40
28

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DEL GRADO DE DESHIDRATACION DEL YESO EN EL CEMENTO

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A N :

MARIA LUISA TRUJILLO SABINO
JUAN CARLOS SANCHEZ GUZMAN

MEXICO, D. F. 1987

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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 está 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.

C O N T E N I D O

Capítulo		página
I.	INTRODUCCION	1
II.-	GENERALIDADES	3
III.-	PARTE EXPERIMENTAL	
	3.1 Materiales	20
	3.2 Método	20
	3.3 Análisis Químico	21
	3.4 Análisis Termogravimétrico	22
	3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	22
IV.-	RESULTADOS	
	4.1 Análisis Químico	25
	4.2 Determinación de curva estandard de dihidrato.	27
	4.3 Determinación de curva estandard de hemidrato.	51
	4.4 Determinación del grado de deshidratación del yeso en el cemento	71
V.-	CONCLUSIONES	72
VI.-	BIBLIOGRAFIA	74

CAPITULO I

INTRODUCCION

El yeso es un mineral cuya composición química es un sulfato de calcio dihidratado, siendo éste uno de los componentes del cemento, por tal motivo es necesario tener un control preciso de sus propiedades ya que pueden ocasionar problemas en el comportamiento del cemento.

Actualmente la industria del cemento ha tenido un peculiar interés en conocer a fondo el curso que pueden seguir las reacciones de deshidratación del yeso y los efectos que pueden producir. Dichas deshidrataciones son causadas por las temperaturas alcanzadas (120°C) debido a la fricción que existe en el interior del molino donde el clinker y el yeso se muelen para la obtención del cemento.

Muchos investigadores han estudiado que la causa primaria del falso fraguado en el cemento Portland es la deshidratación del yeso. Las teorías en relación a este fenómeno fisicoquímico y el mecanismo por el cual el yeso deshidratado causa dicho fraguado, son revisadas en este trabajo.

El objetivo de este estudio es el de conocer el comportamiento térmico del yeso con el fin de determinar el grado de deshidratación de éste. Así proporcionar a la industria del cemento una técnica cuantitativa que les permita establecer las condiciones óptimas del proceso para su mayor aprovechamiento. Para este efecto el análisis térmico nos proporciona un gran apoyo por su

magnífica reproducibilidad, su gran resolución y rapidez para conocer los efectos que presenta el yeso en función de la temperatura. Cabe señalar que este trabajo ayuda a que la industria mexicana del cemento dé un paso adelante en lo que a control de calidad se refiere, ya que aún cuando en países más desarrollados existen trabajos similares, es necesario elaborar estudios que resuelvan los problemas que afronta México durante su progreso; ésto aunado a la necesidad de utilizar nuestros propios recursos hacen que el presente trabajo sea de particular interés.

CAPITULO II

GENERALIDADES

En el sentido más amplio la palabra cemento significa cualquier clase de adhesivo. En construcción y en ingeniería civil es una sustancia que puede emplearse para unir arena y roca machacada, u otros tipos de áridos y formar una masa sólida (1).

El cemento Portland consta principalmente de cuatro componentes: silicato tricálcico, C_3S; silicato dicálcico, C_2S; aluminato tricálcico, C_3A y una fase de alumino ferrito tetracálcico, C_4AF.

Estos compuestos se originan a temperaturas del orden de 1100-1500°C por una serie de reacciones entre el óxido de calcio, alúmina, sílice y óxido de hierro. El óxido de calcio se prepara por descarbonatación de materiales calizos, como creta o caliza; la alúmina, sílice y el óxido de hierro se obtienen por calentamiento de materiales arcillosos, como arcillas, pizarras, esquistos, etc.

La calidad óptima del cemento se obtiene cuando las proporciones requeridas de los cuatro óxidos están convenientemente distribuídas en todas las partes del cemento.

Los procesos básicos de la elaboración del cemento abarcan, por tanto, la extracción de los materiales calizos y arcillosos de las canteras, la reducción de dichos materiales a un estado de fina división, la mezcla para obtener una composición uniforme y el calentamiento para conseguir, en primer lugar, la eliminación del agua y del anhídrido carbónico, y en segundo para llegar al estado de fusión incipiente, en que se forman los compuestos principales

del cemento; el clinker resultante, como normalmente se le denomina se enfría y se muele con yeso para dar un polvo fino que es el cemento Portland (2).

El yeso en un mineral cuya composición química es un sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, se ha tenido un particular interés en él debido a las transformaciones que tiene por efecto de la temperatura. La secuencia de todas estas transformaciones se muestra a continuación (3).

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \underset{T.A.}{\overset{150^oC}{\rightleftharpoons}} CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O + 1\ 1/2\ H_2O$$

$$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O \xrightarrow{200^oC} \gamma CaSO_4 + 1/2\ H_2O$$

(sol)

$$\gamma CaSO_4 \xrightarrow{360^oC} \beta CaSO_4$$

(sol) (insol)

$$\beta CaSO_4 \xrightarrow{1220^oC} \alpha CaSO_4$$

(insol)

$$\alpha CaSO_4 \xrightarrow{1400^oC} CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Aunque el sulfato de calcio suele considerarse como un compuesto sencillo; esta sustancia ha sido objeto de interpretaciones erróneas, confusas y contradictorias (4). La multiplicidad de formas conocidas y postuladas además de las que acabamos de mencionar y su utilidad, han suscitado el interés de muchos investigadores durante casi 200 años, no obstante, autores recientes reconocen

que existe todavía incertidumbre.

A continuación, una breve reseña histórica para constatar la importancia que ha tenido este compuesto a través del tiempo.

En informes presentados en la Real Academia de Ciencias en febrero de 1765 y marzo de 1766, Lavoisier determinaba la naturaleza salina del yeso mineral y describía el endurecimiento de éste debido al entrelazamiento de cristales del dihidrato formado por la reacción del agua con la sal calcinada (deshidratada). De 1883 a 1887 Le Chatelier publicó sus importantes investigaciones sobre los morteros hidráulicos, que establecian la existencia de dos hidratos y explicaban la deshidratación del dihidrato y la identidad de la escayola como el hemihidrato. Van't Hoff y sus colaboradores publicaron varios artículos (1900-1903) sobre los equilibrios de presión de vapor y las temperaturas de transición, introduciendo discrepancias que fueron señaladas por Davis en 1907. Este investigador publicó datos valiosos sobre la deshidratación y la rehidratación, las presiones de vapor, las solubilidades, los tiempos de fraguado, las formas de los cristales y otros no menos importantes. Glasenapp publicó en 1908 los resultados de extensas investigaciones microscópicas destinadas a "poner fin a la confusión que existe en la clasificación de los productos de deshidratación del yeso". En 1907 Winder (5) publicó una recopilación de todos los trabajos hechos anteriormente sobre el yeso e incluso una bibliografía bastante completa.

Un estudio importante de las formas cristalinas es el de Ramsdell y Partridge (6), que coinciden con Linck y Jung (7) en la afirmación de que la anhidrita soluble es idéntica en su estructu-

ra cristalina al hemidrato, y que éste último pierde y gana agua de hidratación sin que cambie su estructura cristalina, a la manera de zeolita.

Kelley, Southard y Anderson (8) proponen que el sulfato de calcio puede existir por lo menos en nueve formas: dos formas de dihidrato, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, tres formas de hemihidrato, $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, y cuatro formas de la sal anhidra, $CaSO_4$.

A pesar de que este compuesto ha sido ampliamente estudiado existe todavía confusión sobre sus tres formas fundamentales y las interconversiones que éstas presentan en función de la temperatura. Esto nos ha motivado para iniciar este estudio en donde trataremos de profundizar en lo que respecta a la aplicación que tiene en la industria del cemento, los factores que afectan su deshidratación, aquellos que influyen en su comportamiento y la relación que existe entre sus hidratos fundamentales.

Efecto del yeso en el cemento.

En la fabricación del cemento Portland, el yeso es un ingrediente indispensable, se añade universalmente al clinker para controlar las reacciones iniciales de hidratación y para prolongar el tiempo de fraguado.

Para conocer la cantidad óptima de yeso que se le debe agregar a un cemento es necesario tomar en cuenta diversos factores como son: la superficie específica del cemento, el contenido de álcalis y principalmente el contenido de C_3A (estos factores se analizan en detalle más adelante). Pero aún cuando se conozca la can-

tidad óptima de yeso para un fraguado adecuado, es muy importante conocer qué impurezas pueden venir acompañando al yeso que afecten su función.

Entre los subproductos más comunes que se obtienen por calentamiento del yeso, se encuentra el hemidrato y la anhidrita. El hemihidrato es muy perjudicial ya que puede sufrir una rehidratación, lo cual dá lugar a un problema serio que es el falso fraguado. La anhidrita natural es benéfica cuando sustituye al $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ porque reduce la cantidad de hemidrato producido durante la molienda y por lo tanto la rehidratación, pero generalmente más del 70% de anhidrita no es posible porque hay insuficiente $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ para controlar la hidratación del C_3A (9).

El papel del yeso en el fraguado de la pasta de cemento es de trascendental importancia, sin embargo antes de explicar su función es necesario conocer el concepto de fraguado y las teorías que hasta nuestros días se han desarrollado.

Teorías de fraguado.

A fin de comprender porqué ciertas sustancias tardan o aceleran el fraguado del yeso, conviene mencionar en que consiste dicho proceso, segun las ideas admitidas hasta el momento.

No obstante la relativa sencillez del sistema $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, el proceso fisicoquímico del fraguado del yeso es una cuestión muy discutida, ya que aún hoy no puede considerarse totalmente resuelta. Así, nosotros nos limitaremos a indicar las dos teorías ordinariamente aceptadas.

Generalmente se acepta la teoría de Le Chatelier (10) que consiste en esencia en lo siguiente: al amasar con agua yeso coci-

do se forma, alrededor de las partículas del mismo, una solución que está saturada respecto al hemihidrato y fuertemente sobresaturada respecto al dihidrato formado por hidratación del hemihidrato, que es estable y de menor solubilidad. Comienza así rapidamente la cristalización del yeso, se disuelven nuevas cantidades de hemihidrato continuando este proceso hasta la hidratación y cristalización total en forma de dihidrato.

Los cristales se desarrollan en muchos puntos continuos, dando lugar a agrupaciones de forma radial, y la interposición de éstas formando una especie de red, es una de las causas de la resistencia de la masa fraguada.

Desde un punto de vista muy distinto, diversos investigadores (11) creen que el fraguado de yeso consiste en un proceso coloidal. Cuando se mezcla el yeso cocido con agua se forma un gel intermedio, a partir del cual se desarrollan los cristales aciculares del yeso.

Una vez establecidas tales teorías podemos comprender más fácilmente el proceso de fraguado y endurecimiento del cemento.

Cuando se mezcla un cemento Portland con agua, la pasta se espesa gradualmente desde la consistencia del lodo, que se deforma por gravedad hasta la de una masa seca, sólida que no es tan deformable. Los estados de fraguado inicial y fraguado final representan grados arbitrarios de endurecimiento. El fraguado tiene relación íntima con las variaciones de temperatura que se efectúan en la pasta: el fraguado incicial corresponde al tiempo en que se efectúan rápidos aumentos de temperatura, y el fraguado final al

tiempo en que la temperatura alcanza su máximo grado. También hay disminución notable de la conductividad eléctrica en el momento del fraguado final por lo que se han realizados algunos intentos de medir el fraguado por medios eléctricos. (12)

Estas observaciones indican que el fraguado se relaciona con la cristalización en la solución de los silicatos cálcicos hidratados. Si es crecida la proporción de aluminato tricálcico (y no hay ningún retardador), entra muy rápido en solución y se separa muy rápido el hidrato. Esta rápida separación puede bastar para que se efectúe el fraguado en breve tiempo. Se genera bastante calor y el producto es relativamente poco resistente. En este caso el aluminato tricálcico hidratado determina la estructura; si es poca la proporción de $3CaO \cdot Al_2O_3$ (o si hay algún retardador), la concentración de aluminato no llega a ser bastante grande para que se efectúe el fraguado. Tal es lo que acontece ordinariamente y que se desea que suceda. En este caso se dá tiempo al aluminato tricálcico para que entre en solución y al cabo de una hora, poco más o menos, se precipite en forma de silicato cálcico hidratado. Entonces el silicato determina el fraguado y no se alcanzan altas temperaturas.

Durante el proceso de fraguado y endurecimiento se genera bastante calor en virtud de las reacciones de hidratación y cristalización. En operaciones ordinarias ésto es de poca consecuencia y el calor se disipa rápidamente; pero en algunos casos adquiere gran importancia. En grandes construcciones de hormigón, como en las grandes presas, el calor así generado puede alcanzar temperaturas tan altas que al enfriarse el hormigón experimenta

contracción térmica perjudicial. En clima frío, el calor de hidratación puede ser útil para evitar la congelación de la pasta de cemento antes de endurecerse.

De este análisis se deduce que la velocidad de fraguado es determinada por la composición del cemento y que la cantidad de yeso que se requiere para retardar el fraguado depende de dicha composición. En consecuencia, para la retardación de cada cemento se requiere una cantidad óptima de yeso que también es función de la pureza del mismo. Los ensayos de la resistencia, la expansión en el agua y la contracción en aire indican que se obtienen mejores resultados cuando se añade esta cantidad óptima de yeso.

Conociendo así que el fraguado es el cambio de las características de la pasta de cemento con aumento de la consistencia hasta adquirir las propiedades de un sólido, es importante señalar que este fenómeno fisicoquímico puede presentar algunas anomalías; tal es el caso del endurecimiento rápido de la pasta denominado fraguado "rápido" y el también conocido "falso" fraguado.

Se llama fraguado "rápido" al comienzo anticipado de la iniciación de pérdida de plasticidad o de iniciación de rigidez irreversible de la masa con fuerte desarrollo de calor. Tal fraguado no conduce a una alta resistencia. Normalmente con los cementos de fraguado rápido y de fraguado relámpago la rigidez aparece ya durante el amasado.

El fraguado "rápido" se dá en cementos que no contienen yeso u otro regulador de fraguado, de manera que al mezclar con agua se produce la hidratación de los aluminatos cálcicos según las siguientes reacciones (13):

a) $3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (cúbico)

b) $3CaO \cdot Al_2O_3 + 13H_2O + CaO \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ (hexagonal)

Ya antes se dijo que en la preparación del cemento Portland se muele sulfato de calcio, generalmente en forma de yeso, con el clinker. El objetivo principal es retardar el fraguado de manera que la pasta conserve su estado líquido durante el período de colocación. Hace unos cuantos años se ha descubierto el mecanismo de las reacciones que ocasionan este fenómeno.

En el cemento normalmente retardado hay un breve período de disolución rápida del aluminato cálcico y el aumento correspondiente de temperatura. Pero la cal y el yeso entran rápidamente en solución y en pocos minutos alcanzan tal concentración que las primeras reacciones se retardan a causa de una disminución notable de la alúmina en tales soluciones. Después que la alúmina se satura con cal, los aluminatos continúan disolviéndose lentamente con el yeso para formar sulfoaluminato de calcio, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Los silicatos también se disuelven y forman silicatos de calcio hidratados. Estas reacciones progresan lentamente hasta el pundo de fraguado inicial, y entonces se dice que se está llevando a cabo la retardación de fraguado. Esto se debe a la desaparición de los granos menores y al depósito de productos de hidratación alrededor del material que queda sin hidratar. A la larga se consume el yeso y se reduce la concentración de

trióxido de azufre hasta el punto que permite la poca solubilidad del sulfoaluminato de calcio. En este punto la solubilidad de los aluminatos, si aún los hay en cantidades suficientes, crece para producir una reacción rápida, o bien el fraguado final es tan solo la consecuencia de la hidratación de los silicatos de calcio.

La formación de uno u otro aluminato dependerá de la riqueza en cal de la fase líquida de la pasta de cemento. En cementos ricos en cal, es posible que solo se forme el segundo. Estas reacciones desprenden calor que se observa y los hidratos producidos en ellas son los que confieren la rigidez a la pasta.

El "falso" fraguado también viene dado por un rápido aumento de la consistencia, aunque sin desprendimiento de calor; si se vuelve a amasar la pasta endurecida, se consigue que la consistencia sea la misma.

La causa principal que ocasiona dicho fraguado se debe a la presencia de sulfato de calcio hemihidratado o anhidrita soluble, o de ambos, que se disuelven rápidamente en los primeros minutos del amasado precipitando como yeso.

Las razones por las que aparece el fenómeno de falso fraguado en los cementos se resumen en:

- Temperaturas elevadas alcanzadas en la molienda del clinker y yeso con la consiguiente deshidratación de éste.

- Exposición al aire en ciertas condiciones de humedad relativa (aereación).

Estas dos razones han sido estudiadas por algunos investigadores, las cuales expondremos a continuación.

Efecto de la temperatura.

Para determinados valores de temperaturas, las cuales son alcanzadas durante la molienda de cemento, se produce la deshidratación del yeso añadido al clinker como regulador, transformándose en hemihidrato y anhidrita soluble. Estos causan disoluciones sobresaturadas con respecto al yeso.

Según TURRIZIANI (14) en estas condiciones hay una cristalización rápida con el C_3A, de etringita, produciéndose una especie de malla causante del "falso" fraguado.

ENTINE (15) afirma también que el "falso" fraguado está relacionado con la estructura yeso-etringita, estando a su vez condicionado por la fuerza iónica de la disolución dependiente de los sulfatos alcalinos. Estos influyen así mismo en la disolución.

Para FRIGIONE (16) la precipitación y tamaño de cristales de yeso es la causante del endurecimiento. La forma que presenta éste depende de las temperaturas alcanzadas en la molienda: entre 90-130°C el desarrollo del "falso" fraguado es lento y desaparece con tiempos de mezcla de 2-3 minutos, mientras que para temperaturas entre 140-180°C es rápido y son necesarios de 6-8 minutos de amasado para su destrucción.

Efecto de la aereación.

La aereación a la que puede estar sometido un cemento afecta en gran manera a las características de éste, influyendo tanto en las resistencias que pueden alcanzar a determinadas edades como a los tiempos de fraguado o incluso a la constitución química (formación de carbonatos, hidratos, etc.), dando lugar también a la aparición o desaparición de fraguados anómalos, de manera que se

pueden dar los siguientes casos:

-Cementos que no presentan nunca falso fraguado, aún después de una larga exposición al aire.

-Cementos que presentan "falso" fraguado desapareciendo éste después de la aereación.

-Cementos que muestran "falso" fraguado después de la aereación y en los que desaparecen por aereación prolongada.

Para HANSEN (17) la aereación produce una inactividad del C_3A y C_3S dados que estos reaccionan con mucha facilidad con el agua y con el CO_2, de manera que sus superficies quedan recubiertas por los productos de reacción, impidiendo la rápida reacción del C_3A con el agua y el $CaSO_4$ al mezclar con el agua. Por lo tanto el yeso deshidratado formado en la molienda producirá una sobresaturación de la fase líquida con cristalización de yeso.

SELIGMAN y GREENING (18) postulan que la inactividad de los aluminatos frente a los sulfatos se produce por formación de carboaluminatos hidratados: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$, $5H_2O$.

Según MANABE (19) la aereación reduce la acción aceleradora del clinker sobre la precipitación del yeso, aunque no varía el grado de combinación con los aluminatos. Al igual que RIO y TURRIZIANI (20) establecen que un cemento que dé "falso" fraguado por aereación también lo dá antes de ésta, aunque la precipitación del yeso ocurra durante el amasado, comprobándolo con tiempos de amasado menores. Estos mismos investigadores creen que la aereación varía las cantidades relativas de hemihidrato y yeso por transformación del primero en el segundo.

Según VAZQUEZ y FERNANDEZ PEÑA (21) el "falso" fraguado por aereación se produce en cementos por hemihidrato y en los que se haya producido langbeinita cálcica durante la clinkerización, de forma que ésta reacciona con la humedad ambiente:

1) $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + CaSO_4$

el CaSO formado es muy activo y actúa de germen en la transformación del hemihidrato:

2) $CaSO_4 \cdot 1\ 1/2\ H_2O \xrightarrow{CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O} CaSO_4 \cdot 2H_2O$

por lo tanto el "falso" fraguado aparecerá mientras se produzca la reacción uno.

Para RICHARZ (22) el almacenamiento de cementos con elevado contenido en aluminato alcalino produce la deshidratación del yeso a hemihidrato. Este recristaliza al mezclar con agua y junto con los cristales de etringita y singenita que se forman simultáneamente produciendo la solidificación. Posteriormente se descompone la estructura de cristales de yeso por la reacción con el C_3A y se puede recuperar la plasticidad anterior, a no ser que el contenido de etringita o singenita sea muy grande.

Otras causas enumeradas por algunos investigadores y no relacionadas con las anteriores son:

- Floculación de los granos del cemento producida por la presencia de hidróxido cálcico formado durante la aereación (23).

- Por comportamiento tixotrópico de los granos de cemento parcialmente hidratados por la aereación (24) que causan el "falso" fraguado. En este caso se dió en un cemento con yeso y sin C_3A.

Como se pudo apreciar, muchas son las causas que originan la

aparición del "falso" fraguado, sin embargo estudiar a fondo cada una de ellas y solucionar los problemas que éstas ocasionan sería cuestión de mucho tiempo; por tal motivo y principalmente por interés industrial inmediato, en este estudio trataremos de conocer más a fondo las razones por las que aparece el fenómeno de "falso" fraguado en los cementos debido a las temperaturas alcanzadas en una molienda de clinker y yeso. Para tal efecto es necesario conocer el grado de deshidratación del yeso (25) en dicha molienda y por lo tanto apoyarnos en técnicas que proporcionen información al respecto.

Entre las técnicas más recientes para el estudio de cementos tenemos al análisis térmico (26), el cual se ha incrementado con gran intensidad en la actualidad. Esto se debe a que es una técnica rápida y precisa que nos proporciona mucho más información que la que se obtiene por los métodos tradicionales.

Las técnicas termoanalíticas se utilizan para medir los cambios en las propiedades físicas de los materiales en función de la temperatura.

La gran aplicación que proporcionan estas técnicas han permitido seguir el estudio del comportamiento térmico del yeso en el cemento, tal es el caso del Análisis Termogravimétrico (TGA) en combinación con la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Análisis Termogravimétrico.

Este análisis indica con precisión la pérdida de masa en función de la temperatura ($\Delta m/T$) del yeso en su proceso de deshidratación, la cual debe considerarse fundamental para el control de la molienda de cemento. Asímismo, puesto que esta curva de calen-

tamiento es una relación de masa-temperatura, también indica el contenido de agua de combinación liberada, que nos permite tener una idea de la pureza del yeso.

Desde este punto de vista y en términos generales, el yeso más adecuado para la fabricación de cemento sería aquel que registrara la mayor temperatura inicial de deshidratación, y la mayor cantidad de agua de combinación.

Termogravimetria Derivativa.

Este análisis determina la relación de pérdida de masa en función del tiempo (dm/dt) y establece una idea clara de la cinética de reacción de deshidratación, por lo tanto, el yeso deseable sería aquel que registrara la menor velocidad de deshidratación representada en mg/min, lo cual permitiría un mayor tiempo de residencia del yeso en el sistema de molienda sin afectar considerablemente el grado de deshidratación.

Calorimetría Diferencial de Barrido.

Este análisis es una relación energía-temperatura. En el caso del yeso dihidratado presenta dos eventos endotérmicos, el primero corresponde a la liberación de 1 1/2 moléculas de agua y el segundo a la liberación de 1/2 molécula de agua restante. En el caso de la anhidrita no se observará ningún evento debido a su estabilidad térmica. Por lo tanto, este análisis nos permite identificar el tipo de yeso analizado.

El objetivo de emplear estas técnicas en este caso particular es el de estudiar el comportamiento térmico del yeso, la cinética de descomposición, la identificación de impurezas, la determinación de la temperatura de formación del hemihidrato así como la

identificación de éste, especialmente en el caso de yeso sintético. Para la determinación analítica de las diferentes fases, las cuales resultan de la descomposición térmica. También en el caso de determinar el mecanismo de formación de hemihidrato a altas y bajas presiones por la deshidratación del yeso, y la determinación cuantitativa de la cantidad de dihidrato y hemihidrato presentes en el yeso (27).

Este método de análisis está basado en la teoría de que el área de un pico del DSC para una reacción dada es proporcional al contenido del material correspondiente en una muestra.

Un yeso presente en cemento en la forma de dihidrato será deshidratado durante el calentamiento a la forma de anhidrita soluble en dos etapas:

(1) $CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O + 1\ 1/2\ H_2O$

(2) $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O \longrightarrow CaSO_4 + 1/2\ H_2O$

Estas reacciones normalmente aparecen como dos picos sobrepuestos, aproximadamente a 150°C en la curva de DSC y como una sola pérdida de masa en la curva de TG. Manteniendo una presión de vapor de agua alta sobre la muestra, eleva la temperatura de deshidratación para la segunda etapa (2), ésto permite la separación de los dos picos asociados del DSC y como dos pérdidas de masa en TG.

Cerrando parcialmente el portamuestra, la presión de vapor es originada usando agua de la primera deshidratación (1). Como los contenidos de dihidrato varían, la cantidad de vapor también varía. Para tratar de mantener la presión de vapor constante se uti-

lizó como portamuestra una cápsula cerrada de aluminio con orificio de escape de aproximadamente 30μ que permitía una presión de vapor en el sistema.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES.

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ p.a. de superficie específica (blaine) de aproximadamente 3000 cm^2/g.

Clinker industrial de cemento blanco, proporcionado por el grupo Tolteca, de superficie específica aproximadamente de 3000 cm^2/g.

3.2 METODO.

Varias muestras de yeso fueron deshidratadas a 105°C en diversos períodos de tiempo y el contenido de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ fué determinado por análisis termogravimétrico.

Posteriormente las muestras deshidratadas fueron cuidadosamente mezcladas con clinker en la proporción correcta para dar en todos los casos un cemento estandard con 6.7% de yeso y del 0-6% de dihidrato.

Para determinar los contenidos de hemihidrato se procedió de la misma forma pero la deshidratación se llevó a cabo a 120°C, dando origen a cementos con contenidos del 0-6% de hemihidrato.

Las muestras de cemento fueron analizadas por DSC y el área de los picos correspondientes al dihidrato y hemihidrato fué medida por medio de un planímetro polar en unidades arbitrarias.

El área del pico 1 depende directamente del contenido de

dihidrato y el área del pico 2 depende del contenido de hemihidrato.

Las áreas de los picos 1 y 2 obtenidas por DSC fueron relacionadas con los contenidos de dihidrato y hemihidrato determinados por TG. De esta manera se establecieron curvas estandard que nos permiten evaluar el grado de deshidratación del yeso en el cemento.

3.3 ANALISIS QUIMICO.

El análisis químico del clinker se efectuó por vía húmeda (realizado en el laboratorio de control de calidad de cementos Tolteca).

Las determinaciones y procedimientos fueron los siguientes:

a) SiO_2 por gravimetría.

b) Al_2O_3 por precipitación como hidróxido.

c) Fe_2O_3 por reducción de hierro al estado ferroso con $SnCl_2$ y titulación con $K_2Cr_2O_7$.

d) CaO combinado por precipitación con oxalato de amonio y titulación con $KMnO_4$.

e) CaO (libre) por disolución con glicerina y alcohol y titulación con acetato de amonio.

f) MgO por complejometría con EDTA.

g) SO_3 por precipitación con $BaSO_4$.

h) Residuo insoluble por tratamiento con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio seguido de calcinación.

i) Pérdida por calcinación a 900-1000°C.

j) Oxidos de sodio y potasio (álcalis) por fotometría de

flama.

El análisis químico del yeso p.a. reportado es el siguiente:

Sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Pureza 99%

Remanente $CaCO_3$

Laboratorios MERCK

3.4 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TG).

En la termogravimetría se analizaron las muestras de yeso, inmediatamente después de haber sido deshidratadas, según las siguientes condiciones:

velocidad de calentamiento	5°C/min
peso de la muestra	20-30 mg.
termopares	platinel II y cromel-alumel
portamuestra	cápsula cerrada de aluminio con orificio de escape que permite una presión de vapor en el sistema.
escala Δm	1 mg/pulg.
escala ΔT	20°C/pulg.
escala dy	0.2 mg/min

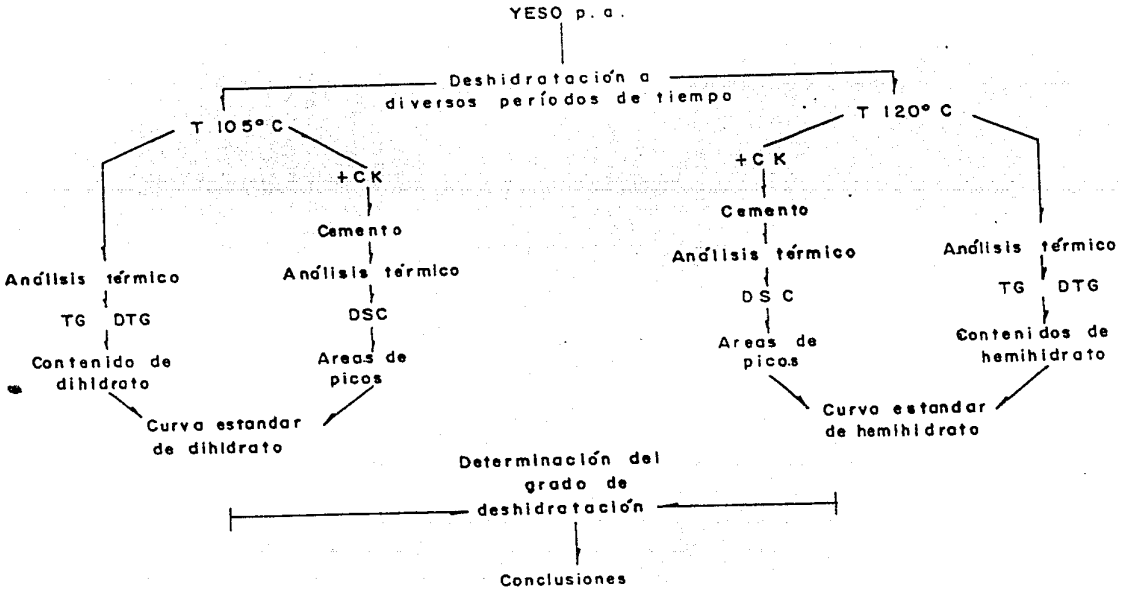
3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

En la calorimetría diferencial de barrido fueron analiza-

das las muestras de cementos estandard fabricadas con los yesos previamente deshidratados, bajo las siguientes condiciones:

velocidad de calentamiento	10°C/min.
peso de la muestra	40-60 mg.
termopares	cromel-alumel.
porta muestra	cápsula cerrada de aluminio con orificio de escape que permite una presión de vapor en el sistema.

DETERMINACION DEL GRADO DE DESHIDRATACION DEL YESO EN EL CEMENTO



CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1 ANALISIS QUIMICO.

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

TABLA No.1 ANALISIS QUIMICO DEL CLINKER

COMPUESTOS	CLINKER
SiO_2 (%)	24.2
Al_2O_3 (%)	5.1
Fe_2O_3 (%)	0.3
CaO (comb.) (%)	67.3
CaO (libre) (%)	1.0
MgO (%)	0.5
SO_3 (%)	0.4
Residuo insoluble (%)	0.1
Pérdida por calcinación (%)	0.6

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

Estos minerales son cuatro principalmente: alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato (C_3A) y ferrita (C_4AF).
Los porcentajes de estos compuestos potenciales que se forman en la elaboración del cemento Portland se calcularon de acuerdo con las fórmulas de R.H. Bogue (28), tomando como base los datos obtenidos para los óxidos de silicio, calcio, hierro y aluminio (tabla No.1). Los resultados se reportan en la tabla No. 2.

Tabla No.2 COMPUESTOS POTENCIALES DE CLINKER

COMPUESTOS POTENCIALES	CLINKER
C_3S (%)	54.23
C_2S (%)	28.47
C_3A (%)	13.01
C_4AF (%)	0.91

Calculados de acuerdo a las siguientes fórmulas de Bogue:

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

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

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

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

4.2 DETERMINACION DE CURVA ESTANDARD DE DIHIDRATO.

De acuerdo con las gráficas obtenidas por TG (figs.1-8) tenemos los resultados en las siguientes tablas.

TABLA No. 3 PERDIDA DE PESO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA EN MUESTRAS DE YESOS p.a. DESHIDRATADOS A DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO.

Tiempo de deshid. (min)	Temp.de deshid. (°C)	Peso inicial (mg.)	Peso final (mg.)	1ra. pérdida (mg.)	2a. pérdida (mg.)	pérdida total (mg.)
0		22.08	17.48	3.46	1.14	4.60
10	105	26.05	20.85	3.83	1.37	5.20
15	105	25.66	22.06	3.54	1.36	4.90
20	105	28.45	23.90	2.98	1.57	4.55
25	105	25.90	22.40	2.03	1.47	3.50
30	105	25.05	22.30	1.28	1.47	2.75
35	105	25.00	22.77	0.73	1.50	2.23
45	105	26.65	25.15	0.00	1.50	1.50

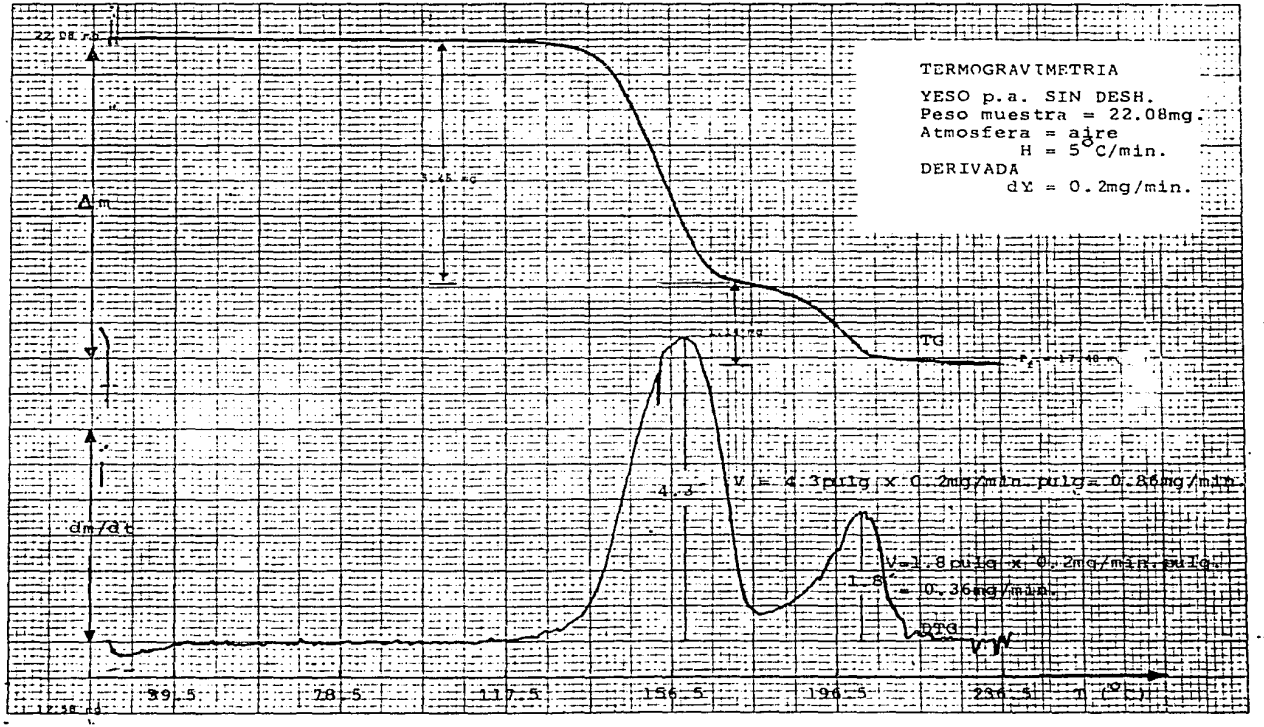
TABLA No. 4 CONTENIDOS DE DIHIDRATO Y HEMIHIDRATO PRESENTES EN YESOS DESHIDRATADOS.

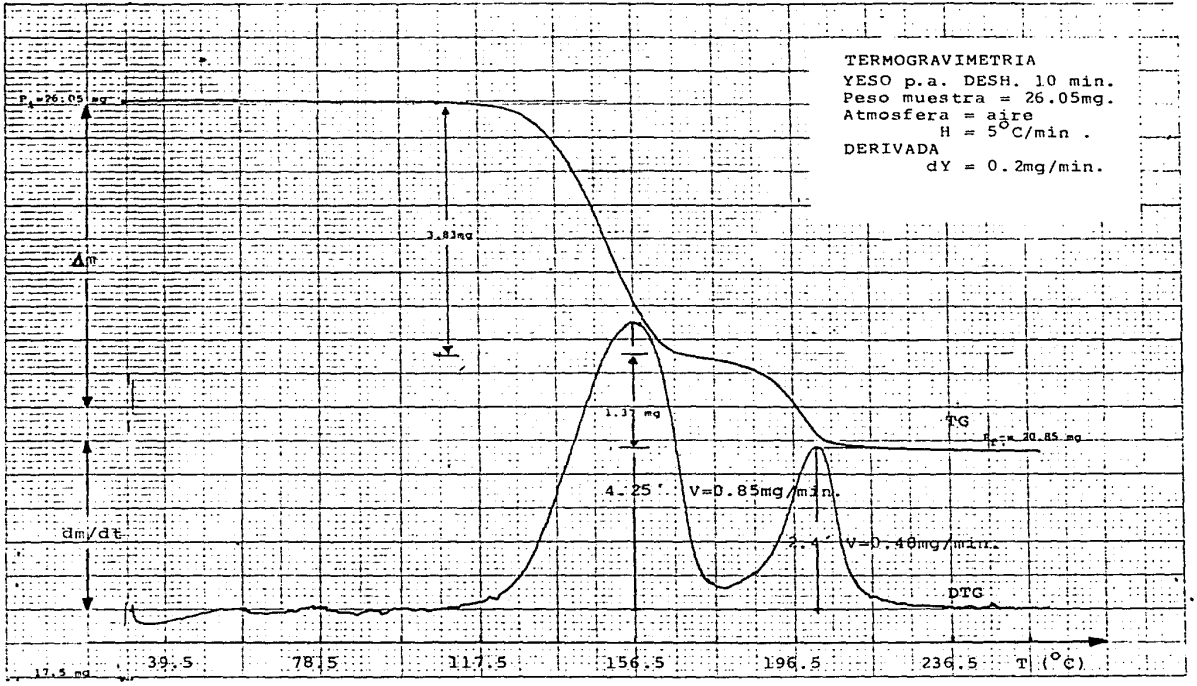
Tiempo de deshid. (min.)	Dihidrato (%)	Hemihidrato total (%)	Hemihidrato formado (%)	Hemihidrato original (%)
0	99.53	83.91	83.91	0.00
10	93.65	84.68	78.96	5.72
15	88.22	85.38	74.08	11.30
20	66.72	88.85	56.25	32.60
25	49.93	91.44	42.09	49.35
30	32.55	94.54	27.44	67.10
35	18.60	96.66	15.68	80.98
45	0.00	90.68	0.00	90.68

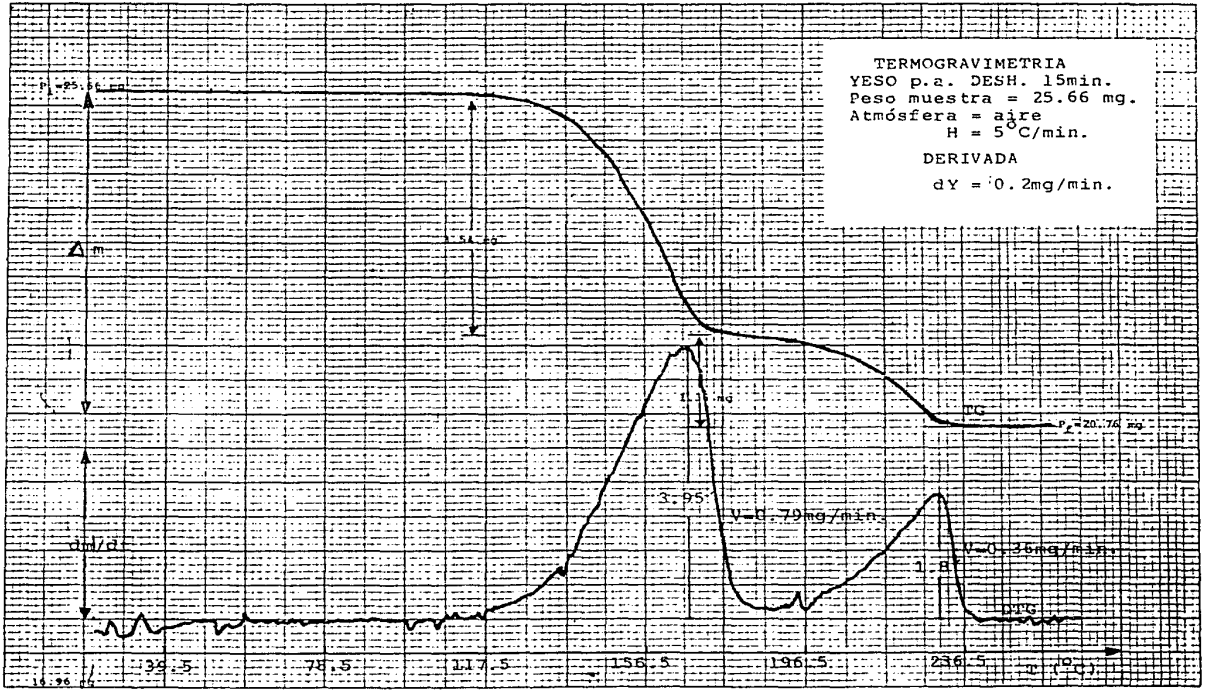
TABLA No. 5 RELACION DE CONTENIDOS DE DIHIDRATO Y HEMIHIDRATO EN CEMENTO*

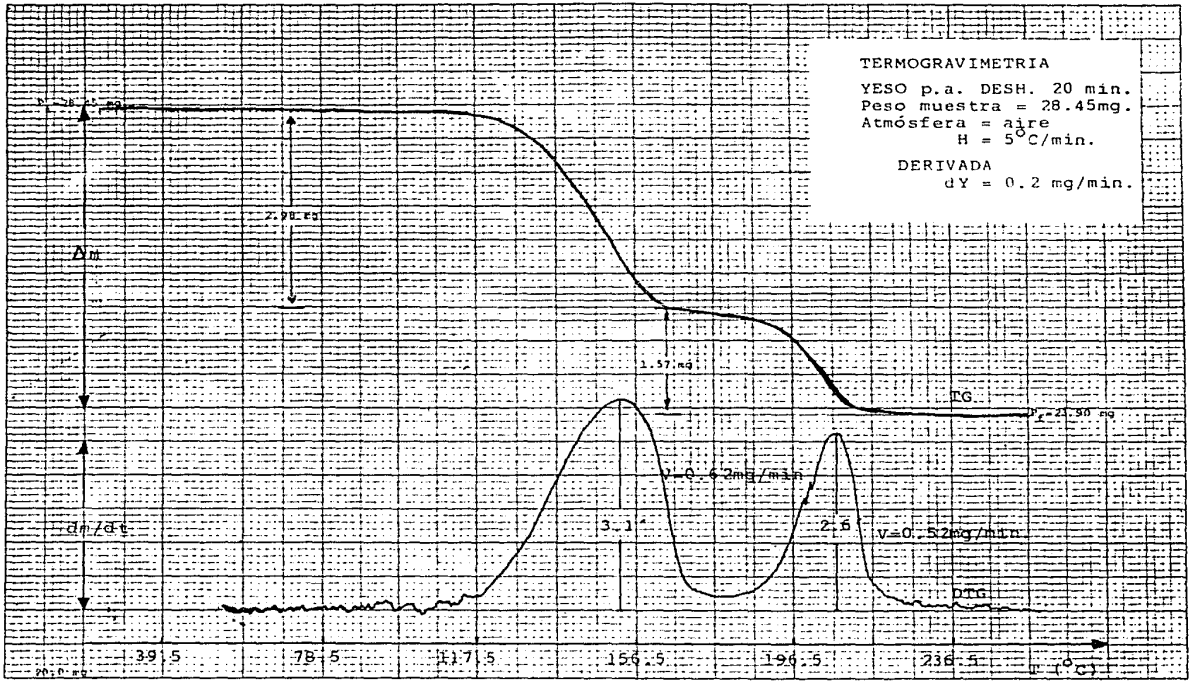
Tiempo de deshid. (min.)	Dihidrato (%)	Hemihidrato total (%)	Hemihidrato formado (%)	Hemihidrato original (%)
0	6.73	5.67	5.67	0.00
10	6.33	5.72	5.34	0.38
15	5.96	5.77	5.00	0.77
20	4.51	6.00	3.80	2.20
25	3.38	6.18	2.58	3.33
30	2.20	6.39	1.86	4.53
35	1.26	6.53	1.06	5.47
45	0.00	6.13	0.00	6.13

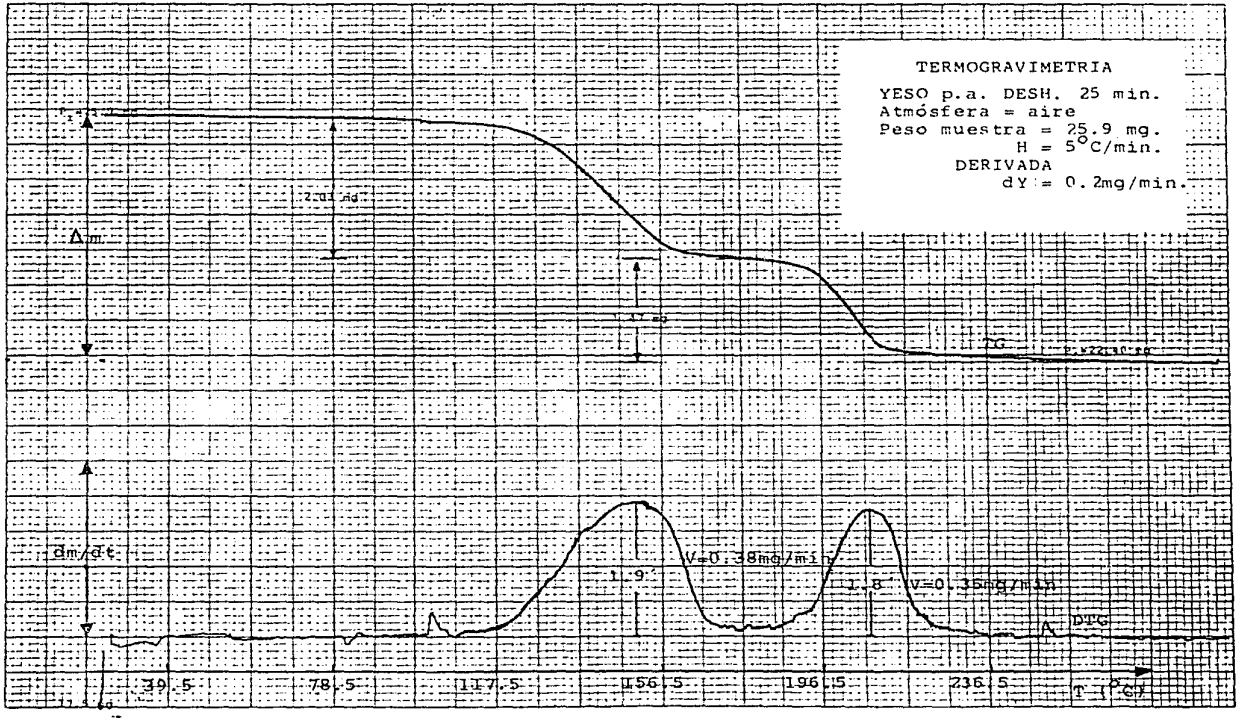
* Cementos fabricados con yeso p.a. previamente deshidratado a diferentes periodos de tiempo.

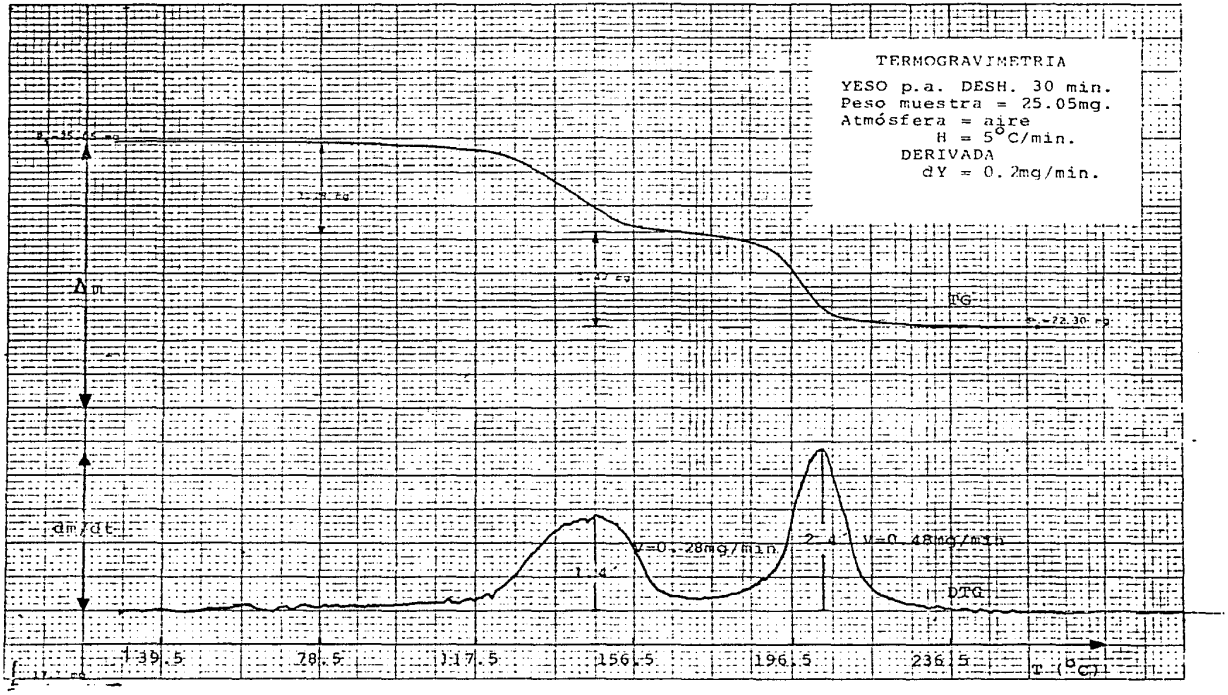

TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. SIN DESH.
Peso muestra = 22.08mg.
Atmosfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2mg/min.
Δm
TG
dm/dt
DTG
V = 4.3pulg x 0.2mg/min.pulg= 0.86mg/min
V=1.8pulg x 0.2mg/min.pulg.
= 0.36mg/min.
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)

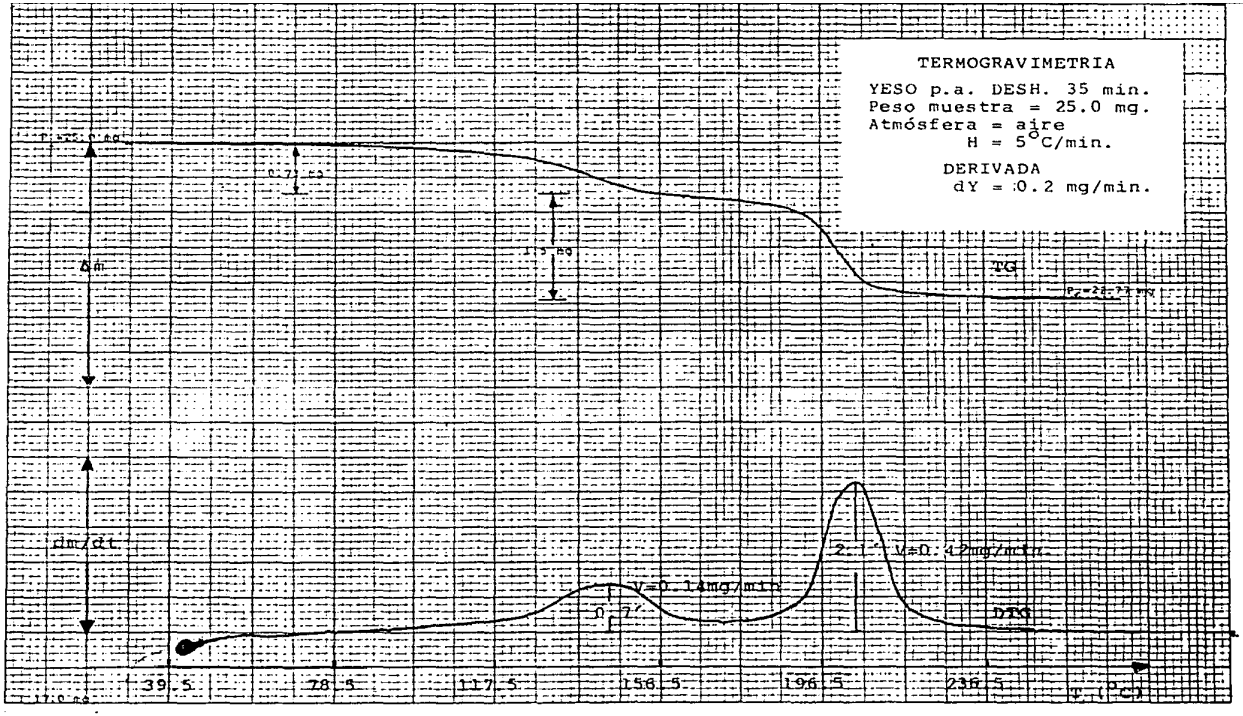

TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 10 min.
Peso muestra = 26.05mg.
Atmosfera = aire
H = 5°C/min .
DERIVADA
dY = 0.2mg/min.
P = 26.05 mg
Δm
3.83mg
1.37 mg
TG
P = 20.85 mg
4.25' V=0.85mg/min.
2.4' V=0.40mg/min.
dm/dt
DTG
17.5 mg
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)

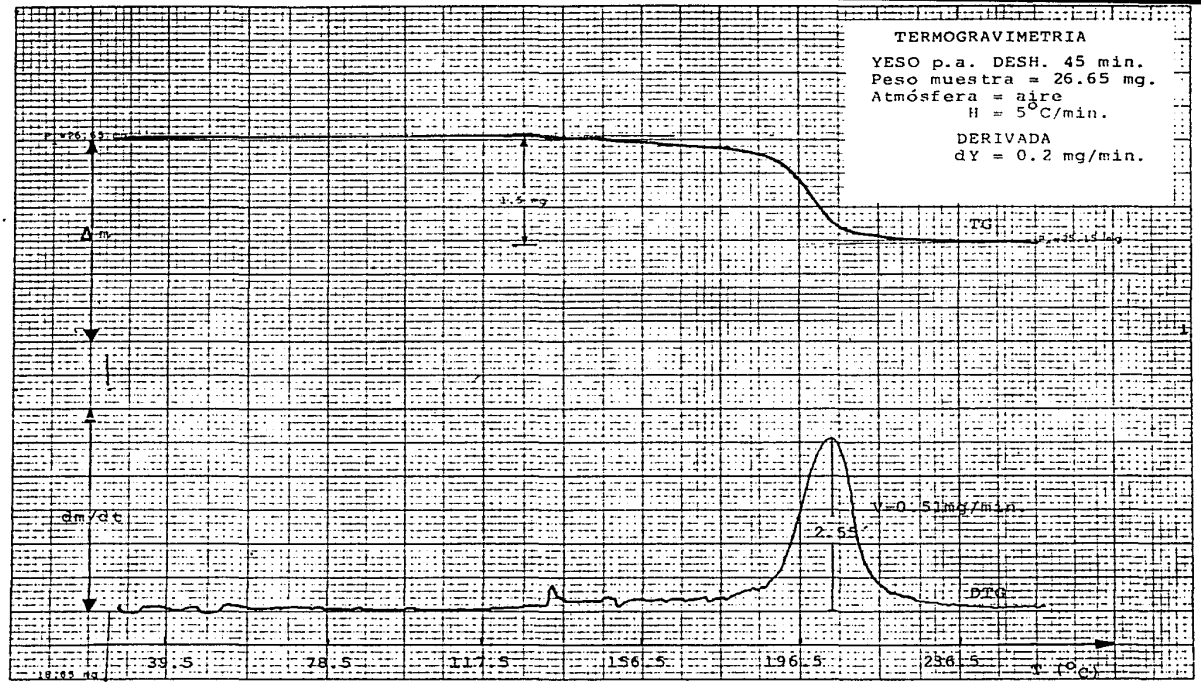

TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 15min.
Peso muestra = 25.66 mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2mg/min.
Δm
dm/dt
TG
DTG
3.95
V=0.79mg/min.
1.8
V=0.36mg/min.
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
t (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 20 min.
Peso muestra = 28.45mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
2.98 mg
Δm
1.57 mg
TG
21.90 mg
v=0.62mg/min
dm/dt
3.1
2.6
v=0.52mg/min
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 25 min.
Atmósfera = aire
Peso muestra = 25.9 mg.
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2mg/min.
Δm
TG
dm/dt
V=0.38mg/min
1.9
1.8
V=0.35mg/min
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 30 min.
Peso muestra = 25.05mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2mg/min.
Δm
TG
dm/dt
V=0.28mg/min
V=0.48mg/min
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 35 min.
Peso muestra = 25.0 mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
Δm
TG
dm/dt
V=0.14mg/min
V=0.42mg/min
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 45 min.
Peso muestra = 26.65 mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
TG
1.5 mg
Δm
dm/dt
V=0.51mg/min
2.55
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T °C

De acuerdo con las gráficas por DSC (figs.9-16) tenemos los resultados en las siguientes tablas.

Tabla No.6 AREAS DE LOS PICOS OBTENIDOS POR DSC CORRESPONDIENTES AL DIHIDRATO Y HEMIHIDRATO EN MUESTRAS DE CEMENTOS.

Tiempo de deshidratación (min.)	Area de dihidrato (cm.)	Area de hemihidrato (cm^2.)
0	10.00	2.80
10	9.50	3.30
15	8.30	3.13
20	6.77	3.40
25	4.47	3.00
30	3.13	3.07
35	1.50	3.87
45	0.00	3.33

En la tabla No. 3 se muestran los datos que se obtuvieron por termogravimetría, los cuales fueron empleados para calcular los porcentajes de dihidrato, hemihidrato formado (H_f), hemihidrato original (H_o) y hemihidrato total (H_t), tabla No. 4 de acuerdo las siguientes fórmulas estequiométricas:

$$\text{Dihidrato} = \frac{(\text{1a. pérdida})(6.37)(100)}{\text{Peso muestra}}$$

$$H_f = \frac{(\text{1a. pérdida})(5.37)(100)}{\text{Peso muestra}}$$

$$H_o = \frac{[(\text{2a. pérdida})-(\text{1a. pérdida})(0.33)](16.1)(100)}{\text{Peso Muestra}}$$

$$H_t = \frac{(\text{2a. pérdida})(16.1)(100)}{\text{Peso muestra}}$$

Para conocer las diferencias, así como la importancia que guardan cada uno de estos compuestos, es necesario definir conceptualmente el significado de ellos.

H_f = Compuesto formado por la deshidratación parcial del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ durante el barrido de temperatura del análisis térmico (TG y DSC).

H_o = Compuesto proveniente de la deshidratación parcial del $CaSO\ 2H_2O$ a una temperatura constante (105°C) y en un período de tiempo dado.

H_t = La suma del H_f y el H_o correspondiente a la 2a. pérdida registrada por TG y al segundo pico observado en DSC.

De los datos presentados en la tabla No.4 se observa que los contenidos de dihidrato van disminuyendo, lo cual va de acuerdo con la teoría, ya que al aumentar el tiempo de deshidratación a una temperatura constante la cantidad de dihidrato presente se transforma en hemihidrato de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O + 1\ 1/2\ H_2O$$

Por otra parte, según la información de las tablas 4-7, la cantidad de hemihidrato total tiende a permanecer constante y para efectos de medición de áreas y contenidos de hemihidrato total no obtendriamos la curva estandard correspondiente.

Por tal motivo fué necesario aumentar la temperatura de deshidratación del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a 120°C sólo con la finalidad de obtener cementos estandard con contenidos del 0% - 6% de hemihidrato total.

Finalmente, se puede observar que durante los primeros minutos la deshidratación de las muestras de yeso fué notablemente lenta y que cuando los tiempos fueron mayores se realizó con mayor rapidez, ésto se debe quizá a que en un momento dado se logró suministrar la energía necesaria para que las moléculas de agua se desprendan con mayor facilidad.

Tabla No. 7 RELACION DE mg DE $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ OBTENIDOS POR TG CON AREAS DE $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ OBTENIDAS POR DSC.

Tiempo de deshidratacion (min.)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (mg.)	Area (cm^2.)
0	4.04	10.00
10	3.80	9.50
15	3.58	8.30
20	2.71	6.77
25	2.03	4.47
30	1.32	3.13
35	0.76	1.50
45	0.00	0.00

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO 9 DATE 230187

OPERATOR J.C.Y.M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT ° COOL ISO

SHIFT, cm +10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

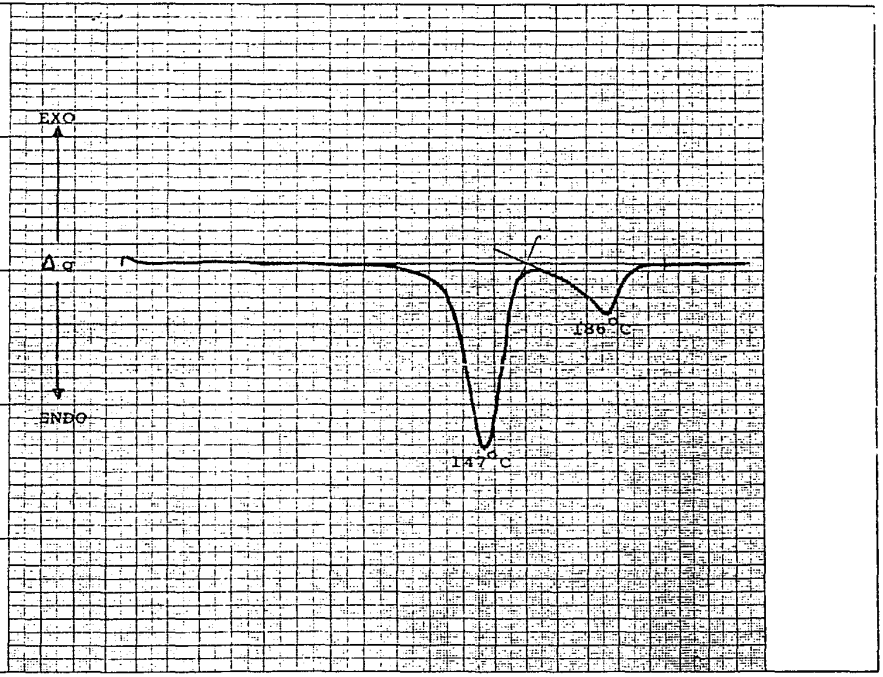
RANGE, mV/cm

SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. SIN DESHIDRATAR



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 10 DATE 23/10/87

OPERATOR J.C. X.M.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT COOL ISO

SHIFT, cm ±10

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

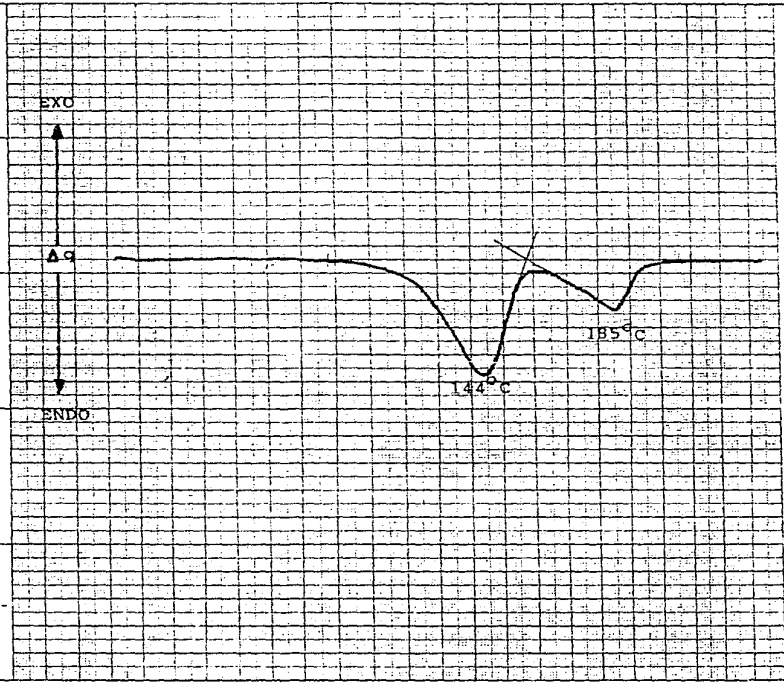
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. BREVIAMENTE DESHIDRATADO DURATNTE 10 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO 11 DATE 220187

OPERATOR [illegible]

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT ° COOL 150

SHIFT, cm +10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

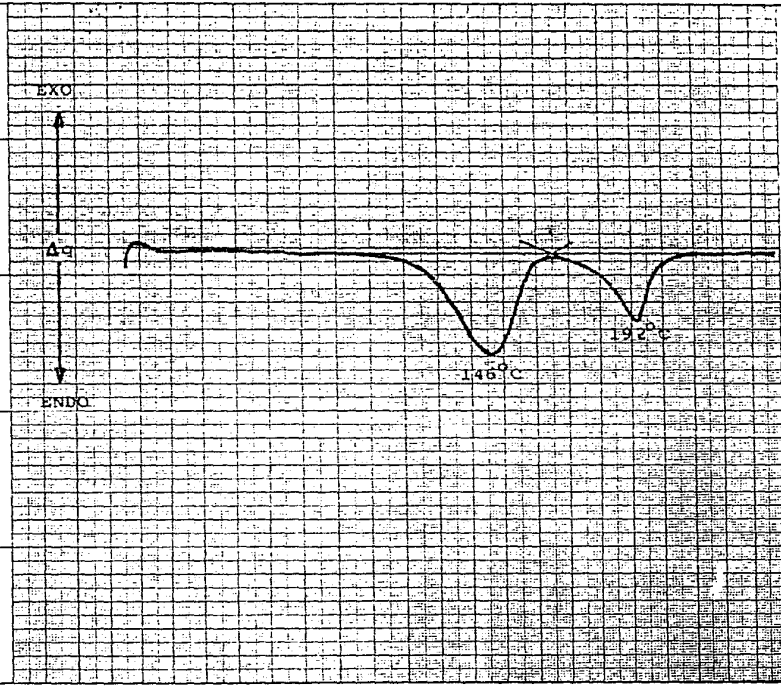
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO [illegible] PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 15 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 12 DATE 220187

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT COOL ISO

SHIFT, cm +10

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

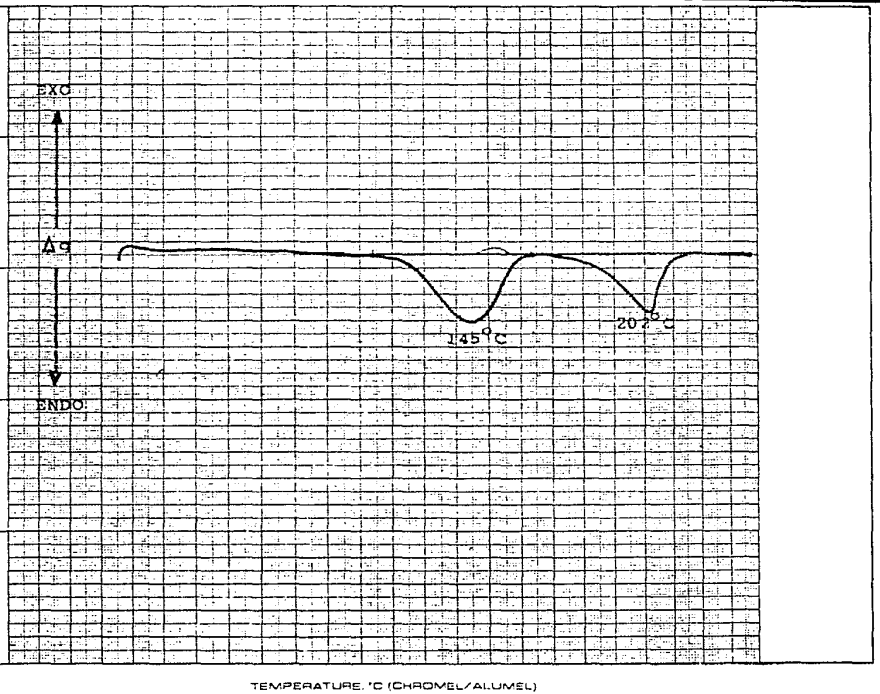
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a., PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 20 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

RUN NO. 13 DATE 270187

OPERATOR [illegible]

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 1 10

HEAT + COOL 190

SHIFT, cm ±10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

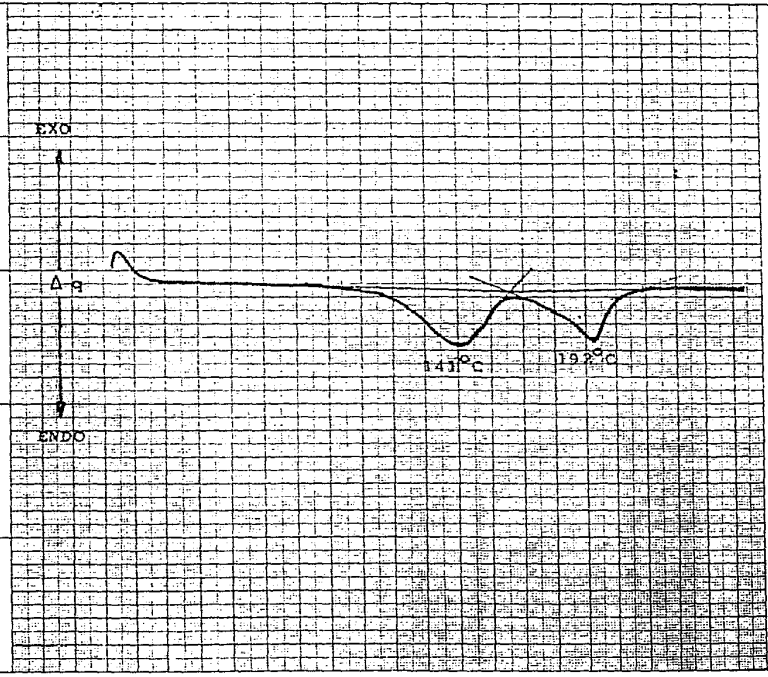
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 25 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

MEASURED VARIABLE

DuPont Instruments

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 14 DATE 730187

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm +10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

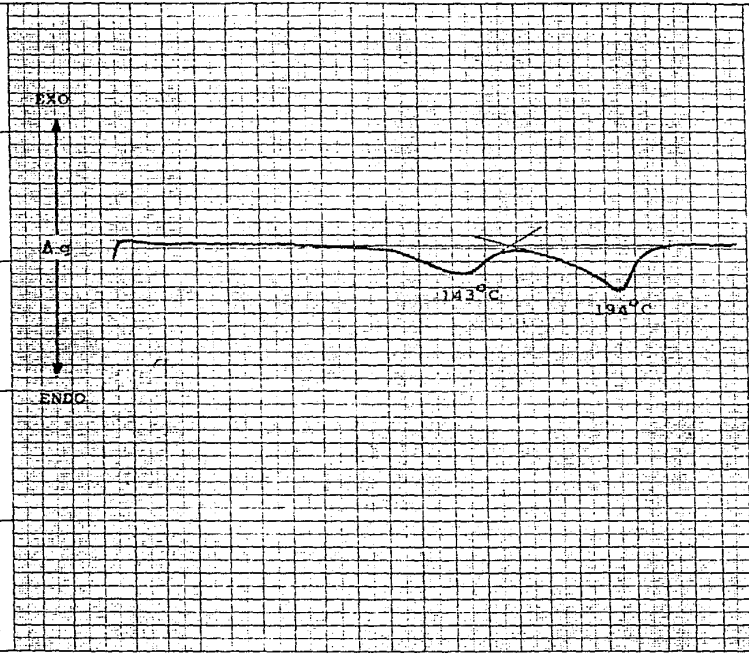
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAN FABRICADO CON YESO p.a., PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 30 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 15 DATE 270187

OPERATOR J.C. Y.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm +10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

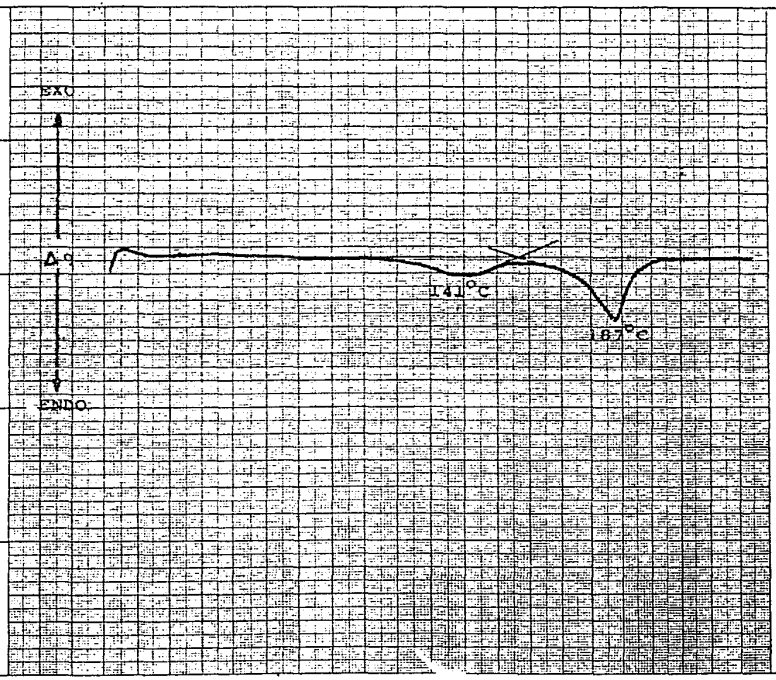
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a., PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 35 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 16 DATE 270187

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT ° COOL ISO

SHIFT, cm +10 °

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

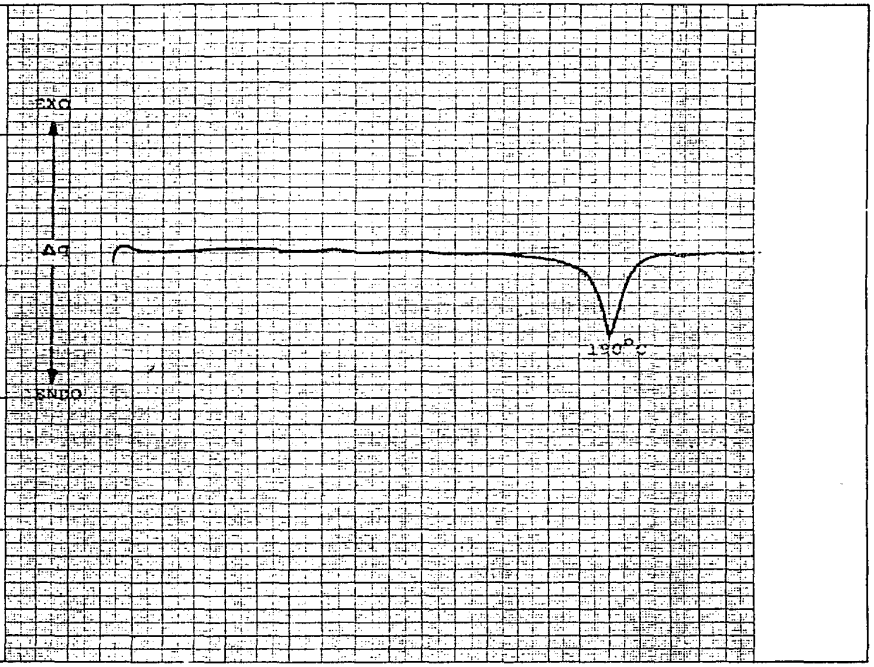
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 45 A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 105°C



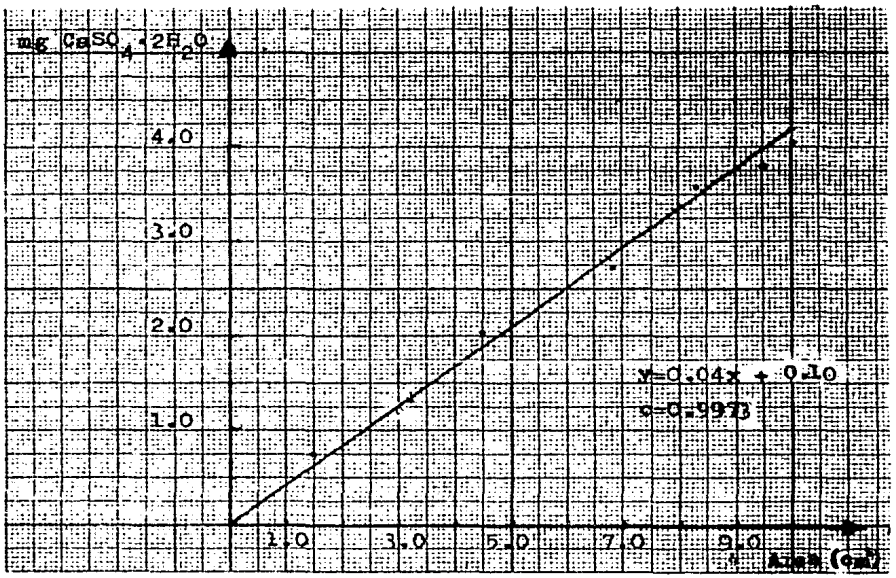
MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

GRAFICA No. 1

CURVA ESTANDARD

(mg) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ = f(Area)



4.3 DETERMINACION DE CURVA ESTANDARD DE HEMIHIDRATO

De acuerdo con las gráficas obtenidas por TG (figs. 17-23) tenemos los resultados en las siguientes tablas.

TABLA No. 8 PERDIDA DE PESO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA EN MUESTRAS DE YESOS p.a. DEHIDRATADOS A DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO.

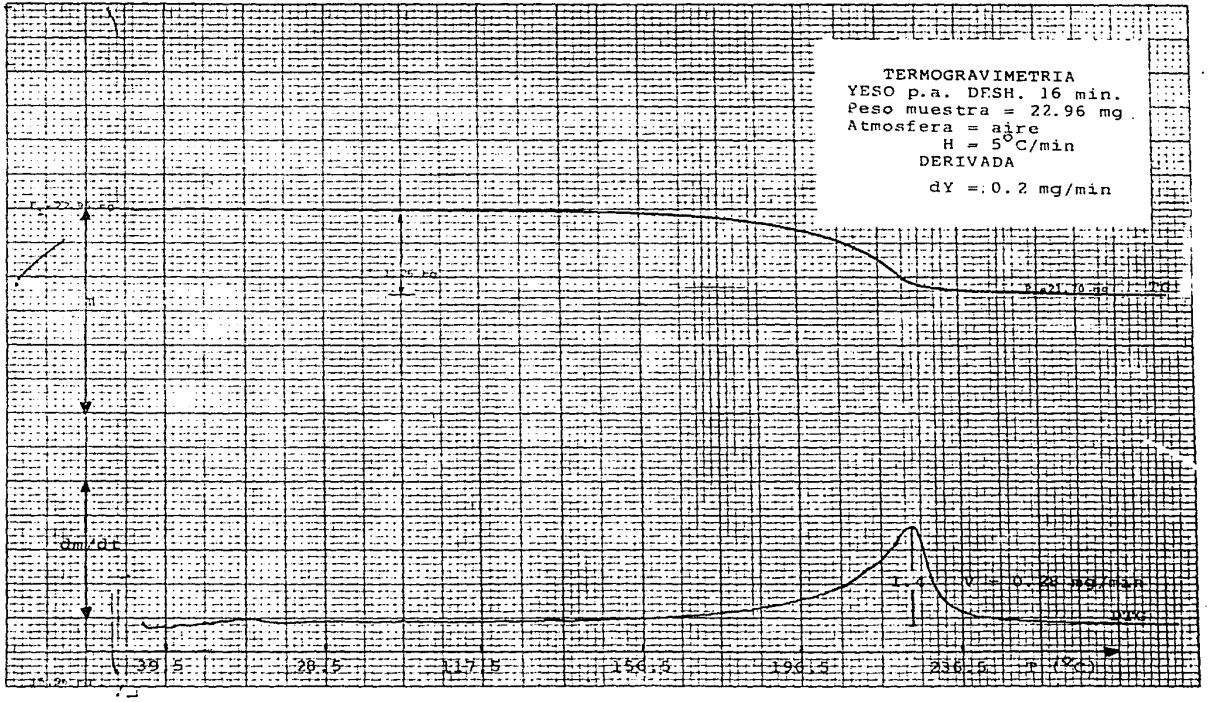
Tiempo de deshid. (min)	Temp. de deshid. (°C)	Peso inicial (mg)	Peso final (mg)	Pérdida (mg)
16	120	22.96	21.70	1.26
17	120	24.52	23.32	1.20
18	120	19.15	18.45	0.70
20	120	22.67	35.51	0.50
25	120	19.60	19.18	0.42
40	120	29.56	28.96	0.60
90	120	23.51	23.15	0.36

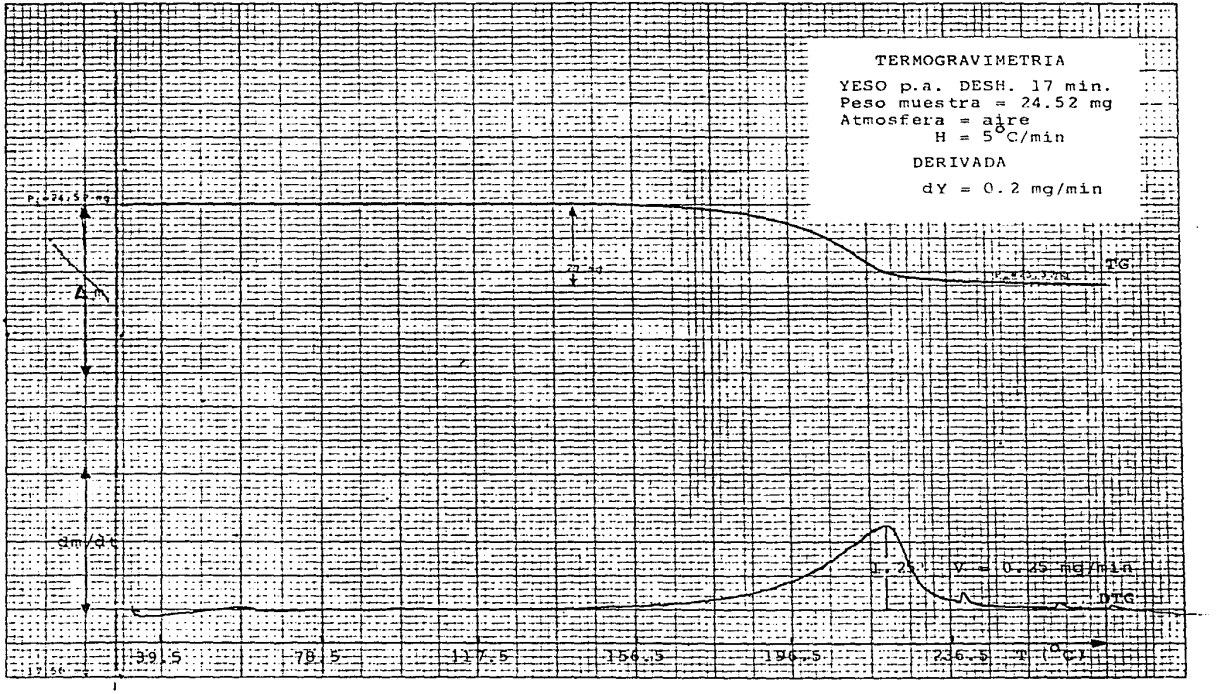
TABLA No. 9 CONTENIDOS DE HEMIHIDRATO PRESENTES EN YESOS DESHIDRATADOS.

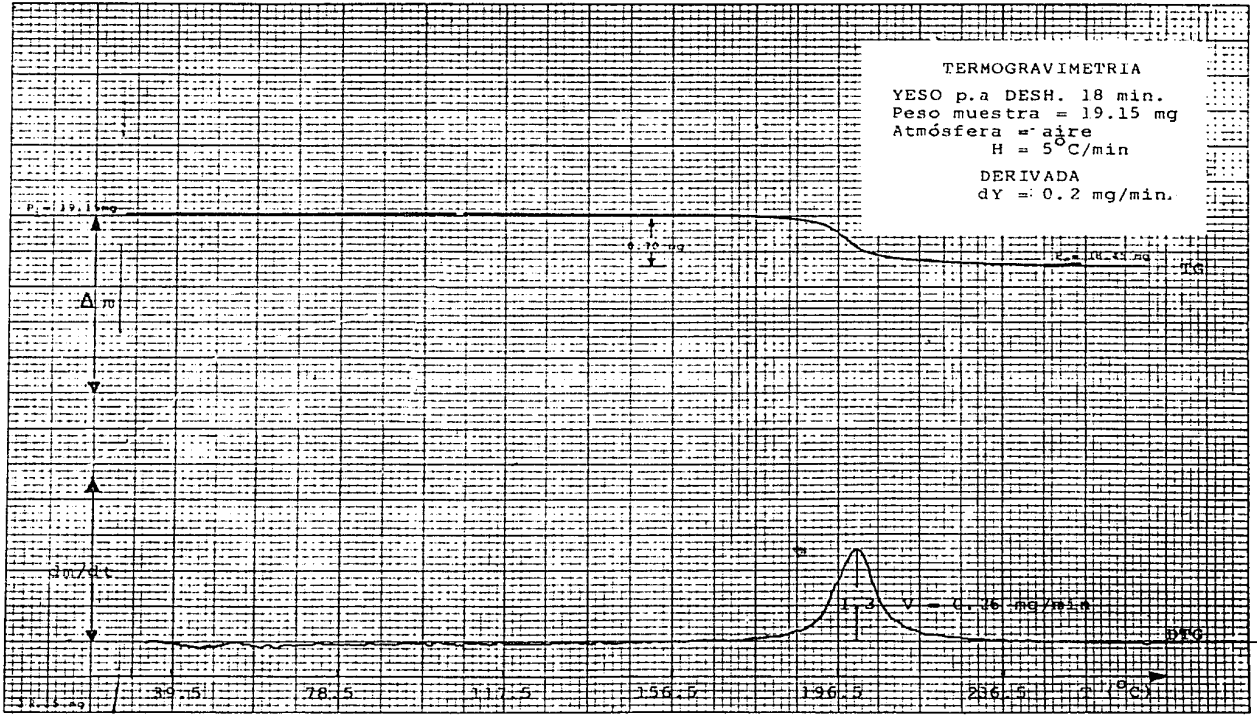
Tiempo de deshidratación (min.)	Hemihidrato (%)
16	88.35
17	78.79
18	58.85
20	35.51
25	34.50
40	32.68
90	24.65

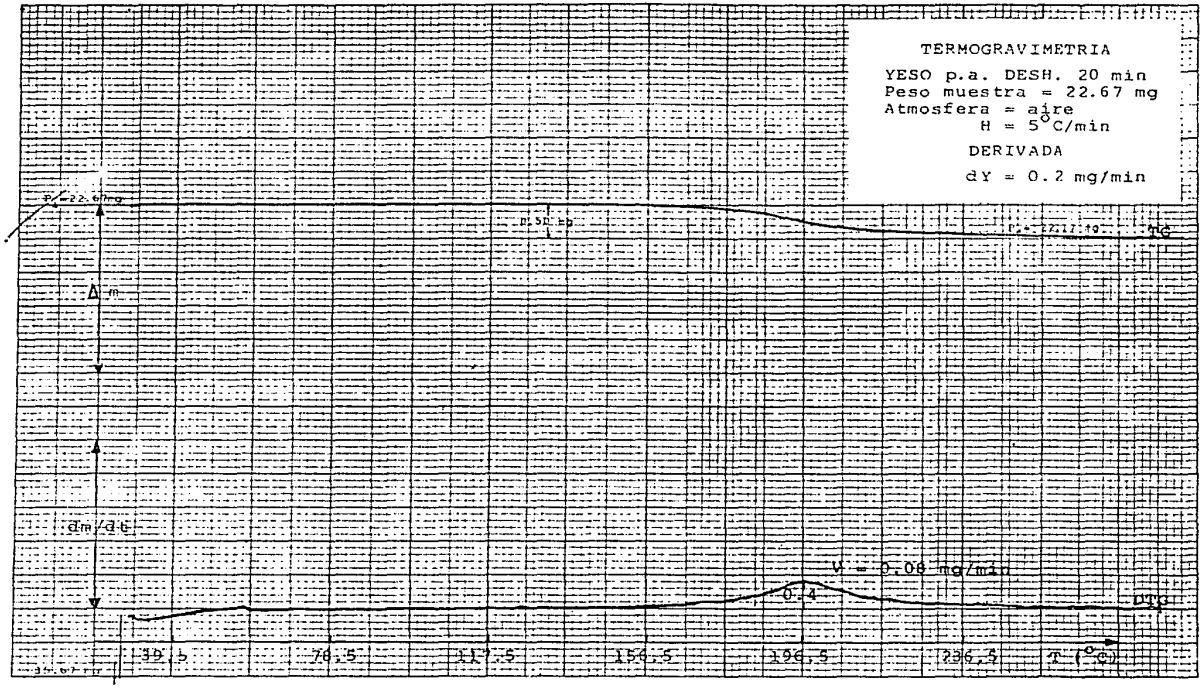
TABLA No. 10 RELACION DE CONTENIDOS DE HEMIHIDRATO EN CEMENTO.

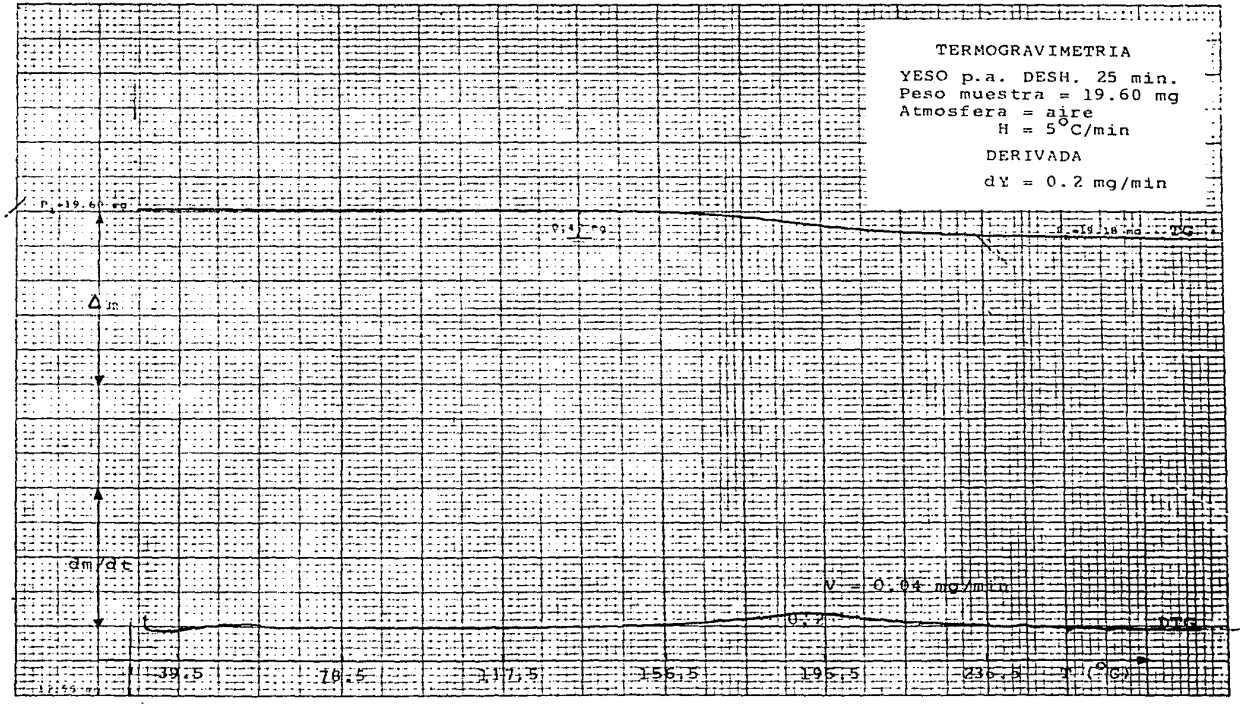
Tiempo de deshidratación (min.)	Hemihidrato (%)
16	5.91
17	5.28
18	3.94
20	2.38
25	2.31
40	2.19
90	1.65

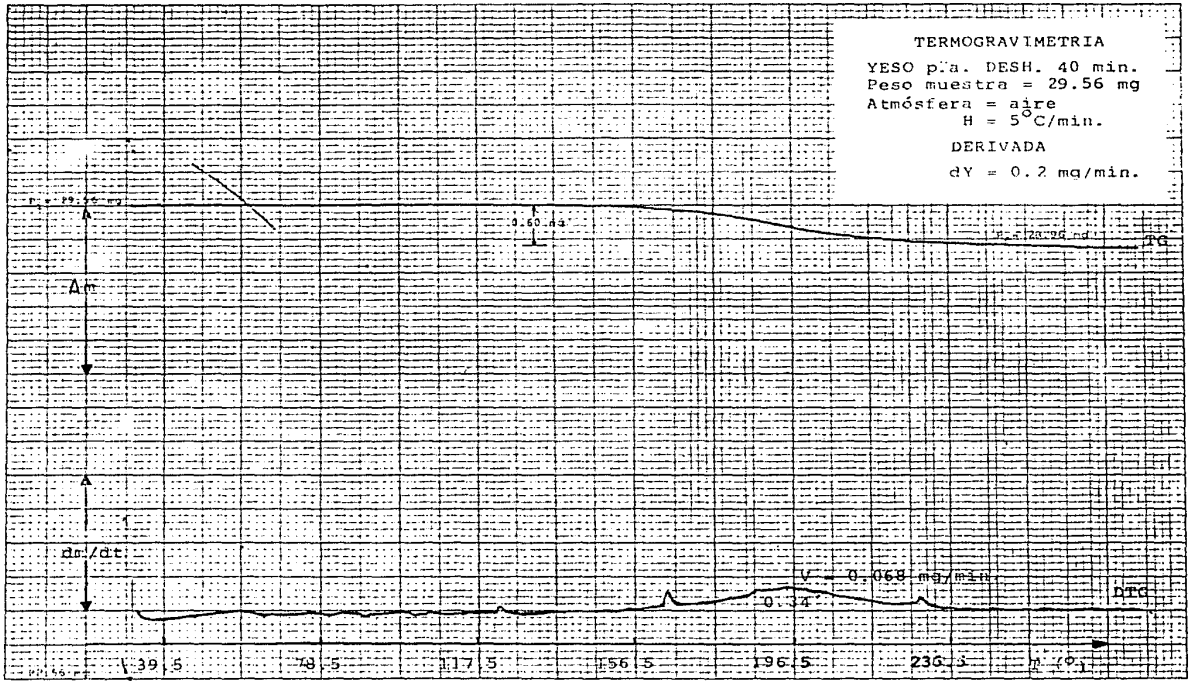

TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DFSH. 16 min.
Peso muestra = 22.96 mg
Atmosfera = aire
H = 5°C/min
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min
dm/dt
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)

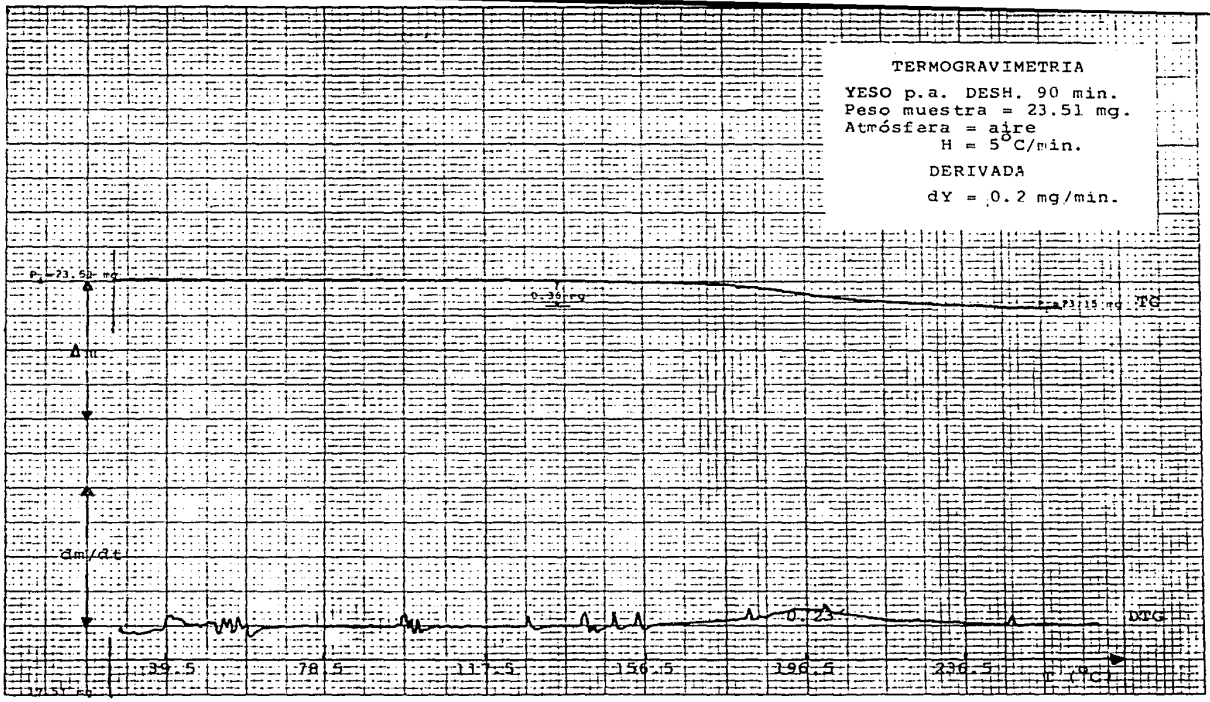

TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 17 min.
Peso muestra = 24.52 mg
Atmosfera = aire
H = 5°C/min
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min
TG
DTG
V = 0.45 mg/min
Δm
dm/dt
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a DESH. 18 min.
Peso muestra = 19.15 mg
Atmósfera = aire
H = 5°C/min
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
TG
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 20 min
Peso muestra = 22.67 mg
Atmosfera = aire
H = 5°C/min
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min
P = 22.67mg
Δ m
dm/dt
TG
DTG
V = 0.06 mg/min
0.4
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 25 min.
Peso muestra = 19.60 mg
Atmosfera = aire
H = 5°C/min
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min
m = 19.60 mg
0.4 mg
m = 19.18 mg
TG
Δm
dm/dt
V = 0.04 mg/min
0.2
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
195.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 40 min.
Peso muestra = 29.56 mg
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
0.60 mg
TG
Am
dm/dt
V = 0.068 mg/min
0.34
DTG
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)


TERMOGRAVIMETRIA
YESO p.a. DESH. 90 min.
Peso muestra = 23.51 mg.
Atmósfera = aire
H = 5°C/min.
DERIVADA
dY = 0.2 mg/min.
TG
DTG
dm/dt
0.23
39.5
78.5
117.5
156.5
196.5
236.5
T (°C)

De acuerdo con las gráficas obtenidas por DSC (figs. 24-30) tenemos los resultados en las siguientes tablas.

TABLA No. 11 AREA DEL PICO OBTENIDO POR DSC CORRESPONDIENTE AL HEMIHIDRATO EN MUESTRAS DE CEMENTOS.

Tiempo de deshidratación (min.)	Area de hemihidrato ($cm.^2$)
16	4.30
17	4.00
18	2.93
20	1.73
25	1.66
40	2.57
90	0.46

TABLA No. 12 RELACION DE mg DE $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ OBTENIDOS POR TG CON AREAS DE $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ OBTENIDAS POR DSC.

Tiempo de deshidratación (min.)	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ (mg)	Area ($cm.^2$)
16	3.54	4.30
17	3.17	4.00
18	2.36	2.93
20	1.43	1.73
25	1.39	1.66
40	1.31	2.57
90	0.99	0.46

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 24 DATE 290387

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT COOL ISO

SHIFT, cm +10

TIME, min/cm 10

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:

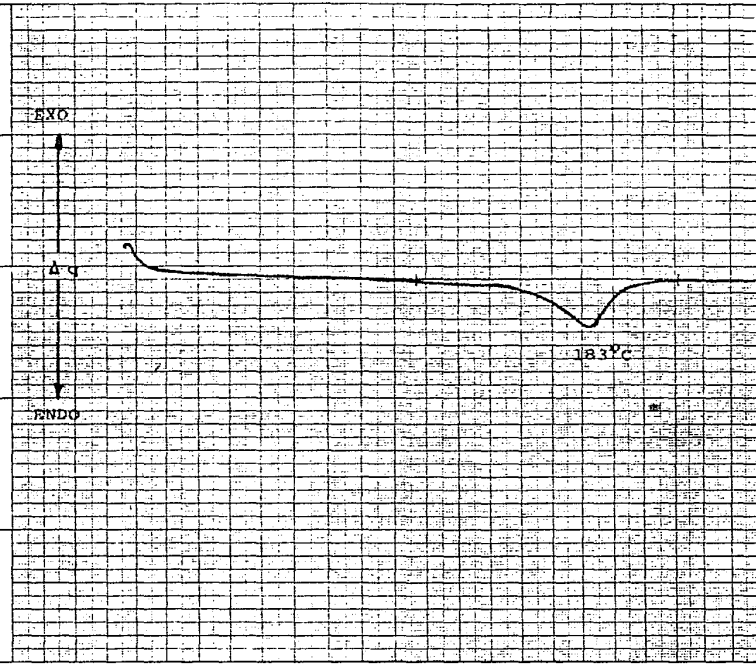
CEMENTO PORTLAND FABRICADO

CON YESO p.a. PREVIAMENTE

DESHIDRATADO DURANTE 16

MINUTOS A UNA TEMPERATURA

CONSTANTE DE ± 20°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO 25 DATE 240387

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10°

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm +10 •

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPPESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm (min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

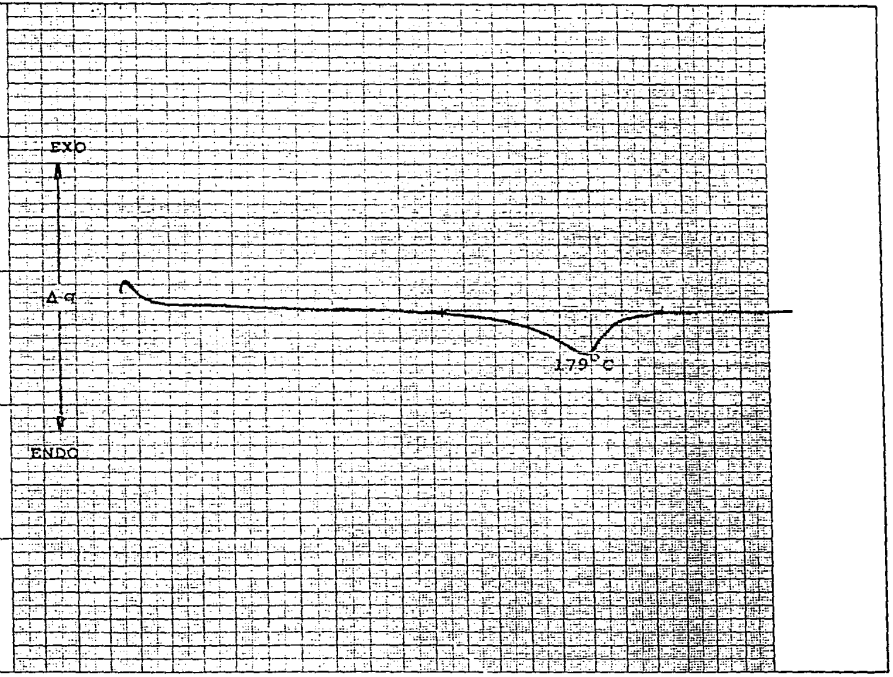
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO H.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 17 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 170°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

DuPont Instruments

PART NO. 990526

RUN NO 26 DATE 190387

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm ±10 •

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

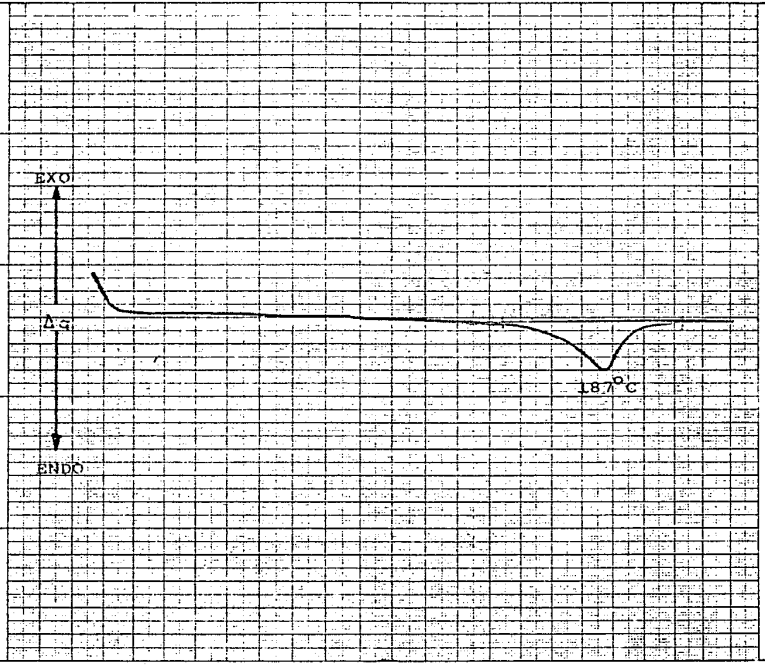
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 18 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 120°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 77 DATE 29/03/87

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm +10 •

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

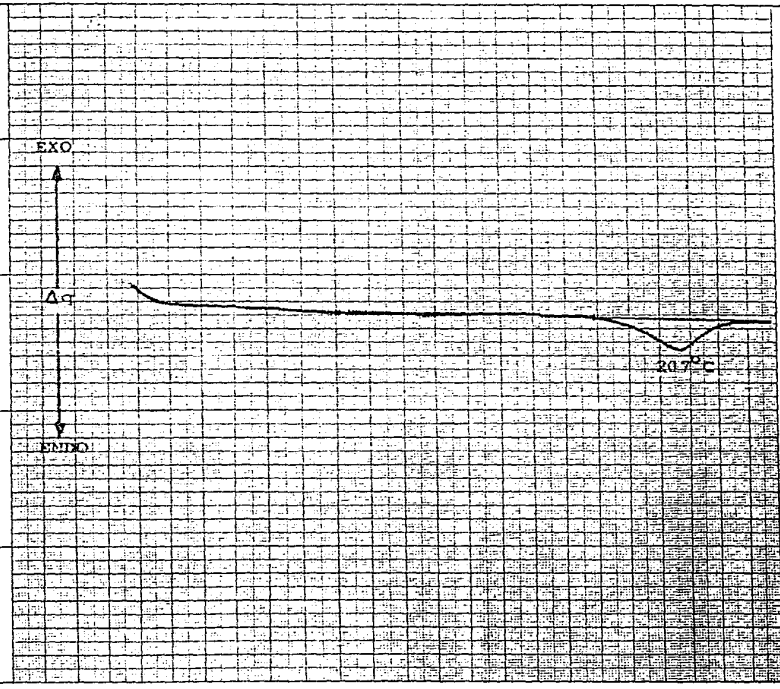
RANGE, mV/cm

SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:
CEMENTO PORTLAND FABRICADO
CON YESO p.a. PREVIAMENTE
DESHIDRATADO DURANTE 20
MINUTOS A UNA TEMPERATURA
CONSTANTE DE 120°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 78 DATE 190387

OPERATOR J. C. Y M. L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT COOL ISO

SHIFT, cm +10

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV OTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

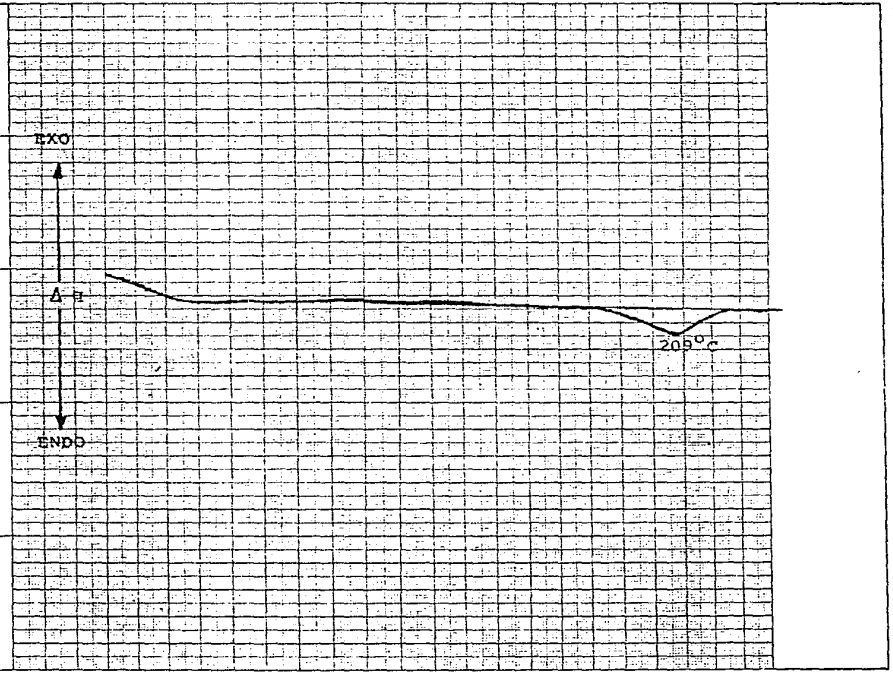
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 75 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 120°C.



MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

PART NO. 990526

RUN NO. 29 DATE 240387

OPERATOR J. C. Y. M. I.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG. RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT • COOL ISO

SHIFT, cm ±10 •

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

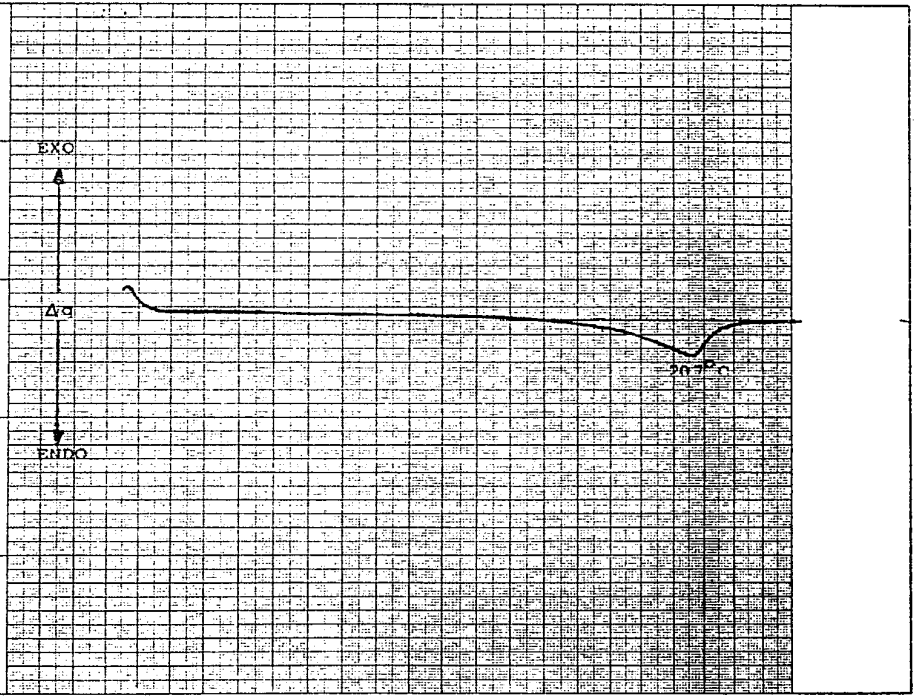
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA:

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a. PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 40 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 120°C



TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

DuPont Instruments

MEASURED VARIABLE

PART NO. 990526

DuPont Instruments

RUN NO. 30 DATE

OPERATOR J.C. Y M.L.

SAMPLE CEMENTO PORTLAND

ATM AIRE

FLOW RATE

T-AXIS

PROG RATE, °C/min 10

RANGE, °C/cm 10

HEAT ° COOL ISO

SHIFT, cm ±10°

TIME, min/cm 1.0

TGA 50 µg/mV DTG 50 µg/(min mV)

SUPPRESSION, mg

RANGE, mV/cm

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dY

TMA 1 µm/mV DTM 0.1 µm/(min mV)

MODE

RANGE, mV/cm

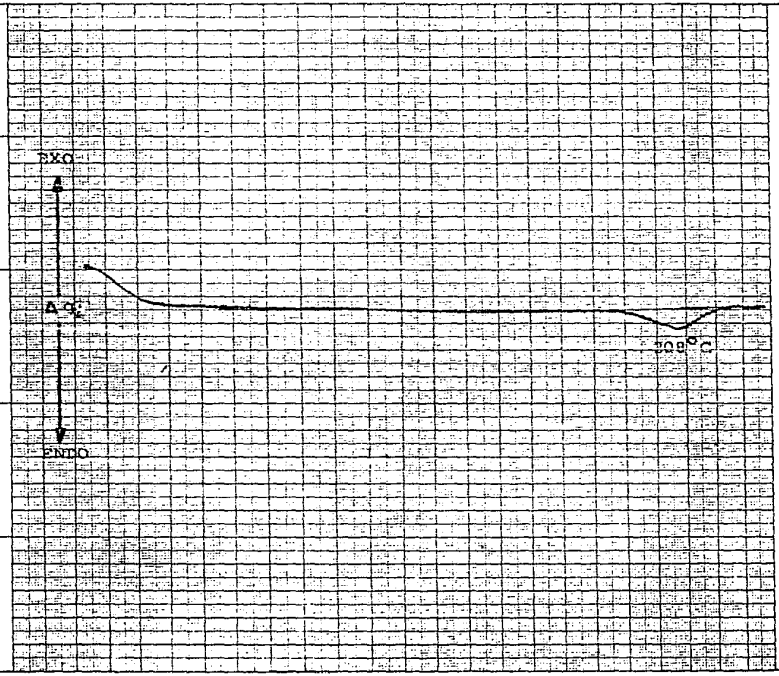
SAMPLE SIZE

LOAD, g

dY

NOTA

CEMENTO PORTLAND FABRICADO CON YESO p.a., PREVIAMENTE DESHIDRATADO DURANTE 90 MINUTOS A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 120°C



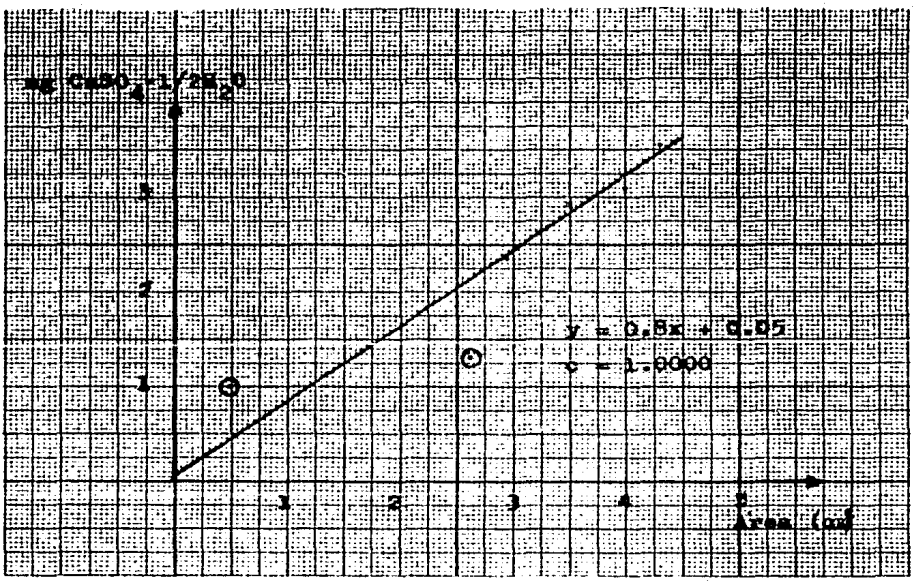
MEASURED VARIABLE

TEMPERATURE, °C (CHROMEL/ALUMEL)

GRAFICA No. 2

CURVA ESTANDARD

(mg) $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ = f(Area)



⊙ puntos que se salen de la recta debido a la inestabilidad que presenta el hemihidrato.

4.4 DETERMINACION DEL GRADO DE DESHIDRATACION DEL YESO EN EL CEMENTO.

Una vez establecidos los contenidos de dihidrato y hemihidrato, el grado de deshidratación del yeso puede ser calculado con la siguiente expresión estequiométrica:

$$\frac{\%CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O \times \dfrac{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}}{M_{CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O}}}{\%CaSO_4 \cdot 2H_2O + \%CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O \times \dfrac{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}}{M_{CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O}}} \quad 100\%$$

En la anterior expresión el contenido de hemihidrato es convertido a dihidrato y calculado como un porcentaje de contenido total de dihidrato. Acordando esta definición tenemos que un 100% de grado de deshidratación corresponde a una conversión completa a hemihidrato.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Al finalizar el presente estudio y analizar la información obtenida, podemos concluir:

1.- Al determinar el grado de deshidratación del yeso en el cemento se proporciona una herramienta clave para la industria del cemento ya que dá información valiosa sobre los problemas de falso fraguado que se pueden presentar durante la formación de la pasta de cemento.

2.- Los estudios realizados por H.F. Theisen señalan que el falso fraguado ocurre solamente en niveles de deshidratación aproximados del 85-90%, de acuerdo a ésto podemos evaluar cementos con diferentes grados de deshidratación y así conocer las cantidades óptimas de hemihidrato que no causarán problemas de falso fraguado.

3.- Las curvas estandard pueden ser aplicadas en cementos cuyos contenidos de yeso varíen en el intervalo comprendido del 0-6.7%. Así mismo se puede determinar, como un control de calidad, si la cantidad de yeso presente en el cemento es la necesaria para producir un fraguado normal.

4.- Como se observó, la aplicación de las técnicas termoanalíticas indican con claridad los principales aspectos de la reacción de

deshidratación que no deben ser omitidos en la selección del yeso más adecuado y en el establecimiento de algunos parámetros operativos en la molienda del cemento.

5.- Finalmente, debemos aclarar que los equipos empleados en esta técnica generalmente no son de uso común en la industria del cemento nacional, pero el servicio de ellos puede estar accesible y a un costo bajo en varios centros de investigación o en algunas de nuestras empresas paraestatales. Además existe equipo y personal capacitado para realizar estas técnicas.

BIBLIOGRAFIA

(1),(2) Taylor, H.F.M.
LA QUIMICA DE LOS CEMENTOS
Vol.II
Ediciones Urmo (1971).
Bilbao, España.

(3) Hania, F. , et al.
Br. Ceram. Trans. J., 84, 22-25 (1985).

(4) Ridge, J.M. and Beretka, J.
Division of Building Research, C.S.I.P.O. Highett, Vic.,3190. Reviews of Pure and Applied Chemistry. 19, 17 (1969).

(5) Kirk, Raymond E. and Othmer, Donald F.
ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA
Tomo III
Primera edición español
Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana.
México,(1961).

(6) Ramsdell, L.S., and Partridge, E.P.,
Am. Mineral, 14, 59 (1929).

(7) Linck, G., and Jung, H.Z.,
Anorg. Allgem. Chem. 137, 407 (1924).

(8) Kelley, K.K, Southarol, J.C., and Anderson,
C.T., U.S. Bur. Mines, Tech. Paper 625 (1941)

(9) ASSOCIATED PORTLAND CEMENT MANUFACTURERS LIMITED
Research Department. Examination of Overseas
Works Gypsums. Greenhite (1976).

(10),(11) Fischer, H.C.
The Setting of Gypsum Plaster
ASTM BULLETIN
Sep.(1953).

(12) Neville, A.M.
TECNOLOGIA DEL CONCRETO
Tomo 1 . IMCYC, A.C.
México, (1984)

(13) De la Cruz, Ignacio., Vázquez, Tomas. y otros.
Materiales de Construcción, 192, 43-45, (1983).

(14) Turriziani,R.: I leganti e il calestruzzo.
Roma (1972).

(15) Entine, Z.B., Klioueva, L.S. y Papiachuili, I.: 7o. Congreso Int. de la Química del Cemento 2, 117, Paris (1980).

(16) Frigione, G.: Il Cemento, 3,207 (1978).

(17) Hansen, W.C.: IV Congreso Int. de la Química del Cemento, Washington, 387 (1960).

(18) Seligmann, P. y Greening, N.R.: idem. 408-410.

(19) Manabe, T.: idem. 404-408.

(20) Rio, A. y Turriziani, R.: IV Congreso Int. de la Química del Cemento, Washington (1960).

(21) Vázquez, T. y Fernández-Peña, O.: Cuadernos de Investigación del IETCC No. 34 (1981).

(22) Richartz, V.M.: Zement-Kalk-Gips, 2,67 (1973).

(23) Swaiza, M.A.: IV Congreso Int. de la Química del Cemento, Washington, 416-417 (1960).

(24) Kalousek, G.L.; Jugovic, Z.T. y Gillam, J.L.: Cer. Bull. 46, 3, 270 (1967).

(25) Theisen, Von K.: Copenhagen, Denmark.
Translation ZKG.10. 571-577, (1983).

(26) Murat, M. and Bawrac, P.
Thermal Analysis 3, Proceedings Third ICTA
PAVOS (1971).

(27) Smallwood, T.B. and Wall, C.D.
Talante 28, 265-267 (1981).

(28) Bogue, R.H.
LA QUIMICA DEL CEMENTO PORTLAND
1a. Edición Española
Editorial Dossat, S.A.
España. (1952).