

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

5/27/70

CONTROL QUÍMICO DE LA FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE
QUÍMICO

PRESENTA

GONZALO CALDERÓN L.



TIP. "ARTE" GOLFO PERSICO 2

MCMXXXIV

2401



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MIS PADRES
SR. ERNESTO CALDERON
SRA. FELICITAS L. DE CALDERON
CON SINCERO AGRADECIMIENTO



A MIS HERMANOS

Sumario

- I. Introducción y Generalidades sobre fabricación.
 - II. Muestreo y preparación de las muestras.
 - III. Métodos de análisis de las materias primas.
 - IV. Análisis y Pruebas de resistencia del Cemento Portland.
 - V. Influencia que ejerce cada uno de los componentes en las propiedades del Cemento Portland.
 - VI. Analisis del Combustible.
 - VII. Control de la Combustión.
 - VIII. Importancia de este Control.
-

Introducción y generalidades sobre fabricación

Siempre ha sido de mi agrado, por diversas circunstancias que obran en el caso, el de conocer, más o menos a fondo, la industria de la fabricación del cemento y, al escoger el tema que habría de desarrollar para sustentar el examen profesional vino a mi mente el ya citado; pero encontrándome que ya algún tiempo atrás había sido estudiado con tal objeto, me decidí por el que ahora pongo a la consideración a quienes han de integrar mi jurado calificador y que no es sino una ordenación de los datos necesarios para llevar un control químico adaptado a las necesidades de una fábrica de cemento.

En el desarrollo del presente trabajo me abstengo de entrar en detalles en lo que se refiere a indicaciones precisas de manipulación, ya que éstas están ampliamente tratadas en los libros de consulta más conocidos y sólo me concretaré a exponer los fundamentos de los métodos analíticos empleados.

En seguida, paso a enumerar las operaciones constituyentes del proceso de la fabricación e incluyo un esquema del que se sigue en la fábrica "La Tolteca", en cuyo laboratorio y gracias a la gentileza del Sr. G. H. E. Vivian, Gerente de dicha empresa y a la del Jefe Químico Sr. Harold F. Linn, pude llevar a cabo la determinación de las propiedades físicas y los análisis químicos de algunos cementos. En dicho esquema marco con un círculo los lugares donde han de tomarse las muestras.

Las operaciones generales del procedimiento son:

I.—Excavación de la materia prima.

II.—Mezcla y molienda de la materia prima, hasta alcanzar una finura tal, que 85% de la mezcla pase por un tamiz que tenga 200 mls. por pulgada cuadrada o sea el del No. 200.

III.—Calcinación de la materia prima. En este paso se verifica la parte química del proceso. Tiene lugar la evaporación del agua contenida en los materiales tal cual vienen, después de lo cual se llega a una temperatura en la cual toda la materia orgánica de la arcilla y el CO_2 del CaCO_3 son expelidos en forma de gas y finalmente, a aquella zona del horno cuya temperatura varía entre 1400 y 1500° C. Aquí es donde tiene lugar la combinación quí-

mica de la cal con la sílice y la alúmina, produciendo lo que se llama clinker.

IV.—Enfriamiento y molienda del clinker. El primero se logra haciéndole pasar por un enfriador giratorio, colocado inmediatamente abajo del horno. El aire que sirve para enfriar, es utilizado posteriormente, para la combustión en el horno. El clinker que sale, es reducido a polvo grueso por una molienda preliminar, y finalmente, entra al molino del acabado, después de mezclarlo en proporción con el yeso, hasta lograr una finura igual a la anteriormente citada. Este producto, constituye el cemento Portland.

V.—Envasado. El cemento que sale de los molinos, debe pasar a los silos de almacenamiento, en donde se le tiene por algún tiempo con el objeto de que sus propiedades lleguen a ser más o menos constantes. Por medio de maquinaria que automáticamente pesa cantidades determinadas, se verifica el envasado, para cuyo objeto se pueden usar sacos de tela o de papel.

Muestreo y preparación de las muestras

De todos los materiales usados por la ingeniería, tal vez el cemento sea de los que mayor dificultad presentan para ser analizados, así como las materias primas usadas en su fabricación y el producto de calcinación que constituye el clinker, porque tanto su muestreo y manipulación como su ensayo, son aún imperfectos. Por esto es que en los laboratorios mejor equipados, siempre hay que tomar en consideración el importante factor llamado "Ecuación Personal".

Los métodos generalmente usados para muestrear sólidos, son los que se emplean en esta industria y así veremos que pueden las muestras ser tomadas:

I.—Por muestreadores automáticos que consisten en dispositivos que permiten el paso a pequeñas cantidades del material, continuamente, conforme éste va pasando de un lugar a otro, como se verifica con el cemento que sale del molino a los silos de almacenamiento.

II.—Por medio de los tubos muestreadores. Son tubos con varias perforaciones y un cierre manejable desde uno de sus extremos por medio de mangos. El objeto de ellas, es tomar muestras al mismo tiempo, en diferentes lugares de los depósitos. Este es el sistema empleado en los silos, siempre que su construcción lo permita.

III.—Por el procedimiento que podría llamarse "compuesto", debido a que se toman con la mano, porciones más o menos iguales, en peso, a intervalos regulares, en los transportadores de banda, a medida que el material va pasando, para después juntar todas esas porciones y lograr así una muestra más representativa. Tal es el método comunmente usado al tratarse de las materias primas.

En cuanto al muestreo de gases, se verifica haciéndolo pasar por tuberías especiales, a los aparatos de absorción que después se tratarán.

PREPARACION DE LA MUESTRA.—Cuando el material es

bastante grueso, se le somete a una molienda en el laboratorio, ya sea con pequeños molinos de bolas o discos o por golpeo a mano. Se le hace pesar enseguida por un tamiz ordinario, varias veces, con objeto de mezclar mejor. Hecho esto, se extiende sobre una hoja de papel, siendo preferible usar tela de hule y se muestrea por cuartos, hasta tener más o menos 4.5 Kgs. Finalmente, se vuelve a extender sobre la tela y se divide en 20-30 porciones pequeñas, de cada una de las cuales, se toman con la punta de una espátula, 1 ó 2 gramos que se juntan y de ahí se tomarán 10 ó 20 gramos para el análisis químico. Esta muestra, deberá tener una finura tal, que pase completamente por el tamiz No. 100 con objeto de facilitar el ataque por los reactivos y ser guardado de la humedad y del anhídrido carbónico del aire.

Las porciones (20-30) restantes se juntan y guardan para las pruebas físicas, cuando se trate de cemento.

Métodos de analisis de las Materias Primas

Los métodos que aquí se mencionarán, son los reconocidos como menos expuestos a errores y establecidos con objeto de uniformar el sistema de trabajo y así obtener datos que puedan ser comparables entre sí, dada la igualdad de condiciones en las cuales se llevan a cabo.

Tanto las materias primas que comprenden: caliza, arcilla y yeso generalmente, como el clinker y el cemento propiamente dicho, son sometidas a un procedimiento de separación que investiga:

Si O ₂	CaO
Al ₂ O ₃	MgO
Fe ₂ O ₃	-----

Aluminio y hierro se precipitan juntos como hidróxidos y se determinan o pesan como Fe₂O₃ después de calcinar. En una operación separada se cuantea Fe₂O₃ y por diferencia se obtiene el tanto por ciento de Al₂O₃.

En tres porciones por separado se investiga:

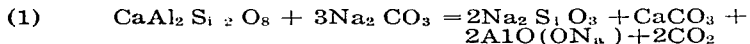
SO₃

Residuo insoluble.

Pérdida por ignición.

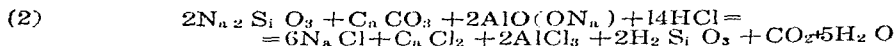
SO₃ solamente se investiga cuando se trata de clinker o de un cemento acabado. En las materias primas, principalmente en la arcilla, se encuentra mucho residuo insoluble y por lo tanto, con objeto de tener un mejor análisis, hay necesidad de desintegrar esos compuestos insolubles. Esto se logra por medio de la

FUSION ALCALINA.—El procedimiento se basa en descomponer la materia insoluble por medio de carbonato de sodio que contenga 1% de nitrato de sodio, al rojo, en crisol de platino:

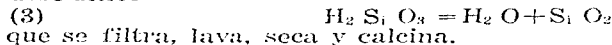


He indicado en esta forma la ecuación (1), por ser el compuesto CaAl₂Si₂O₈ el principal constituyente de una arcilla.

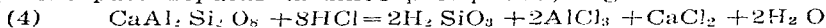
Disolver en ácido clorhídrico diluido con trazas de ácido nítrico:



y evaporar a sequedad, repitiendo la operación, caso de ser necesario. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico diluído y al calentar, tiene lugar la deshidratación del ácido silícico, precipitándose sílice:



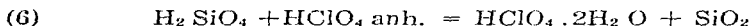
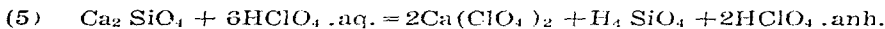
Cuando no es necesaria la fusión alcalina, se puede tratar la muestra por ácido clorhídrico, concentrado y caliente, evaporar a sequedad y el residuo disolverlo en ácido clorhídrico diluído y caliente para separar la sílice precipitada, según la ecuación (3).



Pero éste último procedimiento es muy dilatado y el laboratorio necesita librar datos analíticos rápidamente. Por esto es que se recomienda (cuando no es necesaria la fusión alcalina) el uso del ácido perclórico hidratado $HClO_4 \cdot 2H_2O$ de 60%. El procedimiento es relativamente nuevo en los laboratorios industriales; pero se ha comprobado que da magníficos resultados.

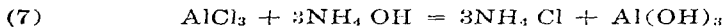
Está fundado en la fuerte acción deshidratante que tiene el ácido citado sobre el ácido silícico y en la solubilidad en el agua de los percloratos de los metales que acompañan al sílice. Por la acción del calor lento y prolongado, hasta humos densos de ácido perclórico, éste efectúa la deshidratación del ácido silícico y al diluir, quedan en solución las sales de aluminio, fierro, calcio y magnesio.

Supongo que las transformaciones que se verifican puedan expresarse por las reacciones siguientes:



Según el método que se haya seguido para disolver y precipitar la sílice, así se tendrán los metales en solución, en forma de cloruros o de percloratos. Una vez separada la sílice en el filtrado investigamos:

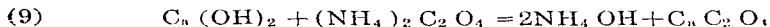
ALUMINIO Y OXIDO FERRICO:—Calentando a ebullición, se precipita aluminio y fierro con amoniaco según las reacciones siguientes:



Como aluminio y fierro en forma de cloruros reaccionan de igual manera con el amoniaco, aprovecho la ocasión para expresar como reaccionaría un perclorato de aluminio o fierro con el amoniaco.

Estos precipitados se lavan en caliente, conviniendo disolverlos en ácido nítrico diluído, de cuya solución se vuelven a precipitar con amoníaco. Filtrar, lavar en caliente, calcinar y pesar como R2O3.

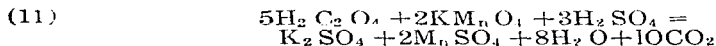
OXIDO DE CALCIO.—En el filtrado, después de alcalizar con amoníaco, el calcio es precipitado en forma de oxalato con una solución de oxalato de amonio o directamente con la sal, según:



Después de filtrar y lavar en caliente el precipitado, se disuelve en ácido sulfúrico diluído y se titula, en caliente, el ácido oxálico libre:

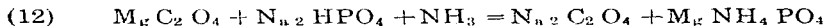


con una solución valorada de permanganato de potasio:



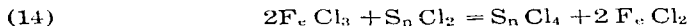
También puede determinarse gravimétricamente, calcinando el precipitado y pesándolo como CaO.

MAGNESIA.—En el filtrado, ha quedado el magnesio en forma de oxalato. Si esta solución se trata, en caliente con una solución saturada de fosfato disódico y después de dejar enfriar y agitación continuamente se añade, gota a gota, amoníaco se precipita fosfato de amonio y magnesio, que por calcinación pierde amoníaco y agua, transformándose en pirofosfato de magnesio.

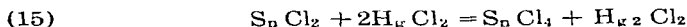


Sabiendo el peso de pirofosfato, se puede transformar ese valor para darlo como óxido.

OXIDO FERRICO.—Esta determinación se verifica en una porción por separado y tiene su fundamento en que el cloruro férrico de su solución ácida y caliente, es reducido por el cloruro estannoso según:



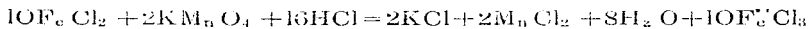
El exceso de cloruro estannoso puede reducir a la solución de permanganato de potasio que se emplea y por lo tanto, hay que eliminar esa causa de error, lo cual se logra por medio de cloruro mercurico que es reducido en frío a mercuroso como lo expresa la siguiente ecuación:



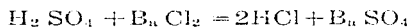
En esta operación, hay necesidad de trabajar cuidadosamen-

to pues si el precipitado de Hg_2Cl_2 es grisáceo indicará que se usó demasiado cloruro estannoso para reducir y se ha separado mercurio metálico. Si esto sucediera, será mejor repetir la operación.

Después de reducir y neutralizar el exceso de SnCl_2 se valora el Hierro con solución titulada de permanganato de potasio:



ANHIDRIDO SULFURICO.—Se funda esta determinación en que de una solución diluida y caliente de un sulfato o de ácido sulfúrico, se precipita sulfato de bario si se le hace reaccionar con una solución de cloruro de Bario.



Este precipitado se lava, calcina y pesa. La determinación se hace también en una porción por separado.

RESIDUO INSOLUBLE.—Para esta determinación se trata el material por analizar, sucesivamente por un ácido como el clorhídrico y por una solución de carbonato de sodio, con la ayuda del calor. De la parte insoluble en el ácido clorhídrico, una pequeña porción se disolverá en el carbonato. El residuo se lava con agua, después con ácido muy diluido y finalmente, con agua caliente. Se seca y calcina ligeramente y se pesa.

PERDIDA POR IGNICION.—Un gramo de material, se somete, en crisol de platino, a la temperatura de 900°c . por 15 minutos. Se pesa y comprueba con 5 minutos más en una segunda ignición.

CALIZA.—En la rutina y como un dato rápido, al tratarse de Caliza, se hacen determinaciones a intervalos regulares para saber la cantidad de CaCO_3 que esté entrando al horno. La determinación es volumétrica y se funda en descomponer el carbonato por exceso de HCl de normalidad conocida y titular el exceso con una solución equivalente de sosa cáustica.

SOLUCIONES.—Con objeto de ahorrar trabajo y facilitar los cálculos, las soluciones de permanganato de potasio, se preparan, de tal manera que 1c.c. de ellas equivalga a una cantidad determinada en peso, por ejempl: 0.005 grs. de la substancia que se va a analizar, o de aquella en que se quiere dar el dato analítico.

Análisis y pruebas de resistencia del Cemento Portland

Después de haber tratado ligeramente lo referente a los métodos de análisis de las materias primas y de paso la determinación de SO_3 para cementos, trataré de dar una serie de definiciones de las pruebas físicas más empleadas para conocer de la bondad de un cemento.

FINURA A LA CUAL EL MATERIAL HA SIDO MOLIDO.— Se expresa según la cantidad por ciento (en peso) del material que pasa a través de un tamiz del No. 200 o sea aquel que tiene 200 mallas por pulgada cuadrada. Las especificaciones para esta prueba, indican que cuando se trabaje a mano, deberán darse 150 golpes por minuto contra la palma de la mano provocando, al mismo tiempo, cada 25 golpes, 1/3 de revolución en la misma dirección. La operación continuará hasta que menos de 0.05 grs. pasen en 1 minuto de cernido vigoroso.

CONSISTENCIA NORMAL.— Es la cantidad de agua, por ciento (en volumen) que es necesario agregar a 100 gramos de cemento para que resulte una pasta, en la cual un cilindro de hierro de 1 cm. de diámetro que pesa 300 gramos, penetre sin velocidad inicial, 10 mm. en 30 segundos. Esta determinación se lleva a cabo en el aparato denominado aguja de Vicat.

FRAGUADO INICIAL.— Es el tiempo en que una pasta de cemento, de consistencia normal y de $1/2$ pulgada de espesor, no queda sino la huella de la aplicación rápida de una aguja de $1/12$ " de diámetro y $1/4$ de libra en peso.

FRAGUADO FINAL.— Puede definirse igualmente, con la diferencia de que la aguja es de $1/24$ " de diámetro y pesa 1 libra.

Estas dos determinaciones se hacen las agujas de Gillmore, que son las citadas; pero pueden hacerse por medio de la aguja de Vicat que es de 1 mm. de diámetro con 300 gramos de peso. Se pone en contacto con la pasta de cemento y rápidamente se suelta. Cuando la aguja deja de pasar 5 mm. arriba de la base, se anota el

tiempo como fraguado inicial. El final se toma cuando la huella de la aguja es apenas visible en la superficie de la pasta.

ESTABILIDAD.—Las pastillas de $\frac{1}{2}$ " de espesor y de 3" de diámetro, usadas en la determinación del fraguado, se usan para Estabilidad que "Es la resistencia a la desintegración, agrietamiento, etc., cuando se somete una pastilla a la acción de vapor de agua por 5 horas, después de haber permanecido 24 horas en aire húmedo, después de su fraguado final.

EXPANSION.—Es el aumento de volúmen que sufre un cilindro de cemento de 3 cms. de diámetro por 3 cms. de altura, cuando se le somete a la acción de vapor de agua durante 5 horas, después de haber permanecido 24 horas en el agua a 21° c. Esta determinación se lleva a cabo en el aparato de Le Chatelier y tiene valor como indicador de estabilidad.

RESISTENCIA DE LA TENSION.—Se lleva a cabo con formas y dimensiones especiales de ladrillos hechos con mortero de cemento y arena de Ottawa en proporción de 1. a 3. Los aparatos que se emplean varían en su construcción, pero están basados en el mismo principio. Dan el valor de la tensión en libras por pulgada cuadrada.

COMPRESION.—Se hacen cubos o cilindros de determinadas dimensiones y se someten a la presión hidráulica en máquinas destinadas al objeto y que dan el valor en kgs. por la superficie expuesta, se puede transformar ese valor a kgs. cm. como sigue:

Kgs. cm. = Kgs. total (lo da el indicador) 0.38745

Tanto en tensión como en compresión puede usarse pasta de cemento puro para comparar los datos con aquellos resultantes del mortero 1 a 3.

Una vez asentadas estas definiciones, pongo a continuación un cuadro de los resultados de las determinaciones que verifiqué en el Laboratorio de "La Tolteca", los cuales están ampliamente de acuerdo con las especificaciones para el cemento Portland aprobados y puestos en publicación por "The Bureau of Standards".

PRUEBAS FISICAS

CEMENTO N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Finura 200 Mils.	85.1	83.9	81.5	82.7	83.1	85.9	83.1	83.9	82.3	80.7	82.7	82.3	81.1	82.3	83.9
Consistencia Normal %	23 ⁰	23 ⁶	23 ⁵	23 ⁴	23 ²	23 ⁶	23 ³	23 ²	23 ⁰	22 ⁸	23 ⁵	23 ⁵	23 ²	23 ⁰	23 ⁸
Fraguado Inicial ^{hs}	4 ⁵⁰	4 ⁴⁰	4 ²⁰	4 ¹⁰	4 ¹⁰	3 ⁴⁰	3 ⁴⁰	3 ¹⁵	3 ³⁰	3 ²⁰	3 ¹⁰	3 ⁰⁵	3 ¹⁰	3 ¹⁵	3 ¹⁰
Fraguado Final ^{hs}	6 ⁴⁵	6 ⁵⁰	7 ⁰⁵	6 ⁵²	7 ⁰⁰	6 ¹⁰	5 ⁴⁵	5 ⁵⁰	5 ²⁰	5 ⁴⁵	6 ⁰⁰	6 ⁰⁰	6 ³⁵	6 ⁰⁰	5 ⁴⁵
Estabilidad	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	bucra	buena	buena	buena	buena
Expansión ^{m/m}	1/2	1/2	1	1/2	1/2	1	1/2	1/2	1/2	1/2	0	1/2	1/2	1	1/2
Tensión 24 horas	10 ⁵	11 ⁶	11 ⁶	10 ⁷	14 ⁰	17 ²	13 ⁷	13 ⁰	11 ⁶	12 ³	10 ¹	10 ¹	9 ⁴	11 ²	7 ³
" 3 días	19 ⁶	21 ⁸	19 ⁷	17 ⁹	22 ⁵	24 ²	21 ⁸	22 ¹	20 ⁰	18 ⁶	17 ²	18 ⁶	15 ⁸	16 ¹	15 ⁸
" 7 "	---	25 ⁶	24 ⁶	21 ⁸	25 ⁶	26 ³	25 ³	23 ⁵	22 ⁶	23 ⁶	22 ⁵	20 ⁷	20 ⁷	22 ⁵	20 ⁷
" 28 "	---	30 ⁶	32 ³	30 ⁰	30 ⁰	31 ²	28 ⁴	28 ¹	27 ⁷	---	26 ³	27 ⁴	27 ⁷	27 ⁷	27 ⁴
Compresión 7 días	---	1317 ³	1743 ⁵	1201 ⁰	968 ⁰	2053 ⁵	1782 ²	1821 ⁰	1743 ⁵	1937 ²	1550 ⁰	1588 ⁵	1763 ⁰	2014 ⁷	1782 ²

ANALISIS QUIMICOS

CaO	---	64.48	63.50	63.69	64.58	64.38	64.29	63.30	63.40	62.90	63.30	63.51	62.92	63.10	63.63
SiO ₂	---	22.92	23.43	23.52	23.26	22.60	23.64	23.36	23.14	23.44	22.80	23.10	23.60	23.69	22.76
Al ² O ³	---	6.33	7.18	6.18	6.04	5.90	5.88	7.05	7.09	7.24	6.86	6.13	6.19	5.81	6.65
Fe ² O ³	---	1.99	1.24	2.38	2.32	2.38	2.28	1.71	1.67	1.52	1.62	2.33	2.38	2.43	2.19
SO ³	---	1.43	1.58	1.60	1.56	1.69	1.54	1.93	1.67	1.58	2.00	1.87	1.52	1.56	1.52
M ² O	---	0.91	0.93	0.93	0.80	0.78	0.95	0.91	0.93	0.99	0.95	0.99	0.99	1.26	1.18
Pérdida Ignición	---	1.59	1.42	1.50	1.12	0.98	0.98	1.02	1.56	1.85	1.87	1.43	1.95	1.75	1.63
Res. Insoluble	---	0.16	0.22	0.18	0.14	0.60	0.28	0.34	0.24	0.16	0.24	0.40	0.14	0.24	0.36
TOTAL	---	99.81	99.50	99.98	99.82	99.31	99.84	99.62	99.70	99.68	99.72	99.76	99.69	99.81	99.89

Es de tomarse en cuenta, el hecho de que la falta de práctica para hacer las formas en las que habían de determinarse, tensión y comprensión originó algunos resultados bajos, que no obstante, he anotado. Esto se debe únicamente a la falta de uniformidad en la presión hecha con las manos con objeto de hacer más compacta la forma. Según las especificaciones debe aplicarse presión con la mano 12 veces por cara con un promedio de 15 libras de presión.

Influencia que ejerce cada uno de los componentes en las propiedades del Cemento Portland

Mucho se ha dicho y muchas pruebas y análisis han sido verificados, con el objeto de establecer la verdadera constitución de los compuestos que se forman a la temperatura a la cual se obtiene el clinker y según los estudios más recientes al respecto, que a juicio de los investigadores y autoridades en el ramo, parece ser que los constituyentes principales de un buen cemento son los silicatos di- y tricálcicos $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ respectivamente en un 70%; un ferro-aluminato cálcico de fórmula condensada: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ y el aluminato tricálcico $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Haciendo una descripción a la ligera, de las propiedades de cada uno de estos compuestos, diremos que los primeros, al contacto del agua se hidrolizan con formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hidratado y coloide. Este compuesto envuelve algunas partículas de los silicatos di- y tricálcicos y los protege de posterior acción del agua. El silicato tricálcico se hidrata con gran facilidad dando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ siendo la reacción fuertemente exotérmica, en cambio, el dicálcico es difícilmente hidratable y la cantidad de calor que se desarrolla en la reacción es mucho menor.

El Ferro-aluminato cálcico es una substancia vítrea oscura que es la que comunica el color gris al cemento, produce poco calor al fraguar y es bastante estable. El compuesto $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ se hidrata rápidamente y a igual que $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ su reacción con el agua es fuertemente exotérmica. Presenta un fraguado tan rápido que es preciso trabajarlo a gran prisa. Las formas para las pruebas de resistencia y compresión, que según las especificaciones deben conservarse en el agua, corren el peligro de desintegrarse debido a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bastan 10 días en el agua para que las formas hechas con este compuesto se reduzcan a polvo. Sin embargo, al ser probadas dichas formas presentan una resistencia muy alta a la compresión. Así mismo la prueba Le Chatelier de expansión, para este compuesto, da resultados muy altos.

Como los datos analíticos, se dan en CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; MgO y SO_3 lo más común es indicar en estos mismos compuestos,

las variaciones que originan cuando están en exceso de las propiedades del cemento. Se pueden condensar en las siguientes:

CaO.—Influye grandemente la calidad de la molienda y la temperatura de calcinación, pero en general puede decirse que un exceso de CaO aumenta la rapidez en el endurecimiento y causa un fraguado lento. Produce hinchazón. La hidratación del exceso de cal en un cemento que se ha usado en una construcción, da lugar a lo que los ingenieros llaman eflorescencias y que no es otra cosa que la precipitación de carbonato de calcio por el CO₂ del aire. Como hemos dicho antes, la reacción de hidratación del silicato tricálcico, es fuertemente exotérmica, lo cual por el aumento de volumen debido al aumento de temperatura y después descenso rápido de ésta, es lo que origina el agrietamiento en los bloques de concreto. Así, pues, un cemento rico en CaO es inestable y se desintegra fácilmente.

Con objeto de poder tener un producto aceptable, se toma en cuenta el llamado índice de hidráulicidad, que es la relación siguiente:

$$\text{Índice de Hidráulicidad} = \frac{\% \text{ Silice} + \% \text{ Alumina}}{\% \text{ Cal}}$$

o el índice de calcio que es:

$$\text{Índice de Calcio} = \frac{\% \text{ Cal}}{\% \text{ Silice} + \% \text{ Alumina} + \% \text{ Fierro}}$$

El cual no debe ser mayor de 2.1:1 ni menor de 1.9:1.

SiO₂.—El exceso de sílice en un cemento, provoca un excelente endurecimiento de éste, y en cuanto a su fraguado, es bastante lento presentando muy buena resistencia a la tensión en las pruebas de 28 días. Por esto un exceso de sílice no perjudica grandemente un cemento y si en cambio es de gran utilidad para las obras hidráulicas. La relación que existe entre los porcentajes de sílice y alumina se llama: Índice de actividad o sea:

$$\text{Índice de actividad} = \frac{\% \text{ Silice}}{\% \text{ Alumina}}$$

Pero tiene límites muy amplios, se varían entre 2.5 y 5.

Al₂O₃.—Los cementos ricos en alumina tienen un fraguado rápido y mejor aún si el contenido de cal es bajo, endurecen rápidamente y por consecuencia presentan muy buena resistencia a la tensión y a la compresión. Tiene el defecto de provocar una expansión muy grande.

Tomando en consideración los tres índices citados, se hace más sencillo conocer rápidamente cuando los constituyentes de un cemento están en proporción adecuada.

Fe₂O₃.—Cuando hay poca alumina, un exceso de Fe₂O₃ origina fraguado lento y cuando está bien proporcionada la alumina, el exceso de fierro da lugar a elevada resistencia tanto a la tensión como a la compresión; resultando un cemento bastante estable.

MgO.—El exceso de este óxido es considerado como perjudicial, aunque en pruebas últimas, se está comprobando que no hace va-

riar mucho las propiedades del cemento. En cantidades mayores de 5% provoca cambios de volumen y las pastillas de cemento puro denotan inestabilidad.

Disminuye la resistencia a la tensión en las pruebas de 28 días pues en las de 7 más bien se nota un ligero aumento.

Los sulfatos en cantidad excesiva hacen crecer la resistencia y plasticidad de un cemento, retardando el fraguado y provocando inestabilidad.

Análisis del combustible

Es de vital importancia la práctica de este análisis en cualquier laboratorio de la índole a que estoy refiriéndome, pues no siempre el combustible que se pide a una negociación está en condiciones de ser quemado, ya sea porque no tiene la densidad requerida para ser transportado sin dificultad por los conductos que lo llevan a los quemadores o su viscosidad es tan alta que entonces se necesita mezclarlo con otro combustible de mayor fluidez.

Las determinaciones que deben hacerse por ser las más importantes son:

Punto de inflamación.
Viscosidad
Densidad y
Poder Calorífico

En segundo término tenemos: azufre, agua y sedimentos.

PUNTO DE INFLAMACION.—Esta determinación se lleva a cabo en el aparato de Pensky-Martens, recomendado por la A. S. T. M. Método D-93-22. Como tanto la descripción del aparato, como su manipulación ocuparían un gran espacio en este reducido trabajo, me concretaré solamente a hacer algunos apuntes acerca de su funcionamiento.

Está basado en el calentamiento del combustible por medio de un bunsen y aplicación de una flamita standard de 5/32" de diámetro, sobre la superficie del combustible por probar, cada 5° F. hasta llegar a los 220° F. y después de esta temperatura cada 2 grados. El punto de inflamación deberá ser leído en el termómetro al tiempo que la aplicación de la flamita causa la inflamación del combustible. El verdadero punto de inflamación no deberá confundirse con los vapores azulados que a veces rodean la flama, antes de la lectura correcta. Con objeto de tener un dato más exacto deberá anotarse la presión barométrica a la cual se verifique la determinación. En caso que sea necesario corregir por presión ésta deberá hacerse de acuerdo con la siguiente regla:

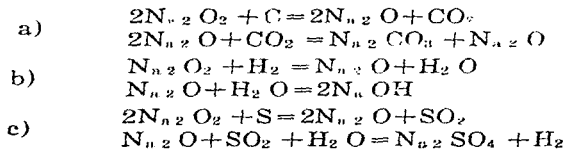
Por cada 25 mm. menos de 760, deberá aumentarse, 1.6° F. al punto de inflamación y por cada 25 mm. sobre 760 deberá restarse 1.6° de la lectura termométrica.

VISCOSIDAD.—Esta determinación se efectúa en el Viscosímetro "Saybolt Furol". Consiste esencialmente de una copa perforada, (1 mm.) donde se coloca el aceite por analizar, calentado con un baño que puede ser de agua o aceite, según la temperatura que se necesite. Baño y combustible, deberán graduar la temperatura por medio de termómetros. Cuando la temperatura de ambos es la requerida se coloca un frasco receptor aforado de 60 cc. debajo de la copa y se destapa el fondo de ésta. Tómese en ese momento el tiempo de caída con un cronómetro. Cuando el combustible, haya alcanzado la marca del frasco de 60 cc. se para el cronómetro y se anota el tiempo transcurrido en segundos para la caída de 60 cc. de líquido. Este dato constituye la Viscosidad.

DENSIDAD.—Para ésto se hace uso de un densímetro Baumé, que se introduce en el líquido contenido en una probeta amplia. Se toma la temperatura a la cual se encuentra el líquido al hacer la determinación, para hacer las correcciones necesarias. Es conveniente tapar la probeta con un cartón que dé paso al densímetro y al termómetro. El método es el más rápido y por eso el más empleado; pero bien puede hacer la determinación por medio de la balanza de Westphal-Mohr.

PODER CALORIFICO.—Se determina generalmente haciendo uso de la Bomba Calorimétrica de Parr, que es la más sencilla y conocida. Consiste en un recipiente metálico, para agua, dentro del cual va suieto otro recipiente de construcción metálica sólida cuyo tapón tiene dos polos que han de unirse por medio de un alambre especial para fusibles. La resistencia que deberá usarse para calcinar la carga, será determinada experimentalmente; pero puede decirse que la corriente necesaria para la ignición es de 2 a 4 amps. y se obtiene buen resultado con bobinas en serie en un circuito ordinario de 110 volts. Una vez determinada la resistencia del fusible serán necesarios solamente 2 a 3 segundos para ponerlo incandescente.

El fundamento del método es el siguiente: Cuando el peróxido de sodio Na_2O_2 se mezcla con carbón o combustible de que se trate en proporción adecuada y se calcina, tiene lugar la formación de productos gaseosos por efecto de la combustión. El anhídrido carbónico, el agua y el anhídrido sulfuroso, reaccionan nuevamente dando compuestos sólidos:



Es necesario usar de Catalizadores como el clorato de potasio y ácido benzóico que provoca y facilita la combustión final. Se pe-

san las cantidades requeridas de peróxido de sodio, ácido benzóico y clorato de potasio, para una determinada cantidad de combustible, se mezclan bien y se prepara el aparato para la operación. Se toma la temperatura antes de calcinar la carga y se continúan haciendo lecturas a intervalos regulares durante 9 o 10 minutos, después de haber empezado la ignición. La temperatura máxima, puede tomarse fácilmente, pues continúa por 4 minutos más. Esta temperatura corregida por radiación, menos la inicial representa el aumento total en la temperatura debida a la reacción, en la copa de fusión.

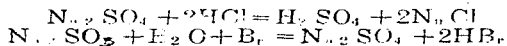
Usando la fórmula siguiente en la cual r. nos representa la temperatura debida a la reacción:

$$\frac{r \times 0.73 \times 2.1233}{\text{Peso de Aceite}} = \text{Btu}^{\text{u}} \text{ por libra de aceite}$$

de donde se puede transformar el resultado a calorías, sabiendo que la unidad B. t. u. equivale a 252 calorías.

DETERMINACION DE AZUFRE.—Las cenizas que quedan en el recipiente de fusión en la determinación anterior se utilizan para cuantear la cantidad de azufre en el combustible.

El procedimiento se basa en disolver en HCl y oxidar la solución con ácido bromico, por si quedase azufre en estado reducido, como el sulfito de sodio.



Neutralizar el ácido clorhídrico con hidróxido de sodio usando naranja de metilo como indicador y acidular con ácido clorhídrico normal. Se calienta y precipita con solución al 10% de cloruro de Bario, agitando. Se sigue calentando 15 minutos más se deja reposar, se filtra, lava en caliente y calcina a 900° C. Se pesa como sulfato de Bario y se calcula la cantidad de azufre en 100 grs. de combustible.

AGUA Y SEDIMENTOS.—El método más recomendado industrialmente, es el que utiliza la centrifuga, a pesar de que no es muy exacto, en cuanto se refiere a la determinación del agua.

La centrifuga recomendada con objeto de uniformar las determinaciones, deberá tener un diámetro, de punta a punta de los tubos en movimiento, de 16" (40.5 cms.) y su velocidad de rotación será de 1500 r. p. m. La velocidad requerida será calculada por medio de la fórmula:

$$\text{r. p. m.} = 1500 \sqrt{\frac{16}{d}}$$

en la cual d será el diámetro del círculo descrito por los tubos en movimiento.

Se ponen en los tubos especiales de 100 cc. partes iguales de benzol de 90% y aceite. Se tapa ligeramente y se agitan hasta que ambas substancias se mezclen. Se colcan en la centrifuga y se les somete a la velocidad citada durante 10 minutos. Se sacan y leen los tubos. Nuevamente se les somete por 10 minutos a la prueba, con objeto de comprobar. Este resultado multiplicado por 2 es igual al tanto por ciento de agua y sedimentos.

Por cuanto se refiere al carbón como combustible, se le pueden hacer las determinaciones siguientes:

Poder Calorífico, usando el procedimiento citado con ese objeto.

Finura.—Cantidad % que pasa por un tamiz de 100 mallas por pulgada cuadrada (No. 100).

Densidad.—Raras veces se hace esta determinación. Puede usarse el picnómetro.

Humedad.—100 grms. a 105% durante 30 minutos.

Cenizas.—20 grms. a 600% durante 15 minutos, en la cápsula de platino, enfriar y pesar.

Control de la combustión

Los métodos modernos de la fabricación del Cemento Portland, exigen control de la combustión que se está verificando en diferentes partes del horno: como que tal sistema tiene un marcado efecto sobre la eficiencia de trabajo y economía de producción. Dado la construcción del horno y la naturaleza del material que lo alimenta, no es posible controlar las partes centrales del horno giratorio y es por eso que solamente, ha sido posible controlar los dos extremos del mismo.

En cuanto al extremo frío o sea el de alimentación se pueden tomar como fundamentales las siguientes determinaciones:

- 1o.—Temperatura de los gases de salida.
- 2o.—Composición de los gases de salida.
- 3o.—Cantidad del material de alimentación.
- 4o.—Humedad del material de alimentación.

Y por lo que respecta al extremo caliente o sea el de descarga:

- a).—Temperatura del clinker en la zona de fusión.
- b).—Presión del aire que entra al horno.
- c).—Peso del combustible empleado.
- d).—Temperatura del clinker al salir del enfriador.
- e).—Peso del clinker.

LA TEMPERATURA de las diferentes partes del horno, de los gases y del clinker en la zona de fusión, quedan controlados por medio de termómetros registradores que pueden ser indicadores solamente o de gráfica. Los más usados en esta industria, son los llamados pirómetros termo-eléctricos, que constan de un par eléctrico y de un registrador o indicador, operando por la energía eléctrica que se produce cuando el par eléctrico recibe una determinada cantidad de calor.

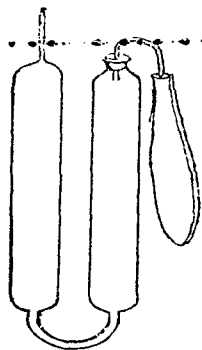
Dicho par eléctrico consiste de dos barras de metales diferentes, que pueden ser de metales caros (Platino, iridio, rodio, etc.), o de los metales baratos usados generalmente, como el cobre, hierro, etc., que puestos en contacto en un punto y calentados, producen una diferencia de potencial eléctrico en las extremidades más frías de las barras. Si en éstas extremidades, se cierra el circuito por medio de un galvanómetro o un milivoltí-

metro, pasará una corriente eléctrica que cause el desalojamiento de la aguja indicadora.

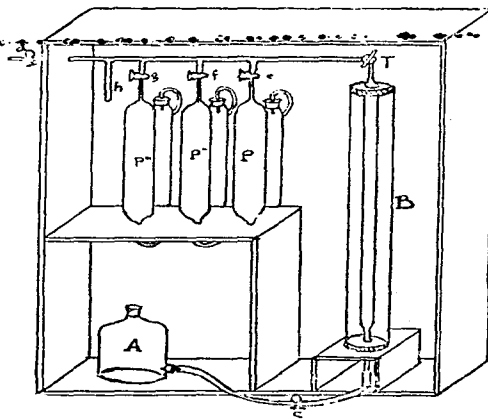
Hay aparatos de esta naturaleza que se emplean en una misma zona o para un solo gas; pero hay dispositivos que permiten, en un mismo aparato, por medio de varias conexiones, tener el control de 2, 3, 6 diferentes temperaturas, bastando para ello, correr un contacto a los diferentes puntos, cuya temperatura se quiere conocer.

La COMPOSICION DE LOS GASES de la combustión queda expresada en Nitrógeno, anhídrido carbónico, monóxido de carbono y oxígeno libre. Regularmente, son los tres últimos los que deberán investigarse para saber si una combustión es buena.

Hay muchos aparatos para este objeto, que dan el porcentaje en volumen, pero el más recomendado es el de ORSAT que consiste esencialmente de un aspirador, una bureta con camisa protectora de vidrio y las pipetas de absorción necesarias. La bureta está calibrada en décimos de centímetro cúbico y es la 100 c.c. de capacidad.



Pipeta de absorción



Las soluciones que ocupan las pipetas de absorción son las siguientes:

Para anhídrido carbónico:—

NaOH o KOH preferible la última. 500 gms. en 100 c.c. de agua destilada.

Para oxígeno libre:—

Solución alcalina de ácido pirógalico. 5 gms. de este ácido en una solución que tenga 120 gms. de KOH en 100 c.c. de agua destilada.

Para monóxido de carbono:—

Solución de cloruro cuproso. 60 gms. de CaCl_2 en 250 c.c. de ácido clorhídrico hasta ebullición.

Los reactivos, una vez que se han puesto en las pipetas de absorción, deberán ser protegidos del oxígeno del aire por medio de bolsas de hule especiales que conectarán en uno de los extremos de cada pipeta.

MANIPULACION.—Para tomar la muestra de gas, se abre la pinza de Mohr d y la llave T y se levanta y baja varias veces el frasco A que contiene agua con el objeto de aspirar. Una vez que ha salido por H todo el gas que contenía la tubería, se toman 100 c.c. del gas para lo cual basta bajar el agua hasta la marca inferior de la bureta, ya sea 100 o 0, según sea ésta. Una vez ~~se~~ ~~hace~~ ~~la~~ ~~muestra~~ ~~se~~ ~~cierra~~ ~~d~~ ~~y~~ ~~h~~. Abriendo la llave e se hace pasar el gas a la pipeta P' que contiene KOH para absorber anhidrido carbónico; subiendo y bajando el frasco A 3 o 4 veces se origina un movimiento del gas en el reactivo con el objeto de que sea total la absorción del gas. Finalmente se hace coincidir el menisco del reactivo con la marca del tubo capilar de la pipeta, se cierra la llave e y para hacer la lectura se hacen coincidir el nivel del frasco y el menisco de la bureta. La lectura en ese momento, da la cantidad de CO_2 en la muestra del gas.

Para el oxígeno y monóxido de carbono, se manipula de manera análoga solamente haciendo uso de las respectivas pipetas.

La diferencia entre la lectura al hacer la determinación del oxígeno y la del CO_2 nos da el oxígeno libre en la mezcla de gases.

La diferencia entre la lectura al determinar CO y la de la anterior determinación (de oxígeno) nos da la cantidad de CO.

Hay otros aparatos más complejos y sirven para determinar CO_2 ó CO y oxígeno libre. Entre ellos el "arkon" y el electro-fluorímetro de CO_2 que se usan en la fábrica "La Tolteca." Ambos son automáticos, registrando el primero, por el sistema de gráfica, y el segundo por una aguja indicadora.

La CANTIDAD DE MATERIAL DE ALIMENTACION, puede determinarse, dada la constancia con que han de trabajar los transportadores helicoidales o los elevadores de cangilones, tomando en cuenta el número de éstos que pasan en un determinado tiempo, así como el peso promedio que puede llevar cada cangilón o cada sección helicoidal, o de otra manera, tomando por cada revolución de la polea final del elevador, la cantidad de material que lleven los cangilones que pasen en ese período de tiem-

po y después multiplicar el No de revoluciones, por esa cantidad.
El mismo procedimiento se puede usar para el clinker que sale del enfriador.

Creo yo que para mayor exactitud en este dato, se podría hacer uso de una balanza automática como las que se usan en los molinos para lograr la proporción necesaria en la mezcla del material y que sería colocada, al final del transportador. Solamente que habría que tener cuidado de que dicho aparato estuviese bien cubierto para evitar pérdidas a causa del aire.

Humedad del material de alimentación.—Esta determinación puede hacerse en las muestras que continuamente se toman para hacer la determinación de carbonatos en el material de alimentación. Basta con someter 50 gramos a 105° c. durante 30 minutos.

La PRESION del aire que entra en el horno, se mide por medio de manómetros colocados en lugar adecuado cerca de los quemadores y generalmente dan sus lecturas en pulgadas de una columna de agua; pero pueden darlas en milímetros de mercurio. Muchos tipos hay de estos aparatos y todos son bien conocidos, por lo cual me abstengo de su descripción.

El PESO del combustible puede determinarse por cubicación tomando en cuenta su densidad.

La temperatura del clinker que sale del enfriador, se toma en una muestra periódica, con un termómetro ordinario.

Importancia de este Control

Todas las industrias, como es sabido, necesitan de un control químico adecuado. y así como ellas, la del cemento, tal vez en un grado mayor, dado que tanto el consumo de energía como el de materia, es considerable. Los datos que libra el Laboratorio, son lo suficientement exactos para lograr una economía notable por su producción y mejor eficiencia en el trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- PORTLAND CEMENT.....A. C. DAVIS
PORTLAND CEMENT.....RICHARD K. MEADE
STANDARD METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS.....WILFRED W. SCOTT
FUEL, GAS, WATER
AND LUBRICANTS.....S. W. PARK
REVISTA "IRRIGACION"
NOVIEMBRE DE 1934.....FEDERICO BARONA
AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS

CONCLUSIONES

El tequila legítimo puede diferenciarse del falsificado:

I.—Por sus caracteres organolépticos.

II.—Por medio del Análisis.

III.—Por la reacción empírica, resultado de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

Trees and Shrubs of Mexico.—Paul C. Stanley.

Methodes Actuelles D'Expertises.—Kling.

Química Orgánica.—Weyl.

Tesis.—E. Alvarez C.

Análisis Cuantitativo.—Cásares Gil.

Guide Practique de L'Expert Chimiste en Denrées Alimentaires.—Georges Pellerin.