

33 2001  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS



# METODOS COMPARATIVOS PARA LA DETERMINACION DE SO<sub>3</sub> EN CEMENTO PORTLAND

ESTE TRABAJO SE EFEC  
SALIR DE LA BIBLIOTECA  
TESIS

que para su examen profesional de  
QUIMICO  
presenta la alumna  
OLIVA LOPEZ GUERRERO

MEXICO, D. F.

MCML

1956



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

---

# METODOS COMPARATIVOS PARA LA DETERMINACION DE $SO_3$ EN CEMENTO PORTLAND

T E S I S

que para su examen profesional de

QUIMICO

presenta la alumna

OLIVA LOPEZ GUERRERO

MEXICO, D. F.

MCML

*A mi madre, la Sra.*  
**NATALIA G. VDA. DE LOPEZ**  
*con gratitud y cariño*

**A MI HONORABLE JURADO,**  
*con todo respeto*

**A MIS MAESTROS**

## **METODOS COMPARATIVOS PARA LA DETERMINACION DE SO<sub>3</sub> EN CEMENTO PORTLAND**

- I. Generalidades acerca de la fabricación de cemento Portland.
- II. Motivos que originan este estudio.
- III. Estudio del método Turbidimétrico con el objeto de establecer una ecuación general.
- IV. Comparación del método anterior con el Gravimétrico.
- V. Estudio de un método Volumétrico.
- VI. Conclusiones.

---

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

Este tema lo desarrollé en los laboratorios de la fábrica "CEMENTOS MIXCOAC", S. A., y por tal motivo haré a continuación una breve descripción del procedimiento que se sigue en dicha fábrica en la elaboración de cemento Portland.

El cemento Portland se define: como un polvo finamente pulverizado producto resultante, desde la calcinación hasta la fusión incipiente, de una mezcla íntima y en proporción de materiales arcillosos, y calcáreos. Cuando este polvo fino es mezclado con agua la acción química tiene lugar formándose una masa dura; el cambio del estado plástico al sótido recibe el nombre de fraguado, éste se lleva a cabo en pocas horas.

**Elaboración de cemento Portland en Cementos Mixcoac.** Los componentes esenciales del cemento Portland son: cal que siempre se usa en forma de carbonato de calcio, sílice en forma de anhídrido silíceo y alúmina en forma de barro, pizarra u otros materiales arcillosos. Además, con el objeto de lograr un tiempo de fraguado conveniente, antes de la pulverización del clinker se le agrega yeso como retardador.

**Procedimiento.** La primera parte del proceso que sufre la materia prima, consiste en lo siguiente:

- 1) Trituración.
- 2) Secado.
- 3) Molienda.

**Trituración.** La trituración se efectúa en dos trituradoras con que cuenta la fábrica, la piedra pasa de las góndolas del ferrocarril a una tolva que se encuentra directamente abajo de la vía, dicha tolva descarga el material en un transportador de oruga que sirve de alimentador a la trituradora No. 1.

Una vez que el material ha pasado por esta trituradora es recogido por un elevador descargándolo en una tolva que lo guía hasta un vibrador, este vibrador tiene por objeto separar el material más chico, para lo cual tiene un tamiz y la piedra de dimensiones inferiores a una pulgada de diámetro pasa a través del tamiz siendo la más grande precipitada a la trituradora.

Por el contrario el material que ya tiene las dimensiones apropiadas es recogido por un elevador, que lo descarga en una tolva en la cual existen dos rodillos auxiliares que todavía trituran más el material, para que al caer a la banda transportadora, que se encuentra en su extremo, ya vaya de dimensiones más o menos uniformes.

La banda transportadora se encarga de llevar el material a un depósito de almacenamiento y es empleado para transportar en distintas horas tres materiales diferentes: piedra caliza, barro y yeso; por cuyo motivo puede descargar en tres tolvas diferentes comunicadas con sus respectivos depósitos; cada tolva tiene una compuerta abriéndose en cada caso la que sea necesaria. De estos depósitos el material es recogido por una grúa viajera provista de un cucharón, sirviéndose de él para levantar el material e ir a dejarlo caer a los depósitos de almacenamiento.

Estos depósitos son dos, uno para la caliza y otro para barro; existiendo en la parte inferior de cada uno de ellos un descargador, los cuales vierten su carga sobre sendos transportadores, éstos únicamente transportan el material unos tres metros horizontalmente, cayendo después el mismo a una tolva y de ella a unos transportadores de banda, los cuales se encargan de transportarlo finalmente hasta las tolvas de alimentación de los tres secadores

en los cuales se ha de efectuar como su nombre lo indica, el secado de los materiales: barro y caliza.

**Secado.** El secado de barro y caliza se efectúa en tres secadores, estos secadores son simplemente cilindros huecos, que giran alrededor de su eje longitudinal a poca velocidad, teniendo una ligera inclinación con el fin de que el material que caiga en el inferior de ellos por su parte superior, venga rodando poco a poco de tal manera que al salir, por su parte inferior ya haya perdido su humedad, debido a que en la misma dirección pero en sentido opuesto se encuentran circulando los gases calientes que vienen de los hornos.

El objeto que se persigue al efectuar el secado de los materiales barro y caliza es que la operación posterior, o sea la molienda, se consiga mucho más eficacia de los molinos así como menor consumo de energía en los mismos, evitándose además que los molinos se atasquen.

Al final de los secadores y directamente abajo de ellos pero en dirección perpendicular se encuentran colocados dos transportadores de cadena de arrastre, los cuales se encargan de transportar los materiales ya secados hasta los dos depósitos de almacenamiento.

Posteriormente los materiales ya secados son recogidos de los depósitos ya mencionados y transportados a grandes tolvas, siendo la grúa viajera, de la que ya se habló antes, la encargada de hacer este trabajo. Una vez que los materiales se encuentran almacenados en estas tolvas, dará principio la parte del proceso denominada molienda.

**Molienda.** Directamente abajo de cada tolva hay una banda horizontal, esta banda pertenece a un aparato llamado Poidómetro, que sirve para medir el peso del material.

Hay cuatro poidómetros, dos para la caliza y dos para el barro, cayendo a la tolva a la vez la caliza y el barro que han pasado por sus respectivos poidómetros.

Los materiales pasan al elevador descargando después a una tolva que alimenta un separador y de allí va a dar al molino en el que se efectúa su molienda; una vez que pasa al molino vuelve a caer al elevador y de éste otra vez al separador. El polvo, que debido a su finura puede ser separado por el ventilador del separador, es enviado por una tubería hasta la bomba neumática que va a dar hasta los silos de crudo, el polvo muy grueso y que no puede ser separado por el ventilador, cae por su propio peso al molino.

**Silos de almacenamiento del crudo.** El material crudo y ya listo para ser calcinado es bombeado desde el departamento donde se encuentran los molinos hasta los cuatro silos disponibles para su almacenamiento. Cada silo tiene en su parte inferior una tolva con sus descargadores o alimentadores, pero generalmente sólo dos de ellos trabajan.

Estos alimentadores vierten su carga sobre dos transportadores de tornillo o gusano; al final de estos gusanos se encuentra una tolva en la cual vierten su carga, la que es recogida por dos elevadores. De aquí el material es descargado en una tolva y de ésta a un transportador de gusano, el cual descarga por fin en la tolva de alimentación del horno, ya sea el horno No. 1 o el horno No. 3; en el horno No. 2 su alimentación es diferente por seguir un procedimiento semihúmedo.

Los hornos 1 y 3 son alimentados como ya expliqué con el material crudo por calcinar; éste entra a ellos por la parte más alta, empezando desde este momento el proceso de la calcinación del crudo, el cual debe de verificarse durante el tiempo que tarde el material en atravesar todo el horno longitudinalmente. El avance del material dentro del horno se debe tanto al movimiento de rotación como a la inclinación del mismo. El horno puede dividirse de acuerdo con las reacciones químicas que han de efectuarse en su interior, en cuatro zonas, correspondiendo a cada una de ellas la cuarta parte del horno aproximadamente.

La primera zona se encuentra a la entrada del horno y en ella

se efectúa el secado completo del material. En esta zona la temperatura oscila entre 650 y 900° C.

En la segunda zona se efectúa la calcinación de la caliza según la siguiente reacción química:



La temperatura varía entre 900 y 1000° C.

En la tercera zona se efectúa la formación de los silicatos y aluminatos de calcio. La temperatura en esta zona varía entre 1000 y 1300° C.

En la cuarta zona se efectúa el llamado fritado o sea la fusión incipiente del silicato y aluminato de calcio. La temperatura en esta zona varía entre 1300 y 1400° C.

Una vez que se ha verificado este proceso, o sea cuando el material llega al extremo inferior del horno, se precipita por un plano inclinado hasta el enfriador que para dicho fin se encuentra colocado directamente abajo de cada horno.

El material ya acalcinado en el horno y que cae en el enfriador es conocido con el nombre de clinker, éste es de color negro verdusco, afecta una forma más o menos esférica.

**Enfriadores.** Directamente abajo de cada horno hay un enfriador en el que se enfría el clinker que se obtiene de los hornos, a estos enfriadores se les designa con un número igual al del horno correspondiente.

Los enfriadores No. 1 y No. 2 son del mismo tipo y son cilindros giratorios al interior de los cuales cae el clinker por medio de un plano inclinado que hay a la salida de cada horno. Estos enfriadores se encuentran abiertos a la atmósfera por su otro extremo y en su interior tienen una serie de placas de fierro las que provocan mayor agitación en el clinker por enfriar.

Como los enfriadores tienen una ligera inclinación y además están animados de movimiento de rotación, el clinker irá avanzando

do por su interior hasta salir por el otro extremo que se encuentra libre a la atmósfera, de donde es transportado por una cadena de arrastre hasta el depósito de almacenamiento del mismo.

Posteriormente el clinker es levantado del depósito de almacenamiento por la grúa viajera y llevado por las mismas hasta las tolvas correspondientes.

Se tiene ahora el clinker almacenado en dos tolvas, existiendo entre estas dos otra tolva en la que se ha almacenado el yeso.

La parte final del proceso consiste en efectuar la molienda del clinker, que ya es cemento y agregarle antes de esta operación cierta cantidad de yeso.

La mezcla del clinker con el yeso así como su molienda final se efectúa siguiendo un procedimiento exactamente igual al que se sigue en la molienda del crudo, el que ya expliqué con anterioridad; solamente que en los poidómetros de estos circuitos pasa clinker y yeso en lugar de caliza y barro y que los molinos de acabado son como los de crudo. Después de esta molienda el cemento es bombeado a los silos de acabado, los cuales son también cuatro y de las mismas dimensiones que los silos de crudo. Abajo de estos silos existen dos máquinas con su dispositivo especial para efectuar el llenado de los sacos de cemento.

---

## CAPITULO II

### MOTIVOS QUE ORIGINAN ESTE ESTUDIO

Este estudio tiene por objeto encontrar un método rápido y exacto para la determinación de  $\text{SO}_3$  en cemento Portland y así poder controlar perfectamente la cantidad de yeso que se agrega al clinker antes de su molienda, a fin de obtener cementos de mejor calidad.

A cada cemento se le debe añadir yeso en cierta proporción, determinada por la composición química del propio cemento y el grado de finura alcanzado en su molienda. El objeto de añadir yeso a los cementos es para que su hidratación se realice en las condiciones óptimas que aseguren mayor resistencia y menores cambios volumétricos (contracción por resequeidad y dilatación al humedecerse).

El contenido de yeso en un cemento se define en función del por ciento de  $\text{SO}_3$  (anhidrido sulfúrico).

Aunque no todo el contenido de  $\text{SO}_3$  en el cemento corresponde al yeso, es satisfactorio en la práctica definir el contenido de yeso en los cementos en función del % de  $\text{SO}_3$ , y digo que no todo el  $\text{SO}_3$  corresponde al yeso, porque una pequeña porción está combinada con el  $\text{K}_2\text{O}$  formando  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , pero no todo el  $\text{K}_2\text{O}$  se encuentra en esta forma, sino que existe en la forma de  $\text{K}_2\text{O} \cdot 23 \text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ , aún suponiendo que todo el  $\text{K}_2\text{O}$  se encuentra en forma de sulfato de potasio el por ciento que le correspon-

dería de  $\text{SO}_3$  sería muy pequeño, ya que el contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  de los cementos que se producen en México es alrededor de 0.4%.

El yeso sólo entra en la composición del cemento en una proporción del 2% aproximadamente y nunca pasa del 3%.

---

## CAPITULO III

### METODO TURBIDIMETRICO

La Turbidimetría consiste en medir la cantidad de luz transmitida por la suspensión que se desea determinar, basándose en que la turbidez que presenta está en función de su concentración.

Entre los aparatos empleados para esta clase de determinaciones, se encuentra el turbidímetro de WAGNER, el cual es usado en este método.

**Turbidímetro de Wagner.** Consiste esencialmente en una fuente luminosa de intensidad constante y acondicionada de tal manera que un haz de rayos de luz, aproximadamente paralelos, pase a través de la suspensión de  $\text{BaSO}_4$  que se va a someter a la prueba; y sea interceptado por la placa sensible de una celda fotoeléctrica, la corriente generada por la celda se mide por un microamperímetro. De este modo la lectura en dicho aparato represente una medida de la turbidez de la suspensión.

El turbidímetro deberá montarse en una caja adecuada y deberá tener las siguientes características:

**Fuente luminosa.** La fuente luminosa será una lámpara eléctrica de filamento concentrado, de 3 a 6 bujías operada por un acumulador de seis voltios y otro dispositivo de f. e. m. constante. Atrás de la lámpara deberá instalarse un reflector parabólico y la lámpara será enfocada de tal manera que por reflexión emita un haz de rayos aproximadamente paralelos, los cuales pasarán a través del tanque donde se hace la prueba, para chocar después con

tra la celda fotoeléctrica. La intensidad luminosa se regulará por medio de dos reóstatos uno de seis y otro de 30 aproximadamente, que estarán conectados en serie con la lámpara pero en paralelo uno con respecto al otro.

**Dispositivo para observar el calor irradiado.** La luz pasará a través de una celda antes de entrar al tanque con el objeto de absorber el calor radiado por los rayos luminosos. La celda estará constituida por un tubo de latón de 76.2 mm. de diámetro y 101.6 mm. de largo, cerrado en los extremos con tapas circulares de vidrio cementadas con un material adecuado, el tubo deberá tener un orificio con tapón por el cual se llenará con agua destilada. La celda deberá ajustarse de manera que todos los rayos de luz que entren al tanque pasen primero a través del agua.

**Filtro óptico.** Tiene por objeto reducir la intensidad de la luz que llega al tanque, de 100 miliamperios a 20 ó 30; este filtro puede ser de vidrio u otro material equivalente. La intensidad luminosa deberá reducirse uniformemente sobre el área completa de la porción del tanque expuesta a la luz durante la prueba.

**Tanque.** En este tanque es donde se pone la suspensión de sulfato de bario, está construido de vidrio y tiene aproximadamente las siguientes dimensiones: 50x100x150 mm.

**Celda fotoeléctrica.** El instrumento para medir la intensidad luminosa será una celda fotoeléctrica sensible tipo Weston Photronic conectada directamente a un miliamperímetro. Sobre el extremo de la celda se coloca una tapa con una ranura horizontal de 12.7 mm. de altura por 34.9 mm. de ancho.

**Pantalla.** Entre la celda con agua y el tanque se colocará una pantalla metálica con una ranura de 15.88 mm. de altura por 38.1 mm. de ancho.

**Dispositivo de levación.** La lámpara eléctrica con el reflector, la celda de agua, la celda fotoeléctrica, el filtro óptico y la pantalla se montarán sobre un entrepaño movable que se puede bajar o subir con facilidad.

Determinación del  $\text{SO}_3$  en el turbidímetro de Wagner.

**Calibración del aparato.** La lámpara del turbidímetro deberá mantenerse en un valor standard, ajustando los filamentos con los reóstatos, de tal manera que la lectura del microamperómetro observada con el filtro puesto pero sin el tanque, alcance un valor predeterminado. Este valor deberá determinarse como sigue:

1. Usar una muestra de cemento de  $\text{SO}_3$  conocido, y pesar la cantidad necesaria para que de un por ciento de  $\text{SO}_3$  correspondiente al mínimo esperado en la muestra desconocida (1.20%).

Cuando se va a determinar la intensidad standard, primero hay que asegurarse que la batería tiene la carga correcta, lo cual se conoce haciendo que la aguja permanezca por lo menos 15 minutos sin bajar. Después se coloca la aguja en 5 M. A.

2. Colocar la muestra en un vaso seco de 250 c. c.

3. Agregar 10 c. c. de agua destilada fría y dispersar bien.

4. Agregar agitando 5.0 c. c. de  $\text{HCL}$  e (1.18 Sp. gr.)

5. Diluir a 30 ó 40 c. c. con agua caliente ( $90^\circ \text{C}$ ) y digerir a temperatura cercana a la ebullición hasta que la solución esté clara (10 min.) Tener cuidado de no perder  $\text{HCL}$  en cantidad apreciable, por excesivo o prolongado calentamiento. Decolorar con cloruro estañoso, porque en las determinaciones turbidimétricas uno de los requisitos que deben llenar las suspensiones, es la ausencia de color, no obstante las suspensiones coloridas se pueden determinar, empleando filtros de color complementario al de la suspensión.

6. Filtrar la solución a través de un filtro de porosidad media, en una botella marcada previamente en 200 c. c. a  $20^\circ \text{C}$ . La temperatura debe ser la misma para calibraciones y determinaciones con una tolerancia de  $2^\circ \text{C}$ .

7. Lavar 3 ó 4 veces con agua destilada caliente, recibiendo estos lavados en la botella anterior.

8. Diluir con agua destilada fría hasta casi la marca.

9. Ajustar la temperatura a  $20^\circ \text{C}$ . y aforar.

10. Añadir 0.5 g. de cloruro de bario, preparado de la siguiente forma: Deben usarse cristales de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tamizados que pasen por la malla No. 30 y que sean retenidos por la malla No. 80 (177 micras). Mezclar los cristales perfectamente bien para asegurar tamaño uniforme. Conviene preparar un lote suficientemente grande, pues hay que calibrar una nueva curva para cada lote. Si la curva obtenida con un nuevo lote de cristales es cercanamente paralela a la anteriormente usada, la intensidad de la luz puede ajustarse para que las curvas coincidan. Es conveniente usar tamices exclusivamente para este objeto.

11. Agitar con la mano 2.5 min.

12. Pasar la solución al tanque.

13. Colocar el tanque en el turbidímetro, quite el filtro y cerrar el gabinete, ajustar la intensidad en tal forma que a los 60 segundos después de que se dejó de agitar la lectura en el M. A. esté casi en el 50 de la escala.

14. Poner el filtro y quitar el tanque, observar la lectura del M. A., la que constituirá la **Standard**.

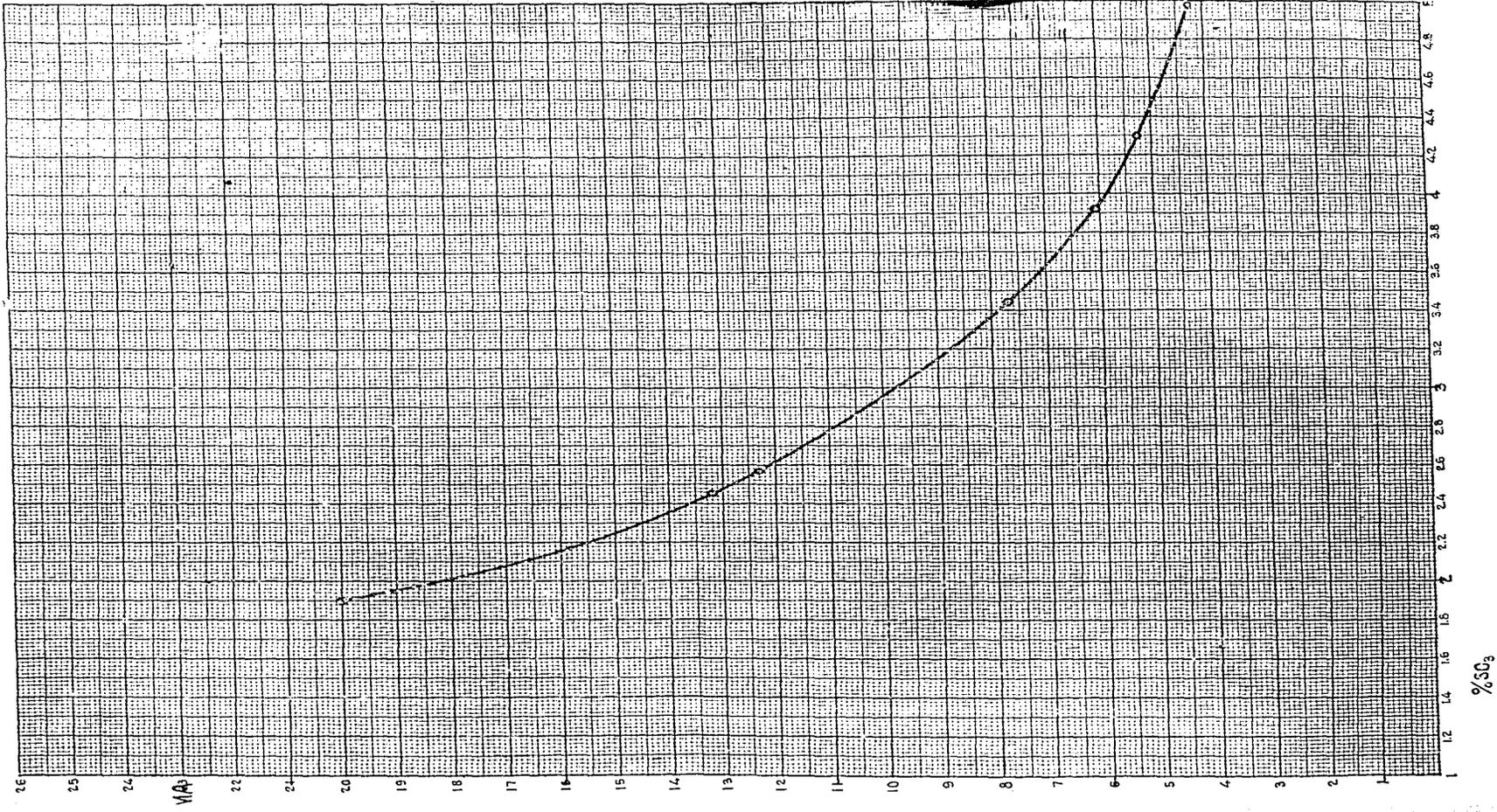
Al determinar yo la intensidad standard tomé un cemento de 180% de  $\text{SO}_3$ , entonces pesé para la intensidad standard:

$$\frac{0.5}{1.8} \times 1.2 = 0.3333 \text{ g.}$$

**Procedimiento para trazar la curva.**—Pasar 0.5 gr. de muestra, a continuación se procede igual que como se hizo para determinar la intensidad standard, únicamente se suprime el paso 13 substituyéndolo por el que en seguida se indica:

Colocar el tanque en el turbidímetro, quitar el filtro y cerrar el gabinete. Al suspenderse la agitación deberá comenzar a funcionar el cronómetro, para que, al minuto exacto se lea en el microamperímetro el valor que corresponde a cualquiera de los puntos de la curva.

Usando muestras cuya concentración en  $\text{SO}_3$  ya se conocía, se encontraron los siguientes valores:



$\%SO_3$

$V/A$

%SO <sub>3</sub>	M.A.
1.90	20.0
2.22	15.5
2.46	13.2
2.57	12.3
3.44	7.7
3.92	6.2
4.30	5.3
4.98	4.3

Estos valores se fijaron en papel milimétrico. Obteniéndose la siguiente curva.

Esta misma curva la tracé en papel logarítmico de 2 x 3 cils, obteniendo en este papel una recta, siendo así su ecuación, será de la forma:

$$(1) \quad y = a \cdot x^b$$

$$(2) \quad \text{Log. } y = \text{log. } a + b \text{ log. } x$$

$$y = \text{M. A.}$$

$$x = \% \text{SO}_3$$

Sacando logaritmos se obtienen los siguientes resultados:

M. A. y	% SO <sub>3</sub> x	log. y	log. x
20.0	1.90	1.301	0.279
15.5	2.22	1.190	0.346
13.2	2.46	1.121	0.391
12.3	2.57	1.090	0.410
7.7	3.44	0.886	0.537
6.2	3.92	0.792	0.593
5.3	4.30	0.724	0.633
4.3	4.98	0.633	0.697

Substituyendo estos valores en la ecuación (2) y agrupándolos de cuatro en cuatro, se tiene:

$$\begin{aligned} 1.301 &= \log. a + 0.279 b \\ 1.190 &= \log. a + 0.346 b \\ 1.121 &= \log. a + 0.391 b \\ 1.090 &= \log. a - 0.410 b \end{aligned} \quad \text{Sumando:}$$

---

$$4.702 = 4 \log. a + 1.426 b$$

Dividiendo entre 4:  
(3)

$$\begin{aligned} 1.1755 &= \log. a + 0.3565 b \\ 0.886 &= \log. a + 0.537 b \\ 0.792 &= \log. a + 0.593 b \\ 0.724 &= \log. a + 0.633 b \\ 0.633 &= \log. a + 0.697 b \end{aligned} \quad \text{Sumando:}$$

---

$$3.035 = 4 \log. a + 2.460 b$$

Dividiendo entre 4:  
(4)

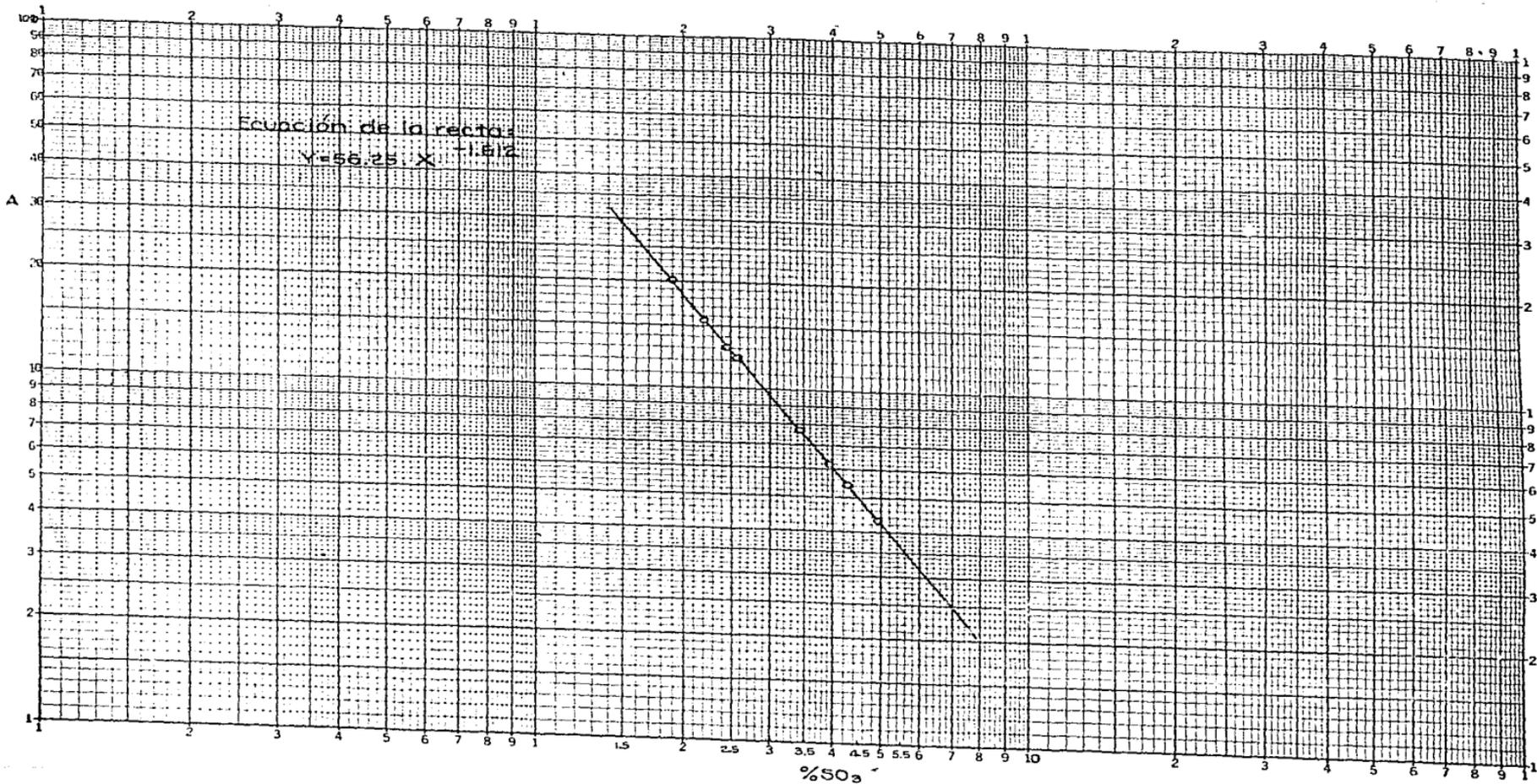
$$0.75875 = \log. a + 0.615 b$$

Restando (4) de (3) tenemos:

$$\begin{aligned} 1.17550 &= \log. a + 0.3565 b \\ -0.75875 &= \log. a - 0.6150 b \\ \hline 0.41675 &= -0.2585 b \end{aligned}$$

$$b = \frac{0.41675}{0.2585}$$

$$b = -1.612$$



Sustituyendo el valor de  $b$  en (4) y despejando a  $\log. a$ :

$$\begin{aligned}\log. a &= 0.75875 - 0.615 (-1.612) \\ \log. a &= 1.75013 \\ a &= 56.25\end{aligned}$$

Sustituyendo en (1) el valor de (a) y de (b) resulta:

$$y = 56.25 \times -1.612. . . . . (5)$$

El valor de  $y$  que conocemos es la lectura observada en el microamperómetro. Ahora bien, podemos calcular  $y$  sustituyendo valores en la ecuación. (2)

$$\begin{aligned}\log. y &= 1.75013 - 1.612 (0.279) \\ \log. y &= 1.75013 - 0.449748 \\ \log. y &= 1.300382 \\ y &= 19.97\end{aligned}$$

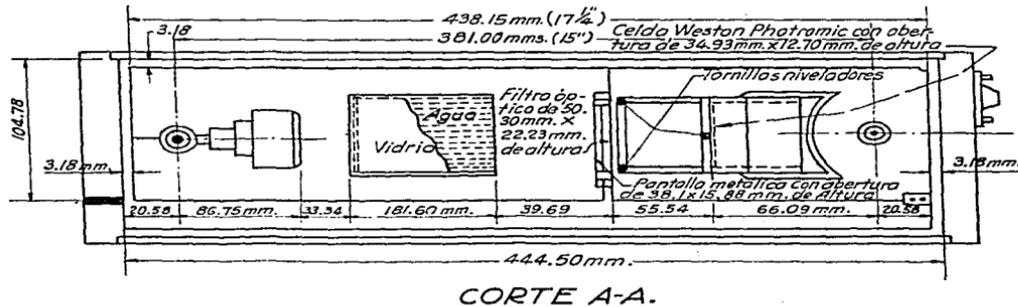
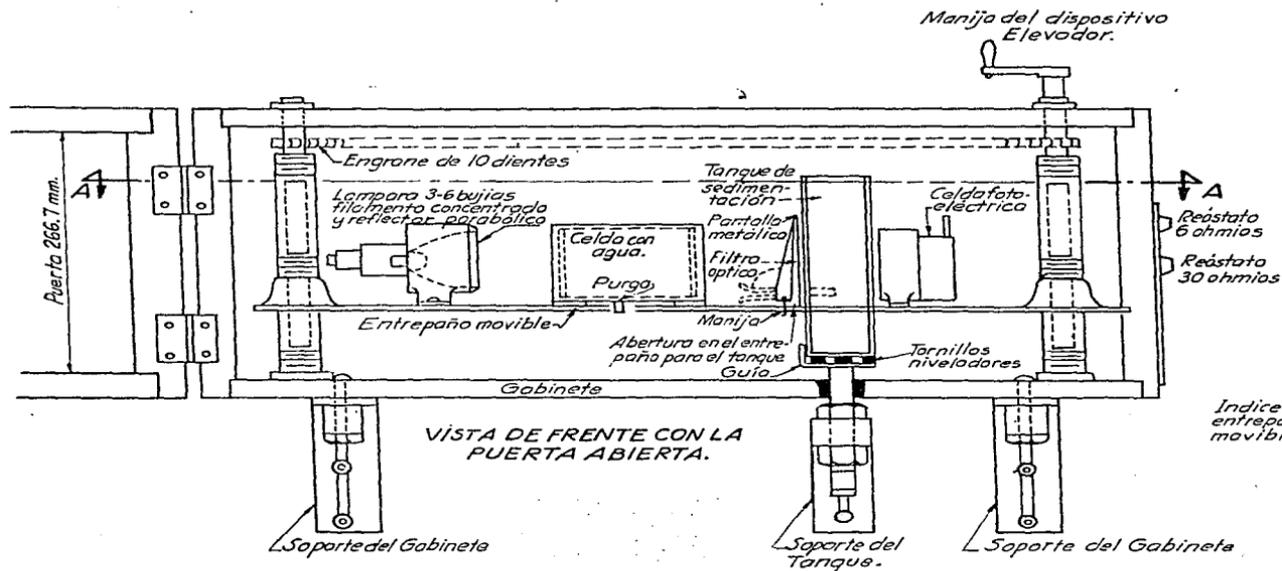
Con el valor de  $y$  observada y el valor de  $y$  calculada, podemos determinar el por ciento de desviación:

$$\begin{array}{r} 20.00 = \text{valor de } y \text{ observada} \\ 19.97 = \text{,, ,, ,, calculada} \\ \hline 0.03 \\ \\ 19.97. . . . . 0.03 \\ 100.00. . . . . x \end{array}$$

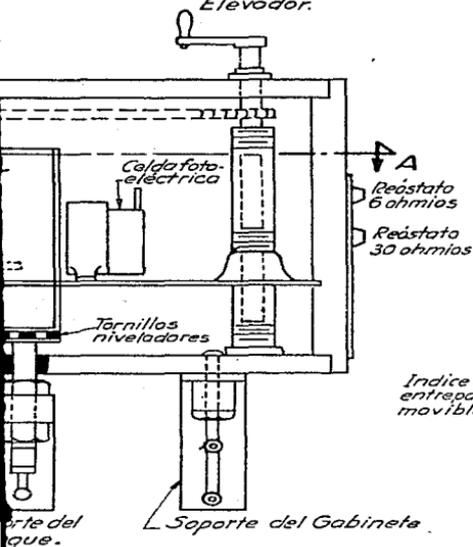
$$X = 0.15\% \text{ de desviación}$$

**TABLA DE VALORES**

y Observada	x	log. y	log. x	y Calculada	% de Desviación
20.0	1.90	1.301	0.279	19.97	0.15%
15.5	2.22	1.190	0.346	15.58	0.51%
13.2	2.46	1.121	0.391	13.18	0.15%
12.3	2.57	1.090	0.410	12.28	0.16%
7.7	3.44	0.886	0.537	7.67	0.38%
6.2	3.92	0.792	0.593	6.24	0.51%
5.3	4.30	0.724	0.633	5.36	1.13%
4.3	4.98	0.633	0.697	4.23	1.62%

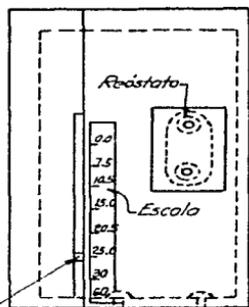
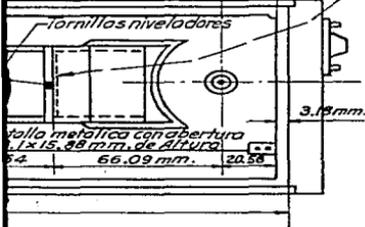


Manija del dispositivo Elevador.



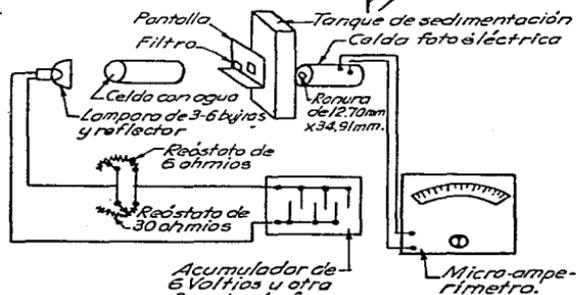
parte del que.

Weston Photronic con abertura de 34.93 mm. x 12.70 mm. de altura



Indice del entrapaño móvil

VISTA LATERAL.  
(Extrema Derecha)



Acumulador de 6 Voltios u otra fuente de f.e.m. constante.

Micro-amperímetro.

PETROLEOS MEXICANOS.  
REFINERÍA '18 DE MARZO.'

TURBIDIMETRO DE  
WAGNER.

REVISÓ: OLIVIA L. GUERRERO

DIBUJO: D. LÓPEZ B.

ESCALA: NO TIENE

FECHA: AGOSTO 1950.

---

## CAPITULO IV

### **Comparación del método Turbidimétrico con el Gravimétrico.**

—Para hacer la curva anterior se usaron muestras de cemento cuyo por ciento de  $SO_3$  se les había determinado previamente. Estas determinaciones se hicieron empleando el método Gravimétrico.

Método gravimétrico para determinar  $SO_3$  en cemento Portland. En este método se determina el  $SO_3$  mediante la separación de un compuesto insoluble, en el líquido donde se produce usando un exceso de reactivo ( $BaCl_2$ ), cuya concentración no es preciso conocer; la cantidad del precipitado mismo se averigua por pesada y por lo tanto ese tipo de análisis recibe el nombre de gravimétrico o ponderal como se le designaba antiguamente.

#### Procedimiento:

- 1) Pesar un gr. de muestra.
- 2) Colocar la muestra en un vaso seco de 250 c. c.
- 3) Agregar 10 c.c. de agua destilada fría y dispersar bien.
- 4) Agregar agitando 5 c. c. de  $HCl$  (1.18 Sp. gr.)
- 5) Diluir a 30 ó 40 c.c. con agua destilada fría.
- 6) Calentar hasta ebullición.
- 7) Filtrar la solución a través de un filtro de porosidad media.
- 8) Lavar tres o cuatro veces con agua caliente, recibiendo estos lavados en un vaso de 400 c.c.
- 9) Calentar a ebullición el líquido filtrado.

- 10) Precipitar agregando gota a gota y agitando continuamente una solución en caliente al 10% de BaCl<sub>2</sub> hasta precipitación completa.
- 11) Hervir el líquido por unos minutos.
- 12) Dejar digerir el precipitado durante 60 minutos sobre el baño de maría o sobre una placa caliente evitando que el líquido hierva.
- 13) Filtrar en papel OA doble y lavar varias veces con agua caliente.
- 14) Calcinar y pesar.

El precipitado de sulfato de bario es cristalino y por lo tanto su formación debe iniciarse en solución caliente y además, requiere se le deje reposar durante algunas horas para lograr la precipitación completa y dar oportunidad a que aumente el tamaño de los cristales y evitar así su posible paso a través de los poros del filtro.

Estas determinaciones se hicieron por duplicado obteniendo los siguientes valores:

Muestra	Factor	1a.		2a.		Promedio
		Determinación		Determinación		
		Peso Cenizas	% SO <sub>3</sub>	Peso Cenizas	% SO <sub>3</sub>	
1 gr.	34.3	0.0471	1.616	0.0472	1.62	1.62%
"	"	0.0547	1.876	0.0548	1.879	1.88%
"	"	0.0554	1.900	0.0554	1.900	1.90%
"	"	0.0646	2.216	0.0647	2.219	2.22%
"	"	0.0715	2.452	0.0717	2.459	2.46%
"	"	0.0748	2.566	0.0750	2.572	2.57%
"	"	0.0999	3.43	0.1006	3.45	3.44%
"	"	0.1142	3.917	0.1144	3.923	3.92%
"	"	0.1253	4.298	0.1255	4.304	4.30%
"	"	0.1450	4.973	0.1454	4.987	4.98%

Estas mismas muestras se determinaron en el turbidímetro de Wagner obteniendo los siguientes resultados:

M. A.	% SO <sub>3</sub>
26.5	1.66
21.7	1.87
20.2	1.94
15.6	2.29
13.2	2.53
12.3	2.64
7.8	3.44
6.2	3.91
4.3	4.97
5.3	4.30

Comparando valores tanto del turbidimétrico como del gravimétrico, tenemos:

Método Turbidimétrico	Método Gravimétrico	Diferencia
1.66%	1.62%	0.04%
1.87%	1.88%	0.01%
1.94%	1.90%	0.04%
2.29%	2.22%	0.07%
2.53%	2.46%	0.07%
2.64%	2.57%	0.07%
3.44%	3.44%	0.00%
3.91%	3.92%	0.01%
4.30%	4.30%	0.00%
4.97%	4.98%	0.01%

Sacando un promedio da el método turbidimétrico 0.031 por ciento de error con respecto al método gravimétrico.

Pero en este caso hay que sacrificar la exactitud a la rapidez; es mejor usar el turbidímetro ya que esta determinación se puede efectuar en 30 minutos, no así el gravimétrico que se lleva un tiempo de tres horas.

---

## CAPITULO V

### Método Volumétrico:

En el método gravimétrico se determinó el  $\text{SO}_3$  mediante la separación de un compuesto insoluble usando exceso de un reactivo ( $\text{BaCl}_2$ ) cuya concentración no fué preciso conocer; ahora bien, en el método volumétrico se aprovechan reacciones cuantitativas que se verifican entre la sustancia por determinar y un reactivo cuya concentración se conoce exactamente, del volumen empleado de este último para la realización de la reacción precisamente hasta su punto final se calcula la cantidad de la sustancia que se pretende valorar.

Las reacciones que se aplican al análisis volumétrico deben ser conocidas con exactitud para así poder relacionar el peso de las sustancias reaccionantes con el peso de los productos de la reacción, pues aun en este tipo de análisis lo inmediato es la medición de volúmenes directamente, están relacionados con el peso de la sustancia a que son equivalentes.

Este sistema analítico debido a que sus cálculos se basan en los volúmenes de soluciones requeridos en cada reacción recibe el nombre de análisis volumétrico o volumetría, y su importancia desde el punto de vista científico como el de sus aplicaciones sobrepasa a la de otros análisis, pues su exactitud cuando se llevan a cabo con destreza es comparable a la de los mejores y además la rapidez con que se efectúan es una de las características de la volumetría y por lo tanto en muchos casos se le da la preferencia.

El análisis volumétrico persigue el conocimiento, de la cau-

tividad de una sustancia, mediante el volumen de un reactivo de concentración conocida necesario para reaccionar cuantitativamente con aquélla. Este tipo de análisis de acuerdo con el tipo de reacciones se clasifica en varios subgrupos:

Análisis Volumétrico por neutralización }  
Acidimetría  
y  
Alcalimetría

Análisis Volumétrico por oxidación-reducción }  
Permanganimetría  
Dicromatometría  
Cerimetría  
Yodometría

Análisis volumétrico por precipitación o Argentometría.

Este último será el que se emplee para la determinación de  $\text{SO}_3$  en cemento Portland.

Existe en el análisis volumétrico un grupo de reacciones de sustitución en la que uno de los productos es insoluble, y por esto, a los métodos que tienen como base la formación de un precipitado, se les denomina volumetría por precipitación.

En las reacciones más importantes de la volumetría por precipitación intervienen los iones plata, por lo que se le designa también con el nombre de Argentometría, aun cuando en muchos casos se hace uso de otras reacciones en las cuales no interviene el ión plata.

Gay-Lussac en el año de 1832 propuso un método para la dosificación rápida y exacta de la plata en los laboratorios de la casa de Moneda de Francia, que consistía en la reacción entre una solución valorada de cloruro de sodio y una solución de nitrato de plata.

Este método no incluía ningún indicador para conocer el final de la titulación sino que simplemente se tenía en cuenta la au-

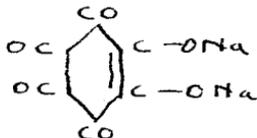
sencia de enturbiamiento en el lugar donde se ponen en contacto los iones cloro con la solución, lo cual es indicio de que todos los iones plata han sido eliminados en forma de cloruro de plata y por lo tanto la reacción de la titulación llegó a su punto final. En estas circunstancias la citada valoración es difícil y requiere gran práctica para obtener resultados exactos.

En el año de 1856 Mohr propuso el empleo de una solución de cromato de potasio como indicador del final de la reacción entre los iones cloro y los iones plata.

Volhard en el año de 1878 introdujo el empleo de otro indicador en argentometría: el alumbre férrico-amónico, o el nitrato férrico para la titulación de la plata.

En el año de 1823 Fajans propuso el empleo de ciertos colorantes orgánicos del tipo de la fluoresceína y la Rodamina como indicadores de absorción en las titulaciones argentométricas.

En indicador empleado en el método argentométrico para la determinación de  $\text{SO}_3$  en cemento portland es de tipo orgánico y es el rodizonato de sodio cuyo fórmula es la siguiente:



El rodizonato de sodio se presenta en forma de cristales color violeta, es soluble en agua dando a la solución un color amarillo naranja; es ligeramente soluble en una solución de carbonato de sodio, pero es insoluble en alcohol.

El rodizonato de sodio se descompone fácilmente y esta descomposición es acelerada por la luz ultravioleta.

**Preparación.**—Se colocan 220 grs. de hidroquinona en una cápsula y se añaden 408 grs. de anhídrido acético y 2 mlgs. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta la mezcla lentamente has-

ta que se disuelva totalmente, una vez disuelta se enfría colocando la cápsula entre hielo, se filtra con succión y se lava con dos litros de agua fría el producto obtenido es la diacetilhidroquinona.

La diacetilhidroquinona, se pone en un matraz y se le añaden seis partes de ácido nítrico ( $d=1.5$ ) teniendo el matraz en hielo durante esta operación y se debe agitar continuamente, se añade tres por ciento de cloruro de amonio, la temperatura de esta mezcla debe ser aproximadamente  $25^{\circ} \text{C}$ ; se enfrían seis partes de ácido sulfúrico concentrado a  $-15^{\circ} \text{C}$  y se añaden gota a gota y agitando continuamente. La temperatura no debe exceder de  $-6^{\circ} \text{C}$ , cuando todo el ácido ha sido añadido se obtiene una masa semifluida de color amarillo. Se continúa agitando por treinta minutos y se deja reposar durante tres horas a  $3^{\circ} \text{C}$  hasta que tomando una pequeña porción de la masa cristalina y disolviéndola en agua y alcalinizándola con potasa dé un color café verdusco. Colocar la mezcla entre hielo y agitar continuamente, la temperatura no debe exceder de  $0^{\circ} \text{C}$ . El ácido nítrico se separa en forma de cristales amarillos se filtra inmediatamente con succión y se enfría. El residuo se mezcla con trozos de hielo, este residuo se mezcla agitando con una solución de potasa enfriada a  $-5^{\circ} \text{C}$  y se deja reposar por doce horas obteniéndose el nitranilato de potasio, de color amarillo.

Esta sal de potasio se trata en una cápsula de porcelana con una solución de tres partes de cloruro estañoso disuelta en veinte partes de una mezcla preparada con partes iguales de agua y ácido clorhídrico.

Entonces se forma una solución café la cual inmediatamente solidifica en cristales de color café violeta, se añade inmediatamente una gran cantidad de granalla de estaño, la solución se decolora y el estaño se precipita. Se calienta un poco en baño de maría si es necesario, cuando la solución no contenga nada de estaño.

El metal contiene cantidades de la masa, decantar el líquido a través de lana de vidrio. Pasar una corriente de gas de cloruro

de hidrógeno para precipitar el hidrocloreto de diaminotetrahidroxibenceno. Predisolver los cristales de color gris en la menor cantidad posible de agua hirviendo, recrystalizar añadiendo ácido clorhídrico concentrado.

Añadir la diaminotetrahidroxibenceno en pequeñas porciones a tres partes de ácido nítrico enfriando con hielo y sal. Se agita la mezcla continuamente en corto tiempo el líquido cristaliza, entonces se diluye con un volumen igual de agua, la temperatura no debe exceder de 30° C y añadir una mezcla 1:1 de éter y alcohol, filtrar el precipitado que es triquinolil y lavar primero con agua y después con la mezcla de éter y alcohol.

Mezclar 20 grs. de la triquinolil con 32 ml. de una solución saturada de cloruro de sodio a 45° C, agitar la mezcla hasta disolver la triquinolil, lo que no se disuelve son impurezas, filtrar inmediatamente en Gooch a una temperatura de 40° C y enfriar el filtrado de color amarillo con una mezcla de sal y hielo. La triquinolil es recrystalizada, para acelerar la recrystalización se dan golpes en las paredes del matraz con una varilla de vidrio, filtrar con succión lavando primero con agua y después con éter.

El rodizonato de sodio se prepara por reducción de la triquinolil con una solución saturada de ácido sulforosa y calentando a 50° C, el líquido amarillo que se forma es saturado con carbonato de sodio, formándose así los cristales color violeta, lavar con pequeñas cantidades de agua fría y después con alcohol absoluto.

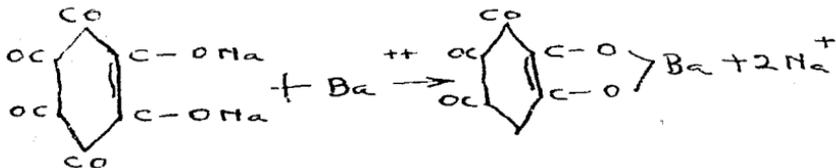
El rodizonato de sodio imparte color a soluciones de bario y estroncio.

La formación y descomposición del rodizonato de bario ha hecho posible el uso del rodizonato de sodio como indicador en las determinaciones volumétricas del bario y sulfatos.

El rodizonato de sodio reacciona con cationes monovalente y divalentes produciendo precipitados coloridos, pero no reacciona con cationes tri y tetavalentes.

El estroncio y el bario reaccionan similarmente con el rodizonato de sodio, pero el rodizonato de estroncio es soluble en ácido clorhídrico frío y diluído, mientras el de bario se transforma en sal ácida insoluble que tiene un intenso color rojo similar al del níquel dimetilgloxima.

**Método volumétrico para la determinación de SO<sub>3</sub> en cemento portland.**—Las sales solubles de bario reaccionan con el rodizonato de sodio para dar el rodizonato de bario insoluble de color rojo:



Este compuesto se usa como indicador en una titulación en que los iones bario van siendo valorados con una solución de sulfato de potasio; debido a la mayor solubilidad de rodizonato de bario en comparación con el sulfato, tan pronto como todo el bario ha sido precipitado al estado de sulfato insoluble, la solución que antes tenía color rojo pasará a incolora (incolora en solución ligeramente clorhídrica y amarilla en solución neutra).

Aplicando este fundamento para el cuanteo de SO<sub>3</sub> en este método tenemos:

**Procedimiento:**

- 1) Pesar un gramo de muestra y ponerla en un vaso seco de 250 c. c.
- 2) Agregar 10 c. c. de agua fría y dispersar bien.

- 3) Agregar agitando 5 c. c. de HCl (1.18 Sp. gr.)
- 4) Diluir a 30 ó 40 c. c. con agua destilada fría.
- 5) Calentar hasta ebullición.
- 6) Precipitar con hidróxido de amonio, el fierro y el aluminio.
- 7) Filtrar y lavar varias veces con agua caliente recibiendo el líquido filtrado en un matraz erlenmeyer de tapón esmerilado de 250 c. c.
- 8) Adicionar un gramo de cloruro de amonio y 10 gotas del indicador (el cual se prepara precisamente antes de la titulación por disolución de 0.015 gr. de rodizonato de sodio en 5 c. c. de agua.
- 9) Agregar un volumen conocido y en exceso de solución 0.2 N de cloruro de bario.
- 10) Agitar la mezela con fuerza cerrando el matraz con el tapón. (Así habrá precipitado todo el  $\text{SO}_3$  al estado de sulfato de bario, quedando un exceso de cloruro de bario).
- 11) Titular el exceso de cloruro de bario con solución 0.2 N de sulfato de potasio. Hasta vire del indicador; éste vira del rojo al amarillo.

En este método como en todos los métodos por precipitación, cerca del final de la reacción debe agitarse el líquido con fuerza a fin de que el precipitado no englobe cantidades apreciables de alguna de las sustancias reaccionantes.

Del volumen de la solución 0.2 N de cloruro de bario, se subtrae el volumen de la solución 0.2 N de sulfato de potasio, la resta corresponde a los c. c. equivalentes al ión  $\text{SO}_3$  contenido en la solución analizada.

1 c. c. de solución 1. N de  $\text{BaCl}_2 = 0.040$  gr.  $\text{SO}_3$

En este método se usaron las mismas muestras que se usaron para los métodos gravimétrico y turbidimétrico obteniendo los resultados siguientes:

Para la muestra número 1

Peso de muestra. . . . .	.1 gr.
c. c. de BaCl <sub>2</sub> . . . . .	.15 c. c.
c. c. de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	14.4
M. E. . . . .	.0.040
Solución de BaCl <sub>2</sub> . . . . .	.0.268 N
"    "    K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	.0.2500 N
c. c. N de BaCl <sub>2</sub> . . . . .	4.02
c. c. N de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	3.60
4.02—3.60. . . . .	.0.42 c. c. N de BaCl <sub>2</sub>

Aplicando la fórmula siguiente:

$$\frac{M. e. \times c. c. N \times 100}{Muestra} = \%$$

Sustituyendo valores:

$$\frac{0.040 \times 0.42 \times 100}{1} = 1.68 \% \text{ de SO}_3$$

Tabulando estos y todos los valores obtenidos tenemos:

Muestra	M. e.	c. c. N BaCl <sub>2</sub>	%SO <sub>3</sub>
1 gr.	0.040	0.42	1.68
"	"	0.49	1.96
"	"	0.50	2.00
"	"	0.58	2.32
"	"	0.64	2.56
"	"	0.66	2.64
"	"	0.87	3.48
"	"	1.01	4.04
"	"	1.10	4.40
"	"	1.27	5.08

Comparando estos valores con los obtenidos en el método gravimétrico:

Método	Método	
Volumétrico	Gravimétrico	Diferencia
1.68%	1.62%	0.06%
1.96%	1.88%	0.08%
2.00%	1.90%	0.10%
2.32%	2.22%	0.10%
2.56%	2.46%	0.10%
2.64%	2.57%	0.07%
3.48%	3.44%	0.04%
4.04%	3.92%	0.12%
4.40%	4.30%	0.10%
5.08%	4.98%	0.10%

Sacando un promedio da el método volumétrico 0.087% de error con respecto al gravimétrico.

---

## CAPITULO VI

### Conclusiones:

De los métodos estudiados, el de mayor exactitud es el Gravimétrico, pero hay el inconveniente del tiempo que se emplea en su determinación que es alrededor de tres horas.

El Turbidimétrico presenta un porciento de error con respecto al Gravimétrico de 0.031%, error bastante aceptable y además la ventaja de que es un método en cuya determinación se emplea un tiempo de 30 minutos.

Volumétrico, este presenta un error con respecto al Gravimétrico de 0.087%, y el inconveniente del indicador:

- 1) Se debe preparar en el momento de la titulación, lo que origina pérdida de tiempo.
- 2) No se encuentra a la venta en México y hay que pedirlo a los Estados Unidos.
- 3) Sumamente caro un gramo saca un costo de \$ 85.00. El tiempo empleado en la determinación es de una hora. Por lo tanto el mejor método es el Turbidimétrico por su rapidez y aceptable exactitud.

---

## BIBLIOGRAFIA

CEMENT.—Elfred B. Searle.

SECOND EDITION.—D. Bengough M. A. D. Sc.

ANALITICAL REAGENTS.—Frank J. Welcher.

SECOND EDITION.—1948 Van Nostrand Company.

METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS.—Scott's.

VOLUME TWO. 1945.—Van Nostrand Company.

A. S. T. M.—1942.

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO.—F. Orozco D.

1944.—Imprenta Universitaria.