias primas, para que, de acuerdo a las propiedades que se deseen en el cemento, dosificarlas adecuadamente.

Durante el proceso de calcinación en los hornos de las materias primas, se forman por combinación química una mezcla de varios compuestos. Cuatro de estos compuestos se consideran los principales y constituyen alrededor del 90% en peso del cemento. Estos son: silicato tricálcico - - - - - ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) o  $C_3S$ , silicato dicálcico ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) o  $C_2S$ , -- aluminato tricálcico ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) o  $C_4AF$ . ?

Los silicatos son responsables del desarrollo de la -- resistencia mecánica del cemento. El silicato tricálcico es el mayor contribuyente en las resistencias a todas las eda-

des, principalmente de las correspondientes a edades tempranas hasta los 28 días de curado. A edades mayores el silica to dicálcico es el que juega el papel más importante, siendo responsable de las resistencias a períodos de un año y aún más. El aluminato tricálcico contribuye muy poco en la resistencia, en cambio genera más calor que una cantidad -- igual de los otros componentes, es responsable de la variación del volumen de la pasta de cemento, de la formación de grietas y es el más vulnerable al ataque de los sulfatos.

En orden de generación de calor al  $C_3A$ , le siguen el  $C_3S$ ,  $C_4AF$  y finalmente el  $C_2S$ . El ferroaluminato tetracálcico contribuye poco o nada en la resistencia.

El 10% restante del peso del cemento lo forman otros contribuyentes como el sulfato de calcio que se agrega al clinker (material que sale de los hornos) durante la molienda final y otros que quedan libres durante la calcinación de las materias primas y material que no se alcanza a combinar en los hornos. Entre estos se encuentran la cal libre, la magnesia, los álcalis.

El yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) o sulfato de calcio natural ( $CaSO_4$ ) se emplea para regular la acción química del cemento con el agua y controlar el tiempo de fraguado. Si el yeso no se añadiera al cemento, éste fraguaría demasiado rápido haciendo imposible su manejo.

Es muy importante dosificar adecuadamente el yeso para lograr un óptimo, ya que su carencia o exceso podría provocar cambios volumétricos en el concreto y además alteración en algunas de sus propiedades.

La cal libre u óxido de calcio, que queda por cocción insuficiente del clinker, cuando se encuentra en exceso pue

de dar lugar a dilatación y quebrantamiento de la pasta de cemento y por lo tanto en el concreto. Los cementos con un valor en su cal libre, superior al 2% corren el riesgo de sufrir fuertes expansiones.

ver → [ El óxido de magnesio, comúnmente llamado magnesia, aunque en pequeñas cantidades, está presente en todos los cementos portland, debido a que en la naturaleza se encuentra acompañando a las calizas en forma de carbonato de magnesio. La magnesia, al contrario de la cal, no se combina con los óxidos de las arcillas, sino que permanece en estado libre en el clinker. Como en el caso de la cal, la hidratación de la magnesia va acompañada por un aumento en su volumen, por lo que existe el peligro de que se presente una expansión retardada si la magnesia se encuentra en cantidades apreciables. La expansión debida a la magnesia es mucho más peligrosa que la de la cal, porque el grado de su desarrollo es muy lento (las primeras manifestaciones pueden ocurrir después de varios años), teniéndose además la desventaja de que las pruebas a corto tiempo no proporcionan datos seguros sobre el peligro de la expansión retardada. Por esto, las normas limitan su contenido a un máximo de 5% ]

Los cementos producidos en México, tienen un contenido bajo de este elemento que varía entre 1 y 3%.

Los álcalis, óxidos de sodio y potasio, son elementos indeseables ya que con ciertos minerales pueden causar trastornos como son dilatación, agrietamiento, disminución de resistencia y de durabilidad del concreto.

Mayores cantidades de estos álcalis pueden causar además, ciertas dificultades en el tiempo de fraguado.

ver → [ Otro de los constituyentes menores del cemento por --

El residuo insoluble es el conocido como "residuo insoluble". Este representa una pequeña fracción formada por una mezcla de compuestos no solubles en ácido clorhídrico, los cuales no intervienen en las propiedades del cemento.

Por constituir una impureza, en el cemento se limita su contenido a 0.75% como máximo.

La "pérdida por calcinación", representa el porcentaje de pérdida de peso que sufre el cemento después de someterlo a un calentamiento de 900 a 1000°C. Las sustancias que se pierden a esta temperatura son agua y dióxido de carbono. El agua proviene, en parte de la suministrada por el yeso, el cual contiene dos moléculas de este compuesto y en parte, de la que se absorbe durante la manufactura del cemento. El dióxido de carbono también se absorbe de la atmósfera.

La pérdida por calcinación es una medida de la edad del cemento, la norma limita su contenido a un 3% como máximo, ya que valores mayores pueden provocar efectos adversos sobre el grado de endurecimiento del cemento (1).

Entre las más recientes técnicas para el estudio de cementos tenemos: el análisis térmico, el cual se ha incrementado con gran intensidad en la actualidad. Esto se debe a que es una técnica rápida y precisa que nos proporciona información adicional a la que se obtiene por los métodos tradicionales (2).

Estas técnicas termo-analíticas se utilizan para determinar los cambios de las propiedades químicas y físicas de los materiales en función de la temperatura.

Estos cambios (fusión, descomposición, volatilización, etc.) pueden ser conocidos a una velocidad constante

de calentamiento, con atmósfera controlada, tamaño de partícula conocido.

El análisis térmico diferencial (DTA) nos ayuda a medir la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia (térmicamente inerte), de aquí que el calor absorbido o desprendido por la muestra, produce un cambio que es posible medirlo. Dependiendo de la colocación de los termopares en el sistema, pueden aparecer los picos exotérmicos o endotérmicos, hacia arriba o hacia abajo de la gráfica (deshidratación, cristalización, combustión).

Por medio de la termogravimetría (TG) podemos determinar el cambio de masa en función de la temperatura y en algunas ocasiones del tiempo. Teniéndose en cuenta factores tan importantes como: velocidad de calentamiento, tamaño de partícula, atmósfera, espesor de cama.

La correlación de los picos que aparecen en DTA a las correspondientes pérdidas de peso, pueden ayudar a identificar el tipo de reacciones químicas que ocurren a una temperatura determinada (descomposición o cambio de fase) - (3).

Por medio de la termogravimetría diferencial (TGD) se determina la primera derivada del cambio de masa en función de la temperatura y en algunas ocasiones del tiempo.

Simultáneamente a la TG se puede realizar la TGD, la cual mide la velocidad de descomposición del material.

El análisis térmico nos auxilia en el estudio de:

- Materias primas del cemento (cuarzo, arcillas, calizas).

- La hidratación del cemento, debido a que en esta reacción se producen hidratos que se descomponen a diferen



tes temperaturas, podemos identificarlos y determinar su - velocidad de formación o descomposición.

- La corrosión del cemento: estableciendo una relación entre ella, los problemas estructurales y de hidratación, por lo tanto determinando su comportamiento y durabilidad (4).

- El equilibrio de fases en los componentes de los cementos (cal, alúmina, sílice, óxido de hierro, etc.) (5, 6 y 7).

El estudio de cementos por difracción de rayos X, ha sido objeto de numerosas publicaciones, (8-12) desde: propósitos de investigación en laboratorios hasta análisis -- cuantitativo de los minerales que lo componen. Sin embargo, aún en la actualidad, existen diferentes opiniones respecto a las características cristalográficas de los minerales del cemento, aún cuando muchos investigadores han enfocado sus estudios a la síntesis de los minerales puros y en soluciones sólidas con otros compuestos.

Tomando en cuenta los compuestos principales del cemento previamente mencionados, éstos constituyen cuatro minerales principales: alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), aluminato ( $C_3A$ ) y ferrita ( $C_4AF$ ).]

Estos minerales han sido descritos mediante patrones de difracción característicos utilizando los minerales puros y en soluciones sólidas. La alita pura: Naito y colaboradores (13); reportan que es triclinica, más compleja que la solución sólida del  $C_3S$  considerada monoclinica; Yamaguchi y colaboradores (14); señalan que las características de difracción de los minerales de  $C_3S$  son a los ángulos de ] 29-30°, 31-34°, 41° y 51-52° considerando que el último va

lor es el más importante por ser el más independiente.

Otros estudios de este mineral, mencionan que existen seis polimorfos de la alita pura; tres triclinicos, dos monoclinicos y uno trigonal, pero existen opiniones en que se considera un polimorfo ortorrómbico. Existe discusión de polimorfos por Yamaguchi y colaboradores, Yannaquis y colaboradores y Miyabe y colaboradores. Aún con toda esta serie de estudios, dada la diferencia de opiniones, la clasificación e identificación de polimorfos es un problema delicado que necesita más experimentación.

Aparte del estudio de polimorfos de la alita, se han hecho estudios de deformación de la red cristalina causada por impurezas que provocan formación de soluciones sólidas. Yamaguchi describe un triplete de difracción a  $51-52^\circ$  cuando se trata de  $C_3S$  triclinico en solución sólida con  $Na_2O$ , otros autores, reconocen el mismo fenómeno en sistemas de  $C_3S$  en solución sólida con  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $MgO$ . (ésto se observa en clinkers comerciales en opinión de Yamaguchi).

Respecto al mineral belita, se han identificado también una serie de polimorfos, entre éstos:  $\alpha-C_2S$ ,  $\alpha'-C_2S$ ,  $\beta-C_2S$ ,  $\gamma-C_2S$ .

El más estudiado es el  $\beta-C_2S$  cuyas características de difracción reportadas son:  $32-33^\circ$ ,  $34^\circ$  y  $41^\circ$ . Como puede observarse, todas las difracciones se superponen a las de la alita por lo que éstos valores no son convenientes para su identificación.

Se reporta la opinión, de que el valor de  $31^\circ$  es adecuado con propósitos de identificación de la belita considerado como independiente y conveniente, aún cuando posee

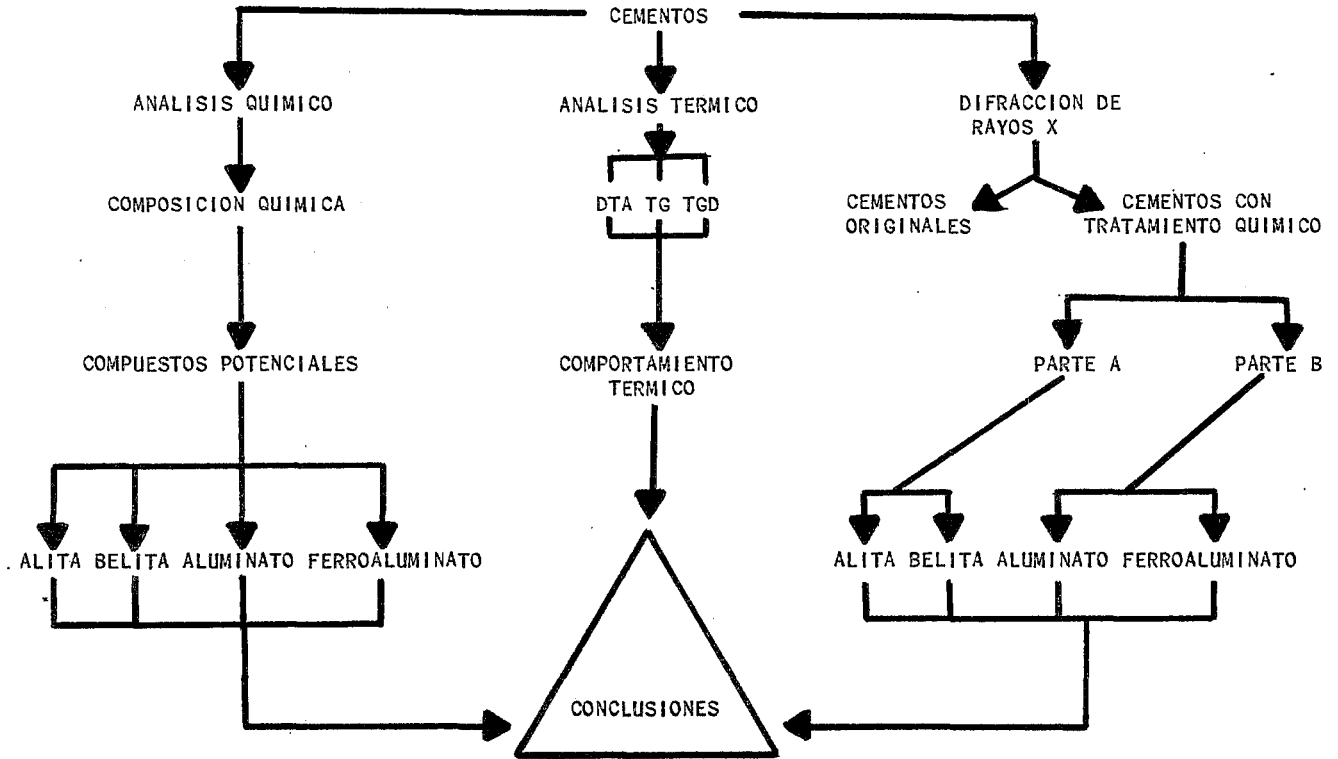
una intensidad débil, sin embargo, se observa que de todas formas, la alita presenta el mismo valor. Para la  $\alpha$ - $C_2S$  la difracción a  $33^\circ$  es la más fuerte y característica, valor muy cercano a los otros, respecto a la  $\alpha'$ - $C_2S$  la más fuerte difracción es a  $32-33^\circ$ , que como se vé se superpone a la característica de la  $\alpha$ - $C_2S$ . El patrón de difracción del  $C_2S$  puro no se ha obtenido ya que a temperatura ambiente se invierte a  $\gamma$ - $C_2S$ .

En el caso de la ferrita tetracálcica ( $C_4AF$ ), los patrones de difracción de polvos de rayos X difieren. El de máxima intensidad esta situado a  $33-34^\circ$ , e igualmente para el aluminato ( $C_3A$ ) el de  $33.3^\circ$  se considera específico. -- Tanto en la ferrita como en el aluminato, pequeñas cantidades de impurezas como:  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , causan -- desplazamiento de las difracciones.

De todo lo anterior, se puede concluir que existe superposición o coincidencia de los valores máximos de difracción para los principales compuestos del cemento y que la presencia de impurezas interaccionan haciendo variar la composición del cemento.

En base a estos problemas, se han estudiado técnicas para separar las distintas fases, se han obtenido resultados aceptables, pero sin lograr los minerales puros, siempre quedan con residuos de los demás (11, 16).

DIAGRAMA DE FLUJO  
DE  
ANALISIS DE CEMENTOS PORTLAND



## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.- MATERIALES:

Se utilizaron tres muestras de cementos portland tipo I proporcionadas por el Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, (IMCYC); clasificadas como muestras: A, B y C.

#### 3.2.- ANALISIS QUIMICO:

El análisis químico efectuado, fué por vía húmeda de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana C-131, para el análisis químico de cementos portland (15).

Las determinaciones y procedimientos fueron los siguientes:

- a).-  $\text{SiO}_2$  por gravimetría.
- b).-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por precipitación como hidróxido.
- c).-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por reducción del hierro al estado ferroso con  $\text{SnCl}_2$  y titulación con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- d).-  $\text{CaO}$  (combinado) por precipitación con oxalato de amonio y titulación con  $\text{KMnO}_4$ .
- e).-  $\text{CaO}$  (libre) por disolución con glicerina y alcohol y titulación con acetato de amonio.
- f).-  $\text{MgO}$  por complejometría con EDTA.
- g).-  $\text{SO}_3$  por precipitación como  $\text{BaSO}_4$ .
- h).- Residuo insoluble por tratamiento en ácido clor-

hídrico e hidróxido de sodio seguido de calcinación.

- i).- Pérdida por calcinación, a 900 - 1000°C.
- j).- Oxidos de sodio y potasio (álcalis) por fotometría de flama.

### 3.3.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA):

Para el análisis térmico diferencial fueron corridas las tres muestras de cementos portland previamente mencionadas, bajo las siguientes condiciones:

|                             |                                       |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| velocidad de calentamiento: | 20°C / min                            |
| atmósfera                   | : aire                                |
| muestra de referencia       | : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |
| sensibilidad de $\Delta T$  | : 0.5°C / pulgada                     |
| sensibilidad de $\Delta T$  | : 1.0°C / pulgada                     |
| termopares                  | : platino-platino / 13% rodio         |
| recipiente de muestras      | : platino                             |
| escala de T                 | : 0.8 mv / pulgada ( $\approx$ 120°C) |

### 3.4.- TERMOGRAVIMETRIA (TG) Y TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (TGD).

En la termogravimetría y termogravimetría diferencial las tres muestras de cementos portland se analizaron con las siguientes condiciones:

|                                       |                               |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| velocidad de calentamiento:           | 20°C / min                    |
| atmósfera                             | : nitrógeno (gas)             |
| velocidad de flujo del N <sub>2</sub> | : 5 cm <sup>3</sup> / min     |
| corrimiento de escala                 | : 0                           |
| termopares                            | : platino II y chromel-alumel |
| recipiente de muestra                 | : platino                     |

|                           |   |                        |
|---------------------------|---|------------------------|
| escala de $\Delta m$      | : | 0.2 mg / pulgada       |
| escala de T               | : | 100°C / pulgada        |
| escala de $\frac{dm}{dt}$ | : | 0.1 (mg / min) pulgada |

Se utilizó el sistema de supresión electrónica de peso para aumentar la sensibilidad y resolución del aparato.

### 3.5.- DIFRACCION DE RAYOS X:

La difracción de rayos X se llevó a cabo en las tres muestras de cementos portland A, B y C originales y tratadas (I y II) según el procedimiento de Tabikh y Weht, con el objeto de separar las fases de los silicatos - - - - - ( $C_3S$  y  $C_2S$ ), de las fases de los aluminatos ( $C_3A$  y  $C_4AF$ )\*.

Método de Tabikh y Weht (16):

Se mezclaron 5 g de la muestra de cemento portland -- con 0.1 g de sílice que pasó por la malla 325 y 10 ml de - 1, 1, 1 tricloroetano. La mezcla se molió en húmedo y se - calentó a 450°C durante 10 minutos.

La mezcla se dividió en dos partes; una se llevó a difracción de rayos X (I) y la otra se trató con solución -- alcohólica de ácido maleico al 20% con agitación magnética durante 10 minutos. El residuo se filtró a vacío sobre papel filtro Whatman No. 50, se lavó con metanol y se secó a 50°C durante una hora. Esta segunda muestra tratada (II) - se llevó a difracción de rayos X.

---

\* Este procedimiento se realizó por duplicado, reproduciéndose los resultados.

Se obtuvieron los espectros de difracción de rayos X de las muestras de cemento portland originales: A, B, C y las dos fracciones de cemento portland tratadas según Ta-- bikh y Weht: IA, IB, IC y IIA, IIB y IIC.

El aparato utilizado fué modelo Philips PW 1050.

El generador fué operado a 40 KV y 20 mA; empleándose radiación de cobre y filtro de níquel.

Con detector proporcional

Ranura de divergencia  $1^\circ$

Ranura de recepción  $0.1^\circ$

Ranura de dispersión  $1^\circ$

Velocidad del goniómetro  $2^\circ$  de  $2\theta$  por minuto

Velocidad del papel 1200 mm / hora.



## CAPITULO IV

### RESULTADOS

Los resultados de la parte experimental se muestran a continuación:

#### 4.1.- ANALISIS QUIMICO:

En la tabla No. 1 se muestran los datos obtenidos en el análisis químico.

El  $\text{SiO}_2$  varía desde 19.4 en la muestra C hasta 20.8 en la muestra B. Con un valor intermedio de 20.4 en la muestra A.

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene los valores de 4.9 en la muestra A y 5.4 en las muestras B y C.

Para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  los valores de 2.6 en la muestra B, que es el más bajo; 3.5 para la muestra C y 3.7 para la muestra A.

En los valores del CaO (combinado) los resultados son de 62.6 en la muestra A, 62.9 en la muestra C y 64.0 en la muestra B.

En el CaO (libre) los resultados van de 0.7 en la muestra B a 1.3 en la muestra C.

En el MgO los resultados varían de 1.5 en la muestra B a 2.3 en la muestra A. El resultado cumple con la especificación de la norma que es de 5% como máximo.

El  $\text{SO}_3$  varía de 2.5 a 2.9, los resultados están dentro de la norma, que especifica 3% máximo para cementos con un contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  de 8% o menor y de 3.5% para cementos con

TABLA No. 1. ANALISIS QUIMICO DE MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND: A, B y C.

| COMPUESTOS                          | MUESTRAS |      |      |
|-------------------------------------|----------|------|------|
|                                     | A        | B    | C    |
| SiO <sub>2</sub> (%)                | 20.4     | 20.8 | 19.4 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)  | 4.9      | 5.4  | 5.4  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)  | 3.7      | 2.6  | 3.5  |
| CaO (comb) (%)                      | 62.4     | 64.0 | 62.9 |
| CaO (libre) (%)                     | 0.9      | 0.7  | 1.3  |
| MgO (%)                             | 2.3      | 1.5  | 1.9  |
| SO <sub>3</sub> (%)                 | 2.5      | 2.6  | 2.9  |
| Residuo insoluble (%)               | 0.4      | 0.7  | 0.5  |
| Pérdida por calcinación (%)         | 2.2      | 1.5  | 1.9  |
| TOTAL                               | 99.7     | 99.8 | 99.7 |
| Na <sub>2</sub> O - óxido de Sodio  | 0.25     | 0.12 | 0.44 |
| K <sub>2</sub> O - óxido de Potasio | 0.70     | 0.84 | 0.46 |

El residuo insoluble tiene valores de 0.4 en la muestra A, 0.5 en la muestra C y 0.7 en la muestra B. También estos resultados cumplen con la norma que especifica 0.75% como máximo.

En la pérdida por calcinación los valores son de 1.5 en la muestra B, 1.9 en la muestra C y 2.2 en la muestra A. El máximo especificado por la norma es de 3%, por lo que es menor del límite fijado.

En el óxido de sodio tenemos valores de 0.12 para la muestra B, 0.25 para la muestra A y 0.44 para la muestra C.

En el óxido de potasio los valores son de 0.46 para la muestra C, 0.70 para la muestra A y 0.84 para la muestra B.

Se observan resultados semejantes en las tres muestras y no existen diferencias notables en ninguno de ellos.

Se muestra que los tres cementos: A, B y C cumplen con las especificaciones de la norma oficial de calidad para cemento portland (tipo I) C-1-1975.

Los óxidos de silicio, calcio, hierro y aluminio no se encuentran realmente como tales en el cemento, sino en distintas fases formando los minerales que integran el cemento.

Estos minerales son cuatro principalmente: alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), aluminato ( $C_3A$ ) y ferrita ( $C_4AF$ ).

Los porcentajes de estos compuestos potenciales que se forman en la elaboración del cemento portland se calculan de acuerdo con las fórmulas de R.H.Bogue (17), tomando como base los datos obtenidos para los óxidos de sili-

cio, calcio, hierro y aluminio (tabla No. 1). Los resultados se reportan en la tabla No. 2.

TABLA No. 2 COMPUESTOS POTENCIALES DE MUESTRAS DE - -  
CEMENTO PORTLAND: A, B y C. \*

| COMPUESTOS<br>POTENCIALES | MUESTRAS |      |      |
|---------------------------|----------|------|------|
|                           | A        | B    | C    |
| C <sub>3</sub> S (%)      | 53.7     | 55.1 | 59.1 |
| C <sub>2</sub> S (%)      | 18.0     | 18.1 | 11.0 |
| C <sub>3</sub> A (%)      | 6.7      | 9.9  | 8.4  |
| C <sub>4</sub> AF (%)     | 11.3     | 7.9  | 10.7 |
| TOTAL                     | 89.7     | 91.0 | 89.2 |

\* Calculados de acuerdo a las siguientes fórmulas - - -

(de Bogue):

$$C_3S = (4.071 \times \% CaO) - (7.600 \times \% SiO_2) - (6.718 \times \% Al_2O_3) - (1.430 \times \% Fe_2O_3) - (2.852 \times \% SO_3)$$

$$C_2S = (2.867 \times \% SiO_2) - (0.7544 \times \% C_3S)$$

$$C_3A = (2.650 \times \% Al_2O_3) - (1.692 \times \% Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = (3.043 \times \% Fe_2O_3)$$

El  $C_3S$  presenta valores de 53.7 en la muestra A, 55.0 en la muestra B y 59.1 en la muestra C. Tenemos una diferencia de 5.4% lo que provoca diferencias en las resistencias que presentan a tempranas edades (principalmente a 3 y 7 días); la muestra C tiene los valores más altos de las resistencias (3 y 7 días), esto se debe en parte a la cantidad de  $C_3S$ , pero además a la mayor finura y mayor cantidad de  $SO_3$  presente; después la muestra B y por último la muestra C.

En los valores del  $C_2S$ , 18.0 en la muestra A, 18.1 en la muestra B y 11.0 en la muestra C; existe una diferencia de 7% que debe reflejarse en las resistencias a edades mayores (28 días en adelante). Las muestras A y B tienen valores similares en la composición de los silicatos lo que hace que su comportamiento sea semejante y difiera del de la muestra C.

El  $C_3A$  varía de 6.7 a 9.9, habiendo una diferencia de 3.2 y el  $C_4AF$  varía de 7.9 a 11.3.

El total de los minerales es alrededor del 90% en las tres muestras.

La limitación de los compuestos potenciales, va de acuerdo con las propiedades del tipo de cemento. Para los cementos portland tipo I no existe ninguna especificación para los minerales del cemento.

#### 4.2.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL:

De acuerdo a la gráfica correspondiente (fig.1) tenemos la siguiente tabla.

TABLA No. 3. SECUENCIA DE LOS CAMBIOS TERMICOS OCURRIDOS EN LAS MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND - A, B y C.

| CAMBIOS *<br>TERMICOS | MUESTRAS |     |       |
|-----------------------|----------|-----|-------|
|                       | A        | B   | C     |
| Primero (°C)          | 155      | 152 | 150   |
| Segundo (°C)          | 280      | 280 | -     |
| Tercero (°C)          | 475      | 475 | 472   |
| Cuarto (°C)           | 747      | 707 | 728.5 |

\* Endotérmicos

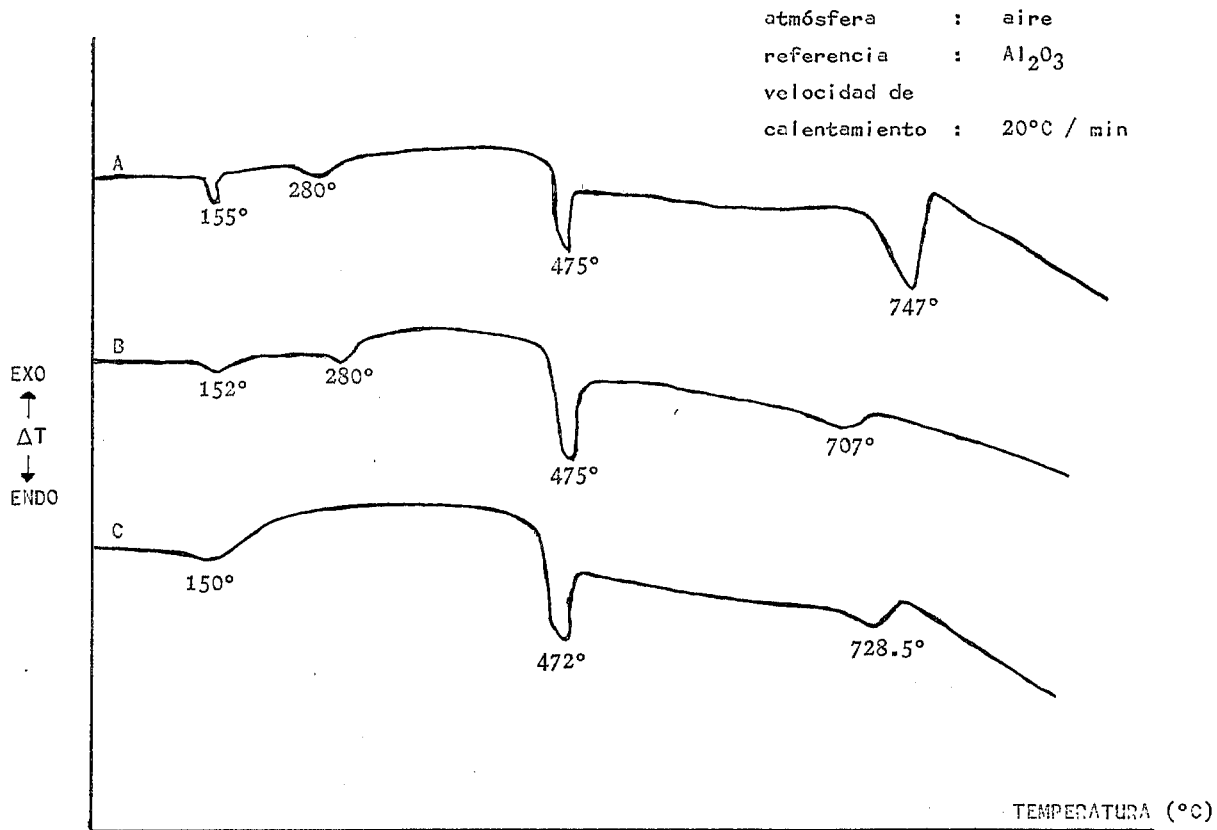


FIGURA No. 1 DTA DE LAS MUESTRAS "A", "B" Y "C" DE CEMENTO PORTLAND.

#### 4. 3.- TERMOGRAVIMETRIA Y TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL:

De acuerdo con las gráficas obtenidas para la TG - -- (figs. 2, 3 y 4) tenemos los resultados en la siguiente tabla:

TABLA No. 4 PERDIDA DE PESO\* EN FUNCION DE LA TEMPERATURA EN LAS MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND: A, B y C.

| MUESTRAS        |          |                 |           |                 |           |
|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| A               |          | B               |           | C               |           |
| Pérdida de peso | Tem.(°C) | Pérdida de peso | Temp.(°C) | Pérdida de peso | Temp.(°C) |
| 1.4             | 155      | 0.75            | 140       | 1.0             | 145       |
| 0.5             | 285      | 0.25            | 280       | -               | -         |
| 0.4             | 480      | 0.75            | 460       | 0.9             | 455       |
| 5.2             | 750      | 0.65            | 660       | 1.8             | 700       |
| 7.5             | total    | 2.4             | total     | 3.7             | total     |

\* Expresado en %



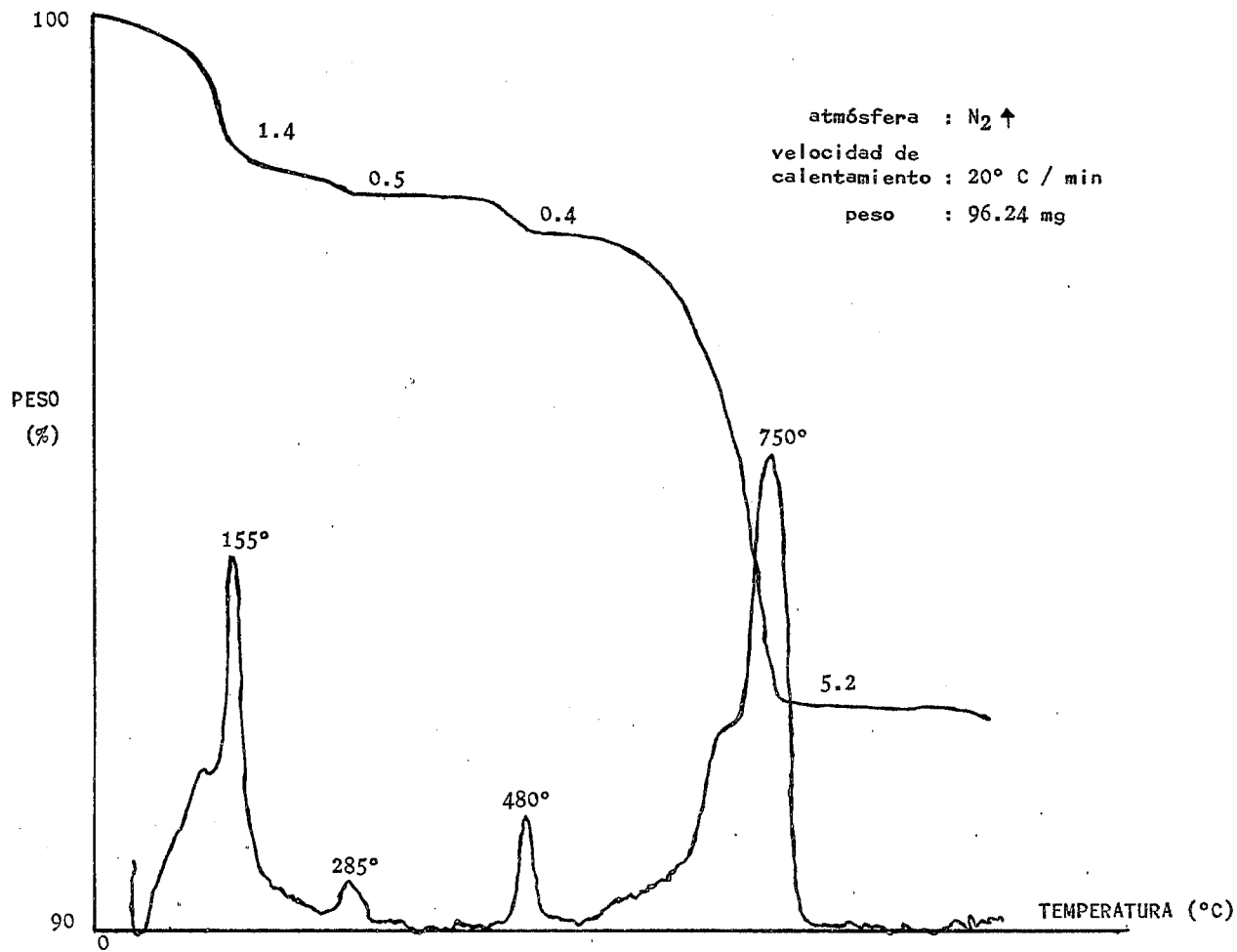


FIGURA No. 2 TERMOGRAVIMETRIA DE LA MUESTRA "A" DE CEMENTO PORTLAND.

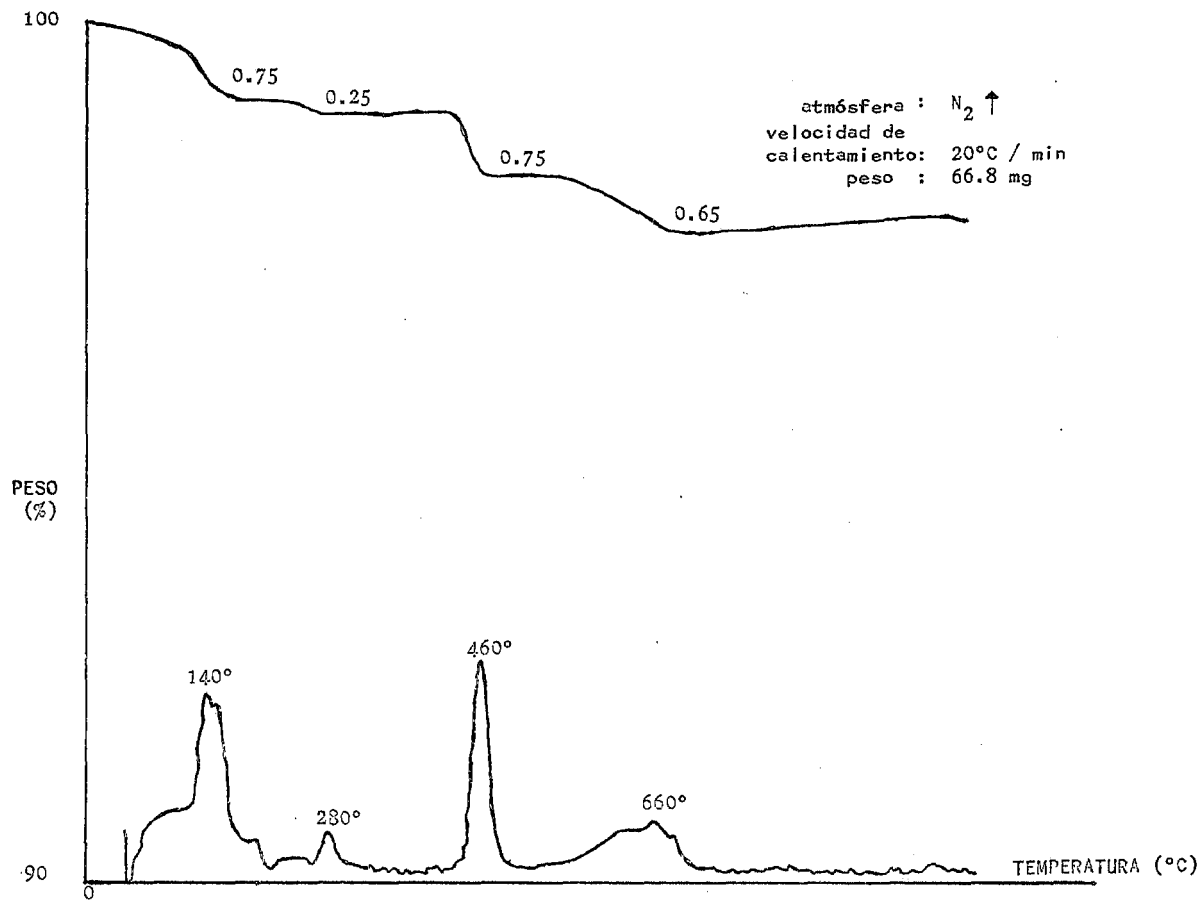


FIGURA No. 3 TERMOGRAVIMETRIA DE LA MUESTRA "B" DE CEMENTO PORTLAND.

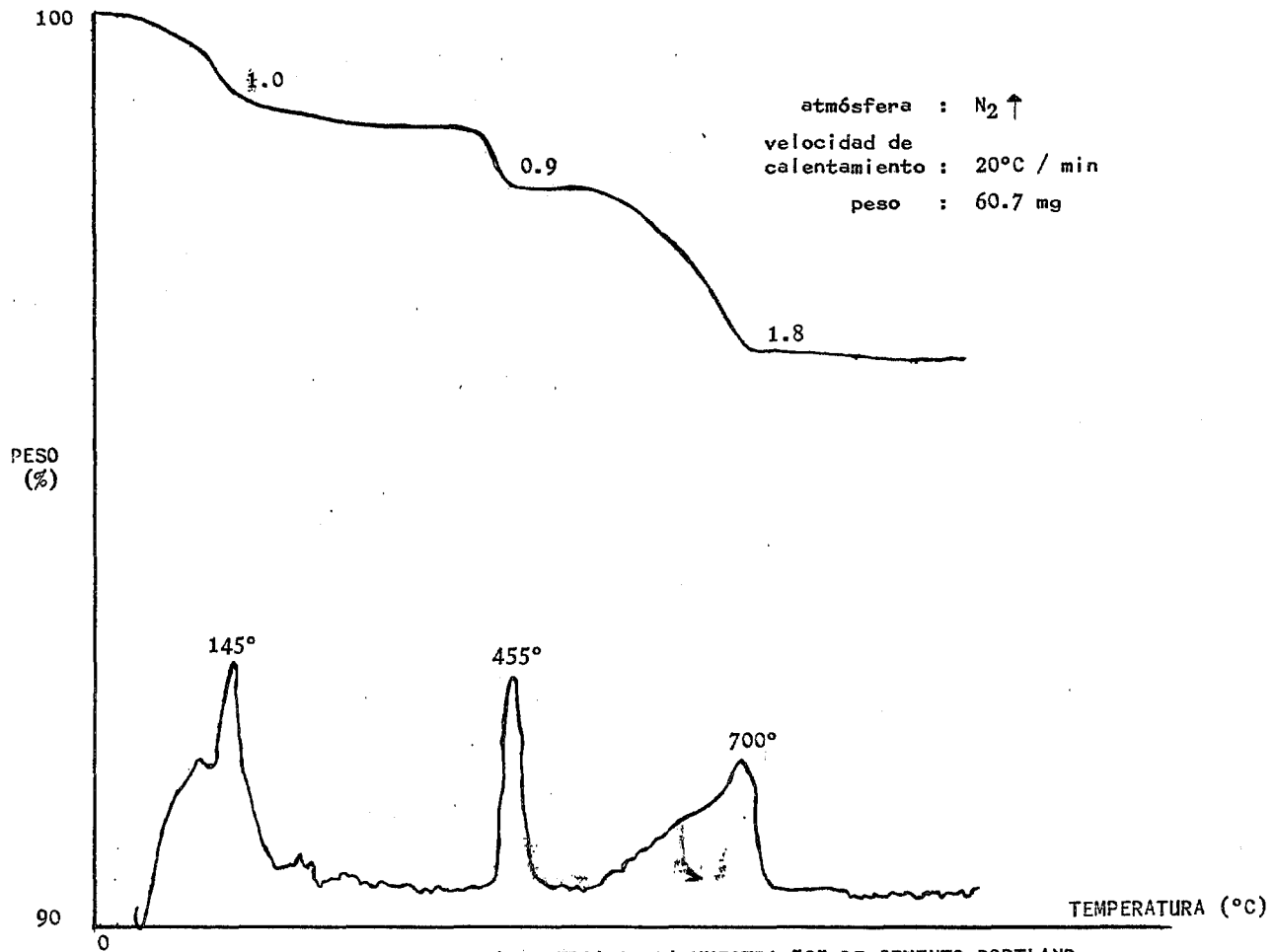


FIGURA No. 4 TERMOGRAVIMETRIA DE LA MUESTRA "C" DE CEMENTO PORTLAND.

En estos resultados se aprecian diferencias notables. Los valores de la primer pérdida, varían de 0.75 a -- 1.4.

La segunda pérdida sólo se presenta en la muestra A - 0.5 y en la muestra B con 0.25. Estos datos concuerdan con los resultados del DTA, en donde no se observa el segundo cambio para la muestra C.

La tercer pérdida tiene valores de 0.4 en la muestra A, 0.75 en la muestra B y 0.9 en la muestra C.

En el último cambio se observa una variación de 0.65 en la muestra B, 1.8 en la muestra C y 5.2 en la muestra - A.

En el total de peso perdido por cada muestra tenemos que la muestra B perdió 2.4, después la muestra C con 3.7 y finalmente la muestra A con una pérdida total de 7.5. Todos los valores anotados representan el porcentaje de pérdida de peso sufrido por cada muestra a las diferentes temperaturas del cambio efectuado.

En la figura No. 5 se aprecian de una manera comparativa las pérdidas de peso de las tres muestras.

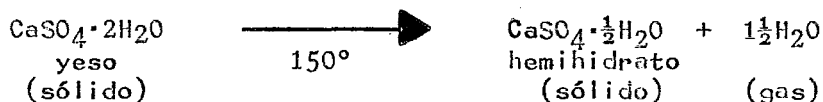
La diferencia que existe entre la pérdida de peso total por TG y la obtenida en el análisis químico en la pérdida por calcinación, se debe a que en la TG se utiliza atmósfera de nitrógeno (gas), lo que permite que las reacciones de deshidratación y descarbonatación se efectúen en un sólo sentido y no exista reversibilidad en la reacción, debida al H<sub>2</sub>O y al CO<sub>2</sub> del aire, que es lo que ocurre en la pérdida por calcinación.

Las diferencias observadas son las siguientes:

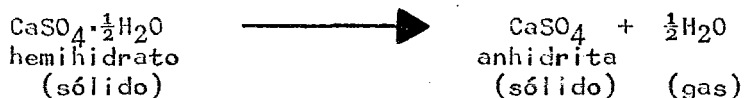
| Muestra | Pérdida por calcinación | Pérdida total de --<br>peso por TG |
|---------|-------------------------|------------------------------------|
| A       | 2.2.                    | 7.5                                |
| B       | 1.5                     | 2.4                                |
| C       | 1.9                     | 3.7                                |

De los resultados obtenidos (tablas Nos. 3 y 4) se observa que las tres muestras presentan los mismos cambios - en un rango de temperatura semejante, con excepción de la muestra C que no sufre el segundo cambio a 280°C.

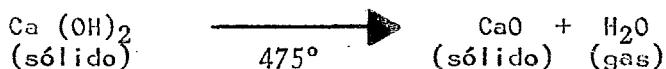
El primer cambio térmico aproximadamente a 150°, se debe a la pérdida de agua de prehidratación y también es parte de las moléculas de agua del yeso, debido a la siguiente reacción:



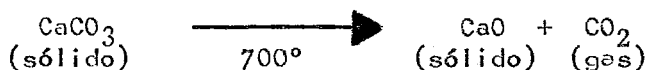
El segundo cambio térmico a 280°C es probable que se deba a la pérdida total del agua del yeso:



El tercer cambio térmico es pérdida de grupos OH<sup>-</sup> del hidróxido de calcio. Según la siguiente reacción:



Por último, el cuarto cambio térmico se debe a la pérdida de CO<sub>2</sub> del CaCO<sub>3</sub> (18):



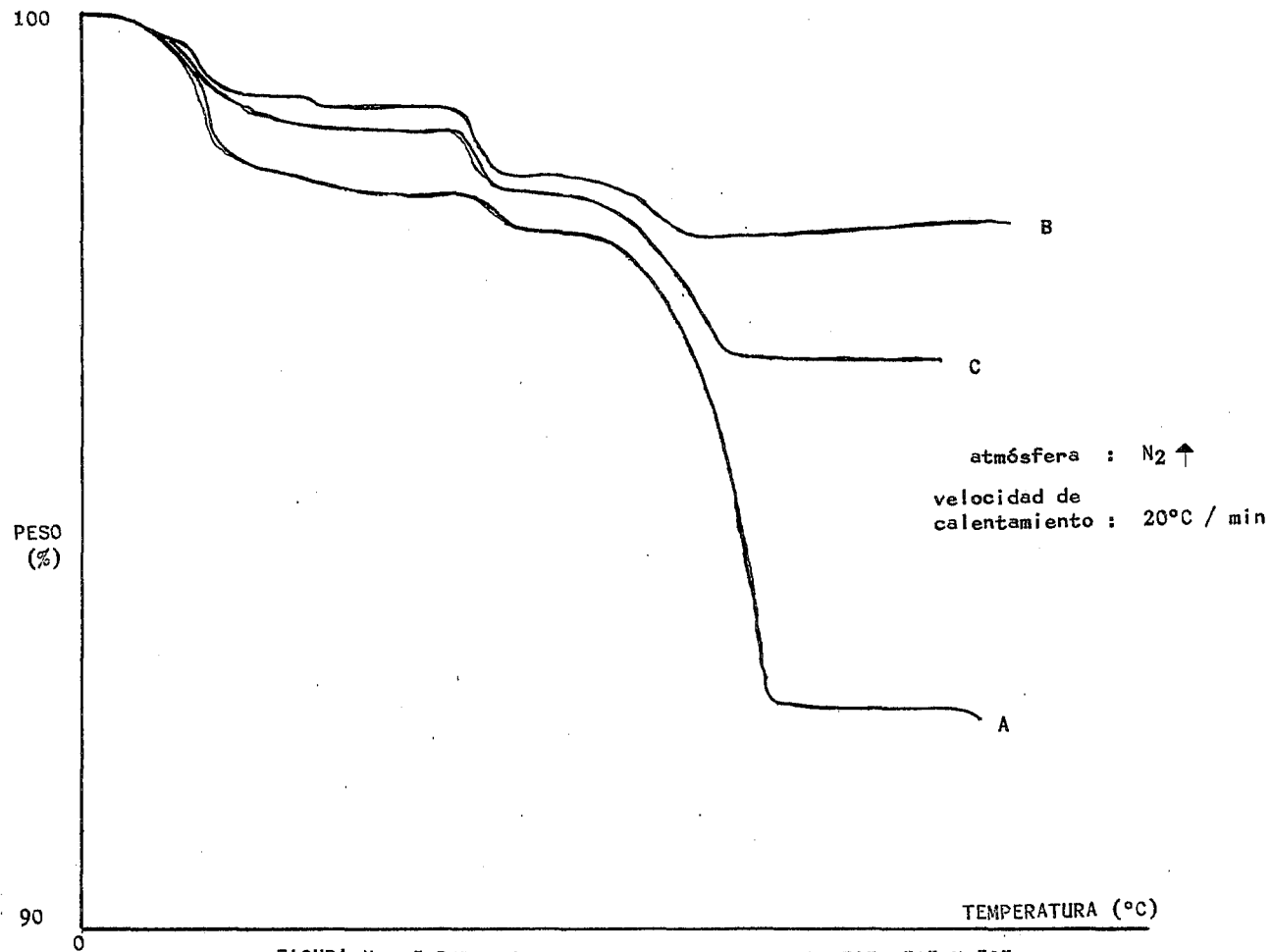


FIGURA No. 5 PERDIDAS DE PESO DE LAS MUESTRAS "A", "B" Y "C"  
DE CEMENTO PORTLAND.

TABLA No. 5. VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION EN LAS MUESTRAS DE CEMENTOS PORTLAND A, B y C. - - -  
(Figuras 2, 3 y 4)

| MUESTRAS | TEMPERATURA | VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION<br>(mg/min) |
|----------|-------------|---|
| A        | 155         | 0.4                                     |
|          | 285         | 0.05                                    |
|          | 480         | 0.13                                    |
|          | 750         | 0.52                                    |
| B        | 140         | 0.21                                    |
|          | 280         | 0.05                                    |
|          | 460         | 0.25                                    |
|          | 660         | 0.06                                    |
| C        | 145         | 0.24                                    |
|          | 455         | 0.23                                    |
|          | 700         | 0.14                                    |

En la muestra A se observan los valores mayores para las velocidades de descomposición, principalmente a  $155^{\circ}$  - que es de 0.4 mg/min y a  $750^{\circ}$  que es de 0.52 mg/min.

La muestra B presenta los valores menores, lo cual -- concuerda con los datos de pérdidas de peso.

Y la muestra C tiene valores intermedios.

En la figura No. 6 se pueden observar gráficamente -- las diferencias en las velocidades de descomposición por -- medio de las curvas de termogravimetría diferencial.

Estas diferencias se deben a que cuando existe mayor pérdida de peso, aumenta la velocidad de descomposición.



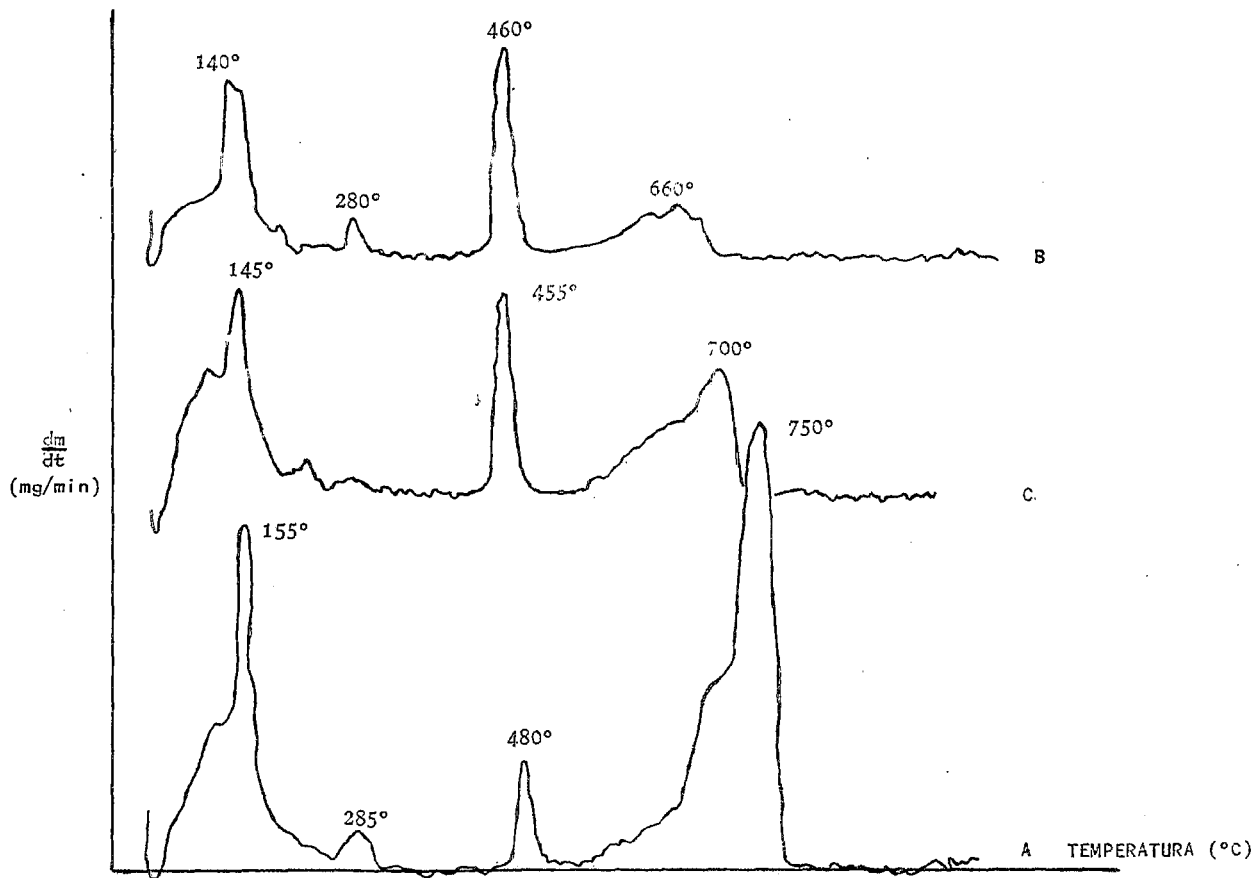


FIGURA No. 6 VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION DE LAS MUESTRAS "A", "B" Y "C"  
DE CEMENTO PORTLAND.

## 4. 4.- DIFRACCION DE RAYOS X:

De acuerdo a los difractogramas de rayos X (figs. 7, 8 y 9) de las muestras de cementos portland originales denominadas A, B y C; tenemos la siguiente tabla:

TABLA No. 6 ANGULOS DE LOS PLANOS PRINCIPALES DE DIFRACCION DE LOS MINERALES DE LAS MUESTRAS DE CEMENTOS PORTLAND A, B y C.

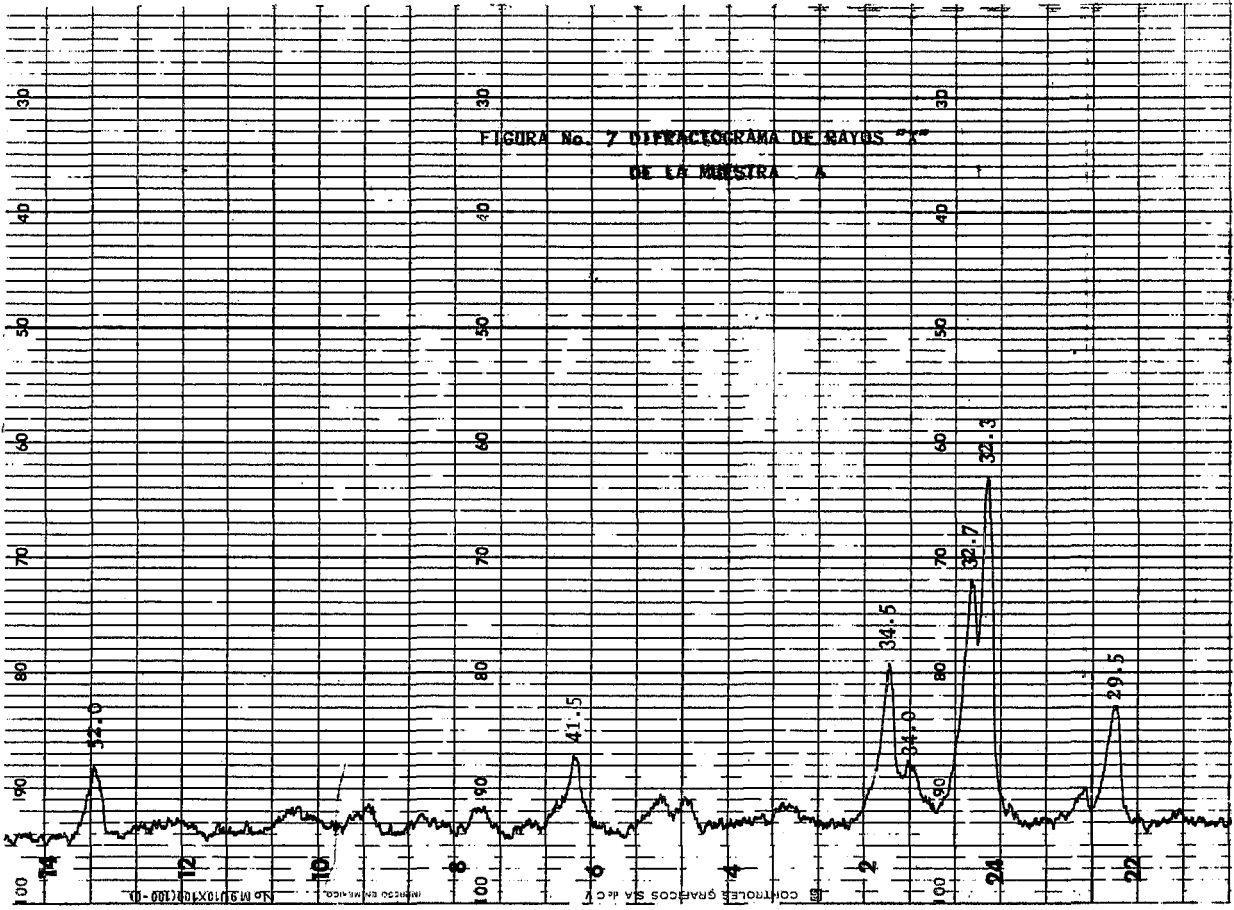
| MINERAL                              | MUESTRAS |      |      |
|--------------------------------------|----------|------|------|
|                                      | A        | B    | C    |
| Alita *                              | 29.5     | 29.6 | 29.6 |
| Alita, Belita **                     | 32.3     | 32.3 | 32.4 |
| Alita, Belita                        | 32.7     | 32.7 | 32.7 |
| Aluminato ***, Alita, Ferroaluminato | -        | 33.3 | 33.5 |
| Ferroaluminato ****, Belita          | 34.0     | -    | 34.0 |
| Alita, Belita                        | 34.5     | 34.5 | 34.5 |
| Alita, $\beta$ - Belita              | 41.5     | 41.4 | 41.5 |
| Alita                                | 52.0     | 52.0 | 52.0 |

\* Alita ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_3\text{S}$

\*\* Belita ( $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_2\text{S}$

\*\*\* Aluminato ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{C}_3\text{A}$

\*\*\*\* Ferroaluminato ( $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{C}_4\text{AF}$



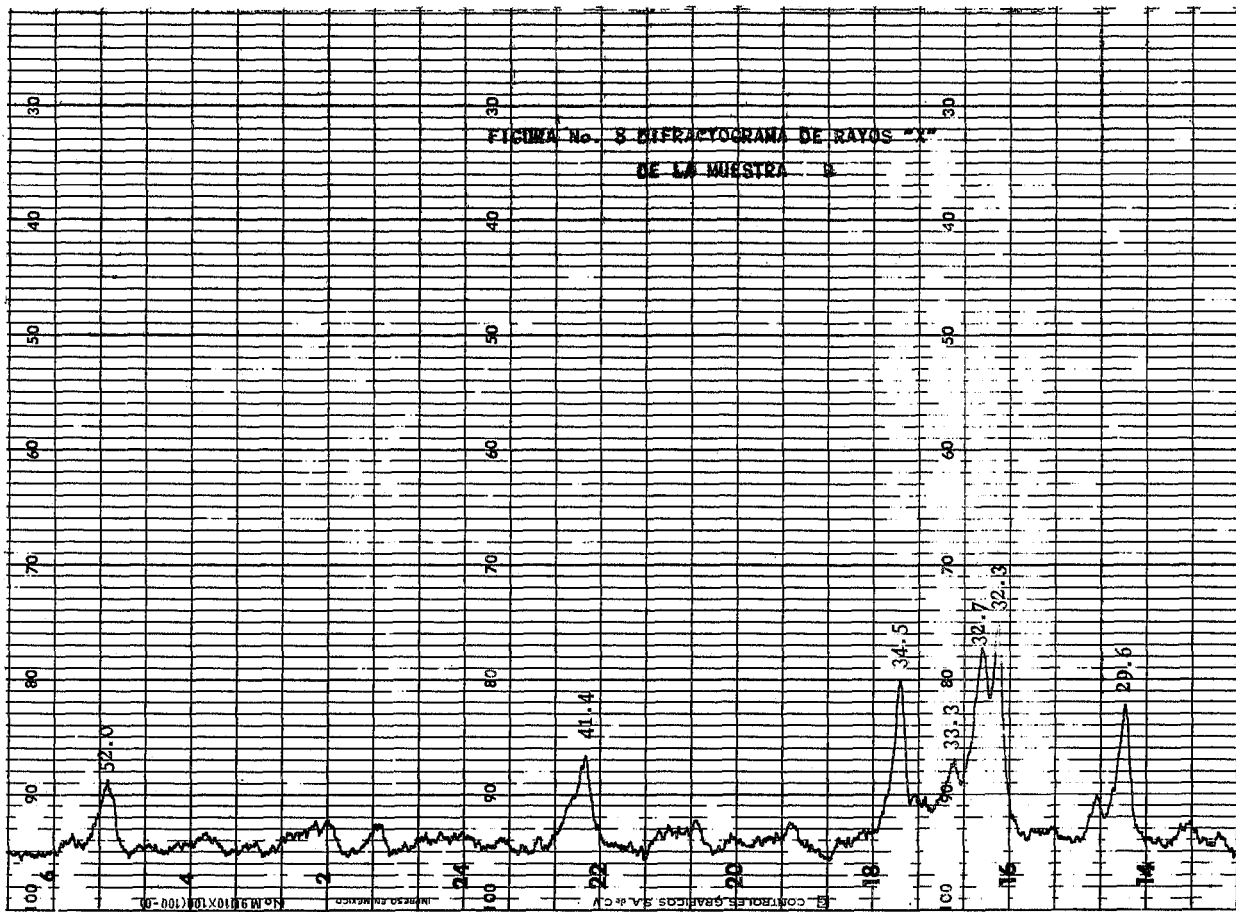
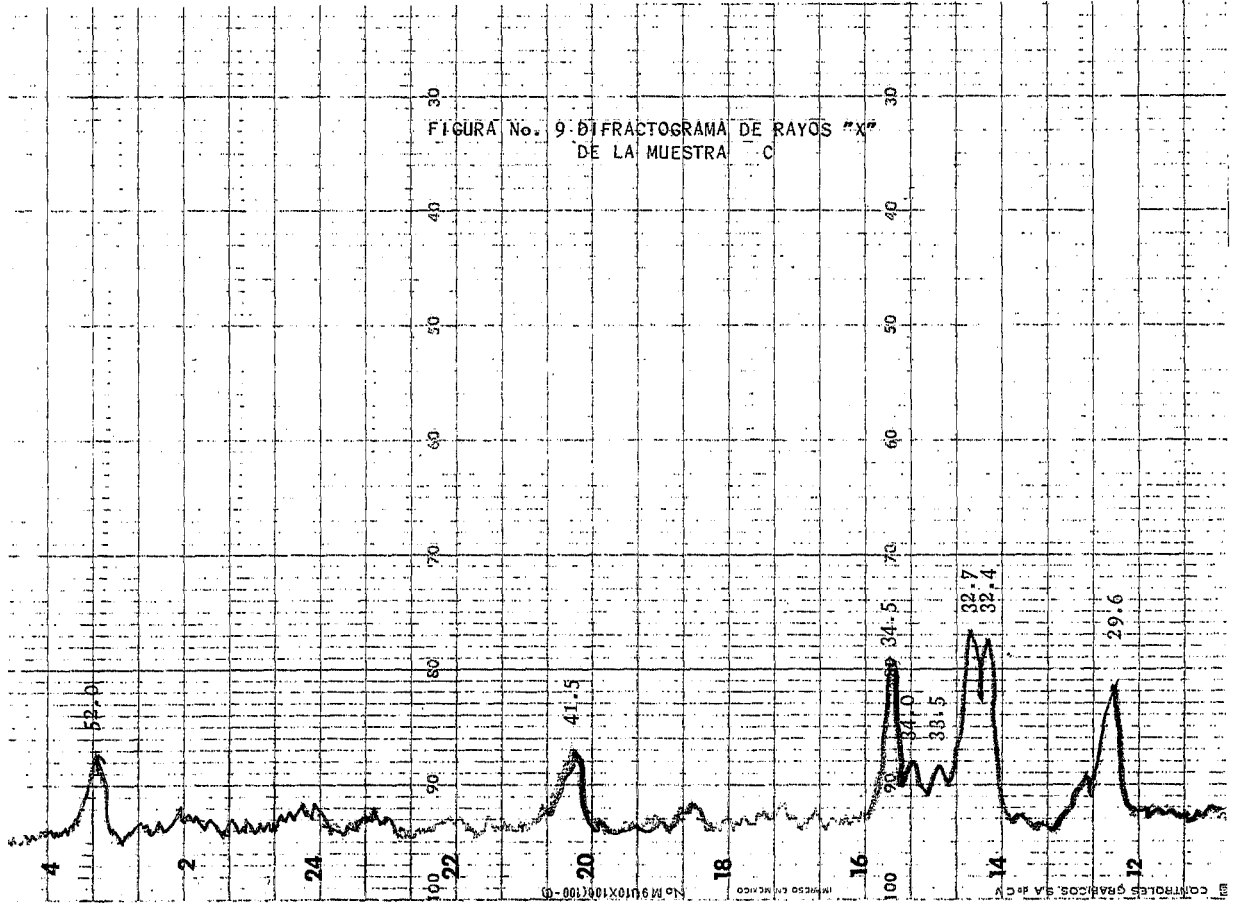


FIGURA No. 9: DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA "C"



NO. M 9110X100(100-0)

IMPRESO EN MEXICO

CONTROLES GRAFICOS, S.A. DE C.V.

Mediante la observación de los difractogramas de rayos X de las muestras de cementos portland originales (figs. 7, 8 y 9) y de la tabla No. 6 apreciamos que las tres muestras (A, B y C) poseen los mismos valores; a  $52^\circ$ , se presenta el pico de difracción característico de la alita, a  $41.5^\circ$  se presentan difracciones de alita y  $\beta$ -belita superpuestos; a  $34.5^\circ$  las difracciones de alita dominan, pero se superponen las correspondientes a la belita, ferrita y alita. La difracción de  $33.3$  se considera es de aluminato.

De  $32$  a  $33^\circ$  se observan las difracciones de alita y belita que se superponen para formar dos picos; en las muestras A y B a  $32.3$  y  $32.7^\circ$  y en la C a  $32.4$  y  $32.7^\circ$ . Finalmente entre  $29$  y  $30^\circ$  tenemos la correspondiente difracción de la alita: en las muestras B y C a  $29.6^\circ$  y en la A a  $29.5^\circ$ .

Se puede concluir que en las tres muestras tenemos un patrón de difracción típico de cementos portland comerciales, en los que la alita es dominante, lo que va de acuerdo a su alto porcentaje y alta cristalinidad.

En la tabla No. 7 tenemos los datos obtenidos de los patrones de difracción (figs. 10, 11 y 12) de las muestras de cementos portland tratadas IA, IB y IC.\*

TABLA No. 7 ANGULOS DE LOS PLANOS PRINCIPALES DE DIFRACCION DE LOS MINERALES DE LAS MUESTRAS DE CEMENTOS PORTLAND IA, IB y IC.

| MINERALES                        | MUESTRAS |      |      |
|----------------------------------|----------|------|------|
|                                  | IA       | IB   | IC   |
| Alita                            | 29.5     | 29.6 | 29.6 |
| Alita, Belita                    | 32.3     | 32.3 | 32.4 |
| Alita, Belita                    | 32.7     | 32.7 | 32.7 |
| Aluminato, Alita, Ferroaluminato | -        | 33.3 | -    |
| Ferroaluminato, Belita           | 34.0     | 34.0 | -    |
| Alita, Belita                    | 34.5     | 34.5 | 34.5 |
| Alita, $\beta$ -Belita           | 41.5     | 41.5 | 41.5 |
| Alita                            | 52.0     | 52.0 | 52.0 |

\* Correspondientes a la porción tratada con SiO<sub>2</sub> y 1, 1, 1 trichloroetano (ver pag. 14).

FIGURA No. 10 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA I.C.A.

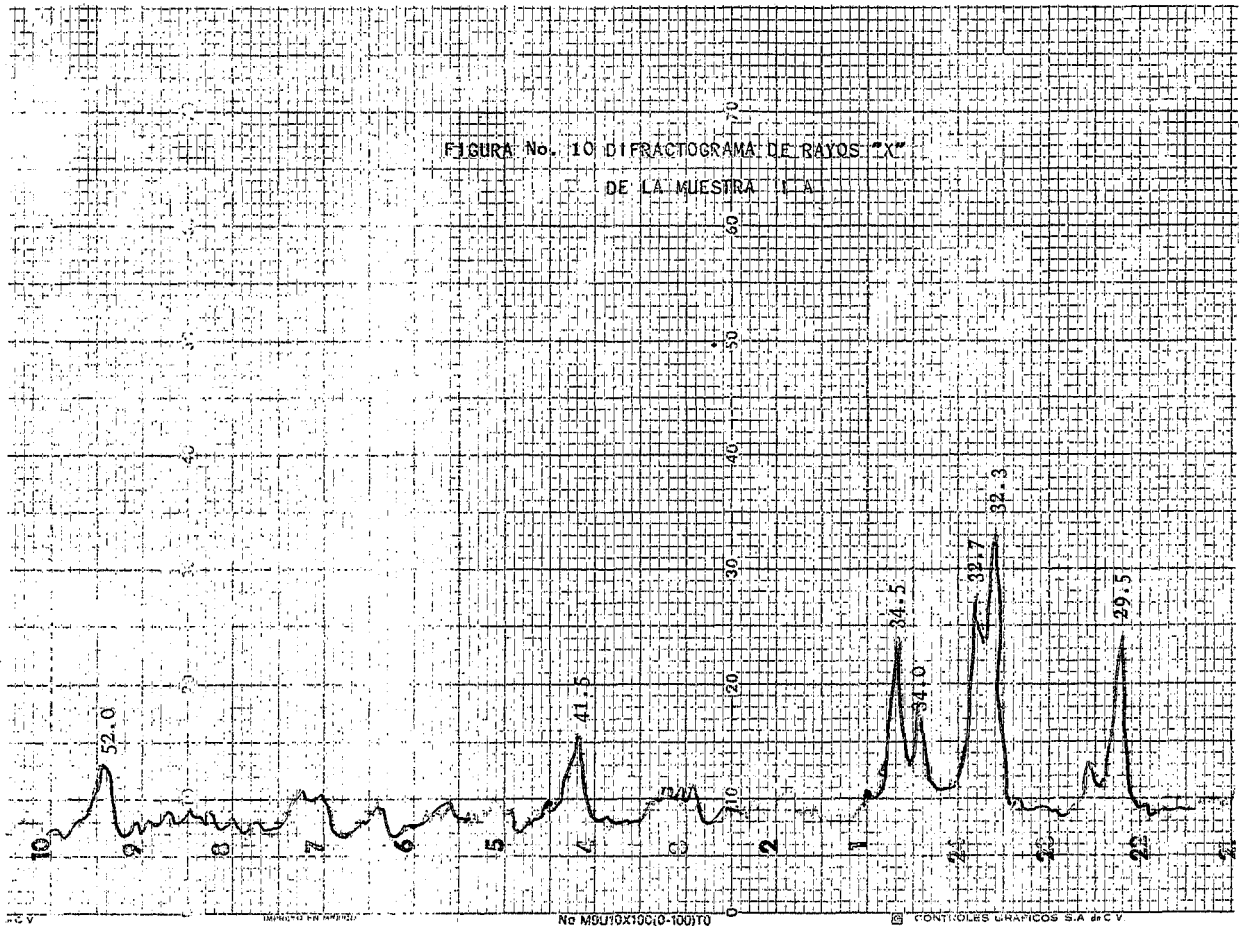




FIGURA No. 11 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA I B

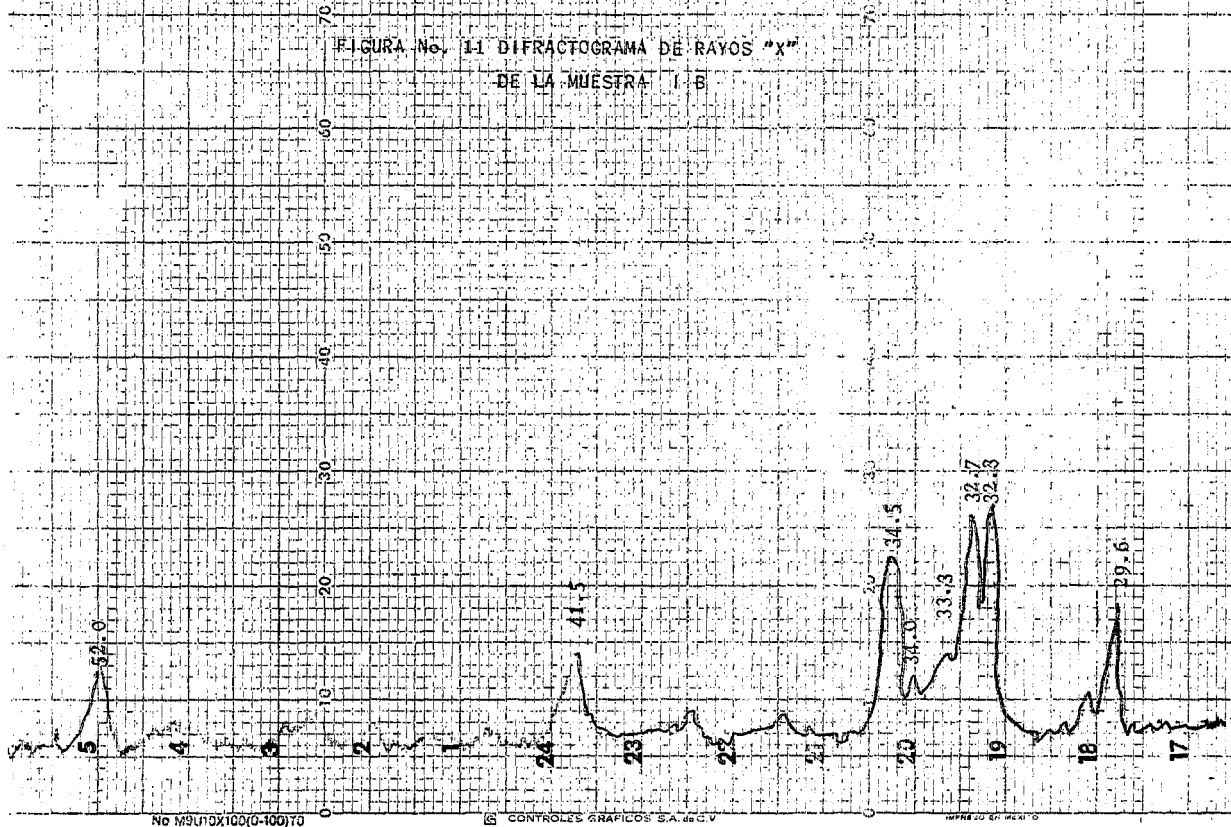
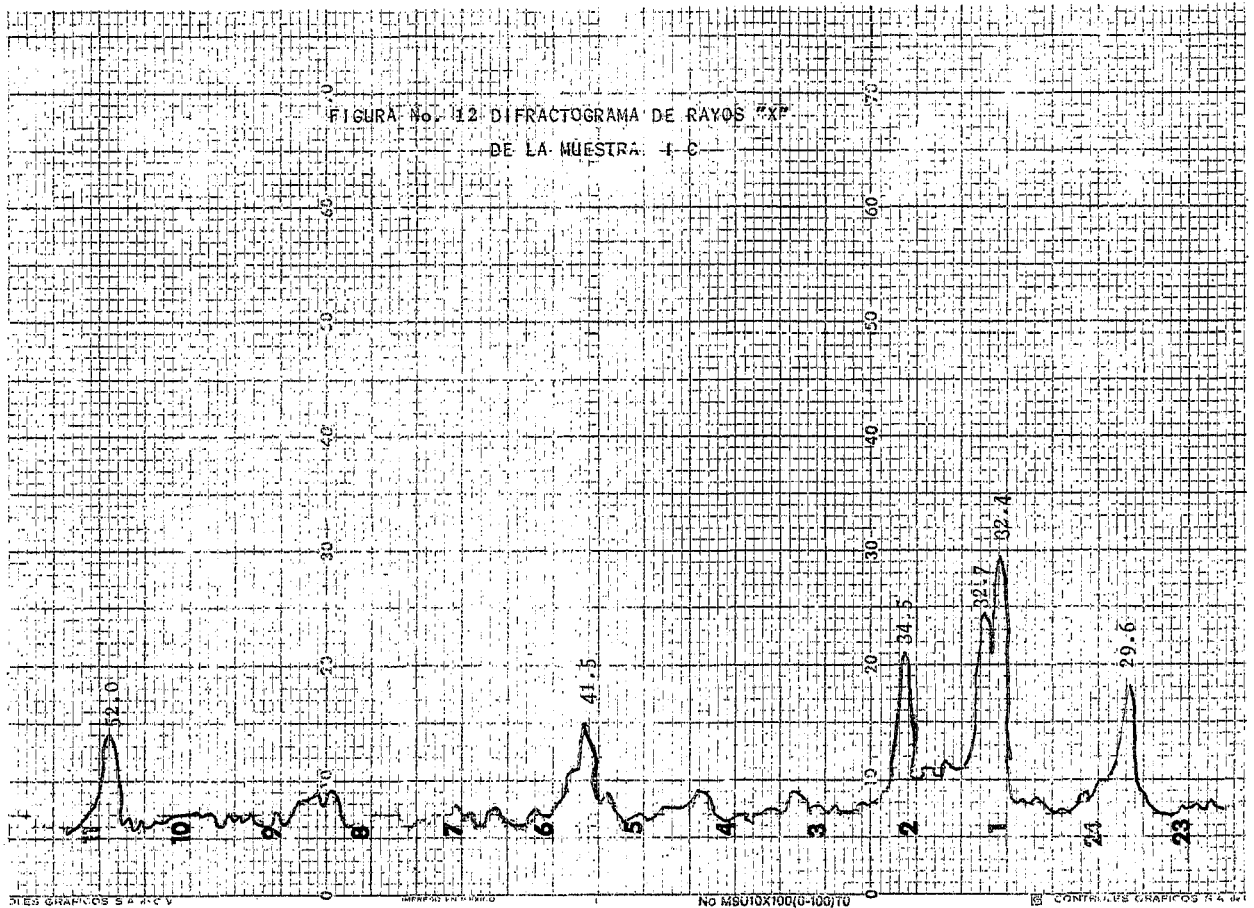


FIGURA No. 12 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X  
DE LA MUESTRA: T-C



Observando los difractogramas de la primera parte del tratamiento, muestras IA, IB y IC (figs. 10, 11 y 12) y la tabla No. 7, tenemos que los patrones obtenidos son semejantes a los de los cementos originales (A, B y C) en cuanto a las fases de los silicatos. Debido al tratamiento con  $\text{SiO}_2$  obtenemos picos de difracción ligeramente más definidos.

En lo que respecta a los picos de difracción a  $33.3^\circ$  - (aluminato), en el cemento original se aprecia en las muestras B y C; en cambio en las muestras tratadas sólo aparece en la IB.

El pico de difracción a  $34^\circ$  (ferrita) que no aparecía en la muestra B, aparece en la muestra IB.

Esto nos demuestra que el  $\text{SiO}_2$  agregado, en las fases de los silicatos nos sirve para apreciar picos más claros, pero nos interfiere en los picos a  $33.3^\circ$  y  $34^\circ$ .

Finalmente en la tabla No. 8, tenemos los resultados de los patrones de difracción de rayos X de la segunda parte del tratamiento de los cementos portland (figs. 13, 14 y 15), denominadas IIA, IIB y IIC.

TABLA No. 8. ANGULOS DE LOS PLANOS PRINCIPALES DE DIFRACCION DE LOS MINERALES DE LAS MUESTRAS DE CEMENTOS PORTLAND IIA, IIB y IIC.

| MINERALES      | MUESTRAS |      |      |
|----------------|----------|------|------|
|                | IIA      | IIB  | IIC  |
| Aluminato      | 33.7     | 33.3 | 33.3 |
| Ferroaluminato | 34.0     | 34.0 | 34.0 |

FIGURA No. 13 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA IIIA

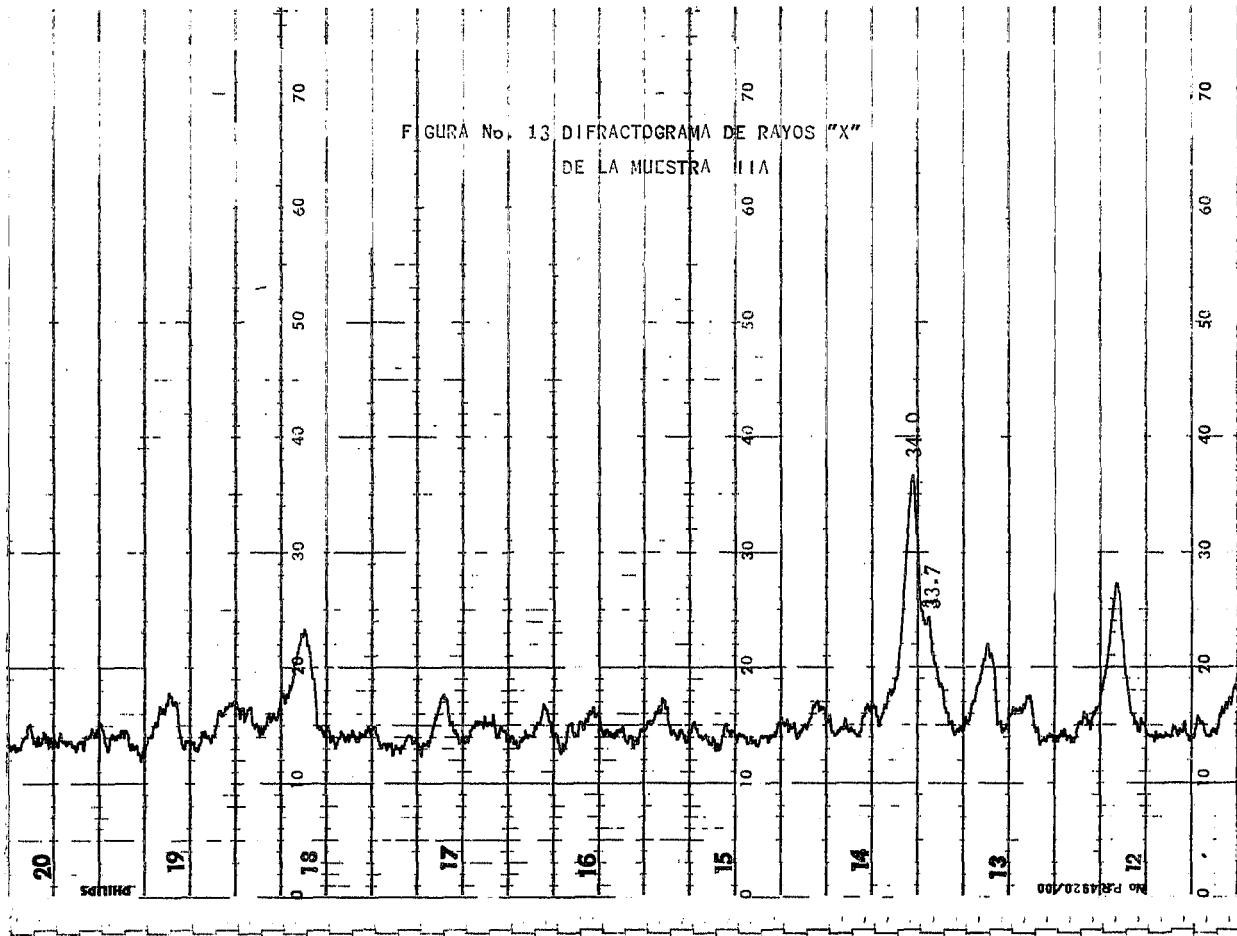


FIGURA No 1A DIFRACCIÓN DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA 118

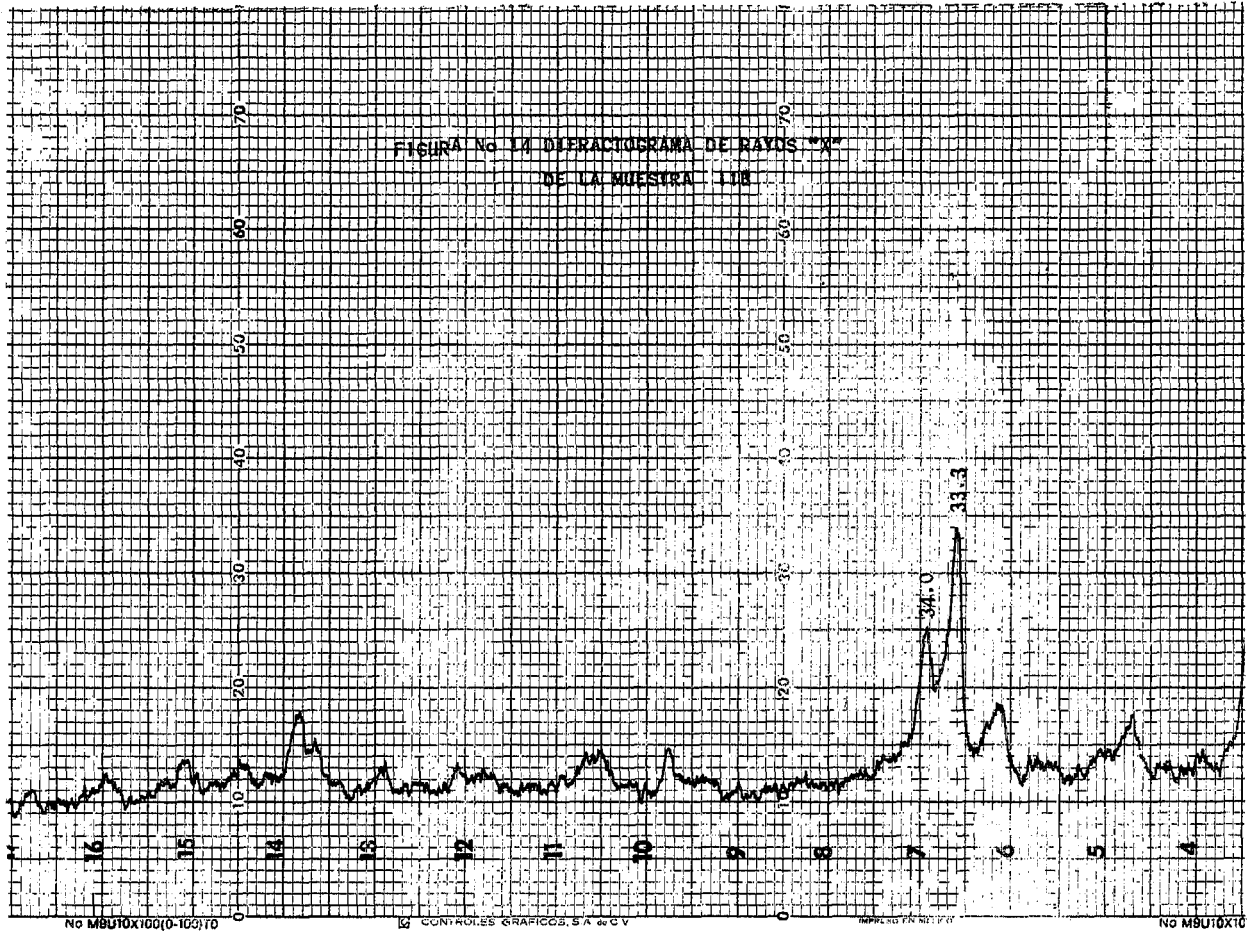
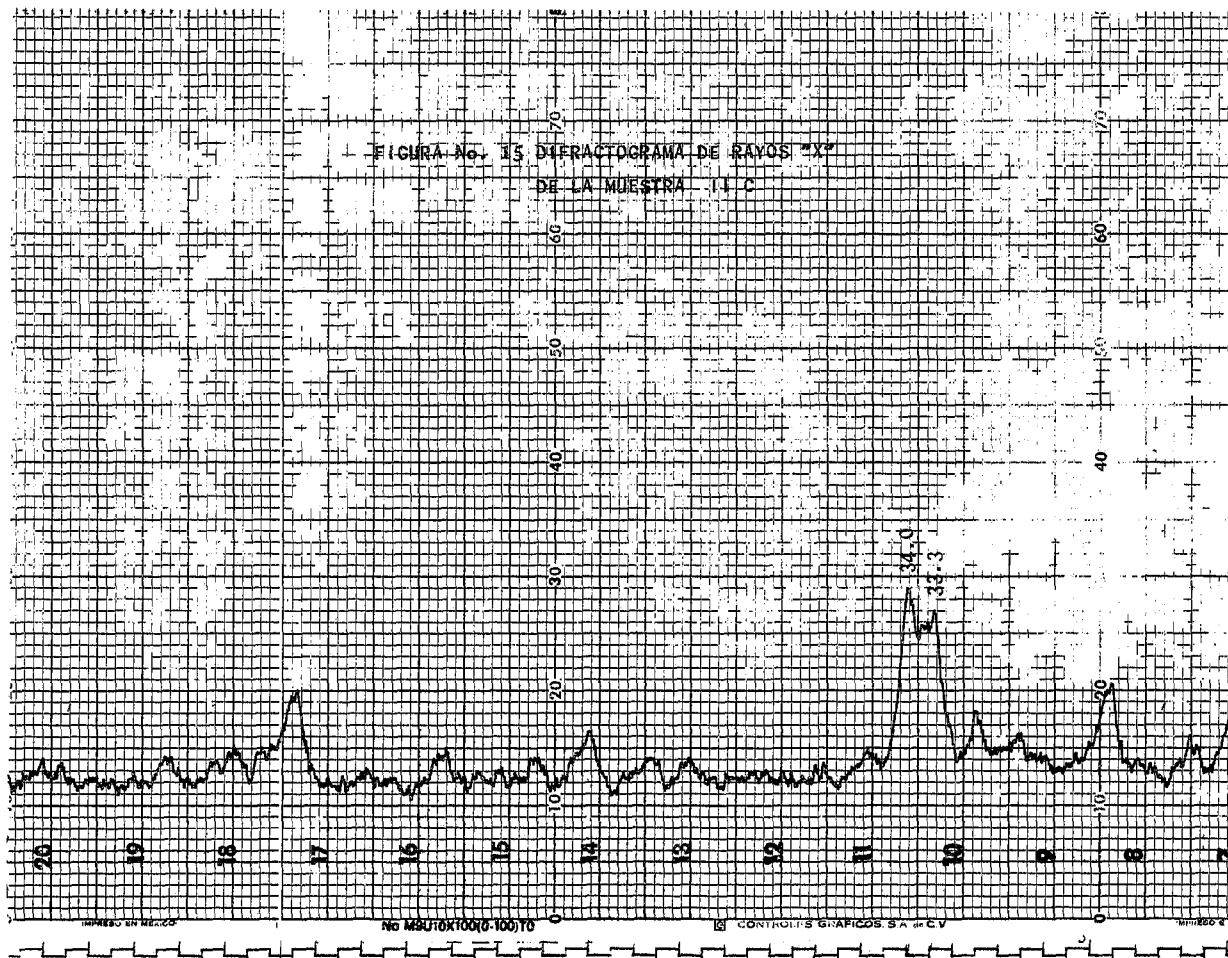


FIGURA No. 15 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X"  
DE LA MUESTRA "A C"



Observando los difractogramas de la segunda parte de las muestras tratadas IIA, IIB y IIC (figs. 13, 14 y 15) y la tabla No. 8, se aprecia de una manera bastante clara el efecto del tratamiento con el ácido maleico, que nos sirvió para eliminar los silicatos, aunque no totalmente, - - pues se aprecian residuos, pero lo importante es que los picos de difracción característicos del aluminato a  $33.3^\circ$  y de la ferrita a  $34.0^\circ$  aumentaron su intensidad y se muestran de una manera más clara y definida.

En la muestra IIA, el pico de difracción del aluminato, está un poco corrido y casi no se observa, esto puede ser debido a que la ferrita ( $34.0^\circ$ ) se encuentra en un porcentaje casi del doble, por lo cual el pico de la ferrita se sobrepone al del aluminato.

En las muestras IIB y IIC, sí se encuentran bien definidos cada uno de los picos, las intensidades van de acuerdo con los porcentajes de aluminato y ferrita presentes en cada muestra.



## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

Al finalizar el presente estudio y evaluar los resultados obtenidos mediante las técnicas empleadas, podemos con-cluir:

Las tres muestras de cementos portland A, B y C de a-- acuerdo al análisis químico efectuado, satisfacen las especi-ficaciones químicas de la norma de calidad para cemento por-tland (tipo I) C-1-1975 (15).

Los compuestos potenciales (mineralógicos) constituyen alrededor del 90%, que se considera una cantidad adecuada, - para proporcionar al cemento un comportamiento normal.

La cantidad de silicatos presentes es mayor del 70%, - lo que nos indica que los cementos deben poseer buena resis-tencia y durabilidad.

En el análisis térmico diferencial observamos los mis- mos cambios endotérmicos (cuatro) en las tres muestras; con excepción de la muestra C que no presenta el segundo cambio a 280°C, debido a que su etapa de prehidratación es menor.

Con ayuda de la termogravimetría pudimos establecer un comportamiento térmico diferente, tomando en cuenta las dis-tintas pérdidas en peso. Se determinó que la muestra B es - la más estable, pues fué la que tuvo el menor valor total - de pérdida de peso, después fué la muestra C y por último - la muestra A.

Todas las reacciones involucradas en los distintos cam-

bios sufridos por los cementos, aún son motivo de discusión. Las mencionadas en este trabajo encontraron ser las más razonables de acuerdo a las temperaturas del cambio efectuado.

En los resultados obtenidos de la termogravimetría diferencial en cuanto a la velocidad de descomposición de los cementos, los valores mayores los presentó la muestra A que resultó ser la menos estable y los valores menores los presentó la muestra B con la mayor estabilidad térmica.

Las tres muestras presentaron un patrón de difracción de rayos X típico de cementos portland.

En la difracción de rayos X se caracterizó cada una de las fases del cemento, mediante un tratamiento químico para obtener en forma separada los picos de difracción -- característicos de los silicatos en una parte y en la -- otra, los picos característicos del aluminato y la ferri--ta.

Finalmente, se comprobó el uso del análisis térmico para determinar el grado de hidratación y carbonatación -- de los cementos de una manera más exacta y confiable que por el método usual de pérdida por calcinación.

CAPITULO VI  
BIBLIOGRAFIA

- (1) Aguilar, C.A.  
CEMENTO PORTLAND.  
Edición del Instituto Mexicano del Cemento y del  
Concreto A.C.
- (2) Ramachandran, V.S.  
APPLICATION OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS  
IN CEMENT CHEMISTRY.  
Chemical Publishig Co. Inc. (1969).
- (3) Klemm, W.A., Skalny, J., Hawkins, J. and  
Copeland, L.E., "CEMENT RESEARCH: BOON OR  
BOONDOGGLE?" Part 1, Rock Products,  
february 1977, 56-63.
- (4) Baker, W.A., et al., "EVALUATION OF CEMENTS  
AND ALLOYS BY HIGH TEMPERATURE THERMAL ANALYSIS".  
American Laboratory, january 1968.
- (5) Mackenzie, R.C.  
DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS.  
Volumen II  
Academic Press Inc. (1970).

- (6) Wendlandt, W.W.  
THERMAL ANALYSIS.  
Dowden, Hutchinson and Ross Inc. (1976).  
Pennsylvania, Estados Unidos.
- (7) Taylor, H.F.M.  
LA QUÍMICA DE LOS CEMENTOS.  
Volumen II  
Ediciones Urmo (1971).  
Bilbao, España.
- (8) Kantro, D.L., et al., J. PCA Res. Develop.  
Labs., 5, 20, 1964.
- (9) Berger, D.L., et al., Highway Res. Board,  
Special Report 90, 1964.
- (10) Mehta, P.K. and Shah, M.J., IBM Journal,  
106, January 1967.
- (11) Yamaguchi, G. and Takagi, S., Proceedings of  
5 th Intern. Symp. Chem. of Cement, Part 1,  
181-218, 1968.
- (12) Kristmann, M., "PORTLAND CEMENT CLINKERS:  
MINERALOGICAL AND CHEMICAL INVESTIGATIONS".,  
Cement and Concrete Research, 7, 649-58,  
(1977).

- (13) Naito, R. and Liyama, T., Ann Rept, Japan Cement Eng. Assoc. 11, 20-27, (1957).
- (14) Yamaguchi, G., et al., Ann Rept. Japan Cement Eng. Assoc., 12, 16-17, (1958).
- (15) NORMAS OFICIALES MEXICANAS  
Dirección general de Normas  
de la Secretaría de Comercio  
- NOM - C-1 - 1975  
Calidad para Cemento Portland.  
- NOM - C- 131 - 1976  
Determinación del Análisis Químico  
de Cementos Hidráulicos.
- (16) Tabikh, A.A. and Weht, R.J., "AN X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF PORTLAND CEMENT"., Cement and Concrete Research, 1, 317-28, (1971).
- (17) Bogue, R.H.  
LA QUIMICA DEL CEMENTO PORTLAND.  
Primera Edición Española.  
Editorial Dossat, S.A. (1952).  
España.
- (18) Longuet, P., "THE USE OF TERMOGRAVIMETRIC MEASUREMENTS IN CEMENT CHEMISTRY"., Proceedings of 5 th Intern. Symp. Chem. of Cement. Part 1, 239-51, (1968).

- (19) Mander, J.L., et al., "A METHOD FOR THE DETERMINATION OF SOME MINOR COMPOUNDS IN PORTLAND CEMENT AND CLINKER BY X-RAY DIFFRACTION"., *Cement and Concrete Research*, 4, 533-44, (1974).
- (20) Brown, R.A. and Cassel, B., "HIGH ALUMINA CEMENTS, BACKGROUND AND APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS METHODS", *American Laboratory*, January 1977.
- (21) Lea, F.M.  
THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE.  
Tercera Edición.  
Edward Arnold (Publishers) Ltd, (1970).  
Glasgow, England.
- (22) Cullity, B.D.  
ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION.  
Addison - Wesley Publish. Co. Inc. (1967).  
Estados Unidos.
- (23) Smothers, W.J. and Chiang, Y.  
HANDBOOK OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS.  
Chemical Publishing Co. Inc. (1966).