



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

19 A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

"PRINCIPALES METODOS ANALITICOS EMPLEADOS  
EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A :

**MARIA ASCENCION CAROLINA GOMEZ RODRIGUEZ**

ASESORES: DR. ADOLFO OBAYA BALDIVIA

QUIM. ANA MARIA VELAZQUEZ

CUAUTITLAN IZCALI, EDO. DE MEXICO.

2002

**TESIS CON  
FALSA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Principales métodos analíticos empleados en la Industria del cemento.

que presenta la pasante: María Ascención Carolina Gómez Rodríguez  
con número de cuenta: 8653050-3 para obtener el TITULO de:  
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 8 de Abril de 199 7

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>M. en C. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Victoria Hernández Palacios</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Ma. Eugenia Carbajal Arenas</u>	

## **DEDICATORIA**

- A DIOS:** Gracias te doy por la fe, la fortaleza y el amor que me has dado para guiarme por el camino de la verdad a través de la adquisición del conocimiento y así mismo poder transmitirlo a mis semejantes.
- A MIS PADRES:** Les reitero mi gratitud en todos los aspectos, ya que en mí forjaron una buena hija y ciudadana. Siempre tendré presente el apoyo y comprensión que me han brindado en cada instante de mi vida.
- A MIS HERMANOS:** Gracias por creer en mí y por su disposición de colaboración que me demostraron para llegar a la culminación de este momento.
- A MIS CUÑADOS:** Ustedes significan dos hermanos más que siempre están dispuestos a escucharme y comprenderme.
- A MIS SOBRINOS:** Espero que este sea un ejemplo para ustedes de que se pueden lograr los objetivos propuestos por uno mismo.
- A MIS MAESTROS:** Les agradezco el empeño y dedicación que me brindaron al compartir sus conocimientos y experiencias durante el transcurso de mi carrera.
- A MIS AMIGOS:** Porque vivimos un cambio difícil de responsabilidad y retos, al mismo tiempo tuvimos la oportunidad de conocernos y convivir verdaderamente como amigos.

## INDICE

	PAGINA
<b>INTRODUCCION</b>	01
<b>CAPITULO I. GENERALIDADES</b>	
I.1. DEFINICIONES	03
I.2. HISTORIA	04
I.3. MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS	06
I.4. PROCESO DE FABRICACION	14
<b>CAPITULO II. COMPOSICION QUIMICA</b>	
II.1. COMPUESTOS PRIMARIOS	22
II.2. COMPUESTOS POTENCIALES	23
II.3. COMPUESTOS SECUNDARIOS	30
<b>CAPITULO III. CLINKER</b>	
III.1. ANALISIS DE LOS PARAMETROS QUIMICOS	32
III.2. COMPOSICION POTENCIAL DE BOGUE	34
III.3. PROCESO DE FORMACION DEL CLINKER	35
III.4. REACCIONES DE FORMACION DEL CLINKER	36
<b>CAPITULO IV. TIPOS DE CEMENTO</b>	
IV.1. CALOR DE HIDRATAACION	39
IV.2. HIDRATAACION DEL CEMENTO	40
IV.3. CLASIFICACION DEL CEMENTO PORTLAND Y SUS CARACTERISTICAS	42
IV.4. PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS CEMENTOS MEZCLADOS	46
<b>CAPITULO V. PRINCIPALES METODOS ANALITICOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.</b>	
V.1. LA CORTEZA TERRESTRE Y EL CEMENTO	48
V.2. INTRODUCCION A LOS METODOS ANALITICOS	52
V.3. PREPARACION DE UNA MUESTRA	56
<b>CAPITULO VI. DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS PRIMARIOS POR EL METODO DE VIA HUMEDA.</b>	
VI.1. DIOXIDO DE SILICIO	57
VI.2. TRIOXIDO DE ALUMINIO Y FIERRO	59
VI.3. TRIOXIDO DE FIERRO	62
VI.4. OXIDO DE CALCIO	66

<b>VI.5. OXIDO DE MAGNESIO</b>	70
<b>CAPITULO VII. DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS SECUNDARIOS.</b>	
VII.1. CAL LIBRE	73
VII.2. ALCALIS	77
VII.3. RESIDUO INSOLUBLE	87
VII.4. PERDIDAS POR CALCINACION	90
<b>CAPITULO VIII. ESPECTROFOTOMETRIA DE RAYOS X POR FLUORESCENCIA</b>	93
<b>CAPITULO IX. DETERMINACION AUTOMATICA DEL ANHIDRIDO SULFURICO (SO<sub>3</sub>).</b>	97
<b>CAPITULO X. DETERMINACION DE SO<sub>3</sub> POR VIA HUMEDA EN YESO.</b>	101
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b>	106
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	108

## INTRODUCCION.

Hablando de calidad de un producto cualquiera que sea, sabemos que este pasa por un riguroso control de calidad, de lo contrario este producto no es apto para competir aún más si nos referimos al Tratado de Libre comercio (TLC). Anteriormente los inversionistas no daban mucha importancia a la calidad de su producto, en la actualidad se compete con calidad y por calidad, ya que al consumidor le interesa adquirir un producto que cumpla con los parámetros que él mismo requiera.

Para reforzar este contexto, la norma mexicana NMX - CC - 001:1995 define a la **calidad** como el conjunto de características de un elemento que le confieren la aptitud para satisfacer necesidades explícitas e implícitas, entendiéndose por elemento a un producto, un proceso o una organización. Así mismo hace referencia al **control de calidad**, como las técnicas y actividades de carácter operacional, utilizadas para cumplir los requisitos para la calidad.

En los últimos años la industria de la construcción se ha visto muy favorecida, por lo que es necesario mantener un estatus de calidad conforme a la norma y más aún por encima de esta, de lo contrario la productividad tiende a decaer, puesto que los productos no cumplen con las especificaciones de los clientes.

En este trabajo se hace referencia únicamente al cemento como uno de los productos desarrollados dentro de la industria de la construcción, en donde el estudio desarrollado comprende desde su historia hasta sus aplicaciones.

El cemento es el conglomerado que ejerce gran influencia en el desarrollo de las propiedades tales como la resistencia mecánica y química dentro del concreto. Sin embargo esto no significa que sea el único elemento del que está compuesto el concreto, puesto que además de cemento, este contiene agregados finos y gruesos, aditivos químicos, etc.

El cemento constituye aproximadamente el 13 % del total del peso del concreto, que a su vez es el material de construcción más empleado en el mundo, el cual ha generado que la industria de la construcción se incremente mediante su empleo cada vez más extenso, esto también ha propiciado que el cemento tenga que satisfacer especificaciones que hagan confiable su uso en la diversidad de estructuras y en tan variadas condiciones ambientales, tales como temperatura, humedad y tiempo en que se requiere que se haga uso de la obra.

## **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- 1.- Aportar los elementos necesarios que considera la industria cementara para obtener un producto de excelente calidad, durante su proceso de elaboración.
- 2.- Realizar un estudio de los materiales relacionados con la manufactura del cemento.
- 3.- Recopilación de información acerca de los procesos de elaboración del cemento.
- 4.- Presentar los principales métodos de análisis empleados en la industria del cemento.

Para alcanzar estos objetivos es necesario partir desde el descubrimiento del cemento, la aplicación que se le da a éste y los cambios que ha sufrido hasta la actualidad. Así mismo el desarrollo tecnológico que ha tenido y los parámetros de control que se tienen durante la producción de éste.

## **CONTENIDO GENERAL.**

- 1.- Características propias del cemento.
- 2.- Proceso de elaboración: Seco y húmedo.
- 3.- Métodos analíticos:
  - 3.1. Métodos Volumétricos.
  - 3.2 Métodos Gravimétricos.
  - 3.3 Métodos por Vía Húmeda.
  - 3.4 Métodos Fisicoquímicos.

Esta tesis se dirige a los estudiantes que están en el proceso de adquisición de los conocimientos como parte de su preparación y como apoyo académico, ya que las pruebas desarrolladas pueden formar parte de sus prácticas de laboratorio.

También es importante que los lectores conozcan como es el proceso de elaboración del cemento, que propiedades tiene y que factores lo afectan. Así también se dirige a las personas que están involucradas en la industria de la construcción, en cuanto a cemento, concreto o agregados, puesto que las pruebas presentadas son fundamentales para el control de calidad del producto.



## CAPITULO I GENERALIDADES DEL CEMENTO.

### I.1. DEFINICIONES.

El cemento se define como un material con propiedades adhesivas y cohesivas. Pero en la industria de la construcción y en ingeniería civil, se define como el conglomerante hidráulico que resulta de la pulverización del clinker frío, a un grado de finura determinada, a la cual se le adiciona sulfato de calcio natural (yeso). Pueden además incorporarse como auxiliares a la molienda o para impartir determinadas propiedades al cemento otros materiales en proporción tal, que no sean nocivos para el comportamiento posterior del producto. El nombre de cemento portland se da por el parecido que se tiene entre el cemento endurecido y algunas canteras de piedra de Portland, Inglaterra.

La mezcla de la cal apagada  $\text{Ca(OH)}_2$ , con arena es un tipo primitivo de cemento. A ésta mezcla se le llama argamasa. Es una pasta proveniente de la mezcla de cal apagada con agua y arena, en donde al eliminar el agua y reaccionar la mezcla con el anhídrido carbónico de la atmósfera, ésta endurece gradualmente debido a la formación de  $\text{CaCO}_3$ . En este caso la arena no reacciona. El desarrollo de la resistencia mecánica de la mezcla es muy lento e irregular, además si la pasta está sumergida en agua no endurece.

El cemento portland es el cemento hidráulico más familiar, está formado por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  esencialmente. Al amasarse con agua y un árido, la mezcla fragua y se endurece, debido a las reacciones químicas que se producen entre el agua y los compuestos presentes en el cemento. Este fraguado y endurecimiento, no dependen del secado, ni de procesos externos, como la reacción con el dióxido de carbono de la atmósfera, ocurre no sólo si la pasta se deja al aire, sino también cuando se le sumerge en agua. Con un buen cemento hidráulico la resistencia mecánica es previsible y su desarrollo es uniforme y relativamente rápido, el producto tiene baja permeabilidad al agua y es casi insoluble en ella, por tanto en condiciones normales el agua no destruye el material endurecido.

**Conglomerante Hidráulico:** Es el material finamente pulverizado, que al agregarle agua ya sea sólo o mezclado con arena, grava, asbesto y otros materiales similares tiene la propiedad de fraguar tanto en el aire como en el agua y formar una masa endurecida.

**Clinker:** Es el componente principal del cemento, mineral sintético granular resultante de la cocción a una temperatura del orden de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , de materias primas de naturaleza calcárea y arcillo ferruginosa, previamente trituradas, proporcionadas, mezcladas, pulverizadas y homogeneizadas, está constituido esencialmente por silicatos, aluminatos y ferroaluminatos cálcicos.

## I.2. HISTORIA.

Desde el año 2700 a 600 A.C., los egipcios ya conocían los materiales cementantes, ellos utilizaban yeso calcinado impuro.

En el año 300 A.C. a 1400 D.C., los mayas, otomíes y aztecas, también utilizaban materiales cementantes empleando como materia prima la caliza calcinada (cal u óxido de calcio), que es un material hidráulico.

En este mismo tiempo, los romanos también emplearon la caliza calcinada como materiales cementantes, desarrollando más tarde el cemento puzolánico, moliendo juntas cal y ceniza volcánica que se le llamó "puzolana" debido a que se encontró cerca de Puzzouli, Italia, cerca del Vesubio y la Bahía de Napoles. Los griegos usaron un material similar llamado Santorín, de la Isla de Santorín.

Posteriormente en la edad media, vino una declinación general en el conocimiento de los materiales cementantes, con una reversión a las prácticas de tiempos antiguos. Las puzolanas fueron olvidadas y los morteros de cal fueron de pobre calidad. Hubó sin embargo una tendencia gradual hacia el uso de las puzolanas en los siglos XV y XVI.

En 1756 John Smeaton, ingeniero inglés, experimentó con un gran número de cales y puzolanas, descubriendo que una caliza impura con una proporción regular de materiales arcillosos se obtenía el mejor cemento hidráulico.

Luego, en 1796 Joseph Parker de Inglaterra y en 1802 varios ingenieros en Francia trabajaron también con una caliza impura, conocida como cemento romano por el color que semejaba al de los viejos cementos romanos.

A principios del siglo XIX, en 1810 Edgar Dobbs de Southwick, Inglaterra, en 1813 Vicat en Francia y en 1822 James Frost de Inglaterra, realizaron los primeros ensayos para la obtención de cementos hidráulicos por medio de la acción de mezclas preparadas con caliza y arcilla, no obteniendo resultados favorables.

En 1823 Joseph Aspdín, maestro albañil inglés, generalmente conocido como el inventor del cemento portland. Consiguió un aglomerado hidráulico cociendo a temperatura muy alta una mezcla bien dosificada de cal apagada y arcilla, dándole el nombre de "cemento portland", por su gran parecido a la piedra de Portland, condado de York de la Gran Bretaña.

En 1850 David O. Saylor descubrió un cemento natural. Descubrió que una roca encontrada cerca de Coplay, Pensilvania, producía al calcinarse un material cementante. Se construyó una planta para la manufactura de este cemento natural, cuya composición depende de la composición de la roca.

Las primeras manufacturas del cemento portland en Inglaterra fueron establecidas por James Frost en 1825. Otras plantas que se establecieron fuera de Inglaterra se iniciaron en Bélgica y Alemania en 1855, en America las primeras plantas establecidas se tuvieron en Estados Unidos en 1865.

En México se inicia la fabricación de cemento portland con la fundación de las tres plantas montadas con hornos rotatorios. En 1906 tenemos Cementos Hidalgo en Hidalgo, en 1909 Cementos Toluca en Atotonilco, Hidalgo y en 1910 Cementos Cruz Azul en Jasso, Hidalgo.

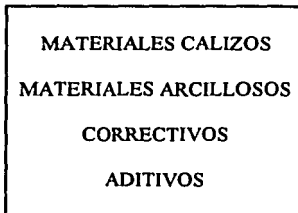
### **I.3. MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS.**

Las materias primas empleadas más comúnmente para la elaboración del cemento portland, son materiales calizos como la caliza o marga, en donde se emplea de un 80 a un 90 % de éste material, materiales arcillosos como el barro o pizarra, en proporciones de 10 a 20 %. Estos materiales se encuentran en la naturaleza, sin embargo a veces es necesario emplear algunos materiales correctivos los cuales complementan las propiedades químicas para la elaboración del cemento y estos son: la sílica cuyo material empleado es de 0 a 3 %, el mineral de hierro natural (hematita) o escoria de fundición de 0 a 2 % . La combinación de estos materiales en las proporciones adecuadas da lugar a una mezcla cruda, la cual es el principal material para la elaboración del cemento.

Además en el proceso final de la elaboración del cemento se emplean algunos aditivos como son el yeso, el cual constituye aproximadamente el 5 % de la composición total del cemento, cuya función es la de regular el fraguado y otros materiales como la puzolana, la cual se encuentra entre un 20 y 30 % en el total del cemento puzolánico. Otro aditivo que se utiliza es la escoria de alto horno, en porcentajes variables para la producción del cemento de escoria.

Posteriormente enunciaremos las características más importantes de cada material.

### **MATERIAS PRIMAS GENERALES.**



### I.3.1. MATERIALES CALIZOS.

El principal material calizo es la caliza, constituido por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y algunos otros compuestos en cantidades menores, su color es en general gris, pero puede ser blanca, amarilla, morena hasta casi negra. Se considera una caliza pura, aquella que contiene un 95 % ó más de carbonato de calcio. Sin embargo se consideran materiales calizos a aquellos que contienen 75 % ó más de  $\text{CaCO}_3$ . Además de la caliza se enuncian otros materiales calizos a continuación.

#### Materiales Calizos.

Caliza.	Caliza coralífera.
Mármol.	Caliza sedimentaria.
Coralinas.	Caliza metamórfica
Creta (tiza).	Caliza margosa.
Carbonatitas.	Caliza de conchas marinas.

Para la elaboración del cemento, no es muy conveniente emplear una caliza pura ya que en la mezcla cruda, se puede requerir de una mayor cantidad de material arcilloso. Por el contrario, si tenemos una caliza de menor contenido de carbonato de calcio, ésta mezcla requerirá de menor material arcilloso, además de que es más fácil de moler. Los materiales empleados con mayor frecuencia son la caliza y la caliza margosa. Cuando se menciona el análisis químico de un material, se presenta en forma de óxidos.

#### EJEMPLOS DE MATERIALES CALIZOS.

Nominación	Caliza (%)	Caliza de Alto Grado (%)	Marga Calcárea (%)
Pérdida p/calcinación	42.90	42.90	30.60
$\text{SiO}_2$	5.20	0.70	13.80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.81	0.68	7.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.54	0.80	4.60
$\text{CaO}$	48.60	54.50	38.40
$\text{MgO}$	1.90	0.59	1.30
$\text{SO}_3$	0.05	0.25	0.43
$\text{K}_2\text{O}$	0.33	0.01	0.86
$\text{Na}_2\text{O}$	0.05	0.16	2.60
$\text{TiO}_2$	0.06	0.01	0.21
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.01	0.01	0.02
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0.05	0.01	0.29
$\text{P}_2\text{O}_3$	0.04	0.01	0.25
Cl	0.02	0.01	0.04
F	0.01	0.01	0.01

Tabla 1

### I.3.2. MATERIALES ARCILLOSOS.

Los materiales arcillosos, son materiales que provienen de los procesos naturales de erosión en donde tienden a separarse los componentes solubles de las rocas, dejando los óxidos de hierro, aluminio y silicio, relativamente insolubles. Por el contrario de los materiales calizos se caracterizan por tener menos del 75 % de carbonato de calcio. Siendo el componente principal en general el  $\text{SiO}_2$  como lo muestra la tabla 2.

Las arcillas y los lodos pueden ser transformados en suspensiones por vigorosa agitación con agua, por lo cual no es necesario de una trituración previa. Sin embargo existen arcillas endurecidas que sí requieren de trituración. Los materiales arcillosos más comunes son:

#### Materiales Arcillosos.

Arcillas.	Limos.
Margas.	Esquistos.
Marga arcillosa.	Arcilla margosa.
Arcillas endurecidas.	Pizarras tegulinas.

#### EJEMPLOS DE MATERIALES ARCILLOSOS.

NOMINACION	ESQUISTO (%)	MARGA (%)	ARCILLA (%)
Pérdida p/calcinación	5.30	32.20	12.50
$\text{SiO}_2$	64.10	22.70	45.90
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.50	3.90	23.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.10	2.40	15.50
$\text{CaO}$	1.80	32.90	0.72
$\text{MgO}$	2.90	3.30	0.33
$\text{SO}_3$	0.03	0.95	0.03
$\text{K}_2\text{O}$	2.70	0.59	0.01
$\text{Na}_2\text{O}$	1.90	0.19	0.11
$\text{TiO}_2$	0.67	0.39	0.86
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.01	0.01	0.01
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0.05	0.04	0.20
$\text{P}_2\text{O}_3$	0.18	0.03	0.06
Cl	0.01	0.01	0.04
F	0.01	0.01	0.01

Tabla 2

### **I.3.3. MATERIALES CORRECTIVOS.**

En algunas industrias cementeras sólo es necesario emplear materiales calizos y arcillosos como materia prima, pero en la mayoría de éstas se emplean de tres a cuatro materiales con la finalidad de obtener una mezcla con las propiedades químicas adecuadas de calidad. Estos materiales pueden ser de origen natural o artificial.

#### **Materiales Correctivos.**

- Caliza de alto grado, ( por su elevado contenido de  $\text{CaCO}_3$  ).
- Silica, arena, cuarzo, ( proporcionan suficiente  $\text{SiO}_2$  ).
- Bauxita, caolín, (corrigen deficiencias del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ).
- Mineral de hierro, ceniza de piritita, ( corrigen deficiencias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ).

### **I.3.4. MATERIALES ADITIVOS.**

Como ya se mencionó antes, los materiales aditivos son aquellos que se adicionan al final del proceso de producción del cemento tales como el yeso que es un regulador del fraguado y otros materiales los cuales se emplean para la obtención de cementos mezclados.

#### **Materiales Aditivos.**

- Yeso.
- Escoria de alto horno.
- Puzolanas naturales.
- Puzolanas artificiales.
- Ceniza volante.

### I.3.5. YESO.

Este no es más que sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este material se ha previsto en cantidades pequeñas como parte integrante de la molienda del cemento. En 1890 Candlot ofreció la primera explicación de las propiedades del yeso como retardador en el proceso del fraguado.

También influye sensiblemente en otras características del cemento tales como su molturabilidad, su almacenamiento, resistencia y estabilidad volumétrica. Más adelante hablaremos del fraguado del cemento, en donde éste depende de la cantidad de yeso que contiene el cemento.

Se han buscado algunos materiales que pudieran sustituir al yeso, pero hasta la fecha se dice que únicamente la anhidrita y en forma parcial la caliza, sirven adecuadamente para éste fin. En el caso de algunas composiciones de clinker se puede utilizar favorablemente la anhidrita en vez del yeso y por lo general, es posible sustituir parcialmente el yeso por anhidrita en casi la mayoría de los tipos de clinker. Las ventajas que ejerce la anhidrita sobre el yeso residen en el factor de estabilidad en el proceso de molienda y almacenamiento.

El carbonato de calcio de la caliza hace reacción con el aluminato en el clinker en forma muy similar al yeso, formando hidrato de monocarboaluminato, una analogía del hidrato de monosulfoaluminato. Se dice que el carbonato de calcio también ejerce una influencia benéfica sobre los esfuerzos del cemento en general y la resistencia a sulfatos en particular.

#### EJEMPLO DE UNA MUESTRA DE YESO.

NOMINACION	YESO (%)
Pérdida p/calcinación	2.8
$\text{SiO}_2$	5.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.5
$\text{CaO}$	30.1
$\text{MgO}$	1.2
$\text{SO}_3$	40.5
$\text{K}_2\text{O}$	0.36
$\text{Na}_2\text{O}$	0.08
$\text{H}_2\text{O}$ Cristalización	17.4

Tabla 3



## **ADITIVOS HIDRAULICOS ACTIVOS.**

Se pueden diferenciar las siguientes clases típicas en la manufactura de los cementos mezclados. Considerándose como tales a la escoria de alto horno, las puzolanas naturales y artificiales y la ceniza volante. Se presenta un pequeño resumen de las características más importantes de cada uno de estos aditivos.

### **I.3.6. ESCORIA DE ALTO HORNO.**

Es un subproducto no metálico obtenido durante la fabricación del hierro formado en lingotes. Al salir del alto horno la escoria por separado del hierro fundido debido a la diferencia de sus pesos específicos, es enfriada de inmediato y en forma brusca mediante corriente de agua con objeto de evitar su cristalización, obteniéndose en esta forma la escoria granulada. Esta escoria vitrificada es activa, no así la cristalizada que no es propia para ser empleada en la fabricación del cemento. La escoria vitrificada presenta fluorescencia de color rosa y la cristalina de azul a violeta. Esta escoria muestra las propiedades del cemento cuando se le activa por un medio de sulfatos.

La escoria tiene un alto contenido de sílice y óxido de calcio y si se activa en ambiente alcalino (con iones de  $\text{OH}^1$ ) o por sulfato, muestra sus actividades hidráulicas (propiedades cementantes). En la práctica la activación se realiza por medio de la adición de cal, cemento portland ( $\text{OH}^1$ ) o yeso ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La escoria debe cumplir con ciertos requisitos llamados índices, que fijan el grado de calidad en función de su composición química, entre ellos se pueden citar las siguientes relaciones:

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  debe ser igual o mayor de uno, o bien:  $\text{CaO} + \text{CaS} + \frac{1}{2} \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{MnO}$ , la cual si da un valor de 1.9 a 2.0, se considera como excelente y de 1.6 a 1.9 como satisfactoria.

### **I.3.7. PUZOLANAS NATURALES.**

Son depósitos volcánicos que están disponibles en muchos países. Estas pueden ser tobas, cenizas volcánicas, o bien esquistos, pizarras, pómez, etc. Es un material silíceo o silíceo-aluminoso que en sí no posee ningún valor cementante, pero que finamente molido y en presencia de agua reacciona con el hidróxido de calcio a temperatura ordinaria para formar compuestos cementantes. La sílice y la alúmina que contiene la puzolana a diferencia de los otros materiales, es una sílice y alúmina activas. Esto significa que no es necesario que se calcine el material para que reaccione. Sin embargo no hay un procedimiento químico para determinar la actividad de la puzolana,

por lo que se emplea un método práctico que consiste en mezclar la puzolana con cal o con un cemento portland.

Estos métodos son basados en los métodos de prueba de las normas de puzolana o de cemento portland puzolana. Existen dos teorías para explicar la actividad puzolánica que es la Teoría de Cambio de Base, que consiste en la combinación de las zeolitas (compuestos alúmino-silicatos hidratados insolubles, que tienen la propiedad de cambiar algunos componentes básicos por otros cuando se encuentran en soluciones salinas), con los álcalis contenidos en el cemento. La siguiente es la Teoría de la Combinación Directa, la cual acepta la reacción directa entre la sílice y la alúmina activas de la puzolana con el hidróxido de calcio generado durante la hidratación del cemento dando lugar así, a la formación de hidrosilicatos e hidroaluminatos de calcio.

### **I.3.8. PUZOLANAS ARTIFICIALES.**

Son aquellas arcillas o esquistos que tratadas térmicamente pueden mejorar sus propiedades cementantes, o bien que no teniéndolas llegan a ser un material puzolánico mediante un proceso determinado. Las puzolanas obtenidas artificialmente tienen en general propiedades semejantes a las de las puzolanas naturales, por lo que su uso y tratamiento son los mismos.

### **I.3.9. CENIZA VOLANTE.**

En los Estados Unidos de Norte América las cenizas volantes (fly ash) son muy empleadas como puzolanas. Estas cenizas proceden de la combustión del carbón empleado en las centrales térmicas y recolectadas mediante precipitadores electrostáticos a la entrada de los gases a la chimenea, variando la composición química. Un alto contenido de carbón puede afectar seriamente la calidad del concreto (color, incorporación de aire). Estas cenizas volantes se clasifican en dos tipos: La ceniza volante de la antracita o del carbón \*bituminoso y la ceniza volante de la lignita o el carbón subbituminoso.

### **I.3.10. ADITIVOS INERTES.**

Se debe establecer una diferencia entre los aditivos hidráulicamente activos y los aditivos como la piedra caliza, la harina cruda y el polvo de horno. A estos últimos

generalmente se les conoce como aditivos inertes a pesar de que no lo son exactamente, puesto que también ejercen influencia sobre la hidratación del cemento en cierto grado (especialmente el polvo de horno), su adición en pequeñas cantidades (de 3 - 5 %), puede a menudo mejorar las propiedades de cemento aplicado, tales como plasticidad, tendencia al sangrado o por lo menos no obstaculizar las propiedades del cemento. La piedra caliza puede en parte reemplazar al yeso como ya se mencionó anteriormente y el polvo de horno puede tener un efecto positivo sobre la resistencia temprana.

#### EJEMPLOS DE ADITIVOS HIDRAULICAMENTE ACTIVOS.

Nominación	Escoria de alto horno (%)	Puzolana Natural (%)	Ceniza Volante (%)
SiO <sub>2</sub>	28 - 38	48 - 71	40 - 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 - 24	16 - 22	20 - 40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 - 1.7	3 - 10	3 - 17
CaO	30 - 45	2 - 10	2 - 10
MgO	1 - 18	> 5	1 - 3
SO <sub>3</sub>	1.5 - 6	0.3 - 1.6	0.3 - 3
K <sub>2</sub> O	0 - 0.5	0.5 - 4.0	2 - 5
Na <sub>2</sub> O	0 - 0.5	0.5 - 4.0	0.4 - 2
MnO	0.2 - 1.0	---	< 0.3

Tabla 4

\* La palabra bituminoso proviene de betún, el cual es el nombre de varias sustancias naturales compuestas de carbono e hidrógeno, que arden con la llama, produciendo humo espeso y olor peculiar.

## **I.4. PROCESO DE FABRICACION.**

Existen dos tipos de procesos de fabricación, el proceso seco que es en la actualidad el más usado por las industrias cementeras y el proceso húmedo el cual se desarrolla solamente en algunos países.

Ambos procesos contemplan la preparación de materias primas, la obtención del clinker y la molienda del mismo para llegar a la completa fabricación del cemento. La proporción de las materias depende del tipo de cemento que se pretenda elaborar.

El laboratorio de una fábrica vigila constantemente mediante el análisis químico la composición de cada una de las materias primas, para así poder dosificar debidamente cada una de ellas a fin de que la alimentación del horno tenga el material adecuado para obtener el clinker deseado.

### **I.4.1. PROCESO SECO**

En este caso se desarrolla el proceso seco de una industria en particular, sin embargo cabe mencionar que el principio de fabricación es el mismo para todas las industrias que empleen el mismo proceso.

El proceso se inicia con la preparación de las materias primas, cuyo objetivo es disponer de un material apropiadamente dosificado, íntimamente mezclado y de finura suficiente para asegurar que tiene lugar en el horno la combinación deseada. Esta dosificación de materias primas se inicia muchas veces desde la cantera.

Mediante el empleo de barrenos con explosivos se hace explotar la cantera y el material en trozos ya sea caliza o arcilla de gran tamaño, se recoge mediante palas mecánicas que descargan en camiones de volteo que lo llevan a la quebradora primaria (esta quebradora primaria es de pilón). Durante la explotación de la caliza se obtiene material de gran tamaño (aprox. 50 cm), el cual se transforma en materiales cuya granulometría es ahora de (20 cm).

A través de una banda transportadora que sale de la quebradora primaria, la caliza es llevada a la quebradora secundaria en donde se obtiene una granulometría de 3 cm de este material, posteriormente este material es almacenado y homogeneizado dentro de un patio circular de caliza. Por la misma banda transportadora la arcilla es llevada a los silos de almacenamiento de arcilla (este material no necesita de trituración previa, únicamente utiliza el mismo transporte que se emplea para la caliza).

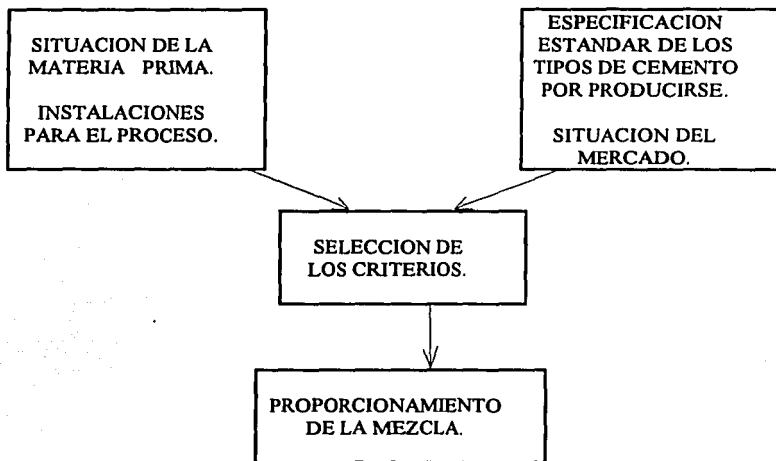
Una vez que se tienen preparados estos dos materiales (caliza y arcilla), se dosifican mediante bandas pesadoras junto con los materiales correctivos (sílica y mineral de hierro), en cantidades que varían de acuerdo a la composición química de cada material y en base a las características de cemento que se quiera elaborar.

Estos cuatro materiales entran en un molino el cual se denomina " molino de crudo", ya que este va a producir una mezcla cruda de éstos materiales, este es un molino cilíndrico que contiene bolas de acero y placas en su interior. Sus dimensiones son: 3.8 metros de diámetro y de 15 metros de largo, divididos en su interior mediante compartimientos, es decir consta de tres cámaras: la primera cámara es de secado, la segunda de molienda y la tercera de finura. Cuenta también con clasificadores de tamaño los cuales son separadores de aire (dos separadores dinámicos y dos separadores estáticos), que tienen por objeto apartar los granos de mayor tamaño y regresarlos a la tercera cámara para obtener una finura más homogénea.

El producto resultante obtenido es un polvo fino "mezcla cruda", de un retenido de 2 a 3 % en base a la malla de 70 micras y de un retenido de 22 a 26 % en base a la malla de 170 micras. La granulometría requerida se realiza en base a la capacidad de calcinación de cada horno en particular. El molino de crudo cuya capacidad de producción es de 360 toneladas por hora emplea los gases calientes provenientes del precalentador que se encuentran a la entrada del horno para secar la mezcla cruda. Al salir la mezcla cruda del molino se homogeneiza mediante un sistema neumático en los silos de almacenamiento del crudo, antes de entrar a la etapa de calcinación. Para la producción de la mezcla cruda es necesario tomar en cuenta ciertos parámetros.

## PARAMETROS DE ELABORACION DE LA MEZCLA CRUDA.

El diseño de la mezcla cruda no comprende solamente la dosificación de los componentes de la misma, sino también consideraciones de factores tales como: Especificaciones estándar de los tipos de cemento que se quieren producir, la situación del mercado, la situación de la materia prima que en ese momento se tiene y las instalaciones disponibles para el proceso.



La selección de los criterios dependerá de las especificaciones estándar. El diseño de la mezcla cruda además del proporcionamiento (cálculo), incluye también una evaluación de los resultados logrados. Este último aspecto determina la optimización en lo que a costos y a materiales se refiere.

De acuerdo a las especificaciones del producto y en base al mercado se determinará el tipo de clinker y de cemento que se va a producir, lo mismo que a su vez determina la composición química de la mezcla cruda y finalmente la selección de los componentes de la materia prima.

En la siguiente tabla se encuentra el rango de composición química (de base seca), a partir de los cuales se produce normalmente clinker.

**EJEMPLO DE UNA MEZCLA CRUDA.**

NOMINACION	MEZCLA (%)
Pérdida p/calcinacion	35.50
SiO <sub>2</sub>	14.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80
CaO	42.40
MgO	1.30
SO <sub>3</sub>	0.37
K <sub>2</sub> O	0.60
Na <sub>2</sub> O	0.17
TiO <sub>2</sub>	0.17
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11
Cl	0.03

**Tabla 5**

Después de que la harina cruda se ha homogeneizado, el proceso siguiente es la producción del clinker en donde el producto resultante se encuentra constituido por compuestos de muy diferente composición química de los iniciales, saliendo del horno al rojo vivo y en fragmentos casi redondeados de 1 a 3 cm. de diámetro. Para la elaboración del clinker es necesario que se realicen los siguientes procesos: Evaporación, calcinación, clinkerización y enfriamiento.

Existe un equipo que sirve para secar la mezcla cruda antes de entrar al horno y que además consta de 4 etapas, a este equipo se le llama precalentador. En esta parte se realiza la evaporación y calcinación. Cuando la mezcla cruda pasa por el precalentador se lleva a cabo una serie de cambios físicos y químicos debido al tratamiento térmico por el cual esta pasando, estos son:

- De 100 a 300 °C, se pierde el agua físicamente absorbida.
- A temperatura mayor de los 500 °C, se llevan a cabo los cambios de estructura, grupos (H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup>) en los minerales silíceos.
- De 600 a 900 °C, se genera la disociación de los carbonatos provenientes de la caliza.

El tipo de horno que se emplea para la calcinación de la mezcla cruda es un horno rotatorio horizontal el cual está constituido por un cilindro de acero de 4 metros de diámetro y de 70 metros de largo, con una inclinación de 4 por ciento sobre la horizontal. Este cilindro se encuentra forrado interiormente con material refractario resistente a las altas temperaturas en que trabaja, así como a la abrasión a que es expuesto. En el extremo del horno donde sale el material se encuentran formando parte del mismo 10 satélites, mismos que tienen como objetivo el enfriamiento del material mediante una aplicación externa de agua además de una inyección interna de aire a temperatura ambiente. Así mismo, este aire es aprovechado para la combustión del horno. La capacidad de producción del horno es de 200 toneladas por hora.

Es necesario mencionar que la mezcla cruda no se funde por completo en el horno, sino que solamente se llega a una semifusión o estado pastoso suficiente para formar conglomerados de forma esférica los cuales son conocidos como clinker. Este producto obtenido que sale de los satélites a unos 300 °C, es transportado mediante bandas metálicas o canchilones a los patios de almacenamiento. De la velocidad de enfriamiento del clinker dependerá la composición química y estructura física de los compuestos obtenidos. Un enfriamiento rápido reduce la formación de cristales y el tamaño de ellos lo cual tienen gran influencia sobre las propiedades físicas del cemento. El óxido de magnesio cristalino llamado periclase es el causante de posibles expansiones, así mismo el aluminato tricálcico en forma vítrea no es tan perjudicial como el cristalino.

El combustible empleado para este horno en particular es el combustóleo en un mayor porcentaje, es decir de 90 %, además del uso de llantas automotrices de desecho y de pañales desechables cuya aportación es del 10 %. Puede usarse otro tipo de combustibles como los aceites residuales que se obtienen después de haberse separado de las refinerías la parte volátil.

Una vez que el clinker está completamente frío se procede a realizar su molienda, la cual se lleva a cabo en un molino de bolas horizontal semejante al molino de crudo y que contiene 2 cámaras y un clasificador neumático de alta eficiencia que selecciona los materiales finos y los manda a los silos de cemento y retorna los materiales gruesos nuevamente a la cámara uno. Tiene un diámetro de 4.4 metros y una longitud de 13.3 metros, siendo su capacidad de molienda de 110 toneladas por hora. Este clinker se muele a polvo muy fino en combinación con el yeso para dar lugar así a la formación del cemento portland. La finura del cemento es una de sus características principales y que influye en sus propiedades tales como su resistencia mecánica, principalmente en las primeras edades. La finura del cemento se da en términos de superficie específica y se expresa en centímetros cuadrados por gramo. La determinación de la finura se efectúa por permeabilidad al aire en el aparato de Blaine, los valores obtenidos de esta finura serán dependiendo del tipo de cemento que se produzca. El cemento obtenido pasa a los silos de almacenamiento de cemento donde posteriormente es despachado en el departamento de envase. En la figura 1 se muestra un esquema del proceso seco de fabricación del cemento.



# PROCESO SECO DE FABRICACION DEL CEMENTO.

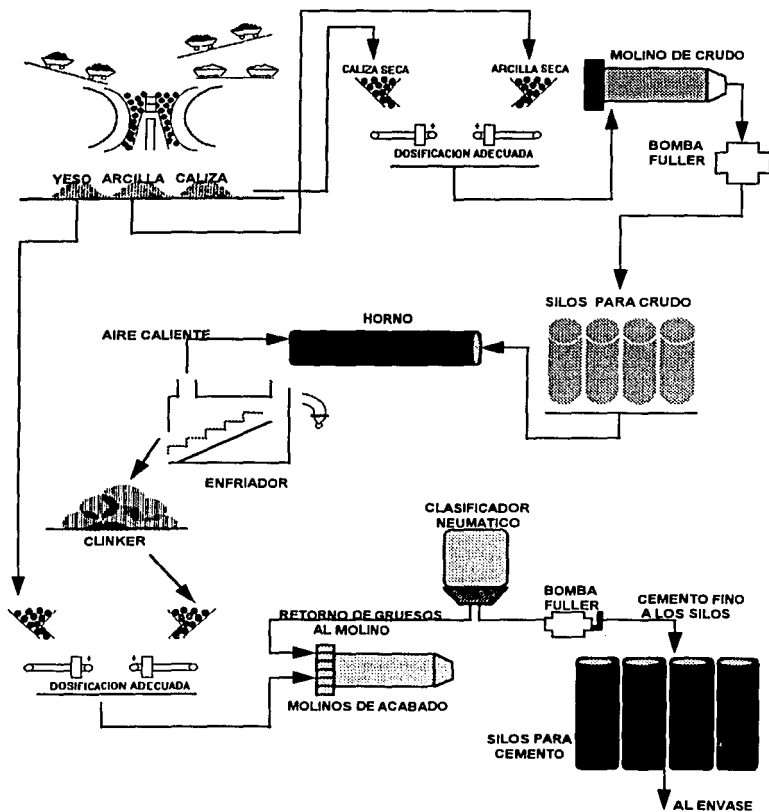


Figura 1

## **I.4.2. PROCESO HUMEDO.**

Este proceso de fabricación del cemento no es muy común en México, ya que sólo existe una industria cementera en la que se desarrolla el proceso húmedo, sin embargo es un proceso que en otros países se practica con más frecuencia.

La preparación de la materia prima para este tipo de proceso así como la molienda del clinker, es igual a la del proceso seco.

Este proceso es conveniente cuando se dispone de materia prima suave y húmeda y de la cual en caso necesario, convenga separar por sedimentación algún componente y además que se disponga de suficiente agua. En este sistema la arcilla se descarga en un molino de rastrillos que la desmenuza y la mezcla con agua para producir una lechada bastante fluida la cual se descarga en un tanque de agitadores.

Esta lechada que se dosifica junto con la caliza triturada se alimenta a los tanques en los cuales se adiciona agua en proporción muy variable, de 35 a 50 por ciento, en cantidad necesaria para la formación de la pasta. Estos tanques se encuentran provistos de un agitador mecánico con paletas y de sistema neumático para lograr la homogeneización de la pasta, la cual pasa al molino de bolas para efectuar la molienda del crudo.

La pasta dosificada y homogeneizada pasa a un precalentador de tambor donde la pasta pierde la mayor parte de agua o bien el secado se efectúa en el mismo horno en una primera sección de cadenas colgadas dentro del horno, las cuales tienen la función de desmenuzar el material. Posteriormente en el mismo horno se efectúa la descarbonatación y clinkerización que son pasos ya tratados en el proceso seco.

La ventaja de este procedimiento es el de obtener mayor uniformidad en el material que alimenta el horno y por lo tanto más uniforme será el clinker resultante. El inconveniente es que se requiere de una mayor cantidad de combustible para realizar el secado.

En la figura 2 se muestra la forma esquemática del proceso húmedo.

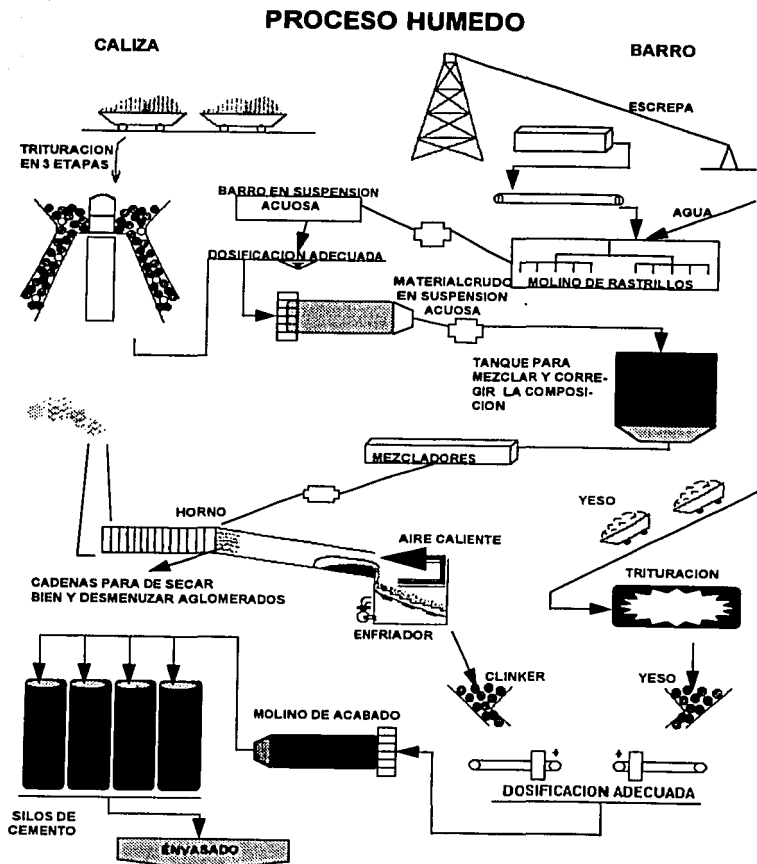


Figura 2

## CAPITULO II. COMPOSICION QUIMICA DEL CEMENTO .

### II.1. COMPUESTOS PRIMARIOS.

El cemento se encuentra constituido por diferentes compuestos químicos que se forman durante el proceso de calcinación en cantidades que dependen de la clase y proporcionamiento de las materias primas.

Mediante el análisis químico se obtiene la composición química del cemento la cual se expresa a través de los óxidos de los elementos que lo integran. A estos compuestos se les denomina compuestos primarios ya que de ellos se calculan los componentes potenciales de acuerdo con el Método de Bogue. Los compuestos primarios son: Oxido de calcio, dióxido de silicio, trióxido de aluminio y trióxido de fierro.

Con el fin de no emplear fórmulas químicas que en su expresión pueden ser motivo de error se ha aceptado mundialmente, el representar por letras los óxidos que entran en la composición química del cemento. A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los porcentajes en que se encuentran los compuestos primarios del cemento así como las letras que los representan.

#### COMPUESTOS QUÍMICOS PRIMARIOS DEL CEMENTO.

Compuesto	Denominación	Fórmula	Símbolo	%
Oxido de Calcio	" Cal "	CaO	C	63 - 67
Oxido de Silicio	" Sílice "	SiO <sub>2</sub>	S	21 - 24
Oxido de Aluminio	"Alúmina "	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	4 - 7
Oxido Férrico	" Hematita "	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	2 - 4
Constituyentes Menores	" Impurezas "	----	----	< 10

**Tabla 6**

## I.2. COMPONENTES POTENCIALES.

Debido a que los compuestos primarios no actúan por sí solos es necesario que se combinen entre ellos para que tengan propiedades cementantes, la combinación de estos compuestos primarios da lugar a la formación de los componentes potenciales.

El cemento portland está integrado esencialmente por los componentes potenciales siguientes: Silicato Tricálcico, Silicato Dicálcico, Aluminato Tricálcico y el Ferroaluminato Tetracálcico, llamado también Aluminoferrita Tetracálcico. Estos componentes potenciales proporcionan una visión de las propiedades físicas y químicas del cemento por lo que en forma general, se puede predecir el comportamiento del cemento dentro del concreto al quedar éste último expuesto a las condiciones de trabajo.

Los componentes potenciales se originan a temperaturas entre 1300 - 1500 °C, para una serie de reacciones entre la cal por una parte y la alúmina, sílice y hematita por la otra. La cal es el producto de la descarbonatación de materiales calizos como creta o caliza. La alúmina, sílice y hematita se obtienen por calentamiento de materiales arcillosos como arcillas o pizarras. Para conseguir las proporciones adecuadas en el cemento es necesario a veces añadir materiales correctivos como son sílica y mineral de fierro o escoria de alto horno.

Los componentes potenciales se representan por el conjunto de las letras de los componentes primarios enlistadas anteriormente con los subíndices correspondientes. La tabla 7 muestra la forma de expresión de los componentes potenciales.

### FORMA DE EXPRESION DE LOS COMPONENTES POTENCIALES.

NOMBRE DEL COMPONENTE	FORMULA QUIMICA	EXPRESION ADOPTADA	%
Silicato Tricálcico (alita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	45 - 65
Silicato Dicálcico (belita)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	10 - 30
Aluminato Tricálcico (aluminato)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	5 - 15
Ferroaluminato Tetracálcico (ferrita)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	5 - 12

Tabla 7

A continuación se muestra una fotomicrografía de clinker de cemento portland en donde se pueden observar estos componentes potenciales.

## FOTOMICROGRAFIA DE CLINKER DE CEMENTO PORTLAND

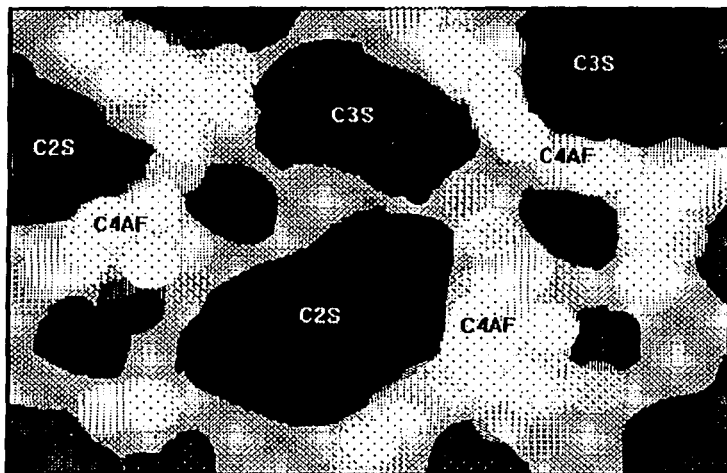


Figura 3

### PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES POTENCIALES.

**SILICATO TRICALCICO (  $C_3S$  ):** También se denomina Alita. Contiene en solución sólida algunos constituyentes menores tales como óxido de magnesio ( $MgO$ ) y el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). Este componente potencial es el mayor contribuyente de las resistencias mecánicas del cemento a todas las edades, siendo responsable principalmente de las resistencias a edades tempranas es decir, hasta los 28 días, posteriormente siguen aumentando las resistencias pero en menor escala (ver gráfica 2). Su calor de hidratación es alto ( 120 cal/g. ), aunque lo supera el  $C_3A$  como se observa en la gráfica 1. La generación de éste compuesto es de mayor dificultad ya

que requiere de más calor y una temperatura superior a los 1400 °C. Además de las propiedades anteriores éste libera abundante cantidad de cal (cal de hidrólisis).

Por la primera circunstancia los cementos ricos en silicatos tricálcicos del orden del 45 al 60 % desprenden gran cantidad de calor. En consecuencia particularmente cuando se emplean en dosificaciones altas (superiores a 300 Kg/m<sup>3</sup>), o en grandes masas de concreto con pequeña relación de superficie a volúmen, éstas masas de concreto se calientan demasiado y sometidas a un choque térmico por enfriamiento, por ejemplo durante el transcurso de una noche fría se pueden contraer dando lugar a fisuraciones y agrietamientos por causa de una retracción térmica. Por otra parte el fuerte calentamiento de los concretos provoca en ellos una autodesecación si no se evita con un curado adecuado. La desecación puede producir una retracción hidráulica que sumada a la térmica puede intensificar la fisuración y agrietamiento. Por estas razones los cementos ricos en silicato tricálcico no se suelen emplear en el hormigón de presas. Por el contrario, las normas de cemento pueden limitar el contenido de silicato tricálcico de los cementos portland destinados a tal empleo.

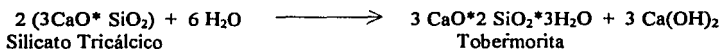
En cuanto a las resistencias a corto plazo los cementos con alto contenido de silicato tricálcico del orden del 50 al 60 %, forman parte de los llamados de endurecimiento rápido o de altas resistencias iniciales, los cuales son aptos para la prefabricación en concreto y para aquellas obras y estructuras que requieren un descimbrado o desencofrado rápido.

Con relación a la abundante cal liberada en la hidratación del silicato tricálcico, ésta cal es sensible al ataque y disolución por aguas ácidas, puras o carbónicas agresivas, por éste motivo la durabilidad en este caso resistencia química de los concretos hechos con cementos ricos en silicatos tricálcicos y que hayan de encontrarse en ambientes sumergidos, o en contacto intermitente con tales aguas, maxime si influyen y se renuevan, ha de ser logicamente menor que la de los mismos concretos hechos con cementos de contenido de silicato tricálcico menor. En contrapartida esa abundante cal liberada en la hidratación confiere a los concretos un alto grado de basicidad (pH=12-13) ó alcalinidad, así como una gran reserva alcalina, circunstancias que son favorables para evitar o retardar la corrosión de las armaduras en el caso de los concretos armados y pretensados. Por lo tanto para estos últimos es aconsejable utilizar cementos de alto contenido de silicato tricálcico además de las razones de indole resistente.

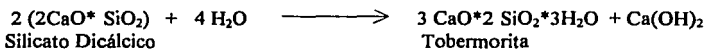
Hay una especie de incompatibilidad entre las resistencias elevadas, particularmente a plazos cortos y la acción protectora sobre las armaduras por una parte y la retracción (fisuración y agrietamiento), y la durabilidad frente a aguas puras, carbónicas o ácidas, por otra parte. En cada caso habrá que elegir cementos de alto o de bajo contenido de silicato tricálcico según la circunstancia predominante.

El silicato tricálcico durante la reacción con el agua da diferentes compuestos intermedios de hidrosilicatos de calcio, en función de la temperatura del medio y la

concentración de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  en la fase líquida. Siendo el producto final la tobermorita (disilicato-tricálcico-trihidratado). Este hidróxido de calcio proviene de la hidratación de la cal libre del cemento y del hidróxido de calcio que se desprende en las reacciones de los diferentes constituyentes del cemento.



**SILICATO DICALCICO (  $\text{C}_2\text{S}$  ):** Conocido como belita. Este componente también produce una buena resistencia mecánica aunque no tan alta como la generada por el silicato tricálcico, ver gráfica 2. Su resistencia la desarrolla especialmente a edades mayores a 28 días. Inicia su formación a temperaturas de  $1200^\circ\text{C}$  y se complementa a los  $1340^\circ\text{C}$ , su calor de hidratación es moderado (62 cal/g. ), pero menor que el del silicato tricálcico, liberando menor cantidad de cal. Es el constituyente principal de los cementos portland llamados de endurecimiento lento. Las normas exigen que la suma de silicatos (  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$  ), sea mayor del 70 %. Al igual que el  $\text{C}_3\text{S}$ , también genera tobermorita al hidratarse.



Se dice que los cementos pobres en caliza, es decir ricos en silicatos, alcanzan una resistencia final un poco más elevada contribuyendo así a una mayor durabilidad del concreto.

**ALUMINATO TRICALCICO (  $\text{C}_3\text{A}$  ):** Llamado también aluminato. Contribuye muy poco a la resistencia mecánica, su mayor contribución es a un día y en muy pequeña escala, lo cual no es de considerarse (ver gráfica 2). Sin embargo genera el mayor calor de hidratación (207 cal/g), dentro de los cuatro componentes potenciales y es el responsable de la variación del volumen del concreto y por lo tanto de la formación de las grietas. Sin embargo el calor de hidratación es importante para los concretos colados en clima frío.

Este componente no genera cal en su hidratación, tampoco presenta propiedades hidráulicas. Acelera el fraguado y es muy sensible al ataque por sulfatos (aguas selenitosas y terrenos yesíferos), reacciona y da lugar a un aumento de volumen (denominado expansión), que provoca la destrucción del concreto. El aluminato tricálcico se forma a temperaturas relativamente bajas (inicia a los  $1100$  y se forma



completamente a los 1338 °C), comportándose como un líquido muy viscoso poco adhesivo. Ayuda mucho en el control del horno ya que al formar líquido a relativamente baja temperatura funciona como vehículo para las demás reacciones. Sin embargo es necesario limitarlo por sus características perjudiciales en las propiedades finales del cemento.

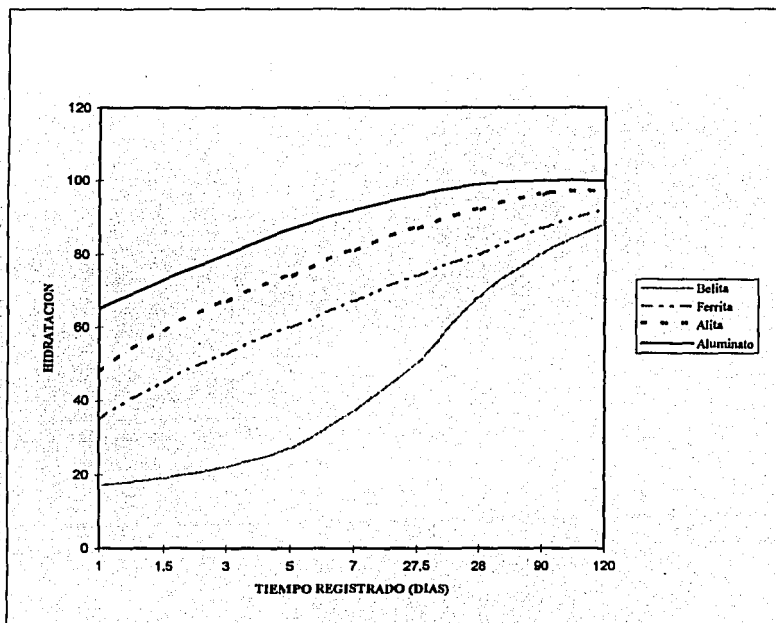
**FERROALUMINATO TETRACÁLCICO (C<sub>4</sub>AF):** Llamada ferrita. Se forma a temperaturas bajas fundiéndose totalmente a 1300 °C, siendo un líquido muy fluido y adherente. Permite que la materia prima que no ha reaccionado se disuelva y pueda reaccionar con mayor facilidad. Una vez formados los demás compuestos pasan a la zona de enfriamiento. Este líquido se adhiere a los pequeños cristales y por el giro del horno los une y forma nódulos o pellets. Este compuesto no tiene influencia decisiva en las propiedades del cemento. Este componente potencial tiene un calor de hidratación de 100 cal/g. En las siguientes gráficas se muestra como influyen los componentes potenciales en el ritmo de hidratación y en la resistencia a la compresión.

#### RESUMEN DE LAS REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPONENTES POTENCIALES.

	Formación	Calor de hidratación	Influencia en las propiedades del cemento
C <sub>3</sub> S	Se forma a temperaturas superiores a los 1400 °C.	Alto, pero menor que el del C <sub>3</sub> A.  120 cal/g	Mayor contribuyente de las resistencias mecánicas a edades tempranas principalmente.
C <sub>2</sub> S	Su formación inicia a 1200 °C y termina a los 1340 °C	Moderado  62 cal/g	Genera buena resistencia mecánica después de los 28 días.
C <sub>3</sub> A	Se forma a 1338 °C. Líquido poco adhesivo.	Alto  207 cal/g	Contribuye poco a la resistencia mecánica, su mayor contribución es a un día.
C <sub>4</sub> AF	Se forma a 1300 °C. Líquido fluido y adherente.	100 cal/g	No tiene.

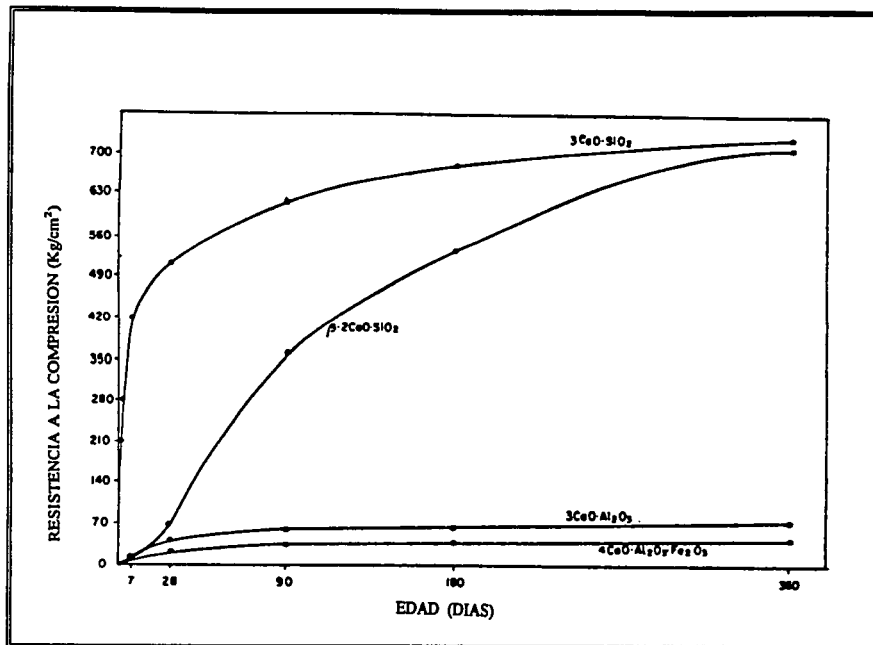
Tabla 8

## RITMO DE HIDRATACION DE LOS COMPONENTES POTENCIALES.



Gráfica 1

RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS COMPONENTES  
POTENCIALES ( Kg / cm<sup>2</sup> ).



Gráfica 2

### I.3. COMPUESTOS SECUNDARIOS.

Además de los compuestos primarios que dan lugar a la formación de los componentes potenciales del cemento, se encuentran presentes compuestos secundarios como son: óxido de magnesio y óxido de calcio, así como sales de sodio y potasio las cuales se les denomina "álcalis", además del residuo insoluble y la pérdida por calcinación. El óxido de calcio que se encuentra en el cemento sin combinarse, se designa como "cal libre", el cual proviene por dosificación defectuosa de las materias primas o por calcinación no adecuada. Además se encuentran presentes los llamados compuestos menores que son los óxidos de titanio, fósforo y de manganeso. Estos compuestos secundarios que integran al cemento influyen en el comportamiento del cemento como se indica a continuación:

El óxido de calcio no combinado que se encuentra en el cemento se designa como cal libre ( $\text{CaO}$  libre), es un compuesto indeseable debido a su propiedad expansiva ya que aumenta el volumen después de que los otros compuestos del cemento alcanzaron su volumen final, ocasionando esfuerzos internos e incluso el agrietamiento del concreto. A medida que aumenta el valor de la cal libre nos indica una falla en la dosificación de las materias primas, molienda de crudo (granulometría de la mezcla cruda), o calcinación (enfriamiento del horno). La cal libre deberá ser menor del 2 % en el cemento portland si se quiere evitar una expansión.

El óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), también es un compuesto indeseable. Cuando se tienen valores de  $\text{MgO}$  menores del 2 %, este se combina de forma estequiométrica y a valores mayores del 2 %, este cristaliza como periclásico dando lugar a una expansión detrimental en el concreto. Cuando se encuentra en forma cristalina se le llama periclásico. La Norma Oficial Mexicana del cemento expresa que el contenido total de óxido de magnesio, no debe ser mayor de 6 % para cementos portland.

Los álcalis que son: óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), pueden causar expansión detrimental en presencia de agregados integrados con material reactivo, conteniendo sílice hidratada amorfa tal como ópalo, calcedonio o pedernal, o bien vidrios volcánicos. La Norma Oficial Mexicana del cemento expresa que el contenido total de álcalis, no debe ser mayor de 0.60 % para el cemento Tipo I.

El residuo insoluble es otro de los compuestos secundarios que se encuentra en el cemento, está integrado por un material que no reaccionó en su paso en el horno, lo que constituye un material inerte que no debe ser mayor de 0.75 % de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana.

La pérdida por calcinación representa el porcentaje de pérdida de peso que sufre un material en este caso el cemento, después de someterlo a un calentamiento de 1000 °C. Las sustancias perdidas son agua y bióxido de carbono. El agua proviene en parte de la suministrada por el yeso y en parte de la que se absorbe durante la manufactura del cemento. El cemento es un material higroscópico que durante su almacenamiento puede hidratarse parcialmente. El bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), también se absorbe de la atmósfera. La pérdida por calcinación puede ser una medida de la edad del cemento por lo que las normas limitan su contenido a 3 % máximo.

### RESUMEN DE LOS COMPUESTOS SECUNDARIOS DEL CEMENTO.

	<b>Efectos producidos en el cemento</b>	<b>Especificaciones (Valores máximos en %)</b>
<b>CaO libre</b>	Expansión a corto plazo.	2.0
<b>Magnesio</b>	Expansión a largo plazo.	6.0
<b>Alcalis</b>	Expansión en presencia de agregados.	0.60
<b>Residuo insoluble</b>	Material inerte.	0.75
<b>Pérdida por calcinación</b>	Es una medida de la edad del cemento.	3.0

**Tabla 9**

### CAPITULO III. CLINKER .

#### III.1. ANALISIS DE LOS PARAMETROS QUIMICOS.

Los compuestos primarios deben ser cuidadosamente controlados en el molino de crudo ya que posteriormente ejercen una influencia fundamental tanto en el quemado del clinker, como en las propiedades del cemento.

Por ejemplo, los compuestos de  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  bajan el punto de sinterización del clinker, mientras que los del  $CaO$  y  $SiO_2$  son los responsables de la resistencia del cemento endurecido. Los compuestos de  $Al_2O_3$  también contribuyen a la resistencia pero a temprana edad, en tanto los compuestos del  $Fe_2O_3$  su contribución a la resistencia carece de importancia.

Como se mencionó anteriormente estos compuestos no actúan por sí solos, es decir el  $CaO$  y  $SiO_2$  actúan en forma de silicatos cálcicos, el  $Al_2O_3$  en forma de aluminatos cálcicos y el  $Fe_2O_3$  en forma de ferroaluminatos tetracálcicos.

Por lo que a lo largo de todo el proceso del cemento, el departamento de control de calidad analiza en que proporción se encuentra cada uno de estos compuestos primarios que son los que posteriormente rigen a los siguientes parámetros químicos que son: Saturación de Cal, Módulo de Sílice y Módulo de Alúmina. Estos parámetros químicos son básicos para controlar la calidad de la mezcla cruda, clinker y cemento.

#### SATURACION DE CAL "SC"

$$SC = \frac{CaO * 100}{2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

Su valor varía entre 90 y 100 %.

La saturación de cal es la relación entre el óxido de calcio que teóricamente reaccionará con los demás óxidos.

Si la saturación de cal es mayor de 100 %, el proceso de quemado es difícil, obteniéndose un  $C_3S$  alto y un  $C_2S$  bajo.

Para una saturación de cal menor de 90 %, se tiene un material (mezcla cruda), fácil de quemar. Además el  $C_3S$  es bajo y el  $C_2S$  es alto.

### MODULO DE SILICATOS "MS"

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Su valor varía entre 1.8 y 3.6

El módulo de sílice o módulo de silicatos es la relación que tiene el silicio con la fase líquida.

Para un módulo de sílice mayor de 3.6 %, el grado de combustión del crudo es bajo ya que tiene una disminución de la fase líquida en la zona de quemado, produciendo así una formación de polvo. Así, la resistencia aumenta ya que también aumenta la formación de  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$ , siempre y cuando se tenga el  $\text{CaO}$  necesario. El  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  se ven disminuidos notablemente.

Si el MS es menor de 1.8 %, la harina cruda tendrá una mejor contribución, además de que hay un aumento de la fase líquida en la zona de quemado. La desventaja es que la resistencia del cemento se ve disminuida, en este caso el valor de  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  aumentan. Si además que se tiene un bajo módulo de silicatos, la SC es alta, entonces se tiene como consecuencia la formación de anillo, entendiéndose por este el enconstramiento de material que se forma alrededor del horno.

### MODULO DE ALUMINA "MA"

$$MA = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Su valor varía entre 1.0 y 3.0

El módulo de alúmina se encarga principalmente de controlar la velocidad de formación del  $\text{C}_3\text{A}$ .

Si tenemos módulo de alúmina menor de 1.0 %, no existe posibilidad de formación de  $\text{C}_3\text{A}$  en el clinker. De este modo la cal libre se combina con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para formar  $\text{C}_2\text{F}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  elevado. Como resultado se tiene un bajo calor de hidratación, es decir  $\text{C}_3\text{A}$  bajo.

Si el módulo de alúmina es mayor de 3.0 %, se tiene una fase líquida muy viscosa ( $C_4AF$  bajo), lo que impide la formación del  $C_3S$ . La cal libre aumenta, el calor de hidratación se eleva con el aumento del  $C_3A$ , como consecuencia se tiene un mayor consumo de yeso. Si se tienen aguas ricas en sulfatos, las resistencias del cemento disminuyen.

### III.2. COMPOSICION POTENCIAL DE BOGUE.

Bogue estableció unas ecuaciones para calcular anticipadamente cuánto de cada uno de los componentes potenciales, conociendo el análisis de la mezcla cruda, de clínker o de cemento. Estas ecuaciones se muestran a continuación:

#### ECUACIONES DE BOGUE.

$$C_3S = 4.07 CaO - 7.6 SiO_2 - 6.72 Al_2O_3 - 1.43 Fe_2O_3$$

$$C_2S = 8.6 SiO_2 + 5.07 Al_2O_3 + 1.08 Fe_2O_3 - 3.07 CaO \quad \text{ó bien} \quad 2.87 SiO_2 - 0.754 C_3S$$

$$C_3A = 2.65 Al_2O_3 - 1.69 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.04 Fe_2O_3$$

**Estas ecuaciones se basan en las siguientes suposiciones:**

a) Existencia de un equilibrio químico durante la clínkerización:

$$\text{Reactivos} = \text{Productos}$$

b) Los componentes primarios,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $CaO$  se transforman completamente en:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ .

c) Sólo reaccionan los minerales puros, no se incorporan componentes menores tales como álcalis, tierras de alcalí;  $TiO_2$ ;  $Mn_2O_3$ ;  $V_2O_5$ ;  $Cr_2O_5$ .

d) No se reemplaza el tetraedro  $SiO_4$ , por tetraedro de sulfato, fosfato y borato.

e) Se deja al lado otros minerales tales como cal libre, periclusa y sulfatos.



## FASES REALES DEL CLINKER.

La composición real de los minerales del clinker (Alita, Belita, Aluminato y Ferrita), difieren cualitativa y cuantitativamente de las fases de bogue, simplificadas ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ ).

### PORCENTAJE DE LAS FASES REALES DEL CLINKER EN CEMENTO PORTLAND

FASE IDEAL	FASE REAL	% EN Cto. PORTLAND
$C_3S$	Alita ( $C_3S + Mg, Al, Fe$ )	40 - 80
$C_2S$	Belita ( $C_2S + Mg, Al, Fe, Na, K$ )	0 - 30
$C_3A$	Aluminato ( $C_3A + Mg, Na, K, Fe, Si$ )	7 - 15
$C_4AF$	Ferrita ( $C_4AF + Mg, Na, K, Si, Ti$ )	4 - 15

Tabla 10

### III.3. PROCESO DE FORMACION DEL CLINKER.

Durante el calentamiento y enfriamiento en el proceso de formación del clinker, ocurre una serie compleja de reacciones dentro del horno rotatorio que muestra un amplio espectro de mecanismos de reacción.

El proceso de formación del clinker tiene lugar en un rango de presiones y temperaturas. Durante el mismo coexisten frecuentemente mezclas complejas de productos reactantes, intermedios y finales. Aún después de ser alcanzada la temperatura máxima de aproximadamente  $1,450\text{ }^\circ\text{C}$ , debe transcurrir un cierto tiempo antes que se produzca clinker de la calidad requerida.

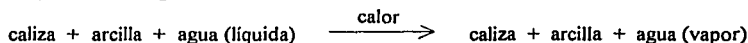
A continuación se presenta la secuencia de reacciones de formación del clinker las cuales se llevan dentro de un horno rotatorio. Esta secuencia se inicia con el secado de la mezcla cruda, la calcinación de la misma, (en donde se lleva a cabo la descarbonatación del material), la clinkerización o sinterización (que es un tratamiento térmico de calentamiento y enfriamiento), y finalmente el enfriamiento del producto obtenido.

### III.4. REACCIONES DE FORMACION DEL CLINKER.

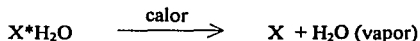
Concluyendo lo anterior, se tiene que existen cuatro etapas durante el proceso de formación del clinker, las cuales son: Secado, calcinación, clinkerización y enfriamiento. También se mencionó a que temperaturas se llevan a cabo cada una de las etapas, que reacciones son efectuadas, y en que proceso se obtienen los componentes potenciales del cemento. A continuación tenemos las reacciones químicas y físicas que se desarrollan durante la formación del clinker:

#### 1) Proceso de secado: 100 - 800 °C

*Evaporación de agua libre:*

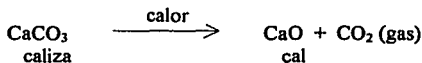


*Liberación de agua química:*



#### 2) Proceso de calcinación: 900 °C

El carbonato de calcio proveniente de la caliza que se encuentra en la mezcla cruda se descompone:



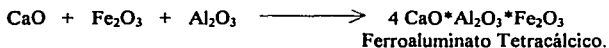
#### 3) Proceso de Clinkerización: 1450 °C

Se efectúa la descomposición de la arcilla encontrada en la mezcla cruda en sus principales óxidos:



La cal se combina con los óxidos de la arcilla para dar lugar a la formación de los componentes potenciales.

Así, el CaO reacciona primeramente con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formar la fase líquida (C<sub>4</sub>AF), iniciando con una temperatura de 1000 °C y terminando a los 1300 °C.

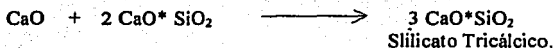


Enseguida tenemos la formación del  $C_3A$  a una temperatura aprox. de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ :



Posteriormente se efectua la combinación de la cal con la sílice formando silicato dicálcico  $C_2S$ , el cual en presencia de más cal, se forma el silicato tricálcico  $C_3S$ .

Temperatura aprox.  $1250 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ :



Es necesario mencionar que en el horno no se alcanza una fusión completa de todos los materiales, sino sólo una semifusión o estado pastoso durante el cual se forman aglomerados de cristales y vidrios cálcicos de forma esférica.

#### 4) Proceso de enfriamiento: $1300 - 1240\text{ }^\circ\text{C}$ .

Este proceso comprende el enfriamiento de los componentes potenciales como alita y belita, así como la cristalización de los aluminatos y ferritos.

Un muestreo esquemático informativo, basado principalmente en estudios de laboratorios visualiza en manera casi cuantitativa los cambios de los diferentes minerales con la temperatura, tal como se muestra en el diagrama 1, en donde se observa que además de los componentes potenciales del clínker que se forman, existen otros compuestos intermedios.

VARIACION CASI-CUANTITATIVA DE LOS MINERALES CON LA TEMPERATURA.

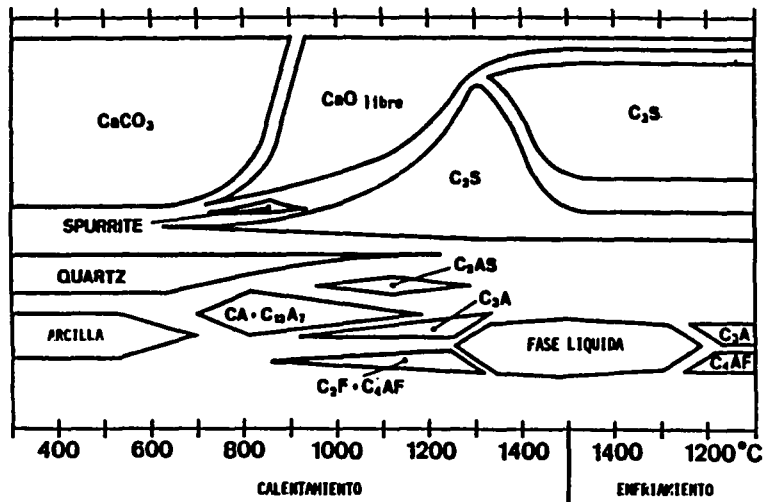


Diagrama 1

## CAPITULO IV. TIPOS DE CEMENTO.

Antes de mencionar los diferentes tipos de cemento portland, es necesario enunciar algunas propiedades del mismo, tales como: Calor de hidratación y la hidratación del cemento, ya que hablaremos de ellos durante el transcurso de éste capítulo.

### IV.1. CALOR DE HIDRATACION.

El calor de hidratación es la cantidad de calor expresada en calorías por gramo del cemento. Depende del calor que se desprende cada uno de sus componentes potenciales al hidratarse y de la proporción que estos se encuentren, desarrollando así una reacción exotérmica. Por lo que a mayor finura del cemento, aumentará la velocidad en que se desarrolle el desprendimiento de calor.

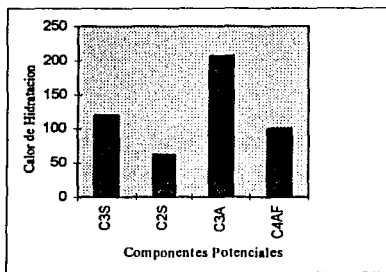
El calor de hidratación es uno de los factores que hay que tener en consideración al elegir el tipo de cemento para la elaboración del concreto, sobre todo cuando éste se emplea en grandes masas. Por ejemplo, en presas de concreto en donde la disipación de calor está muy restringida. Debido a que la conductividad térmica es muy baja, evita la radiación de calor y la masa de concreto puede entonces alcanzar altas temperaturas.

Esto es indeseable porque produce expansión térmica en el concreto aún fresco, es decir, mientras se está endureciendo, pero eventualmente tiene lugar el enfriamiento a la temperatura circundante, aún en una estructura de concreto masivo, y esto es seguido por una contracción térmica y el desarrollo de esfuerzos de tensión a los cuales desafortunadamente es sensible el concreto. El resultado es el agrietamiento o quebrantamiento del mismo.

El calor de hidratación varía ampliamente con la composición química del cemento. Los cementos que contienen grandes porcentajes de  $C_3A$  y  $C_3S$ , desarrollan más calor, por lo que este puede ser reducido mediante una modificación adecuada de la composición química del cemento.

A continuación se presenta una gráfica de los calores de hidratación de los componentes potenciales del cemento.

## Calores de Hidratación de los Componentes Potenciales del Cemento.



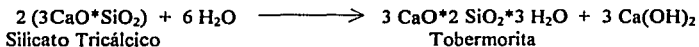
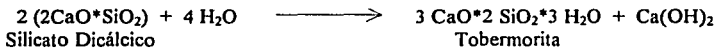
Gráfica 3

### IV.2. HIDRATACION DEL CEMENTO.

La hidratación del cemento, consiste en grupos de reacciones químicas simultáneas y consecutivas, muy complejas y de carácter exotérmico.

Los compuestos del cemento al contacto con el agua se hidratan formando compuestos poco solubles por lo que precipitan y forman microcristales. La aplicación de la difracción de los rayos X en la identificación y determinación de los compuestos potenciales, ha prestado gran ayuda en el estudio del proceso de la hidratación de la parte del cemento. La pasta de cemento de carácter alcalino (pH del orden de 13), pierde paulatinamente su plasticidad, que es lo que constituye el fraguado del cemento y que gradualmente va endureciendo.

Una vez que el cemento ha fraguado, es decir ha pasado al estado pastoso sólido, comienza a endurecer y a adquirir resistencias mecánicas provocadas por la hidratación de los silicatos tricálcico y dicálcico. Estos componentes al combinarse con el agua, forman nuevos compuestos que son los que producen las resistencias en el cemento o concreto, siendo el producto final la tobermorita (disilicato-tricálcico-trihidratado).



La velocidad de endurecimiento del silicato tricálcico es mucho mayor que la del silicato dicálcico (ver gráfica 2). Por lo que los cementos adquieren con mayor rapidez sus resistencias mientras mayores sean sus contenidos de silicato tricálcico. La resistencia final dependerá de la suma de los silicatos. El cemento portland está normalizado bajo la Norma Mexicana D.G.N. C1-1975 y comprende los siguientes tipos:

### PRINCIPALES TIPOS DE CEMENTO PORTLAND.

Descripción Inglesa	Descripción ASTM
Portland Normal	Tipo I
Portland Modificado	Tipo II
Portland de Resistencia Rápida	Tipo III
Portland de Bajo Calor de Hidratación	Tipo IV
Portland de Alta Resistencia a los Sulfatos	Tipo V
Cemento Blanco	
Portland de Escoria de Alta Horno	IS
Portland Puzolana	Tipo P
Cemento de Cenizas Volantes	

Tabla 11

Además de los cinco tipos de cemento enunciados arriba y del cemento blanco, podemos ver que existen otros tipo de cemento como son el de escoria de alto horno, el puzolánico y el de cenizas volantes. A estos tipos de cementos se les llama cementos mezclados.

Enseguida se presentan los valores típicos de los componentes potenciales que constituyen a los diferentes tipos de cementos portland.

### Componentes Potenciales de los Principales Tipos de Cementos Portland.

	TIPO I	TIPO II	TIPO II	TIPO IV	TIPO V
C3S	49	46	56	30	43
C2S	25	29	15	46	36
C3A	12	6	12	5	4
C4AF	8	12	8	13	12

Tabla 12

### **IV.3. CLASIFICACION DEL CEMENTO PORTLAND Y SUS CARACTERISTICAS.**

#### **IV.3.1. TIPO I: COMUN.**

Para usos generales en construcciones de concreto cuando no se requiera de alguna de las propiedades especiales de otros tipos de cemento. A excepción del cemento tipo V, este cemento desarrolla altas resistencias mecánicas a tempranas edades y un elevado calor de hidratación, lo cual es debido a su alto contenido de  $C_3S$  y  $C_3A$  respectivamente. Su empleo no es adecuado para estructuras sujetas al ataque químico (aguas sulfatadas), ni para construcciones en masa. Podemos decir que los usos más comunes son en casas banquetas, puentes, pavimentos, productos prefabricados, edificios, obras civiles que impliquen el uso de concretos reforzados.

#### **IV.3.2. TIPO II: MODIFICADO.**

Este tipo de cemento tiene una acción moderada al ataque de los sulfatos y un moderado calor de hidratación, debido a su bajo contenido de  $C_3A$ . Sus resistencias mecánicas no son tan altas a edades tempranas como las del tipo I, pero son similares cuando éstas se aproximan a los 28 días. Se emplea en obras hidráulicas, pudiéndose usar en obras urbanas, edificaciones, en la construcción de presas, en suelos húmedos o salitrosos, concretos masivos donde se requiere de un menor calor de hidratación.

#### **IV.3.3. TIPO III: DE RESISTENCIA RAPIDA.**

Este cemento desarrolla un mayor calor de hidratación, y una resistencia mecánica rápida debido a su alto contenido de  $C_3A$  y  $C_3S$  respectivamente. El contenido de  $C_3A$ ,  $C_3S$  y la finura del cemento tipo III son más elevados que los del cemento tipo I. Su resistencia al ataque químico (aguas sulfatadas) es baja, mientras que su resistencia a la compresión a un día, equivale a la de tres días del tipo I, a tres días, es mayor que la de siete días del tipo I y su resistencia a los siete días es comparable a la que se desarrolla en el tipo I a los 28 días. Este cemento es importante para la construcción de estructuras en donde el factor tiempo es determinante. Esto no significa que el fraguado sea más rápido, sino que como ya se menciona antes, el desarrollo de sus resistencias son mucho más tempranas que las de otros cementos. Por su calor de hidratación que es alto, se emplea en climas fríos, ya que en los climas cálidos se genera un calor de hidratación hasta de 70 °C, además del calor del medio ambiente. Su empleo se realiza en obras donde se requiere de un descimbrado rápido, su uso es recomendable en inyecciones (debido a su alta finura), no se recomienda para concretos masivos (calor de hidratación alto).



#### **IV.3.4. TIPO IV: DE BAJO CALOR DE HIDRATACIÓN.**

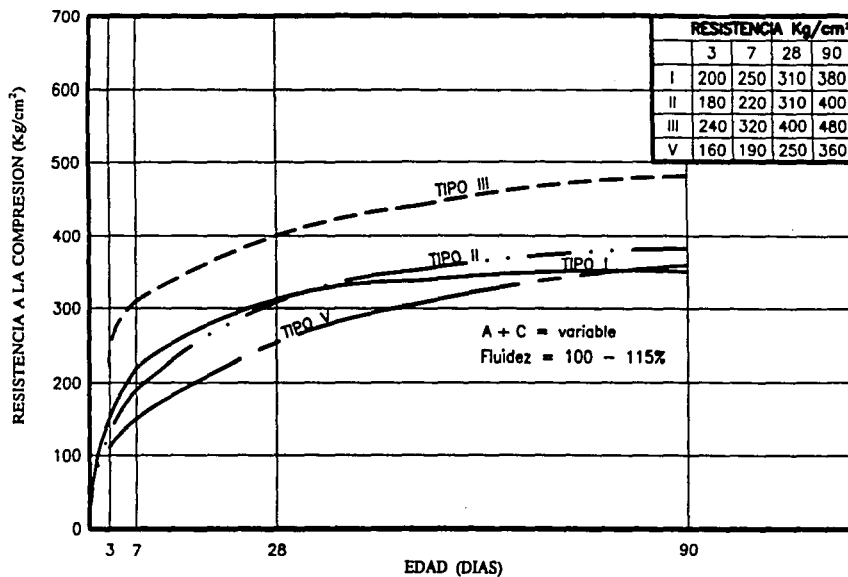
Este tipo de cemento es el indicado para concreto en grandes masas, debido a que el desarrollo de su calor de hidratación es lento y muy bajo. De acuerdo a su composición química y a su grado de finura hacen que su resistencia mecánica sea muy baja, sobre todo en las primeras edades, lo cual es un inconveniente para el avance de la construcción. Su uso ha sido sustituido con el enfriamiento de los agregados y empleo de hielo en el agua de mezclado en la elaboración de concreto, ya que en estas condiciones se puede emplear otro tipo de cemento, excepto el tipo III, y obtener resistencias más altas sin elevación de temperatura durante el colado del concreto.

#### **IV.3.5. TIPO V: DE ALTA RESISTENCIA A LOS SULFATOS.**

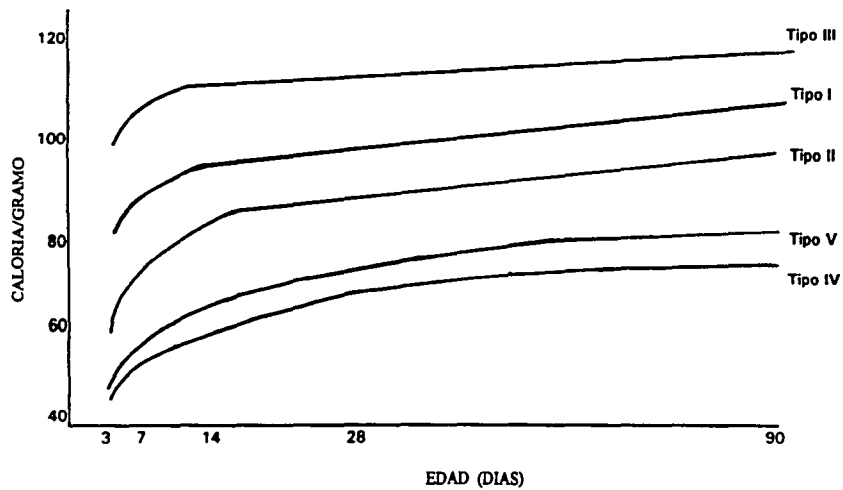
Este cemento se emplea cuando se requiere de una alta resistencia a la acción de los sulfatos, es decir estructuras en medios agresivos. Esta propiedad característica se debe a que posee un bajo contenido de  $C_3A$ . Se consideran como medios agresivos aquellos suelos que contienen sulfatos solubles en agua, expresados como  $SO_4^{2-}$ , en cantidad mayor de 0.20 por ciento y aguas con más de 1000 ppm. Su resistencia mecánica es lenta a las primeras edades, pero a edades avanzadas aumenta en la misma magnitud o más que las resistencias alcanzadas en el tipo I. Es muy útil su uso en obras de irrigación como es el revestimiento de canales, túneles, en cimentaciones en suelos agresivos. Su empleo indispensable en obras de conducción de aguas negras y en obras marítimas, aunque en éstas últimas, dependiendo de las condiciones de trabajo puede emplearse el cemento tipo II. Normalmente este tipo de cemento se fabrica sobre pedido.

Las gráficas 4 y 5 muestran las resistencias comparativas y los calores de hidratación para los distintos tipos de cemento portland.

### RESISTENCIAS COMPARATIVAS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE CEMENTO.



### CALORES DE HIDRATACIÓN PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE CEMENTO.



Gráfica 5

#### **IV.3.6. CEMENTO PORTLAND BLANCO.**

Este tipo de cemento debe su color al bajo contenido de óxido férrico que varía de 0.2 a 0.5 por ciento, lo cual se consigue mediante el empleo de materias primas adecuadas, calizas con sólo huellas de hierro y como material silíceo se emplea el caolín (que es un material blanco a base de sílice y óxido de aluminio), esto unido a que en el proceso de molienda se emplea blindaje y bolas a base de productos de la industria de cerámica. La norma mexicana lo considera dentro de un tipo I, siendo sus resistencias más bajas aún cuando se tenga la misma finura que la del tipo I. Generalmente su empleo es para trabajos arquitectónicos, principalmente en decoración, en la fabricación de mosaicos, muros precolados, paneles para fachadas, recubrimientos de terraza, aplanado, pintura de cemento o bien en cualquier estructura que por su color sea necesario.

#### **IV.4. PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS CEMENTOS MEZCLADOS.**

Los cementos mezclados son aquellos cementos en los que se sustituye parte del clinker por aditivos naturales o artificiales y que además tienen propiedades hidráulicas.

Los cementos mezclados no deben confundirse con el cemento de albañilería, ya que éste contiene aditivos inertes en grandes cantidades que no contribuyen en ninguna manera a las resistencias ni tampoco con los cementos portland que contienen aditivos inertes (caliza, crudo, polvo de hornos, etc.) en menores cantidades. Sin embargo, después de hablar de los cementos mezclados, hablaremos del cemento de albañilería.

#### **IV.4.1. CEMENTO DE ESCORIA DE ALTO HORNO.**

Es el conglomerante hidráulico que resulta de la molienda conjunta del clinker, escoria granulada de alto horno y yeso. Este tipo de cemento es más resistente al ataque de sulfatos cuando contiene entre 60 y 65 por ciento de escoria, siendo su resistencia mecánica a las primeras edades menor que aquellos que se elaboran con 35 a 45 por ciento de escoria, pero estos no presentan la misma resistencia química. La finura de esta clase de cemento es alta (4000  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), semejante a la del cemento puzolánico. En general este cemento posee bajas resistencias mecánicas a las primeras edades, pero elevadas resistencias después de los 28 días. Puede ser de uso común o emplearse en obras hidráulicas o marítimas, ya que sus propiedades son semejantes a las del cemento tipo II.

#### **IV.4.2. CEMENTO PUZOLANICO.**

Es un conglomerante hidráulico obtenido de la molienda de clinker, puzolana y yeso. La cantidad de puzolana adicionada a la molienda es del 15 al 30 por ciento. Sus resistencias mecánicas son lentas a edades tempranas, pero a edades de 28 días en adelante se igualan o sobrepasan con las resistencias del cemento tipo I. Cuando se le practica el curado a temperaturas elevadas y especialmente cuando se aplica un curado con vapor, se obtienen elevadas resistencias iniciales. La finura del cemento puzolánico es más alta que la del cemento tipo I, es decir arriba de  $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Debido a la finura obtenida y a la actividad de la puzolana, los álcalis provenientes de los agregados disminuyen su reactividad y de esta manera son menos nocivos. Además de la resistencia química, ofrece otras ventajas como son mejor trabajabilidad, reducción en el sangrado y en la segregación, disminución de la generación de calor y contracción térmica y disminución de la permeabilidad. Puede sustituir al cemento tipo II en obras hidráulicas, pero también tiene aplicación en túneles y galerías, centrales térmicas, estructuras marinas y costeras, inyecciones, tanques, depósitos y canales, instalaciones industriales, elementos prefabricados, etc.

#### **IV.4.3. CEMENTOS DE CENIZAS VOLANTES.**

Este cemento se obtiene de la molienda de clinker, ceniza volante y yeso. Mejoran la trabajabilidad y por lo tanto la fluidez, lo que permite reducir en el cemento el factor agua/cemento, dando como resultado buenas resistencias a la compresión. Las cenizas volantes ricas en CaO tienen mayor actividad hidráulica y menor contenido de partículas esféricas que mejoran la trabajabilidad. Estas cenizas volantes se parecen a las escorias.

#### **IV.4.4. CEMENTO DE ALBAÑILERIA.**

Como ya se mencionó anteriormente, este no forma parte de los cementos mezclados ya que éste no contiene un aditivo hidráulicamente activo. Es el material que mezclado con agregado fino y agua, constituye un mortero plástico y cohesivo. Se obtiene mediante la molienda muy fina y simultánea de cemento portland y caliza. Este cemento es más plástico que el cemento portland ordinario, tiene gran poder de retención de agua y proporciona menor contracción, con propiedades muy satisfactorias en mamposterías de ladrillos, de bloques de concreto o de piedras naturales o artificiales y otros trabajos de albañilería, pudiéndose usar también en la elaboración de productos prefabricados. Este cemento presenta resistencias bajas a 28 días, es decir son similares a las del cemento tipo I a un día.

**CAPITULO V.**  
**PRINCIPALES METODOS ANALITICOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA**  
**DEL CEMENTO.**

**V.1. LA CORTEZA TERRESTRE Y EL CEMENTO.**

Antes de iniciar con el estudio de los métodos analíticos empleados en la industria del cemento, haremos una comparación de la composición química de la corteza terrestre con el cemento portland, en base a sus elementos.

La estructura de la tierra se encuentra formada por tres capas las cuales son: La corteza terrestre, que es la capa en donde el hombre vive, el manto y el núcleo. La corteza terrestre está constituida principalmente por ocho elementos químicos, sin embargo no todos se encuentran en las mismas proporciones.

La mayor parte de estos elementos sólo aparecen en pequeñísimas cantidades, unos se encuentran libres y casi todos formando combinaciones químicas con otros elementos. La distribución de éstos elementos tampoco es uniforme en las distintas capas terrestres, acumulándose hacia el interior los más densos.

Atendiendo al porcentaje en que entran a formar la tierra establecemos un grupo con los que se encuentran en proporción superior al 1 % y reciben el nombre de elementos geoquímicos, entre ellos se encuentran:

Nitrógeno, oxígeno y argón, en la atmósfera.

Oxígeno, hidrógeno y cloro, en la hidrósfera.

Oxígeno, silicio, aluminio, fierro, calcio, sodio, magnesio y potasio, en la corteza terrestre o litósfera.

Estos mismos elementos constituyen al cemento y su aportación es la siguiente:

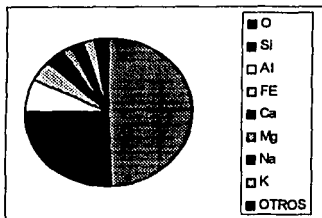
	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Otros
Corteza	47.1	27.9	8.1	4.6	3.5	2.7	2.4	2.7	1.0
Cemento	37.0	9.5	3.2	2.0	43.5	1.2	0.5	0.1	1.2

**Tabla 13**

En esta tabla se observa que a excepción del calcio, cuyo contenido en el cemento es el que predomina, los demás elementos conservan la misma tendencia de porcentaje tanto en la corteza terrestre como en el cemento.

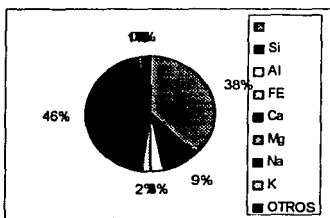
Los elementos que se reparten el 1 % restante, no llegan a la proporción arbitrariamente establecida para ser considerados como elementos geoquímicos, pero su dispersión es extraordinaria, hallándose presentes en gran cantidad de rocas aunque sea en proporciones infinitesimales. Estos mismos porcentajes se muestran en las siguientes gráficas:

**Corteza Terrestre**



**Gráfica 6**

**Cemento**



**Gráfica 7**

Es interesante mencionar que los compuestos orgánicos conocidos, naturales y sintéticos, suman unos cuantos cientos de millares, mientras que los materiales inorgánicos naturales (minerales), suman unos dos millares.

Se entiende por mineral todo elemento o combinación química formada mediante un proceso inorgánico natural.

En esta definición existen algunas limitaciones:

- 1.- No son minerales las mezclas aunque sean uniformes.
- 2.- Se excluyen los compuestos artificiales (rubí, diamante sintético), aunque tengan la misma composición y estructura.
- 3.- Quedan eliminados del mundo mineral los aceites, ámbar, etc., por ser compuestos orgánicos. En ocasiones se les incluye dado su interés económico.

Los elementos geoquímicos, debido a su gran capacidad de reacción no se encuentran libres en la naturaleza, sino en forma combinada que por su abundancia se denominan combinaciones geoquímicas.

En la hidrósfera las más importantes son el agua y la sal común. En la litósfera o corteza predominan:

### V.1.1. PRINCIPALES COMPONENTES DE LA CORTEZA.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Otros
Corteza	60.0	15.5	2.7	3.4	4.8	4.4	2.8	3.6	1.0

Tabla 14

### V.1.2. COMBINACIONES GEOQUIMICAS.

La sílice se combina con la mayoría de los óxidos de calcio y magnesio formando carbonatos principalmente. Además de éstas, existen otras muchas combinaciones químicas (sulfuros, sulfatos, cloruros, hidróxidos, etc.), que dan origen a la diversificación de los minerales y rocas con todas sus variaciones.

### V.1.3. CLASIFICACION DE LOS MINERALES.

Se han realizado diferentes clasificaciones de los minerales en base a:

- La preferencia por su origen, es decir los minerales aparecen como magmáticos, filonianos, metamórficos, sedimentarios, etc.
- De acuerdo al elemento que da un rendimiento: Minerales de cobre, de hierro, etc.
- Otros por su forma externa, propiedades, color, etc.
- La más aceptada actualmente clasifica a los minerales en base a su composición química y establece las siguientes clases principales:

Clases Principales (basada en su composición química)	No. de Especies (Valor Aproximado)
Elementos	10
Sulfuros	35
Haluros	10
Oxidos	35
Hidróxidos	5
Carbonatos	20
Sulfatos	15
Silicatos	> 100

Tabla 15



#### V.1.4. CLASES PRINCIPALES DE MINERALES (CARACTERISTICAS).

<b>Elementos</b>	Son minerales nativos.
<b>Sulfuros</b>	Combinación de los metales con azufre.
<b>Haluros</b>	Sales de halógenos.
<b>Oxidos</b>	Pueden ser simples o múltiples.
<b>Hidróxidos</b>	Bases capaces de aceptar un par de protones
<b>Carbonatos</b>	Sales del ácido carbónico.
<b>Sulfatos</b>	Sales del ácido sulfúrico.
<b>Silicatos</b>	Grupo químico más importante, de estructuras complejas y composición variada. La constante es el grupo $\text{SiO}_2$ repetido de varias formas

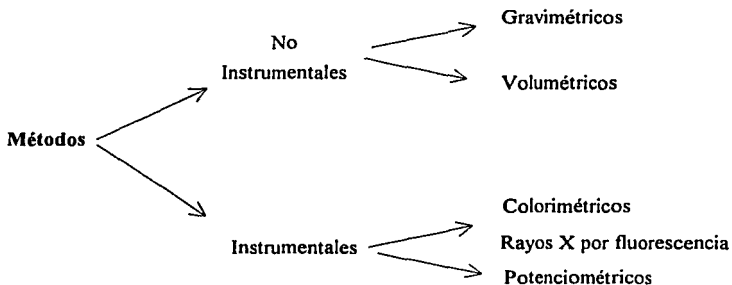
Tabla 16

## V.2. INTRODUCCION A LOS METODOS ANALITICOS.

De acuerdo a las propiedades de los materiales implicados, se han desarrollado métodos analíticos adecuados poniendo atención en los detalles de muchos aspectos del problema y analizando muchas y variadas muestras para comprobar la veracidad de los procedimientos. Deben tomarse en cuenta la toma de la muestra, los reactivos necesarios para su ataque con vistas de análisis, la elección del material de laboratorio a utilizar, las separaciones necesarias antes de efectuar la medida del constituyente que se busca, el método analítico a utilizar y una evaluación de la veracidad de los resultados.

Por método se entiende como el procedimiento racional para llegar al conocimiento de la verdad y enseñarla con orden y según ciertos principios. Enseguida se muestra una breve clasificación de los métodos analíticos. En nuestro caso emplearemos la mayoría de estos métodos con excepción del método colorimétrico.

### CLASIFICACION.



En este capítulo se desarrolla el análisis químico cuantitativo del cemento portland, haciendo uso de los principales métodos analíticos empleados en la industria del cemento, en donde se realiza un análisis químico de tipo inorgánico completo, es decir se analizan tanto los compuestos primarios, como los compuestos secundarios del cemento en donde se emplea de 0.1 hasta 1.0 gramo de muestra.

Se practican diferentes métodos de análisis para la determinación de los compuestos del cemento, los cuales se enuncian a continuación:

## V.2.1. METODOS GRAVIMETRICOS.

El análisis gravimétrico o análisis cuantitativo por peso, es un proceso de isolación y pesado de un elemento o compuesto definido de los elementos en la forma más pura posible, el elemento o compuesto es separado de una porción de la sustancia pesada para el análisis. La separación de los elementos o compuestos contenidos puede ser efectuada de diversas formas, por precipitación, electrodeposición, volatización, etc.

### PRECIPITACION.

Uno de los métodos más importantes en gravimetría es la precipitación, en donde el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble que se pesa directamente o se transforma cuantitativamente en otra sustancia, que finalmente también se pesa. El compuesto ha ser determinado es casi siempre insoluble en agua, así que pérdidas apreciables no pueden ocurrir cuando el precipitado es separado por medio de filtración y pesado.

Este método se determina en casi todas las clases de materiales, sin embargo los compuestos alcalinos, sodio y potasio son muy difíciles de determinar por medio del método gravimétrico. Este método se emplea en la determinación de la pérdida por calcinación, dióxido de silicio, trióxido de aluminio, trióxido de fierro, trióxido de azufre y para la determinación de residuo insoluble. En las determinaciones de estos compuestos se emplea el método de vía húmeda ya que para su realización se requiere de un consumo de agua, así como de ácidos minerales.

### EFFECTOS DE LA CONTAMINACION EN LA PRECIPITACION.

**Coprecipitación:** Son sustancias solubles que al formarse un precipitado son arrastradas por éste.

**Adsorción:** Es el proceso en el que los átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie, ocurre principalmente en precipitados amorfos y gelatinosos.

**Oclusión por Isoformismo:** Se incorporan sustancias extrañas en el precipitado mediante una red cristalina.

**Posprecipitación:** Es la separación de una segunda fase sólida después de la formación de otro precipitado. Por ejemplo en la separación de Ca y Mg con oxalato, el precipitado de oxalato de calcio debe filtrarse después de un periodo corto de digestión, para que no se contamine con oxalato de magnesio.

## **CONDICIONES NECESARIAS PARA UNA BUENA PRECIPITACION.**

- a) Una adición lenta de reactivo y con intensa agitación da como resultado un precipitado grande y puro.
- b) Realizar una precipitación caliente de disolución en un tiempo corto para no obtener precipitados gelatinosos, ni coloides.
- c) La digestión de la mayor parte de los precipitados da lugar a su purificación por quedar las impurezas en la disolución durante el proceso de recristalización "una digestión más larga tiene poca utilidad para la purificación y da lugar a un precipitado viscoso, más difícil de filtrar". La digestión debe realizarse a temperatura cercana a la ebullición, porque si ebulle puede haber proyecciones de material. Un precipitado bien digerido sedimenta con rapidez después de una agitación y deja un líquido transparente.
- d) En el lavado, las impurezas ocluidas no se ven afectadas, pero sin embargo las adsorbidas pueden ser arrastradas.

### **V.2.2. METODOS VOLUMETRICOS.**

Esta determinación se realiza mediante la medida del volumen de una disolución de concentración conocida que es necesario para consumir exactamente el constituyente buscado. Estos métodos emplean un indicador o un espectrocolorímetro para la detección del punto final de la reacción. Las reacciones químicas pueden ser de neutralización, precipitación, óxido-reducción, complejación, etc. A estos métodos en donde se manejan volúmenes en estado líquido se les denominan métodos tritrimétricos. Los métodos gasométricos realizan una medida del volumen de gas en condiciones conocidas o constantes de temperatura y presión. También puede medirse el volumen de un sólido o un líquido contenido o formado en una muestra, en este caso se empleará el método complejométrico para la determinación del óxido de magnesio, que se basa en la titulación con una solución de EDTA (ácido etilén diamín tetracético), y un indicador.

### **METODOS FISICOQUIMICOS.**

Se mide alguna propiedad del sistema en observación que esté cuantitativamente relacionada con la cantidad del constituyente que se determina en la muestra de que deriva el sistema, estos métodos se fundamentan en fenómenos ópticos o eléctricos.

Los métodos ópticos se basan en las propiedades de la energía radiante y el comportamiento en su interacción con el sistema a medir. La colorimetría y la espectrofotometría se basan en el hecho de que la energía radiante es absorbida por el sistema, en proporción a su contenido de material absorbente. Para nuestros fines emplearemos la espectrofotometría de absorción atómica, para la determinación de álcalis (sodio y potasio), y la espectrofotometría de rayos X por fluorescencia, para la determinación de silicio, aluminio, fierro, calcio, magnesio, azufre, sodio y potasio, todos en forma de óxidos.

Los métodos eléctricos ponen de manifiesto los cambios bruscos que tienen lugar en el sistema bajo observación, como resultado de una reacción química. El analizador automático que se emplea en la determinación de azufre es un ejemplo de este método eléctrico. En donde la muestra sólida se mezcla con polvo de cobre y hierro que actúan como aceleradores y se queman en un horno de inducción de alta frecuencia a cerca de 1500 °C en presencia de oxígeno puro.

### V.3. PREPARACION DE UNA MUESTRA.

La muestra que se analiza debe ser no sólo homogénea, sino realmente representativa del material que se examina, el método de obtener la muestra estará condicionado por el método de análisis que se vaya a utilizar. Así, los análisis efectuados con muestras diferentes deberán ser suficientemente concordantes con los análisis repetidos de una misma muestra.

El procedimiento inicia con la adquisición de una porción de material sólido, suficiente para realizar un análisis, se tritura la muestra en una quebradora de mandíbula, se cuartea hasta obtener una cantidad pequeña y representativa de material (aproximadamente 200 g).

El tamaño de la muestra en este momento deberá ser menor a un cuarto de pulgada.

Para determinar la humedad del material, se pesa la muestra y se seca en una mufla a temperatura de 110 °C, en un tiempo de una hora. Pasado este tiempo se saca la muestra y se deja enfriar, se pesa nuevamente y se calcula la humedad como sigue:

$$\% \text{ Humedad} = \left( \frac{\text{Peso Inicial} - \text{Peso Final}}{\text{Peso Inicial}} \right) * 100$$

Se toma aproximadamente 50 g de muestra y se pulveriza en mortero de discos para tener fracciones aún más pequeñas (polvo fino) y así pasar el material por un tamiz de malla 100.

Finalmente se identifica la muestra y se guarda dentro de un desecador para posteriormente realizar su análisis químico.

## CAPITULO VI. DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS PRIMARIOS POR EL METODO DE VIA HUMEDA.

En este capítulo se determinan los compuestos primarios que como ya se mencionaron anteriormente son: Oxido de calcio, dióxido de silicio, trióxido de aluminio, trióxido de hierro y óxido de magnesio, siendo este último un compuesto secundario del cemento.

Para la separación de cada uno de éstos compuestos se lleva a cabo la marcha de la vía húmeda y se realiza en el orden en que se mencionaron. Es decir todos los compuestos se determinan en una misma muestra, iniciando con el silicio y siendo la última determinación el magnesio. Se entiende por vía húmeda a los métodos empleados que requieren el uso de ácidos.

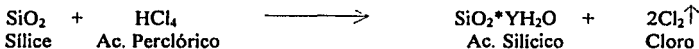
### VI.1. DIOXIDO DE SILICIO ( $\text{SiO}_2$ ). DETERMINACION GRAVIMETRICA.

Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante en la tierra, ya que cerca del 87 % de los compuestos que contiene la corteza terrestre son de silicio y oxígeno. Es interesante observar que así como todos los seres vivos tienen carbono en las sustancias orgánicas que los constituyen, también casi todas las rocas minerales tienen silicio. No existe libre en la naturaleza, su dióxido de silicio que se encuentra en varias formas y sus silicatos, son sus principales variedades.

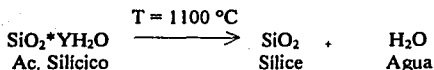
El silicio tiene dos formas alotrópicas, la cristalina que es gris y la amorfa que es un polvo pardo. Es más activo en su variedad amorfa, arde con facilidad en el aire y se combina con muchos metales formando siliciuros.

Es resistente al ataque químico por todos los ácidos minerales, excepto el fluorhídrico. Cuando el silicio es un constituyente secundario como sucede en muchos minerales, la muestra se ataca con ácido clorhídrico o ácido perclórico, quedando la sílice insoluble. La muestra a determinar se evapora con ácido perclórico concentrado, ya que es un fuerte oxidante y deshidratante. Todos los silicatos forman un precipitado gelatinoso con desprendimientos de vapores blancos, entonces la sílice hidratada  $\text{SiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ , se calienta a sequedad 105 - 110 °C, para así obtener un  $\text{SiO}_2$  insoluble.

Hidratación de la Sílice:



El residuo se extrae con HCl diluido y caliente para disolver las sales (cloruros de aluminio, fierro y sodio), se calcina a 1100 °C y se pesa.



### Preparación de Reactivos.

Indicador de rojo de metilo: Disolver 2 g de indicador en un litro de etanol.

Acido perclórico: Este ácido deberá ser grado reactivo analítico, preparado al 70 %.

### Desarrollo Experimental.

Pesar 0.5000 g de la muestra, transvasar a un vaso de recipientes de 250 ml, humedecer con aproximadamente 0.5 ml de agua destilada fría a fin de disgregar totalmente todos los grumos, añadir 7 ml de ácido perclórico, poner a digestión (en baño de arena), hasta desprendimiento de vapores blancos (aproximadamente 20 minutos). Al precipitado gelatinoso que se forma agregar de 5 a 6 gotas de ácido clorhídrico concentrado y de 50 a 75 ml de agua destilada caliente. Filtrar a través de papel filtro de poro abierto Watman no. 41, lavando el precipitado con suficiente agua caliente (casi a la temperatura de ebullición), hasta la eliminación total del excedente de ácido perclórico.

Nota: La eliminación del excedente de ácido perclórico, se observa por la decoloración del indicador de rojo de metilo que se añadió (de una a dos gotas), al precipitado al estar en el papel filtro. El filtrado y el agua de los lavados se guardan para la determinación del grupo de hidróxido de amonio. El precipitado se calcina a la temperatura de 1100 °C, hasta peso constante. El % de SiO<sub>2</sub>, se calcula como sigue:

$$\% \text{SiO}_2 = (P \cdot 200) - R$$

P = Peso del residuo calcinado en g.

200 : Factor para dar el resultado en % ya que se empleó 0.5 g de muestra.

R = Residuo insoluble en %.



## VL2. TRIOXIDO DE ALUMINIO Y FIERRO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). DETERMINACION GRAVIMETRICA.

La corteza terrestre contiene el 7.4 % de aluminio, es el más abundante de los metales, por su actividad química nunca se encuentra libre en la naturaleza.

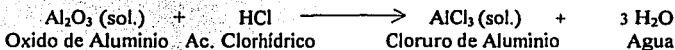
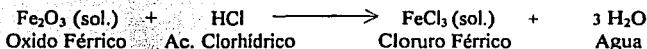
Estado en la naturaleza: La arcilla es el más abundante de los compuestos que contienen aluminio, pero sus minerales más importantes son la bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), silicatos como feldespato ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y la criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). El rubí (rojo), el topacio (amarillo), el zafiro (azul) y otras piedras preciosas, son compuestos de aluminio. Sus coloraciones dependen de sus impurezas.

Tiene color blanco plateado mientras no se forma una capa de óxido. De los metales es uno de los más ligeros y conductor excelente del calor y la electricidad. Es metal activo, reacciona con el oxígeno del aire a la temperatura ordinaria formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual lo cubre con una capa que impide que se siga oxidando. Reacciona con los ácidos y bases produciendo hidrógeno.

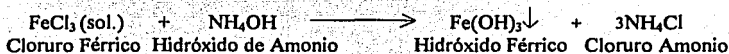
Respecto al óxido férrico, se mencionarán sus características más importantes cuando se haga la determinación del mismo por vía húmeda.

En éste método gravimétrico se obtienen los compuestos del grupo de hidróxido de amonio como son: Aluminio, fierro, titanio y fósforo, los cuales se precipitan del filtrado que se tiene después de separar la sílice por medio del ácido perclórico.

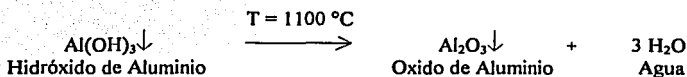
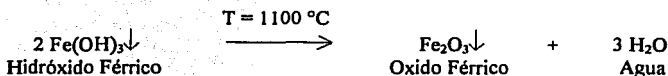
Se tiene en solución  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al agregar HCl concentrado se forma:



Estos compuestos precipitan con una solución alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



El precipitado obtenido se calcina y se pesa como óxidos, en donde el peso obtenido será igual a la suma de los mismos. Quedando los productos de la siguiente forma:



Para determinar que porcentaje corresponde a cada una de ellos, se hace una prueba en forma paralela para determinar el hierro y de éste modo, por diferencia calcular el contenido de aluminio.

### Preparación de Soluciones.

Nitrato de amonio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : Disolver 20 g de éste reactivo en un litro de agua destilada.

### Desarrollo Experimental.

Al filtrado que quedó de la determinación de la sílice, que deberá tener un volumen de aproximadamente 200 ml, añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y de dos a tres

gotas de indicador rojo de metilo. Calentar a ebullición y neutralizar con hidróxido de amonio concentrado gota a gota hasta cambio de coloración (de rojo a amarillo) y añadir una gota más de indicador.

Esta solución deberá hervir por un tiempo de 50 a 60 segundos. En caso que se presenten dificultades por que salte durante la ebullición de la solución amoniacal, el período de ebullición se puede sustituir por un período de digestión de 5 minutos en una plancha caliente que tenga aproximadamente la temperatura del baño de vapor.

Filtrar en caliente en papel W- 41, lavando con suficiente agua caliente. Apartar los primeros 300 ml para la determinación del calcio y magnesio, posteriormente lavar con nitrato de amonio caliente y calcinar a temperatura de 1100 °C.

El cálculo del grupo del hidróxido de amonio (  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  ), se realiza de la siguiente forma:

$$\% (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = P * 200$$

P = Peso del residuo calcinado en gramos.

200 : Factor para dar el resultado en % ya que se empleó 0.5 g de muestra.

El cálculo para determinar el % de  $Al_2O_3$  es como sigue:

$$\% Al_2O_3 = (Al_2O_3 + Fe_2O_3) - (Fe_2O_3)$$

### VI.3. TRIOXIDO DE HIERRO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). DETERMINACION VOLUMETRICA.

El hierro o como comúnmente se le llama "fierro", es el segundo en abundancia en la naturazela entre los elementos metálicos. El hierro fué conocido y usado por los egipcios y asirios para hacer herramientas y armas.

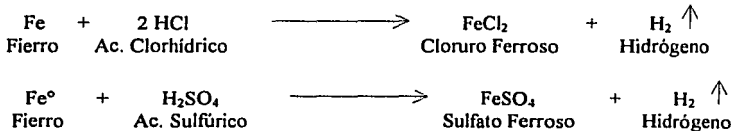
Se encuentra principalmente en forma de óxidos, carbonatos, sulfuros y sulfuros mixtos, en cantidades traza está muy difundido en la naturaleza. Los metales ferrosos como el hierro y el acero, son importantes materiales industriales. Normalmente estos materiales no se analizan para determinar su contenido en hierro, sino el de los elementos que lo acompañan, como cromo, manganeso, cobalto, vanadio, molibdeno y wolframio.

Es el metal más valioso para la industrialización y desarrollo económico de un país, pues enormes cantidades de este metal entran en la construcción de maquinaria, automóviles, ferrocarriles, estructuras de edificios, puentes, etc.

En la naturaleza se encuentra en los minerales como son: La hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), limonita (2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O) y siderosa (FeCO<sub>3</sub>). Sus yacimientos más importantes se encuentran en EE.UU., Canadá, Inglaterra, Francia, Alemania, Rusia e India.

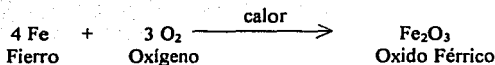
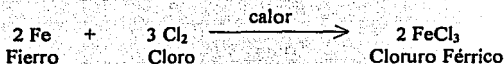
México tiene yacimientos ricos en hierro, sin embargo se explotan únicamente los que tienen depósitos carboníferos cercanos y vías de comunicación, como ocurre con las que se encuentran en Durango, Nuevo León, Coahuila y Chihuahua.

El hierro, es un elemento moderadamente activo. En presencia de aire se oxida lentamente formando óxido férrico, también reacciona con los ácidos diluidos formando sales e hidrógeno. Con el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico forma el cloruro y el sulfato ferroso respectivamente.



Los compuestos ferrosos en los cuales el hierro tiene valencia +2, son generalmente verdes.

El hierro se combina directamente con el cloro y con el oxígeno formando compuestos férricos. Estos compuestos en su mayoría son rojos o cafés.



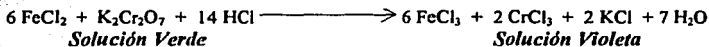
En éste método volumétrico el contenido de óxido férrico del cemento se determina en una porción separada de cemento, reduciendo el hierro al estado ferroso con el cloruro estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ), y titulando con una solución valorada de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Esta determinación no es afectada por la presencia de titanio o vanadio que pueda tener el cemento.

#### Reducción del Hierro:

La muestra a analizar se ataca con HCl concentrado formando cloruro férrico, posteriormente se titula gota a gota con solución de cloruro estanoso hasta desaparición del color amarillo, reduciendo así al hierro:



Una vez reducido el hierro, se titula con solución valorada de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Esta reacción se lleva a cabo como sigue:



El punto final es del verde claro del cromo III, al violeta de la forma oxidada del indicador el cual es difenil-amin-sulfonato de bario. No puede determinarse el reactivo consumido por el indicador, pero el volumen de dicromato consumido en la oxidación de la pequeña cantidad de indicador que se utiliza es despreciable. El viraje del indicador es reversible.

## Preparación de Soluciones.

Indicador difenilamin sulfonato de bario: Disolver 0.3 g de este reactivo en 100 ml de agua destilada.

Dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$ : Solución valorada ( 1 ml = 0.004 g de  $Fe_2O_3$  ). Pulverizar y secar reactivo patrón de dicromato de potasio a una temperatura de 180 a 200 ° C hasta peso constante. Pesar exactamente 2.45700 g de reactivo y aforar a un litro con agua destilada, ésta solución es una solución valorada y no requiere de valorización posterior, sin embargo cuando se requieren grandes cantidades de solución valorada es conveniente utilizar dicromato de potasio producido comercialmente.

Se puede usar en este caso un estándar de cemento para determinar su concentración como sigue: Se realizan dos determinaciones paralelas a un cemento patrón, una con la solución valorada y otra con la solución preparada con el reactivo comercial. Los porcentajes promedio de  $Fe_2O_3$  determinados por cada método no deben diferir en más de 0.06 por ciento.

Solución de cloruro estano  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ : Disolver 5 g de cloruro estano en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y llevar a un volumen de 100 ml con agua destilada, añadir fragmentos de estaño granulado libre de hierro y hervir hasta que la solución quede incolora. Mantener la solución en un frasco gotero cerrado y que contenga estaño metálico.

Solución de ácido ortofosfórico: Se preparan 100 ml de esta solución 1:1 con agua destilada.

Solución de cloruro mercúrico: Preparar una solución saturada con agua destilada.

## Desarrollo Experimental.

Pesar 1 g de muestra, en este caso de cemento y colocarla en un vaso de precipitados de 250 ml, disolver la muestra con 40 ml de agua destilada caliente y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. Calentar la solución hasta ebullición y añadir gota a gota solución de cloruro estano hasta que la solución se decolore completamente. Añadir una gota en exceso y enfriar la solución a temperatura ambiente.

Cuando la solución se encuentre fría, agregar 10 ml de solución de cloruro mercúrico saturada y fría, se agita durante 1 minuto y se añaden 10 ml de ácido ortofosfórico 1:1 y dos gotas de indicador difenilamin sulfonato de bario.

Enjuagar las paredes del vaso con agua hasta llegar a un volumen de 100 ml, posteriormente se titula con solución valorada de dicromato de potasio.

Se calcula el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con aproximación de 0.01 para redondear la cifra al 0.1 como sigue:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = E ( V - B ) * 100$$

E =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Equivalente de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , g/ml.

V = Mililitros de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , requerida por un gramo de la muestra empleada.

B = Mililitros de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , requerida por la determinación testigo.

#### VI.4. ÓXIDO DE CALCIO (CaO). DETERMINACION VOLUMETRICA.

El calcio es un metal activo, no se encuentra libre en la naturaleza y forma parte de muchos compuestos minerales.

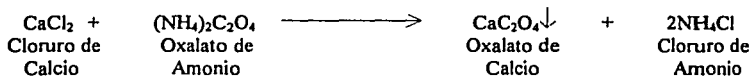
Es un metal blanco, plateado, que tiene mayor densidad que el agua, se empaña lentamente en el aire, con calor reacciona con el oxígeno, hidrógeno, azufre, halógenos, nitrógeno y fósforo, formando los compuestos correspondientes.

Carbonato de calcio: Es muy abundante en la naturaleza. Cristalino forma el espato de Islandia; semicristalizado, los mármoles y amorfo, la piedra caliza y la creta. Tiene muchos usos: El espato de Islandia se usa para hacer cristales ópticos; el mármol, en construcciones y monumentos; la piedra caliza, para fabricar compuestos cálcicos, vidrio y cementos.

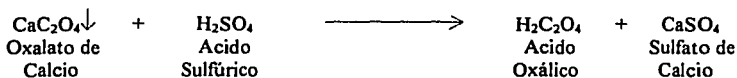
Este método cubre la determinación volumétrica del óxido de calcio, después de remover el dióxido de silicio y el grupo de hidróxido de amonio, se precipita el calcio como oxalato.

El oxalato se utiliza para separar el calcio del magnesio, después de eliminar los cationes de los metales pesados. Después del filtrado, el oxalato se vuelve a redisolver con ácido sulfúrico, para formar ác. oxálico dejando el calcio libre. El calcio se titula con solución de permanganato de potasio.

Precipitación con el oxalato: Se acidula con HCl el filtrado que contiene el calcio, para obtenerlo en forma catiónica y después se precipita con solución de oxalato de amonio:

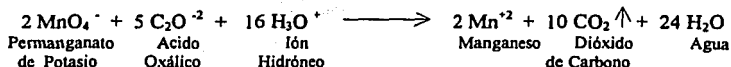


Este precipitado se redissuelve con ácido sulfúrico:





Posteriormente el ácido oxálico se titula con solución valorada de permanganato de potasio obteniendo:



### Preparación de Soluciones.

Solución de oxalato de amonio: Disolver 50 g de reactivo con agua destilada y aforar a un litro.

Solución Estándar de Permanganato de Potasio (KMnO<sub>4</sub>) 0.18 N: se pesan 5.69 g de permanganato de potasio y se disuelven en un litro de agua destilada. Se deja que esta solución permanezca a la temperatura ambiente por lo menos una semana o se hierve y se enfría a la temperatura ambiente.

Se sifonea la solución clara sin mover los sedimentos del fondo de la botella, se filtra la solución que se sifonea a través de una capa de lana de vidrio colocada en un embudo o bién por filtro de vidrio.

No deberán filtrarse los materiales que contengan materia orgánica. Se guarda en un frasco oscuro de preferencia que se haya pintado de negro en su exterior, se valora la solución con 0.7000 a 0.8000 g de oxalato de sodio y se registra la temperatura a la cual se hace la determinación. Debido a la inestabilidad de la solución de KMnO<sub>4</sub> se recomienda que se valore al menos bimestralmente.

Se calcula el equivalente de CaO de la solución como sigue:

1 ml de KMnO<sub>4</sub> uno normal (1 N) es equivalente a 0.06701 g de oxalato de sodio puro.

$$\text{Normalidad del KMnO}_4 = \frac{\text{Peso del oxalato de sodio} \cdot \text{Grado de su pureza}}{\text{ml de KMnO}_4 \cdot 0.06701}$$

1 ml de KMnO<sub>4</sub> 1 N es equivalente a 0.02804 g de CaO

$$F = \frac{\text{Normalidad de la solución de } KMnO_4 * 0.02804 * 100}{0.5}$$

F = Equivalente de CaO de la solución de  $KMnO_4$  en por ciento de CaO/ml basado en una muestra de cemento de 0.5 gramos.

Solución de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ : La concentración de esta solución debe ser 1:1 con agua destilada.

### Desarrollo Experimental.

Acidificar los filtrados combinados, obtenidos de la determinación del grupo hidróxido de amonio ( $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ ), y si es necesario evaporar a un volumen de aproximadamente 200 ml, añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, unas cuantas gotas de indicador rojo de metilo y 30 ml de solución de oxalato de amonio caliente.

Calentar la solución a ebullición y neutralizar gota a gota con  $NH_4OH$ , agitando hasta que el color cambie de rojo a amarillo. La solución que contiene el precipitado se deja reposar por un tiempo de 30 minutos en una plancha caliente.

Filtrar en papel Watman del No. 40 y lavar el precipitado con suficiente agua caliente, agregar unas gotas de  $H_2SO_4$  al precipitado, acidificar el filtrado con HCl y guardar para la determinación del MgO.

Colocar el precipitado obtenido en el vaso anterior, extendiendo el papel filtro alrededor del mismo, agregar 200 ml de agua destilada y 10 ml de  $H_2SO_4$ . Calentar la solución a temperatura cercana a la ebullición y titular con solución de  $KMnO_4$ . Continuar la titulación lentamente hasta que persista un color rosa durante al menos 10 segundos.

Añadir el papel filtro que contuvo el precipitado original y macerar, si el color rosa desaparece continuar la titulación hasta que nuevamente persista la coloración.

Nota: La temperatura de la solución de permanganato de potasio al momento de usarse no variará de su temperatura de valoración en más de 5.5 °C. Grandes desviaciones pueden provocar errores serios en la determinación del CaO.

**Testigo:** Se hace una determinación testigo siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos y se anotan los mililitros de la solución de permanganato de potasio requeridos para establecer el punto final.

**Nota:** Cuando la cantidad de oxalato de calcio es muy pequeña, su oxidación con el permanganato de potasio es lenta al inicio. Antes de la titulación se añade una cantidad pequeña de sulfato de manganeso  $MnSO_4$ , a la solución para catalizar la reacción.

Se calcula el porcentaje de CaO con una aproximación de 0.1 como sigue:

$$\% \text{ CaO} = E ( V - B )$$

Donde:

**E** = Equivalente de CaO de la solución de  $KMnO_4$ , en % de CaO/ml basado en una muestra de 0.5 gramos.

**V** = Mililitros de la solución de  $KMnO_4$ , requeridos para la muestra.

**B** = Mililitros de la solución de  $KMnO_4$ , requeridos por el testigo.

## VI.5. OXIDO DE MAGNESIO (MgO). DETERMINACION COMPLEJOMETRICA.

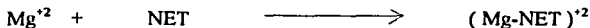
El magnesio no se encuentra libre en la naturaleza. El carbonato de magnesio, constituye el mineral magnesita, el sulfato y el cloruro forman parte de sales dobles en los yacimientos de Stassfurt, en fuentes minerales y en el agua de mar, los silicatos de magnesio que son corrientes tienen importancia económica

El magnesio es de color blanco argentino, es el más ligero de todos los metales rígidos, es dúctil y maleable y menos activo que los metales alcalino-térreos, desplaza fácilmente el hidrógeno de los ácidos diluidos y lentamente del agua hirviendo. Cuando se calienta, arde en el aire produciendo una luz blanca intensa, rica en rayos de corta longitud de onda (ultravioleta), que actúa sobre las placas fotográficas, también se emplea para señales luminosas en pirotecnia y en bombas incendiarias, así como en construcciones metálicas ligeras y en aleaciones especiales con aluminio.

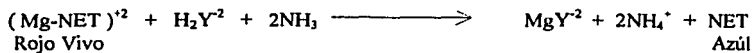
Por otra parte el óxido de magnesio al igual que la cal libre se hidrata y se expande, pero esta expansión se manifiesta con mayor lentitud, es decir a través de años. Según la Norma Oficial Mexicana se considera hasta 6 % de MgO en el cemento, sin embargo en México se manejan valores entre 1 y 3 % como máximo.

El magnesio se obtiene del filtrado que queda después de la determinación del calcio. La solución que contiene el ión magnesio se trata con una disolución reguladora de amoníaco-cloruro de amonio de pH = 10 y unas gotas de indicador negro de eriocromo T. Se valora con disolución patrón de ácido etilendiamintetracético, hasta que el color rojo vinoso vire a azul, propio del indicador libre en disolución alcalina.

Primero el magnesio forma un complejo con el NET:



Este compuesto complejo reacciona con el EDTA para formar un nuevo compuesto complejo, en donde la reacción se lleva a cabo con el magnesio directamente:



## Preparación de Soluciones.

Solución de Acido Etilendiamintetracético ( EDTA ): Solución acuosa de 0.01 molar. Se disuelven 3.721 g de EDTA, grado reactivo analítico en agua destilada y se afora a un litro. La solución debe conservarse en frasco de polietileno. Esta solución no requiere valoración cuando se emplea la sal del grado reactivo analítico.

Cloruro de Amonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : Grado reactivo analítico.

Hidróxido de Amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  : p.e. 0.90

Indicador de Negro de Eriocromo T ( NET): Se mezclan en la proporción de 1:100 de NET, cloruro de sodio (  $\text{NaCl}$  seco) respectivamente. Pulverizar y homogeneizar perfectamente la mezcla.

## Desarrollo Experimental.

Al filtrado de la determinación de calcio, acidificar con ácido clorhídrico, agregar de dos a tres gramos de cloruro de amonio y llevar a ebullición, alcalinizar con 30 ml de hidróxido de amonio, añadir indicador NET hasta que la solución tome una coloración rosa claro (aproximadamente 10 mg de la mezcla).

Titular con solución 0.01 M de EDTA hasta vire azul, si el filtrado de la determinación de calcio no contiene indicador de rojo de metilo o bien hasta vire verde cuando lo contiene.

El porcentaje de óxido de magnesio se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ MgO} = \frac{V * E * M * 100}{P}$$

V = Volúmen empleado de la solución de EDTA.

E = Molaridad de la solución de EDTA.

M = Milimol del  $\text{MgO}$ .

P = Peso de la muestra.

**RESUMEN DE LA DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS  
PRIMARIOS.**

<b>COMPUESTO</b>	<b>METODO</b>	<b>PARAMETRO MEDIDO ( % )</b>	<b>PATRON EMPLEADO</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>GRAVIMETRICO</b>	<b>Si</b>	<b>----</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>GRAVIMETRICO</b>	<b>Al + Fe</b>	<b>----</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>VOLUMETRICO</b>	<b>Fe</b>	<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>CaO</b>	<b>VOLUMETRICO</b>	<b>Ca</b>	<b>KMnO<sub>4</sub></b>
<b>MgO</b>	<b>VOLUMETRICO</b>	<b>Mg</b>	<b>EDTA</b>

**Tabla 17**

## CAPITULO VII. DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS SECUNDARIOS.

En el capítulo II se mencionaron los compuestos químicos secundarios del cemento los cuales son: Óxido de calcio, óxido de magnesio, álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), residuo insoluble y pérdida por calcinación. En la determinación de los compuestos primarios por vía húmeda se llevó a cabo también el análisis cuantitativo del óxido de magnesio, mediante un método complejométrico. Por lo tanto, sólo nos queda analizar el resto de los compuestos secundarios.

### VI.1. CAL LIBRE (CaO Libre). DETERMINACION VOLUMETRICA.

La cal libre (CaO libre), es un compuesto secundario que se obtiene durante la formación del clinker, esto sucede cuando la cocción de éste ha sido insuficiente. Como ya se mencionó anteriormente, en la formación del clinker se da lugar a los componentes potenciales como son los silicatos tricálcicos, silicatos dicálcicos, aluminatos tricálcicos y ferroaluminatos tetracálcicos.

Cuando se ha formado la totalidad de estos compuestos y sólo queda CaO sin reaccionar, se denomina CaO libre. Esta cal libre es de propiedad expansiva, aumentando el volumen y causando por lo tanto agrietamiento del concreto, esta expansión es debida a la reacción de hidratación que sufre el cemento.

Sin embargo es importante aclarar que también es bueno que haya una pequeña cantidad de cal libre, es decir un pequeño excedente, ya que esto nos asegura que se lleven a cabo todas las reacciones químicas durante la formación del clinker, además también aseguramos que no se este aplicando más energía calorífica al horno.

No se pueden precisar límites exactos para el contenido de cal libre en el cemento portland tipo I, sin embargo en la práctica se ha observado que para cementos con finuras normales ( $3000$  a  $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), determinadas por el método ASTM y que tienen cal libre superior al 2 %, corren riesgo de sufrir expansiones. La prueba de expansión del cemento en autoclave muestra inmediatamente si hay peligro de una futura expansión en el concreto debida a la cal libre.

Una forma de solucionar el problema de la expansión en el cemento portland, es sustituyendo el cemento tipo I por cemento puzolánico. Esto es gracias a que éste tipo de cemento contiene sílice activa proveniente de la puzolana que se le adiciona, por lo tanto el cemento puzolánico inhibe la expansión de una cal libre, debido a que durante

la hidratación de los hidróxidos de calcio, estos se combinan con la sílice activa y no con los agregados del concreto.

#### Determinación de Cal Libre con Solución de Alcohol-glicerol y Titulación con Acetato de Amonio.

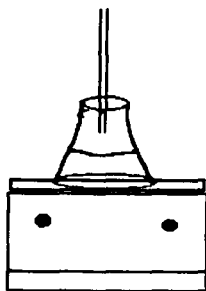
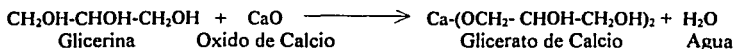


Figura 4

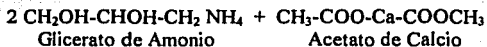
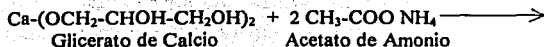
Este método se basa en la determinación de óxido de calcio libre, en una solución caliente de alcohol-glicerol (ayudado por un catalizador). En este caso hay una reacción de la solución de alcohol-glicerol con el óxido de calcio, formando glicerato de calcio. El empleo de alcohol en esta práctica se realiza unicamente con la finalidad de disolver la glicerina y el nitrato de estroncio se emplea con el fin de acelerar la reacción.



Posteriormente se realiza la titulación subsecuente de la cal disuelta con una solución alcohólica de acetato de amonio, en donde se lleva a cabo una reacción de sustitución la



cual se muestra a continuación:



### Material y Equipo.

1 Espátula.	1 Crisol de platino.	Mufla.
1 Frasco gotero.	1 Barra magnética.	Desecador.
1 Vidrio de reloj.	1 Refrigerante de aire.	Balanza analítica.
1 Probeta de 1 litro.	1 Garrafón de 3 litros.	Parrilla c/agitación magnética.
1 Probeta de 100 ml.	1 Vaso de precipitados de 1 litro.	
1 Matraz aforado de 100 ml.	2 Matraces erlenmeyer de 250 ml.	

### Reactivos Analíticos.

Glicerina.	Hidróxido de sodio.
Fenolftaleína.	Nitrato de estroncio.
Oxido de calcio.	Etanol absoluto.

### Preparación de Soluciones.

**Fenolftaleína:** Pesar 1 gramo de fenolftaleína, disolver en etanol absoluto y aforar a 100 ml.

**Solución de Hidróxido de Sodio:** Disolver 10 gramos de hidróxido de sodio en etanol absoluto y aforar a 100 ml.

**Solución de Alcohol-glicerol:** En un vaso de precipitados de 1 litro, calentar 500 ml de glicerina y agregar 50 gramos de nitrato de estroncio, colocando también una barra magnética y cubriendo el vaso con un vidrio de reloj, calentar hasta disolución completa y dejar enfriar.

En un garrafón de 3 litros colocar 1500 ml de etanol absoluto, vaciar la solución de glicerina y por último agregar 1000 ml más de etanol absoluto. Para dar coloración a

ésta solución, añadir 6 goteros de fenolftaleína y si la coloración es demasiado tenue, añadir unas cuantas gotas de solución de hidróxido de sodio hasta dar un tono adecuado (coloración rosa).

Solución de Acetato de Amonio: Este reactivo deberá ser desecado por una semana, después de haberse colocado por una hora en la estufa a 110 °C. De éste modo se disuelven 10 gramos de acetato de amonio en 1 litro de etanol absoluto, se calienta suavemente hasta disolución total con agitación, se enfría la solución y se procede a la valoración de la misma.

Valoración de la Solución de Acetato de Amonio: En un crisol de platino colocar una pequeña cantidad de óxido de calcio y secar a una temperatura de 1200 °C por 15 minutos, enfriar la muestra y llevar al desecador. Posteriormente pesar entre 0.05 y 0.06 gramos de óxido de calcio, llevar a un matríz erlenmeyer de 250 ml, colocando una barra magnética y 60 ml de solución de alcohol-glicerol.

Cubrir el matríz con un refrigerante de aire, colocarlo en una parrilla con calentamiento y agitación magnética donde la solución tienda a la ebullición. Cada cinco minutos parar la agitación y titular la solución con acetato de amonio hasta desaparición total del color. Para determinar el factor del acetato de amonio se realiza lo siguiente:

$$F = \frac{\text{Gramos de Oxido de Calcio} \cdot 100}{\text{ml Gastados de Acetato de Amonio}}$$

F = Factor de Acetato de Amonio

### **Desarrollo Experimental.**

Para la determinación de cal libre en clinker y cemento pesar un gramo de muestra y colocarlo en un matríz erlenmeyer de 250 ml, adicionar 60 ml de la solución de alcohol-glicerol y colocar una barra magnética.

Cubrir el matríz con un refrigerante de aire como lo muestra la figura 4, llevarlo a una parrilla caliente con agitación magnética, dejando que la solución tienda a ebullicir.

Después de 10 minutos, retirar el matríz y proceder a titularlo con la solución de acetato de amonio ya valorada. Repetir el calentamiento y las situaciones en lapsos de 5 minutos hasta que la desaparición del color sea definitiva. La cal libre se calcula como sigue:

$$\% \text{ CaO Libre} = \text{Factor de Acetato de Amonio} \cdot \text{Volúmen de Titulante}$$

Nota: Para ésta práctica se requiere que las condiciones de trabajo sean totalmente anhídras.

## VII.2. ALCALIS ( $\text{Na}_2\text{O}$ Y $\text{K}_2\text{O}$ ). METODO DE ABSORCION ATOMICA.

El proceso de la absorción atómica se ilustra en la siguiente figura. La luz a la longitud de onda de resonancia, de intensidad inicial  $I_0$ , es enfocada sobre la llama que contiene átomos al estado fundamental. La intensidad inicial de la luz es disminuida en una cantidad determinada por la concentración de los átomos en la llama. Luego la luz es dirigida sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida  $I$ . La cantidad de la luz absorbida se determina por comparar  $I$  a  $I_0$ .

### PROCESO ESQUEMATICO DE LA ABSORCION ATOMICA.

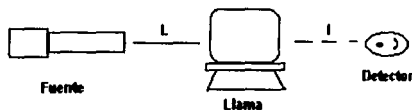


Figura 5

Distintos términos afines son empleados para definir la cantidad de luz absorbida. La "transmitancia" es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial:

$$T = I / I_0$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de luz inicial que pasa a través de la llama para incidir en el detector.

El "porcentaje de transmisión" es simplemente la transmitancia expresada en términos de porcentaje.

$$\% T = 100 * I / I_0$$

El "porcentaje de absorción" es el complemento del porcentaje de transmisión y define el porcentaje de luz inicial que es absorbida en la llama.

$$\% A = 100 - \% T$$

Estos términos son fácilmente visualizados sobre una base física. El cuarto término "absorbancia", es puramente una expresión matemática.

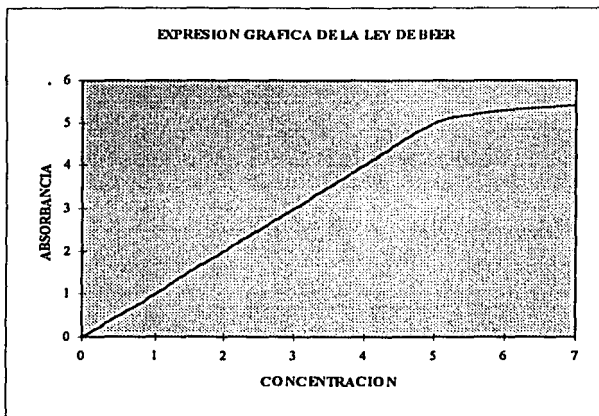
$$A = \log I_0 / I$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción, pues esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define esta relación:

$$A = abc$$

en donde "A" es la absorbancia, "a" es el coeficiente de absortividad constante que es característica de las especies que absorben, "b" es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción y "c" es la concentración de las especies absorbantes en la celda de absorción. Esta ecuación simplemente establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbantes para unas condiciones instrumentales dadas.

Esta conducta de proporcionalidad directa entre absorbancia y concentración, es observada en absorción atómica. Cuando la absorbancia de soluciones patrón conteniendo concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican los resultados de las absorbancias con respecto a la concentración, se establece una relación de calibración similar a la siguiente gráfica.



**Gráfica 8**

En la región en la cual se observa la relación de la ley de Beer, la calibración produce una línea recta. Conforme se incrementan la concentración y la absorbancia, comportamientos no-ideales de los procesos de absorción producen una desviación en el desarrollo de la línea recta, como lo muestra la gráfica anterior.

Después que se ha establecido tal curva de calibración, se puede medir la absorbancia de soluciones de concentración desconocida y su concentración directamente de la curva de calibración. En la instrumentación moderna, la calibración se puede hacer en el instrumento para proveer una lectura directa de la concentración desconocida. Desde el advenimiento de las microcomputadoras es simple la calibración exacta, aún en la región no-lineal.

La determinación de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), en el cemento y materia prima es importante ya que estos compuestos pueden reaccionar dentro del horno con el  $\text{SO}_3$  proveniente del combustóleo, (éste se emplea en la calcinación del material dentro del horno), y formar costras que son nocivas para todo el sistema del horno. También reaccionan fuera del horno, es decir ya en el cemento combinado con los agregados.

Refiriéndonos a lo que es construcción, los agregados ocupan por lo menos tres cuartas partes del volúmen del concreto, no es de sorprender que su calidad revista de considerable importancia, de hecho los agregados no son realmente inertes, sus propiedades físicas y térmicas, y algunas veces también químicas, influyen sobre el comportamiento del concreto.

Se entiende por agregado a aquellos elementos como grava, arena y screen, los cuales son algunos constituyentes del concreto. Este confiere considerables ventajas técnicas al concreto, el cual tiene más estabilidad de volúmen y mejor durabilidad que la pasta de cemento sola.

Cuando los álcalis se encuentran en más de 0.60 % de álcalis totales, reaccionan con la sílice activa del agregado y la humedad dentro del concreto. Entonces se forma un gel de silicatos alcalinos y ocasionan así la expansión (ruptura de la construcción debido al aumento de volúmen del concreto). La relación entre el agregado y los álcalis es lenta.

A continuación se observa la distribución de una pasta de cemento con agregados, en este caso los álcalis reaccionarán directamente con la sílice activa proveniente de los agregados.

### PASTA DE CEMENTO TIPO I.

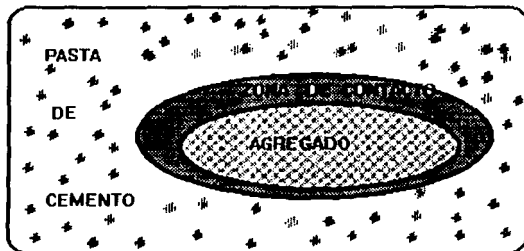


Figura 6

Por esta razón la cantidad de álcalis debe ser bien controlada en la producción del cemento.

Una forma de evitar este tipo de reacciones peligrosas para la rama de la construcción, es haciendo uso de agregados no nocivos, es decir que no contengan sílice activa, otra puede ser haciendo uso de cemento con bajo contenido de álcalis y la más adecuada, es mediante el empleo del cemento puzolánico, donde los álcalis reaccionan con la sílice activa contenida en la puzolana que se agrega al cemento, la cual se muele finamente junto con el clinker y yeso, impidiendo de este modo que los álcalis reaccionen con la sílice del agregado. Esto se muestra en la siguiente figura.

### PASTA DE CEMENTO PUZOLANICO.

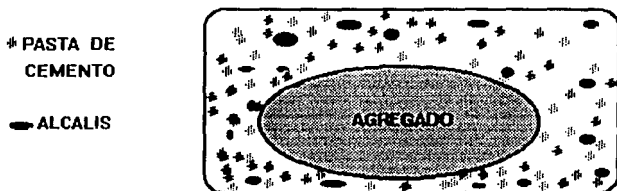
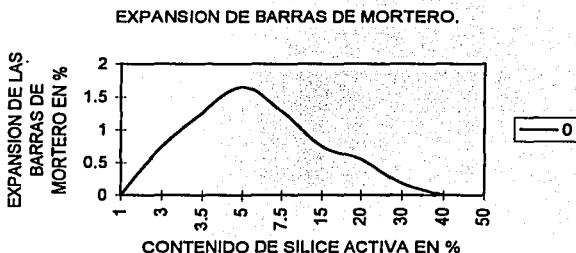


Figura 7

El agregado bajo prueba se considera peligroso si se expande más de 0.05 % después de tres meses y más de 0.1 % después de seis meses.

En la siguiente gráfica se ilustra la relación entre la expansión de una barra de mortero y el contenido de sílice activa.



**Gráfica 9**

En la gráfica anterior se observa como a medida que aumenta la sílice activa proveniente del cemento puzolánico, la expansión disminuye notablemente.

En el método de espectrofotometría por absorción atómica se disuelve la muestra en un ácido, generalmente ácido clorhídrico, esta solución es después rociada en una llama muy caliente donde el solvente se evapora y el compuesto químico se descompone en sus átomos que lo componen. La mayoría de ellos mantienen sus niveles bajos lo cual favorece a la absorción atómica.

La luz del tubo catódico (lámpara), que consta del mismo elemento a determinar, pasa entre la llama y la nube que contiene los átomos, la mayoría de los cuales se encuentran en estado neutro. Los átomos absorben la luz de la lámpara y así la intensidad de la luz es reducida.

La absorción es una medida del número de átomos en la llama el cual es proporcional a la concentración de los elementos en la solución o de la muestra. El espectrofotómetro de absorción atómica requiere ciertas condiciones de análisis para cada elemento, las cuales son:

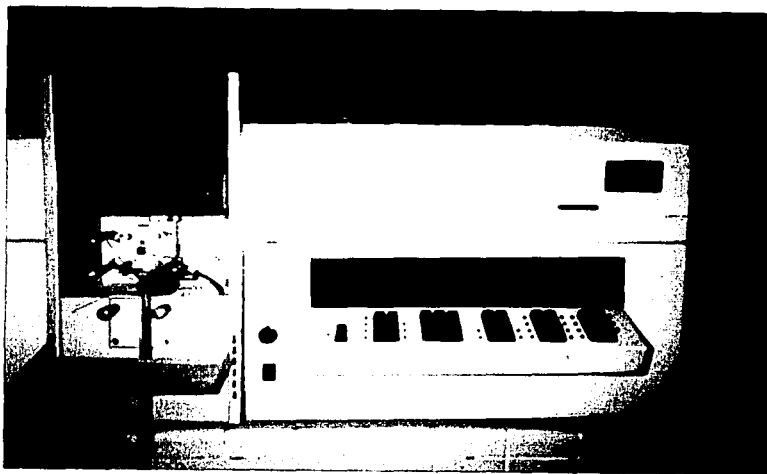
### Condiciones de Análisis.

Elemento	Flama	Presión de Gas	Longitud de Onda (nm)	Interferencia
Na <sub>2</sub> O	Aire-Acetileno	20-40	589.0	CsCl
K <sub>2</sub> O	Aire-Acetileno	20-40	766.5	CsCl

Tabla 18

Para estas determinaciones se emplea una lámpara de sodio y una de potasio. A continuación se muestra una fotografía de un espectrofotómetro de absorción atómica modelo 4000.

### Espectrofotómetro de Absorción Atómica.



Fotografía 1



## ALCALIS EN MATERIA PRIMA, HARINA CRUDA Y CEMENTO PUZOLANICO.

### Material y Equipo.

1 Espátula.	1 Matraz aforado de 100 ml.	Mufla.
1 Vidrio de reloj.	1 Matraz aforado de 250 ml.	Balanza analítica.
1 Probeta de 50 ml.	1 Matraz aforado de 1000 ml.	Parrilla c/agitación magnética.
1 Crisol de platino.	1 Pipeta volumétrica de 5 ml.	Espec. Absorción atómica.
1 Barra magnética.	1 Pipeta volumétrica de 50 ml.	
1 Pipeta graduada de 5 ml.	1 Vaso de precipitados de 100 ml.	

### Reactivos Analíticos.

HCl: Acido clorhídrico concentrado.

LiBO<sub>2</sub> : Metaborato de litio de alta pureza.

CsCl : Cloruro de cesio.

### Preparación de Soluciones.

Solución de Cloruro de Cesio: Disolver 11.95 g de CsCl en agua destilada y aforar en un matraz volumétrico de 1000 ml.

### Desarrollo Experimental.

Pesar 0.6 g de fundente (LiBO<sub>2</sub>) y mezclarlo con 0.1 g de muestra problema (materia prima, harina cruda o cemento puzolánico), ambos se mezclan en un crisol de platino hasta homogeneizar completamente para posteriormente calcinar por 15 minutos en una mufla a temperatura de 1200 °C.

Sacar la muestra de la mufla y enfriar el crisol por la parte exterior con agua destilada, colocándolo inmediatamente en un vaso de precipitados, añadir al crisol aproximadamente 15 ml de agua destilada y 5 ml de HCl concentrado para enseguida colocar una barra magnética.

El vaso de precipitados deberá ser cubierto con un vidrio de reloj para después colocarlo en una parrilla con agitación magnética hasta disolución total de la muestra.

La siguiente figura muestra como debe ser la disolución de la muestra a analizar.

### Parrilla con agitación magnética.

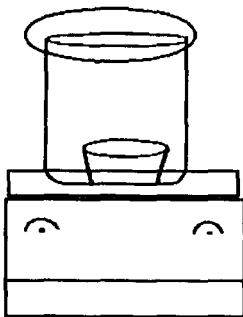


Figura 8

Colocar la solución en un matraz aforado de 250 ml, el crisol y el vaso de precipitados deberá ser lavado con agua caliente destilada con el fin de asegurarse de que toda la muestra se encuentre en el matraz.

Una vez fría la solución de la muestra problema, agregar 5 ml de solución de cloruro de cesio con una pipeta volumétrica y aforar el matraz con agua destilada. Tomar una alícuota de 50 ml y colocarla en un matraz volumétrico de 100 ml el cual deberá ser aforado con agua destilada.

A partir de esta solución se determina en forma cuantitativa el % de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  contenidas en la muestra, la cual es determinada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica, empleando una serie de estándares de acuerdo al tipo de material que se trate. La forma de cuantificar estos álcalis en el espectrofotómetro de absorción atómica es realizando primero una curva de calibración y posteriormente medir la muestra problema en donde se obtienen valores tanto de concentración, como de absorbancia.

## ALCALIS EN CLINKER Y CEMENTO TIPO I.

### Material y Equipo.

1 Embudo de vidrio.	1 Espátula.	Balanza analítica.
1 Matraz aforado de 100 ml.	1 Vidrio de reloj.	Lámp. de infrarrojo.
1 Pipeta volumétrica de 5 ml.	1 Probeta de 20 ml.	Espec. de absorción
1 Pipeta volumétrica de 10 ml.	1 Barra magnética.	atómica.
1 Vaso de precipitados de 100 ml.		

### Reactivos Analíticos.

HCl: Acido clorhídrico concentrado.

CsCl: Cloruro de cesio: La preparación es la misma que para la determinación de álcalis en materia prima, harina cruda y cemento puzolánico.

### Desarrollo Experimental.

En este caso la muestra a analizar no requiere de una fusión a altas temperaturas, puesto que ya fueron sometidas en el horno a temperaturas aún más elevadas.

Pesar 0.5 g de la muestra problema y colocarla en un vaso de precipitados de 100 ml, disolver la muestra con aproximadamente 20 ml de agua destilada, añadir 5 ml de HCl concentrado.

Cubrir el vaso con un vidrio de reloj para después colocarlo cerca de una lámpara de infrarrojo, con la finalidad de llevar a cabo la digestión del material en un tiempo de 15 minutos, así como lo muestra la figura 9.

Sin embargo, si no se cuenta con una lámpara de infrarrojo, se puede sustituir por una parrilla a baja temperatura.

## DIGESTION DE UNA MUESTRA DE CEMENTO CON LAMPARA DE INFRA-ROJO.

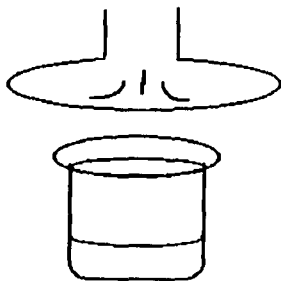


Figura 9

Una vez realizada la digestión, se filtra la solución en un matraz aforado de 100 ml, empleando un papel watman del 41 y lavando perfectamente el vaso con agua caliente. Cuando se haya enfriado la solución, aforar con agua destilada.

Luego tomar una alícuota de 10 ml y colocarla en un matraz volumétrico de 100 ml, añadiendo 5 ml de solución de cloruro de cesio y aforar nuevamente con agua destilada, determinar su concentración mediante un espectro de absorción atómica.

Para la determinación de los álcalis de cualquier material se debe realizar una curva de calibración empleando como mínimo una serie de tres estándares, donde la concentración de sodio y potasio son conocidas y de alta confiabilidad. El cloruro de cesio se agrega a la solución con la finalidad de evitar interferencias con otros elementos.

### **VII.3. RESIDUO INSOLUBLE ( R.I.) DETERMINACION GRAVIMETRICA.**

El residuo insoluble representa una pequeña fracción de cemento formada por una mezcla de óxidos no solubles en ácido clorhídrico, los cuales no intervienen en las propiedades del cemento.

Los clinkers y los cementos son tratados con ácido clorhídrico diluido caliente. Los minerales que se forman después de la calcinación, la cal libre y álcalis no disueltos, son separados por filtración de la parte no transformada, en general no soluble.

Las impurezas de la molienda se encuentran igualmente en el residuo después del tratamiento con ácido clorhídrico. Al mismo tiempo se puede producir una precipitación parcial del ácido silícico disuelto, el gel de ácido silícico separado debe disolverse por medio de una solución caliente de hidróxido de sodio diluida.

Esta mezcla de óxidos se conoce genéricamente como "residuo insoluble", que proviene principalmente del yeso que se añade al clinker durante la molienda. También puede provenir de alguna pequeña fracción de los materiales arcillosos que no alcanzaron a combinarse en el horno. Una vez que se combina la cal con los demás elementos durante el proceso de clinkerización, se obtienen materiales los cuales son solubles en ácidos.

Por esta razón el residuo insoluble podría servirnos como indicador del grado de perfección de las reacciones que se han llevado a cabo en el horno, sin embargo casi siempre proviene de las impurezas (de tipo arcilloso), contenidas en el yeso que se agrega al clinker. Por constituir una impureza en el cemento, el residuo insoluble limita su contenido a 0.75 % como máximo, esto es para el cemento tipo I según la Norma Oficial Mexicana.

Generalmente esta práctica se lleva a cabo en clinker y cemento, pero además el residuo insoluble se puede determinar en la puzolana, ya que forma parte en la elaboración del cemento puzolánico.

Cuando el residuo insoluble es alto en el cemento tipo I, es necesario practicar esta prueba en el yeso debido a que éste puede también contener una elevada concentración de impurezas arcillosas.

### **Precauciones.**

- 1.- La utilización de un ácido muy débil o muy fuerte provoca un ataque diferente de la sustancia y por consiguiente conduce a resultados erróneos.
- 2.- Cuando la duración de calentamiento es muy larga, se produce una separación de cantidades de ácido silícico tan grande que no puede separarse cuantitativamente en la solución por el tratamiento con el hidróxido de sodio.
- 3.- La filtración debe efectuarse inmediatamente después de la ebullición, sin dejar reposar, pues se produce una separación de ácido silícico que pasa de la forma de gel al estado cristalino, de suerte que no puede ser separado de la solución por lavado.
- 4.- El lavado de la solución y el tratamiento con el hidróxido de sodio debe ejecutarse inmediatamente, evitando absolutamente el secado del residuo ya que de otra forma no se podrá disolver más que una fracción del ácido silícico.

### **Reactivos Analíticos.**

Acido Clorhídrico Concentrado HCl.  
Nitrato de Amonio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  
Hidróxido de Sodio NaOH.

### **Preparación de Soluciones.**

Solución de Nitrato de Amonio: Se disuelven 20 g de nitrato de amonio en 1 litro de agua destilada.

Solución de Hidróxido de Sodio: Disolver 10 g de hidróxido de sodio en 1 litro de agua destilada.

Indicador Rojo de Metilo: Disolver 0.1 gramo de indicador rojo de metilo en 100 ml de alcohol etílico.

### **Desarrollo Experimental.**

Pesar 1 gramo de muestra y colocarla en un vaso de precipitados de 250 ml, añadir aproximadamente 25 ml de agua destilada caliente y disolver los grumos con una varilla de vidrio para posteriormente añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Una vez disuelta la muestra, se diluye la solución a un volumen de 100 ml con agua destilada, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y llevarlo a una parrilla hasta que la solución se encuentre cerca del punto de ebullición.

Filtrar la solución en papel filtro del número 41 para cemento tipo I y del número 40 para el cemento puzolánico, lavando con suficiente agua caliente hasta obtener un volumen de 200 ml. El precipitado obtenido se transfiere al vaso de precipitados original y se añaden 100 ml de solución de hidróxido de sodio.

El papel filtro se macera dentro de la solución y se lleva nuevamente a la parrilla, se añaden de 3 a 4 gotas de indicador rojo de metilo, cubriendo el vaso con un vidrio de reloj para que cuando esté en ebullición se acidifique la solución con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado hasta cambio de coloración (de amarillo a rojo).

Nuevamente se filtra la solución a través de un papel filtro del número se se empleó anteriormente y se lava el vaso con suficiente agua caliente hasta que ya no se observe ningún residuo adherido a las paredes del mismo. Este filtrado se lava con 100 ml de solución de nitrato de amonio caliente cuya finalidad es de que únicamente se quede presente el residuo insoluble.

El precipitado obtenido (residuo insoluble), se calcina en un crisol de platino con tapa (previamente tarado y pesado), a una temperatura de 1000 °C y durante 30 minutos, pasado este tiempo se saca el crisol de la mufla, se enfría en desecador y se pesa.

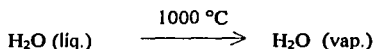
**Residuo Insoluble = Peso final del crisol - peso inicial del crisol \* 100**

## VII.5. PERDIDAS POR CALCINACION. DETERMINACION GRAVIMETRICA.

Esta determinación pertenece al método gravimétrico. La pérdida por calcinación, pérdida al fuego o pérdida por ignición, representa el porcentaje en pérdida de peso que sufre un material después de someterlo a un calentamiento de 1000 °C.

Esta determinación se aplica a materia prima, clinker y cemento. La pérdida por calcinación puede ser una medida de la edad del cemento, por eso las normas limitan su contenido entre un 3 y 5 % como máximo, ya que a valores mayores pueden tener efectos adversos sobre el grado de endurecimiento del cemento. Las sustancias que se pierden a esta temperatura son:

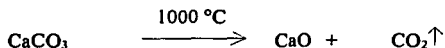
Agua que se transforma en vapor, la cual puede provenir del mismo material o puede ser el resultado de una hidratación como en el caso del clinker o del cemento.



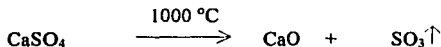
Agua de cristalización, que proviene de la composición química del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Esta determinación se realiza a una temperatura de 260 °C.



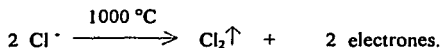
Bióxido de carbono, que proviene de la descarbonatación del material (materia prima), o que se absorbe de la atmósfera cuando se determina en clinker o cemento.



Trióxido de azufre que se desprende del sulfato de calcio proveniente de la materia prima, pero principalmente del yeso ya que éste es su constituyente mayoritario.



Cloro que se encuentra en la materia prima, aunque en muy bajas concentraciones.





### **Precauciones.**

1.- Partiendo de que el material en incandescencia a temperaturas diferentes a las prescritas, pueden dar valores erróneos. El termoelemento de la mufla debe ser checado periódicamente.

2.- Para los materiales de contenido en álcalis relativamente altos, la evaporación parcial de sus combinaciones pueden provocar errores.

3.- El estado incandescente en atmósfera oxidante, el azufre de los sulfuros se transforma en  $SO_2$ , ganando así peso.

4.- Cuando existen combinaciones de hierro y manganeso, éstas se transforman en presencia de oxígeno en valencias superiores.

Los clinkers y los cementos que contienen una proporción relativamente importante de combinaciones de acción retardadora, deben ser calentados en atmósfera inerte, siendo objeto de una corrección en el caso de oxidación de las sustancias en cuestión.

### **Desarrollo Experimental.**

Pesar exactamente 1 gramo de muestra, que puede ser materia prima, clinker o cemento, colocarlo en crisol de platino cerrado por su tapa, mismo que debe estar previamente tarado y pesado.

Calcinar la muestra en una mufla por 30 minutos y a temperatura de 1000 °C. Sacar el crisol de la mufla, enfriar y llevar a un desecador. Pesar nuevamente el crisol y calcular la pérdida al fuego de la siguiente forma:

$$\text{Pérdida al Fuego} = [(M_i + 1 \text{ gramo de muestra}) - M_f] * 100$$

$M_f$  = Peso final del crisol.

$M_i$  = Peso inicial del crisol.

**RESUMEN DE LA DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS  
SECUNDARIOS**

<b>DETERMINACION</b>	<b>METODO</b>	<b>PARAMETRO MEDIDO %</b>
<b>CaO Libre</b>	<b>VOLUMETRICO</b>	<b>CaO</b>
<b>ALCALIS</b>	<b>ABSORCION ATOMICA</b>	<b>K<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>O</b>
<b>RESIDUO INSOLUBLE</b>	<b>GRAVIMETRICO</b>	<b>Y·SiO<sub>2</sub></b>
<b>PERDIDAS POR CALCINACION</b>	<b>GRAVIMETRICO</b>	<b>H<sub>2</sub>O (vap.) CO<sub>2</sub> ↑ SO<sub>3</sub> ↑ Cl<sub>2</sub> ↑</b>

**Tabla 19**

## CAPITULO VIII. ESPECTROFOTOMETRIA DE RAYOS X POR FLUORESCENCIA. METODO FISICOQUIMICO.

El análisis por fluorescencia de rayos X es un método de análisis rápido y universal para el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos de número atómico Z mayor o igual que 9, esto es a partir del flúor, sin limitación por lo que respecta al tipo de enlace químico de un elemento en la muestra.

Aunque éste tipo de análisis ya era conocido desde hacía tiempo, sólo experimentó un gran auge en los últimos 10-20 años. Se utiliza especialmente en análisis de material a base de silicatos, por ejemplo cemento y de aleaciones metálicas en el control de fabricación. Se ha mostrado como ventaja especial (y esto fue uno de los motivos del auge), la posibilidad de determinar elementos que de otra forma son muy difíciles de analizar juntos, como por ejemplo circonio-afnio o niobio-tántalo. Estos elementos intervienen en materiales para la construcción de reactores.

El análisis por fluorescencia de rayos X ofrece las siguientes ventajas: Realiza análisis cualitativos y cuantitativos simultáneos de casi todos los elementos, cortos tiempos de análisis (30 segundos). Requiere sólo un esfuerzo mediano para preparar las muestras: Las muestras pueden ser medidas en forma sólida, disuelta o líquida. El método de preparación mas importante es la disgregación de la muestra con tetraboratos alcalinos, obteniéndose láminas de borato de tipo vítreo.

El inconveniente es que el aparato de análisis es caro. La sensibilidad de detección es frecuentemente comparable con la de los métodos químicos por vía húmeda, pero menor que la espectrofotometría de absorción atómica.

La muestra a analizar es sometida a una radiación de rayos X "primaria" de energía suficiente, la cual es absorbida por la muestra. Esta energía absorbida produce la emisión de una radiación de líneas características (radiación de fluorescencia) de los elementos contenidos en la muestra, la radiación emitida forma parte del campo de los rayos X.

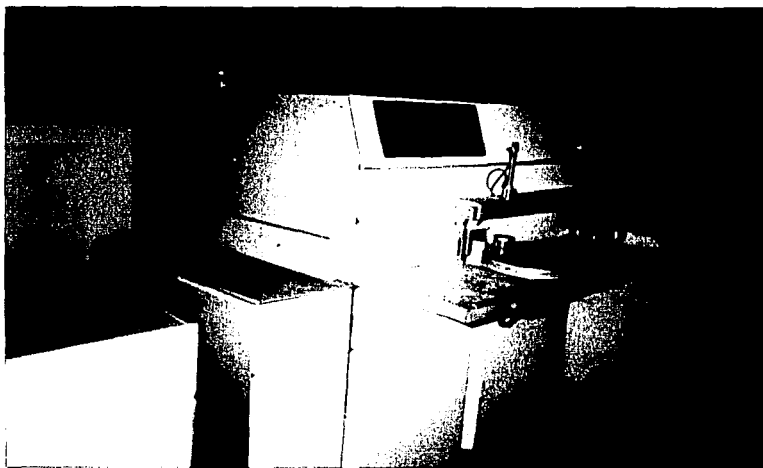
Los espectros de rayos X se forman por transición de electrones en las capas electrónicas internas de los átomos. Cuando se suministra energía al átomo desde el exterior, por ejemplo mediante rayos X primarios, puede desprenderse un electrón a partir de una capa interna, por ejemplo las capas K, L, M, en dependencia de la energía de esta radiación añadida.

A partir de este estado excitado el átomo o el ion regresa al estado fundamental, ocupando un electrón de una capa más externa el vacío que se ha formado, cediendo entonces rayos X de frecuencia definida correspondiente a la diferencia de ambos niveles energéticos, la cual es característica del elemento en cuestión.

### **Espectrofotómetro de Rayos X por Fluorescencia.**

El espectrofotómetro para análisis por fluorescencia de rayos X está construido de la siguiente forma: desde un tubo de rayos X se emite la radiación primaria sobre la muestra, que por su parte emite la radiación secundaria de fluorescencia de rayos X, esta se descompone y se mide espectralmente mediante un sistema detector y se registra según frecuencias e intensidades. La situación y la intensidad de un pico en el espectro de análisis por fluorescencia de rayos X muestran que elemento existe y en que concentración. La siguiente fotografía muestra como es un espectrofotómetro de rayos X por fluorescencia.

### **Espectrofotómetro de Rayos X por Fluorescencia.**



**Fotografía 2**

**Muestra:** El material a analizar puede ser una muestra sólida, un comprimido, una pasta o un líquido. La forma normal es una muestra sólida, mejor en forma de un disco de tipo vítreo que corresponda al tamaño del soporte de muestras (por ejemplo, de 31 mm de diámetro y 2.5 mm de espesor), en la que el material a analizar esté disgregado. La muestra se somete a los rayos X y se excita hasta una radiación de fluorescencia por rayos X característica.

**Tiempo de análisis:** Normalmente 30 segundos.

**Intervalo de concentración detectable:** Desde 0.01 hasta 100 %, en casos favorables el límite de detección está en la zona de las ppm.

### **Campos de Aplicación.**

- a) Industria del hierro y del acero: Análisis de control de minerales, escorias y aleaciones.
- b) Industria no férrea: Aleaciones de aluminio, minerales, otros metales.
- c) Industria del cemento y del vidrio: Análisis de rocas, especialmente silicatos, cemento.
- d) Industria del petróleo y del carbón: Determinación de trazas, por ejemplo plomo en carburantes.
- e) Industria de los plásticos: Determinación de elementos que encuentran aplicación en catalizadores de polimerización, por ejemplo titanio, manganeso, cobalto, aluminio.

### **Preparación de Muestras.**

1.- Líquidos: Estos se miden en recipientes especiales o sobre papeles de filtro, a los que se ha añadido la muestra y se ha dejado secar.

2.- Muestras macizas: Las muestras como metales, se tornear o se pulen de manera que se forme en la superficie una aspereza de unos 10 micrómetros.

3.- Muestras en polvo: Las muestras en polvo pueden comprimirse en forma de tabletas, o mejor, pueden disgregarse y fundirse con un disgregante adecuado y medirse nuevamente en frío en forma de disco vítreo.

a) Tabletillas: Los polvos se muelen en molinos de gran eficacia hasta alcanzar un tamaño de gránulo inferior a 60 micrómetros y se comprimen directamente o con un aglutinante hasta dar una tableta, forma en que pueden introducirse en el espectrofotómetro de rayos X. La medición en forma de tableta sin embargo, posee considerables inconvenientes. Como que la interacción de los rayos X primarios con los átomos de la muestra sólo tiene lugar esencialmente en la superficie de la muestra, la radiación de fluorescencia depende en gran medida, del tamaño del grano, de la homogeneidad de la superficie, de la estructura cristalina de la muestra, etc.

b) Método de disgregación: El moldeo de masas fundidas para dar discos vítreos, en los que la muestra está en forma disgregada, es un método de preparación que puede considerarse ideal. En la práctica, además de algunas técnicas de preparación en sólo un paso, se ha acreditado la siguiente técnica en dos pasos, que hoy tiene lugar frecuentemente con aparatos de disgregación automáticos:

i) **Disgregación de la muestra:** En un crisol de grafito o de platino se calienta la mezcla de disgregación, compuesta de 1-2 gramos de muestra y unos 7 g de agente disgregante, si es preciso añadiendo un tampón de absorción, en una mufla eléctrica durante algunos minutos hasta fusión. La temperatura y la duración de la disgregación dependen del tipo de muestra.

ii) **Refundición de la masa fundida:** Esta se vierte en una capsulita precalentada de platino (por ejemplo 31 mm de diámetro), en forma de plato. Hay que escoger la cantidad de tal manera que después de solidificar la masa fundida en la capsulita de platino se forme un disco de vidrio de borato de 2.5 mm de espesor, que puede quitarse de la capsulita y ponerse en el soporte de muestras del espectrofotómetro.

En esta práctica se lleva a cabo el análisis químico de un material mediante un espectro de rayos X por fluorescencia. La muestra de polvo en forma de tabletas prensadas, es irradiada por la radiación X que proviene de un tubo de rayos X. Así, los átomos y los iones de varios elementos de la muestra son excitados y estos emiten su radiación característica.

La muestra a analizar puede ser materia prima, harina cruda, clinker o cemento, la cual debe encontrarse en forma de tableta. De este modo se cuantifica la muestra como óxidos, los cuales son:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ .

La elaboración de una tableta se lleva aproximadamente un tiempo de 3 minutos en su preparación, mientras que el tiempo de análisis químico mediante un espectrofotómetro de rayos X se realiza en 30 segundos.

Los ocho compuestos mencionados anteriormente se analizan al mismo tiempo, ya que el equipo cuenta con una ventana para cada elemento. Para cada tipo de material que se va a analizar, se debe efectuar una curva de calibración con estándares de alta seguridad.

### **Material y Equipo.**

Acido esteárico.

Molino de discos.

Latas de acero inoxidable.

Prensa para comprimir tabletas.

Espectrofotómetro de rayos X por fluorescencia.

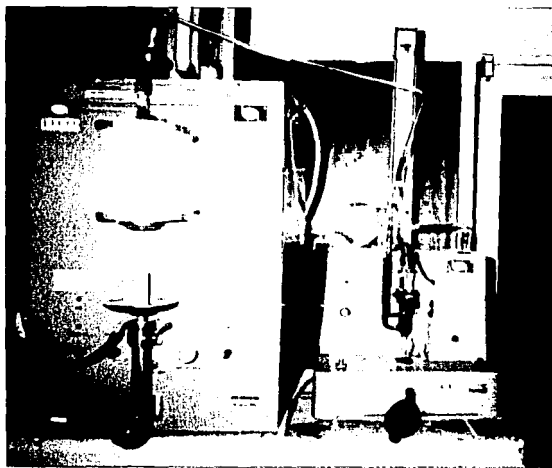
### **Desarrollo Experimental.**

Pesar 15 g de muestra y un gramo de ácido esteárico, pulverizar en un molino de discos a velocidad rápida y posteriormente se coloca en una prensa manual para formar una tableta. Esta debe ser analizada en el espectrofotómetro de rayos X en base a un programa y calibración características de cada material.

**CAPITULO IX.**  
**DETERMINACION AUTOMATICA DEL ANHIDRIDO SULFURICO (SO<sub>3</sub>)**  
**METODO FISICOQUIMICO.**

La determinación de SO<sub>3</sub> se realiza mediante un equipo en donde se desarrolla un procedimiento automático en la determinación del azufre en la materia prima, clinker, cemento y yesos, empleando un analizador de azufre. El tiempo requerido para llevar a cabo este análisis es de 12 minutos para cada muestra, lo cual garantiza un tiempo completo de reacción. La siguiente fotografía muestra como es un analizador automático de azufre.

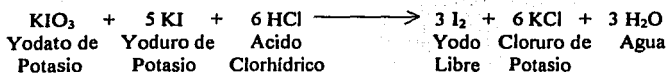
**Analizador Automático de Azufre.**



**Fotografía 3.**

Este método fisicoquímico, sustituyó al método gravimétrico en donde se requiere de 12 horas aproximadamente para la determinación del SO<sub>3</sub>.

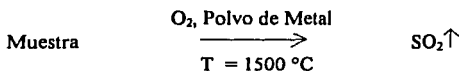
El método de trabajo del analizador de azufre se realiza de la siguiente forma: Se coloca ácido clorhídrico en la bureta sin graduar, adicionando a ésta una solución almidonada de yoduro de potasio, titulando con una solución de yodato de potasio, lo que conduce a la formación de yodo libre, que se vuelve azul con el almidón.



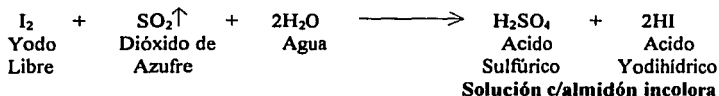
**Solución de Absorción**

**Solución azul con el almidón**

Luego la muestra a analizar se calienta con un chorro de oxígeno y polvo metálico, en un horno de alta frecuencia y a una temperatura de 1500 °C. Entonces la muestra sufre un desprendimiento de dióxido de azufre que se escapa durante la absorción, es decir a la solución que contiene la bureta sin graduar.



El calentado de la muestra se realiza en un horno de alta frecuencia, el dióxido de azufre reacciona con el yodo libre y lo reduce a yoduro, cambiando la solución a incolora.



Ya que el almidón solamente es de color azul en presencia de yodo libre, la solución se decolora. Este cambio de color es perseguido por una célula fotoeléctrica que regula la válvula de la bureta de yodato de potasio. En el momento en que la solución pierde su color, se abre la válvula de la bureta que contiene el yodato de potasio.

Entonces éste circula hacia la solución de absorción, hasta que aparezca el color inicial. Esto será cuando se haya formado una cantidad de yodo libre que corresponda al dióxido de azufre.

Este procedimiento se repetirá las veces que sea necesario hasta que se haya titulado la totalidad del dióxido de azufre de la muestra.



### **Material y Equipo.**

1 Espátula.

1 Piseta.

Crisol de arcilla c/tapa.

Balanza analítica.

Aparato Titulador automático.

### **Reactivos Analíticos.**

Almidón.

Yodato de potasio.

Polvo de metal de hierro.

Polvo de metal de cobre.

Acido clorhídrico concentrado.

### **Preparación de Soluciones.**

**Acido Clorhídrico al 1.5 %:** En un matríz aforado de 1 litro colocar agua destilada, luego añadir 15 ml de HCl concentrado, para después aforar con agua destilada.

**Yodato de Potasio al 0.44 %:** Esta solución es empleada para la determinación de materia prima y cemento. Se pesan 0.44 gramos de yodato de potasio, se disuelven con agua destilada y se afora en un matríz de 100 ml.

**Yodato de Potasio al 4.4 %:** Esta solución se emplea para la determinación de  $SO_3$  en yesos. Pesar 4.4 gramos de yodato de potasio y llevar a un volúmen de 100 ml con agua destilada.

**Solución de Almidón:** Pesar 4 gramos de almidón y llevar a un volúmen de 100 ml con agua destilada y fría. Esta solución se transfiere a un vaso de precipitados que contenga 300 ml de agua destilada en ebullición, se disuelve bien la mezcla, se enfría, se agregan 12 g de yoduro de potasio y se mantiene en refrigeración.

### **Desarrollo Experimental.**

Pesar 0.1 gramo de muestra y colocarlo en un crisol de arcilla, agregando una medida de acelerador de cobre y una medida de acelerador de hierro, homogeneizando suavemente. Cubrir el crisol con una tapa plana y colocar el crisol en el equipo analizador automático.

Este equipo consta entre otras cosas, de una bureta sin graduar por la cual fluye ácido clorhídrico inicialmente y donde posteriormente se lleva a cabo una titulación.

También contiene una bureta graduada que contiene la solución de yodato de potasio al 0.44 % para materia prima y cemento, y con la solución al 4.4 % para determinar el  $\text{SO}_3$  en yesos, la cual actúa como un titulante.

Después de depositar la muestra en el analizador, la bureta sin graduar se lleva a la mitad de su volumen con ácido clorhídrico y se añaden 10 ml de la solución de almidón con el fin de dar la coloración a esta solución. Posteriormente se lleva a cabo la titulación con yodato de potasio en un tiempo aproximado de 12 minutos.

Terminada la titulación, se retira el crisol del equipo y se toma lectura del volumen de la solución titulante.

Para calcular la cantidad de  $\text{SO}_3$  en una muestra se realiza lo siguiente:

$$\% \text{SO}_3 = \text{Volumen de KIO}_3 \cdot \text{Factor del HCl} \cdot 10$$

El factor del HCl se calcula en base a una muestra de cemento de concentración de  $\text{SO}_3$  conocida. Se trata la muestra como se mencionó en este desarrollo experimental, para así determinar el volumen del titulante. Por lo tanto el factor del HCl se calcula como sigue:

$$\text{Factor de HCl} = \frac{\% \text{SO}_3}{\text{Vol. de KIO}_3 \cdot 10}$$

**CAPITULO X.**  
**SO<sub>3</sub> EN YESO.**  
**DETERMINACION GRAVIMETRICA.**

El agua, cuando se añade al polvo de cemento portland reacciona con los distintos compuestos para formar una pasta cementante, la cual después de un período de tiempo fragua y endurece.

No hay una diferencia básica entre el fraguado y el endurecimiento, ya que es un sólo proceso de evolución continua, por medio del cual la pasta de cemento endurece y adquiere resistencia. Por lo tanto, el tiempo de fraguado únicamente se puede definir en forma arbitraria y no lo podemos asociar con un proceso fisico-químico en particular.

Las normas han establecido límites arbitrarios cuando se prueban en condiciones estándar mediante agujas de Vicat o Gillmore, con objeto de tener idea de cuando el cemento ha perdido toda trabajabilidad.

Al agregar agua al cemento se forma una pasta de consistencia plástica, es decir fácilmente moldeable, la cual va haciéndose con el tiempo cada vez menos plástica, hasta que llega propiamente al estado sólido. Este paso, del estado plástico al estado sólido, es lo que constituye el "fraguado del cemento". Durante este paso el cemento casi no posee resistencia mecánica y es después del fraguado cuando el cemento comienza a desarrollar propiamente sus resistencias.

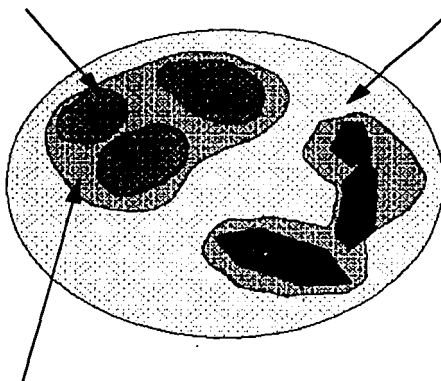
Dado que las propiedades deseables del concreto endurecido dependen en gran medida de la colocación adecuada y consolidación del concreto en estado plástico, las características del fraguado del cemento son de importancia primordial. Por consiguiente, es esencial entender algo del mecanismo y control del fraguado del cemento portland.

En ausencia de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o en cantidad insuficiente de éste, al ponerse en contacto el cemento con el agua, el aluminato tricálcico  $\text{C}_3\text{A}$ , cuya combinación con el agua se efectúa con mucha mayor rapidez que la de los otros compuestos, tiende a hidratarse en unos cuantos minutos y a formar un coágulo (gel) de hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que se deposita alrededor de parte de los silicatos  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$  impidiendo que estos se hidraten libremente y se retrase por tanto, el desarrollo de resistencias del cemento. Ver figura 10.

## " HIDRATACION DEL ALUMINATO TRICALCICO "

Silicato Dicálcico (C<sub>2</sub>S)

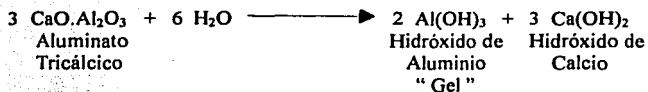
Silicato Tricálcico (C<sub>3</sub>S)



Gel de Hidróxido de Aluminio Al(OH)<sub>3</sub>

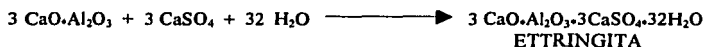
Figura 10

Al entrar en contacto el C<sub>3</sub>A con el agua, se efectúa la reacción siguiente:



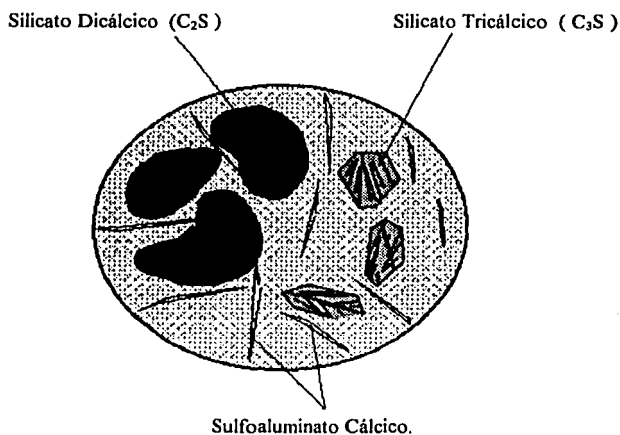
Sin adición de yeso, el gel de Al(OH)<sub>3</sub> inhibe la debida hidratación de los silicatos. Como la reacción de formación de este gel de Al(OH)<sub>3</sub> es muy rápida, al no agregar yeso, el cemento fraguaría rapidísimo, es decir, se produciría un "fraguado rápido o instantáneo", y no daría tiempo de colocar el concreto en las estructuras.

Para evitar que suceda lo anterior y se retrase el endurecimiento, se agrega yeso (alrededor de 5 %) al cemento durante la molienda del clinker. Este yeso actúa como moderador o regulador de la reacción del aluminato tricálcico y el agua. Tan pronto como el cemento entra en contacto con el agua, el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que contiene, reacciona con parte del aluminato tricálcico y precipita en forma de un compuesto insoluble rico en agua: el trisulfoaluminato cálcico o ettringita.



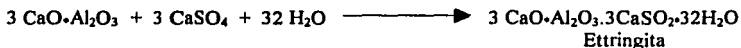
Este compuesto no forma gel, sino cristales que no impiden la hidratación de los silicatos y por lo tanto, no se retrasa el endurecimiento y la adquisición de resistencias del cemento. Ver figura 11.

#### HIDRATACION DEL ALUMINATO TRICALCICO EN PRESENCIA DE YESO

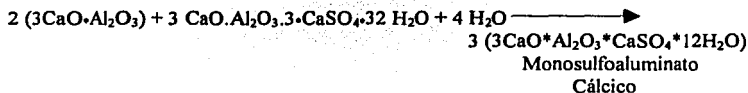


**Figura 11**

Al entrar en contacto el cemento con el agua, el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) reacciona con el aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), formándose cristales de trisulfoaluminato cálcico o ettringita.



En el siguiente ciclo, la ettringita reacciona con mayor cantidad de  $\text{C}_3\text{A}$ , convirtiéndose en monosulfoaluminato cálcico:



Mediante adecuada adición de yeso se forman cristales de sulfoaluminato y se evita la formación del gel de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , con lo que pueden hidratarse libremente los silicatos.

La reacción del aluminato con el yeso no termina hasta que este último se ha consumido totalmente, lo cual se lleva a cabo dentro de las primeras 24 horas.

Como acabamos de ver es importante dosificar adecuadamente el yeso para lograr un óptimo, ya que una falta o un exceso de él provocaría además de problemas con el fraguado y adquisición de resistencias, cambios volumétricos en el concreto. Una falta de yeso provoca la formación en exceso de gel detrimental  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , el cual está sujeto a contracciones o dilataciones cuando se seca o se humedece el concreto. Un exceso de yeso haría que el sobrante que no se combine con el  $\text{C}_3\text{A}$ , cristalizara provocando expansiones en la masa del cemento o concreto.

El óptimo de yeso depende de varios factores: la cantidad de  $\text{C}_3\text{A}$ , la finura del cemento, ya que ésta aumenta la velocidad de hidratación y el contenido de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), que reaccionan en parte con el yeso. Mientras más altos sean estos factores, se requerirá mayor cantidad de yeso para controlar mejor el fraguado.

### Material y Equipo.

1 Espátula.  
1 Probeta de 20 ml.  
1 Vidrio de reloj.  
1 Embudo de vidrio.  
1 Crisol de platino.

1 Agitador de vidrio.  
Papel watman # 41 y # 42.  
1 Matraz volumétrico de 100 ml.  
1 Vaso de precipitados de 250 ml.  
1 Vaso de precipitados de 500 ml.

Mufla.  
Parrilla.  
Balanza analítica.

### Reactivos Analíticos.

Acido Clorhídrico Concentrado (HCl).  
Cloruro de Bario ( BaCl<sub>2</sub>).

### Preparación de Soluciones.

Solución de Cloruro de Bario: Pesar 10 g de cloruro de bario y disolver con agua destilada, llevarlo a un matríz volumétrico de 100 ml y aforar.

### Desarrollo Experimental.

Pesar un gramo de muestra, en este caso yeso, disolver con 25 ml de agua destilada y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado. Ya disuelta la muestra, llevar a un volúmen de 100 ml con agua destilada y colocar el vaso en una parrilla hasta ebullición. Filtrar la solución en papel watman del No. 41.

El precipitado se desecha y el filtrado se lleva a un volúmen de 200 ml con agua destilada para llevarlo nuevamente a la ebullición, colocando un pedazo de papel filtro detenido por una varilla de vidrio y cubrir el vaso con un vidrio de reloj. Al filtrado en ebullición se agrega lentamente 20 ml de cloruro de bario caliente para que la precipitación sea rápida, es decir se obtiene un precipitado de sulfato de bario.

Este precipitado se coloca en una plancha caliente por un tiempo mínimo de 8 horas, hasta que la solución se aclare, se filtra en papel watman del No. 42, lavando el vaso con suficiente agua caliente.

Se coloca el precipitado en un crisol de platino previamente tarado y de peso conocido, se seca el precipitado primero en una plancha caliente y luego llevar a la mufla con una temperatura inicial de 300 °C, programándola hasta llegar a 850 °C, con la finalidad de que no haya proyecciones del precipitado.

Se mantiene la mufla a ésta temperatura por un tiempo de 30 minutos, posteriormente se enfria, se lleva a un desecador y se pesa.

Con este mismo procedimiento se determina el SO<sub>3</sub> en clinker y cementos, lo cual se realiza con el primer filtrado que se obtiene de la determinación del residuo insoluble, en lugar de usar una muestra separada.

El porciento de SO<sub>3</sub> se cuantifica como sigue:

$$\% \text{SO}_3 = (\text{Peso Final del Crisol} - \text{Peso Inicial}) \cdot 0.343 \cdot 100$$

Donde 0.343 pertenece a la relación molecular de SO<sub>3</sub> a BaSO<sub>4</sub>.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Cabe mencionar que mediante el estudio y realización de éstos métodos no sólo se conocen a nivel nacional, sino a nivel mundial, es decir son conocimientos y prácticas homologadas que se rigen bajo normas bien establecidas.

La realización de este estudio no sólo es útil para la industria cementera sino también para otras industrias que aplican éstos métodos al estudio de los minerales, la transformación industrial de éstos, lodos de desecho de refinerías, fertilizantes y suelos entre otros.

### Como conclusión de ésta recopilación y estudio se tiene:

**I.** Se mostró la información adecuada para aportar los elementos necesarios y obtener así un producto de buena calidad.

**II.** Se mencionaron las características principales de las materias primas empleadas en la manufactura del cemento.

**III.** Se describieron los dos tipos de proceso de elaboración del cemento (proceso seco y proceso húmedo).

**IV.** De los métodos analíticos descritos en ésta tesis se concluye lo siguiente:

#### **IV.1. Marcha de la vía húmeda del cemento:**

La determinación de los compuestos primarios por el método de vía húmeda puede realizarse en un laboratorio convencional. Estas pruebas se rigen bajo la Norma Oficial Mexicana por lo que están completamente aprobados, el inconveniente de éste método es que es una marcha muy larga que se tiene que seguir, en donde si por algún motivo llega a existir un error en la determinación, éste resultado afectaría el resto de las determinaciones.

Por ejemplo si el CaO no se determina adecuadamente, por consiguiente el MgO se ve afectado en su determinación ya que el EDTA también forma un complejo con el calcio. Esta marcha se lleva a cabo en un tiempo promedio de ocho horas.

#### **IV.2. Métodos fisicoquímicos:**

**IV.2.1.** El método de espectrofotometría por absorción atómica es confiable para la determinación de álcalis, además que el tiempo en la preparación de la muestra es relativamente corto comparado con el método de vía húmeda. El tiempo de análisis



aproximado es de una hora. Mediante este método también se pueden determinar los compuestos primarios del cemento, hasta donde la estabilidad del equipo lo permita.

**IV.2.2. De la determinación de  $SO_3$  por titulación automática** se tiene que es una manera rápida de cuantificar este compuesto en un corto tiempo (12 minutos). Es un método confiable y además de analizar  $SO_3$  en cemento y yeso, se emplea también para materia prima, productos intermedios e incluso en el combustóleo empleado en la calcinación de los materiales dentro del horno. Comparado con el método gravimétrico, este último requiere de un tiempo aproximado de 12 horas, sin embargo los resultados en ambos casos coinciden.

**IV.2.3. Con respecto al método de espectrofotometría de rayos X por fluorescencia,** permite la cuantificación de todos los elementos del cemento (compuestos primarios y secundarios) a excepción de la cal libre. El tiempo de análisis se realiza en 30 segundos. Este método garantiza la cuantificación de dichos compuestos, el detalle de este equipo es que su costo de adquisición es muy elevado, pero si se requiere de la realización de análisis a nivel industrial entonces la compra de este equipo es autofinanciable.

**IV.3. Determinación de la pérdida por calcinación:** Se realiza mediante el método gravimétrico el cual no tiene mayor problema.

**IV.4. Cal libre por volumetría:** Requiere de condiciones totalmente anhidras, de no ser así el resultado no será confiable.

**V. El trabajo realizado en esta tesis** permite estudiar al cemento tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, es decir de acuerdo al tiempo de respuesta que requieran los resultados.

Por ejemplo, si se necesita hacer un estudio a manera de investigación y no se cuenta con el equipo necesario, una marcha por vía húmeda es más que suficiente. Pero si se quiere controlar un proceso a nivel industrial, el método de espectrofotometría de rayos X es el óptimo.

Es de primordial importancia que para el desempeño de éstas pruebas se cuente con el equipo de seguridad necesario, es decir bata, lentes de seguridad, mascarilla, guantes (en ocasiones de asbesto), careta y pinzas.

Se espera que este trabajo pueda ser de utilidad para las personas interesadas en el tema.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- AYRES H. Gilbert. Analysis Químico Cuantitativo. Ed. Harla.
- 2.- BEATY D. Richard. Conceptos, Instrumentación y Técnicas de Espectrofotometría por Absorción Atómica. Perkin-Elmer. U.S.A. 1979.
- 3.- BERTIN E. P. "Principle and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", Plenum Press, London (1970)
- 4.- BOGUE R.H. Chemistry of Portland Cement. 2a. ed. Neinholt, New York, 1975.
- 5.- BRUNAUER, S. "Some Aspects of the Physics and chemistry of Cement", Research Department Bulletin RX080, Portland Cement Association, 1957.
- 6.- BRUNAUER, S. "The Chemistry of Concrete", Scientific American, Inc., N. Y. 1974.
- 7.- CAMPBELL, Donald. "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker", SPO30T, Portland Cement Association, 1986.
- 8.- CHARLOT G. Química Analítica General. Tomos I y II. Toray Masson. Barcelona.
- 9.- CLAUSEN, C. F. "Cement Materials", Research Department Report MP-95, Portland Cement Association, 1960.
- 10.- DANA S. Edward. Tratado de Mineralogía. Ed.. C.E.C.S.A. México, D.F.
- 11.- DUDA, W. "Cement Data Book", International Process Engineering in the Cement Industry. 2nd ed., Macdonald & Evans, London, 1977.
- 12.- GESSNER G. Hawley. Diccionario de Química y de Productos Químicos. Ed. Omega. Barcelona, 1988.
- 13.- JOSEPH A. Babor. Química General Moderna. Ed. Marín, S.A. Barcelona, 1935.
- 14.- KIRK, Raymond. "Cement" Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. ed., vol. 5, Jhon Siley & Sons, Inc. N.Y. 1979.
- 15.- LEA F.M. y Desch. C. H. The Chemistry of Cement and Concrete. 2a. ed. Editada por Arnolck, Londres. 1956
- 16.- "Determinación de Análisis Químico de Cementos Hidráulicos" Norma Oficial Mexicana. DGN. C-131-1976.

- 17.- PIERCE B. James. Química de la Materia. Houghton Mifflin Company. USA. 1970.
- 18.- TEVEN H. Kosmatka. Diseño y Control de Mezclas del Concreto. IMCYC. México, 1965.
- 19.- TAYLOR H.F.W. La Química de los Cementos. University of Aberdeen, Escocia. 1964.
20. - WALTER H. Duda. Manual Tecnológico del Cemento.
- 21.- WELCHER F.J. Standar Methods of Chemical Analysis. Vol. II. Ed. D. Van Nostrand Company, Inc.
- 22.- WILFRED W. Scott. Standar Methods of Chemical Analysis. Vol. I y II.
- 23.- WILLARD M. Dea. Métodos Instrumentales de Análisis. Ed. C.E.C.S.A. México, 1965.