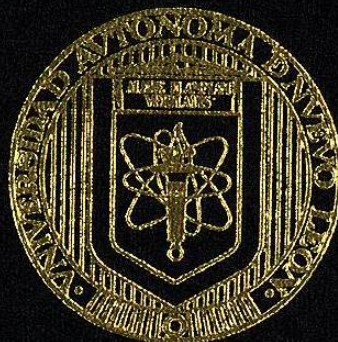


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



REDISEÑO DE HARINAS CRUDAS QUE  
PERMITAN MAYORES INCREMENTOS EN LAS  
ADICIONES ACTIVAS

POR:

Alejandra Ramírez Caro

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
INGENIERIA CERAMICA

Enero, 2000

TM

Z5521

FCQ

2000

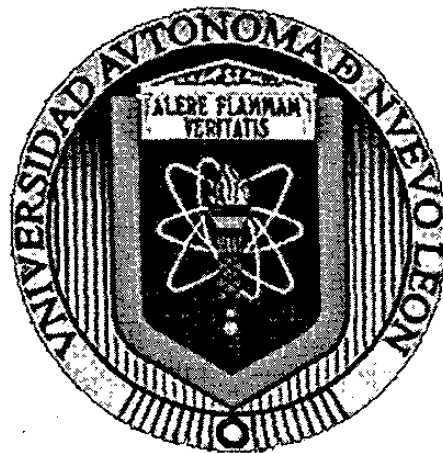
R3



1020130150



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



REDISEÑO DE HARINAS CRUDAS QUE  
PERMITAN MAYORES INCREMENTOS EN LAS  
ADICIONES ACTIVAS

Por  
Alejandra Ramírez Caro

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con ESPECIALIDAD en  
INGENIERÍA CERÁMICA

Enero 2000

TM  
Z5521  
FCQ  
2000  
R3

013-70760



FONDO  
TESIS

# AGRADECIMIENTOS

En primer instancia quiero agradecer a mis padres y mi hermana, por el apoyo que me brindan en cada nuevo camino, y por su infinito amor.

Quiero agradecer a la Dra. Leticia Torres el haberme dado la oportunidad de iniciarme en el mundo de la ciencia, así como de pertenecer a su grupo de trabajo.

Mi más profundo agradecimiento al Ing. Juan Carlos Martínez por su confianza y paciencia, gracias por trasmitirme algo de sus conocimientos y guiarme en la terminación de esta etapa de mi vida.

Gracias al Dr. Antonio Fernández por su amistad y valiosa colaboración en la revisión final de esta tesis.

Quiero agradecer a todos y cada uno de los integrantes de CIDEMAC por el apoyo que me brindaron durante la elaboración de este trabajo y mi estancia en ese centro de investigación. Gracias por su amistad y compañerismo.

Gracias a todo el equipo de trabajo del Laboratorio Central de Cementos mexicanos, S.A. encabezado por Sacramento Villafaña y Jorge Pablo Garibay, por el apoyo y facilidades que me brindaron para la realización de esta tesis.

Agradezco a todas y aquellas personas que de una u otra manera intervinieron en la realización de este trabajo.

Finalmente, agradezco a Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo recibido a través del programa de becas.

# CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE TABLAS.....	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS.....	<i>iii</i>
RESUMEN.....	<i>vi</i>

## CAPÍTULO

### 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.....	2
1.2 Manufactura de Cemento.....	3
1.2.1 Clinkerizado.....	4
1.2.2 Composición Potencial del Clínker.....	5
1.2.3 Parámetros de Control .....	6
1.2.4 Cemento.....	7
1.3 Características de las Fases Minerales.....	10
1.4 Influencia de las Diferentes Fases sobre la Resistencia.....	12
1.5 Cementos Mezclados.....	14
1.6 Puzolanas.....	16
1.6.1 Puzolanas Naturales.....	16
1.7 Reacciones de Hidratación del Cemento Portland.....	17
1.7.1 Características Químicas de los Productos de Hidratación.....	17
1.8 Reacción Puzolana-Hidróxido Cálcico.....	21
1.9 Calidad de Clínker adecuado para Producir Cemento Puzolánico.....	24
1.10 Cemento Puzolánico.....	25

### 2 METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN

2.1 Técnicas de Análisis y Caracterización.....	28
2.1.1 Difracción de Rayos-X.....	28
2.1.2 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X.....	31
2.1.3 Microscopía.....	34
2.1.3.1 Microscopía Óptica de Reflexión.....	34
2.1.4 Quemabilidad.....	35
2.2 Rediseño de Harina Cruda.....	36
2.2.1 Definición de Criterios para Cálculos de las Mezclas.....	36
2.2.2 Diseño de Experimentos.....	37
2.3 Principios y Métodos para Dosificación de Mezclas.....	40

2.3.1 Programación Lineal.....	40
2.4 Análisis de Resultados.....	40
2.4.1 Variable de Respuesta.....	40
2.4.2 Análisis Aritmético.....	41
2.4.3 Concepto de Interacción.....	42
<b>3 EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materias Primas y Rangos de Trabajo.....	45
3.1.1 Materias Primas.....	45
3.1.2 Elección de Rangos de Trabajo.....	46
3.2 Metodología y Caracterización de Materiales.....	47
3.3 Preparación de Mezclas para la Obtención de Harinas Crudas de Laboratorio.....	50
3.4 Síntesis de Harina Cruda y Clínker.....	51
3.5 Análisis Químico de Clínker.....	53
3.6 Análisis Microscópico.....	53
3.6.1 Microscopía Óptica de Reflexión.....	53
3.7 Pruebas Físicas de Clínker.....	54
3.8 Preparación de Cemento Puzolánico.....	54
3.9 Pruebas Físicas de Cemento Puzolánico.....	54
<b>4 RESULTADOS</b>	
4.1 Análisis Químico, Físico y Mineralógico de las Materias Primas.....	57
4.2 Caracterización de Materias Primas.....	58
4.3 Análisis Químico y Físico de Harina Cruda de Planta.....	61
4.4 Diseño de Mezclas de acuerdo a Diseño de Experimentos.....	62
4.5 Mezclas de Laboratorio.....	64
4.5.1 Dosificación de Materias Primas.....	64
4.5.2 Determinación de Temperatura de Clinkerización de Mezclas.....	64
4.5.3 Caracterización de Mezclas de Laboratorio.....	66
4.6 Mezclas Finales.....	67
4.6.1 Caracterización de Mezclas Finales.....	67
4.7 Pruebas Físicas del Clínker.....	69
4.7.1 Determinación de Finuras con Equipo Blaine y Malla 325.....	69
4.7.2 SO <sub>3</sub> Óptimo .....	69
4.7.3 Calor de Hidratación.....	71
4.8 Preparación de Cemento Puzolánico.....	72
4.9 Pruebas Físicas de Cemento Puzolánico.....	73
4.9.1 Determinación de Finura por Equipo Blaine y Malla 325.....	73
4.9.2 Determinación de Densidad.....	74
4.9.3 Determinación de Distribución de Tamaño de Partícula .....	75
4.9.4 Resistencia a Compresión .....	77
4.10 Microscopía Óptica del Clínker.....	82



<b>5</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
5.1	Evaluación de Quemabilidad	86
5.2	Efectos de Rediseño de Harina Cruda sobre la Resistencia a la Compresión del Cemento.....	86
5.2.1	Resistencias a 24h.....	87
5.2.2	Resistencias a 3 días.....	89
5.2.3	Resistencias a 7 días.....	91
5.2.4	Resistencias a 28 días.....	94
5.3	Contribución del C <sub>3</sub> A en las Resistencias a Compresión.....	96
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>105</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Páginas</i>
Tabla 1 Zonas del horno de cemento.....	4
Tabla 1.2 Fases principales en el clínker.....	5
Tabla 1.10 Ventajas de las puzolanas en los cementos puzolánicos.....	26
Tabla 2.3 Principales diferencias entre DRX y FRX.....	32
Tabla 2.6 Matriz de diseño.....	38
Tabla 2.9 Matriz de análisis.....	41
Tabla 3 Consigna de la planta en harina cruda y clínker.....	45
Tabla 4 Análisis químico, físico y mineralógico de las materias primas.....	57
Tabla 4.8 Análisis Químico de Harina Cruda.....	62
Tabla 4.10 Dosificaciones en %peso (base seca), para preparación de harinas crudas.....	64
Tabla 4.11 Resultados de Cal libre de clínkeres quemados en el laboratorio a la misma temperatura (1450°C).....	65
Tabla 4.12 Resultado de Cal libre de clínkeres quemados en laboratorio a 1450°C y 1500°C.....	66
Tabla 4.13 Resultados de análisis químico del clínker quemado en laboratorio, módulos calculados y las fases potenciales a ser formadas, según Bogue.....	67
Tabla 4.14 Análisis químicos de quemas en horno batch, módulos calculados y fases potenciales a ser formadas, según Bogue.....	68
Tabla 4.15 Finuras de clínkeres.....	69
Tabla 4.21 Resultados de Yeso Óptimo.....	71
Tabla 4.22 Determinación de calores de hidratación.....	72
Tabla 4.23 Dosificación para la preparación de cemento puzolánico.....	73
Tabla 4.24 Resultados de finura de los cementos puzolánicos.....	74

Tabla 4.25	Densidad de los cementos puzolánicos.....	75
Tabla 4.27	Proporcionamiento para la preparación de los morteros.....	77
Tabla 4.28	Resistencias a compresión a 24 h.....	78
Tabla 4.29	Resistencias a compresión a 3 días.....	79
Tabla 4.30	Resistencias a compresión a 7 días.....	80
Tabla 4.31	Resistencias a compresión a 28 días.....	81
Tabla 4.32	Valores finales de las variables de respuesta.....	82
Tabla 4.33	Composición mineralógica de los clínkeres quemados en horno batch.....	82
Tabla 5	Evaluación de la Quemabilidad de los clínkeres en estudio.....	86
Tabla 5.2	DEX para las resistencias a 24h de cementos realizados en laboratorio.....	87
Tabla 5.7	DEX para las resistencias a 3 días de cementos realizados en laboratorio.....	90
Tabla 5.11	DEX para las resistencias a 7 días de cementos realizados en laboratorio.....	92
Tabla 5.15	DEX para las resistencias a 28 días de cementos realizados en laboratorio.....	94
Tabla 5.19	Comparación de clínker producido en planta y quemado en horno batch.....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Páginas</i>
Figura 1.1	Reacciones de formación de las fases principales del clínker..... 5
Figura 1.3	Proceso de manufactura de cemento Portland..... 9
Figura 1.4	Resistencia a la compresión de diferentes fases del clínker..... 13
Figura 1.5	Desarrollo de resistencias de mezclas de constituyentes del clínker... 14
Figura 1.6	Posiciones del cemento Portland y de los aditivos en el sistema CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ..... 15
Figura 1.7	Esquema de la reacción de la puzolana con el Ca(OH)..... 21
Figura 1.8	Reacción de la puzolana en el cemento..... 22
Figura 1.9	Reacción de la puzolana en el cemento..... 23
Figura 2	Planos. (a) Arreglo en dos dimensiones, y (b) Arreglo en tres dimensiones.....29
Figura 2.1	Ley de Bragg.....30
Figura 2.2	Esquema de Fluorescencia de Rayos-x..... 31
Figura 2.4	Esquema de emisión de Rayos-x secundarios..... 33
Figura 2.5	Niveles Energéticos.....33
Figura 2.7	Árbol de condiciones experimentales con 3 factores..... 39
Figura 2.8	Representación gráfica de las condiciones experimentales para 2 <sup>3</sup> ..... 39
Figura 2.10	Representación de la diferencia de pendientes entre dos líneas en el efecto de interacción..... 42
Figura 3.1	Diagrama de árbol de diseño factorial 2 <sup>3</sup> ..... 47
Figura 3.2	Espectrómetro de Fluorescencia de rayos-x (FRX)..... 49
Figura 3.3	Difractómetro de rayos-x (DRX)..... 49
Figura 3.4	Equipo de laboratorio utilizado para simular el horno cementero (Mufla Tubular)..... 51

Figura 3.5	Harina cruda en forma de bola, para mejor manejo de muestra.....	52
Figura 3.6	Horno Birckle utilizado para quema batch, capacidad máxima 30 kg...	52
Figura 4.1	Difractograma de materia prima: caliza.....	58
Figura 4.2	Difractograma de materia prima: lutita.....	58
Figura 4.3	Difractograma de materia prima: arcilla.....	59
Figura 4.4	Difractograma de materia prima: caolín.....	59
Figura 4.5	Difractograma de materia prima: mineral de fierro.....	60
Figura 4.6	Difractograma de materia prima: puzolana.....	60
Figura 4.7	Difractograma de materia prima: yeso.....	61
Figura 4.9	Diagrama en árbol del desarrollo experimental, hasta la tercer variable.....	63
Figura 4.16	Gráfica de resistencia a 24h vs %SO <sub>3</sub> , para clínker 1.....	70
Figura 4.17	Gráfica de resistencia a 24h vs %SO <sub>3</sub> , para clínker 2.....	70
Figura 4.18	Gráfica de resistencia a 24h vs %SO <sub>3</sub> , para clínker 3.....	70
Figura 4.19	Gráfica de resistencia a 24h vs %SO <sub>3</sub> , para clínker 4.....	70
Figura 4.20	Gráfica de resistencia a 24h vs %SO <sub>3</sub> , para clínker testigo 1.....	70
Figura 4.26	Gráfica de Distribución de Tamaño de Partícula para Cto 1(A,B), Cto 2 (A,B) y Cto 3(A,B).....	76
Figura 4.27	Gráfica de Distribución de Tamaño de Partícula para Cto 4(A,B), Testigo 1 (A,B) y Testigo 2.....	76
Figura 4.34	Fotografía de Clínker 1 (bajo C <sub>3</sub> S,alto C <sub>3</sub> A) utilizando sección pulida.	83
Figura 4.35	Fotografía de Clínker 2 (alto C <sub>3</sub> S,alto C <sub>3</sub> A) utilizando sección pulida...	83
Figura 4.36	Fotografía de Clínker 3 (bajo C <sub>3</sub> S,bajo C <sub>3</sub> A) utilizando sección pulida.	84
Figura 4.37	Fotografía de Clínker 4 (alto C <sub>3</sub> S,bajo C <sub>3</sub> A) utilizando sección pulida..	84
Figura 5.3	Gráfica probabilística normal, para las resistencias a 24 h.....	87
Figura 5.4	Gráfica DEX para el efecto del C <sub>3</sub> S sobre las resistencias a 24 h.....	88
Figura 5.5	Gráfica DEX para el efecto de puzolana en la resistencia a 24 h.....	88
Figura 5.6	Gráfica DEX para los efectos de puzolana sobre C <sub>3</sub> S en la resistencia a compresión a 24h.....	89
Figura 5.8	Gráfica probabilística normal, para las resistencias a 3 días.....	90
Figura 5.9	Gráfica DEX para el efecto del C <sub>3</sub> S sobre las resistencias a 3 días.....	90

Figura 5.10	Gráfica DEX para los efectos de puzolana sobre C <sub>3</sub> S en la resistencias a 3 días.....	91
Figura 5.12	Gráfica probabilística normal, para las resistencias a 7 días.....	92
Figura 5.13	Gráfica DEX para el efecto del C <sub>3</sub> S sobre las resistencias a 7 días.....	92
Figura 5.14	Gráfica DEX para los efectos de puzolana sobre C <sub>3</sub> S en las resistencias a 7días.....	93
Figura 5.16	Gráfica probabilística normal, para las resistencias a 28 días.....	94
Figura 5.17	Gráfica DEX para el efecto del C <sub>3</sub> S sobre las resistencias a 28 días...	94
Figura 5.18	Gráfica DEX para los efectos de puzolana sobre C <sub>3</sub> S en la resistencias a 28 días.....	95



## RESUMEN

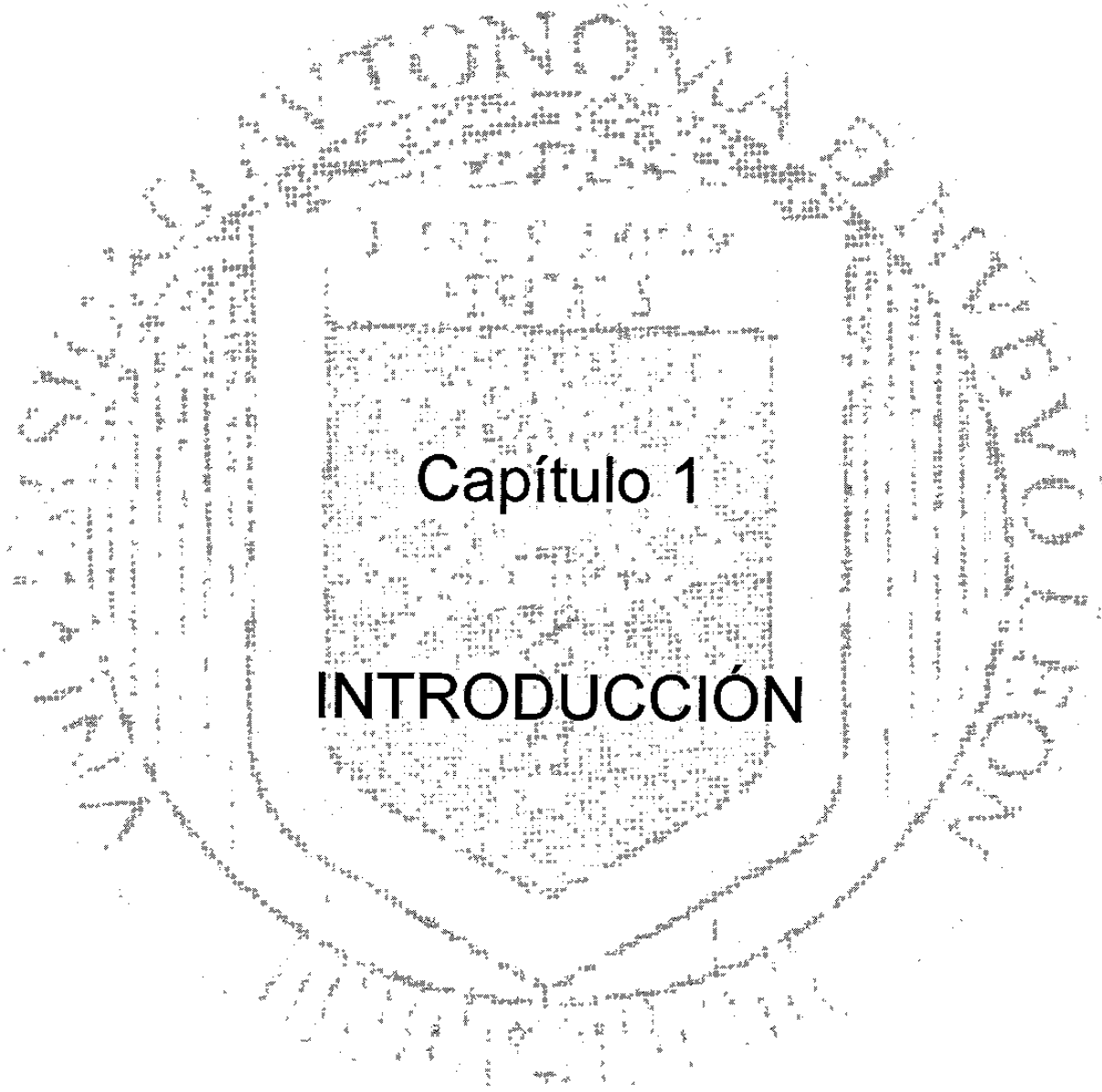
El objetivo fundamental de este trabajo fue estudiar las posibles opciones viables de ahorro de energía para una planta cementera. El mayor consumo energético viene determinado por los procesos de clinkerización, por lo que se busca una vía alterna de obtener cemento con las mismas resistencias, con menor porcentaje de clinker y mayor porcentaje de puzolana. Para lograr esto, se realizó un rediseño en la harina cruda, lo cual permitió la modificación del clinker. Este rediseño consistió en la manipulación de dos de las fases de Bogue ( $C_3S$  y  $C_3A$ ) previamente estudiadas en su efecto positivo sobre las propiedades físicas del cemento, dicha manipulación se realizó variando los módulos de control (FSC, MA y MS). La adición puzolánica se realizó sobre los clínteres modificados y como variable de respuesta de dichos cambios en el cemento puzolánico, se determinó la resistencia a compresión.

La parte experimental se dividió en dos partes: En la primera, el diseño de las mezclas se realizó mediante programación lineal utilizando las materias primas disponibles en una planta del centro de la república. Se prepararon harinas crudas con diferentes porcentajes de  $C_3S$  y  $C_3A$ , se quemaron estas harinas crudas para la obtención del clinker. La segunda parte fue la preparación de cemento puzolánico con distintos porcentajes de puzolana con el fin de observar su comportamiento en las resistencias a compresión.

Los resultados indicaron que el  $C_3S$  es el factor que tuvo un mayor efecto sobre las resistencias a compresión a todas las edades.

El aumento en  $C_3A$  no tuvo un efecto significativo en las resistencias iniciales, no al menos en las condiciones en las que se llevó a cabo el experimento. Se sugiere el estudio de la adición de álcalis para ver la interacción de éstos con el  $C_3A$  y la puzolana, con el fin de observar mayor respuesta en resistencias a compresión.

En un análisis general del diseño de experimentos mostró que los materiales con mayores porcentajes de **puzolana** presentaban bajas resistencias, sin embargo, un análisis puntual del diseño, permitió conocer que los materiales con mayor porcentaje de  $C_3S$  y 25% de puzolana, presentaban las mismas o mejores resistencias que el cemento con bajo  $C_3S$  y 20% de puzolana, por lo que se propone el aumento del porcentaje de  $C_3S$  mediante la manipulación de los módulos de control y el aumentó del porcentaje de puzolana a 25%, manteniendo la misma resistencia y con ahorros considerables.



## Capítulo 1

# INTRODUCCIÓN

## 1.1 GENERALIDADES

Los materiales con características puzolánicas se emplean en cementos y hormigones, a escala mundial, por diferentes razones que abarcan, desde el ahorro energético, mejoras tecnológicas, hasta la protección del medio ambiente.

El mayor consumo energético en la industria cementera viene determinado por los procesos de clinkerización. Por lo tanto, el ahorro energético en el sector, se ha centrado en tres aspectos:

- Proceso tecnológico
- Materias Primas
- Producto acabado

De todos ellos, la solución más inmediata para ahorrar combustible es la incorporación de adiciones activas (puzolanas) en su fase final.

Los materiales puzolánicos son capaces de mejorar las propiedades del producto resultante y su uso, además, preserva el medio ambiente, desde vertientes diferentes:

- Un menor consumo de las canteras naturales, cuyas materias son necesarias en la fabricación de clínker.
- El aprovechamiento de residuos industriales con propiedades puzolánicas, con cuyo empleo en cementos y hormigones se disminuye o elimina su vertido.<sup>1</sup>

Desde el punto de vista tecnológico, con la incorporación de puzolanas se mitigan algunas de las desventajas que acompañan a los cementos Portland tradicionales:

- Liberación de gran cantidad de hidróxido cálcico
- Posibilidad de reacciones de carácter expansivo
- Carácter fuertemente exotérmico de las reacciones de hidratación.

El presente estudio se centra en el rediseño de harinas crudas con el fin de incrementar el porcentaje de puzolana en una planta del centro de la república.

## **1.2 MANUFACTURA DE CEMENTO**

El cemento está definido como una mezcla de compuestos finamente pulverizados que al mezclarse con el agua reaccionan (proceso de hidratación) y endurecen. Existen diferentes tipos de cementos según su aplicación.

Los componentes principales de la manufactura de cemento Portland son óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), trióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y trióxido de hierro; los cuales se obtienen principalmente de caliza, arcilla y mineral de hierro. Cuando es necesario se utilizan también materiales correctores, los cuales deben tener más alto contenido del óxido que se busca en el clínker y una composición química estable para evitar problemas de control de calidad.

Cada una de las materias primas se trituran individualmente y se almacenan; posteriormente, dependiendo del tipo de cemento a producir, se dosifican de manera adecuada produciendo la harina cruda y se introducen a un molino

donde se pulverizan a un tamaño determinado y se forma lo que se llama "harina cruda"<sup>2</sup>.

### **1.2.1 Parámetros de Control de la Harina Cruda**

Los parámetros de control de que se dispone para el control de calidad en la elaboración de la harina cruda son el factor de saturación de cal (FSC), el módulo de sílice (MS) y el módulo de alúmina (MA).

Factor de Saturación de cal (FSC) nos da el contenido óptimo de CaO en la harina cruda, y representa la cantidad de CaO que puede reaccionar con los otros tres óxidos principales ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para formar las fases del clínker.

Un  $\text{FSC}=100$  nos da la máxima combinación posible y se formarían  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ , no se presentaría formación de  $\text{C}_2\text{S}$ .

Para  $\text{FSC}>100$  tendremos un exceso de calcio, teniendo en el clínker  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  y  $\text{CaO(l)}$ . Los efectos de un  $\text{FSC}>100$  son: harina cruda difícil de clinkerizar, expansión por  $\text{CaO(l)}$ , más  $\text{C}_3\text{S}$  y mayor resistencia mecánica.

$\text{FSC}<100$  tendríamos una deficiencia de calcio por lo que disminuiría la cantidad de  $\text{C}_3\text{S}$ , aumentaría el  $\text{C}_2\text{S}$  y también tendríamos  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Para calcular el valor numérico de FSC utilizamos la ecuación:

$$FSC = \frac{100\%CaO}{2.8\%SiO_2 + 1.18\%Al_2O_3 + 0.65\%Fe_2O_3} \quad \text{Ec'n 1}$$



El módulo de sílice (MS) correlaciona los sólidos y líquidos en la zona de clinkerización y viene dado por la ecuación:

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Ec'n 2}$$

El valor usual es  $1.9 < MS < 3.2$

Para  $MS < 2$  algunos de los efectos que se presentan son: la cocción se vuelve más fácil, hay un exceso de fase líquida, el clínker es más duro y disminuyen las resistencias.

Para  $MS > 3$  los efectos son: cocción más difícil, poca fase líquida, cal libre alta, alta resistencia inicial y fraguado lento.

El tercer parámetro de control es el módulo de alúmina (MA), el cual proporciona una idea de la viscosidad de la fase líquida en la zona de clinkerización y viene dado por la relación.

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{Ec'n 3}$$

El valor usual de MA está comprendido entre 1.5 y 2.5.

$MA < 1.5$  nos presenta una fase líquida fluida.

$MA > 2.5$  hace viscosa la fase líquida<sup>3</sup>.

### 1.2.2 Clinkerizado

Una vez que la harina cruda cumple las especificaciones, se alimenta a los precalentadores y posteriormente pasa al horno cuya zona más caliente, zona de clinkerización, tiene una temperatura de 1450°C, tabla 1.

Durante su paso por el horno, la harina cruda sufre diferentes reacciones para formar un producto intermedio llamado "clínker".

Tabla 1. Zonas del Horno Cementero

ZONA	TEMPERATURA, °C
Precalentamiento	100 -750
Calcinación	750 -1000
Sinterización o Clinkerización	1000 -1450
Enfriamiento	1450 -1300

Las reacciones que se llevan a cabo son los tri y dicálcicos,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  y  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , (comúnmente llamados alita y belita respectivamente), los cuales quedan inmersos en una matriz de aluminato tricálcico,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , y ferroaluminato tetracálcico,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , estos últimos conocidos como fase líquida del clínker<sup>4</sup>, (ver tabla 1.2)

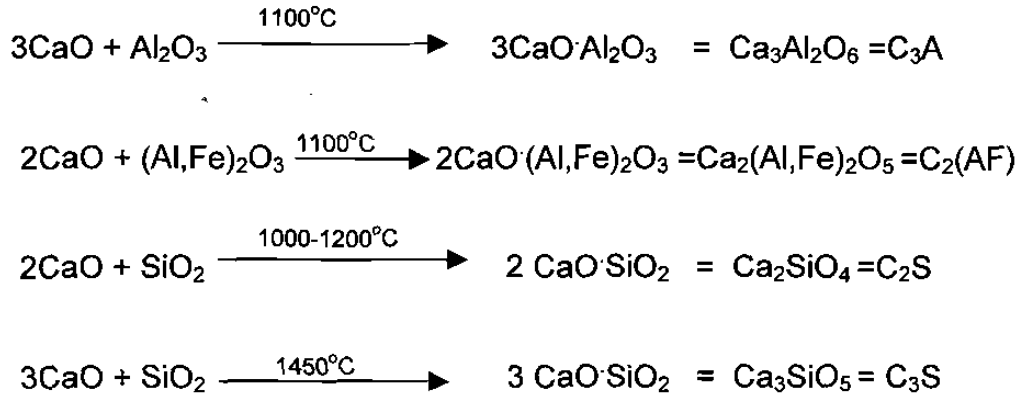


Fig. 1.1 Reacciones de Formación de las Fases Principales del Clínker

Algunas otras fases minoritarias que se pueden presentar son la cal libre (CaO(L)), la periclasa (MgO) y sulfatos alcalinos ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )<sup>4</sup>.

Tabla 1.2 Fases Principales en el Clínker

Fase	Compuesto Químico	Fórmula Química	Notación	%
Alita	Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	40 - 70
Belita	Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	10 - 35
Aluminato Cálcico	Aluminato Tricálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	0 - 13
Ferrita	Ferroaluminato Tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	5- 14

### 1.2.3 Composición Potencial del Clínker

El análisis químico ofrece una panorámica de la composición de óxidos en el clínker, o respectivamente, del cemento. Bogue ha desarrollado un proceso de cálculo según el cual, a partir del análisis químico, se puede calcular el contenido en minerales, ante todo el  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ .

El método de cálculo de Bogue está muy extendido, a causa del cuadro claro que ofrece de la composición del clínker y de las posibles predicciones acerca de las propiedades del cemento<sup>5</sup>.

Las fases se calculan de la siguiente manera:

$$C_3S = 4.071CaO - 7.600SiO_2 - 6.718Al_2O_3 - 1.430Fe_2O_3$$

$$C_2S = 8.602SiO_2 + 5.068Al_2O_3 + 1.078Fe_2O_3 - 3.071CaO = 2.867SiO_2 - 0.7544C_3S$$

$$C_3A = 2.650Al_2O_3 - 1.692Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.043Fe_2O_3$$

#### 1.2.4 Cemento

Finalmente, el último paso en la manufactura de cemento es mezclar el clínter con aproximadamente un 5 % de yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y, mediante un proceso de molienda adecuado, llevar la mezcla a un tamaño de partícula adecuado a las resistencias deseadas. El diagrama de la manufactura de cemento Portland lo podemos ver en la figura 1.3

El yeso juega un papel muy importante en el comportamiento del cemento, ya que controla la velocidad del proceso de hidratación cuando éste se pone en contacto con agua.

Además de los óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro, en el cemento se encuentran otros elementos minoritarios como magnesio, titanio, manganeso y azufre, entre otros, los cuales se distribuyen en la fase líquida del clínter formando una serie de soluciones sólidas.

La dosificación de los materiales para formar la harina cruda se lleva a cabo de manera sistemática, no arbitraria, ya que para determinar si una nueva mezcla es adecuada, se debe evaluar su "quemabilidad"<sup>6</sup>.

La quemabilidad (indicador CaO libre) se define como la facilidad o dificultad que presenta una combinación de materiales para convertirse en clínter. Es

importante determinarla cuando se manejan nuevas mezclas de materias primas, ya que afecta la operación del horno, la vida del refractario, el consumo de combustible y la cantidad del clínker producido, entre otros<sup>7</sup>

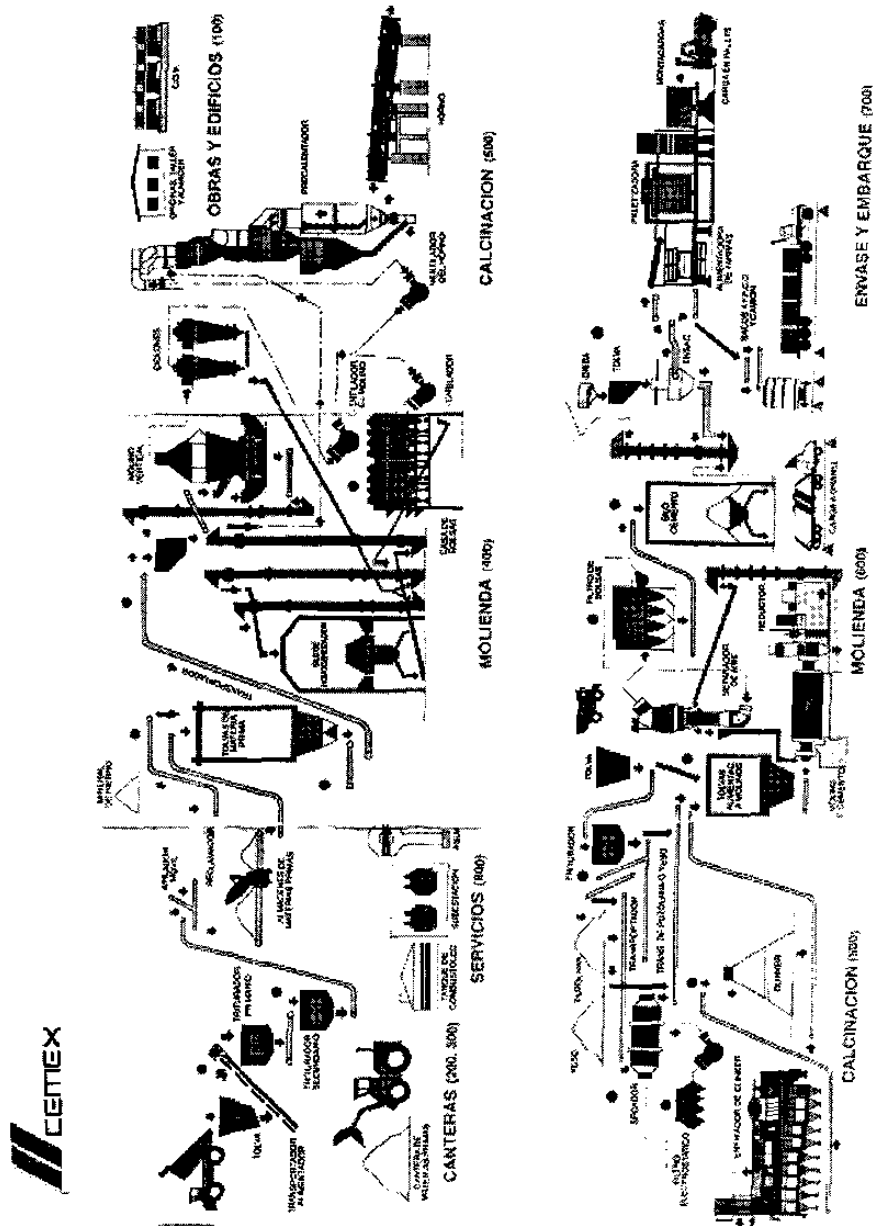


Fig 1.3 Proceso de Manufactura de Cemento Portland

### 1.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS FASES MINERALES

Algo muy básico se ha establecido de las características de cada una de las fases minerales:

**Silicato Tricálcico ( $C_3S$ ).** Es la fase mayoritaria del clinker del cemento Portland y recibe comúnmente el nombre de alita, nombre dado por Tornebohm<sup>8</sup>.

Los dopantes químicos, incluidos en solución sólida durante el quemado del clinker influyen marcadamente el polimorfismo de la alita



Las letras indican la simetría cristalográfica:

**T:** triclinica **M:** Monoclínica y **R:** Rombohédrica, los números se designan a variantes en la simetría.

Durante la temperatura de clinkerización, la fase rombohédrica, incorpora varios iones en solución sólida Mg, Al, Fe etc. Al enfriar la estructura rombohédrica no es estable y normalmente suceden cambios polimorficos, que se podrían llamar estructuras rombohédricas distorsionadas<sup>9</sup>.

Las impurezas tienen un rol dual, son responsables parcialmente de la preservación del  $C_3S$  (el cual, es por lo general inestable, tiende a descomponerse a  $C_2S$  y  $CaO$  entre  $1450-1275^\circ\text{C}$ )<sup>10</sup> y también exhortan una fuerte influencia sobre numerosos polimorfos de alita.

La marcada similitud estructural de todas las variantes justifica el uso del término colectivo "alita" para describir la familia de fases relacionada al  $R-C_3S$  (M,T y otras variantes)<sup>9</sup>.



**Características Técnicas:** Principal constituyente aportador de resistencias mecánicas al cemento Portland. Responsable de resistencias iniciales altas y finales buenas, de hidratación rápida y calor de hidratación moderadamente alto<sup>11</sup>.

**Silicato Dicalcico (C<sub>2</sub>S).** Puede presentarse en cuatro formas:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La forma  $\alpha$  no es hidráulica, la  $\alpha'$  da escasa resistencia mecánica, la  $\beta$  se hidrata a una velocidad que es dependiente del tipo de estabilizador empleado y la  $\gamma$  es inerte.

La  $\beta$ -C<sub>2</sub>S es el polimorfo usual en el clínker de cemento Portland. Algunos autores han detectado la presencia de pequeñas cantidades de  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S mediante microscopía óptica.

Los cristales del  $\beta$ -C<sub>2</sub>S son relativamente grandes, los contornos son suaves y redondeados<sup>12</sup>.

**Características Técnicas:** Responsable de resistencias finales buenas, hidratación lenta y calor de hidratación bajo<sup>13</sup>.

**Aluminato Tricalcico (C<sub>3</sub>A).** El aluminato tricalcico no presenta modificaciones polimórficas y tiene a los compuestos  $\text{NC}_8\text{A}_3$  y  $\text{KC}_8\text{A}_3$ , muy relacionados. Por otra parte, se ha visto que el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{MgO}$  pueden entrar en solución sólida con el  $\text{C}_3\text{A}$ , lo cual provoca un cambio en los parámetros de red. Se ha reportado solubilidad del  $\text{MgO}$  en el  $\text{C}_3\text{A}$  hasta de un 2.5%. Visto mediante microscopía óptica se presenta como material intersticial oscuro, del cual existen tres tipos diferentes<sup>14</sup>.

**Características Técnicas:** Presenta elevado calor de hidratación, lo cual proporciona resistencias tempranas, hidratación rápida, apreciable retracción en la hidratación y reacción con los sulfatos con un aumento de volumen (expansión)<sup>15</sup>.

**Ferroaluminato Tetracálcico ( $C_4AF$ ).** Esta fase es una solución sólida, que se considera perteneciente a la serie  $C_2F-C_2A$ , por lo que puede variar en composición y mostrar estructuras a zonas en un mismo cristal.

Visto mediante microscopía óptica se presenta como material intersticial claro que forma agregados irregulares. Tiene un alto poder de reflexión<sup>16</sup>.

**Características Técnicas:** Presenta una hidratación lenta y regular, apenas contribuye al desarrollo de las resistencias, calor de hidratación moderado. Comunica su color al cemento ordinario<sup>17</sup>.

#### 1.4 INFLUENCIA DE LAS DIFERENTES FASES SOBRE LA RESISTENCIA.

Las diferentes fases contribuyen a obtener las propiedades físicas y mecánicas de la pasta endurecida. Estas propiedades son evaluadas por la medición de cierto número de parámetros como la porosidad ó la resistencia a la compresión, a la tracción ó a la flexión. El hecho de que sea fácil de medir la resistencia a la compresión ha hecho que sea un parámetro frecuentemente utilizado para caracterizar las pasta endurecidas después de la hidratación de diversos cementos.

La resistencia a la compresión de la pasta endurecida esta en función de su naturaleza y de la proporción respectiva de las diferentes fases del cemento, pero en ningún caso es un resultado de la simple combinación lineal lo que le da la resistencia.

Las resistencias obtenidas con las fases puras varían en gran medida, según su naturaleza<sup>18</sup>. (ver fig.1.4)

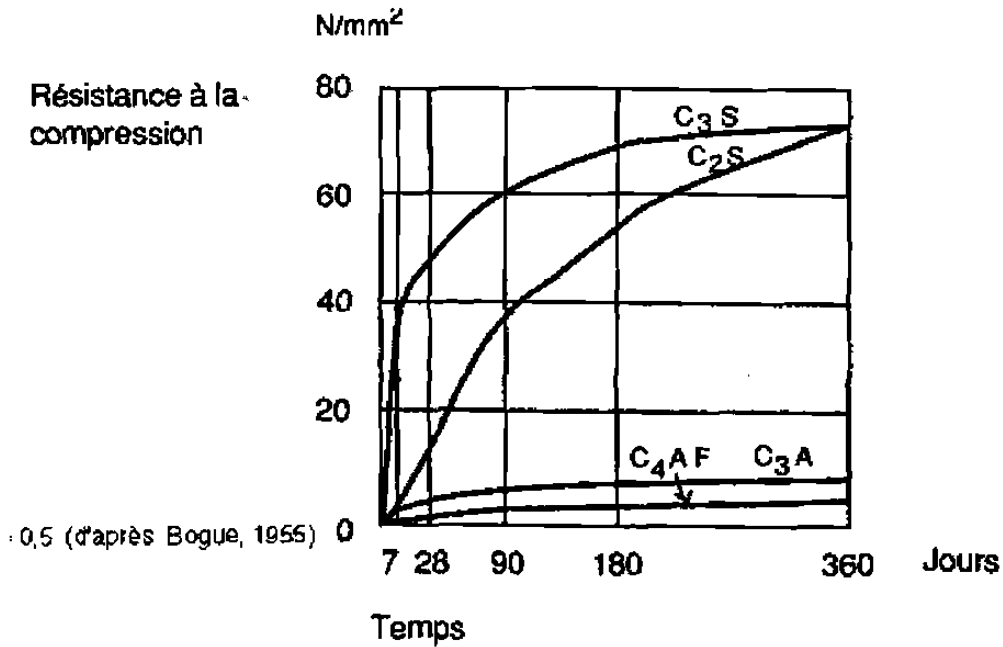


Fig. 1.4 Resistencia a la Compresión de Diferentes Fases del Clinker

Las resistencias obtenidas pueden variar grandemente mediante la introducción de iones secundarios dentro de una fase o por la combinación de diferentes fases. De tal manera, que la presencia de  $C_3A$  ó de yeso conduce al aumento de la resistencia del  $C_3S$  en una etapa temprana.

La combinación de las acciones tempranas en las diferentes fases de un cemento no se puede traducir por una edición lineal de sus propiedades respectivas. Sino en un dominio de su composición muy estrecho, la combinación se manifiesta en general por la interacción de fenómenos no-lineales. Estos últimos son complejos:

Uno comprueba por ejemplo, que la resistencia de un cemento dado, pasa por cierto límite máximo de una cierta composición de  $C_3A$  en proporción óptima, es decir, variaciones en las cantidades de  $C_3S$  y de  $C_4AF$  que contenga el cemento. (ver fig. 1.5)<sup>19</sup>.

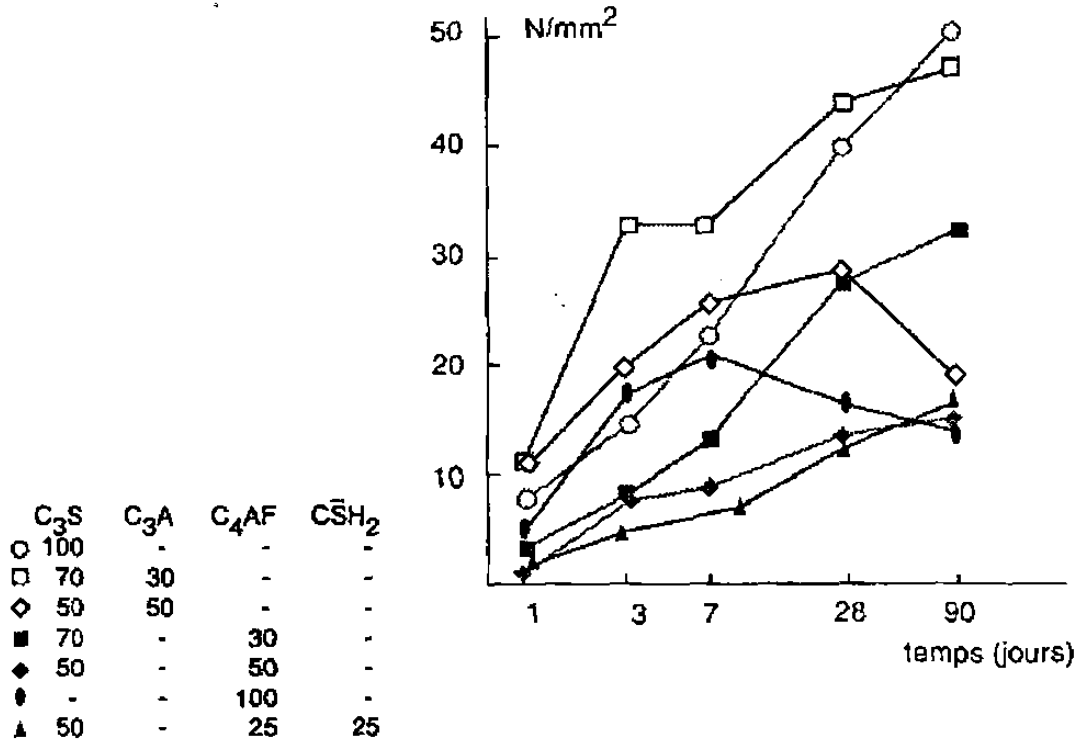


Fig. 1.5 Desarrollo de Resistencias de Mezclas de Constituyentes del Clínter

### 1.5 CEMENTOS MEZCLADOS

Los cementos mezclados son usualmente, pero no siempre, mezclas de cemento Portland con otros materiales finamente divididos, con un porcentaje de clínter menor a 95% y adiciones activas en diferente pero bien definido porcentaje. Los ingredientes más comunes para mezclar con cemento Portland son puzolanas y materiales hidráulicos latentes, tales como, escorias de alto horno granuladas, pero otros materiales, tales como, caliza, pueden ser utilizados. La fig. 1.6 indica la posición del cemento Portland y de los más comunes aditivos activos en el sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

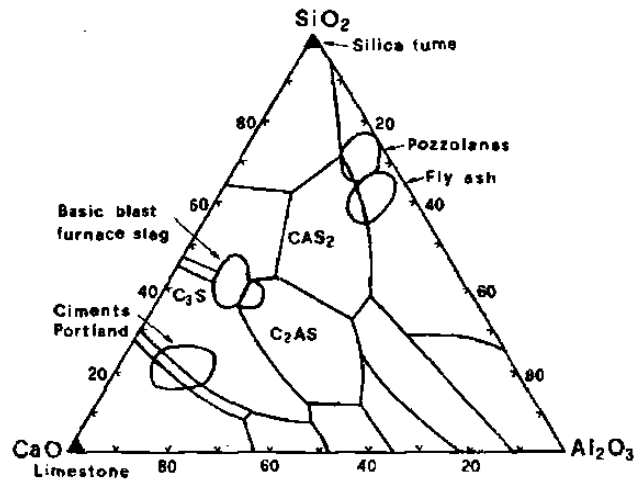


Figure 1. Positions of portland cement and of blending components in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Fig.1.6 Posiciones del cemento Portland y de los aditivos en el sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Los cementos mezclados no son novedad, Los cementos puzolánicos han sido estandarizados en Italia desde 1929. La escoria de cemento de alto horno ha sido producida en Alemania, Francia, Luxemburgo y Bélgica por mas de medio siglo. Los cementos de cenizas volantes (fly ash) aparecieron en Francia a finales de 1950. Solo los cementos con humo de silica (silica fume) son relativamente nuevos.

La clase de aditivos activos más conocidos incluye:

- (i) Puzolanas naturales
- (ii) Los productos con alta actividad puzolánica: Cenizas volantes (un subproducto de la combustión del carbón pulverizado en las plantas termoeléctricas); arcillas calcinadas, tierras diatomáceas, algunas rocas sedimentarias porosas con alto contenido de silica activa, humo de silica y algunas más;
- (iii) Materiales hidráulicos latentes: Escoria de alto horno
- (iv) Minerales finamente divididos: Caliza<sup>20</sup>

## 1.6 PUZOLANAS

Las puzolanas se han definidos como materiales que, aunque por sí mismos no sean aglomerantes, contienen sustancias que, a temperatura ordinaria, se combinan con cal en medio acuoso, para formar sustancias insolubles que poseen propiedades cementantes.

Los morteros de cal-puzolana fueron usados por los romanos en muchas clases de estructuras, incluyendo las obras de carácter marítimo. El buen estado en que se encuentran hoy muchas de estas construcciones, pone de manifiesto la durabilidad del aglomerante. Las puzolanas se usan hoy en morteros, como adiciones directas al hormigón y, como cementos puzolánicos o mezclas finamente divididas de cemento Portland con puzolana<sup>21</sup>.

### 1.6.1. *Puzolanas Naturales*

Las puzolanas naturales son por lo general vidrios piroclásticos, originados como consecuencia de una erupción volcánica explosiva. La violenta explosión del magma incandescente en la atmósfera es, responsable del enfriamiento rápido, la introducción del estado amorfo y consecuentemente de la reactividad, favorecido también por el carácter ácido y por la morfología del vidrio y por lo tanto provee una alta área superficial<sup>22</sup>.

Las puzolanas naturales incluyen ciertas rocas incoherentes y compactas, de origen volcánico; rocas altamente silíceas, posibles residuos de minerales que sufrieron un considerable ataque químico; y materiales silíceos, compuestos por esqueletos de seres vivos. Los depósitos mayores son de origen volcánico, y a partir de ellos se obtiene la mayor parte de la puzolana



empleada para la fabricación de cemento puzolánico o para materia prima en la fabricación de clínker<sup>23</sup>.

## **1.7 REACCIONES DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND**

Con el fin de apreciar la importancia que reviste la presencia de puzolanas durante la fase de hidratación del cemento y en que forma se influencia su comportamiento con la composición química y mineralógica del clínker, resulta necesario conocer como se producen las reacciones de hidratación que caracterizan el empleo del cemento como aglomerante.

### ***1.7.1 Características Químicas de los Productos de Hidratación***

Las reacciones que tiene lugar en una pasta de cemento Portland amasado con agua se ha estudiado por una variedad de técnicas tanto químicas como físicas: determinaciones analíticas de hidróxido cálcico, rayos-x, cemento remanente anhidro, calor de hidratación, microscopía electrónica, etc. Todos juntos dan el siguiente esquema de lo que sucede en la hidratación.(ver fig.1.7)

Pronto, una vez que el cemento Portland se ha mezclado con el agua, esta última se satura o incluso se sobresatura en hidróxido cálcico. El silicato tricálcico del cemento pasa a la solución; este es siempre inestable, y así también se comporta frente al agua: su solución acuosa descompone pronto en silicato cálcico hidratado e hidróxido cálcico respectivamente. En tanto que el silicato hidratado que es insoluble se precipita, el hidróxido soluble primero tiende a formar solución sobresaturada que gradualmente se precipita, manteniendo el nivel normal de saturación y equilibrio.

De modo similar, aunque en menor extensión, el silicato dicálcico también forma hidróxido cálcico.

Los silicatos cálcicos hidratados que se precipitan en forma de gel en la superficie de los granos y dentro de los huecos capilares se consideran conforme a la siguiente fórmula global aproximada:

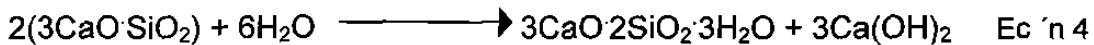


Posiblemente, en primer lugar se forman los hidratos más ricos en cal y posteriormente sufren una gradual transformación.

A pesar de estas variaciones, estos silicatos son similares en su comportamiento al que presenta el silicato de calcio hidratado natural llamado tobermorita (de Tobermory-Escocia- donde se encuentra). Por esto se propuso llamar gel de tobermorita al gel resultante de la hidratación de los silicatos del cemento.

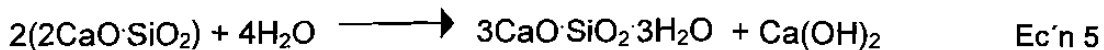
Puede establecerse el siguiente esquema de reacciones para los silicatos:

Silicato Tricálcico:



Es decir, 100 partes en peso de  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  pueden combinarse con 24 partes de  $\text{H}_2\text{O}$ . Como resultado, se forman 100 partes de gel de tobermorita y 49 partes de hidróxido de calcio. Es decir, el silicato tricálcico totalmente hidratado contiene un poco menos de 40% en peso de hidróxido cálcico.

Silicato Dicálcico:



En este caso, aproximadamente se forman como resultado de la reacción, 100 partes de gel de tobermorita y 21 partes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El silicato dicálcico completamente hidratado contiene aprox. 18% de hidróxido cálcico. Es decir, los dos silicatos cálcicos, que suponen las tres cuartas partes del peso del cemento, no difieren mucho entre sí en su capacidad de combinar con el agua, pero sí en cuanto al hidróxido cálcico liberado en su hidratación.

En cuanto a la hidratación de los aluminatos su proceso va acompañado inicialmente por una vigorosa participación de los sulfatos en el agua de amasado. Este sulfato deriva del yeso añadido al clínker en la molienda del cemento y de los sulfatos alcalinos que, aunque clasificados solo entre los constituyentes menores del cemento, alcanzarán rápidamente un alto grado de concentración en el agua debido a su alta solubilidad. Con este componente sulfato el aluminato tricálcico forma en primer lugar el compuesto:

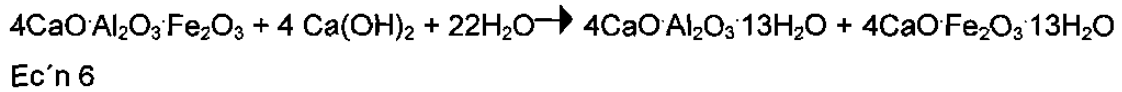


Conocido mineralógicamente como “ettringita”, que se supone se deposita en la superficie del aluminato, garantiza el acceso del agua a este último y así evita el fraguado muy rápido del cemento.

Aquí, 100 partes de  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden combinar con 80 partes de agua y, a la vez, absorber hidróxido cálcico.

El óxido férrico en el ferroaluminato tetracálcico,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede, según parece, entrar en compuestos totalmente análogos en la forma que lo hace la alúmina. No obstante, la reacción del ferroaluminato tetracálcico es mucho más lenta que la del aluminato, lo que sugiere que aquél no reacciona

prácticamente hasta que el sulfato ha sido consumido por el aluminato tricálcico:



Aquí, 100 partes (en peso) de ferroaluminato tetracálcico puede combinar con 82 partes de  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras a la vez se fija hidróxido cálcico de la solución.

El tercer paso del proceso de hidratación se caracteriza simplemente por un descenso estable en el calor de hidratación producido por unidad de tiempo. Independientemente de si el agua accede a los minerales del clínker que hidratan rápida o lentamente, las reacciones ocurren como si la mezcla de minerales del Portland fuese un compuesto químico único. La velocidad de difusión del agua a través de la capa de espesor creciente de gel se hace tan lenta que el factor decisivo no es tanto la reactividad de los componentes del clínker como la aportación de agua a través del gel<sup>24</sup>.

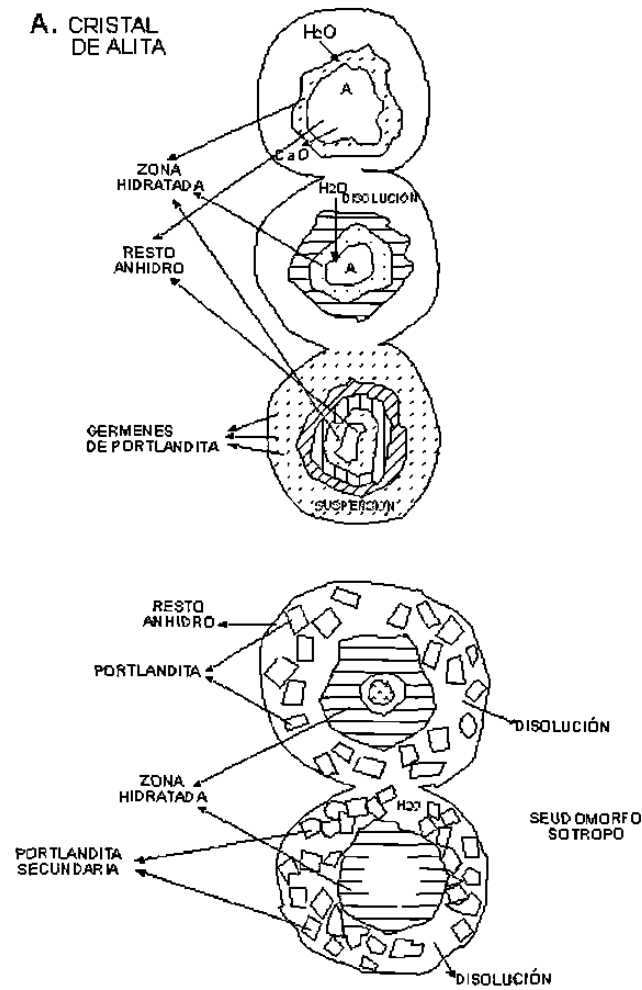
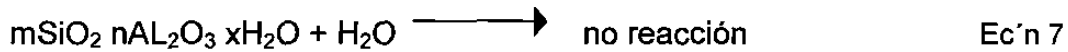


Fig.1.7 Esquema de la reacción de la puzolana con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>24</sup>

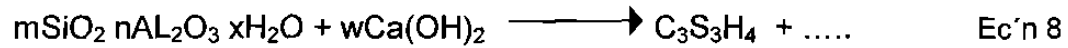
### 1.8 REACCIÓN PUZOLANA-HIDRÓXIDO DE ANA - HIDRÓXIDO CÁLCICO

Las puzolanas son capaces de reaccionar a temperatura ambiente con la cal (hidróxido de calcio) u otras sales cálcicas en presencia de agua, para dar lugar a la formación de productos estables y prácticamente insolubles con propiedades y características similares a los formados durante el fraguado o hidratación del cemento Portland, principalmente tobermorita<sup>25</sup>.

Las puzolanas tienen composición variable, pero en forma general diremos que su relación con agua será:



pero en presencia de Hidróxido de Calcio la reacción será:



recordemos que  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$  es el mismo producto de reacción de los silicatos cálcicos ( $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$ )<sup>26</sup>.

El  $\text{Ca(OH)}_2$  poco soluble en agua, desprovisto de propiedades resistentes, tanto por estructura como por aparecer homogéneamente distribuido por toda la pasta de cemento hidratado, confiere al mortero o al concreto hormigón propiedades no deseables.

El  $\text{Ca(OH)}_2$  también contribuye al aumento de la porosidad del mortero, lo cual facilita el ingreso de agentes externos, potencialmente perjudiciales, en la masa de concreto endurecido<sup>27</sup>.

La reacción entre las puzolanas y el hidróxido de calcio en el cemento, está muy bien representada en el esquema (ver fig. 1.8 y fig. 1.9).

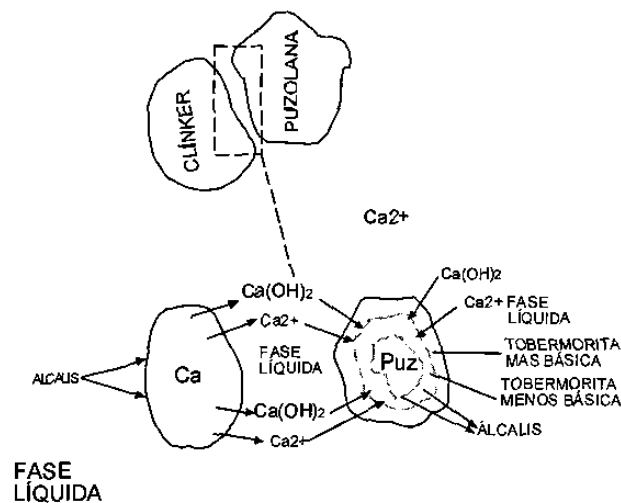


Fig. 1.8 Reacción de la puzolana en el cemento

En el mismo se advierte que el mecanismo consiste en una difusión posiblemente muy lenta de iones  $\text{Ca}^{+2}$  a través de la capa del producto de reacción, es decir, de la tobermorita formada alrededor de las partículas de puzolana. Esta reacción heterogénea entre la puzolana y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  podría clasificarse como el tipo sólido-solución, en la cual el hidróxido de calcio reacciona con la puzolana en la interfase entre el reactivo (la puzolana) y el producto de reacción (la tobermorita y otras fases) e inicialmente en la interface sólido-solución<sup>28</sup>.

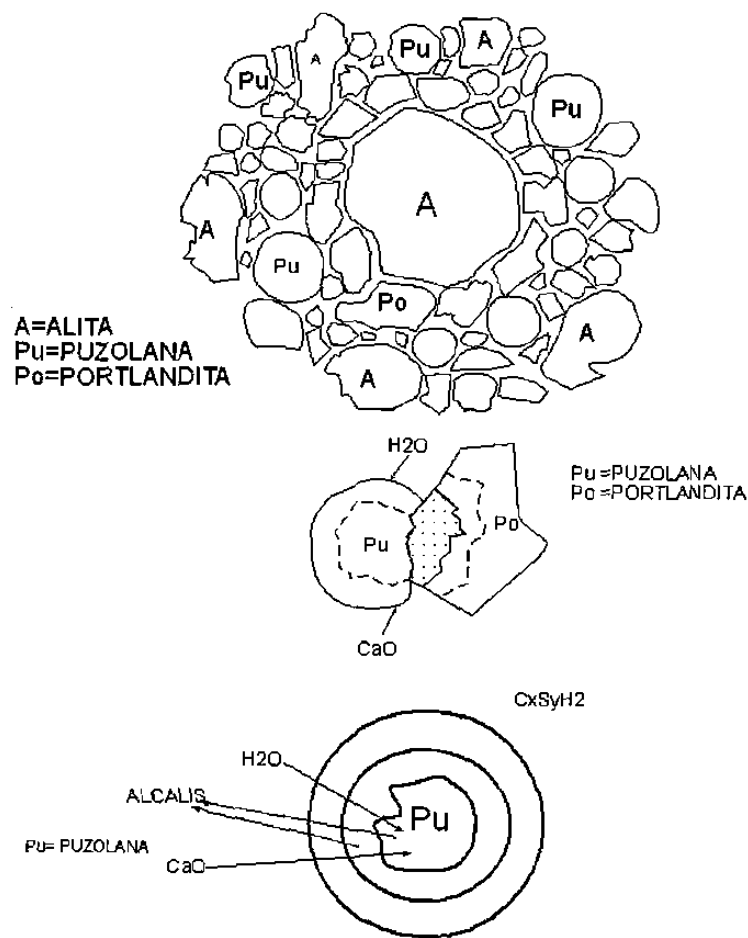


Fig. 1.9 Reacción de la puzolana en el cemento

## 1.9 CALIDAD DE CLÍNKER ADECUADO PARA PRODUCIR CEMENTO-PÚZOLÁNICO

Podríamos definir la calidad de clínker idónea para permitir la mayor proporción posible de adiciones de los siguientes factores:

### **a. Composición Química**

Considerando que la acción puzolánica consiste en la fijación de la cal de hidrólisis de los silicatos cálcicos, para obtener un buen conglomerante puzolánico con una puzolana dada de buena calidad, deberán emplearse clínkeres con la mayor proporción posible de  $C_3S$ , en menor grado de  $C_2S$ , y como se ha descubierto recientemente, *alto porcentaje de  $C_3A$ , el cual cataliza la reacción del  $C_3S$  y  $C_2S$ , ayudando al aumento de resistencias a temprana edad*<sup>1</sup>.

### **b. Molturabilidad**

La producción de clínker fácil de moler permitirá producir cementos puzolánicos con consumos específicos (Kw/tm) moderados.

Resulta evidente que los cementos puzolánicos deben ser molidos más finos que los Portland, por una parte, porque a mayor superficie específica del clínker corresponde mayor velocidad de hidrólisis de los silicatos, y menor tiempo para la saturación en cal de la fase líquida de la pasta. Y, por otra parte, porque a mayor superficie específica de la puzolana corresponde mayor velocidad de absorción y fijación de la cal de hidrólisis de los silicatos, y mayor desarrollo compuesto tobermoríticos cementantes, generadores de resistencia y durabilidad.

Dado que la fijación de cal por la puzolana se verifica de afuera hacia adentro de ésta. a partir de la fase líquida saturada de cal, es la cal



disuelta la que “ataca” a la puzolana, importará que presente una gran superficie al ataque. Interesa que los tamaños de partículas de clínker y puzolana no difieran mucho entre ellos.

### **c. Reactividad**

El tamaño de cristales de alita resulta importante para favorecer su velocidad de hidratación y la inmediata disponibilidad de cal de hidrólisis para combinarse con la sílice de la puzolana.

Para el manejo de este factor resulta determinante el manejo de llama en el horno. Una llama larga produce clínker polvoso y grandes cristales de alita, por lo cual se debe procurar tener llamas cortas y eficientes para conseguir zonas cortas de clinkerización, una buena nodulización y cristales pequeños de alita.

### **d. Cal libre**

Para producción de cementos puzolánicos resulta admisible la producción de clínkeres con cal libre mayor de lo estipulado, debido a que resultará probable su combinación con la sílice de las puzolanas, sin embargo, debido a que la reactividad de la cal de hidrólisis es mayor, la probabilidad de que toda la cal libre que sale del horno logre reaccionar es improbable<sup>29</sup>.

## **1.10 CEMENTO PUZOLÁNICO**

Existen evidencias, cada vez mayores, de que el cemento portland-puzolana es la respuesta a muchos problemas de durabilidad de concreto y como consecuencia hay una tendencia definida hacia la demanda cada vez mayor por los cementos puzolánicos<sup>29</sup>.

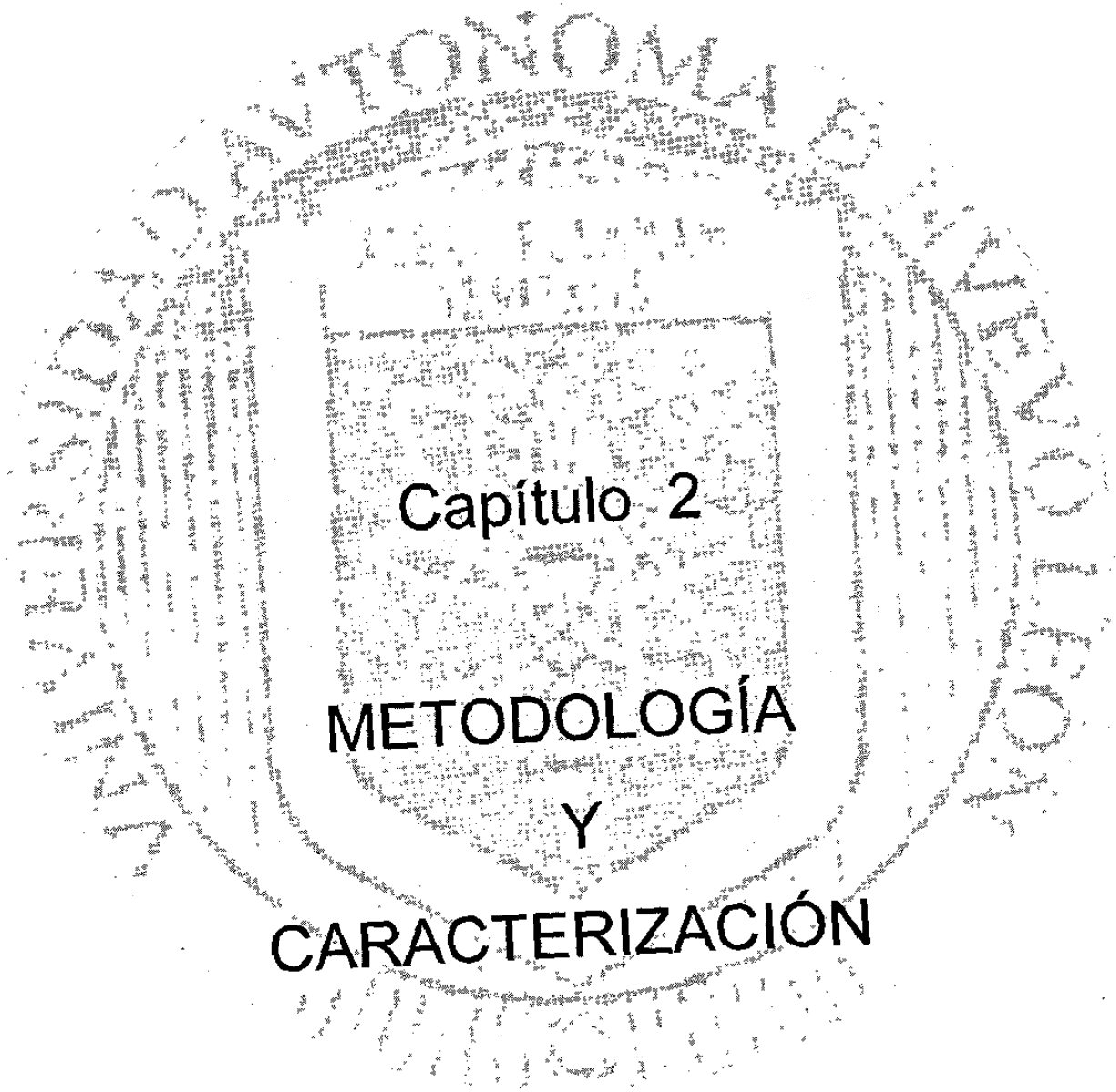
Considerar además que las adiciones de puzolanas no son completamente inertes sino, por el contrario, confieren al concreto formando propiedades favorables y compensan la resistencia mecánica del clínker desplazado, determina la imprescindible necesidad de efectuar tal sustitución controlando y favoreciendo todos los factores técnicos involucrados.

En la tabla 1.10 se presentan las ventajas de la presencia de puzolanas en los cementos puzolánicos.

La formulación de cementos puzolánicos para conseguir los objetivos de ahorrar energía y producir cementos con las características potenciales deseadas, establece 2 aspectos fundamentales: Disponer de puzolanas suficientemente reactivas y producir la calidad de clínker adecuada.

Tabla 1.10 Ventajas de las Puzolanas en los Cementos Puzolánicos<sup>30</sup>

<b>VENTAJAS DE LAS PUZOLANAS EN LOS CEMENTOS PUZOLÁNICOS</b>	
<p><b>A. EN LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS</b></p> <p><i>A.1. Largo plazo, al prolongar el período de endurecimiento</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A tracción</li> <li>• A compresión</li> <li>• Mejor relación tracción-compresión</li> </ul>	<p><b>D. EN LA PLASTICIDAD</b></p> <p><i>D.1 Rebajando la reacción a/c</i>  <i>D.2 reduciendo la segregación</i>  <i>D.3 Evitando la exudación y el rezumado</i></p> <p><b>E. EN LA IMPERMEABILIDAD</b></p> <p><i>E.1 Reduciendo la porosidad</i>  <i>E.2 Evitando la formación de eflorescencias</i>  <i>E.3 Produciendo mayor cantidad de tobermorita</i></p>
<p><b>B. EN LA ESTABILIDAD</b></p> <p><i>B.1 Frente a la expansión por cal libre</i>  <i>B.2 Frente a la expansión por sulfatos</i>  <i>B.3 Frente a la expansión por reacción árido-álcalis</i>  <i>B.4 Frente a la retracción hidráulica de secado, por la menor relación a/c</i>  <i>B.5 Frente a la retracción térmica por enfriamiento</i>  <i>B.6 Frente a la fisuración</i></p>	<p><b>F. EN LA ADHERENCIA</b></p> <p><i>F.1 Del árido a la pasta</i>  <i>F.2 del mortero a las armaduras</i></p> <p><b>G. EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO</b></p> <p><i>G.1 Al desprender menor calor de hidratación</i>  <i>G.2 Al producir menor elevación de temperatura</i></p> <p><b>H. EN EL RENDIMIENTO Y LA ECONOMÍA</b></p> <p><i>H.1 Al corresponder a los cementos puzolánicos mayor volumen que a otros conglomerados a igual peso.</i>  <i>H.2 Al ser los cementos puzolánicos en general conglomerados más baratos</i></p>
<p><b>C. EN LA DURABILIDAD</b></p> <p><i>C.1 Frente a ataques por aguas puras y ácidas</i>  <i>C.2 frente a ataques por aguas y suelos seleniosos</i>  <i>C.3 Frente a ataques por agua de mar</i>  <i>C.4 Frente a ataques por gases de descomposición y fermentación de materias orgánicas</i>  <i>C.5 frente a la desintegración por reacción árido-álcalis</i></p>	



## Capítulo 2

**METODOLOGÍA**

**Y**

**CARACTERIZACIÓN**

## 2.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

### 2.1.1 Difracción de Rayos-x

Se conoce como rayos-x a la radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta, de aproximadamente 1Å. Ocupan la región entre los rayos  $\gamma$  y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético<sup>31</sup>.

Los rayos-x son producidos cuando un haz de electrones acelerados, golpea un blanco metálico, a menudo cobre. Esto es, los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algo de los electrones 1s (capa K) del cobre. Un electrón en un orbital externo (2p o 3p) inmediatamente ocupa la vacante del nivel 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación x. Las energías de transición tienen valores fijos y por lo tanto resultan rayos-x característicos para dicha sustancia.

Los rayos-x se pueden utilizar en la caracterización y análisis de materiales y se presentan a través de tres técnicas: emisión, absorción y difracción. De ellas, la primera y la última son las que se utilizaron en este trabajo.

La técnica de difracción de rayos-x se basa en la Ley de Bragg, la cual considera que los cristales están formados por "planos", o capas de átomos, de tal manera que cada uno actúa como un "espejo" semitransparente.

Cualquier estructura cristalina (metálica, iónica, etc.) puede, en ciertas orientaciones ser considerada como si estuviera construida por capas de planos de átomos para formar una estructura tridimensional. Estas capas a menudo están relacionadas de una manera sencilla a la celda unitaria del cristal, de tal manera que, por ejemplo, una cara de la celda unitaria puede

coincidir con una capa de átomos. Sin embargo, no se cumple lo contrario principalmente en estructuras más complejas.

Los planos de la red cristalina están definidos a partir de la forma y dimensiones de la celda unitaria. Son completamente imaginarios simplemente proporcionan una referencia de la posición de los átomos dentro de la estructura cristalina.

Para visualizar mejor lo anterior, consideremos el arreglo en dos dimensiones que se muestra en la fig. 2a, este arreglo de puntos puede ser dividido en varios grupos de líneas y para cada uno hay una distancia perpendicular característica,  $d$ , entre pares de líneas adyacentes. En tres dimensiones estas líneas se convierten en planos, y los planos adyacentes están separados por la distancia interplanar  $d$ , fig.2b.

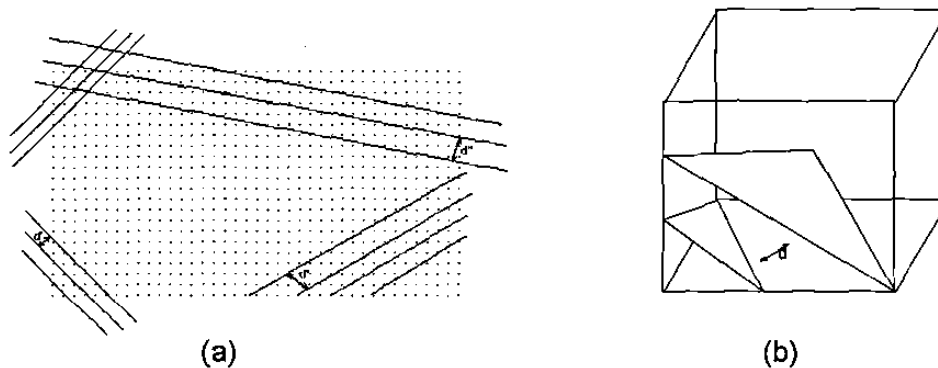


Fig. 2 Planos. (a) Arreglo en dos dimensiones, y (b) Arreglo en tres dimensiones.

Precisamente, la técnica de difracción de rayos-x se basa en el comportamiento de los rayos-x al incidir sobre estos planos cristalinos y se describen por medio de la Ley de Bragg, la cual nos dice que algunos de los rayos-x son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos y subsecuentemente reflejados por los planos siguientes. La derivación de esta ley se muestra en la fig. 2.1.

Dos rayos 1 y 2 son reflejados de planos adyacentes, A y B, dentro del cristal. El rayo 2' tiene que viajar una distancia extra  $xy$  comparada con 1', para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $xy$  debe igualarse a una longitud de onda global.

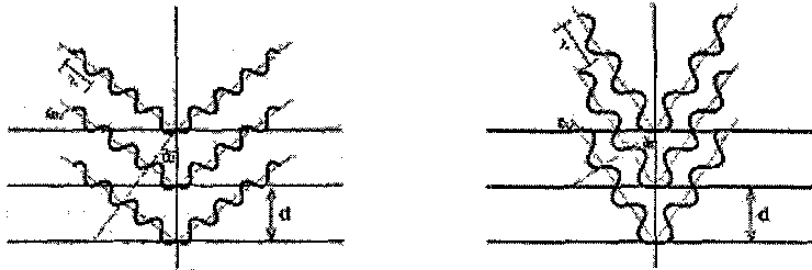


Fig. 2.1 Ley de Bragg

La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, distancia interplanar, y el ángulo de incidencia,  $\theta$ , o ángulo de Bragg, están relacionados a la distancia  $xy$  por:

$$xy = yz = d \text{Sen} \theta$$

Entonces

$$xyz = d \text{Sen} \theta$$

Pero

$$xyz = n\lambda$$

Por lo tanto

$$2d \text{Sen} \theta = n\lambda$$

Ley de Bragg

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos-x en polvos, el cual se llama así precisamente porque se hace incidir un haz de rayos-x sobre la muestra finamente pulverizada.

Un patrón de difracción de rayos-x en polvos es un conjunto de líneas y picos, cada una con diferente intensidad y posición (distancia interplanar,  $d$ , o ángulo de Bragg,  $\theta$ ). Para una sustancia dada, la posición de las líneas es

fija y son características de dicha sustancia, es decir, el patrón de difracción funciona como una huella digital que hace la identificación más sencilla.

Este método nos sirve principalmente para la identificación de fases pero también se utiliza en el análisis cuantitativo de fases, la determinación de los parámetros de celda y en la determinación de estructuras cristalinas, entre otros.

### 2.1.2 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-x

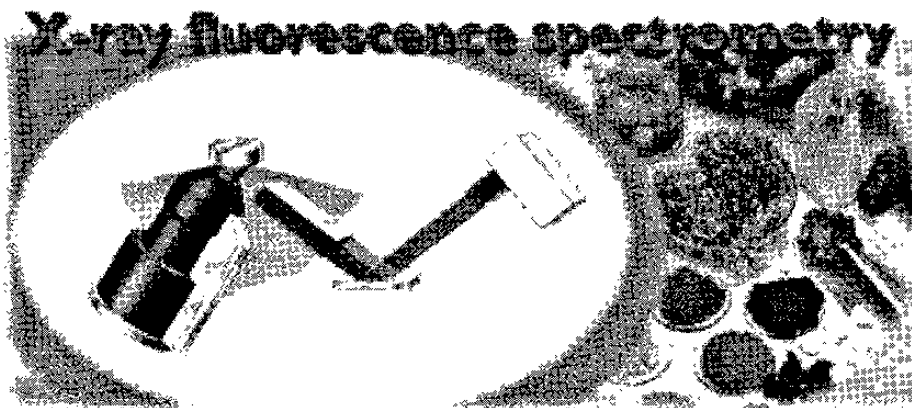


Fig 2.2 Esquema de Fluorescencia de Rayos-x

La espectrometría de fluorescencia de rayos-x (XRF) de longitud de onda dispersiva, es una técnica analítica no-destructiva utilizada para identificar y determinar las concentraciones de los elementos presentes en un sólido, polvo y muestras líquidas<sup>32</sup>.

La espectrometría de fluorescencia de rayos-x tiene distancia interplanar constante y la longitud de onda variable, contrario a la difracción de rayos-x, la diferencia radica que en el análisis químico no analiza la naturaleza sino su composición, esto nos dice que gracias a la FRX podemos saber los



porcentajes de los elementos que contiene cada material. En la tabla 5 se ven las principales diferencias entre DRX y FRX<sup>33</sup>.

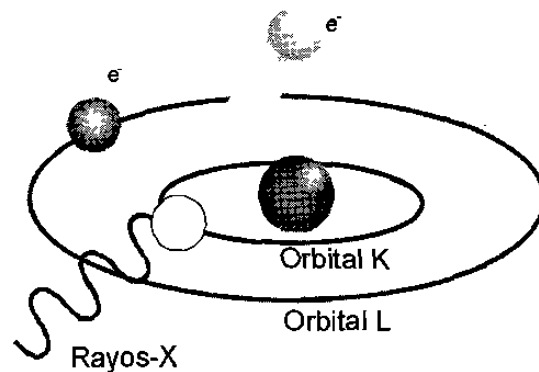
Tabla 2.3 Principales Diferencias entre DRX y FRX

Aplicación	Análisis de la Composición Mineralógica <i>DRX</i>	Análisis de la Composición Química <i>FRX</i>
Ecuación de Bragg $2d\text{sen}\theta=n\lambda$	Determinación del valor de "d" acorde a $2\theta$ 2d: variable $\text{sen}\theta$ : variable $\lambda$ : constante	Determinación de " $\lambda$ " acorde a $2\theta$ 2d: constante $\text{sen}\theta$ : variable $\lambda$ : variable
Radiación ( $\lambda$ )	Primaria y Radiación Difractada Monocromática con la misma $\lambda$	Radiación primaria policromática, radiación emitida consistente en la caracterización de la $\lambda$
Estructura Cristalina	Identificación del mineral acorde al valor d	Cristal sencillo especial con la orientación y el valor de "d" definidos

XRF es capaz de medir todos los elementos desde berilio hasta Uranio por debajo de 1 parte por millón, y por arriba del 100%. Una amplia aplicación en la industria e investigación deriva de la habilidad para llevar a cabo análisis reproducibles y precisos, a muy buena velocidad.

#### ¿Cómo funciona?

Cuando los átomos de una muestra son irradiados con fotones de alta-energía de rayos-x primarios, electrones son expulsados en la forma de fotoelectrones. Esto crea huecos de electrones en uno ó más orbitales, convirtiendo los átomos en iones (los cuales son inestables).



Para restablecer los átomos a un estado más estable, los huecos en los orbitales más internos son ocupados por electrones de los orbitales externos. Tal transición puede ser acompañada por una emisión de energía en la forma de fotones de rayos-x secundarios. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia.

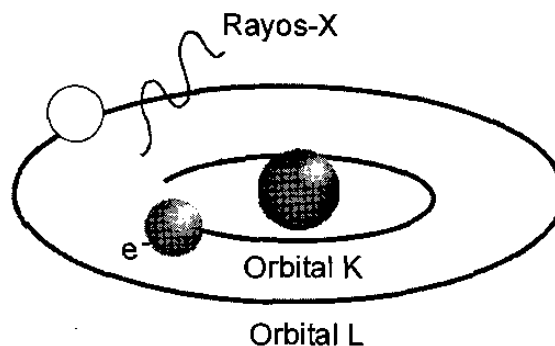


Fig.2.4 Esquema de emisión de Rayos-x secundarios

Los orbitales donde están los electrones son llamados K,L,M ,etc. donde K es el orbital más cercano al núcleo. A cada orbital, le corresponde un nivel de energía diferente y la energía (E) emitida de fotones de fluorescencia es determinada por la diferencia en energía entre los orbitales iniciales y finales para las transiciones individuales.

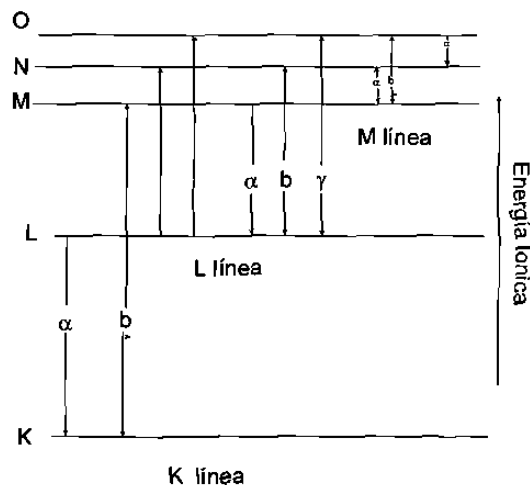


Fig.2.5 Niveles Energéticos

Esto es descrito por la fórmula

$$E = hc/\lambda$$

Donde h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz y lambda es la longitud de onda del fotón. Las longitudes de onda son inversamente proporcionales a las energías, y son características para cada elemento. Además, la intensidad de emisión, el número de fotones son proporcionales a la concentración del elemento responsable en la muestra. De tal manera,

esta técnica es un camino para la caracterización de materiales en términos de composición química<sup>34</sup>.

### **2.1.3 Microscopía**

Es una de las herramientas básicas de caracterización que nos permite definir las características morfológicas de los materiales así como sus propiedades ópticas.

La microscopía puede ser óptica o electrónica, y éstas a su vez pueden ser de transmisión ó reflexión dependiendo si se hace pasar o incidir un haz de luz o electrones respectivamente.

#### **2.1.3.1 Microscopía Óptica de Reflexión**

Podemos observar partículas en un intervalo de magnificación de 10 a 100x. Es adecuada para analizar superficies de materiales, especialmente opacos. Se utiliza en metalurgia, mineralogía y cerámica. Las muestras se preparan en sección pulida, es decir, la superficie a analizar debe estar perfectamente pulida (acabado espejo), y generalmente atacadas químicamente para obtener una mejor definición de las fases presentes. Consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra y observar su imagen, por el fenómeno de reflexión, a través del microscopio<sup>35</sup>.

El tipo de información que se obtiene con esta técnica es: textura del sólido, fases presentes, su identificación, número, tamaño y distribución de partícula.

### 2.1.4 QUEMABILIDAD

La quemabilidad se define como la facilidad o dificultad que presenta una combinación de materiales para convertirse en clínker. Es importante determinarla cuando se manejan nuevas mezclas de materias primas, ya que afecta la operación del horno, la vida del refractario, el consumo de combustible y la cantidad del clínker producido, entre otros<sup>36</sup>.

Se ha establecido, por convección determinar la quemabilidad de una harina cruda en base al óxido de calcio no reaccionado (cal libre) después de quemar el material cierto tiempo a una temperatura específica. El contenido de cal libre de un clínker de buena calidad no debe de ser mayor de 1.5%. Este método de prueba en la industria del cemento es esencial; sin embargo, no existe una ruta única a seguir para su determinación. Es decir, cada productor de cemento, proveedor de equipo o personas involucradas en esta área, posee su propio método de evaluación, lo cual hace que sus resultados no sean comparables.

En el caso particular de este trabajo, se utilizó el método establecido en el Grupo CEMEX para determinar la quemabilidad, el cual es el siguiente: se preparan pastillas de harina cruda, perfectamente homogeneizada, utilizando una presión de 5 toneladas, posteriormente se colocan en charolas de platino y se someten a tratamiento térmico utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento de 15°C/min: las muestras se mantienen 2 horas a la temperatura de 1450°C, que es aproximadamente la temperatura máxima del horno de cemento. Al producto obtenido de este tratamiento térmico se le determina el contenido de cal libre<sup>37</sup>.

## **2.2 REDISEÑO DE HARINA CRUDA**

El diseño de una mezcla cruda no comprende solamente la dosificación de la mezcla sino también consideraciones de factores como el tipo de cemento que se quiere producir, la situación del mercado y las instalaciones disponibles para el proceso.

La selección de los criterios dependerá de las características del clínker a preparar.

El diseño de las mezclas crudas no consistirá solamente del proporcionamiento (cálculo), sino incluye también una evaluación de los resultados logrados (DEX). Este último aspecto comprende la optimización en lo que a costos y a materiales se refiere.

### ***2.2.1 Definición de Criterios para Cálculos de las Mezclas***

Dependiendo de las especificaciones químicas del clínker y cemento a producir, conjuntamente con los requerimientos físicos y los requerimientos en cuanto a resistencia, garantizan un potencial de calidad conveniente para el tipo de cemento a producir.

En cuanto a las materias primas, solo son importantes los requerimientos químicos.

En otras palabras, el tipo de cemento deseado, determina la calidad del clínker y del cemento, lo mismo que a su vez determina la composición química de la mezcla cruda y finalmente, la selección de los componentes de la materia prima.

La dosificación de las mezclas crudas para el cemento se basa en la mayoría de los casos en los siguientes criterios específicos:

Factor de saturación de Cal
Módulo de Silicio
Módulo de Alúmina

Cuadro 1

Tal como lo indica el cuadro 1, relaciones son los criterios químicos preferenciales para el proporcionamiento, ya que ofrecen la ventaja de expresar los principales parámetros químicos y los más importantes, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  en una sola cifra<sup>38</sup>.

### **2.2.2 Diseño de Experimentos**

Los diseños de Experimentos factoriales, son ampliamente utilizados involucrando muchos factores donde es necesario estudiar el efecto de estos en una respuesta.

El diseño de experimentos correspondió al tipo  $2^f$ , donde el 2 corresponde a 2 niveles (alto y bajo) de cada uno de los factores (f), f fue igual a 3, es decir 3 factores. Los factores fueron **C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A y % Puzolana**. Los niveles fueron **alto y bajo**<sup>39</sup>.

Tabla 2.6 Matriz de Diseño

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>(1)</b>	-	-	-
<b>a</b>	+	-	-
<b>b</b>	-	+	-
<b>ab</b>	+	+	-
<b>c</b>	-	-	+
<b>ac</b>	+	-	+
<b>bc</b>	-	+	+
<b>abc</b>	+	+	+

Factores: A: C<sub>3</sub>S B: C<sub>3</sub>A C: PuzolanaNiveles : A alto=(68%) bajo=(55%)  
B alto=(11.5%) bajo=(8%)  
C alto=(25%) bajo (20%)

El diseño de experimentos (*DEX*), el cual consta de dos partes: La primera involucra la variación de las fases de Bogue y que implica el uso de un diseño factorial  $2^2$ , la segunda parte que involucra la adición del aditivo activo, con un diseño  $2^3$ . Los niveles del *DEX* se denotarán por *nivel 1* y *nivel 2*. En el nivel 1 se hizo el diseño experimental para la manipulación de la reactividad el clinker y en el nivel 2 para la optimización de la cantidad de aditivo activo en el cemento puzolánico.

Para la determinación de los rangos de trabajo, se consultó la información de la planta y se llegó a la conclusión que estos valores mejorarían el clinker sin dañar otros factores.

Una forma de representar las combinaciones entre los niveles de las variables es mediante el esquema de un "árbol", donde cada rama define perfectamente una condición experimental.

En la siguiente figura (fig. 2.7) se representa el árbol de condiciones experimentales para un experimento de 3 factores (C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A y puzolana), cada uno a dos niveles (alto y bajo)

.La manipulación de las fases de Bogue, se realizó mediante el cálculo de los módulos de control: FSC, MS y MA.

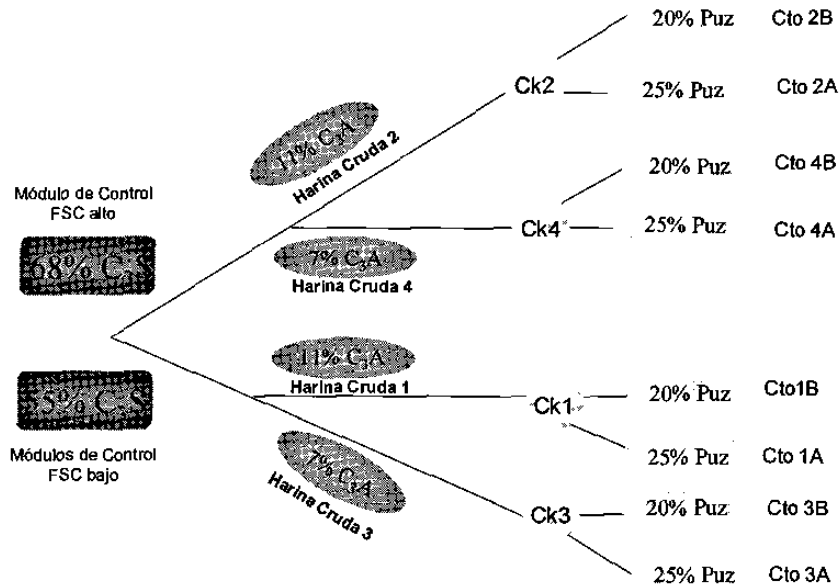


Fig.2.7 Árbol de condiciones experimentales con 3 factores

Las condiciones experimentales pueden representarse por puntos en un cubo ( $2^3$ ) (ver fig.2.8)<sup>39</sup>.

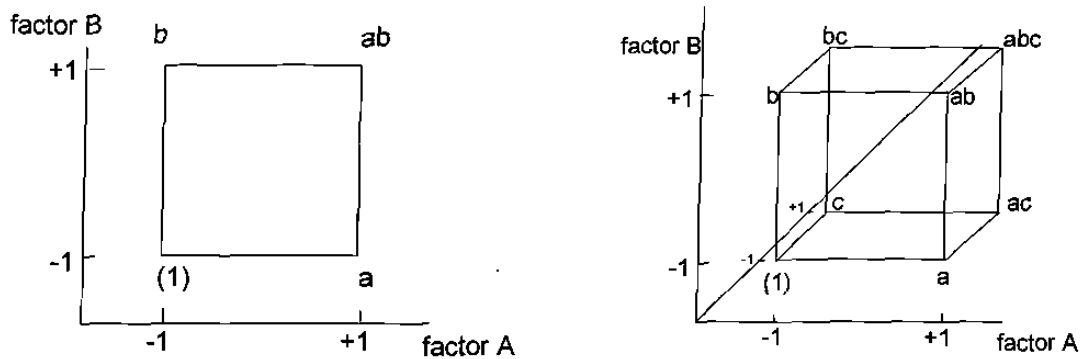


Fig. 2.8 Representación gráfica de las condiciones experimentales para  $2^3$



## 2.3 PRINCIPIOS Y MÉTODOS PARA DOSIFICACIÓN DE MEZCLAS

El proporcionamiento de mezclas (cálculo) de mezclas crudas potenciales para cemento se realizó de la siguiente manera:

### 2.3.1 Programación Lineal

Una vez definidos los experimentos, se procedió a diseñar harinas crudas tales, que manejasen los módulos deseados, en el rango de trabajo deseado. Para esto se utilizó programación lineal, con la ayuda de un programa especial llamado **LINGO** para harinas crudas, el cual, nos proporcionó la solución óptima de entre una serie de soluciones posibles, considerando los factores de fases como variables. Cuando las materias primas disponibles no pueden satisfacer los requerimientos especificados para la mezcla cruda, se produce una solución aproximada y otra correcta que toma en consideración los constituyentes que faltan.

## 2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.4.1 Variables de Respuesta

La variable de respuesta a monitoriar fue: **resistencia a compresión de cemento**

- **Resistencia a la Compresión**, es una de las características más importantes del cemento, y esta definida como la cantidad de fuerza medida en kilogramos por unidad de área, a la que se somete una probeta hasta que se colapse. Se mide a 24h, 3, 7 y 28 días.

### 2.4.2 Análisis Aritmético

En muchos procesos la evidencia de ciertos tratamientos es tan marcada que un simple análisis aritmético de los datos, basta para tomar una decisión preliminar de que variables son importantes y cuáles no lo son.

La matriz de análisis parte de la matriz de diseño, a ésta se le agregan columnas para las interacciones entre los factores.

Tabla 2.9 Matriz de Análisis

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	R
(1)	-	-	-	+	+	+	-	
a	+	-	-	-	-	+	+	
b	-	+	-	-	+	-	+	
ab	+	+	-	+	-	-	-	
c	-	-	+	+	-	-	+	
ac	+	-	+	-	+	-	-	
bc	-	+	+	-	-	+	-	
abc	+	+	+	+	+	+	+	
CONTRASTE								
EFEECTO								

<b>R</b>	Para los resultados de cada tratamiento
<b>AB</b>	Para la interacción de los factores A y B
<b>AC</b>	Para la interacción de los factores A y C
<b>BC</b>	Para la interacción de los factores B y C
<b>ABC</b>	Para la interacción de los factores A,B y C
<b>CONTRASTE</b>	Suma algebraica de multiplicar cada uno de los resultados por el signo correspondiente a la columna
<b>EFEECTO</b>	División de contraste entre $2^{(f-1)}$ , para obtener el efecto del factor ó interacción

El efecto de un factor es la diferencia de promedios de los resultados cuando el factor (columna) está en su nivel alto menos el nivel bajo, de la variable en cuestión.

Al obtener un efecto diferente de cero indica que el cambio de niveles de ese factor sí afecta a la variable de respuesta. Si es positivo indica que el promedio a nivel alto es mayor que a nivel bajo y viceversa.

### 2.4.3 Concepto de Interacción

Existe interacción entre dos factores, cuando el cambio de un factor produce diferentes cambios en la respuesta, de un nivel a otro del segundo factor.

En las siguientes figuras se representan ejemplos de interacción entre dos factores.

El efecto de una interacción representa a la diferencia de pendientes de las dos líneas (fig.2.10).

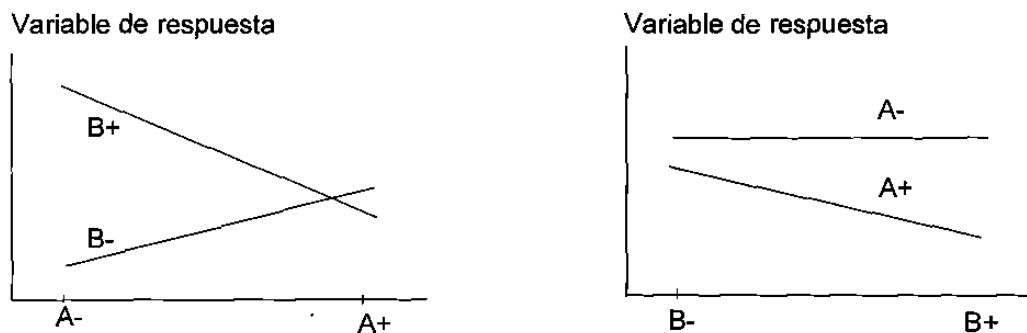


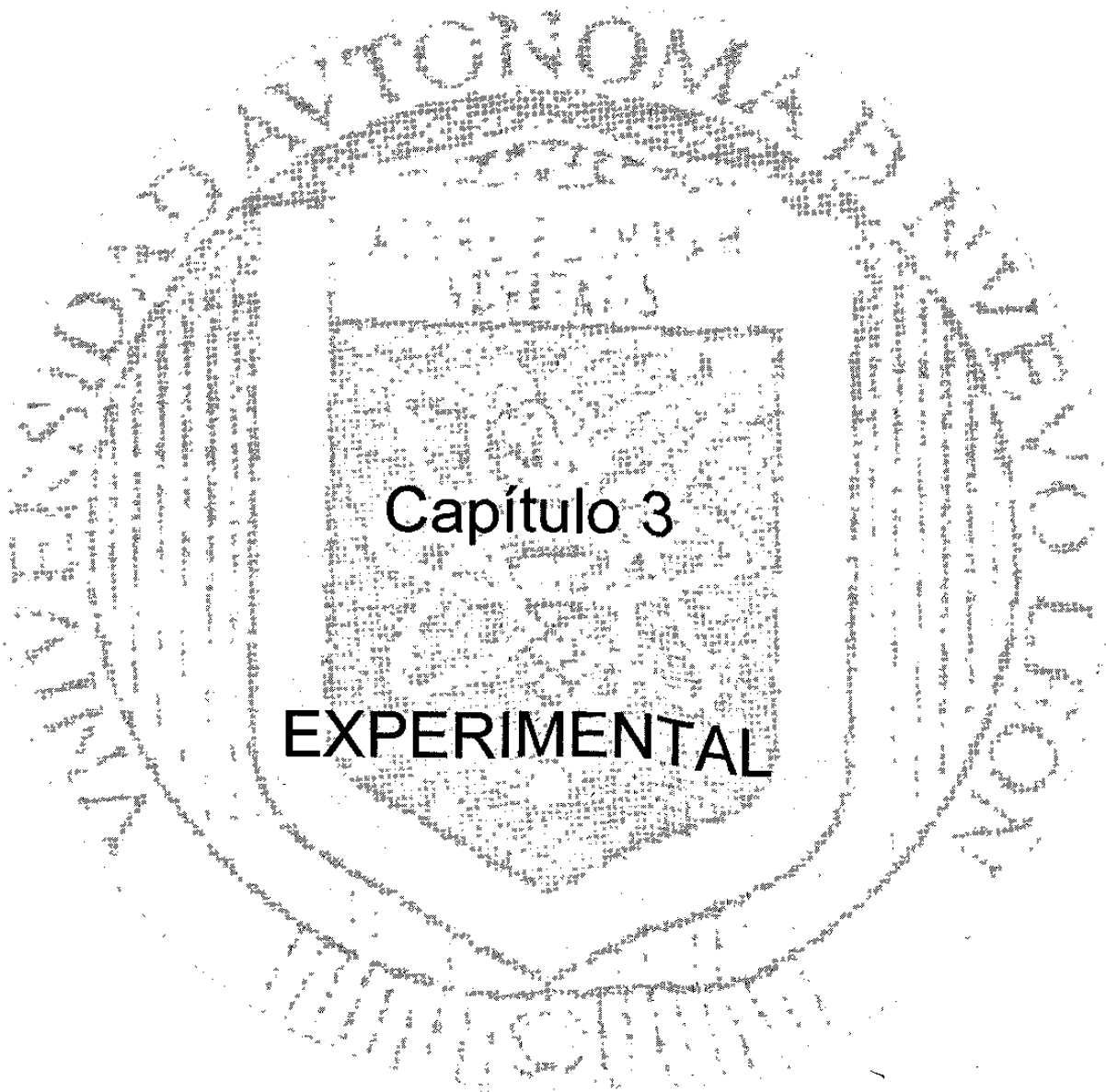
Fig. 2.10 Representación de la diferencia de pendientes entre dos líneas en el efecto de interacción

En la gráfica izquierda se nota que al cambiar el factor A, de su nivel bajo a su nivel alto, produce diferentes cambios en la variable de respuesta, si B está en su nivel bajo, que si está en alto. De la misma manera, en la gráfica derecha, al cambiar de el factor B, de su nivel bajo a su nivel alto, produce

diferentes cambios en la variable de respuesta, si se está en A a nivel alto o a nivel bajo.

Esto es la interacción. Si las líneas son paralelas indica que no hay interacción<sup>39</sup>.

Debido a que el diseño de experimentos es solo a dos niveles, nosotros asumimos que la respuesta es aproximadamente lineal sobre el rango de los niveles escogidos<sup>40</sup>.



**Capítulo 3**

**EXPERIMENTAL**

### 3.1 MATERIAS PRIMAS Y RANGOS DE TRABAJO

#### 3.1.1 Materias Primas

Los materiales necesarios para la elaboración de este trabajo fueron: *Caliza, Arcilla, Lutita, Mineral de Fierro, Yeso, como materia prima, Puzolana, como aditivo activo, Cemento Puzolánico y Harina Cruda Industrial, como materiales de la planta.*

La cantidad necesaria de materiales para este trabajo, se realizó tomando en cuenta, todos los análisis químicos, quemas en laboratorio y quemas Batch. Conociendo las consignas de planta (ver tabla 3), se determinó el rango de trabajo y así la cantidad necesaria de cada material.

Tabla 3 Consignas de la Planta en Harina Cruda y Clinker

ÓXIDO	HARINA CRUDA	CLINKER
SiO <sub>2</sub>	14	21.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.28	5.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.07	3.19
CaO	43.66	67.28
MgO	0.87	1.34
SO <sub>3</sub>	0.14	0.22
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.34
K <sub>2</sub> O	0.65	1.00
FSC	98.14	98.30
MS	2.6	2.62
MA	1.61	1.58
C <sub>3</sub> S		66.73
C <sub>2</sub> S		11.51
C <sub>4</sub> A		8.00
C <sub>4</sub> AF		9.71

### 3.1.2 Elección de Rangos de Trabajo

Para el desarrollo del diseño experimental, se buscaron los valores para las variables en el clínker, por lo que las harinas crudas se prepararon pensando en el clínker, sin tomar en consideración los módulos de las harinas crudas.

**Silicato Tricálcico ( $C_3S$ ):** La primer variable que se manejó fue el  $C_3S$ , el valor manejado por la planta era de 68%, por lo que se buscó un valor más bajo 55% y un valor parecido al de planta 68%.

**Aluminato Tricálcico ( $C_3A$ ):** El valor de  $C_3A$  manejado por la planta fue de 8%, perteneciendo a un cemento tipo I, tomando este porcentaje como el valor mínimo de  $C_3A$  y como valor máximo 11%  $C_3A$ . Por lo general, se evita producir cementos con alto  $C_3A$ , por su alto calor de hidratación, pero los valores altos de  $C_3A$  se propusieron por la opción de la adición de puzolana, la cual, ayuda a disminuir el calor de hidratación generado por dicho aumento.

Hasta aquí sería el **primer nivel** del diseño de experimentos manejado, es decir un diseño  $2^2$ .

**Puzolana:** Un 19% de puzolana fue el valor que reportó planta de adición en los cementos puzolánicos, por lo que, este valor se tomó como el valor mínimo y un 25% se definió como el valor máximo de adición. Este aumento en el porcentaje se valida en el alto porcentaje de  $C_3A$  que se esta manejando, para observar el cambio en las resistencias manejando valores altos de  $C_3A$  y de puzolana.

Aquí se maneja el **segundo nivel** del diseño de experimentos, es decir un diseño  $2^3$ .

A continuación se muestra el diagrama de árbol característico utilizado para este diseño  $2^3$ .

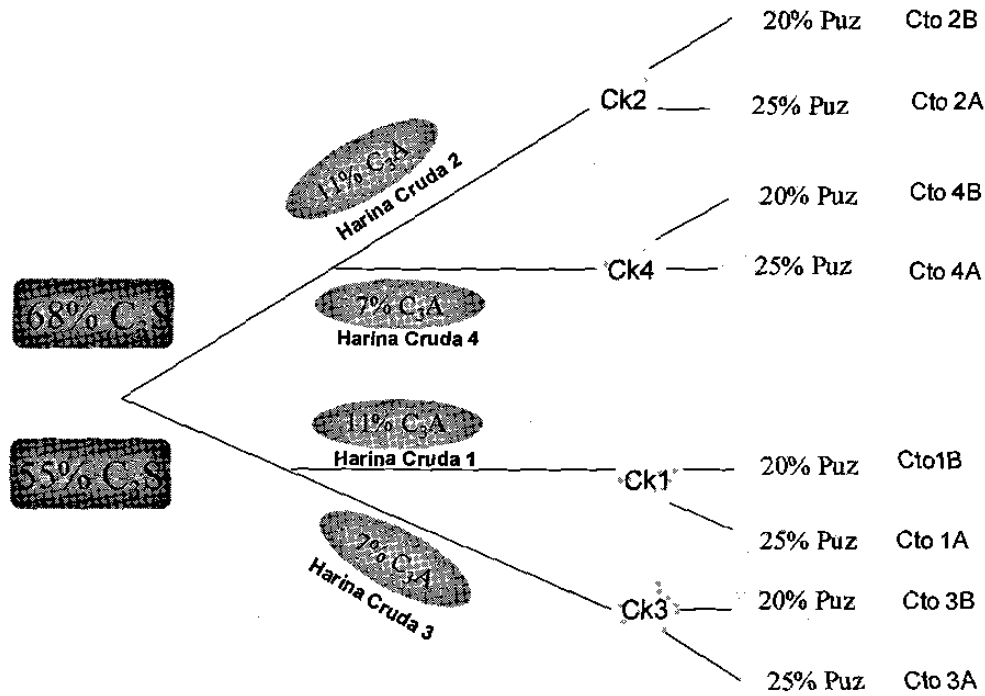


Fig. 3.1 Diagrama de árbol de diseño factorial  $2^3$

### 3.2 METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

La metodología y caracterización de los materiales se dividió en dos etapas:

- A. Pretratamiento de materiales.
- B. Caracterización química de materiales



### ***A. Pretratamiento de Materiales***

Todos las materias primas utilizadas fueron abastecidas por la planta cementera (trituradas aprox. 1mm de diámetro), por lo tanto, se procedió a la preparación de estos materiales para su posterior análisis químico.

Los materiales se secaron a 100°C por un período de 7 a 8hrs para eliminar la humedad, con excepción del yeso, el cual se secó a 45°C. Una vez secos los materiales, se pulverizaron utilizando un pulverizador de disco.

El material pulverizado se molió en un molino de bolas, utilizando una carga de bola (acero) de 40kg y 80kg (para la puzolana), la finura deseada de los materiales fue de 78-80% M200 (75µm) (finura de planta), para el caso de la puzolana su finura requerida era de 93.3% M325 (45µm). Y para el caso del yeso, la molienda se realizó en molinos cerámicos utilizando bola cerámica para obtener una finura de 100% M325 (45µm).

Una vez que los materiales estuvieron molidos a la finura deseada, se homogeneizaron por 1 hr y cuartearon para obtener una muestra representativa para su posterior análisis químico.

### ***B. Caracterización Química de Materiales***

- La determinación de la composición química de los materiales se llevó a cabo utilizando un equipo de fluorescencia de rayos-x, Modelo PW-1400 Philips (ver fig. 3.2). La preparación previa de los materiales para su análisis químico por esta técnica de espectroscopia, fue determinando la pérdida al fuego y realizando pastillas en polvo (caliza, clínker) y vidrio (arcillas y mineral de hierro).

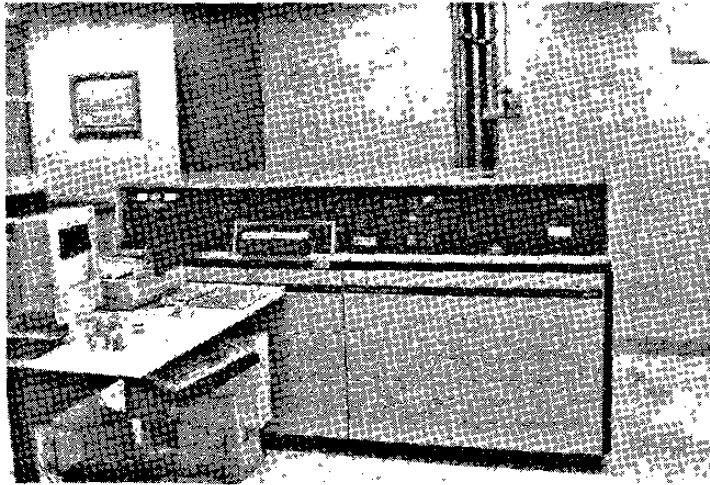


Fig. 3.2 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

- La caracterización mineralógica se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-x en polvos. Las muestras se colocaron en un portamuestras de acero y se analizaron en un difractómetro Siemens D-5000. En la figura 3.3 se presenta el equipo de Difracción de Rayos-X utilizado.

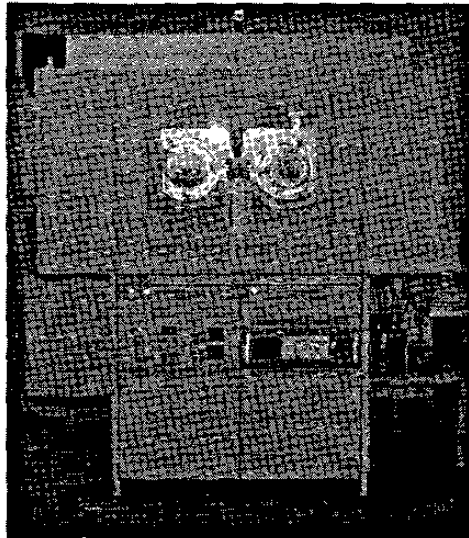


Fig.3.3 Difractómetro de Rayos-X

- Algunos óxidos como el  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , pastilla en vidrio se perdían, siendo su análisis imposible por fluorescencia, por lo tanto, estos óxidos se analizaron por vía húmeda (ASTM C114-94), así como también el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para tener un dato más exacto.

### 3.3 PREPARACIÓN DE MEZCLAS PARA LA OBTENCIÓN DE HARINAS CRUDAS DE LABORATORIO.

Elegidos los rangos de fases que se querían trabajar para la preparación de harinas crudas, se realizaron diseños teóricos basándose en los análisis de las materias primas, con la ayuda de programación lineal utilizando un paquete computacional de nombre **LINGO**, en el cual, se desarrolló un programa de mezclas, en el que se alimentaron los valores de las materias primas, los rangos de trabajo de las fases y los costos, obteniendo como resultado óptimo, los proporcionamientos de materias primas, módulos de control y costos. Los valores obtenidos con la ayuda de este paquete, se confirmaron después utilizando una hoja de cálculo **MEZMAT.XLS**. Dicha hoja de cálculo determina los proporcionamientos necesarios de las materias primas para la obtención de las harinas crudas, basándose en los módulos que deseamos tener en el clínker. Así como también nos brinda información de la facilidad de obtención de dicho clínker.

Se realizaron los cálculos estequiométricos para preparar 100gr (prueba en laboratorio) de cada una de las cuatro harinas crudas y se homogeneizaron. Posteriormente se quemaron a la temperatura de clinkerización y se realizó el análisis químico para asegurarnos de haber obtenido los clínkeres deseados. A continuación se da una descripción más detallada de la marcha de síntesis de clínker tanto en laboratorio como en quema Batch.

### 3.4 SÍNTESIS DE HARINA CRUDA Y CLINKER

Una vez caracterizadas las materias primas y establecida la dosificación para su preparación, se procedió a pruebas en laboratorio. Las materias primas se mezclaron según la dosificación indicada para preparar 100gr (prueba en laboratorio) de harina cruda, se homogeneizaron durante 3 minutos, y a continuación se procedió a la quema de estas harinas crudas para obtener clínker. La harina cruda se preparó para ser quemada de la siguiente manera, se prepararon pastillas de harina cruda, perfectamente homogeneizada, utilizando una presión de 5 toneladas, esto con el objetivo, de mejorar la reacción entre las partículas sólidas. Las pastillas se colocaron en una canoa de platino e introdujeron en una mufla tubular (ver fig.3.4), la temperatura de la mufla se llevó hasta 1450°C y 1500°C respectivamente.

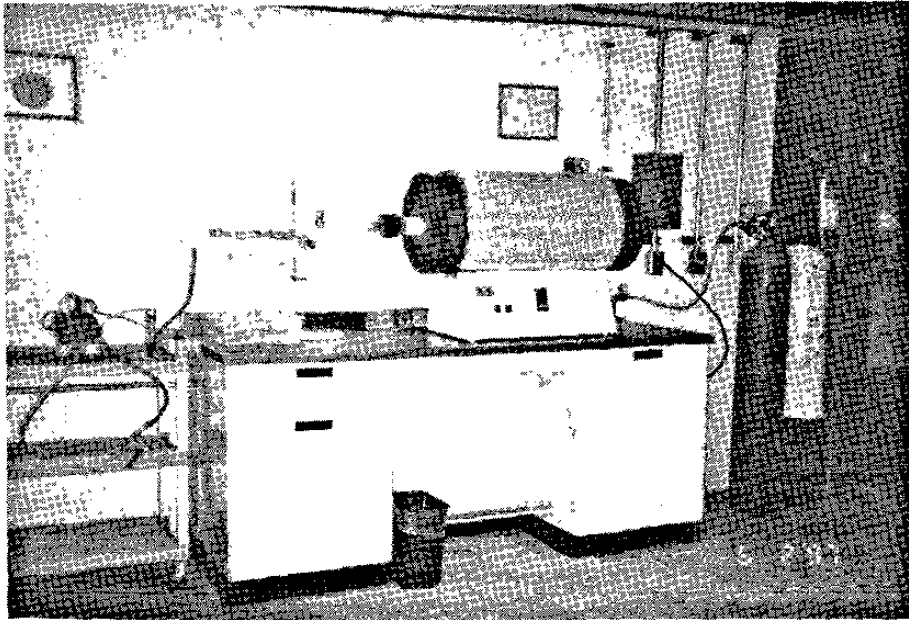


Fig. 3.4 Equipo de laboratorio utilizado para simular el horno cementero (Mufla Tubular)

1020130150

Una vez obtenidos los valores deseados, se procedió a la quema en horno Batch. Se prepararon 14 kilos de harina cruda (4 mezclas) y se homogeneizaron por 1hr, a continuación, se prepararon unas pequeñas bolas de la muestra, utilizando agua como aglutinante, esto con el objetivo, de facilitar la reacción en estado sólido y su manejo en el horno (fig. 3.5). El horno que se utilizó fue un horno de capacidad máxima de 30kilos, localizado en Harbison-Walker, fig.3.6.

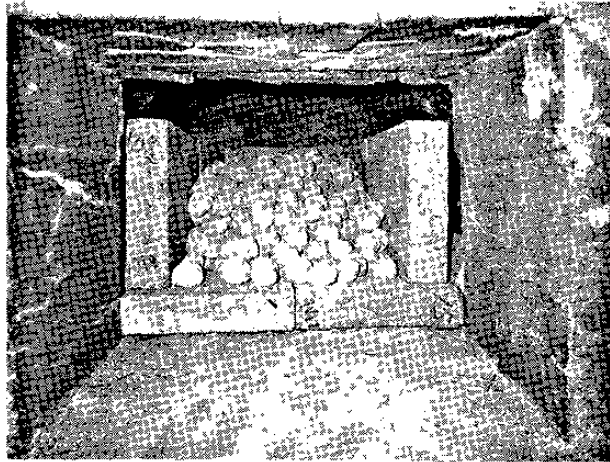


Fig. 3.5 Harina Cruda en forma de bola, para mejor manejo de muestra

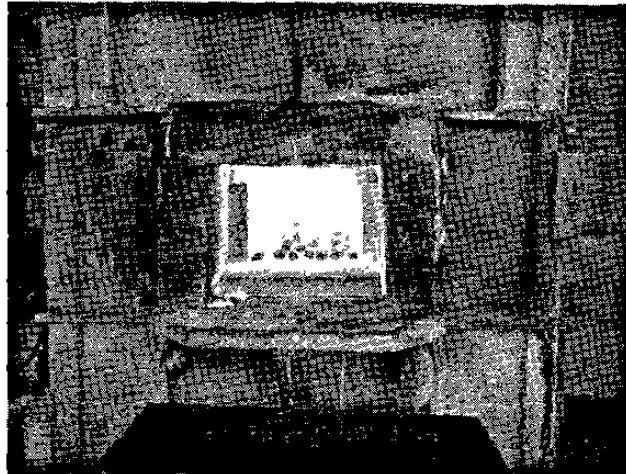


Fig. 3.6 Horno Birckle utilizado para quema batch, capacidad máxima 30 kg

### **3.5 ANÁLISIS QUÍMICO DE CLÍNKER**

Se obtuvieron 5 clínkeres en total, 4 clínkeres provenientes del rediseño de harina cruda, de las materias primas molidas y homogeneizadas en el laboratorio y 1 clínker proveniente de la harina cruda de planta.

Los clínkeres sintetizados se trituraron, pulverizaron y molieron a finura 93.3%M325.

Una adecuada molienda de la muestra es esencial para la exposición adecuada de los granos de cal libre que frecuentemente están ocluidos en cristales de silicato tricálcico en el cemento.

Los clínkeres se cuartearon para obtener la muestra representativa, se analizaron por fluorescencia de rayos-x y se determinaron sus cales libres (Anexo A-3)

### **3.6 ANÁLISIS MICROSCÓPICO.**

#### ***3.6.1 Microscopía Óptica de Reflexión. (Sección Pulida)***

Los clínkeres producidos se analizaron al microscopio, para lo cual las muestras se prepararon de la manera indicada en el Anexo A-1.

Una vez que las muestras están perfectamente pulidas, fueron atacadas químicamente en dos ocasiones: la primera con nitrato de amonio y la segunda solución de ácido salicílico (ver Anexo A-2). El ataque químico se realiza para definir las fases constituyentes del clínker y facilitar así su identificación. Una vez atacadas las muestras se procedió a su análisis.

### 3.7 PRUEBAS FÍSICAS DE CLÍNKER

Uno de los objetivos de este trabajo es la de mejorar la reactividad del clinker, es decir, aumentar las resistencias tempranas, siendo el aumento del porcentaje del  $C_3A$  uno de los puntos clave.

El  $C_3A$  debido a su alto calor de hidratación, es la responsable del fraguado rápido en el cemento, para retardar este efecto se utiliza el yeso. Al aumentar esta fase en el clinker modificado, era necesario hacer un estudio de la cantidad de yeso necesaria para reaccionar con el  $C_3A$ . Esta prueba es una norma ASTM C563-84<sup>41</sup> y se conoce como  $SO_3$  óptimo.

Las pruebas físicas realizadas en el clinker fueron:

- Yeso Óptimo ASTM C563-84<sup>41</sup>
- Calor de Hidratación ASTM C186-94<sup>41</sup>
- Finura ASTM C430-90<sup>41</sup>
- Superficie específica (BLAINE) ASTM C204-92<sup>41</sup>

### 3.8 PREPARACIÓN DE CEMENTO PUZOLÁNICO

Obtenidos los clínteres, se procedió a la preparación del cemento, se mezclaron los diferentes clínteres sintetizados, con el porcentaje de yeso óptimo ASTM C563-84 y con el porcentaje de puzolana determinado, se homogeneizaron por 1 hr en un molino de aspas.

### 3.9 PRUEBAS FÍSICAS DE CEMENTO PUZOLÁNICO

Los cementos preparados fueron 8 cementos realizados con el rediseño de harina cruda, 2 cementos testigos desarrollados con la harina cruda de planta

y el cemento puzolánico de planta. Las pruebas realizadas en el cemento fueron:

- Resistencia a Compresión *ASTM C109-90*<sup>41</sup>
- Fluides *ASTM C230-90*<sup>41</sup>
- Densidad *ASTM C188-89*<sup>41</sup>
- Superficie específica (BLAINE) *ASTM C204-92*<sup>41</sup>
- Finura *ASTM C430-90*<sup>41</sup>
- Distribución de Tamaño de Partícula





**Capítulo 4**

**RESULTADOS**

#### 4.1 ANÁLISIS QUÍMICO, FÍSICO Y MINERALÓGICO DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Los resultados de la caracterización de las materias primas, se presentan en la tabla 4.

Tabla 4 Análisis Químico, Físico y Mineralógico de las Materias Primas

Análisis Químico	CALIZA	LUTITA	CAOLÍN	FIERRO	BARRO	PUZOLANA	YESO
SiO <sub>2</sub>	1.91	70.62	50.74	3.36	53.12	55.10	1.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	14.07	28.33	1.30	19.38	19.43	0.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	5.33	6.26	93.05	7.35	7.37	
CaO	53.34	1.15	1.13	0.76	6.69	5.06	33.53
MgO	0.78	1.54	0.52	0.06	3.15	3.10	0.04
SO <sub>3</sub>	0.11	0.05	0.00	0.01	0.04	0.01	40.75
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.78	0.07	0.62	2.12	3.29	
K <sub>2</sub> O	0.20	2.72	0.03	0.05	0.65	0.79	
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.80	0.85	0.36	0.73	0.46	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.25	0.07	0.04	0.12	0.08	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.10	0.11	0.11	0.15	0.11	
P. ign.	42.53	2.58	11.50	0.29	5.61	5.20	22.51
Suma	99.67	100.00	99.61	100.00	99.11	100	99.18
<b>Análisis Físico</b>	<b>CALIZA</b>	<b>LUTITA</b>	<b>CAOLÍN</b>	<b>FIERRO</b>	<b>BARRO</b>	<b>PUZOLANA</b>	<b>YESO</b>
%Fin M200	80.70	79.00	80.00	80.00	80.61		
%Fin M325						93	100
Actividad Puzo						80	
<b>Análisis Mineralógico</b>	<b>CALIZA</b>	<b>LUTITA</b>	<b>CAOLÍN</b>	<b>FIERRO</b>	<b>BARRO</b>	<b>PUZOLANA</b>	<b>YESO</b>
<b>Componentes Principales</b>	Calcita CaCO <sub>3</sub>	Gismondina CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Caolinita Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Hematita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Albíta Cálctica ordenada (Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Anordita sódica desordenada (Ca,Na)(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Yeso CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
		Cuarzo SiO <sub>2</sub>	Cristobalita SiO <sub>2</sub>				

Los análisis químicos están expresados en %Peso y están referenciados en base seca.

Fin M200 = Finura en Malla 200

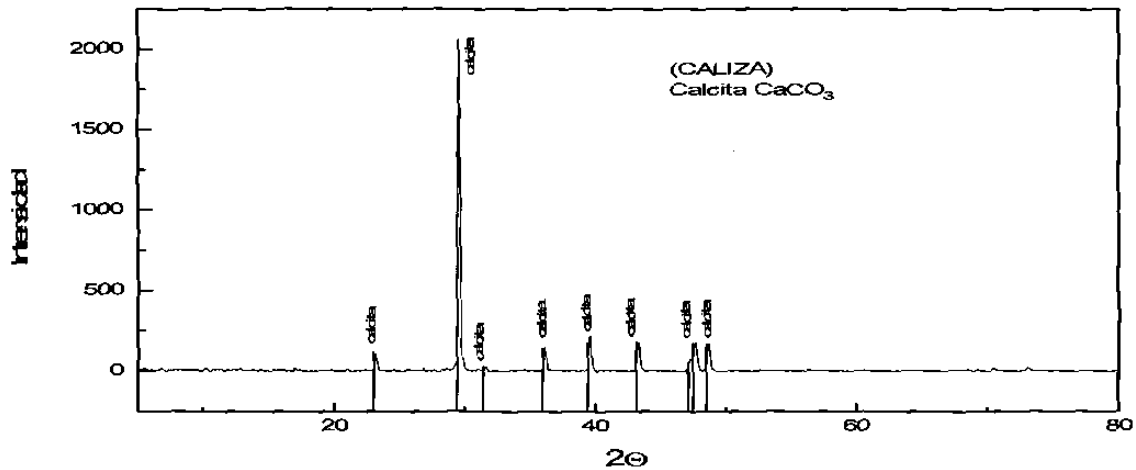
Fin M325 = Finura en Malla 325

Como puede observarse, los minerales presentes en las materias primas tradicionales, son los minerales comúnmente encontrados en las calizas, arcillas y minerales de fierro, empleados en la industria cementera.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

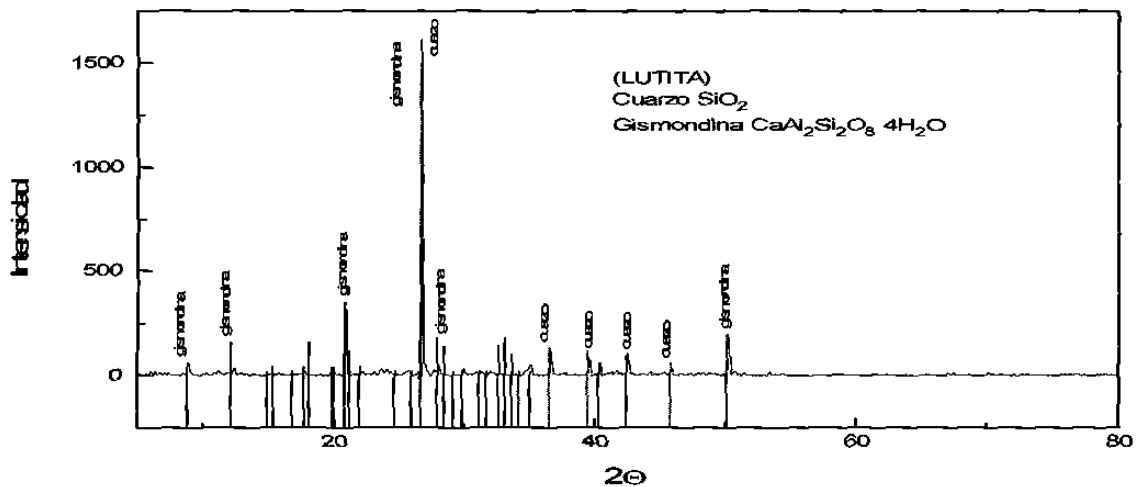
La caracterización de las materias primas se realizó por difracción de rayos-x. A continuación se muestran los difractogramas de cada uno de los materiales analizados.

Fig. 4.1 Difractograma de Materia prima: Caliza



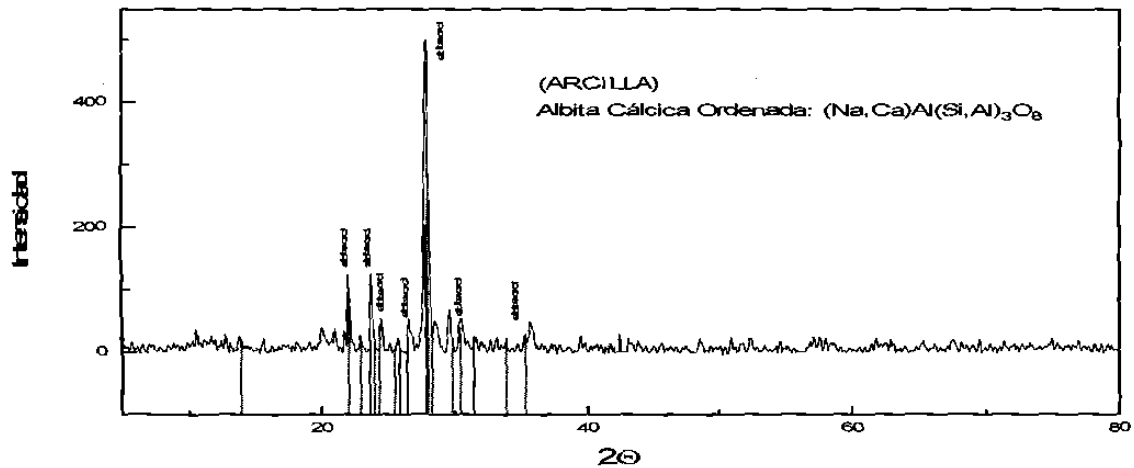
El difractograma (ver fig.4.1) presenta la presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) como componente principal de la caliza.

Fig.4.2 Difractograma de Materia Prima: Lutita



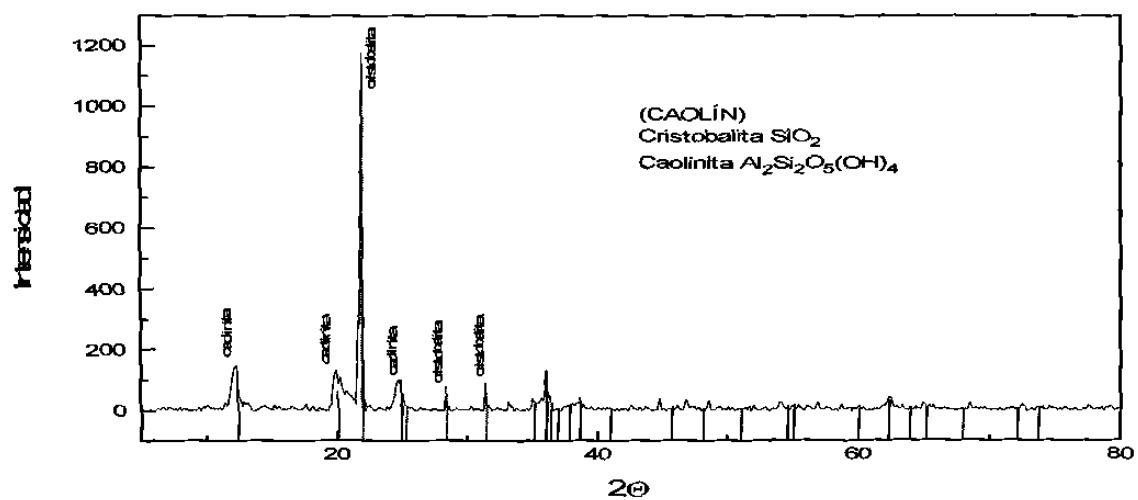
El difractograma (ver fig. 4.2) de la lutita presenta como componentes principales el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y gismondina ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Fig. 4.3 Difractograma de Materia prima: Arcilla



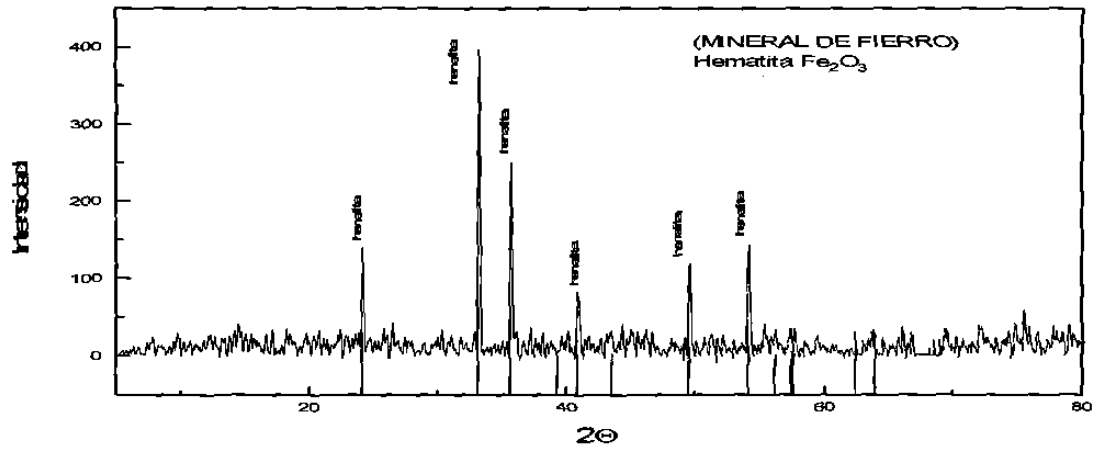
El difractograma (ver fig.4.3) de la arcilla muestra la presencia del mineral albita cálcica ordenada ( $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ ).

Fig. 4.4 Difractograma de Materia prima: Caolín



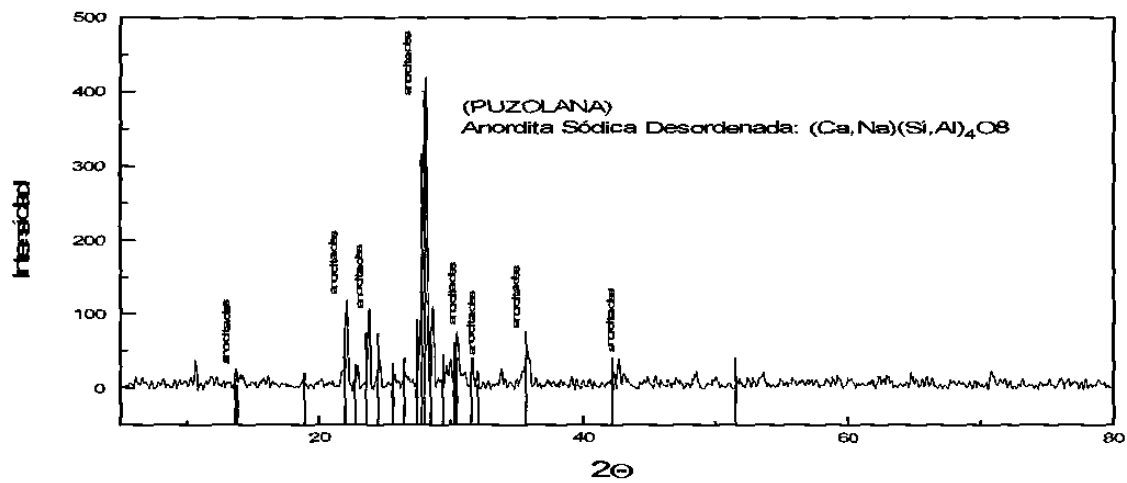
El difractograma (ver fig.4.4) del Caolín, presenta la presencia de  $\text{SiO}_2$  en forma de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

Fig. 4.5 Difractograma de Materia prima: Mineral de Fierro



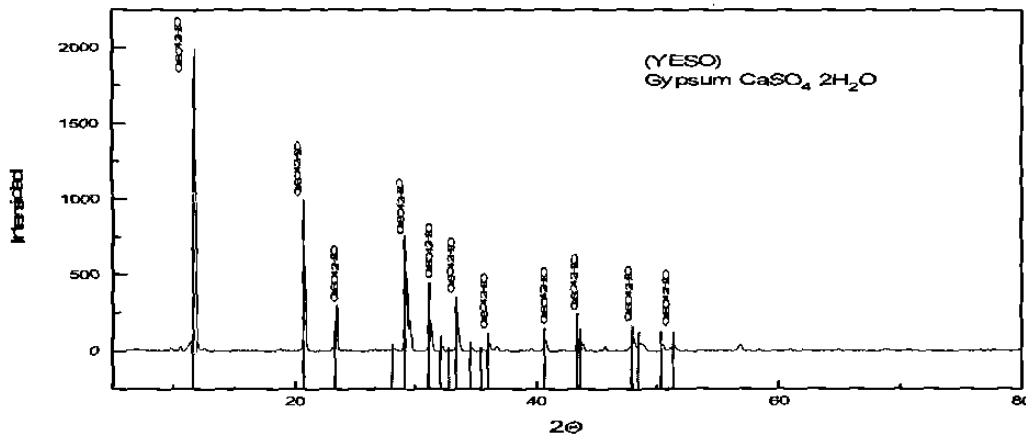
El difratograma (ver fig.4.5) del Mineral de Fierro, muestra la presencia de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Fig. 4.6 Difractograma de Aditivo Activo: Puzolana



El difractograma (ver fig.4.6) de la puzolana, muestra la presencia de anordita sódica desordenada  $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$ , la presencia de silicio y aluminio esencial en un material puzolánico.

Fig. 4.7 Difractograma de Yeso



El difractograma (ver fig.4.7) de Yeso, muestra la presencia del  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Parte muy importante en la preparación del cemento es la presencia de este material en la hidratación, como retardador de fraguado, la presencia de otro tipo de sulfatos de calcio, tales como anhidrita ( $CaSO_4$ ), sulfato de calcio hemihidratado ( $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ) causa problemas en la hidratación del cemento, por lo cual, es muy importante la caracterización de este material al momento de adicionarlo al cemento.

### 4.3 ANÁLISIS QUÍMICO Y FÍSICO DE HARINA CRUDA DE PLANTA

A continuación se muestran los resultados del análisis químico de la harina cruda de planta (testigo 1) por fluorescencia de rayos-x. Así como también finura en malla 200.

Tabla 4.8 Análisis Químico de Harina Cruda

OXIDO	HARINA CRUDA
SiO <sub>2</sub>	13.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.91
CaO	42.76
MgO	1.07
SO <sub>3</sub>	0.21
Na <sub>2</sub> O	0.06
K <sub>2</sub> O	0.64
TiO <sub>2</sub>	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
P. Ign.	35.58
Suma	99.26
%Fin M200	80.61
PROPORCIONAMIENTO	
Caliza	81.64
Lutita	16.57
Caolín	1.21
Min de Fierro	0.58

#### 4.4 DISEÑO DE MEZCLAS DE ACUERDO A DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con los análisis químicos de las materias primas, se diseñaron 4 harinas crudas, de tal forma que las fases de Bogue se cumplieran, utilizando los módulos de control (FSC, MS y MA), la fig 4.9 se muestra un diagrama de árbol del desarrollo experimental (DEX), hasta la tercer variable

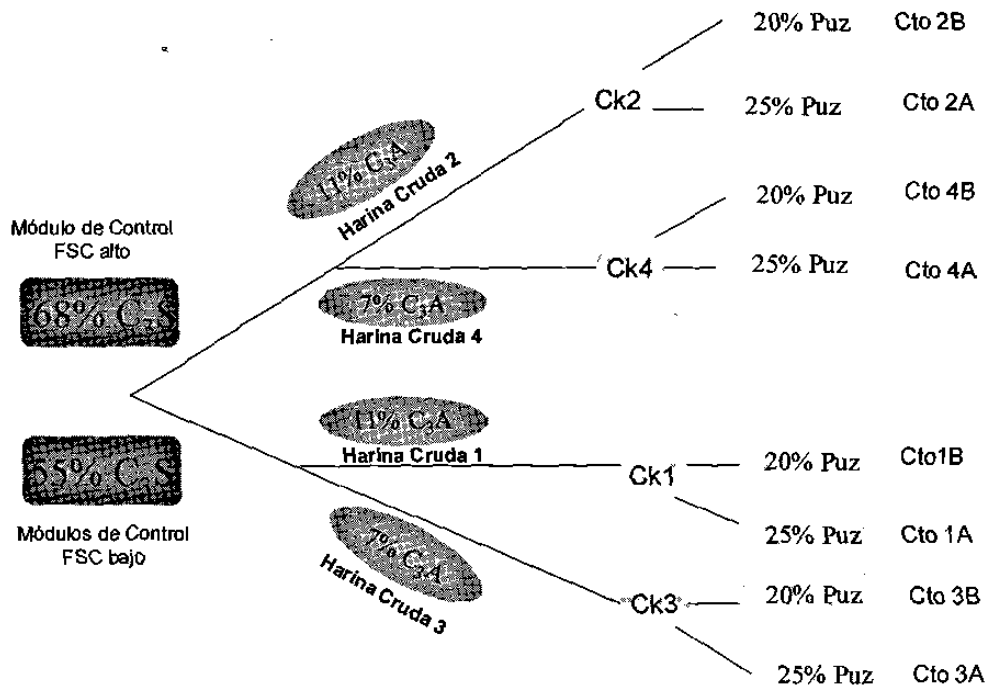


Fig 4.9 Diagrama en árbol del desarrollo experimental, hasta la tercer variable.

El diseño de experimentos correspondió al tipo  $2^f$ , donde el 2 corresponde a 2 niveles (alto y bajo) de cada uno de los factores (f), f fue igual a 3, es decir 3 factores. Los factores fueron  $C_3S$ ,  $C_3A$  y % Puzolana. Los niveles fueron alto y bajo<sup>24</sup>.

La variable de respuesta a monitoriar fue: **resistencia a compresión de cemento**

- **Resistencia a la Compresión**, es una de las características más importantes del cemento, y esta definida como la cantidad de fuerza medida en kilogramos por unidad de área, a la que se somete una probeta hasta que se colapse. Se mide a 24h, 3, 7 y 28 días<sup>25</sup>.



## 4.5 MEZCLAS DE LABORATORIO

### 4.5.1 Dosificación de Materias Primas

Utilizando los programas de cálculo de mezclas (MEZMAT y LINGO), se determinaron las dosificaciones de las mezclas a preparar. A continuación se presentan las dosificaciones de los materiales empleados para la obtención de las harinas crudas (ver Tabla 4.10).

Tabla 4.10 Dosificaciones en %Peso (base seca), para preparación de harinas crudas

	HARINA CRUDA 1	HARINA CRUDA 2
Caliza	80.104	80.608
Lutita	16.368	10.355
Caolín	3.27	3.86
Mineral de Hierro	0.25	0.38
Barro	0	4.8
	HARINA CRUDA 3	HARINA CRUDA 4
Caliza	79.604	81.006
Lutita	18.421	15.714
Caolín	0.97	2.46
Mineral de Hierro	1.01	0.82
Barro	0	0

### 4.5.2 Determinación de Temperatura de Clinkerización de Mezclas

Con el fin de evaluar la temperatura de clinkerización, se realizaron quemas de prueba donde se quemaron todas las harinas crudas a la misma temperatura de clinkerización (1450°C). La tabla 4.11 muestra los porcentajes de Cal libre respecto al clínker testigo 1/ab (clínker proveniente de harina cruda de planta, quemada en laboratorio) así como el porcentaje de incremento o disminución de cal libre respecto a la misma mezcla.

Tabla 4.11 Resultados de Cal libre de Clínteres quemados en laboratorio a la misma temperatura (1450°C)

	Cal libre real de las quemás	% Cal libre respecto a Ck Pta	% de Incremento ó Disminución de Cal libre Respecto a Ck pta
<b>Ck 1/lab</b>	0.44	16.9	83.1
<b>Ck 2/lab</b>	3.46	132.6	-32.6
<b>Ck 3/lab</b>	0.31	11.9	88.1
<b>Ck 4/lab</b>	2.32	88.9	11.1
<b>Ck (testigo 1) /lab*</b>	2.61	100	0

\*Testigo 1/lab Clínter proveniente de harina cruda de planta, quemada en laboratorio

Los clínteres **Ck1/lab** y **Ck3/lab** resultaron con Cal libre menor a Ck (testigo1)/lab (referencia). Los clínteres Ck1/lab y Ck3/lab utilizaron Caliza, Lutita, Mineral de Fierro, Caolín y fueron aproximadamente 80% más fácil de quemar que el Ck (testigo1)/lab (referencia), estos clínteres tenían un factor de saturación por cal (FSC) de 91-93.

El clínter **Ck2/lab** utilizó Caliza, Lutita, Mineral de Fierro, Caolín y Barro, fue 32.6% más difícil de quemar que el Ck (testigo1)/lab (referencia), este clínter tenía un factor de saturación por cal (FSC) de 101.04.

El **Ck4/lab** utilizó Caliza, Mineral de Fierro, Caolín y Lutita observándose que fue 11.1% más fácil de quemar que el Ck (testigo1)/lab (referencia), con un factor de saturación por cal (FSC) de 98.7.

Se decidió quemar las harinas crudas 1, 2 y harina cruda de planta a 1500°C. Viéndose una disminución en la Cal libre al momento de aumentar la temperatura de clínterización (ver tabla 4.12).

Tabla 4.12 Resultados de Cal libre de Clínteres quemados en laboratorio a 1450°C y 1500°C

	Temperatura	Cal libre real de las quemas	% Cal libre respecto a Ck Pta	% de Incremento ó Disminución de Cal libre Respecto a Ck pta
Ck 1/lab	1450	0.44	16.9	83.1
Ck 2/lab	1500	1.7	65.1	34.9
Ck 3/lab	1450	0.31	11.9	88.1
Ck 4/lab	1500	0.85	32.6	67.4
Ck (testigo 1) /lab*	1500	2.11	100	0

\* Testigo 1/lab Clínter proveniente de harina cruda de planta, quemada en laboratorio

Uno de los puntos importantes en el desarrollo de nuevas harinas crudas, fue que presentaran mejores resistencias y también la facilidad de quemabilidad, lo que se observó en los clínteres sintetizados fue la dificultad por quemar el Ck2/lab y un poco menos el Ck4/lab, esperado por los valores altos del factor de saturación de cal (FSC) que presentaban.

#### 4.5.3 Caracterización de Mezclas de Laboratorio

Se realizaron mezclas de harina cruda buscando obtener las fases de Bogue de  $C_3S$  y  $C_3A$  acordes al diseño de experimentos. La nomenclatura de los clínteres fue: CK1/lab, CK2/lab, CK3/lab, CK4/lab y CK(testigo 1)/lab. Los resultados obtenidos en laboratorio se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Resultados de Análisis Químico del Clínter Quemado en Laboratorio, Módulos Calculados y las Fases Potenciales a ser formadas, según Bogue

QUEMA DE MEZCLAS EN LABORATORIO					
	CK1/lab	CK2/lab	CK3/lab	CK4/lab	CK (Testigo 1*)/lab
SiO <sub>2</sub>	22.80	21.20	23.30	22.10	21.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.60	5.80	4.90	4.90	5.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.30	2.60	3.30	3.30	3.00
CaO	67.20	68.60	66.90	68.30	68.90
MgO	1.30	1.40	1.40	1.30	1.40
SO <sub>3</sub>	0.04	0.05	0.03	0.03	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.13	0.11	0.09	0.07
K <sub>2</sub> O	0.05	0.02	0.07	0.04	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.21	0.21	0.20	0.19	0.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
P. Ign.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SUMA	99.69	100.10	100.29	100.33	100.57
CaO libre	0.11	1.7	0.1	0.85	2.11
Temp Ck	1450	1500	1450	1500	1500
Módulos de Clínter					
FSC	93.41	101.04	91.43	97.84	99.84
MS	2.89	2.52	2.84	2.70	2.69
MA	2.43	2.23	1.48	1.48	1.70
Fases de Bogue					
C <sub>3</sub> S	58.80	68.40	57.00	68.70	68.00
C <sub>2</sub> S	21.10	9.10	23.50	11.50	10.90
C <sub>3</sub> A	10.95	11.05	7.30	7.51	8.30
C <sub>4</sub> AF	7.00	8.00	10.00	10.00	9.20

\* Testigo 1/lab Clínter, proveniente de harina cruda de planta quemada en laboratorio

## 4.6 MEZCLAS FINALES

### 4.6.1 Caracterización de Mezclas Finales

Una vez obtenidas las fases de Bogue deseadas en laboratorio, se procedió a la quema en horno batch (batch=15kg) (QHB) de una mayor cantidad de harina cruda, la cual nos diera clínter suficiente para poder producir una

cantidad considerable de cemento. La nomenclatura de los clínkeres sintetizados fue: CK1, CK2, CK3, CK4 y CK(testigo 1). Los resultados de las quemas en horno batch se muestran a continuación en la tabla 4.14.

Tabla 4.14 Análisis Químicos de Quemas en Horno Batch, Módulos Calculados y fases Potenciales a ser formadas, según Bogue

QUEMA EN HORNO BATCH (QHB)					
	CK1	CK2	CK3	CK4	CK (testigo 1*)
SiO <sub>2</sub>	22.83	21.43	23.44	22.12	21.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.87	5.55	4.78	4.82	5.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	2.24	3.12	2.74	2.97
CaO	67.14	68.94	66.78	68.51	68.13
MgO	1.39	1.35	1.33	1.29	1.47
SO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.14	0.16	0.08	0.11
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.23	0.21	0.21	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
P. Ign.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SUMA	100.00	100.00	99.95	99.87	100.00
FINURA	93	93	93	93	93
CaO libre	0.1	1.55	0.1	0.73	1.2
Temp Ck	1450	1500	1450	1500	1500
Módulos de Clinker					
FSC	92.83	101.36	91.10	98.71	99.32
MS	2.80	2.75	2.97	2.93	2.60
MA	2.56	2.48	1.53	1.76	1.78
Fases de Bogue					
C <sub>3</sub> S	56.70	71.40	56.70	71.50	68.40
C <sub>2</sub> S	22.70	7.60	24.50	9.50	10.24
C <sub>3</sub> A	11.68	10.92	7.39	8.14	9.03
C <sub>4</sub> AF	7.00	6.80	9.50	8.30	9.05

Testigo 1 Clinker, proveniente de harina cruda de planta quemada en horno batch

## 4.7 PRUEBAS FÍSICAS DEL CLÍNKER

### 4.7.1 Determinación de Finuras con Equipo de BLAINE y Malla 325

El clinker se molió buscando una malla de 93%, para el control de la finura, se utilizó el método por malla 325 y con el equipo de blaine, el cual, mide la permeabilidad del aire en el cemento, esto indica el área específica expresada en gramos por centímetro cuadrado. A continuación se muestran los resultados de las finuras determinadas (ver Tabla 4.15).

Tabla 4.15 Finuras de Clínteres

	BLAINE (g/cm <sup>2</sup> )	%F.M325
CK1	4248	95.8
CK2	3275	93
CK3	3705	93.7
CK4	3405	93.1
CK (testigo 1*)	3500	93.3

\*Testigo 1 Clinker proveniente de harina cruda de planta, quemada en horno batch

### 4.7.2 SO<sub>3</sub> Óptimo

Obtenidos los clínteres, se procedió a realizar la determinación de SO<sub>3</sub> óptimo (cantidad de yeso óptimo) de cada uno de ellos. El SO<sub>3</sub> óptimo es aquel cuya cantidad en el cemento alcanza la resistencia máxima a 24hrs.

A continuación se muestran las gráficas de resultados de SO<sub>3</sub> óptimo para todos los clínkeres (ver fig 4.16-4.20).

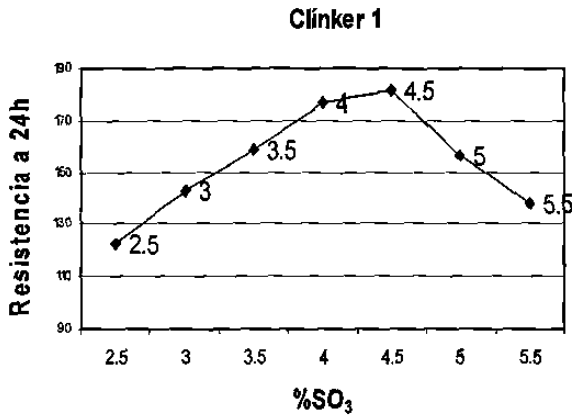


Fig.4.16 Gráfica de Resistencia a 24h Vs %SO<sub>3</sub>, para Clínter 1.

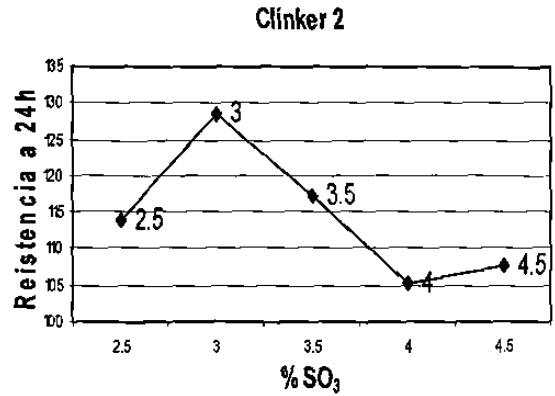


Fig.4.17 Gráfica de Resistencia a 24h Vs %SO<sub>3</sub>, para Clínter 2.

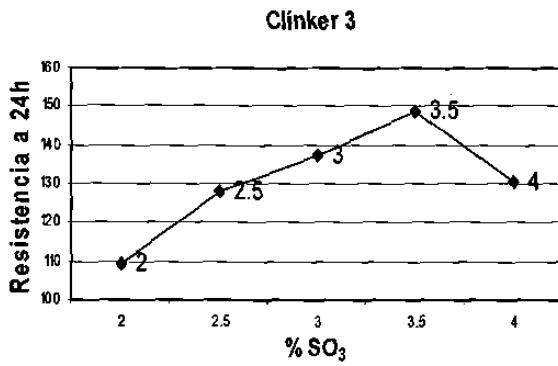


Fig.4.18 Gráfica de Resistencia a 24h Vs %SO<sub>3</sub>, para Clínter 3.

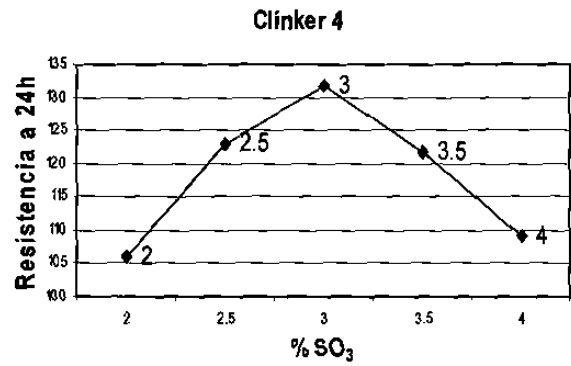


Fig.4.19 Gráfica de Resistencia a 24h Vs %SO<sub>3</sub>, para Clínter 4.

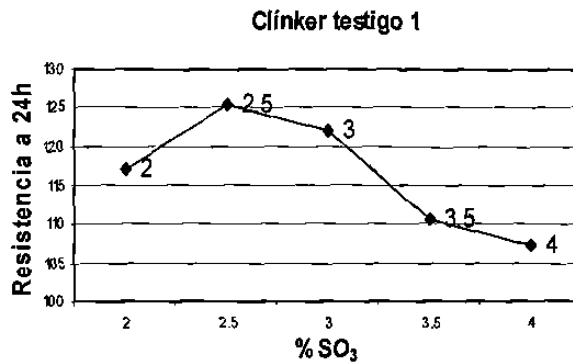


Fig.4.20 Gráfica de Resistencia a 24h Vs %SO<sub>3</sub>, Para Clínter testigo 1

En estas gráficas, se puede observar claramente el valor más alto de porcentaje  $\text{SO}_3$  necesario para reaccionar con los clínkeres obtenidos. A continuación se presenta una tabla resumen de los valores más altos de  $\% \text{SO}_3$ .

Tabla 4.21 Resultados de Yeso Óptimo

	% $\text{SO}_3$ óptimo	R 24h (kg/cm <sup>2</sup> )	BLAINE (g/cm <sup>2</sup> )
CK 1	4.5	182	4248
CK 2	3	129	3275
CK 3	3.5	149	3705
CK 4	3	132	3405
CK (testigo1*)	2.5	125	3500

\*Testigo 1 Clínker proveniente de harina cruda de planta, quemada en horno batch

El clínker con mayor resistencia fue el Ck1 (bajo  $\text{C}_3\text{S}$  y alto  $\text{C}_3\text{A}$ ), presentando una resistencia a 24h de 182 kg/cm<sup>2</sup>, el incremento en resistencia se debió a un error en la molienda del material, como se puede ver en la tabla 4.21. La finura del cemento es una variable muy importante en el desarrollo de resistencias iniciales, por lo cual, se debe tener un control muy preciso de esta variable, con el fin de no introducir más ruido en la respuesta final.

#### 4.7.3. Calor de Hidratación

Con el fin de verificar la reacción completa de hidratación de las fases del clínker, especialmente el  $\text{C}_3\text{A}$  (variable de estudio) se procedió a la determinación del calor de hidratación de los cementos, esto se hizo utilizando un calorímetro, en el que se mide el calor de hidratación del cemento hidráulico por medición del calor de solución del cemento seco y el calor de solución de una porción separada de cemento que ha sido parcialmente hidratada, la diferencia entre estos valores es el calor de hidratación para el período de hidratación, generado con respecto al tiempo.



A continuación, se muestran los resultados en las mediciones de calor de hidratación (ver Tabla 4.22).

Tabla 4.22 Determinación de Calores de Hidratación

	Calor de Hidratación (Cal/g)		% C <sub>3</sub> A
	7 días	28 días	
CK1 + Yeso óptimo	94.16	127.11	11.5
CK2 + Yeso óptimo	106.28	109.72	10.98
CK3 + Yeso óptimo	76.84	86	7.39
CK4 + Yeso óptimo	75.42	89.3	8.14
CK(testigo 1) + Yeso óptimo	83.46	94.2	8.19

\* Testigo 1 Clínter, proveniente de harina cruda de planta quemada en horno batch

Aquí se observa que los cementos 1 y 2 (% C<sub>3</sub>A alto) produjeron alto calor de hidratación, esto confirmó la reacción del C<sub>3</sub>A en los clínteres.

#### 4.8 PREPARACIÓN DE CEMENTO PUZOLÁNICO

Definidos los porcentajes óptimos de yeso para los clínteres, se procedió a la dosificación de los materiales para preparar los cementos puzolánicos, utilizando porcentajes altos y bajos de puzolana, con esto quedo completo el DEX con 8 mezclas (2<sup>3</sup>) (ver tabla 4.23).

Tabla 4.23 Dosificaciones para la preparación de cemento puzolánico

	CK 1		CK 2	
	Cto 1 B	Cto 1 A	Cto 2 B	Cto 2 A
%Clinker	71.12	66.68	74.08	69.45
%Yeso	8.88	8.33	5.92	5.55
%Puzolana	20	25	20	25
	CK 3		CK 4	
	Cto 3 B	Cto 3 A	Cto 4 B	Cto 4 A
%Clinker	73.12	68.55	74.08	69.45
%Yeso	6.88	6.45	5.92	5.55
%Puzolana	20	25	20	25
	CK (testigo 1*)			
	Cto Testigo 1 B	Cto Testigo 1 A		
%Clinker	75.04	70.35		
%Yeso	4.96	4.65		
%Puzolana	20	25		

A Alta adición de 25% de Puzolana

B Baja adición de 20% de Puzolana

\* Testigo 1 Cemento proveniente de harina cruda de planta, quemada en horno batch y mezclado con yeso óptimo

## 4.9 PRUEBAS FÍSICAS DE CEMENTO PUZOLÁNICO

Los cementos se sometieron a pruebas físicas, para el estudio de su comportamiento.

### 4.9.1 Determinación de Finura por Equipo de BLAINE y Malla 325

Debido a que la molienda de los materiales (clínker, yeso, puzolana) fue separada, se realizaron mediciones de finura de los cementos puzolánicos proporcionados.

La medición de la finura se llevó a cabo utilizando el equipo de BLAINE y utilizando malla 325, a continuación se muestran los resultados de las finuras determinadas (ver tabla 4.24).

Tabla 4.24 Resultados de Finura de los Cementos Puzolánicos

MUESTRA	FM325	BLAINE (gr/cm <sup>2</sup> )
Cto 1 B	95.80	6569
Cto 1 A	95.76	7064
Cto 2 B	93.84	5473
Cto 2 A	93.59	5846
Cto 3 B	93.74	5994
Cto 3 A	93.43	6411
Cto 4 B	93.39	5729
Cto 4 A	93.33	6015
Testigo 1 B	93.5	5525
Testigo 1 A	93.49	5830
Testigo 2	94	4958

A Alta adición de 25% de Puzolana

B Baja adición de 20% de Puzolana

Testigo 1 Cemento Puzolánico proveniente de harina cruda de planta

Testigo 2 Cemento Puzolánico de planta

De los resultados obtenidos se puede ver que el Cto1A y Cto1B, presentan un alto valor de finura y de BLAINE, ésto se debe a que por error, se pasó la finura en el momento de la molienda, siendo este un dato bastante importante ya que provoca incremento en la resistencia a 24h, en la determinación de SO<sub>3</sub> óptimo (realizada con relación agua/cemento constante). Este efecto no se presenta en los cementos puzolánicos a las diferentes edades.

#### 4.9.2 Determinación de Densidad

Para determinar el área superficial (equipo de BLAINE) de los cementos puzolánicos creados en laboratorio, una de las constantes a conocer era su densidad, los resultados de la determinación de la densidad de los cementos puzolánicos se muestra a continuación:

Tabla 4.25 Densidad de los cementos puzolánicos

MUESTRA	Densidad(gr/ml)
Cto 1 B	2.93
Cto 1 A	2.93
Cto 2 B	2.94
Cto 2 A	2.91
Cto 3 B	2.96
Cto 3 A	2.94
Cto 4 B	2.94
Cto 4 A	2.94
Cto testigo 1B	2.94
Cto testigo 1A	2.95
Testigo 2	2.99

A Alta adición de 25% de Puzolana

B Baja adición de 20% de Puzolana

Testigo 1 Cemento Puzolánico proveniente de harina cruda de planta

Testigo 2 Cemento Puzolánico de planta

#### **4.9.3 Determinación de Distribución de Tamaño de Partícula.**

A continuación se muestran los resultados de la medición de distribución de tamaño de partícula, realizados en un equipo llamado MICROTAC, este equipo es un analizador que utiliza el fenómeno de ángulo-bajo, luz dispersada de un rayo láser proyectado a través de un flujo de partículas. La cantidad y dirección de luz dispersada por las partículas es medida por un detector (fotodiodo) y luego analizado por una computadora, la cual, calcula la distribución de tamaño de partícula en la mezcla.

Fig. 4.26 Gráfica de Distribución de Tamaño de Partícula para Cto 1(A,B), Cto 2 (A,B) y Cto 3(A,B)

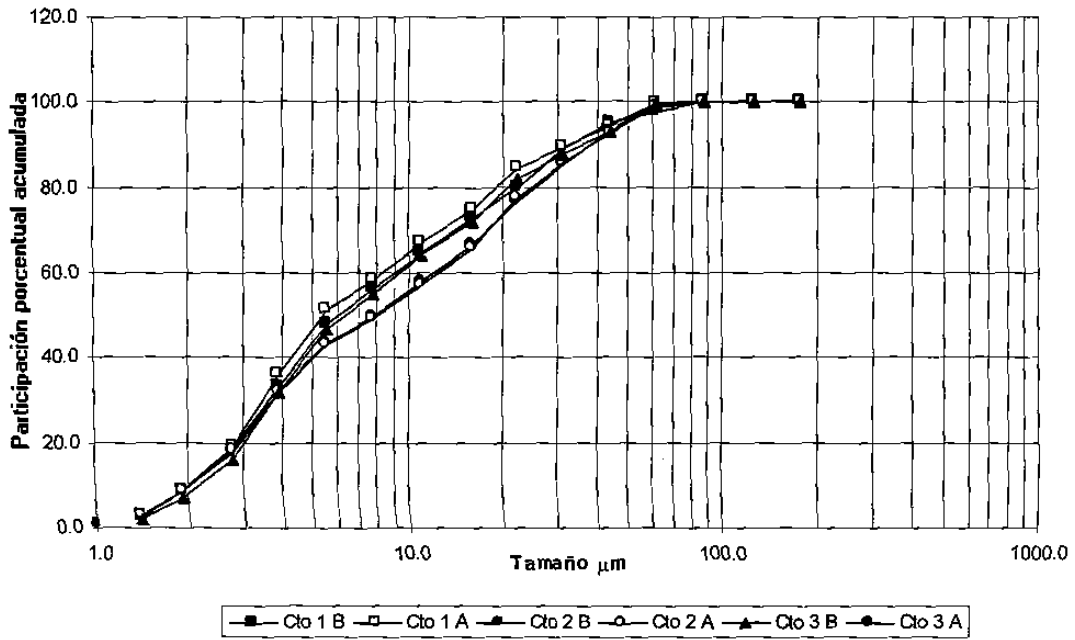
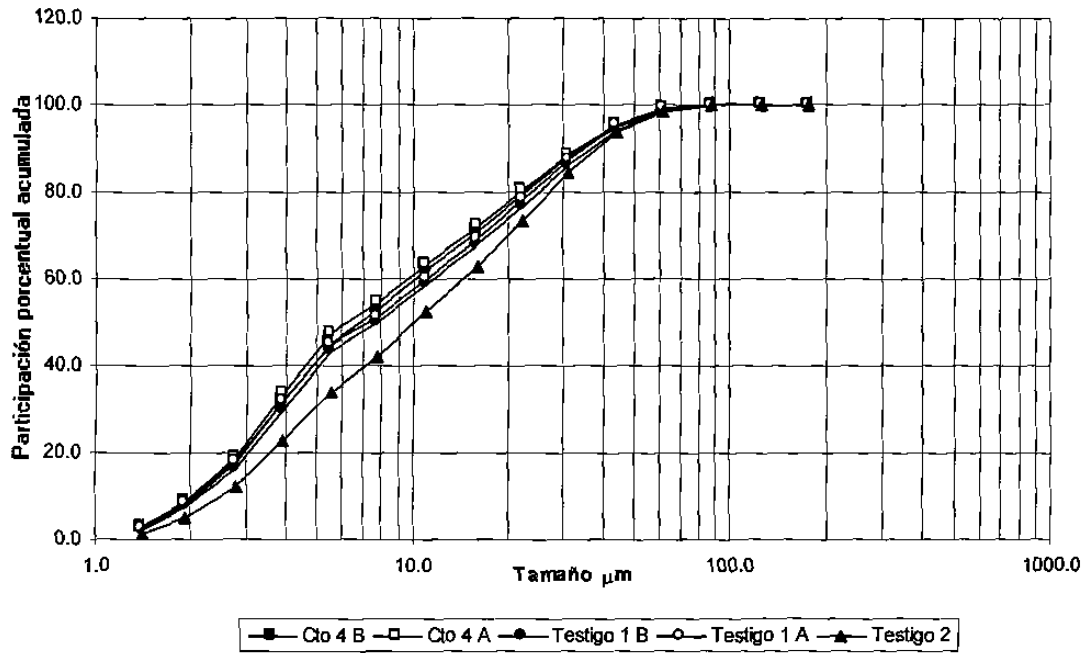


Fig. 4.27 Gráfica de Distribución de Tamaño de Partícula para Cto 4(A,B), Testigo 1(A,B) y Testigo 2



En las curvas se gráfica porcentaje acumulado Vs tamaño de grano, por lo que se puede observar que los materiales presentan casi las mismas distribuciones de partículas, a excepción de un poco del cemento de planta, lo cual es lógico ya que tiene diferentes condiciones de molienda.

#### **4.9.4 Resistencia a Compresión**

La preparación de los morteros para la prueba de resistencia a compresión se realizó respetando los proporcionamientos de agua, cemento y arena establecidos en la norma ASTM C-109. La preparación de los morteros queda de la siguiente manera:

Tabla 4.27 Proporcionamiento para la Preparación de los Morteros

MATERIAL	CANTIDAD (g)
Cemento	200
Arena	550
Agua	Necesaria para fluidez de 110

Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión a todas las edades, se muestran en las tablas 4.28, 4.29, 4.30 y 4.31.

Tabla 4.28 Resistencias a Compresión a 24 h

	%Puzolana	R 24h (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 B</b>	20	83	0.58	105
<b>Cto 2 B</b>	20	92	0.53	106
<b>Cto 3 B</b>	20	78	0.54	113
<b>Cto 4 B</b>	20	96	0.52	106
<b>Testigo 1B</b>	20	85	0.52	110
<b>Testigo 2</b>	20	119	0.52	106

B = Adición de 20% de puzolana

Testigo 1 = Cemento puzolánico proveniente de harina cruda de planta, quema en horno batch

Testigo 2 = Cemento puzolánico de planta

	%Puzolana	R 24h (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 A</b>	25	74	0.58	107
<b>Cto 2 A</b>	25	81	0.53	109
<b>Cto 3 A</b>	25	73	0.54	111
<b>Cto 4 A</b>	25	81	0.53	110
<b>Testigo 1A</b>	25	79	0.52	108
<b>Testigo 2</b>	25	111	0.52	106

A = Adición de 25% de puzolana

Los valores de resistencia a compresión nos permiten evaluar el comportamiento de los cementos puzolánicos elaborados en laboratorio, en la tabla 4.28 se observa que las resistencias a compresión a 24h presentan incrementos en los cementos con 20% de puzolana. Los cementos con mayores resistencias fueron los cementos sintetizados a altas temperaturas, es decir, Cto2 y Cto 4 con 20% de puzolana, uno de ellos con alto C<sub>3</sub>A (Cto 2) y el otro con bajo C<sub>3</sub>A (Cto 4), los dos cementos tenían el porcentaje de C<sub>3</sub>S alto.

Tabla 4.29 Resistencias a Compresión a 3 días

	%Puzolana	R 3d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 B</b>	20	176	0.58	105
<b>Cto 2 B</b>	20	206	0.53	106
<b>Cto 3 B</b>	20	177	0.54	113
<b>Cto 4 B</b>	20	230	0.52	106
<b>Testigo 1B</b>	20	218	0.52	110
<b>Testigo 2</b>	20	212	0.52	106

**B** = Adición de 20% de puzolana

**Testigo 1** = Cemento puzolánico proveniente de harina cruda de planta, quema en horno batch

**Testigo 2** = Cemento puzolánico de planta

	%Puzolana	R 3d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 A</b>	25	158	0.58	107
<b>Cto 2 A</b>	25	190	0.53	109
<b>Cto 3 A</b>	25	167	0.54	111
<b>Cto 4 A</b>	25	198	0.53	110
<b>Testigo 1A</b>	25	205	0.52	108
<b>Testigo 2</b>	25	199	0.52	106

**A** = Adición de 25% de puzolana

Aquí se presenta el mismo comportamiento que a 24h, en las resistencias a compresión, se presentan incrementos en los cementos preparados con 20% de puzolana. Los cementos que presentaron mayores resistencias a compresión fueron Cto2 y Cto4 a 20% de puzolana, cementos con alto  $C_3A$ (Cto 2) y bajo  $C_3A$ (Cto 4)



Tabla 4.30 Resistencias a Compresión a 7 días

	%Puzolana	R7d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 B</b>	20	248	0.58	105
<b>Cto 2 B</b>	20	273	0.53	106
<b>Cto 3 B</b>	20	245	0.54	113
<b>Cto 4 B</b>	20	313	0.52	106
<b>Testigo 1B</b>	20	300	0.52	110
<b>Testigo 2</b>	20	270	0.52	106

**B** = Adición de 20% de puzolana

**Testigo 1** = Cemento puzolánico proveniente de harina cruda de planta, quema en horno batch

**Testigo 2** = Cemento puzolánico de planta

	%Puzolana	R7d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 A</b>	25	222	0.58	107
<b>Cto 2 A</b>	25	258	0.53	109
<b>Cto 3 A</b>	25	228	0.54	111
<b>Cto 4 A</b>	25	289	0.53	110
<b>Testigo 1A</b>	25	213	0.52	108
<b>Testigo 2</b>	25	192	0.52	106

**A** = Adición de 25% de puzolana

A 7 días los cementos preparados con 20% de puzolana siguieron presentando aumento en sus resistencias comparados con los cementos con 25% de puzolana. De aquí se observó que los cementos con mayores resistencias fueron nuevamente el Cto2 y Cto4.

Tabla 4.31. Resistencias a Compresión a 28 días

	%Puzolana	R28d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 B</b>	20	378	0.58	105
<b>Cto 2 B</b>	20	380	0.53	106
<b>Cto 3 B</b>	20	369	0.54	113
<b>Cto 4 B</b>	20	440	0.52	106
<b>Testigo 1B</b>	20	412	0.52	110
<b>Testigo 2</b>	20	359	0.52	106

**B** = Adición de 20% de puzolana

**Testigo 1** = Cemento puzolánico proveniente de harina cruda de planta, quema en horno batch

**Testigo 2** = Cemento puzolánico de planta

	%Puzolana	R28d (kg/cm <sup>2</sup> )	R (a/c)	Fluidez
<b>Cto 1 A</b>	25	331	0.58	107
<b>Cto 2 A</b>	25	360	0.53	109
<b>Cto 3 A</b>	25	351	0.54	111
<b>Cto 4 A</b>	25	402	0.53	110
<b>Testigo 1A</b>	25	326	0.52	108
<b>Testigo 2</b>	25	284	0.52	106

**A** = Adición de 25% de puzolana

A 28 días los cementos con mayores resistencias fueron los cementos con 20% de puzolana, de aquí los cementos que presentaron mayores resistencias a 28 días fueron Cto2 y Cto4 con 20% de puzolana.

A continuación se presenta una tabla resumen donde se muestran las variables de respuesta con los factores manipulados por el diseño de experimentos.

Tabla 4.32 Valores Finales de las Variables de Respuesta

	FACTORES			VARIABLES DE RESPUESTA				
	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	%Puzolana	R 24h	R 3d	R 7d	R 28d	R a/c
Cto 1B	56.7	11.68	20	83	176	248	378	0.58
Cto 1 A	56.7	11.68	25	74	158	222	331	0.58
Cto 2 B	71.4	10.92	20	92	206	273.0	380	0.53
Cto 2 A	71.4	10.92	25	81	190	258	360	0.53
Cto 3 B	56.7	7.39	20	78	177	245	369	0.54
Cto 3 A	56.7	7.39	25	73	167	228.0	351	0.54
Cto 4 B	71.5	8.14	20	96	230	313	440	0.52
Cto 4 A	71.5	8.14	25	81	198	289	402	0.53

Aquí se presentan los valores de las fases de Bogue reales con las resistencias obtenidas a todas las edades (1, 3, 7, 28 días)

#### 4.10 MICROSCOPIA ÓPTICA DEL CLÍNKER.

Se realizó un análisis por microscopía óptica, con la técnica de sección pulida, con el fin de poder medir el porcentaje de las fases, para esto se analizaron los clínkeres preparados de diferentes composiciones.

Las muestras se atacaron químicamente, primero con solución de nitrato de amonio y después con solución de ácido salicílico para facilitar la identificación de las fases constituyentes del clínker. La cuantificación realizada por microscopía fue la siguiente:

Tabla 4.33 Composición Mineralógica de los Clínkeres Quemados en Horno Batch

	CK 1	CK 2	CK 3	CK 4	CK planta
C <sub>3</sub> S	64.3	72.1	69	80.9	76.5
C <sub>2</sub> S	20	4.8	13.9	3.6	8.5
Fase Líquida					
C <sub>3</sub> A	10.1	17.1	6.7	7.7	7.3
C <sub>4</sub> AF	5.1	1.9	10.4	6.7	6.2
Poros	23.3	28.1	21.1	18.6	20.5
Calibre	0.5	4	0	1.2	1.4

Con la finalidad de poder observar el tipo de clínkeres sintetizados, se muestran las fotografías de los clínkeres. Aquí se observan las diferencias que se generan en el clínker al cambiar su composición.



Fig.4.34 Fotografía de Clínker 1 (bajo C<sub>3</sub>S, alto C<sub>3</sub>A) utilizando sección pulida

En la fotografía del clínker 1 (bajo C<sub>3</sub>S, alto C<sub>3</sub>A), se observa la presencia de ambas fases silicicas C<sub>3</sub>S como cristales hexagonales azules y C<sub>2</sub>S cristales redondos color café, también se puede apreciar la presencia de la fase líquida aluminosa, más oscura, y casi nada de fase férrica.

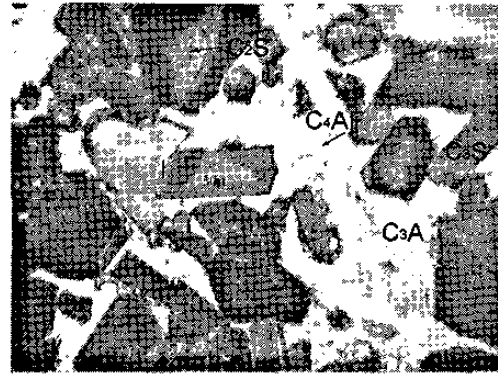


Fig. 4.35 Fotografía de Clínker 2 (alto C<sub>3</sub>S, alto C<sub>3</sub>A), utilizando sección pulida

Para el Clínker 2 (alto C<sub>3</sub>S, alto C<sub>3</sub>A), se puede observar la presencia de la alita como cristales hexagonales primordialmente, también una gran cantidad de fase líquida presente, en la fase líquida se observan dos tonalidades, el color más oscuro es el que pertenece a la fase aluminosa y la mas clara pertenece a la fase férrica. como podemos observar, existe mayor proporción de la fase aluminosa es decir C<sub>3</sub>A, confirmando los datos de los análisis químicos.



Fig. 4.36 Fotografía de Clínter 3 (bajo C<sub>3</sub>S, bajo C<sub>3</sub>A) utilizando sección pulida

En la fig.4.36, se muestra la fotografía del clínter 3 (bajo C<sub>3</sub>S, bajo C<sub>3</sub>A), donde se observa la presencia de belita en forma de bola café y laminar por el enfriamiento rápido del clínter, también se observa la presencia de alita en forma de cristales hexagonales azules. La escasa cantidad de C<sub>3</sub>A, se muestra en la fase líquida donde predomina el color blanco correspondiente a la fase férrica



Fig. 4.37 Fotografía de Clínter 4 (alto C<sub>3</sub>S, bajo C<sub>3</sub>A) utilizando sección pulida

En la fig.4.37 Se presenta la fotografía del clínter 4 (alto C<sub>3</sub>S, bajo C<sub>3</sub>A), donde se observa la presencia de alita en forma de cristales hexagonales y la ausencia de belita se hace notar por el alto porcentaje de la alita, también se observa la gran cantidad de fase alumínica de color oscuro.



## Capítulo 5

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 5.1 EVALUACIÓN DE QUEMABILIDAD

Para determinar la facilidad de quema de los diferentes clínkeres a diferentes temperaturas, se realizó una evaluación de la cal libre (ver tabla 5)

Tabla 5 Evaluación de la quemabilidad de los clínkeres en estudio

	C <sub>3</sub> S	FSC	Cal libre 1450°C	Cal libre 1500°C
CK 1	56.7	92.83	0.44	
CK 2	71.4	101.36	3.46	1.7
CK 3	56.7	91.1	0.31	
CK 4	71.5	98.71	2.32	0.85

En esta tabla 5, se distingue la facilidad de quema de CK 1 y CK 3 a 1450°C, En cambio los clínkeres CK 2 y CK 4, fueron más difíciles de quemar a 1450°C, por lo que se tuvieron que quemar a 1500°C. Aquí se distingue la dificultad de quemar los materiales con alto factor de saturación por cal, por lo tanto alto porcentaje de C<sub>3</sub>S.

## 5.2 EFECTOS DE REDISEÑO DE HARINA CRUDA SOBRE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN EL CEMENTO.

En esta sección, se analizan los factores que tuvieron un efecto determinante sobre las resistencias a compresión a diferentes edades. Este análisis se realizó sobre los cementos creados en laboratorio. Los resultados obtenidos se evaluaron con ayuda de un programa llamado *DEX*, en el cual, se utilizan las herramientas de diseño de experimentos.

**5.2.1 Resistencias a 24h**

Para las resistencias a 24h, la fase que influyó significativamente fue el  $C_3S$ , esta fase aumentó la resistencia a compresión en un 10.5%, con un 99% de confiabilidad. La tabla 5.2 muestra la matriz de diseño y los resultados del análisis aritmético, con ayuda de la gráfica probabilística normal (ver fig.5.3) se observan los posibles factores más importantes en las resistencias a compresión a 24h.

Tabla 5.2 DEX para las Resistencias a 24h de Cementos Realizados en Laboratorio

	$C_3S$	$C_3A$	Puz	$C_3S^*C_3A$	$C_3S^*Puz$	$C_3A^*Puz$	$C_3S^*C_3A^*Puz$	R24H
Cto 3B	-1	-1	-1	1	1	1	-1	78.00
Cto 4B	1	-1	-1	-1	-1	1	1	96.00
Cto 1B	-1	1	-1	-1	1	-1	1	83.00
Cto 2B	1	1	-1	1	-1	-1	-1	92.00
Cto 3A	-1	-1	1	1	-1	-1	1	73.00
Cto 4A	1	-1	1	-1	1	-1	-1	81.00
Cto 1A	-1	1	1	-1	-1	1	-1	74.00
Cto 2A	1	1	1	1	1	1	1	81.00
CONTRASTE	42	2	-40	-10	-12	0	8	
EFECTO	10.5	0.5	-10	2.5	-3	0	2	
Efecto del Factor	5.25	0.25	-5	1.25	-1.5	0	1	
Pomedio Gral								82.25
Influye	SI	No	SI	No	No	No	No	

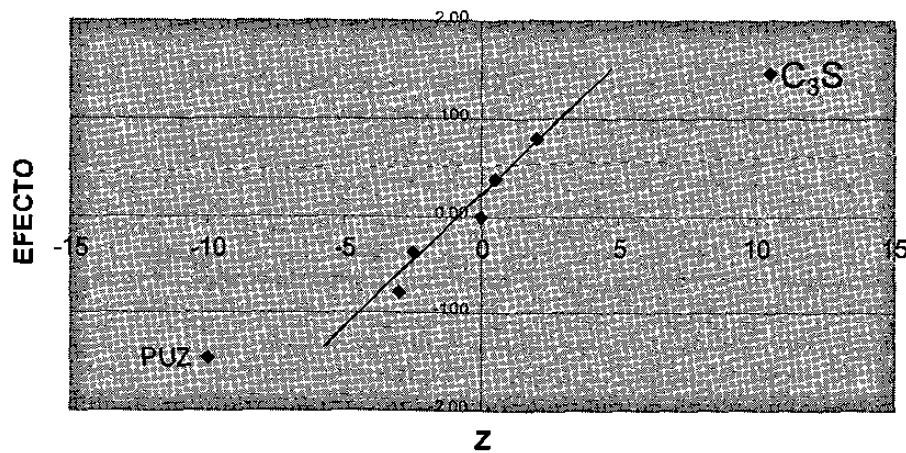


Fig. 5.3 Gráfica Probabilística Normal, para las Resistencias a 24h



En la gráfica probabilística se observa que el factor que tuvo un efecto positivo en las resistencias a compresión a 24h fue el  $C_3S$ , del mismo modo la puzolana tuvo un efecto negativo muy marcado (ver Fig.5.5)

Con el fin de evaluar cada una de los factores sobre la resistencia a compresión, se utilizaron las gráficas de interacción ó gráfica DEX. En la fig. 5.4 se observa un aumento de 10.5% al incrementar el % de  $C_3S$ , sobre las resistencias a 24h.

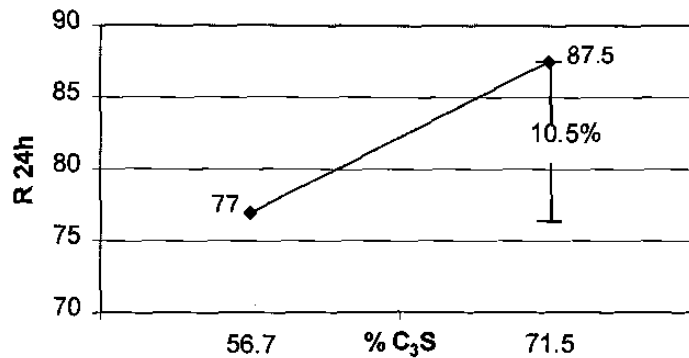


Fig. 5.4 Gráfica DEX para el efecto del  $C_3S$  sobre las Resistencias a 24h

Se observa que la puzolana tiene un efecto negativo en las resistencias a compresión a 24h, casi del mismo orden que el efecto positivo del  $C_3S$ , ésto se observa más claramente en la gráfica DEX.

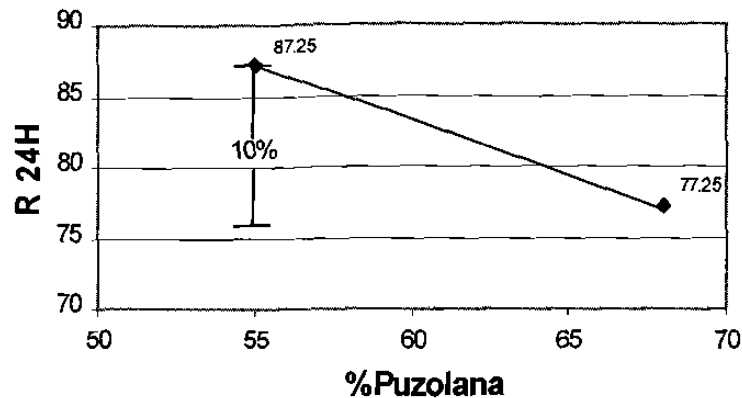


Fig. 5.5 Gráfica DEX para los Efectos de  $C_3S$  sobre las Resistencias a 24h

Aquí se observa la disminución de un 10% en resistencias al aumentar el porcentaje de puzolana en el cemento.

En la siguiente gráfica se observa el efecto de la puzolana sobre el  $C_3S$ , aquí se observa la disminución en resistencia del cemento al aumentar el porcentaje de puzolana de 20 a 25% de puzolana. Revisando esta gráfica puntualmente, se puede observar que la mezcla de  $C_3S$  bajo con 20% de puzolana presenta prácticamente las mismas resistencias con la mezcla de  $C_3S$  alto y 25% de puzolana (ver fig.5.6)

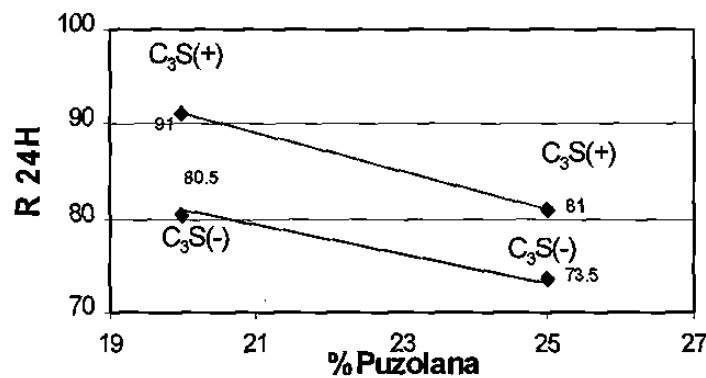


Fig. 5.6 Gráfica DEX para el Efecto de la Puzolana sobre el  $C_3S$  en las Resistencias

### 5.2.2. Resistencias a 3 días

Para las resistencias a 3 días, la fase que influyeron significativamente con un 99% de confiabilidad fue el  $C_3S$ . La tabla 5.7 muestra la matriz de diseño y los resultados del análisis aritmético. Con ayuda de la gráfica probabilística normal (ver fig.5.8) se observa con mayor claridad los posibles factores más importantes en las resistencias a compresión a 3 días.

Tabla 5.7 DEX para las Resistencias a 3 días de Cementos Realizados en laboratorio

	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	Puz	C <sub>3</sub> S*C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S*Puz	C <sub>3</sub> A*Puz	C <sub>3</sub> S*C <sub>3</sub> A*Puz	R3D
Cto 3B	-1	-1	-1	1	1	1	-1	177.00
Cto 4B	1	-1	-1	-1	-1	1	1	230.00
Cto 1B	-1	1	-1	-1	1	-1	1	176.00
Cto 2B	1	1	-1	1	-1	-1	-1	206.00
Cto 3A	-1	-1	1	1	-1	-1	1	167.00
Cto 4A	1	-1	1	-1	1	-1	-1	198.00
Cto 1A	-1	1	1	-1	-1	1	-1	158.00
Cto 2A	1	1	1	1	1	1	1	190.00
<b>CONTRASTE</b>	146	42	76	22	20	8	24	
<b>EFFECTO</b>	36.5	10.3	19	5.6	5	2	5	
<b>Efecto del Factor</b>	18.25	5.25	9.5	2.75	2.5	1	3	
<b>Pomedio Gral</b>								187.75
<b>Influye</b>	Si	No	No	No	No	No	No	

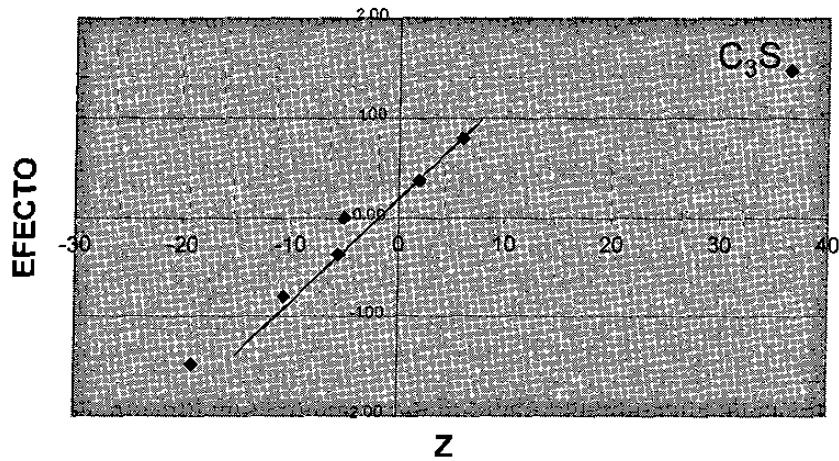


Fig 5.8 Gráfica Probabilística Normal, para las Resistencias a 3 d

En la gráfica probabilística, se puede observar que el factor que más influencia tuvo en las resistencias a compresión a 3 días fue el C<sub>3</sub>S.

En la gráfica DEX (ver fig.5.9) se observa claramente un aumento de 36.5% en las resistencias al incrementar el % C<sub>3</sub>S.

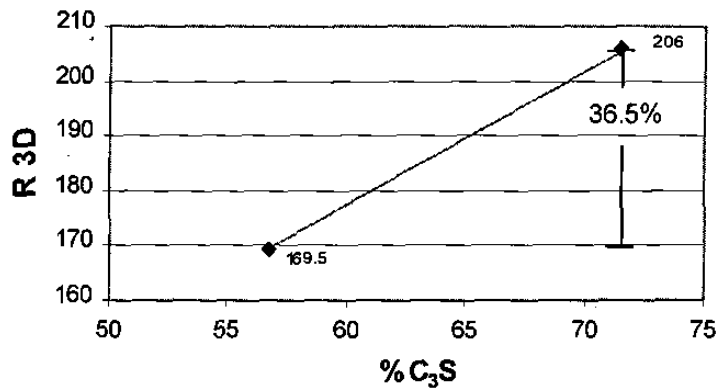


Fig. 5.9 Gráfica DEX para los Efectos de C<sub>3</sub>S sobre las Resistencias a 3d

A continuación se muestra el efecto de la puzolana sobre el C<sub>3</sub>S (ver fig. 5.10) aquí se observa que al aumentar el porcentaje de puzolana las resistencias disminuyen en los dos valores alto y bajo de C<sub>3</sub>S. Sin embargo, el análisis puntual de esta gráfica nos muestra la misma tendencia que a 24 horas.

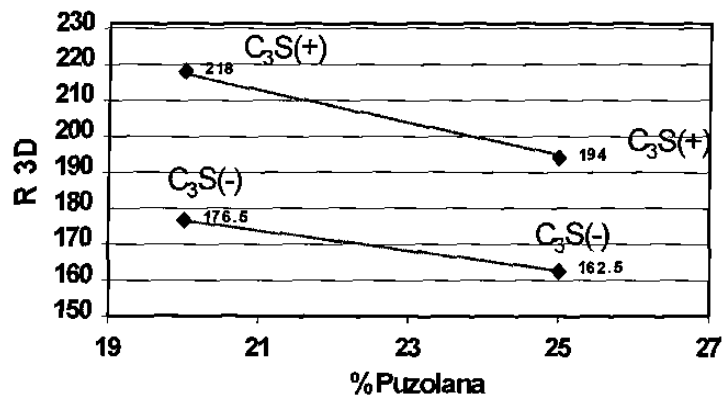


Fig. 5.10 Gráfica DEX para los Efectos de Puzolana sobre C<sub>3</sub>S en Resistencias a 3d

### 5.2.3 Resistencia a 7 días

Para las resistencias a 7 días, la fase que influyó significativamente con un 99.99% de confiabilidad fue el C<sub>3</sub>S. La tabla 5.11 muestra la matriz de diseño y los resultados del análisis aritmético. Con ayuda de la gráfica probabilística

normal (ver fig.5.12) se observa con mayor claridad los posibles factores más importantes en las resistencias a compresión a 7 días.

Tabla 5.11 DEX para las Resistencias a 7 días de Cementos Realizados en Laboratorio

	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	Puz	C <sub>3</sub> S*C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S*Puz	C <sub>3</sub> A*Puz	C <sub>3</sub> S*C <sub>3</sub> A*Puz	R7D
Cto 3B	-1	-1	-1	1	1	1	-1	245.00
Cto 4B	1	-1	-1	-1	-1	1	1	313.00
Cto 1B	-1	1	-1	-1	1	-1	1	248.00
Cto 2B	1	1	-1	1	-1	-1	-1	273.00
Cto 3A	-1	-1	1	1	-1	-1	1	228.00
Cto 4A	1	-1	1	-1	1	-1	-1	289.00
Cto 1A	-1	1	1	-1	-1	1	-1	222.00
Cto 2A	1	1	1	1	1	1	1	258.00
CONTRASTE	193	74	-82	-68	4	0	78	
EFEECTO	47.5	18.5	-20.5	-17	1	0	4.5	
Efecto del Factor	23.75	9.25	-10.25	-8.5	0.5	0	2.25	
Pomedio Gral								259.50
Influye	Si	No	No	No	No	No	No	

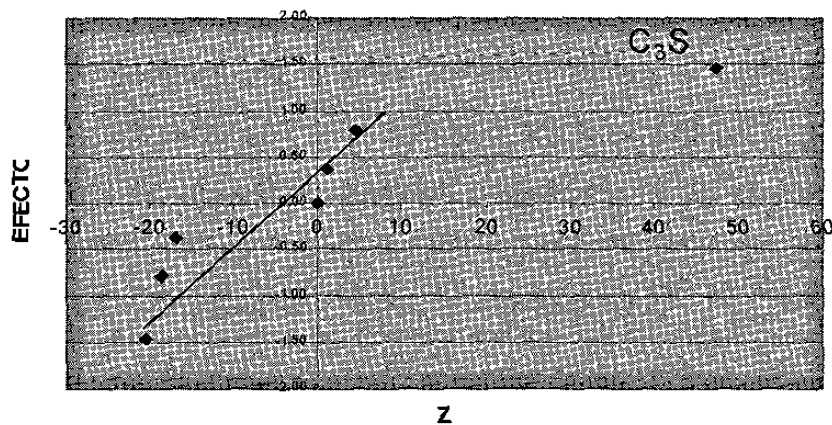


Fig 5.12 Gráfica Probabilística Normal, para las Resistencias 7d

Con ayuda de la gráfica probabilística, se puede observar que el factores que más influencia tuvo en las resistencias a compresión a 7 días, fue el C<sub>3</sub>S.

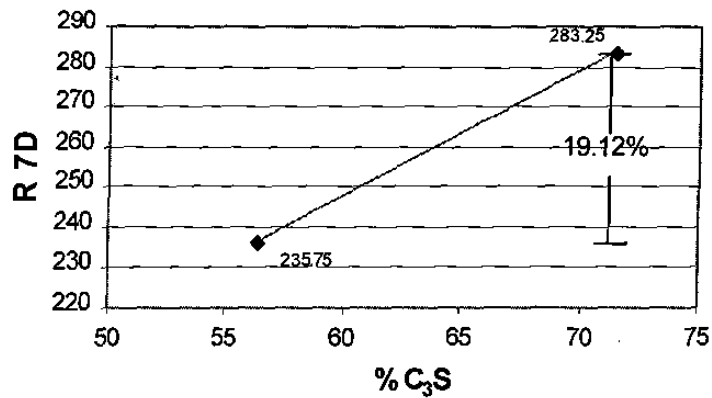


Fig. 5.13 Gráfica DEX para el Efecto de C<sub>3</sub>S sobre las Resistencias 7d

En esta gráfica se observa el aumento de un 19.12% en las resistencias a compresión a 7 días, al aumentar el porcentaje de C<sub>3</sub>S.

A continuación se muestra la gráfica de interacción de la puzolana sobre el C<sub>3</sub>S (ver fig.5.14), una evaluación global de esta gráfica nos muestra la disminución de la resistencia a compresión al aumentar el porcentaje de puzolana, sin embargo, el análisis puntual, permite visualizar que si el objetivo es el de aumentar el contenido de puzolana, se puede lograr tratando de obtener un clinker con mayor porcentaje de C<sub>3</sub>S y alto porcentaje de puzolana, y no habría mucho cambio de resistencia comparado con un cemento de bajo C<sub>3</sub>S y baja puzolana.

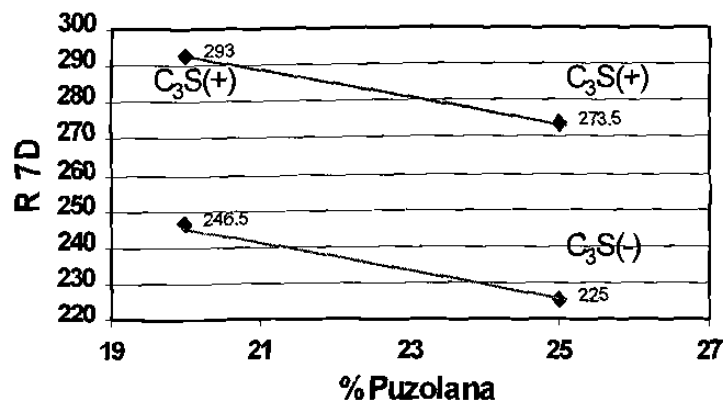


Fig. 5.14 Gráfica DEX para el Efecto de Puzolana sobre el C<sub>3</sub>S en las Resistencias

**5.2.4 Resistencias a 28 días**

Finalmente, para la edad de 28 días, la fase que influyó significativamente con un 99.99% de confiabilidad fue el  $C_3S$ . La tabla 5.15 muestra la matriz de diseño y los resultados del análisis aritmético. Con ayuda de la gráfica probabilística normal (ver fig.5.16) se observa con mayor claridad los posibles factores más importantes en las resistencias a compresión a 28 días.

Tabla 5.15 DEX para las Resistencias a 28 días de Cementos Realizados en Laboratorio

	$C_3S$	$C_2A$	Puz	$C_3S^*C_2A$	$C_3S^*Puz$	$C_2A^*Puz$	$C_3S^*C_2A^*Puz$	R28D
Cto 3B	-1	-1	-1	1	1	1	-1	369.00
Cto 4B	1	-1	-1	-1	-1	1	1	440.00
Cto 1B	-1	1	-1	-1	1	-1	1	378.00
Cto 2B	1	1	-1	1	-1	-1	-1	380.00
Cto 3A	-1	-1	1	1	-1	1	1	351.00
Cto 4A	1	-1	1	-1	1	-1	-1	402.00
Cto 1A	-1	1	1	-1	-1	1	-1	331.00
Cto 2A	1	1	1	1	1	1	1	360.00
CONTRASTE	159	113	-123	81	7	-11	47	
EFFECTO	38.25	26.25	30.75	22.75	1.75	-2.75	11.75	
Efecto del Factor	19.125	13.125	15.375	11.375	0.875	-1.375	5.875	
Pomedio GraI								376.38
Influye	Si	No	No	No	No	No	No	

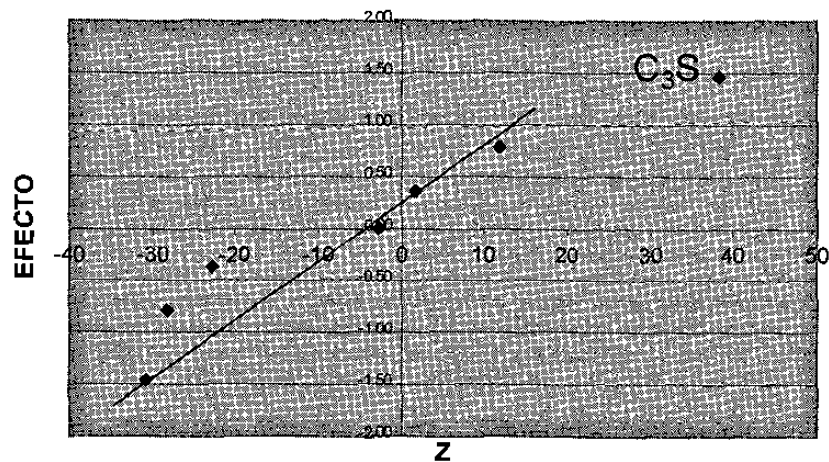


Fig. 5.16 Gráfica Probabilística Normal, para las Resistencias a 28 días

La gráfica probabilística nos muestra que el factor  $C_3S$  presenta el mayor efecto en las resistencias a compresión a 28 días.

La gráfica DEX (ver fig.5.17) presenta un aumento de 38.25% en las resistencias a compresión a 28 días, al incrementar el % de  $C_3S$ .

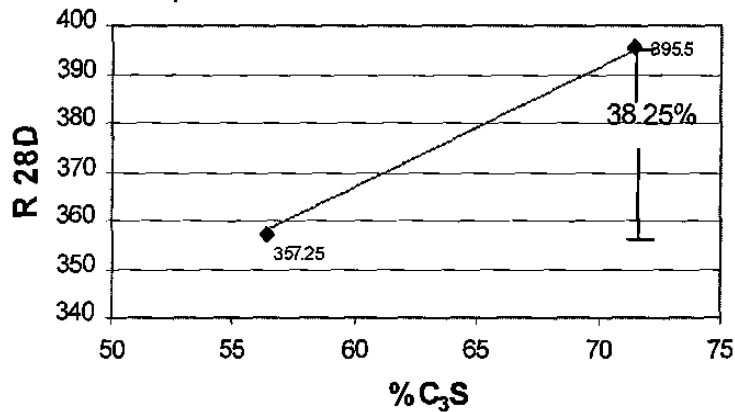


Fig. 5.17 Gráfica DEX para el Efecto de  $C_3S$  sobre las Resistencias a 28 días

A continuación se muestra la gráfica de interacción de la puzolana sobre el  $C_3S$  (ver fig.5.18). Un incremento de puzolana con alto valor de  $C_3S$  puede obtener mayores resistencias que un material con menor porcentaje de puzolana y bajo  $C_3S$ .

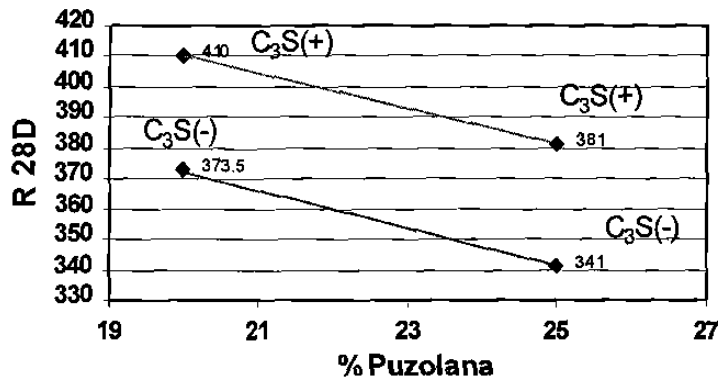


Fig. 5.18 Gráfica DEX para el Efecto de  $C_3S$  sobre las Resistencias a 28 días



### 5.3 CONTRIBUCIÓN DEL $C_3A$ EN LAS RESISTENCIAS A COMPRESIÓN

Se observó que los cementos sintetizados **Cto2 (71.41%  $C_3S$ , 10.98% $C_3A$ )** y **Cto4 (71.5% $C_3S$ , 8.14% $C_3A$ )**, presentaban casi las mismas resistencias a compresión, manteniéndose por lo general el **Cto4 (71.5% $C_3S$ , 8.14% $C_3A$ )**, con valores superiores de resistencia. Estos dos materiales tenían las mismas finuras y requirieron la misma cantidad de agua, por lo que, el resultado de las resistencias a compresión se atribuyó a la composición química, es decir, al rediseño de la harina cruda. Lo que se esperaba era que el **Cto2 (71.41%  $C_3S$ , 10.98% $C_3A$ )** presentara mayores resistencias que el **Cto4 (71.5% $C_3S$ , 8.14% $C_3A$ )** debido al incremento en  $C_3A$ , al no obtener estos resultados, se corroboró la presencia del  $C_3A$  en la mezcla, por fluorescencia de rayos-x, calor de hidratación y microscopía óptica. Una vez realizados estos experimentos se confirma la presencia del  $C_3A$  en el cemento.

Una hipótesis de la no-contribución del  $C_3A$  en el desarrollo de resistencias iniciales, podría ser la ausencia de álcalis ( $Na_2O$  y  $K_2O$ ) en forma de sulfatos alcalinos (solubles)<sup>42</sup> y por ende a la ausencia de fases como  $KC_{23}S_{12}$  y  $NC_8A_3$ , que se encuentran en el clíinker y se forman cuando hay un exceso de álcalis<sup>43</sup>.

La realización de los clíinkeres en un horno estacionario, donde no hay recirculación de volátiles, originó la pérdida de éstos en el clíinker de estudio, contrario a lo que sucede en un horno cementero donde se encuentra esta concentración de volátiles presentes en el clíinker final, a continuación se muestra una tabla de comparación de la concentración de álcalis en el clíinker de planta y el clíinker producido en horno batch (ver tabla 5.19).

Tabla 5.19 Comparación de Clínker Producido en Planta y Quemado en Horno Batch

	Clínker Pta	Clínker
$K_2O$	0.945	0
$Na_2O$	0.352	0

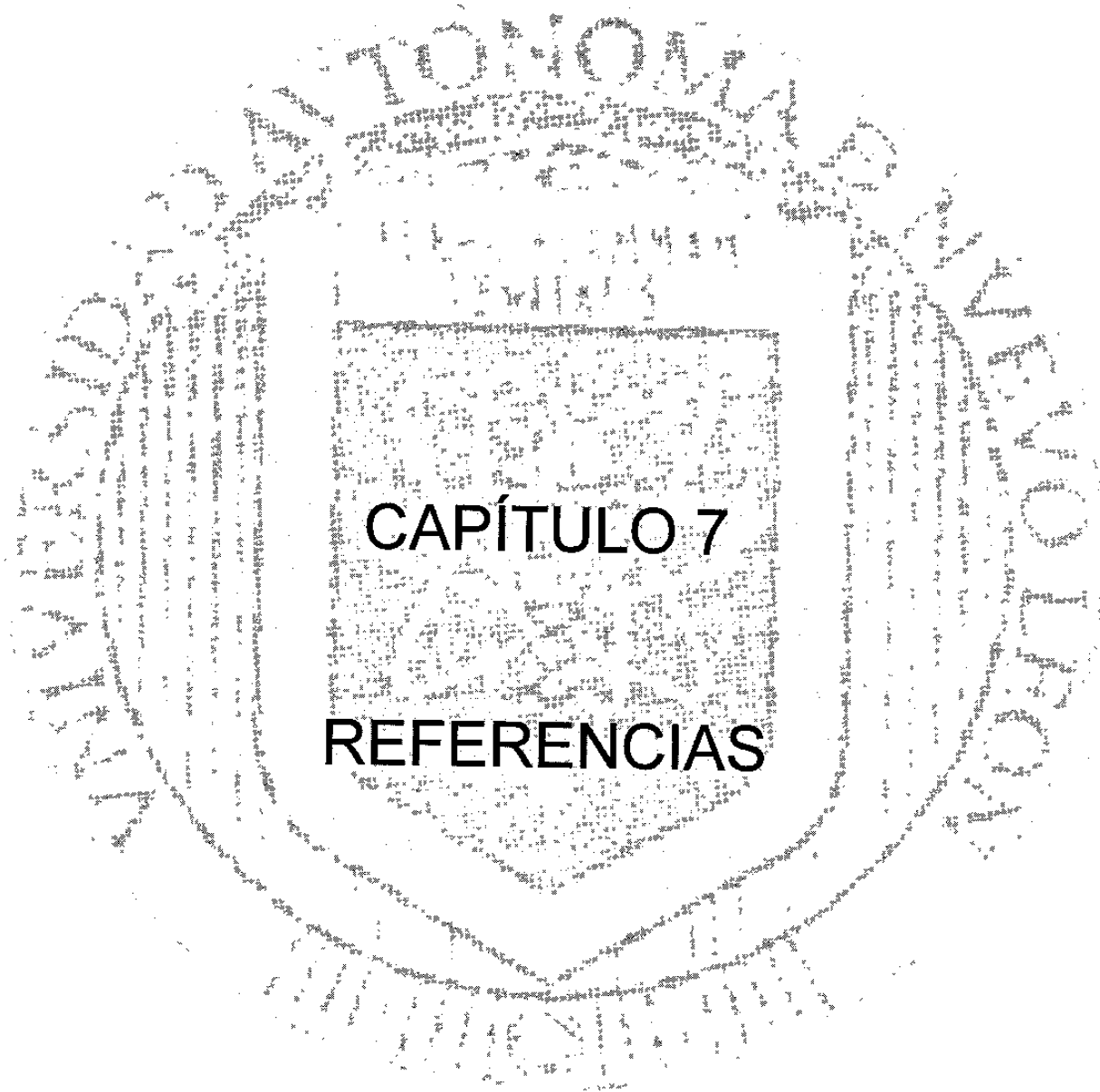


Capítulo 6  
CONCLUSIONES

Del trabajo experimental desarrollado en el presente estudio podemos concluir lo siguiente:

- En este diseño de experimentos se observó que el  $C_3S$  es el factor que tuvo un mayor efecto sobre las resistencias a compresión a todas las edades. Se hace notar que en este estudio no se evaluó el efecto de la fase  $C_2S$ , ya que no fue un factor en el diseño de experimentos
- Contrario a lo reportado en bibliografía y siendo una base de este estudio, el aumento en  $C_3A$  no tuvo un efecto significativo en las resistencias iniciales, no al menos en las condiciones en las que se llevó el experimento. De acuerdo a la discusión de resultados debería de estudiarse la adición de álcalis para ver la interacción de estos con el  $C_3A$  y la puzolana.
- Un análisis general del diseño de experimentos mostró que no se alcanzó a detectar un efecto significativo con la **puzolana** en el rango de 20-25% de puzolana. La tendencia observada en los resultados de resistencias fue que los cementos puzolánicos con 20% de puzolana, presentaron mejores resistencias a compresión que los cementos con 25% de puzolana.
- Uno de los propósito fundamentales de este trabajo fue estudiar las posibles opciones viables de ahorro de energía para una planta cementera. El mayor consumo energético viene determinado por los procesos de clinkerización, por lo que se busca una vía alterna de obtener cemento con las mismas resistencias, con menor porcentaje de clinker y mayor porcentaje de puzolana. En este estudio se encontró que los materiales con mayores porcentajes de puzolana presentaban bajas resistencias, sin embargo, un análisis puntual de las gráficas DEX de

interacción de la puzolana con el  $C_3S$  se mostró que los materiales con mayor porcentaje de  $C_3S$  y 25% de puzolana, presentaban prácticamente las mismas resistencias que el cemento con bajo  $C_3S$  y 20% de puzolana, por lo que una propuesta para planta sería el aumentar el porcentaje de  $C_3S$  mediante la manipulación de los módulos de control y aumentar el porcentaje de puzolana a 25%, sin problemas de disminución de resistencias a todas las edades y con ahorro considerable.



**CAPÍTULO 7**  
**REFERENCIAS**

1. Revista de Combustión y Clinkerización, Año 2 – No.6, p.p.21, May-Jun 96
2. M.C. Patricia López Armendáriz. *Efecto de la Incorporación del Níquel en el Clinker de Cemento*. CEMEX-UANL. Octubre 1997.
3. Walter Duda *Cement Data-Book*, International Process Engineering in the Cement Industry . Vol.1 ed. 3era Bauverlag Wiesbaden und Berlin
4. M.C. Patricia López Armendáriz. *Efecto de la Incorporación del Níquel en el Clinker de Cemento*. CEMEX-UANL. Octubre 1997.
5. Walter Duda *Cement Data-Book*, International Process Engineering in the Cement Industry . Vol.1 ed. 3era Bauverlag Wiesbaden und Berlin
6. M.C. Patricia López Armendáriz. *Efecto de la Incorporación del Níquel en el Clinker de Cemento*. CEMEX-UANL. Octubre 1997.
7. Kirten Theisen. *The Influence of Raw Mix Burnability on Cement Clinker*. World Cement. August 1992. P. 17-23.
8. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos*. Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 107
9. F.M. Lea. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3<sup>rd</sup> edition. Edward Arnold Publishers Ltd p.p.429
10. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos*. Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 109
11. Labahn Otto, Kohlhaas B. Et al. *Prontuario del Cemento*. Editores técnicos asociados, S.A. 5ta edición española. Barcelona, 1985
12. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos*. Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 109
13. Labahn Otto, Kohlhaas B. Et al. *Prontuario del Cemento*. Editores técnicos asociados, S.A. 5ta edición española. Barcelona, 1985.
14. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos*. Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 110
15. Labahn Otto, Kohlhaas B. Et al. *Prontuario del Cemento*. Editores técnicos asociados, S.A. 5ta edición española. Barcelona, 1985.
16. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos*. Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 110
17. Labahn Otto, Kohlhaas B. Et al. *Prontuario del Cemento*. Editores técnicos asociados, S.A. 5ta edición española. Barcelona, 1985.
18. Berard-Bergery Gilles et al. *La Fabrication du Ciment*. Ciments Français Ed. EYROLLES 1<sup>st</sup> edición. p.p. 190 París, 1993

19. Berard-Bergery Gilles et al. *La Fabrication du Ciment*. Ciments Français Ed. EYROLLES, ed. 1era . p.p. 191-192 París, 1993
20. Dr.S.N. Gosh. *Cement and Concrete Science Technology*. Vol.I part I, Ed. ABI Books Put. Ltd. ed. 1era India,1991
21. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos* Vol. I y II Ed. Urmo p.p.80
22. Dr.S.N. Gosh. *Cement and Concrete Science Technology*. Vol.I part I, Ed. ABI Books Put. Ltd. ed. 1era India,1991
23. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos* Vol. I y II Ed. Urmo p.p. 81
24. Revista de Combustión y Clinkerización, Año 3 – No.9, Jun-Jul 97
25. Rabilero Antonio. *Las Puzolanas*. Ed. Oriente, ed. 1era, Cuba, 1987
26. Manual interno CEMEX
27. Revista de Combustión y Clinkerización, Año 3 – No.9, Jun-Jul 97
28. Rabilero Antonio. *Las Puzolanas*. Ed. Oriente, ed. 1era, Cuba, 1987
29. Manual interno CEMEX
30. Revista de Combustión y Clinkerización, Año 3 – No.9, Jun-Jul 97
31. Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. England,1996
32. Información extraída de Homepage de Equipos Phiplips: <http://www-us.analytical.phillips.com/technologies/xrf/>
33. Ing.Horacio Garza del Bosque. *Efecto de la Fluorita en la Sinterización del Clinker de Cemento Portland* CEMEX-UANL. Mayo 1999
34. Información extraída de Homepage de Equipos Phiplips: <http://www-us.analytical.phillips.com/technologies/xrf/>
35. Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. England,1996
36. Kirten Theisen. *The Influence of Raw Mix Burnability on Cement Clinker*. World Cement. August 1992. P. 17-23.
37. M.C. Patricia López Armendáriz. *Efecto de la Incorporación del Níquel en el Clinker de Cemento*. CEMEX-UANL. Octubre 1997.
38. Manual Interno CEMEX



- 
39. Dr. Gonzalo Mitre. *Apuntes de Diseño y Análisis de Experimentos*. Ed. 2da corregida. Septiembre, 1995.
  40. Douglas C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. Ed. John Wiley Sons. Ed. 3<sup>rd</sup> Canadá, 1991.
  41. Annual Book of ASTM Standards. Section 4. Vol. 04.01. Cement, Lime; Gypsum.
  42. Osbæck B. "*Inter-relationships between strength properties, content of alkalis and sulphur, and production factors in the manufacture of Portland cement*" F.L. Smidth International Cement Production Seminar.
  43. Taylor H.F.W. *La Química de los Cementos* Vol. I y II Ed. Urmo p.p.115

**ANEXO A**

**ANEXO A-2****PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DE SOLUCIONES PARA ATAQUE DE SUPERFICIES PULIDAS.****A-2.1 SOLUCIÓN DE NITRATO DE AMONIO**

Se prepara mezclando 1g de nitrato de amonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , con 20ml de agua, 20ml de alcohol etílico, 10ml de acetona y por último 150ml de alcohol isopropílico.

El ataque con esta solución se lleva a cabo de la siguiente manera: Se cubre la superficie perfectamente lavada y seca con la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y se espera 8 seg. Se elimina la solución y se enjuaga la superficie con etanol (se recomienda utilizar atomizador) y por último se seca utilizando una secadora de aire.

**A-2.2 SOLUCIÓN DE ACIDO SALICÍLICO.**

Se obtiene mezclando 0.2g de ácido salicílico con 25ml de alcohol isopropílico y 25ml de agua.

Esta solución se aplica después de la de nitrato de amonio para obtener una mejor definición de las fases. Se aplica sobre la superficie y se espera por espacio de 5 seg, Se retira el excedente y se enjuaga con etanol para finalmente secar con aire.

**ANEXO A-3****ANÁLISIS QUÍMICO DE CEMENTO NORMA ASTM C114****27.3 DETERMINACIÓN DE CaO LIBRE (MÉTODO ALTERNATIVO)****27.3.1 Reactivos.**

27.3.1 Solución estándar de acetato de amonio (1ml=0.005g CaO). Prepare una solución estándar de acetato de amonio disolviendo 16 gramos de acetato de amonio en un litro de etanol. Estandarice esta solución siguiendo el procedimiento descrito en 27.3.2.1, excepto que utilizando lo siguiente. Calcine 0.1g de carbonato de calcio en un crisol de platino a 900-1000oC hasta peso constante. Enfríe en un desecador y pese con exactitud de 0.0001g. Procure pesar rápidamente para prevenir absorción de agua y CO<sub>2</sub>. Inmediatamente transfiera el CaO, sin moler a un matraz Erlenmeyer con boca esmerilada (conteniendo solvente glicerina-etanol y Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), y pese el crisol vacío para determinar el peso del CaO equivalente del acetato de amonio en gramos por mililitro dividiendo el peso de CaO utilizado por el volumen de solución requerido.

27.3.1.2 Indicador de fenolftaleína. Disuelve 1g de fenolftaleína en 100ml de etanol.

27.3.1.3 Solvente glicerina-etanol (1:2) mezcle un volumen de glicerina con dos de etanol. Agregue 2ml de fenolftaleína por cada litro de esta solución.

27.3.1.4 Nitrato de estroncio grado reactivo, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**27.3.2 Procedimiento.**

27.3.2.1 Transfiera 60ml de solvente a un matraz Erlenmeyer de 250ml con boca esmerilada. Agregue 2g de nitrato de estroncio anhidro y ajuste el

solvente a ligeramente alcalino con la adición, gota a gota, de solución de NaOH en etanol hasta que se torne rosa. Pese un gramo de la muestra finamente molida y agréguela al matraz, añada una barra de agitación magnética y conecte a un condensador enfriado por agua. Hierva la solución por espacio de 20min. Con agitación moderada.

27.3.2.2 Retire el condensador y filtre a vacío el contenido del matraz de un embudo Buchner de polipropileno y utilizando papel filtro de textura media. Lleve el filtrado a ebullición e inmediatamente con la solución estándar de acetato de amonio hasta la desaparición del color.

27.3.3 Calcule el porcentaje de CaO libre, con exactitud de 0.1%, como sigue:

$$\%CaO \text{ libre} = EV \times 100$$

donde:

E= CaO equivalente de la solución de acetato de amonio, g/ml

V= Mililitros de solución de acetato de amonio requeridos por la muestra.

