



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICOS DE
CEMENTOS USANDO EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ICP-OES**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA
P R E S E N T A:
ERIKA IVONNE VILLAGRANA MACÍAS



MÉXICO, D.F.,

2006



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. ROSA MAGDA UNDA RODRIGUEZ.
Vocal	Prof. JOSE ANTONIO BARRERA GODINEZ.
Secretario	Prof. CIRO ELISEO MARQUEZ HERRERA.
1er. Suplente	Prof. ROSA ELBA RIVERA SANTILLAN.
2º. Suplente	Prof. VENTURA BECERRIL REYES.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 209 de Análisis Vía Húmeda Edificio D, Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

I.Q.M CIRO MARQUEZ H

SUSTENTANTE:

ERIKA VILLAGRANA MACÍAS

AGRADECIMIENTOS

A DIOS EN PRIMER LUGAR PORQUE GRACIAS A ÉL HE LLEGADO TAN LEJOS Y PORQUE SUS PROMESAS SE HAN CUMPLIDO EN MI VIDA.

A MIS PADRES ROBERTO Y GUILLERMINA POR ESTAR SIEMPRE CONMIGO EN LAS BUENAS Y EN LAS MALAS, POR TODOS SUS CONSEJOS, SUS ENSEÑANZAS, SUS ESFUERZOS Y PORQUE SIEMPRE ESTUVIERON SEGUROS QUE ESTE DÍA LLEGARÍA.

A MI HERMANO IVÁN PORQUE SIEMPRE ME HA CONSENTIDO, ME HA APOYADO Y PORQUE HEMOS VIVIDO GRANDES COSAS JUNTOS.

A TODOS MIS TÍOS, MIS TÍAS, MIS PRIMAS, MIS PRIMOS, SUS ESPOSAS Y A TODOS MIS SOBRINOS PORQUE SIEMPRE HAN ESTADO AHÍ.

A TODAS LAS PERSONAS CON LAS CUALES CONVIVÍ LOS PRIMEROS SEMESTRES EN LA FACULTAD: A GUADALUPE, MARTHA ALEJANDRA, NORA, NANCY, ARMANDO, ANA, GABRIEL, MANUEL, RICARDO, SANDRA, AIDÉE, FABIOLA, LIDIA, HÉCTOR GRACIAS POR SER PARTE DE ESTA GRAN AVENTURA LLAMADA CARRERA UNIVERSITARIA.

A LOS QUE CONOCÍ EN LA CARRERA: A CARMEN, JUAN MANUEL, ENRIQUE, RAFAEL, NADIA, GABY, VICTOR, ENNA, HUMBERTO (+), BÁRBARA, MAURO, ELIZABETH, ARMANDO, SALVADOR, ANA ELISA, MANUEL, DOLORES, MERCEDES, SERGIO, BRAULIO, BLANCA, OSCAR, JUAN DE DIOS, OSCAR, MARCO, ERVING GRACIAS POR SU AMISTAD.

A TODOS AQUELLOS QUE SON PARTE DE UN PASADO MARAVILLOSO EN MI VIDA.

A LOS PROFESORES DE LA CARRERA QUE SIENTEN AMOR POR LA UNAM Y POR LA FACULTAD DE QUÍMICA, PORQUE CON SUS CONOCIMIENTOS DAN FORMACIÓN ACADÉMICA Y PERSONAL A TODOS AQUELLOS QUE SENTIMOS ESE MISMO AMOR, GRACIAS.

A LA PROFESORA NADIA MUNGIA LA CUAL ME ENSEÑO Y ME AYUDO A TRABAJAR CON EL HORNO DE MICROONDAS QUE SE ENCUENTRA EN EL ÁREA DE POSTGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, GRACIAS NADIA.

A LA PERSONA QUE DURANTE TODO ESTE TIEMPO ME COMPARTIÓ SUS CONOCIMIENTOS, SUS EXPERIENCIAS LABORALES, PROFESIONALES CON PACIENCIA Y CARIÑO AL PROFESOR CIRO ELISEO MARQUÉZ HERRERA, GRACIAS POR TODO PROF.

A TODOS GRACIAS...

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	v
---------------------------	---

CAPITULO I: "Características generales del cemento"

<i>I.1 El cemento en la antigüedad</i>	1
<i>I.2 Tipos de cemento portland</i>	4
<i>I.3 a Procesos general de producción</i>	6
I.3.a 1 Etapa 1 Materiales primas.....	7
I.3.a.2 Etapa 2 Trituración.....	9
I.3.a.3 Etapa 3 Prehomogeneización.....	9
I.3.a.4 Etapa 4 Molienda de polvo crudo.....	10
I.3.a.5 Etapa 5 Homogeneización del polvo crudo.....	11
I.3.a.6 Etapa 6 Calcinación.....	11
I.3.a.7 Etapa 7 Almacenamiento del clínker.....	12
I.3.a.8 Etapa 8 Transformación del clínker en cemento.....	12
I.3.a.9 Etapa 9 Envase y embarque.....	14
<i>I.4 Producción de cemento portland</i>	14
I.4.1 Características principales de los componentes del cemento.....	16
I. 4.2 Fraguado del cemento.....	18
I.4.3 Ensayo del cemento.....	19
I.4.4.Propiedades del cemento portland.....	19
<i>I.5 Aplicaciones del cemento</i>	20
<i>I.6 Consumo y Producción del cemento</i>	21
<i>I.7 Hábitos de consumo</i>	23
<i>I.8 Métodos para analizar químicamente muestras de cemento</i> ..	24

CAPITULO II: "Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)".

<i>II.1 Teoría de emisión.....</i>	<i>26</i>
<i>II.2 Introducción de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente ICP.....</i>	<i>27</i>
<i>II.3 Naturaleza del plasma.....</i>	<i>30</i>
<i>II.4 Introducción de la muestra.....</i>	<i>33</i>
<i>II.5 Espectros y Aspectos del plasma.....</i>	<i>34</i>
<i>II.6 Interferencias.....</i>	<i>35</i>
<i>II.7 Parámetros del equipo.....</i>	<i>36</i>
<i>II.8 Aplicaciones del ICP-OES.....</i>	<i>37</i>

CAPITULO III: "Desarrollo experimental".

<i>III.1 Preparación de muestras.....</i>	<i>40</i>
<i>III.2 Digestión de las muestras.....</i>	<i>43</i>
<i>III.3 Preparación de los estándares de calibración.....</i>	<i>44</i>
<i>III.4 Análisis químicos usando el equipo ICP-OES.....</i>	<i>46</i>

CAPITULO IV: "Análisis y discusión de resultados experimentales"....48

CAPITULO V: "Conclusiones".....59

BIBLIOGRAFIA.....60

APÉNDICE A.....61

APÉNDICE B.....68

INDICE DE FIGURAS, GRÁFICAS, TABLAS Y FOTOGRAFÍAS

Fig. 1 El Coliseo Romano.....	2
Fig. 2 Etapas de la producción de cemento.....	7
Fig. 3 Materias primas.....	7
Fig. 4 Proceso de trituración de la materia prima.....	9
Fig. 5 Prehomogeneización de la materia prima.....	9
Fig. 6 Molienda del polvo crudo.....	10
Fig. 7 Homogeneización del polvo crudo.....	11
Fig. 8 Calcinación.....	11
Fig. 9 Almacenamiento del clínker.....	12
Fig. 10 Transformación del clínker en cemento.....	13
Fig. 11 Envase y embarque.....	14
Fig. 12 Teoría de emisión.....	25
Fig. 13 Modelo atómico de Bohr.....	26
Fig. 14 Zonas en el ICP.....	29
Fig. 15 Nebulizador Bbington.....	32
Fig. 16 Espectro de Calcio.....	49
Fig. 17 Espectro de Silicio.....	50
Fig. 18 Espectro de Aluminio.....	50
Fig. 19 Espectro de Hierro.....	51
Fig. 20 Espectro de Magnesio.....	51
Fig. 21 Espectro de Titanio.....	52
Fig. 22 Espectro de Estroncio.....	53
Fig. 23 Espectro de Manganeso.....	53
Grafica 1 Porcentaje de ventas en México.....	21
Grafica 2 Porcentaje de ventas por producto.....	22
Grafica 3 Consumo de cemento por sectores.....	23

Tabla 1	Especificaciones químicas.....	5
Tabla 2	Compuesto de las escorias.....	15
Tabla 3	Reacciones químicas en el proceso seco.....	17
Tabla 4	Norma Oficial Mexicana-C-131-1976.....	24
Tabla 5	Composición química de los cementos.....	37
Tabla 6	Pesos para cada muestra.....	38
Tabla 7	Nombre y numero de las muestras.....	39
Tabla 8	Estándares de calibración.....	42
Tabla 9	Resultados experimentales para las muestras comerciales y para los tipos de harina cruda.....	43
Tabla 10	Cemento 1880.....	46
Tabla 11	Cemento 1884.....	46
Tabla 12	Cemento 1886.....	47
Tabla 13	Cemento 1889.....	47
Tabla 14	Brammer X0206.....	48
Foto 1	Nebulización de la muestra.....	32
Foto 2	Aspecto del plasma.....	33
Foto 3	Muestras de los cementos certificados.....	40
Foto 4	Estándares listos para iniciar el análisis químico.....	42
Foto 5	Equipo del horno de microondas.....	59
Foto 6	Carrusel del equipo del horno de microondas.....	59
Foto 7	Las muestras debidamente pesadas se introducen en el tubo de teflón.....	60
Foto 8	El programa del proceso de digestión dependerá del tipo de muestra.....	60
Foto 9	Equipo del horno de microondas marca Perkin-Elmer modelo MULTIWAVE.....	61

INTRODUCCIÓN

EL CEMENTO ES UN MATERIAL INORGÁNICO FINAMENTE PULVERIZADO, QUE AL AGREGARLE AGUA, YA SEA SÓLO O MEZCLADO CON ARENA, GRAVA U OTROS MATERIALES SIMILARES, TIENE LA CUALIDAD DE ENDURECER INCLUSO BAJO EL AGUA, EN ATRIBUTO DE REACCIONES QUÍMICAS DURANTE LA HIDRATACIÓN Y QUE UNA VEZ ENDURECIDO, PRESERVA SU RESISTENCIA Y ESTABILIDAD.

ACTUALMENTE MÉXICO OCUPA EL LUGAR CATORCEAVO DE LA PRODUCCIÓN MUNDIAL DE CEMENTO POR TAL MOTIVO EXISTE UNA NECESIDAD INHERENTE EN ENCONTRAR MÉTODOS RÁPIDOS Y PRECISOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS LO CUAL A LLEVADO AL DESARROLLO DE NUEVAS TÉCNICAS ANALÍTICAS.

DENTRO DE ESTAS TÉCNICAS ANALÍTICAS SE ENCUENTRA LA TÉCNICA DE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) LA CUAL EXHIBE UNA FLEXIBILIDAD AL DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN Y LA PRESENCIA DE HASTA 76 ELEMENTOS QUÍMICOS DE LA TABLA PERIÓDICA QUE PUEDEN SER ANALIZADOS DE MANERA SIMULTANEA ASÍ COMO TAMBIÉN A LA VARIEDAD DE TIPOS DE MUESTRAS QUE SE PUEDEN ANALIZAR.

POR TAL MOTIVO EL OBJETIVO PRINCIPAL DE ESTE TRABAJO ES PODER ESTABLECER LA TÉCNICA ANALÍTICA DE ICP-OES EN LA INDUSTRIA CEMENTERA DEL PAÍS.

SE EMPLEARÁ ESTA TÉCNICA ANALÍTICA A CINCO MUESTRAS CERTIFICADAS DE CEMENTOS, LAS CUALES SON:

- *CEMENTO 1880.*
- *CEMENTO 1884.*
- *CEMENTO 1886.*
- *CEMENTO 1889.*
- *BRAMMER X0206.*

ASÍ COMO A DOS MUESTRAS DE CEMENTOS COMERCIALES COMO SON:

- ❖ *CEMENTO TOLTECA.*
- ❖ *CEMENTO CRUZ AZUL.*

CON LAS LECTURAS QUE MUESTRE EL EQUIPO SE REALIZARAN LOS RESPECTIVOS CÁLCULOS MATEMÁTICOS PARA CONOCER LOS VALORES DE PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE METAL QUE HAY EN CADA MUESTRA DE CEMENTO.

CAPÍTULO I

“CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CEMENTO”

1.1 EL CEMENTO EN LA ANTIGÜEDAD.

Los grandes constructores romanos de la antigüedad han dominado, de modo seguro, no sólo la fabricación de obras de albañilería, sino también la de hormigones a partir de cantos, de rodados o de detritos rocosos para las grandes obras al aire libre y las hidráulicas, como lo demuestran sus baños, sus acueductos, puentes y muelles, es tradicional la permanencia de los monumentos de Egipto y en lo que se refiere a construcciones humanas no hay ninguna que se iguale a las pirámides a lo largo del Nilo.

El aglomerante empleado por los primitivos egipcios era un yeso impuro cocido; la caliza calcinada no se usó hasta los periodos griegos y romanos. A veces la cal viva así formada se mezclaba con agua y se usaba sin adiciones posteriores, pero en general la mezclaban con arena, grava, piedra partida, tejas rotas o ladrillo. Probablemente los morteros más primitivos fueron de arena, cal y agua y se usaron solo para unir las estructuras de piedra y ladrillo.

Se establece que se incorporaron al cemento toda clase de agregados en una u otra época y pronto se descubrió que ciertas rocas volcánicas tenían mayor resistencia y duración tanto en aguas dulces como saladas. Los griegos empleaban una toba volcánica de la isla de Santorin; este material llamado tierra de Santorin, ha sido muy estimado entre los constructores. Los romanos usaban un material similar, que se encuentra en gran cantidad alrededor de la bahía de Nápoles, llamado *puzolana*, porque se encontró por primera vez en las

cercanías de Pozzuoli, junto al Vesubio, se refieren a este material, como una especie de arena que “si se mezcla con cal y cascajo se endurece, tanto bajo el agua como en construcciones corrientes”. De esta mezcla están contruidos el Panteón Romano, el Coliseo, la Basílica de Constantino, el Puente del Gard, cerca de Nimes, en el Sur de Francia y otras estructuras que han llegado a nuestros días y han resistido notablemente a los agentes destructores del tiempo¹.



Fig. 1 El Coliseo Romano se construyó con una cantidad de 750,000 toneladas de piedra tallada, 8,000 toneladas de mármol y 6,000 toneladas de cemento. Se inauguró en el año 80 d.C. construido bajo la dinastía de los Flavios².

Alrededor del 1750, las puzolanas eran el “cemento” para la cal blanca, única conocida en aquel tiempo, lo mismo ocurría con el carbono en la metalurgia del hierro, que también se consideraba como un “cemento”, porque, con él, era cementada la superficie del hierro, es decir, eran mejoradas sus características, hecho que recuerda el nombre

de *cementita* dado al carburo de hierro FeC_3 . En aquel tiempo se llamaba *caement* o *cement* a toda sustancia que podía ennoblecer a otra.

El 12 de octubre de 1824 Apsdin patentó el cemento portland como el producto de la calcinación de una mezcla artificial de dos componentes. Con esta designación Apsdin llamó la atención de modo muy intenso sobre su producto, pues la piedra de tinte gris claro procede de la isla de Portland, en la costa sur de Inglaterra, sigue disfrutando su apelativo de “cantera inglesa”.

El cemento hidráulico, como también se le relaciona, comprende a los aglutinantes que fraguan y endurecen una vez que se le agrega agua.

En la elaboración de los cementos hidráulicos intervienen normalmente materias primas como son:

- ❖ Cemento portland: caliza y arcillas.
- ❖ Cemento aluminoso: caliza y bauxita.
- ❖ Cemento sobre sulfatado: escoria granulada de alto horno.
- ❖ Cemento expansivo: clínker portland, escoria, bauxita y yeso.
- ❖ Cemento natural: calizas arcillosas.

El cemento portland es el aglomerante hidráulico de mayor importancia a pesar de que se le conoce desde hace poco más de cien años. En esencia, se obtiene el cemento portland por cocción a $1500^{\circ}C$ de mezclas de caliza con arcilla en proporción adecuada y finamente pulverizadas. El producto de dicha cocción es una especie de escoria (clínker) que después de frío se muele para dar el cemento.

1.2 TIPOS DE CEMENTOS PORTLAND

Tipo I los cementos portland regulares son los productos acostumbrados en la construcción general.

Tipo II son los cementos portland que fraguan a un calor moderado y los resistentes al sulfato se emplean donde es requerido temperatura atenuante de hidratación o para las construcciones generales con concreto que este expuesto a la acción moderada de los sulfatos.

Tipo III los cementos de altas resistencias rápidas (ARR) se elaboran de materias primas con una relación cal-a-sílice mayor que la del cemento del tipo I y con una molienda más fina, a demás, de comprender mayor proporción de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$); lo cual causa endurecimiento más rápido y una evolución de calor más veloz.

Tipo IV son cementos denominados de bajo calor, contienen un porcentaje de silicato tricálcico y de aluminato tricálcico lo que ocasiona que la velocidad de calor disminuya.

Tipo V este tipo de cementos se utilizan con frecuencia cuando se requiere mayor resistencia al sulfato. El contenido de aluminato tricálcico es menor que para los cementos comunes, en consecuencia, el contenido de aluminoferrito tetracálcico es más alto³.

En la tabla 1 se demuestran las especificaciones químicas para los cementos portland.

Tabla 1 Especificaciones Químicas

Constituyentes	Regular tipo I	De calor de endurecido moderado tipo II	De alta resistencia rápida tipo III	De bajo calor de hidratación tipo IV	Resistencia al sulfato tipo V
Dióxido de silicio (%min.)		20.0			
Óxido de aluminio (%máx.)		6.0			*
Óxido férrico (%máx.)		6.0		6.5	*
Óxido de magnesio (%máx.)	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Trióxido de azufre (%máx.)					
Cuando $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ es 8% o menos	2.5		3.5	2.3	2.6
Cuando $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ es mas de 8%	3.0	3.0	4.5		
Perdida en la ignición (% máx.)	3.0		3.0	2.5	3.0
Residuo insoluble (% máx.)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Silicato tricálcico (% máx.)				35	
Silicato dicálcico (%min.)				40	
Aluminato tricálcico (%)		8	15	7	5

El óxido de aluminio no debe exralimitarse 5% y el aluminoferrítico tetracálcico ($4\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) más dos veces la porción de aluminato tricálcico, no debe exceder 20%.

1.3 PROCESO DE OBTENCIÓN

El proceso de obtención del cemento consta principalmente de cuatro etapas las cuales se describen a continuación:

- ❖ *Extracción*, se desmonta y descapota el área que se minara, posteriormente se inicia la etapa de tumba, barrenando la zona de acuerdo a plantillas prediseñadas, posteriormente la roca desquebrajada se rezaga y acarrea a la sección de trituración.
- ❖ *Obtención*, preparación y molienda de materias primas (caliza, marga, arcilla, pizarra, etc.) que aportan los siguientes compuestos minerales: carbonato cálcico (CaCO_3) óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (FeO_3). Se obtiene una mezcla en forma de polvo de los minerales denominada crudo o harina.
- ❖ *Cocción*, la cocción del material crudo se hace en hornos rotatorios hasta alcanzar una temperatura del material cercana a los 1450°C , para ser enfriado bruscamente y obtener un producto intermedio denominado clínker.
- ❖ *Molienda*, la molienda del clínker con otros componentes: yeso, (regulador de fraguado) y adiciones (escorias de alto horno, cenizas volantes, caliza, puzolanas), para dar lugar a distintos tipos de cemento⁴.

I.3.a PROCESO GENERAL DE PRODUCCIÓN

En el proceso general de producción del cemento se basa principalmente de nueve etapas; las cuales se observan en forma general en la figura 2



Fig. 2 Etapas de la producción de cemento

I.3.a.1 ETAPA 1 MATERIAS PRIMAS.

En la figura 3 se muestra en forma grafica la cantidad necesaria para cada tipo de material empleado en la fabricación del clínker.

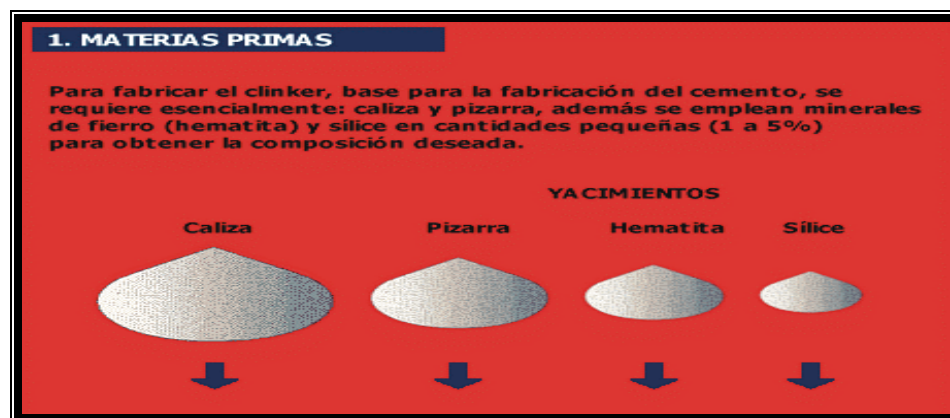


Fig. 3 materias primas

Las fuentes de materia prima más comunes empleadas para la fabricación del cemento portland son para:

- ❖ Cal (CaO)..... calcita, aragonita, calizas, margas.
- ❖ Hierro (Fe_2O_3)..... arcilla, minerales de Fe, costras de laminado.
- ❖ Sílice (SiO_2)..... arcilla, marga, esquistos (Qz-Feld. cuarzo feldespatos), arenas silíceas.
- ❖ Alumina (Al_2O_3)..... .lutitas, esquistos (Qz-Feld).
- ❖ Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) anhidrita, yeso magnesio, calizas y dolomitas.

Los principales compuestos del clínker en el cemento son:

- ❖ *CALIZA*: para la fabricación de cemento se sacan volúmenes muy grandes, porque la caliza representa el 80% de las materias primas que forman el clínker.
- ❖ *PIZARRA*: se le llama pizarra a las arcillas constituidas principalmente por óxidos de silicio (45 a 65%), por óxidos de aluminio (10 a 15%), por óxidos de hierro (6 a 12%) y por cantidades variables de óxido de calcio (4 a 10%).
- ❖ *HEMATITA*: a lo que aporta el mineral de hierro se le llama “Hematita”, aunque pueden ser diversos minerales de hierro.
- ❖ *SÍLICE*: eventualmente se agregan arenas silíceas que contienen de 75% a 90% de sílice, para obtener el óxido de silicio requerido en la mezcla cruda.

1.3.a.2. ETAPA 2 TRITURACIÓN

Para la obtención de las materias primas, las rocas se trituran, muelen y dosifican a fin de que la mezcla resultante tenga la composición química deseada en la figura 4 se muestra el esquema del paso de trituración.



Fig. 4 proceso de trituración de la materia prima.

1.3.a.3 ETAPA 3 PREHOMOGENEIZACIÓN

La prehomogeneización se lleva a cabo mediante un sistema especial de almacenamiento y recuperación de los materiales triturados, se uniforma en tamaño y composición química figura 5



Fig. 5 prehomogeneización de la materia prima

El resultado del análisis de la molienda del polvo crudo indica si es preciso ajustar la dosificación y la finura, ya que la mezcla cruda necesariamente debe conservar cierta relación entre los óxidos de silicio, aluminio, hierro y calcio.

Se lleva un estricto control químico; además, las partículas de caliza no deben ser mayores de 125 micras y las de cuarzo no deben medir más de 45 micras para garantizar una operación normal del horno. Si la mezcla de polvo crudo no es uniforme, el horno tiende a enfriarse o a calentarse demasiado, lo que obliga a justar la velocidad o el flujo de combustible.

1.3.a.4. ETAPA 4 MOLIENDA

En la figura 6 se muestra la distribución del colector, molido y ciclones en la etapa de molienda



Fig. 6 molienda del polvo crudo

1.3.a.5 ETAPA 5 HOMOGENEIZACIÓN

El producto de la molienda se lleva a un sitio homogeneizador, con la finalidad de mejorar su uniformidad; diagrama de la figura 7.



Fig. 7 homogeneización del polvo crudo

1.3.a.6. ETAPA 6 CALCINACIÓN

Los cambios físicos y químicos son graduales, cuando el polvo crudo entra a la cuarta zona del horno cambia su composición química en una suma de compuestos que se llama clínker; la figura 8 muestra el desarrollo de ésta etapa.

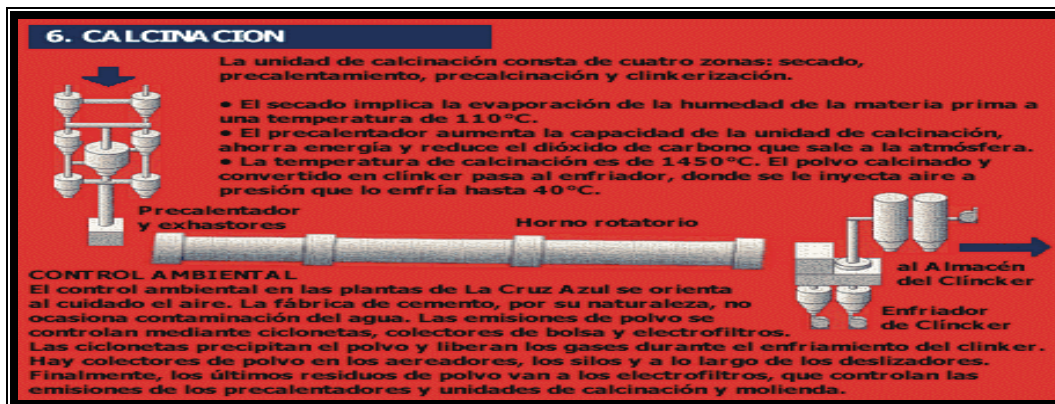


Fig.8 calcinación

La palabra clínker proviene del idioma inglés que significa **escoria**. Se define clínker como el producto obtenido por fusión incipiente de materiales arcillosos y calizos que contengan óxido de calcio, de aluminio, de hierro en cantidades convenientemente calculadas.

1.3.a.7 ETAPA 7 ALMACENAMIENTO

Posteriormente el clínker una vez frío se debe almacenar a cubierto, esto es, para después combinarse con otros materiales. diagrama de la figura 9.

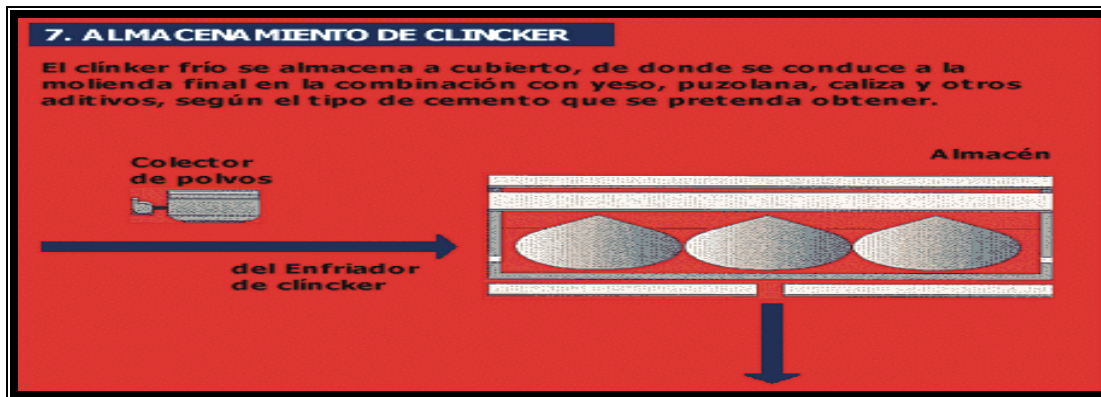


Fig. 9 almacenamiento del clínker.

1.3.a 8 ETAPA 8 TRANSFORMACIÓN DEL CLÍNKER EN CEMENTO

Al material proveniente de la pulverización del clínker se le agrega yeso sin calcinar, esto es, para darle mayor calidad al cemento. Así como materiales que no deben exceder del 1% del peso total y dichos materiales no deben ser nocivos para el comportamiento posterior del cemento.

El yeso empleado es natural, su objetivo primordial es regular la hidratación del cemento mediante una reacción con el aluminato

tricálcico. Al formar el sulfoaluminato tricálcico, la mezcla se hidrata poco a poco y acelera la hidratación del silicato tricálcico.

En su definición las puzolanas se identifican como materiales silíceos o silíceo aluminosos que en sí tienen poco o ningún valor cementante, pero finamente divididos y en presencia de humedad reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a la temperatura ambiente para formar compuestos que sí presentan propiedades cementantes.

Las puzolanas se pueden dividir en dos grupos principalmente estos son:

- ❖ **Grupo I** Puzolanas naturales.- tierras diatomáceas, cenizas, arenas, lapilli, tobas, rocas vítreas.
- ❖ **Grupo II** Puzolanas artificiales.- cenizas volantes, hollín de sílice, ladrillo molido.



Fig. 10 transformación del clínker en cemento

1.3.a.9 ETAPA 9 ENVASE Y EMBARQUE

De los sitios de almacenaje el cemento se transporta por diferentes conductos hasta la zona de ensacadora o silos de carga a granel.



Fig. 11 envase y embarque

1.4 PRODUCCIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

La diferencia mas notable entre el procedimiento empleado en una fabrica que produce cemento natural y en otra de cemento portland, quizá sea el gran cuidado que se necesita en la ultima para vigilar exactamente la composición, para que esta sea una composición ideal esto un asunto de investigación química.

El contenido conveniente de cal esta limitado por la poca resistencia inicial que se obtiene cuando la cal es demasiado baja, y por la inestabilidad de volumen cuando es demasiada alta. Los antiguos cementos tenían menos cal que los modernos, pero la resistencia que desarrollaban, especialmente la inicial, era también mucho menor.

Finalmente han de hacerse series de ensayos para saber si las características físicas de la mezcla son tales que permitan una utilización

económica del material. Así, pues, solo cuando todos estos factores están adecuadamente equilibrados, puede tener éxito el proceso.

Para la producción del cemento portland se necesitan dos tipos de materiales. Uno rico en calcio (calcáreo), como es la piedra caliza, greda, etc., y otro rico en sílice (arcilloso) como es la arcilla. Sin embargo en algunas plantas además de utilizar materiales naturales, emplean la escoria de altos hornos y carbonato de calcio precipitado así como también el uso de arena, bauxita de desecho y mineral de hierro en pequeñas cantidades con la finalidad de ajustar la composición de la mezcla.

Estas materias primas se pulverizan, se mezclan y calientan (se calcinan) en el horno rotatorio para que la escoria (clínker) se forme.

En las industrias cementeras para poder designar a los compuestos de la escoria presentan las siguientes abreviaturas tabla 2⁵:

Tabla 2 Compuestos de la escoria

Formula	Nombre	Abreviatura
2CaO-SiO_3	Silicato bicálcico	C_2S
3CaO-SiO_2	Silicato tricálcico	C_3S
$3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico	C_3A
$4\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Aluminoferrito tetracálcico	C_4AF
MgO	Óxido de magnesio al estado libre	M

I.4.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO

❖ SILICATO TRICÁLCICO

Elevada velocidad de hidratación.

Fuerte calor de hidratación.

Conferir al cemento elevadas resistencias mecánicas en las primeras edades.

Estabilidad química aceptable, aunque menor que la del silicato bicálcico.

❖ SILICATO BICÁLCICO

Pequeña velocidad de hidratación.

Calor de hidratación menor que el del silicato tricálcico.

Conferir buenas resistencias mecánicas a largo plazo.

Buena estabilidad química.

❖ ALUMINATO TRICÁLCICO

Velocidad de hidratación muy elevada (casi instantánea).

Calor de hidratación muy elevado.

Conferir al cemento alguna resistencia dentro de las primeras 24 horas.

Débil estabilidad química frente a los sulfatos y cloruros.

❖ ALUMINOFERRITO TETRACÁLCICO

Elevada velocidad de hidratación.

Calor de hidratación relativamente bajo.

Conferir al cemento una muy escasa o prácticamente nula resistencia mecánica (incluso le disminuye resistencia).

Gran estabilidad frente a cloruros y sulfatos.

El principal constituyente del cemento es C_3S en cuanto a la producción de resistencia, y en su formación, la cal libre presente se reduce a una mínima cantidad. Entre el 20% y 30% de las reacciones se llevan a cabo en la fase fluida final.

Existen dos tipos de procesos para la fabricación de cemento; procesos secos, así como húmedos.

- ❖ Proceso húmedo: aunque es el proceso original, frecuentemente se sustituye por el proceso seco, esto es debido al ahorro de calor, al control exacto y al mezclado de la mixtura cruda que proporciona.
- ❖ Proceso seco: es aplicable especialmente a la roca natural de cemento y a la mezcla de piedra caliza y arcilla. El material seco, pulverizado se vierte directamente en los hornos rotatorios en donde se presentan las reacciones químicas expresadas en la siguiente tabla 3.

Tabla 3. Reacciones Químicas en el Proceso Seco

Temperatura °C	Reacción	Cambio de calor
100	Evaporación del agua libre	Endotérmica
500 y más	Evolución del agua combinada con arcilla	Endotérmica
900 y más	Cristalización de los productos amorfos de la deshidratación de la arcilla	Exotérmica
900 y más	Evolución de dióxido de carbono del carbonato de calcio	Endotérmica
900-1200	Reacción principal entre la cal y la arcilla	Exotérmica
1250-1280	Comienzo de la formación del líquido	Endotérmica
1280 y más	Más líquido y termina la formación de compuesto de cemento	Probablemente exotérmica al hacer el balance

I.4.2 FRAGUADO DEL CEMENTO

Al resultado de complicados fenómenos de hidratación y de hidrólisis que se produce entre las partes minerales del cemento se denomina fraguado del cemento.

El fraguado de las escorias de alto horno se debe a la reacción de los componentes de la escoria con el hidrato de cal, ya sea añadido como tal, ya sea formado durante el fraguado del cemento; se sospecha que de los componentes de las escorias el más importante para el fraguado es el C_2S .

I.4.3 ENSAYO DEL CEMENTO

En las industrias del cemento se hacen continuamente comprobaciones para el control de la producción, y los métodos de ensayo han de servir para comprobar si los datos obtenidos se ajustan al contenido de las Normas reguladoras.

- ❖ Grado de finura del producto.
- ❖ Expansión.
- ❖ Fraguado.
- ❖ Resistencias.
- ❖ Composición química.
- ❖ Contracción.
- ❖ Otras determinaciones.

I.4.4 PROPIEDADES DEL CEMENTO PORTLAND.

La mayor parte de especificaciones del cemento portland limitan su composición química y sus propiedades físicas. La comprensión del significado de algunas de estas cualidades físicas es útil para interpretar los resultados de las pruebas que se efectúan al cemento.

Las propiedades fundamentales de los cementos son sus resistencias mecánicas (compresión, tracción flexión). Pero hay otras propiedades que facilitan o dificultan la conservación o aplicación de estos aglomerantes, como son la resistencia química (al agua de mar, a la selenitosa, a las aguas carbónicas), la velocidad de reacción con el agua (hidratación), que es previa a su aplicación, y el calor desprendido en la hidratación, que si es elevado puede hacer difícil las construcciones de hormigón en grandes masa.

Cabe señalar que un cemento será tanto más resistente cuando más silicatos contenga, pero será tanto más difícil su cocción y obligará a una molienda más fina de las sustancias crudas; más gasto de combustible y más tiempo de molienda (más energía eléctrica). Normalmente los clínker de cemento portland tienen entre 60 y 80% de silicatos. Dentro de una determinada proporción de silicatos, cuanto más predomine el tricálcico tanto más pronto dará sus resistencias el hormigón y tanto más pronto podrá ponerse la obra en servicio.

Algunas de las propiedades de los cementos se mencionan a continuación:

- ❖ **Finura:** influye en el calor liberado y en la velocidad de hidratación del cemento y por lo tanto mayor desarrollo de resistencia. Aproximadamente del 85% al 95% de las partículas del cemento son menores a 45 micras.

- ❖ **Sanidad:** se refiere a la capacidad de una pasta endurecida para conservar su volumen después del fraguado. La expansión destructiva retardada o falta de sanidad se provoca por un sobrante en las cantidades libres de cal o de magnesio.

- ❖ **Consistencia:** esta se refiere a la movilidad relativa de una pasta de cemento recién mezclado o bien a su capacidad de fluir.

1.5 APLICACIONES DEL CEMENTO

El cemento se emplea exclusivamente en el sector de la construcción, esto es, incorporándolo como mortero en las obras o modelado en forma de piezas de construcción.

Con el fin de conseguir determinadas propiedades muy particulares se añaden al cemento ciertos elementos adecuados; como son, las escorias básicas de alto horno que constituyen el material más empleado, ya que estas escorias producen ciertas cualidades al cemento como es la estabilidad frente a la acción provocativa de los sulfatos, bajos calores de fraguado, etc. El Thurament (que son escorias de alto horno) es uno de estos productos con características especiales ya que su adición (finamente molidas) con otras materias en cantidades pequeñas, permiten reducir a la mitad la dosis de cemento a emplearse.

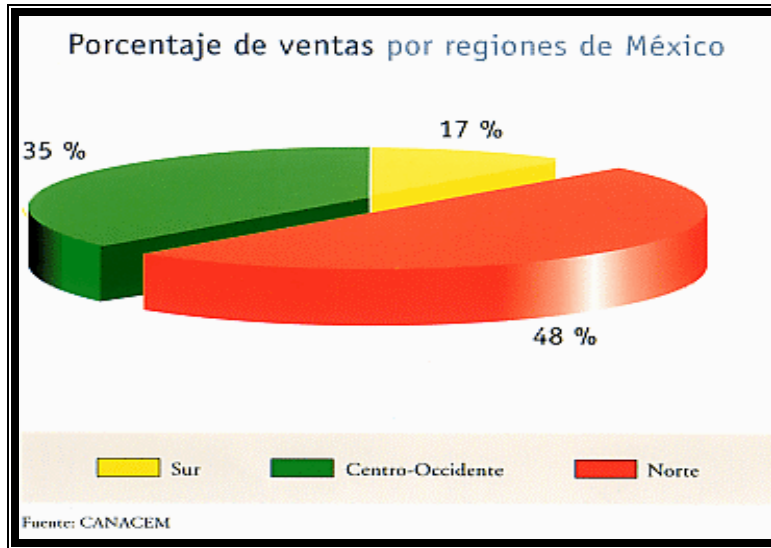
1.6 CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE CEMENTO

La producción de cemento en México alcanzó un nivel sin precedente, al llegar a 35 millones de toneladas en el 2004, un incremento del 9.4% respecto al 2003, revelan datos de la Agencia de Investigaciones Geológicas del Departamento del Interior de EU. De esta manera, la industria cementera nacional se ubicó como la tercera del mundo con el mayor aumento de producción en términos porcentuales.

Los únicos países que en el 2004 superaron a México en el crecimiento de su producción cementera fueron Egipto y Rusia, cuya elaboración de cemento se elevó en 20.3 y 12.2 por ciento, respectivamente.

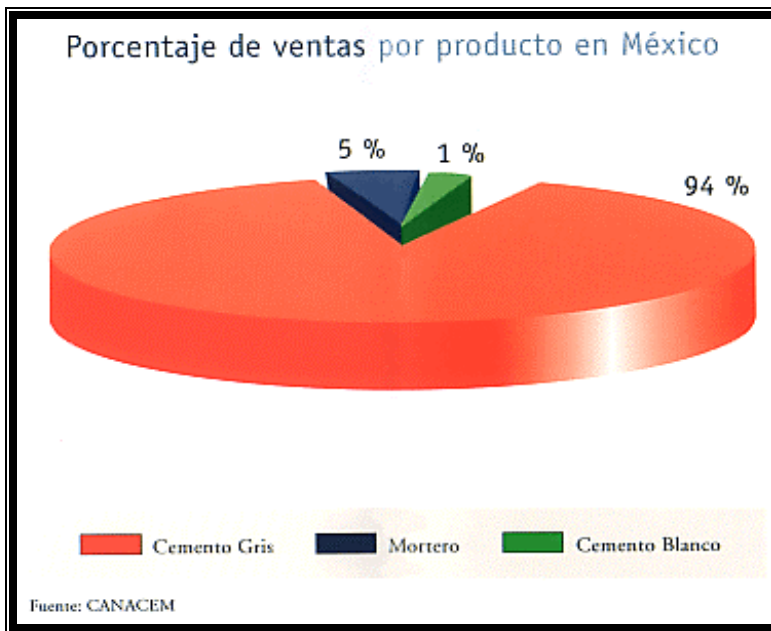
A nivel mundial, la producción de ese material creció 2.6% en comparación con el registro del 2003, informó la agencia estadounidense, en un reporte sobre el mineral en el mundo.

En la grafica 1 se presenta los porcentajes de ventas en México por regiones.



Grafica 1 Porcentaje de ventas en México

En la grafica 2 se presenta las ventas de cemento en México por producto.

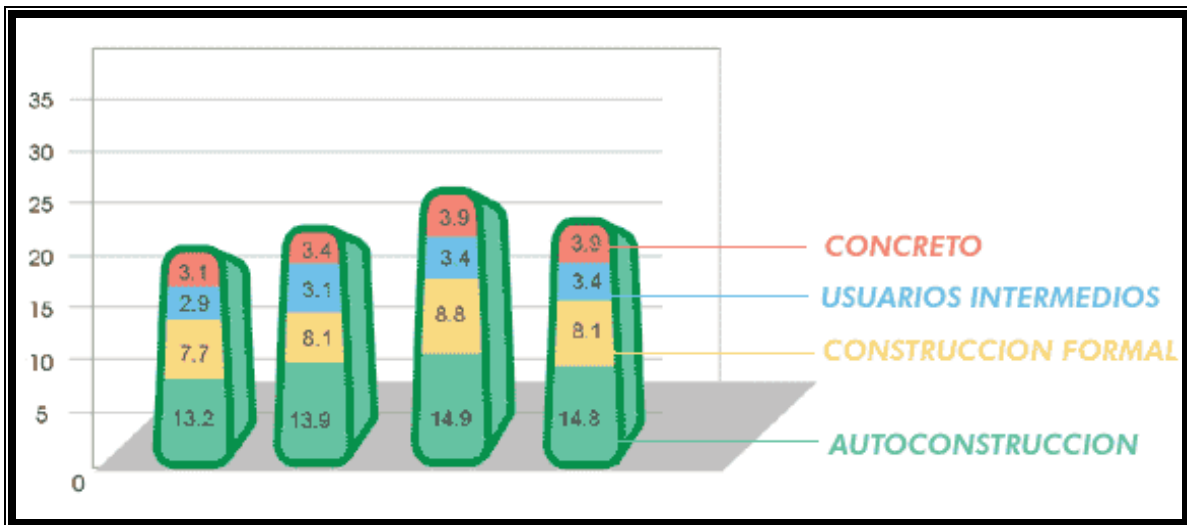


Grafica 2 porcentaje de ventas por producto

1.7 HABITOS DE CONSUMO

En México la mayor parte del cemento se comercializa como ventas al detalle, principalmente en bultos de 50kg a través de distribuidores y contratistas, en comparación con economías desarrolladas en donde la mayor parte de cemento es vendido a granel. En México, las ventas del producto envasado equivalen aproximadamente al 80% de la demanda. De este 80%, el 48% es usado en el sector residencial y el 32% restante es usado en el sector de autoconstrucción.

En la siguiente grafica 3 muestra la evolución del consumo por sectores, en donde se puede observar que el sector de mayor consumo es precisamente el sector de autoconstrucción.



Grafica 3 consumo de cemento por sectores

De hecho, en los próximos años se prevé que el sector de autoconstrucción seguirá siendo el soporte de la demanda de cemento y el mayor crecimiento de la demanda se dará en el sector de la construcción formal de construcción de vivienda y de infraestructura.

Con respecto al crecimiento de la demanda, se estima que la demanda siga creciendo en los próximos años, ya que se espera una convergencia hacia las economías de EUA y Canadá, tal como en el caso de España y la Unión Europea⁶.

1.8 MÉTODOS PARA ANALIZAR QUÍMICAMENTE MUESTRAS DE CEMENTOS

Además de los componentes principales (CaO y SiO_2) y de los secundarios (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , agua) en el cemento hay otras sustancias en pequeña proporción, como son dos puntos álcalis, que suelen provenir de las impurezas feldespáticas de las arcillas; MgO , aportado por la arcilla o la caliza, y peligroso por encima de cierto límite (legalmente un 5%) por la lentitud con que se hidrata la magnesia calcinada y la dilatación que la acompaña; CaO libre, por exceso en la dosificación, o defecto de cocción o enfriamiento lento del clínker, que también hace expansivo al cemento. Otros componentes menores son TiO_2 y P_2O_5 .

Se muestra en la tabla 4 la Norma Oficial Mexicana y especificaciones para realizar el análisis químico a los cementos⁷

Tabla 4 Norma Oficial Mexicana-C-131-1976

NORMA	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	TIPO DE METODO	ELEMENTOS A ANALIZAR
Determinación del análisis químico de cementos hidráulicos (NOM-C-131-1976) (ASTM Designation: C114-9)	Diluciones	Métodos de referencia. Métodos opcionales.	Si, Al, Fe, Ca, Mg, S

Los métodos de referencia se requieren para hacer análisis en aquellos casos en que se discutan los requisitos de las especificaciones químicas. Los métodos opcionales se proponen para quienes deseen usar procedimientos mas cortos o mas convenientes que los métodos de referencia para determinaciones rutinarias de ciertos constituyentes.

Las muestras de cementos son sometidos a la disolución total en ácido clorhídrico para asegurar la disolución total.

CAPÍTULO II

“ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP)”

II.1 TEORIA DE EMISION ATOMICA.

Niels Bohr, un físico danés, fue el primero en formular una teoría de la estructura atómica usando la noción de los niveles de energía de los electrones para explicar los espectros atómicos. Bohr escogió el hidrógeno para su modelo teórico, debido a que es el átomo más simple (un protón y un electrón) y porque produce el espectro atómico más sencillo.

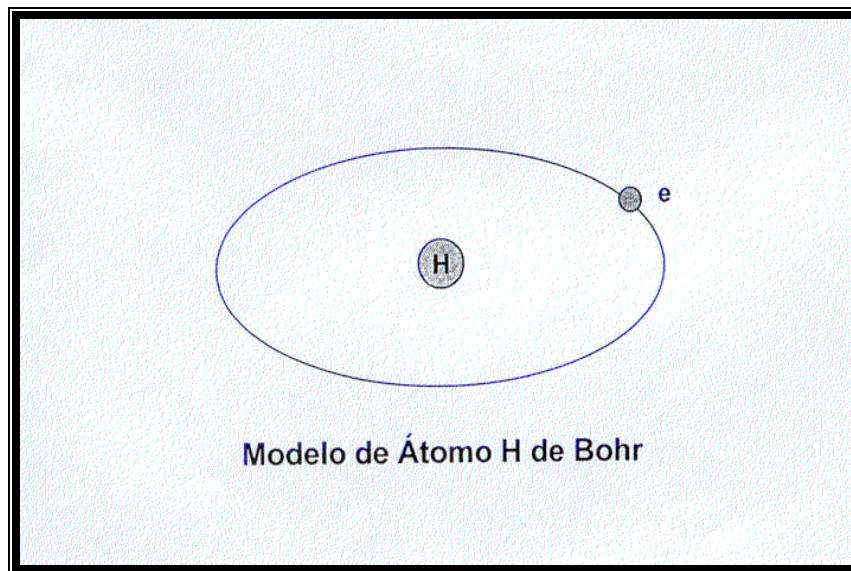


Fig. 12 Teoría de Emisión

La teoría de Bohr proponía un modelo de “sistema solar” para el átomo de hidrógeno, donde el electrón fuera capaz de viajar alrededor del núcleo en órbitas de dimensiones y energía fijas. Como el electrón y

el protón se atraen mutuamente, a mayor órbita, considerable es la energía del electrón⁸.

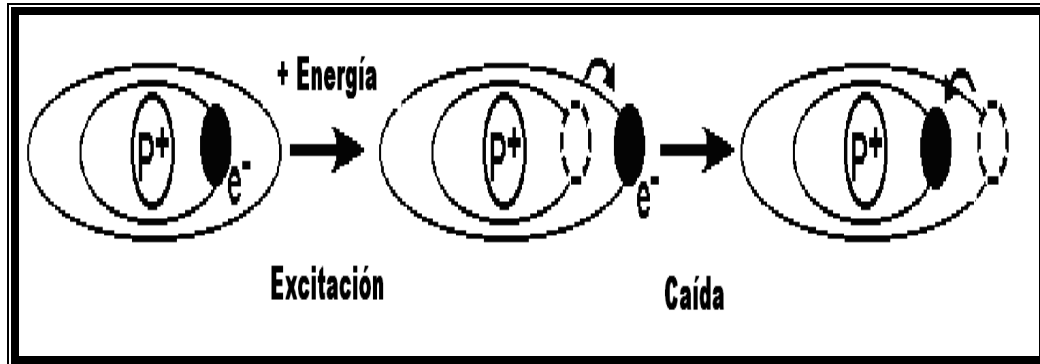


Fig. 13 Modelo atómico de Bohr cuando un átomo absorbe energía, el electrón salta a un nivel de mayor energía y para cada caída este cambia a una cantidad de energía específica en forma de un fotón con una frecuencia adecuada.

II.2 INTRODUCCION DE ESPECTROSCOPIA DE EMISION OPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE ICP-OES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY)

Al poner en contacto algunas sales con la flama de un mechero de Bunsen se puede apreciar que la misma adquiere un color. De la misma forma, las sales de sodio fructifican una flama amarilla, las de calcio una rojo ladrillo, etc. En el siglo pasado se encontró que los espectros ópticos de estas flamas vistosas contienen rasgos o bandas características de los elementos presentes. A principios del siglo XX, con el desarrollo de la mecánica cuántica se halló que las líneas provenían de transiciones electrónicas de los átomos, como consecuencia ahora se sabe que la flama amarilla del sodio es el resultado de las líneas a 588.995 nm y 589.592 nm irradiadas por los átomos de sodio.

En 1859 Bunsen y Kirchhoff establecieron la espectroscopia de flama como un medio sensible y específico para reconocer ciertos elementos. Bunsen reveló el rubidio y el cesio en aguas minerales alemanas luego de mirar líneas en el espectro de la flama que no podía asignar a ningún elemento sabido.

Las fuentes de plasma son relativamente nuevas, y se desarrollaron ampliamente durante la década de 1970.

Las fuentes de plasma presentan diversas ventajas respecto a los métodos de emisión clásicos de arco y de chispa. Tal vez la más importante sea la mayor reproducibilidad de las condiciones de atomización, lo que con frecuencia da lugar a precisiones mejores por un factor de diez o más. La mayor ventaja de las fuentes de arco y chispa es la que se adapta más fácilmente a la atomización directa de muestras difíciles como: materiales refractarios, minerales, vidrios y aleaciones, sin necesidad de un tratamiento de la muestra.

Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón que se emplea en los análisis de emisión, los iones argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad.

Los iones de argón, una vez que se han formado en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar a ser de 10000 °K. En espectroscopia de plasma de argón se han empleado tres tipos de fuentes de alimentación

- ❖ Una consiste en una fuente de corriente continua (DC) capaz de mantener una intensidad de varios amperios entre los electrodos sumergidos en una corriente de argón.
- ❖ La segunda y la tercera utilizan potentes campos de radiofrecuencias y de microondas a través de los cuales fluye el argón.
- ❖ De estas tres fuentes, la de radiofrecuencias, o de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), es la fuente que parece ofrecer mayores ventajas en relación con la sensibilidad y la ausencia de interferencias. Por otra parte, la fuente de plasma de corriente continua (DCP) tiene la virtud de la simplicidad y del bajo costo.

En la actualidad se encuentran con equipos que tienen doble visión esto es axial o radial lo que permite tener una mayor visión a pesar de esta ventaja, es poco probable que los métodos de emisión basados en fuentes de alta energía desplacen totalmente a la absorción atómica de llama. De hecho, los métodos de absorción atómica y emisión atómica resultan ser complementarios.

Entre las ventajas de los procedimientos de absorción atómica se encuentran las de requerir equipos más simples y menos caros, con menores costos de operación, una precisión mayor, sin requerir una gran habilidad por parte del operador.

II.3 NATURALEZA DEL PLASMA

Debido a que la temperatura del plasma varía con la localización dentro del plasma, la sensibilidad óptima para cada elemento se observa en diversas alturas del plasma, estas zonas son las siguientes:

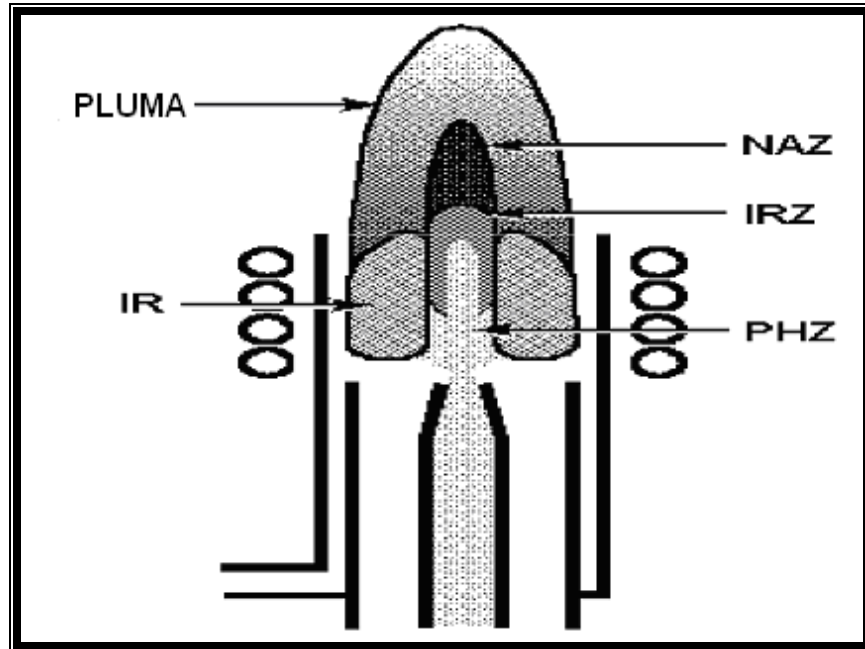


Fig. 14 Zonas en el ICP. IR Región de Inducción. PHZ Zona de Pre calentamiento. IRZ Zona de Radiación Inicial. NAZ Zona Analítica Normal.

- ❖ *Zona de Pre calentamiento (PHZ):* es la zona comprendida por los primeros milímetros donde comienza el plasma. Es el primer contacto entre la muestra y el plasma. Ocurre aquí la desolvatación. Seguido por la fusión y vaporización de los sólidos. El vapor es reducido a átomos.
- ❖ *Zona de Radiación Inicial (IRZ):* esta región se extiende de 6 a 12 mm arriba de la bobina, dependiendo de los parámetros de

operación del plasma, y es más caliente que la zona PHZ. En IRZ se tiene la suficiente energía para excitar a los átomos formados en la zona PHZ y llevarlos a los niveles de energía más elevados.

- ❖ *Zona Analítica Normal (NAZ)*: esta demarcación se extiende del borde superior de la zona IRZ hasta alrededor de 20 mm arriba de la bobina. Una fracción de los átomos de la muestra se ioniza y se observan líneas de emisión cuando estos átomos regresan al estado basal. Esta zona es brillante y algo transparente. Esta zona es conocida como canal axial.

- ❖ *Pluma*: en este término del plasma hay un decremento en la temperatura, los átomos han comenzado a emigrar hacia fuera y el canal axial no está definido claramente. La pluma es una zona difusa de átomos que tienen transiciones de baja energía. Esta zona es más transparente que la zona NAZ y es difícil de apreciar.

La localización de las zonas del plasma depende fuertemente de las condiciones de operación del plasma. Los dos parámetros más importantes son la velocidad del flujo del gas nebulizador y la potencia RF (fuente de radiofrecuencia).

El gas del nebulizador actúa como acarreador de la muestra en aerosol. Si se cambia la velocidad del flujo del nebulizador, se afecta a la temperatura del canal axial y el tiempo de residencia de la muestra. Cuando se incrementa la velocidad del flujo, disminuyen la temperatura y el tiempo de residencia, debido a que el plasma tiene menos tiempo para calentar una mayor cantidad de gas.

El nivel de potencia RF incidente determina la cantidad de energía disponible para calentar una cantidad mayor de gas.

El proceso que ocurre desde que se tiene una solución hasta que obtienen emisiones de átomos libres o iones consta de varias etapas. Inicialmente la solución se nebuliza, luego las gotas de aerosol se evaporan y forman partículas sólidas de soluto. Subsecuentemente estas partículas se vaporizan y se descomponen en moléculas las cuales después se disocian en átomos libres. Es necesario que los átomos reciban energía adicional para que sus electrones se exciten a estados de energía superiores, lo que permitirá que los átomos puedan emitir trazos espectrales característicos.

Los átomos pueden alcanzar la energía suficiente para ionizarse. Los iones formados se pueden excitar y posteriormente emitir líneas espectrales con características particulares.

Para obtener la más alta sensibilidad y una repetibilidad analítica, se deben optimizar todos los factores que perjudican la producción de iones y átomos y su excitación; estos elementos deben mantenerse constantes durante la determinación analítica; estos factores son nebulización, desolvatación, vaporización, disociación y atomización, así como la excitación e ionización.

II.4 INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA

La muestra se introduce dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0,3 a 1,5 L/min. a través del tubo central. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente o por una chispa, o un polvo fino. Con frecuencia, la mayor fuente de ruido en un método de ICP-OES se origina en la etapa de la introducción de la muestra.

El dispositivo que más se utiliza para la inyección de la muestra, tiene una construcción semejante a la de los nebulizadores que se emplean en los métodos de llama. La figura 15 muestra uno de estos

dispositivos típico, en este caso, la muestra se nebuliza por el flujo de argón, y las finas gotitas que resultan se introducen dentro del plasma. También se han producido aerosoles a partir de sólidos y líquidos mediante un nebulizador ultrasónico.

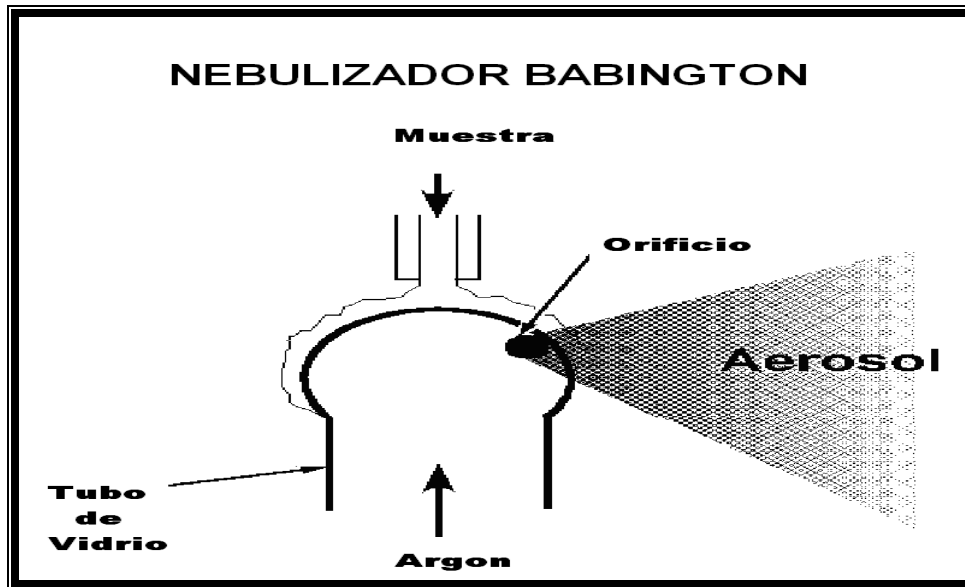


Fig. 15 Nebulizador Babington

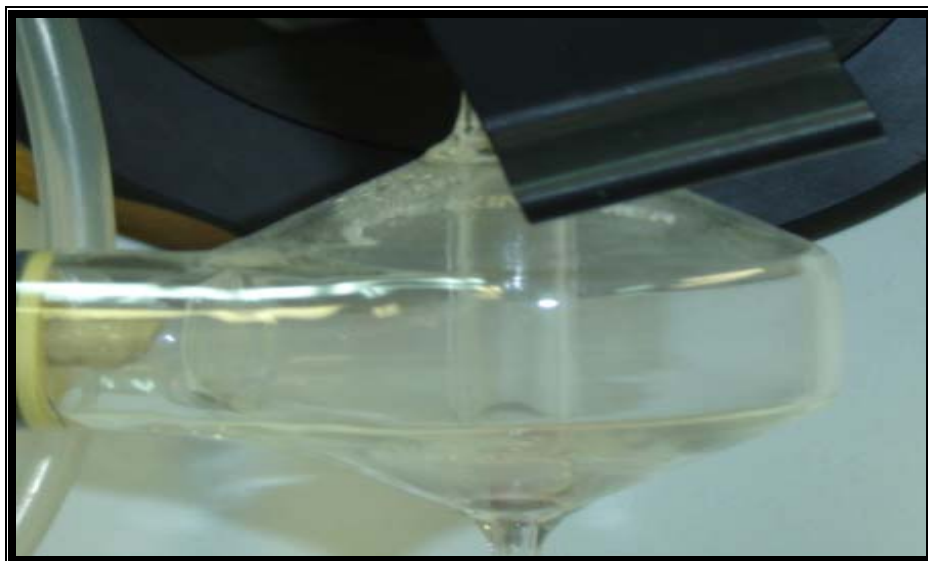


Foto 1 Nebulización de la muestra.

II.5 ESPECTROS Y ASPECTO DEL PLASMA

Un plasma característico tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso, que termina en una cola en forma de llama. El núcleo, que se extiende algunos milímetros por encima del tubo, consiste en una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del argón. El origen de la emisión continua proviene aparentemente de la recombinación de los electrones con el argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente. Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción. En esta zona la radiación de fondo está claramente libre de las líneas del argón y resulta adecuada para el análisis. La mayoría de las líneas más sensibles de los analitos en esta zona del plasma provienen de iones como Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} y Mn^{2+} .

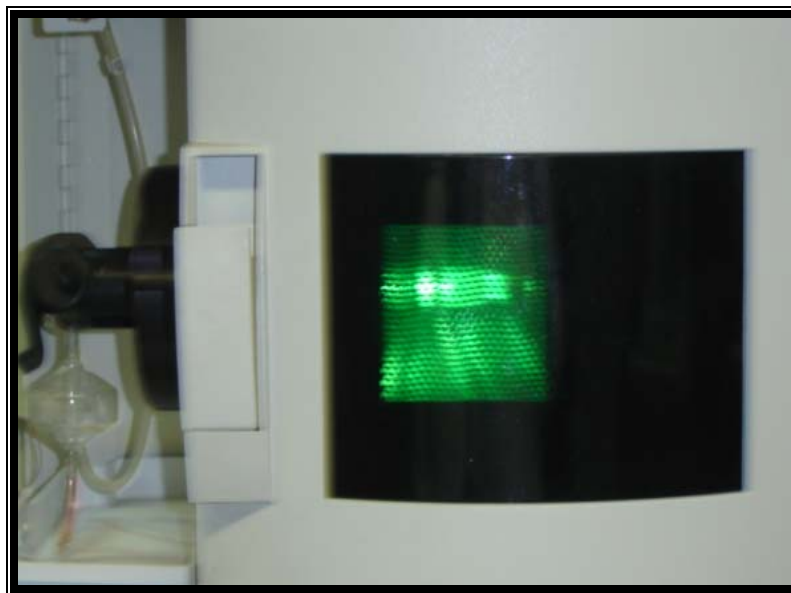


Foto 2 Aspecto del plasma analizando una muestra orgánica.

II.6 INTERFERENCIAS

Existen diferentes interferencias en los análisis espectrométricos que son:

- ❖ *Química:* la temperatura tan elevada que se alcanza en un plasma (10000⁰C), elimina las interferencias químicas y esta es la razón por la cual se alcanza buenos límites de detección para los elementos refractarios.
- ❖ *Físicas:* las interferencias físicas causan variación en la luz emitida por la misma concentración de un elemento debido a las diferencias de matriz entre estándares y muestras. A medida que se incrementa la acidez de una solución, su fuerza se incrementa y la nebulización se hace menos eficiente.
- ❖ *De ionización:* debido a que el plasma contiene una gran cantidad de electrones, las interferencias de ionización prácticamente no existen.
- ❖ *Espectral:* esta interferencia se presenta cuando la línea analítica de interés es traslapada por alguna línea de los elementos presentes en la muestra, de esta forma se obtendrá una concentración del analito más elevada que la concentración real.

Para detectar estas interferencias se deberá observar detenidamente el espectro del elemento a la longitud de onda de interés; para corregir la misma se suele cambiar a una longitud de onda donde no emita el elemento interferente.

II.7 PARAMETROS DEL EQUIPO

La fuerza de la emisión de las longitudes de onda dependen esencialmente de los parámetros de ejecución. Por tal motivo, es importante optimizar los requisitos de evolución del equipo claro esta dependiendo de la muestra a analizar.

Estos parámetros que tiene mucha importancia son: la potencia del plasma, el flujo de gas del plasma, la presión del nebulizador; sin embargo, el paso inicial para llegar a la optimización es la clasificación de la longitud de onda.

Para hacer mas clara la selección de la longitud de onda, se puede recurrir a tablas en donde se tome en cuenta el BEC. El BEC (Background Equivalent Concentration) es la concentración del analito que da una señal de emisión que es igual a la intensidad del fondo del plasma en la longitud de onda seleccionada.

La intensidad de la emisión varía de acuerdo a la región *observada* en el plasma. La posición de observación óptima no es la misma para todas las longitudes de onda, debido a que cada longitud de onda tiene diferentes características relativas a la posición en el plasma.

El nivel de *potencia* es otro parámetro critico que puede incrementar la señal de las longitudes de onda; una potencia alta incrementara la intensidad de la misma, debido a que la energía alta del plasma promoverá a las transiciones de energía alta. La emisión de fondo también tienden a aumentar con la potencia .Generalmente sucede que a mayor longitud de onda, mayor emisión de fondo.

Cuando se incrementa otro parámetro como es el *flujo de gas del plasma* se incrementa el tamaño de la zona analítica del plasma.

II.8 APLICACIONES DEL ICP

Los usos de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) se han agrupado en seis categorías generalizadas: *Agrícola y alimentos, biológico y clínico, geológico, ambiental y aguas, metales, y orgánicos.*

La flexibilidad de ICP-OES le hace una buena técnica analítica para una variedad amplia de usos. Esta maleabilidad es debida no solamente al gran número de elementos que se puedan determinar rápidamente pero también a la variedad amplia de tipos de la muestra que se puedan analizar usando la técnica de ICP-OES.

METALES

ICP-OES se utiliza extensamente para la determinación de componentes elementales en metales y materiales relacionados. La técnica se utiliza para el análisis de materias primas, del control de producción, y del control de calidad para los productos finales⁹.

CAPÍTULO III

“DESARROLLO EXPERIMENTAL”

Una compañía cementera importante del país la cual esta interesada en que la técnica analítica ya mencionada pueda ser introducida en esta rama de la industria fue la que proporciono las muestras de cemento.

Las muestras fueron: cemento 1880, cemento 1884, cemento 1886, cemento 1889, brammer X0206, harina cruda, harina cruda cemento Apasco y muestras de cemento Cruz Azul y Tolteca. Los cuatro primeros cementos son estándares certificados que tienen una composición química conocida de acuerdo a NIST (National Institute of Standards and Technology), esta información se encuentra en el Apéndice B de este trabajo.

En la siguiente tabla se muestra la composición química de cada muestra de cemento.

Tabla 5 Composición química de las muestras de cementos.

Compuesto	Cemento 1880 (%en peso)	Cemento 1884 (%en peso)	Cemento 1886 (%en peso)	Cemento 1889 (%en peso)	Brammer X0206 (%en peso)
CaO	63.1	64.15	67.58	65.25	55.67
SiO ₂	19.8	23.25	22.59	20.5	24.28
Al ₂ O ₃	5.03	3.34	4.03	5.71	6.52
Fe ₂ O ₃	2.91	3.32	0.32	2.68	3.21
MgO	2.69	2.38	1.64	1.41	2.88
TiO ₂	0.23	0.17	0.2	0.22	0.383
SrO	0.06	0.06	0.12	0.21	0.112
Mn ₂ O ₃	0.08	0.12	0.017	0.25	0.064*

Nota:

* corresponde para el compuesto químico de Mn₃O₄.

Ahora se presenta paso a paso el procedimiento previo realizado a las muestras para poder iniciar los análisis químicos por el equipo ICP-OES.

III.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para que el equipo ICP-OES pueda iniciar los análisis químicos de cualquier tipo de muestra es necesario que esta se encuentre en forma líquida, así que las muestras de cementos fueron disueltas (es correcto también usar el término de digestión para referirse a la disolución de las muestras) por medio de un horno de microondas marca PERKIN-ELMER modelo MULTIWAVE, ubicado en el área de postgrado de la Facultad de Química en el laboratorio 103.

La teoría respecto al calentamiento de muestras por microondas se presenta en el Apéndice A.

La instrumentación del horno de microondas consta de un carrusel con seis tubos de teflón, el teflón tiene la característica de resistir altas temperaturas (250 °C) y presiones (40 bar.). Para realizar una corrida en el horno de microondas es necesario pesar las muestras, y colocarlas dentro de los tubos.

Tabla 6 Pesos para cada muestra.

Tipo de cemento	Peso muestra
CEMENTO 1880	0.1078g
CEMENTO 1884	0.1024g
CEMENTO 1886	0.1013g
CEMENTO 1889	0.1018g
BRAMMER X0206	0.1031g
CEMENTO CRUZ AZUL	0.1032g
CEMENTO TOLTECA	0.1035g
HARINA CRUDA	0.1018g
HARINA CRUDA CEMENTO APASCO	0.1011g

De los seis tubos de teflón uno de ellos es denominado “blanco”, el blanco lo único que contiene son los ácidos que se van a necesitar para diluir las muestras, el blanco consistió en la misma cantidad en mililitros de ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, se emplean con frecuencia estos ácidos para la disolución de carbonatos y rocas carbonatadas y para el ataque de algunos cementos, escorias, vidrios, sulfuros mineros, silicatos y así tener una buena dilución que ayude a una perfecta lectura por parte del equipo ICP-OES.

Después de haber determinado los pesos en gramos de cada muestra, estas fueron colocadas dentro de cada tubo de teflón que a su vez fueron colocados dentro de vasos de cerámica y se le agregaron 3 ml de HNO₃, 3 ml de HCl, 1 ml de HF, los vasos fueron colocados en el carrusel y por último se aseguró que las muestras estuvieran hasta el fondo del tubo, porque si quedan en la parte superior del tubo al

momento de iniciarse el proceso del calentamiento por microondas, las muestras que tienen los ácidos, producen una especie de espuma y por la presión y la temperatura tan elevadas botan los tapones, en ese momento se detiene el proceso de digestión y como resultado el tubo de teflón, la tapa y el vaso de cerámica quedan inservibles y se tienen que desechar.

Tabla 7 Nombre y número de las muestras

NÚMERO DE MUESTRAS	NOMBRE DE LA MUESTRA
1	BLANCO
2	CEMENTO 1880
3	CEMENTO 1884
4	CEMENTO 1886
5	CEMENTO 1889
6	BRAMMER X0206
7	HARINA CRUDA
8	HARINA CRUDA CEMENTO APASCO
9	CEMENTO CRUZ AZUL (COMERCIAL)
10	CEMENTO TOLTECA (COMERCIAL)



Foto 3. Muestras de los cementos certificados.

III.2 DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS

Para iniciar el proceso para digerir las muestras es necesario determinar el tipo de programa que se le indicara al horno de microondas dependiendo del tipo de muestra, para este caso el programa que se utilizo es denominado como “PAAR005H limestone” y tiene los siguientes parámetros de operación:

- ❖ Temperatura máxima: 250 °C.
- ❖ Tiempo total de operación: 31 minutos.
- ❖ Presión: 75 bar.
- ❖ Potencia: 400 W en el primer paso durante 6 segundos después a 900 W durante 10 segundos y durante 15 segundos un periodo de enfriamiento.
- ❖ Peso máximo de muestra: 0.4 gramos.

Una vez concluida la primera etapa de la dilución de las muestras se le agrego 4 ml de una solución saturada de ácido bórico. Se inicia el proceso por segunda vez pero ahora el programa tiene una denominación de “PAAROO4M complexation” con los siguientes parámetros de operación:

- ❖ Temperatura máxima: 220 °C.
- ❖ Tiempo total de operación: 25 minutos.
- ❖ Presión: 30 bar.
- ❖ Potencia: 1000 W durante 10 segundos seguido por un periodo de enfriamiento de 15 segundos.

III.3 PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN.

La preparación de los estándares de calibración es de mucha importancia para el inicio de los análisis químicos ya que los estándares sirven de forma comparativa para los resultados experimentales.

Se toman como base estándares ya elaborados por compañías, las cuales los determinan por multielementales y monoelemental.

El envase de plástico de cada estándar esta etiquetado con el nombre y cantidad presente de cada elemento químico (cuando son multielementales), cantidad en miligramos por litro, el volumen de dilución, algunas indicaciones de su uso, la fecha de caducidad del estándar y el nombre de la compañía quien lo preparo.

Para la preparación de los estándares que fueron necesarios, primero se tomo en cuenta la composición química de cada cemento, se decidió preparar tres tipos de estándares, esta preparación es en base a la curva de calibración que indica el programa con el que cuenta el equipo, los estándares tienen diferentes cantidades (mg/l) de cada elemento base del compuesto químico del cemento, estos valores son el

producto de los cálculos matemáticos utilizando las concentraciones de los estándares comerciales y las concentraciones que se desean y aforando a un volumen de cien mililitros.

En la tabla 8 se presenta las concentraciones en partes por millón de los estándares necesarios.

Tabla 8 Estándares de calibración

Compuesto	std.1 ppm	std.2 ppm	std.3 ppm
CaO	400	450	500
SiO ₂	75	100	125
Al ₂ O ₃	5	10	20
Fe ₂ O ₃	5	10	20
MgO	10	15	20
TiO ₂	0.5	1	5
SrO	0.5	1	5
Mn ₂ O ₃	0.5	1	5

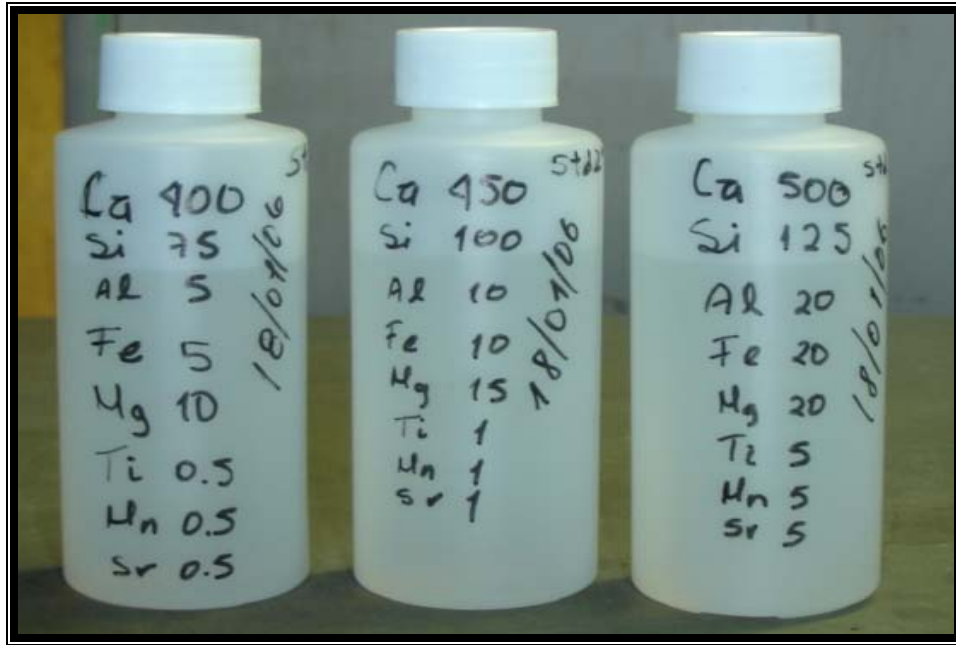


Foto 4 Estándares listos para iniciar el análisis químico.

III.4 PARAMETROS DE OPERACION DEL EQUIPO DE ICP-OES

Ya obtenidas las soluciones acuosas de las muestras, el equipo ICP-OES cuenta con un software “PerkinElmer WinLab 32” en donde se especifica el nombre del análisis a realizar, el tipo de vista del plasma, el número de muestras, el peso y volumen de dilución de las muestras, cuantos elementos se van a analizar, en si todos los parámetros de operación los cuales se presentan a continuación:

- ❖ Flujo del gas purga: normal
- ❖ Tiempo de retraso de lectura: 40 segundos.
- ❖ Número de replicas: 3.
- ❖ Tipo de lectura: automática.
- ❖ Tiempo mínimo de lectura: 1 segundo.
- ❖ Tiempo máximo de lectura: 5 segundos.

Los parámetros de operación del Plasma se especifica a continuación:

- ❖ Flujo del plasma: 15 min/l.
- ❖ Flujo del gas auxiliar: 0.2 min/l.
- ❖ Flujo del gas nebulizador: 0.5 min/l.
- ❖ Potencia del nebulizador: 1300 watts.
- ❖ Vista del plasma: radial.

CAPÍTULO IV

“ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

Los valores obtenidos por el equipo ICP-OES para las dos muestras de cementos comerciales, de la harina cruda y de la harina cruda cemento Apasco se incluyen en la tabla siguiente solo para información.

Tabla 9 Resultados experimentales para las muestras de cementos comerciales y para los dos tipos de harina cruda.

Elemento químico (λ =longitud de onda)	CEMENTO CRUZ AZUL (VALORES MOSTRADOS POR EL ICP-OES EN ppm)	CEMENTO TOLTECA (VALORES MOSTRADOS POR EL ICP-OES EN ppm)	HARINA CRUDA (VALORES MOSTRADOS POR EL ICP-OES EN ppm)	HARINA CRUDA CEMENTO APASCO (VALORES MOSTRADOS POR EL ICP-OES EN ppm)
Ca(λ =317.933nm)	385.8	365.2	303.4	310.5
Si(λ =251.611nm)	156.9	143.1	70.24	76.3
Al(λ =396.159nm)	34.76	39.22	18.26	17.42
Fe(λ =239.562nm)	25.64	21.46	15.17	14.27
Mg(λ =280.271nm)	6.42	8.13	8.43	5.96
Ti(λ =334.940nm)	1.48	1.97	1.02	1.02
Sr(λ =407.771nm)	0.58	0.58	2.19	0.30
Mn(λ =257.610nm)	0.54	0.51	0.17	0.09

De la tabla 10 a la tabla 14 se muestran los resultados experimentales donde se observan el porcentaje del compuesto en el cemento, el porcentaje de metal en el cemento, el porcentaje de metal experimental, la cantidad de recuperación de metal los cuales se encuentran dentro del rango del 50% al 106%, la longitud de onda para cada elemento, el promedio de los porcentajes de recuperación de metal, la desviación estándar y el coeficiente de variación para las tres corridas que se realizaron.

De los datos mostrados en las tablas (10-14) se observa lo siguiente:

- ❖ Para la muestra de cemento 1880 el magnesio, el titanio y el estroncio tienen el porcentaje de recuperación de metal entre el rango del 56% y 79% y el aluminio presenta el porcentaje de recuperación de metal mas bajo con respecto a todas las muestras dentro de las tres corridas.

- ❖ Para la muestra de cemento 1884 el magnesio tiene para las tres corridas el porcentaje de recuperación de metal bajo; los seis elementos restantes tienen porcentajes de recuperación de metal aceptables porque se encuentran entre el rango del 90% y 103%.

- ❖ Para la muestra de cemento 1886 el manganeso tiene un valor bajo de porcentaje de recuperación de metal con respecto a las tres corridas; el estroncio tiene en la primera corrida un porcentaje alto de recuperación de metal, en la segunda corrida tiene un decremento y para la tercera corrida tiene un incremento en el porcentaje de recuperación de metal.

- ❖ Para la muestra de cemento 1889 el calcio, el silicio y el manganeso tienen el porcentaje de recuperación de metal aceptables por estar dentro del rango del 91% y 102%.

- ❖ Para la muestra de cemento brammer X0206 el hierro tiene el porcentaje de recuperación de metal dentro de lo esperado así como el calcio, el silicio, el aluminio, el magnesio, el titanio y el manganeso.

Tabla 10 Cemento 1880

VALOR DE CERTIFICADO COMO COMPUESTO (% EN PESO)		VALOR COMO ELEMENTO (% EN PESO)		LONGITUD DE ONDA CARACTERÍSTICA PARA CADA ELEMENTO (nm)		VALOR EXPERIMENTAL PARA CADA CORRIDA (% EN PESO)			% DE RECUPERACIÓN DE METAL PARA CADA CORRIDA			PROMEDIO DE LAS TRES CORRIDAS	DESVIACION ESTÁNDAR DE LAS TRES CORRIDAS	COEFICIENTE DE VARIACION DE LAS TRES CORRIDAS
						1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA	1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA			
CaO	63.1	Ca	45.09	Ca	317.933	35.11	44.25	41.82	77.85	98.13	92.75	89.57	8.58	9.57
SiO ₂	19.8	Si	9.25	Si	251.611	9.63	9.20	---	104.13	99.40	---	101.76	2.36	2.32
Al ₂ O ₃	5.03	Al	2.66	Al	396.159	1.42	1.54	1.50	53.55	57.92	56.7	56.05	1.83	3.26
Fe ₂ O ₃	2.91	Fe	2.03	Fe	239.562	1.99	2.03	1.89	98.08	100.22	93.25	97.18	2.91	2.99
MgO	2.69	Mg	1.62	Mg	280.271	1.16	1.22	1.29	71.68	75.8	79.57	75.68	3.22	4.25
TiO ₂	0.23	Ti	0.13	Ti	334.940	0.08	0.08	---	58.78	63.51	---	61.1	2.36	3.86
SrO	0.06	Sr	0.05	Sr	407.771	0.03	0.03	---	61.11	---	74.07	67.59	6.48	9.58
Mn ₂ O ₃	0.08	Mn	0.05	Mn	257.610	0.05	0.05	0.05	101.66	105	103.33	103.33	1.36	1.31

Tabla 11 Cemento 1884

VALOR DE CERTIFICADO COMO COMPUESTO (% EN PESO)		VALOR COMO ELEMENTO (% EN PESO)		LONGITUD DE ONDA CARACTERÍSTICA PARA CADA ELEMENTO (nm)		VALOR EXPERIMENTAL PARA CADA CORRIDA (% EN PESO)			% DE RECUPERACIÓN DE METAL PARA CADA CORRIDA			PROMEDIO DE LAS TRES CORRIDAS	DESVIACION ESTÁNDAR DE LAS TRES CORRIDAS	COEFICIENTE DE VARIACION DE LAS TRES CORRIDAS
						1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA	1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA			
CaO	64.15	Ca	45.84	Ca	317.933	45.93	45.84	45.34	100.18	99.99	98.89	99.68	0.56	0.57
SiO ₂	23.25	Si	10.86	Si	251.611	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Al ₂ O ₃	3.34	Al	1.76	Al	396.159	1.77	1.76	1.76	100.16	99.94	99.72	99.94	0.17	0.17
Fe ₂ O ₃	3.32	Fe	2.32	Fe	239.562	2.02	1.94	1.85	87.25	83.92	79.72	83.63	3.08	3.68
MgO	2.38	Mg	1.43	Mg	280.271	0.97	0.99	0.99	67.86	69.63	69.57	69.02	0.82	1.18
TiO ₂	0.17	Ti	0.10	Ti	334.940	0.09	0.08	---	89.42	83.65	---	86.53	2.88	3.33
SrO	0.06	Sr	0.05	Sr	407.771	0.04	---	0.05	96.07	---	101.96	99.01	2.95	2.97
Mn ₂ O ₃	0.12	Mn	0.08	Mn	257.610	---	0.07	0.08	---	95.29	97.64	96.45	1.17	1.21

Tabla 12 Cemento 1886

VALOR DE CERTIFICADO COMO COMPUESTO (% EN PESO)		VALOR COMO ELEMENTO (% EN PESO)		LONGITUD DE ONDA CARACTERISTICA PARA CADA ELEMENTO (nm)		VALOR EXPERIMENTAL PARA CADA CORRIDA (% EN PESO)			% DE RECUPERACIÓN DE METAL PARA CADA CORRIDA			PROMEDIO DE LAS TRES CORRIDAS	DESVIACION ESTÁNDAR DE LAS TRES CORRIDAS	COEFICIENTE DE VARIACION DE LAS TRES CORRIDAS
						1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA	1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA			
CaO	67.58	Ca	48.29	Ca	317.933	50.16	51.18	48.20	103.87	105.97	99.8	103.21	2.56	2.48
SiO ₂	22.59	Si	10.55	Si	251.611	9.96	9.23	---	94.33.	87.48	---	90.9	3.42	3.76
Al ₂ O ₃	4.03	Al	2.13	Al	396.159		2.19	2.16		102.91	101.52	102.21	0.69	0.67
Fe ₂ O ₃	0.32	Fe	0.22	Fe	239.562	0.19	0.20	0.19	85.39	91.52	88.05	88.32	2.5	2.84
MgO	1.64	Mg	0.98	Mg	280.271	0.86	0.91	0.95	87.32	92.11	96.3	91.91	3.66	3.99
TiO ₂	0.2	Ti	0.11	Ti	334.940	0.11	0.11	---	93.38	95.86	---	94.62	1.24	1.31
SrO	0.12	Sr	0.10	Sr	407.771	0.09	0.07	0.09	97.05	72.54	94.11	87.9	10.92	12.43
Mn ₂ O ₃	0.01	Mn	0.01	Mn	257.610		0.008	---	---	70.77	---			

Tabla 13 Cemento 1889

VALOR DE CERTIFICADO COMO COMPUESTO (% EN PESO)		VALOR COMO ELEMENTO (% EN PESO)		LONGITUD DE ONDA CARACTERISTICA PARA CADA ELEMENTO (nm)		VALOR EXPERIMENTAL PARA CADA CORRIDA (% EN PESO)			% DE RECUPERACIÓN DE METAL PARA CADA CORRIDA			PROMEDIO DE LAS TRES CORRIDAS	DESVIACION ESTÁNDAR DE LAS TRES CORRIDAS	COEFICIENTE DE VARIACION DE LAS TRES CORRIDAS
						1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA	1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA			
CaO	65.25	Ca	39.78	Ca	317.933	42.83	44.43	47.77	91.89	95.3	102.49	96.56	4.41	4.57
SiO ₂	20.5	Si	11.34	Si	251.611	8.83	9.27	---	92.16	96.82	---	94.49	2.33	2.46
Al ₂ O ₃	5.71	Al	3.45	Al	396.159	2.47	2.64	2.85	81.79	87.61	94.44	87.94	5.16	5.87
Fe ₂ O ₃	2.68	Fe	1.87	Fe	239.562	1.66	1.79	1.72	88.83	95.7	92.08	92.2	2.80	3.04
MgO	1.41	Mg	1.73	Mg	280.271	0.68	0.72	0.85	80.11	84.73	101.15	88.66	9.02	10.18
TiO ₂	0.22	Ti	0.22	Ti	334.940	0.11	0.11	---	83.58	88.8	---	86.19	2.61	3.02
SrO	0.21	Sr	0.09	Sr	407.771	0.15	0.14	0.14	87.22	80	79.44	82.22	3.54	4.3
Mn ₂ O ₃	0.25	Mn	0.04	Mn	257.610	---	0.16	0.16	---	94.35	94.91	94.63	0.28	0.29

Tabla 14 Brammer X0206

VALOR DE CERTIFICADO COMO COMPUESTO (% EN PESO)		VALOR COMO ELEMENTO (% EN PESO)		LONGITUD DE ONDA CARACTERÍSTICA PARA CADA ELEMENTO (nm)		VALOR EXPERIMENTAL PARA CADA CORRIDA (% EN PESO)			% DE RECUPERACIÓN DE METAL PARA CADA CORRIDA			PROMEDIO DE LAS TRES CORRIDAS	DESVIACION ESTÁNDAR DE LAS TRES CORRIDAS	COEFICIENTE DE VARIACION DE LAS TRES CORRIDAS
						1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA	1era CORRIDA	2da CORRIDA	3era CORRIDA			
CaO	55.67	Ca	39.78	Ca	317.933	37.81	39.68	37.35	95.05	99.75	93.88	96.22	2.53	2.63
SiO ₂	24.28	Si	11.34	Si	251.611	11.43	10.87	---	100.76	95.8	---	98.28	2.48	2.52
Al ₂ O ₃	6.52	Al	3.45	Al	396.159	3.58	3.30	3.19	103.99	95.81	92.71	97.5	4.75	4.87
Fe ₂ O ₃	3.21	Fe	1.87	Fe	239.562	---	1.95	1.98	---	104.61	105.96	105.28	0.67	0.64
MgO	2.88	Mg	1.73	Mg	280.271	1.82	1.61	1.67	104.91	93.01	96.25	98.05	5.02	5.12
TiO ₂	0.383	Ti	0.22	Ti	334.940	0.21	0.22	0.21	93.22	97.45	94.91	95.19	1.73	1.82
SrO	0.112	Sr	0.09	Sr	407.771	0.08	0.07	0.08	87.62	83.5	88.65	86.59	2.22	2.56
Mn ₂ O ₃	0.064*	Mn	0.04	Mn	257.610	0.04	0.04	---	104.25	102.12	---	103.18	1.06	1.03

Nota:

- * corresponde para el compuesto químico de Mn₃O₄
- corresponde a valores no proporcionados por el equipo.

IV 1 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

El estudio de las posibles interferencias espectrales se presentan en las figuras 16 a 23. Estos espectros no presentan interferencia espectral lo que significa que no hay otro elemento químico presente en esa longitud de onda ya que la forma de los espectros es simétrica. Las interferencias se pueden presentar en el equipo como el traslape directo de otro espectro o presentándose varios picos sobre el mismo espectro.

La simetría en las líneas espectrales de los estándares y de las muestras de cemento muestran confiabilidad en los resultados experimentales.

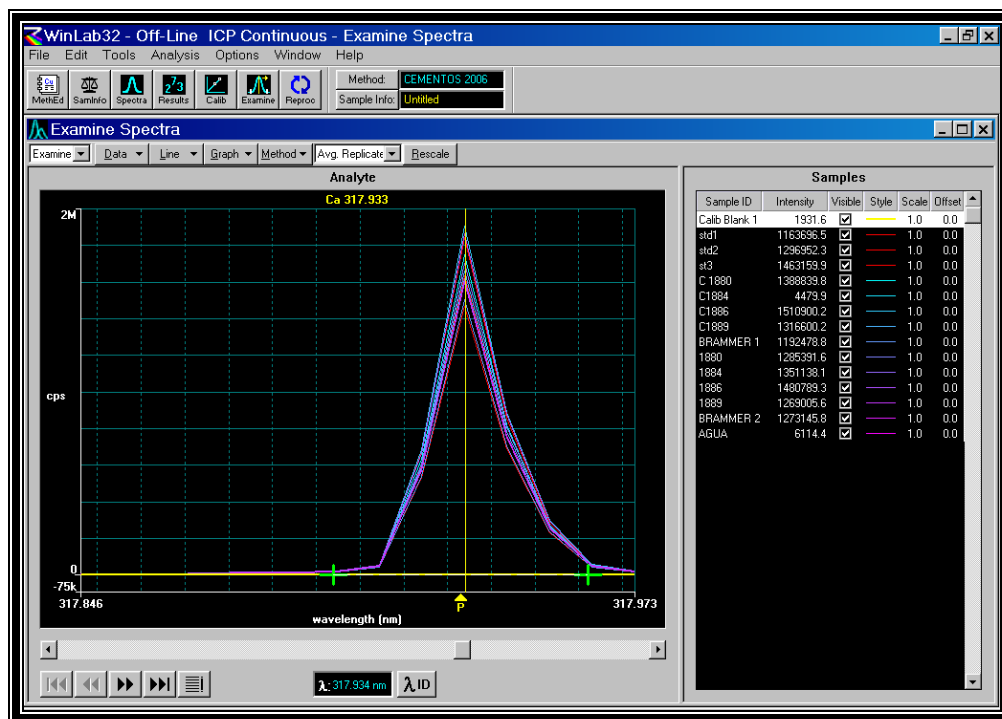


Fig. 16 Espectro de Calcio a una longitud de onda de 317.933 nm

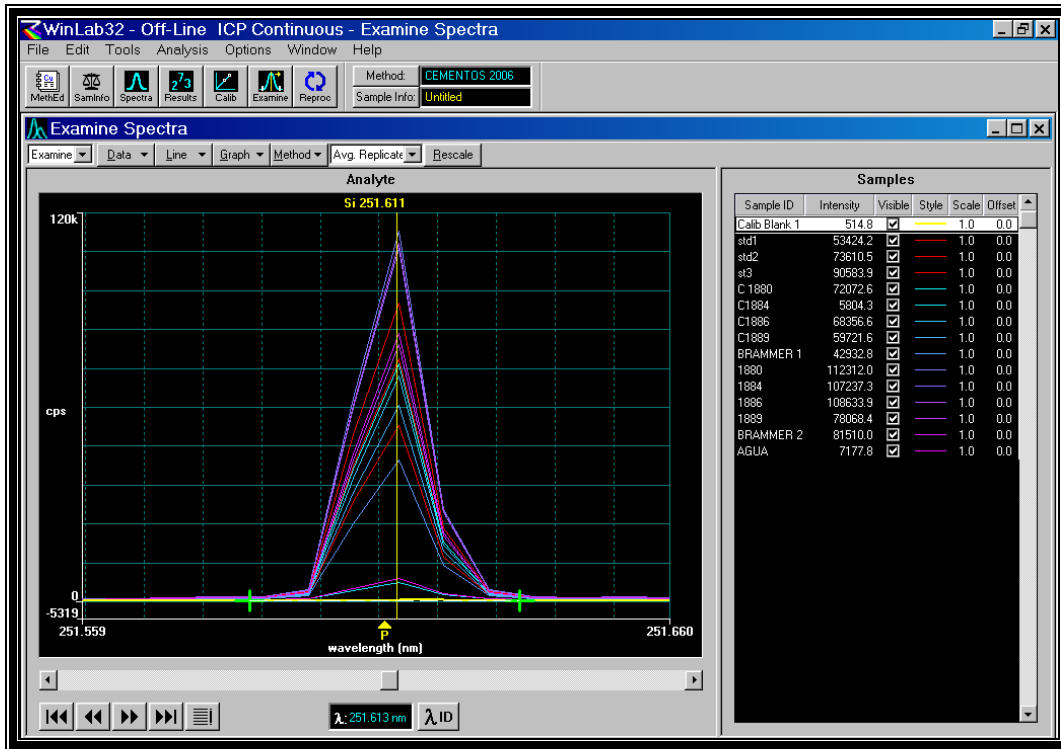


Fig. 17 Espectro de Silicio a una longitud de onda de 251.611 nm.

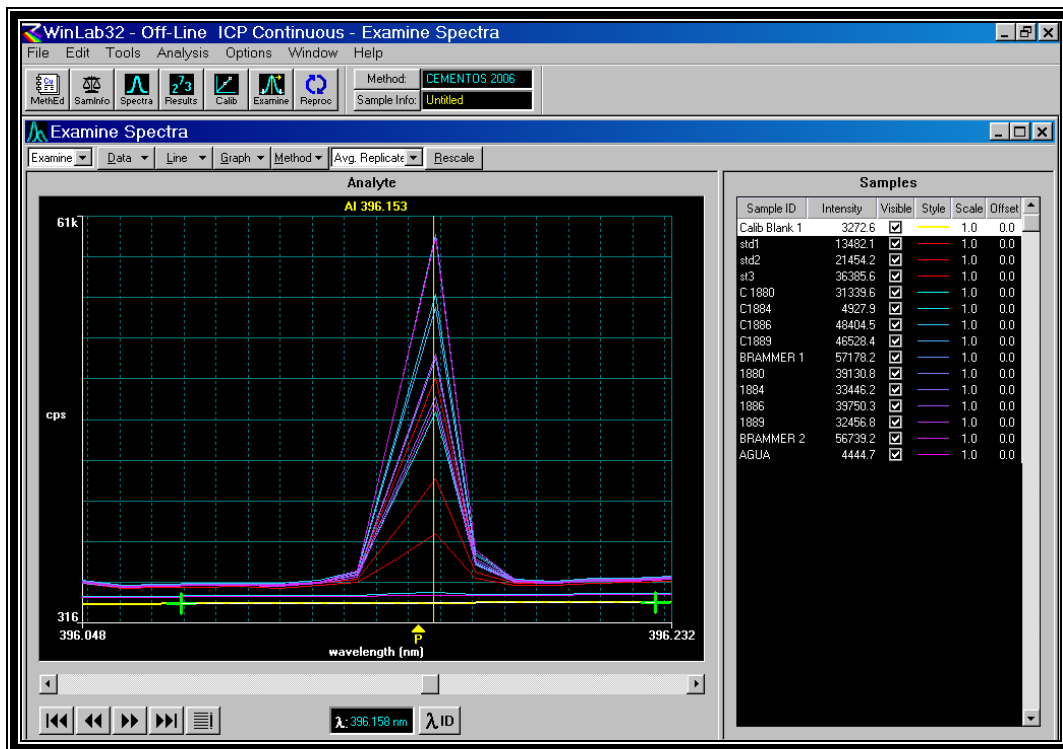


Fig. 18 Espectro de Aluminio con una longitud de onda de 396.159 nm

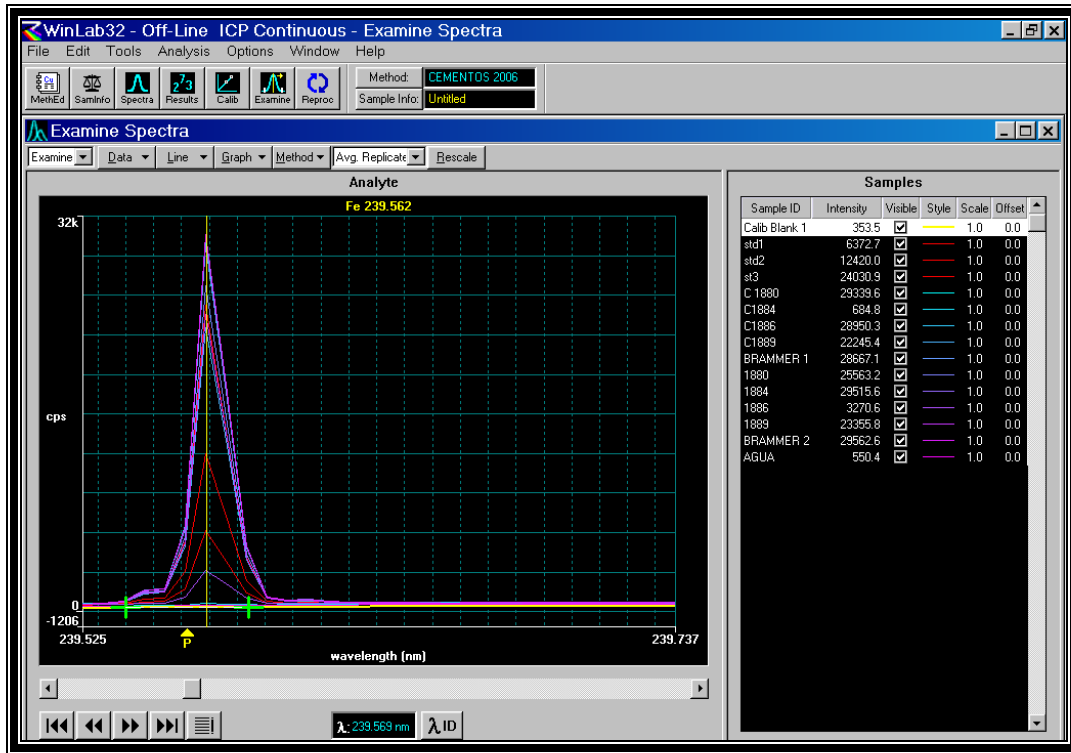


Fig. 19 Espectro de Hierro a una longitud de onda de 239.562 nm

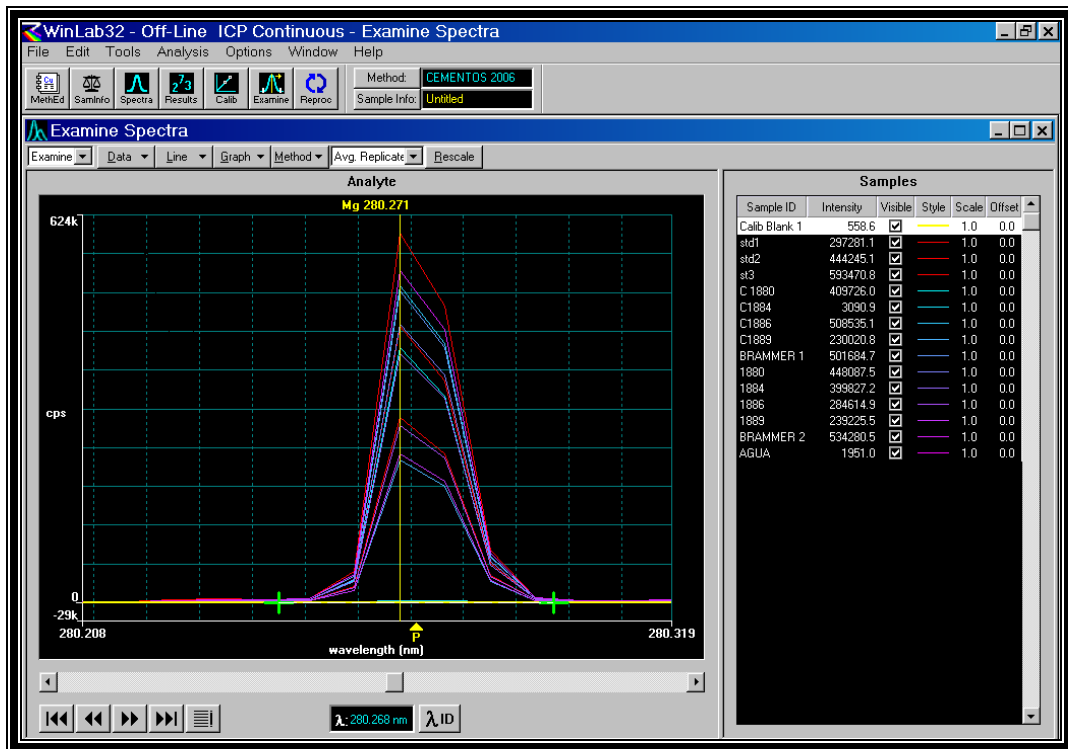


Fig. 20 Espectro de Magnesio a una longitud de onda de 280.271 nm

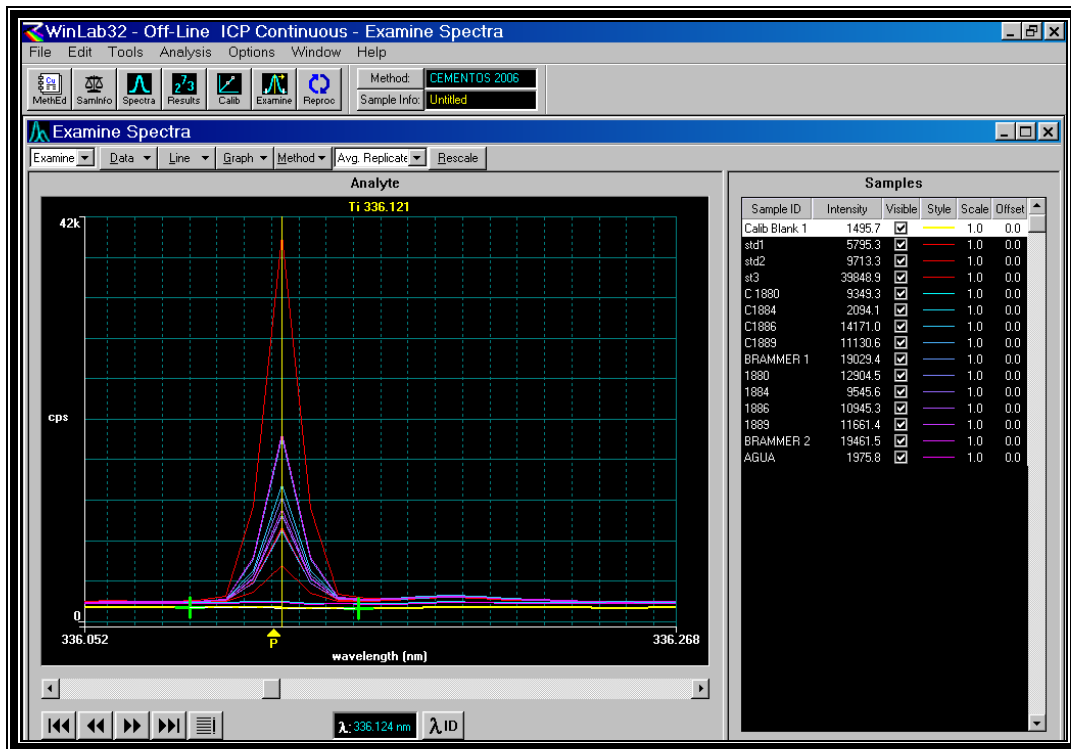


Fig. 21 Espectro de Titanio a una longitud de onda de 334.940 nm

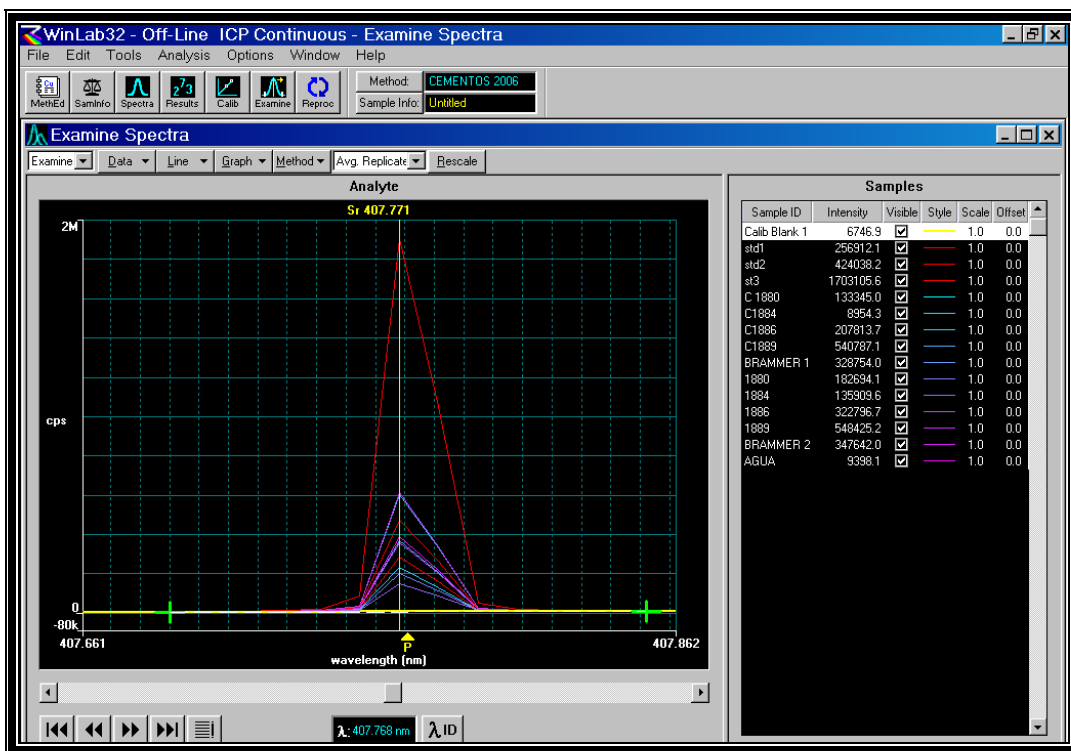


Fig. 22 Espectro de Estroncio a una longitud de onda de 407.771 nm

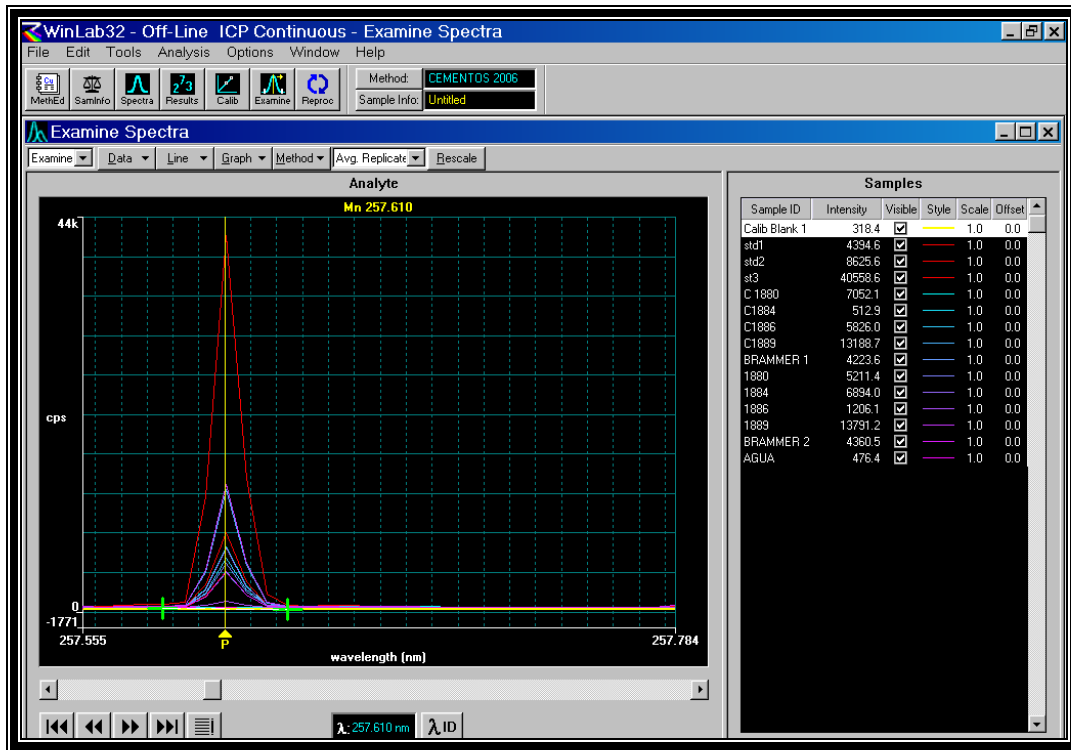


Fig. 23 Espectro de Manganeso a una longitud de onda de 257.610 nm

CAPÍTULO V

“CONCLUSIONES”

Las conclusiones para este trabajo son las siguientes:

- ❖ La variedad de muestras que se pueden analizar mediante la técnica de ICP-OES, el número de muestras y el tiempo en el cual se realizan los análisis hacen que esta técnica sea considerada mayormente que otras técnicas, esta técnica cuenta con un solo método para analizar muestras sin importar el tipo de la misma lo que hace que desplace a lo establecido en la Norma Oficial Mexicana (NOM-C-131-1976) para analizar muestras de cementos donde se indica varios métodos para la realización de los análisis.
- ❖ El uso de un método correcto para la digestión de las muestras es factor importante para obtener resultados experimentales aceptables, el uso de la técnica de digestión por horno de microondas es una técnica sencilla, las digestiones completas de las muestras ocurren aproximadamente entre 60 y 90 minutos a comparación de otras técnicas donde las digestiones pueden estar listas en días.
- ❖ Se recomienda estudiar en un futuro los elementos que no fueron analizados como el azufre, el potasio, el fósforo, el zinc, el cromo, el sodio y que servirán de complemento a lo presentado en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Herman, B. Robert "La Química del cemento portland", Editorial Dossat S.A., Madrid, 1995.
2. Austin, T. George. "Manual de Procesos Químicos en la Industria" Tomo I 5^{ta} Edición McGraw-Hill 1984.
3. Designación Norma ASTM C 150-80.
4. <http://www.secretariadeeconomia.com/>
5. Vian, Ortuño. A " Introducción a la Química Industrial", Editorial Alambra S.A. 1980.
6. <http://www.inegi.gob.mx>
7. <http://www.cna.gob.mx>
8. Brady, E. James "Principios y Estructura", Química Básica 2^{da} edición, Editorial Limusa-Wiley 1999.
9. B. Charles Boss and Kenneth J. Fredeen "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry" Second Edition Perkin Elmer.

APENDICE A

HORNO DE MICROONDAS

TEORIA

La microonda es energía electromagnética, esta energía es una radiación no ionizada causando movimientos de migración de iones y rotación de dipolos; pero este movimiento no produce cambios en la estructura molecular de la muestra.

La energía de la microonda tiene un rango de frecuencia entre 300 a 300000 MHz. La típica energía de salida de un sistema de microonda es de 600-700W. De este modo, entre 5 minutos, proporciona aproximadamente 43000 calorías la cavidad de la microonda para el calentamiento de una muestra.

PERDIDA DIELECTRICA

El diseño de calentamiento de una muestra con la energía de la microonda dependerá, en parte, sobre el factor de disipación de la muestra ($\tan \delta$). El factor de disipación es una proporción de las pérdidas dieléctricas de las muestras o el factor "perdida" (ϵ'') a la constante dieléctrica (ϵ'); $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$.

La constante dieléctrica es una medida de la capacidad de la muestra a obstruir la energía de la microonda que pasa por ella, y el factor de la pérdida mide la habilidad de la muestra para disipar esa energía.

Cuando la energía de la microonda penetra una muestra esta energía es absorbida por la muestra y depende del factor de disipación, esta penetración es considerada infinita en materiales que son transparentes a la energía y es considerada cero en materiales reflectantes como los metales.

Típicamente, la energía de la microonda es perdida para la muestra en dos mecanismos:

- 1 Conducción iónica
- 2 Rotación dipolar

TAMAÑO DE LA MUESTRA

La frecuencia de la microonda que entra, también afecta la profundidad de la penetración de la energía. El factor de disipación de una muestra grande es particular a la frecuencia de entrada, la menor es la penetración de la energía de la microonda. En muestras grandes con factores de disipación altas, el calentamiento ocurre mas allá de la profundidad de la penetración en la energía de la microonda es debido a la conductancia térmica por choques moleculares por lo tanto las temperaturas cercanas a la superficie serán superiores, el calentamiento de la superficie no es problema a menos que la penetración sea muy baja y el calentamiento de la muestra sea superficial, en este caso, la perdida de calor por las paredes del recipiente puede llegar a ser significativa y un aumento en el tiempo del calentamiento ocurrirá.

Aunque un tamaño de muestra pequeña usada en disoluciones analíticas tiene ventajas, también presenta un desventaja mínima; la energía reflejada puede causar el daño al magnetrón; por lo tanto en el trabajo analítico con la muestra pequeña se debe utilizar un sistema que se diseñe para proteger al magnetrón del poder reflectante.

INSTRUMENTACION DE LA MICROONDA

El instrumento típico de la microonda mas usado para el calentamiento analítico de muestras consiste en seis importantes componentes:

- 1 Generador de la microonda (también conocido como magnetrón)
- 2 Guía de onda
- 3 Cavity de la microonda
- 4 Medio liante
- 5 Un circulador
- 6 Plato giratorio

La energía de la microonda es producida por el magnetrón, propagada dentro de la guía de la onda e inyectada directamente dentro de la cavity de la microonda donde el medio liante distribuye la energía entrante en diversas direcciones.



Foto 5 Equipo del horno de microondas

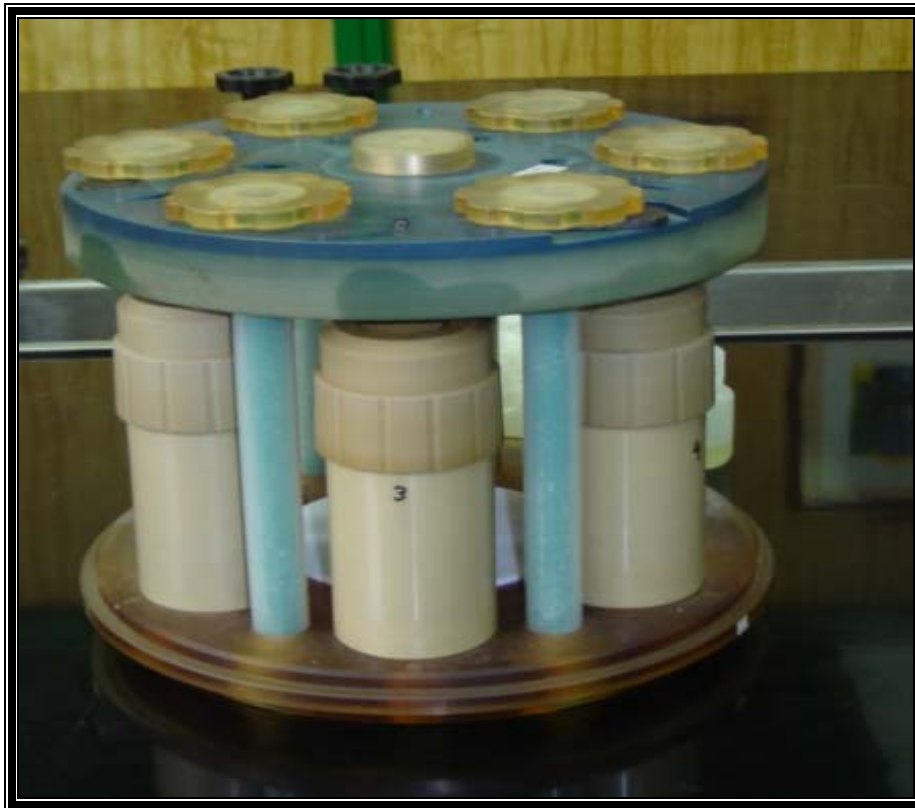


Foto 6 Carrusel del equipo del horno de microondas; los vasos deben enumerarse para distinguir las muestras.



Foto 7 Las muestras debidamente pesadas se introducen en el tubo de teflón procurando que la muestra llegue hasta el fondo; al tubo se le coloca el tapón con demasiado cuidado para evitar que la boca del tapón sea mas grande que el diámetro del tubo de teflón; este tubo se coloca dentro del tubo de cerámica y por último se deposita dentro del vaso que esta enumerado y que forma parte del carrusel.

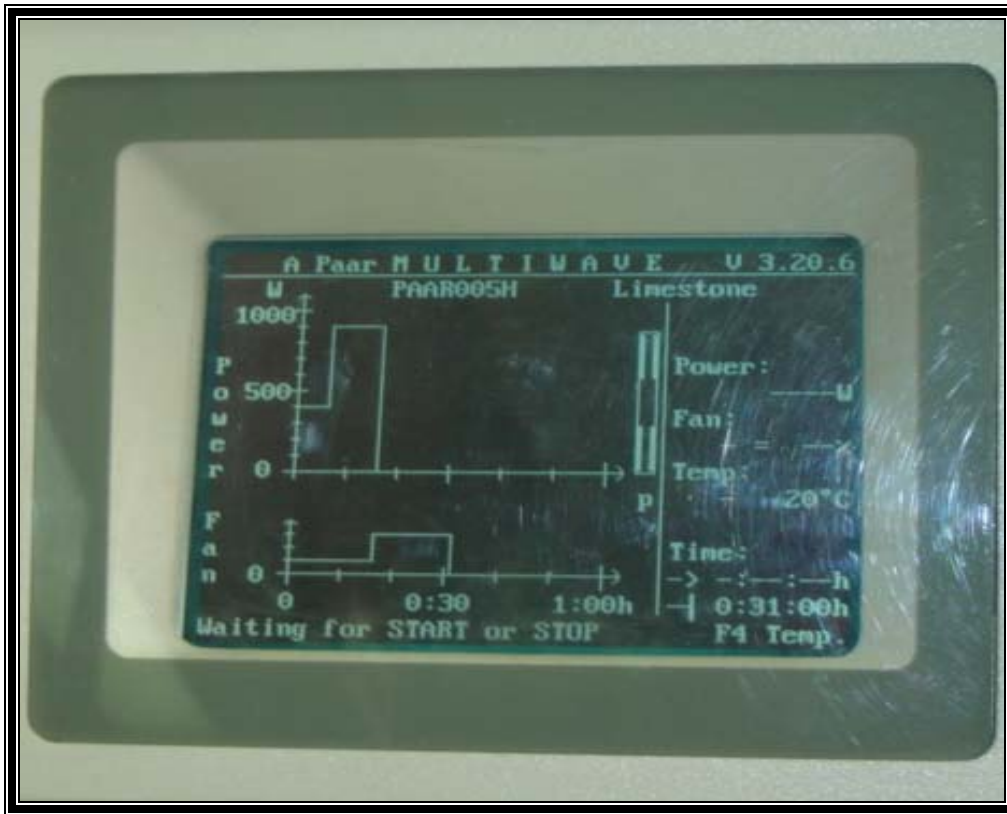


Foto 8 El programa del proceso de digestión dependerá del tipo de muestra el horno de microondas cuenta con unas tablas donde se indica cual es el programa que de debe usar; en esta foto se muestra como se inicia la digestión.

HORNOS DE MICROONDAS

Los hornos convencionales son usados para disolver la muestra por que dificulta mucho la digestión; estos son utilizados para las fusiones y para secar las cenizas de las muestras con altos porcentajes de material orgánico después de una disolución acida.

Los hornos contienen material con un muy alto factor de disipación, tal como el carburo de silicio, el cual absorbe fundamentalmente el 100% de la potencia de entrada en una pequeña área rodeada de un aislante de cuarzo.

Con una entrada de 10000 cal/min. los hornos pueden alcanzar temperaturas de 1000⁰C en dos minutos aproximadamente.

La ventaja de un horno de microondas comparado con un horno convencional es que el último debe mantener la misma temperatura todo el tiempo ya que el tiempo consumido para elevar la temperatura es considerable.



Foto 9 Equipo del horno de microondas marca Perkin-Elmer modelo MULTIWAVE.

APENDICE B

Los valores de las composiciones químicas de los cementos fueron datos que se obtuvieron del National Institute of Standards and Technology (NIST) para las muestras de cemento 1880, cemento 1884, cemento 1886 y cemento 1889. Para la muestra de cemento Brammer X0206 se obtuvo de la pagina <http://www.simarsl.com/>.

A continuación se presentan la información otorgada por NIST.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1880

Portland Cement

(Cap Color is Black)

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in evaluating chemical methods of analysis and in the calibration of instrumental methods of analysis. SRM 1880 consists of three sealed vials of Type 1 Portland cement, each containing approximately 5 grams.

The certified value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of a definitive analysis program carried out in the laboratories of the Portland Cement Association. The certified value for a constituent is not expected to deviate from the "true" value by more than ± 1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ± 5 . Based on the results of homogeneity testing, maximum variations within and among samples are estimated to be less than those uncertainty figures.

Constituent	Percent by Weight	Constituent	Percent by Weight
CaO ^a	63.1 ₄	Na ₂ O	0.28
SiO ₂	19.8 ₂	SrO	0.06
Al ₂ O ₃	5.0 ₃	P ₂ O ₅	0.29
Fe ₂ O ₃	2.91	Mn ₂ O ₃	0.08
SO ₃	3.37	F	0.10
MgO ^b	2.6 ₉	Cl	0.02
K ₂ O	0.91	ZnO	0.01
TiO ₂	0.23	Ign. loss	1.38
		Total ^b	100.28

^aIf the procedures of ASTM C114 are followed, a small amount of CaO will remain in the MgO precipitate. In this case the uncorrected values given below for CaO and MgO should be used:

CaO	63.0 ₅
MgO	2.7 ₅

^bA correction has been made for the amount of fluoride present. This correction, which was subtracted from the gross total, was determined by multiplying the percent fluoride by the ratio of the atomic weight of oxygen to twice the atomic weight of fluorine (0.421). Correction of the total for the small amount of chloride was negligible (<0.01%).

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.K. Kirby. Revision of the certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate value or any technical data presented in this certificate.

Gaithersburg, MD 20899
January 22, 1993
(Revision of certificate dated 2-10-84)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1884

Portland Cement
(Cap Color is Ivory)

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in checking chemical methods of analysis and in calibration of instrumental methods for analysis of cements and materials of a similar matrix. SRM 1884 consists of three sealed vials of Portland cement, each containing approximately 5 grams.

The value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of analyses performed at NIST and of a "definitive analysis"(1) program carried out by personnel of Construction Technology Laboratories, Inc. The uncertainty listed with each certified value is two standard deviations of the value.

Constituent	Percent by Weight	Constituent	Percent by Weight
CaO	64.01 ^a ± 0.14	SrO	0.048 ± 0.012
SiO ₂	23.19 ± .06	P ₂ O ₅	0.12 ± 0.01
Al ₂ O ₃	3.31 ± .03	Mn ₂ O ₃	0.11 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	3.30 ± .02	F	(0.03)
SO ₃	1.67 ± .02	Cl	(0)
MgO	2.32 ^a ± .06	ZnO	(0.02)
K ₂ O	0.51 ± .01	Cr ₂ O ₃	(<0.01)
TiO ₂	0.16 ± .01	LOI	1.17
Na ₂ O	0.13 ± .01	Total ^b	(100.05)

Values in parentheses are not certified, but are presented for use as Information Only.

^aIf the gravimetric reference procedures of ASTM C 114 are followed, a small amount of CaO will remain in the MgO precipitate and SrO will remain in the CaO precipitate. When this procedure was used on this SRM the uncorrected values given below for CaO and MgO were obtained. (These values are not certified, but are provided for informational purposes.)

CaO (63.92)
MgO (2.41)

^bA correction has been made for the amount of fluoride present. This correction, which was subtracted from the gross total, was determined by multiplying the percent fluoride by the ratio of the atomic weight of oxygen to the molecular weight of fluorine (0.421).

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R.L. McKenzie.

Gaithersburg, Md 20899
September 7, 1989

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(Over)



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1886

Portland Cement (Cap Color is Cranberry)

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in checking chemical methods of analysis and in calibration of instrumental methods for analysis of cements and materials of a similar matrix. SRM 1886 consists of three sealed vials of Portland cement, each containing approximately 5 grams.

The value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of analyses performed at NIST and of a "definitive analysis" (1) program carried out by personnel of Construction Technology Laboratories, Inc. The uncertainty listed with each certified value is two standard deviations of the value.

Constituent	Percent by Weight	Constituent	Percent by Weight
CaO	67.43 ^a ± 0.15	SrO	0.11 ± 0.01
SiO ₂	22.53 ± .06	P ₂ O ₅	0.025 ± 0.010
Al ₂ O ₃	3.99 ± .04	Mn ₂ O ₃	0.013 ± 0.004
Fe ₂ O ₃	0.31 ± .01	F	(0.01)
SO ₃	2.04 ± .02	Cl	(0)
MgO	1.60 ^a ± .04	ZnO	(~0.01)
K ₂ O	0.16 ± .01	Cr ₂ O ₃	(<0.01)
TiO ₂	0.19 ± .01	LOI	1.73
Na ₂ O	0.02 ± .01	Total ^b	(100.02)

Values in parentheses are not certified, but are presented for use as Information Only.

^aIf the gravimetric reference procedures of ASTM C 114 are followed, a small amount of CaO will remain in the MgO precipitate and SrO will remain in the CaO precipitate. When this procedure was used on this SRM the uncorrected values given below for CaO and MgO were obtained. (These values are not certified, but are provided for informational purposes.)

CaO (67.45)
MgO (1.65)

^bA correction has been made for the amount of fluoride present. This correction, which was subtracted from the gross total, was determined by multiplying the percent fluoride by the ratio of the atomic weight of oxygen to the molecular weight of fluorine (0.421).

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R.L. McKenzie.

Gaithersburg, Md 20899
September 7, 1989

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(Over)



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1889

Portland Cement
(Cap Color is Gray)

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in checking chemical methods of analysis and in calibration of instrumental methods for analysis of cements and materials of similar matrix. SRM 1889 consists of three sealed vials of Portland cement, each containing approximately 5 grams.

The value listed for a constituent is the present best estimate of the "true" value based on the results of analyses performed at NIST and of a "definitive analysis" (1) program carried out by personnel of Construction Technology Laboratories, Inc. The uncertainty listed with each certified value is two standard deviations of the value.

Constituent	Percent by Weight	Constituent	Percent by Weight
CaO	65.08 ^a ± 0.15	SrO	0.20 ± 0.01
SiO ₂	20.44 ± .06	P ₂ O ₅	0.15 ± 0.02
Al ₂ O ₃	5.61 ± .10	Mn ₂ O ₃	0.24 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	2.67 ± .01	F	(0.04)
SO ₃	2.68 ± .03	Cl	(0.002)
MgO	1.38 ^a ± .03	ZnO	(<0.01)
K ₂ O	0.32 ± .01	Cr ₂ O ₃	(0.01)
TiO ₂	0.21 ± .01	LOI	0.92
Na ₂ O	0.11 ± .01	Total ^b	(100.04)

Values in parentheses are not certified, but are presented for use as Information Only.

^aIf the gravimetric reference procedures of ASTM C 114 are followed, a small amount of CaO will remain in the MgO precipitate and SrO will remain in the CaO precipitate. When this procedure was used on this SRM the uncorrected values given below for CaO and MgO were obtained. (These values are not certified, but are provided for informational purposes.)

CaO (65.23)
MgO (1.42)

^bA correction has been made for the amount of fluoride present. This correction, which was subtracted from the gross total, was determined by multiplying the percent fluoride by the ratio of the atomic weight of oxygen to the molecular weight of fluorine (0.421). Correction of the total for the small amount of chloride was negligible (<0.01%).

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R.L. McKenzie.

Gaithersburg, Md 20899
September 7, 1989

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(Over)