


UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a circular emblem. It features a central figure of a saint, likely St. Charles, seated and holding a book. Above him is a golden crown with a cross. To the left is a castle and to the right is a lion. Below the central figure is a landscape with green hills and a figure on a white horse. The seal is surrounded by a grey border containing the Latin text "CETERAS OBIS CONSPICUA CAROLINA ACADEMIA COACTEMALENSIS INTER".

**“DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESHIDRATACIÓN DEL YESO  
EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO POR MEDIO DE ANÁLISIS  
TERMOGRAVIMÉTRICO”.**

Informe de Tesis

Presentado por

María Fernanda Cifuentes Girard

Para optar al título de

Química

Guatemala, Enero 2015

## **JUNTA DIRECTIVA**

Oscar Manuel Cobar Pinto, Ph.D.	Decano
Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A .	Secretario
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal I
Dr. Sergio Alejandro Melgar Valladares	Vocal II
Lic. Rodrigo José Vargas Rosales	Vocal III
Br. Lourdes Virginia Nuñez Portales	Vocal IV
Br. Julio Alberto Ramos Paz (†)	Vocal V

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser siempre una guía en mi camino.

A mis padres, por brindarme las oportunidades para llegar a ser una profesional.

A mis catedráticos, por los conocimientos proporcionados durante toda mi carrera.

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala, casa de estudios que me permitió formarme como profesional.

A Cementos Progreso, S.A. por permitirme realizar este proyecto de investigación.

## **DEDICATORIA**

A Dios y a la Virgen María, por ser mi guía y permitirme llegar hasta aquí y alcanzar esta meta.

A mis padres, por ser ese ejemplo en mi vida y apoyarme durante toda mi carrera. Los amo.

A mi Familia, por su cariño y brindarme ese apoyo que nunca faltó.

A mi hermana gemela, Andrea venimos juntas al mundo por un propósito, para apoyarnos incondicionalmente en todas las circunstancias de la vida. Gracias por estar siempre ahí en esos momentos difíciles.

A mis amigos y compañeros de estudio, que comprenden mejor que nadie lo que significa este momento porque han recorrido el mismo camino.

# INDICE

1.	<b>RESUMEN</b> .....	02
2.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	03
3.	<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	05
	3.1 Cemento Portland.....	05
	3.2 Materias Primas.....	05
	3.2.1 Clinker .....	06
	3.2.2 Caliza .....	06
	3.2.3 Puzolanas .....	06
	3.2.4 Yeso .....	07
3.3	Proceso de fabricación de cemento.....	09
	3.3.1 Clinkerización .....	09
	3.3.2 Molienda de cemento .....	10
3.4	Propiedades físicas del cemento .....	11
	3.4.1 Resistencia a la compresión hidráulica .....	11
	3.4.2 Fraguado .....	12
	3.4.2.1 Falso Fraguado .....	13
	3.4.2.2 Fraguado instantáneo .....	14
3.5	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	14
	3.5.1 Condiciones de análisis .....	15
	3.5.2 Interpretación .....	15
	3.5.3 Reacciones químicas .....	17
	3.5.4 Efectos gravimétricos en el proceso de fusión .....	17
	3.5.5 Otros efectos gravimétricos .....	18
3.6	Determinación analítica de sulfato de calcio en cemento .....	19
	3.6.1 Método de Fluorescencia de Rayos X .....	19
	3.6.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	20
4	<b>ANTECEDENTES</b> .....	22
5	<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	25
6	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
7	<b>HIPÓTESIS</b> .....	27
8	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	28
8.1	Universo y muestra .....	28
8.2	Recursos humanos .....	28
8.3	Recursos materiales .....	28
8.4	Métodos .....	30
	8.4.1 Diseño experimental y Diseño estadístico .....	30
	8.4.2 Procedimiento .....	32
9	<b>RESULTADOS</b> .....	36
10	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	49
11	<b>CONCLUSIONES</b> .....	54
12	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	55
13	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	56
14	<b>ANEXOS</b> .....	59

## 1. RESUMEN

El sulfato de calcio dihidratado (yeso) se utiliza como aditivo para regular el tiempo de hidratación del cemento, el cual durante el proceso de molienda sufre deshidratación formando sulfato de calcio hemihidratado, por lo que la presente investigación tuvo como objetivo determinar por medio de un análisis termogravimétrico el grado de deshidratación del yeso en la producción de cemento. Para ello se prepararon cinco cementos con distintas adiciones de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado en un molino de bolas experimental utilizando clinker y yeso natural.

Estos fueron analizados por Termogravimetría, en donde se obtiene la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado en dos etapas, de dihidrato a hemihidrato en un rango de temperatura entre 148°C- 175°C, y de hemihidrato a anhidro en el rango de temperatura de 194°C – 210°C. Como también se obtuvo la deshidratación del sulfato de calcio hemihidratado en el rango de temperatura de 197°C- 213°C hacia la forma anhidra.

Obteniendo una curva de calibración para poder cuantificar cada compuesto, con un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.9932 para el sulfato de calcio dihidratado descrita por la ecuación  $Y= 0.2430X - 0.1786$ , y para el sulfato de calcio hemihidratado  $Y= 0.1918X - 0.1301$ , con un  $r^2$  de 0.9910, donde el análisis de varianza dio la significancia estadística con un valor crítico de  $F < 0.00001$ , por lo que las curvas de calibración obtenidas son adecuadas para la cuantificación de sulfato de calcio dihidratado como el hemihidratado por medio de análisis termogravimétrico.

Como también se determinó que el límite de detección para el sulfato de calcio dihidratado es de 0.14% y 0.12% para el sulfato de calcio anhidro con respecto de la masa total de cemento. Y el límite de cuantificación es de 0.47% y 0.43% respectivamente para cada compuesto. Por lo que el obtener estos resultados contribuye en la mejora de la calidad del cemento al implementar nuevos controles en la producción de cemento.

## 2. INTRODUCCIÓN

El cemento es una pasta de silicatos de calcio hidratados polimerizados en una matriz reticulada con propiedades adhesivas que poseen la capacidad de unir masas de materiales sólidos en porciones compactas. (MacLaren, 2003, p.623). A lo largo del tiempo en esta industria se han desarrollado varios tipos de cemento, dependiendo las necesidades y requerimientos en la construcción. Para ello se requiere utilizar diferentes sustancias minerales como aditivos que suministren al cemento las propiedades requeridas.

Dentro de los aditivos agregados al cemento se encuentra el yeso natural, como sulfato de calcio dihidratado, este es mezclado con clinker en los molinos de cemento, en donde sufre el proceso de deshidratación formando sulfato de calcio hemihidratado e incluso sulfato de calcio anhidro, dependiendo de la molienda y temperatura. (Schubenell, 2007, p.16)

El yeso en el cemento es de gran importancia como regulador del tiempo de fraguado e influye en las resistencias a la compresión hidráulica de este. Es de importancia conocer el contenido de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado ya que el exceso de ambos en el cemento conlleva a problemas de falsos fraguados, fraguados instantáneos, expansión por exceso de sulfatos, durante el proceso de almacenamiento del cemento se pierde agua por deshidratación del yeso que reacciona con los materiales del clinker, formando hidróxido de calcio, ocasionando problemas de formación de grumos en el producto terminado. (Theisen y Johansen, 1975, p.787)

En la industria cementera nacional para cuantificar el porcentaje de yeso adicionado al cemento se utiliza como técnica analítica la fluorescencia de rayos X, pero este método solo cuantifica el porcentaje de azufre total presente en la muestra y se cuantifica como  $\%SO_3$ . No se obtiene mayor información sobre la deshidratación del yeso en el proceso de molienda. Esto se logra por medio de un análisis termogravimétrico, por lo que se hace necesario implementar un método en el laboratorio para obtener este tipo de información.

Se prepararon cementos sintéticos con distintas adiciones de sulfato de calcio di y hemihidratado, utilizando clinker y yeso natural provenientes de la planta San Miguel, Cementos Progreso, S.A., se determinaron las variaciones entre los termogramas de dichos cementos, mediante relaciones de pérdida en peso, calor liberado por la deshidratación y temperatura de calentamiento.

Se realizó una regresión lineal para evaluar la intensidad de la relación entre las variables: concentraciones de los patrones (Eje X) y la señal analítica, área bajo la curva (Eje Y), esto para cada compuesto. Se evaluó la linealidad, por medio del coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y la significancia del modelo matemático por medio de un análisis de varianza para regresión a un nivel  $\alpha=0.05$ .

Así mismo se determinó el límite de detección y límite de cuantificación del método de análisis para la cuantificación de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado por medio de análisis termogravimétrico.

El presente trabajo contribuye en la mejora de la calidad del cemento al cuantificar por medio de análisis termogravimétrico el sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado los cuales son de gran importancia para evitar problemas de falsos fraguados, fraguados instantáneos, formación de grumos, con lo cual resulta una herramienta útil para realizar nuevas investigaciones e implementar nuevos controles de calidad en la producción de cemento.



### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. Cemento Portland

El cemento a nivel molecular es una pasta de silicatos de calcio hidratados polimerizados en una matriz reticulada. La actividad hidráulica es la propiedad más importante que posee el cemento de endurecer y permanecer insoluble al agua (MacLaren, 2003, p.623).

El cemento Portland es un tipo de cemento hidráulico de silicatos de calcio calcinados. En 1824 el inglés José Aspidin, calcinó una mezcla de cal apagada y arcilla obteniendo un producto hidráulico, sin cal libre, al que llamó cemento Portland, porque una vez endurecido se asemeja mucho en dureza y color a la piedra de construcción de Portland (MacLaren, 2003, p.623).

#### 1.1. Materias primas

En la fabricación de cemento se emplean distintas materias primas: calizas, margas y materiales con alto contenido de silicio como areniscas, arcillas, esquistos arcillosos. Los materiales crudos deben mezclarse entre sí de modo que las proporciones de óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro se mantengan cerca de ciertos límites definidos, y otros constituyentes, como el magnesio, y los álcalis, no deben exceder ciertos límites. Los materiales deben ser triturados y molidos hasta alcanzar una fineza cercana a la del cemento, que luego es sometido al proceso de clinkerización (Graeme, 1997).

Los principales componentes minerales del cemento se pueden dividir en dos grupos: adiciones minerales activas e inactivas. Las adiciones activas son aquellas que tienen la capacidad de hidratarse y formar hidratos de silicato de calcio (SCH), como las puzolanas, cenizas volantes (Fly ash) y arcillas activadas. Al contrario las adiciones inactivas, no generan estos hidratos, son materiales agregados al cemento en proporciones que fluctúan entre el 5 y 30% en peso y que no reaccionan químicamente con este. Generalmente es utilizado un relleno calcáreo (Malhotra & Kumar, 1998, p.228).

### 1.1.1. Clinker

El clinker es el principal componente del cemento y presenta los siguientes componentes químicos, con sus respectivas abreviaturas de uso común en la industria cementera:

Tabla No.1: Componentes principales del Clinker

Nombre del componente	Fórmula química	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico(ferrita)	$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Fuente: MacLaren, 2003

Los silicatos tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) y dicálcico ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) son los componentes principales del clinker en un 80% y son los responsables del desarrollo de la resistencia a la compresión hidráulica del cemento. Se requiere en mayor proporción  $\text{C}_3\text{S}$  ya que este componente actúa sobre el desarrollo de resistencia temprana, mientras que el  $\text{C}_2\text{S}$  presenta una hidratación lenta, actuando en la resistencia final. El aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), componente minoritario, actúa sobre resistencias iniciales y el tiempo de fraguado, ya que es el primer componente que reacciona con el agua en el proceso de hidratación del cemento (MacLaren, 2003, p.624-626).

### 3.1.1. Caliza

Mineral compuesto en su mayoría por carbonato de calcio, es utilizado como relleno inactivo en el cemento, dada su facilidad de molienda se adiciona al clinker en el molino de cemento. Debido a su pequeño tamaño, las partículas cálcicas suelen mejorar la distribución granulométrica del cemento mejorando la resistencia temprana del concreto (Malhotra & Kumar, 1998, p.230).

Usualmente la caliza contiene otros materiales pertenecientes a sustancias arcillosas o a minerales de hierro que influyen en su color, solamente los yacimientos de caliza muy pura son de color blanco (Tuthill, 1978).

### 3.1.2. Puzolanas

Son materiales con contenido de silicio o mezclas de silicio, aluminio, hierro que por sí solos poseen poco o nulo valor cementante, pero que finamente molidos, a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, reaccionan químicamente con la

portlandita (hidróxido de calcio) formando compuestos que sí tienen propiedades aglomerantes e hidráulicas. (ASTM C 618-89, 1989). Las puzolanas engloban materiales de diferente naturaleza como rocas, suelos, sedimentos o productos artificiales que presentan actividad puzolánica (Malhotra & Kumar, 1998, p.231).

Las puzolanas naturales son productos minerales con características que en su composición sílico-aluminosas, estructura amorfa y textura de grano fino los hacen aptos para su uso como aditivos activos en la industria cementera. Estas pueden ser:

- De origen volcánico formadas debido a la acumulación de cenizas generadas por las erupciones volcánicas con alto contenido de materiales vítreos, ideal para las reacciones que sufren las puzolanas; estas cenizas debido a procesos geológicos se convierten en tobas, rocas volcánicas bastante porosas favoreciendo su reactividad como puzolanas, siendo utilizada tanto las cenizas como las rocas (Malhotra & Kumar, 1998, p.231).
- De origen mineral sedimentario ricos en sílice hidratada, debido a su formación marina por acumulación de esqueletos y caparazones de radiolarios y diatomeas. Su composición química se resume en la siguiente tabla:

Tabla No.2: Composición química de las puzolanas volcánicas y sedimentarias orgánicas

Puzolanas	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Volcánica	42-73	10-20	1-14	0-12	1-11	1-5	1-5	0-0.5
Sedimentaria orgánica	42-58	13-19	4-14	1-12	1-11	1-7	1-7	----

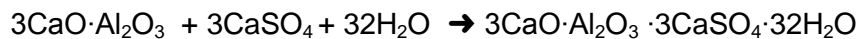
Fuente: Malhotra & Kumar, 1998

### 3.1.3. Yeso

El yeso está formado de sulfato de calcio y se encuentra naturalmente como sulfato de calcio dihidratado (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) en su mayoría, o como sulfato de calcio hemihidratado (CaSO<sub>4</sub> · ½H<sub>2</sub>O). Este ha sido utilizado ampliamente en la industria cementera como aditivo para retardar el tiempo de fraguado del cemento, sin yeso en el cemento el aluminato de calcio hidratado cristaliza en menos de 10 minutos, este aditivo puede retardar el tiempo de fraguado desde unas pocas horas hasta días; por lo que en el

control de calidad del cemento es muy importante conocer el contenido exacto de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado (Schubnell, 2007,p.16).

En el proceso de hidratación del cemento el aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) es el primer componente del cemento que reacciona con el agua, su velocidad de hidratación es tan grande que es necesario agregar yeso, este regula la hidratación y el fraguado del cemento, mediante una reacción con el aluminato tricálcico. El sulfato de calcio reacciona primero con el  $C_3A$  formando el sulfoaluminato tricálcico (Etringita), antes que este reaccione con el agua y forme el hidrato.



Etringita

Al ocurrir esta reacción se forma una capa de etringita que actúa como una barrera protectora sobre la superficie de las partículas de  $C_3A$ , impidiendo la reacción de este componente con el agua. El sulfoaluminato tricálcico (Etringita) sigue formándose y la duración de esta segunda etapa depende de la cantidad de yeso disponible en la mezcla, porque la etringita solamente es estable mientras hay suficiente exceso de  $SO_4^{2-}$ .

Si la concentración de  $SO_4^{2-}$  en solución disminuye, la etringita se hace inestable y se convierte a monosulfato. La formación de etringita consume tres moles de sulfato de calcio por cada mol de aluminato tricálcico. Por otra parte, el contenido en yeso de los cementos está limitado por las normas y, en general, es inferior a la proporción estequiométrica anterior; por lo tanto, se puede afirmar que existe un exceso de aluminato tricálcico frente al yeso. Otro dato importante es que existe una relación entre  $SO_3$  y resistencias, conociéndose como  $SO_3$  óptimo en cemento.

Al cabo de 10 - 24 horas, es decir, después de fraguado del cemento, el yeso se ha consumido totalmente. Esto hace decrecer la concentración de iones sulfato lo que hace que la etringita reaccione con el  $C_3A$ , formando monosulfoaluminatos de calcio hidratado.



Así, el monosulfoaluminato de calcio es el producto final de la hidratación de los cementos Pórtland, conteniendo más de un 5 % de aluminato tricálcico (Ushiyama & Shigetomi, 1997, p.50-70).

## **Proceso de fabricación de cemento**

### **1.1.2. Clinkerización**

El clinker se obtiene llevando a temperatura de 1500 °C una mezcla de minerales calcáreos y materiales arcillosos (aluminatos y silicatos), obteniéndose como resultado una mezcla con propiedades hidráulicas.

Es de vital importancia tener una fineza y distribución de tamaño de partícula adecuada, lo cual proporciona una mayor área de superficie y facilita la clinkerización, así como también la homogenización de la mezcla es importante en cuanto afecta la calidad del clinker, el proceso de cocción y el consumo de combustible (Taylor, 1997, p148).

En el proceso de clinkerización ocurren reacciones químicas sólido-sólido y sólido-líquido dentro de un horno en una atmósfera oxidante para una correcta combustión, dicho proceso podría dividirse en varias etapas (Ver Figura No. 1). En la primera etapa a 700°C el  $\text{CaCO}_3$  (piedra caliza) reacciona con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (arcilla) y  $\text{SiO}_2$  (sílice) para formar  $\text{CaO}$  con la liberación de  $\text{CO}_2$ . A 1000°C los óxidos de calcio y silicio reaccionan para formar el  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) con la liberación de  $\text{CO}_2$ , los óxidos de aluminio y hierro proporcionan el medio líquido para que ocurran estas reacciones químicas. A 1250 °C el  $\text{C}_2\text{S}$  comienza a reaccionar con los óxidos de aluminio para formar el  $\text{C}_3\text{S}$ , silicato tricálcico que concluye a 1500°C con la mayor formación de este componente (MacLaren, 2003, p.625-626).

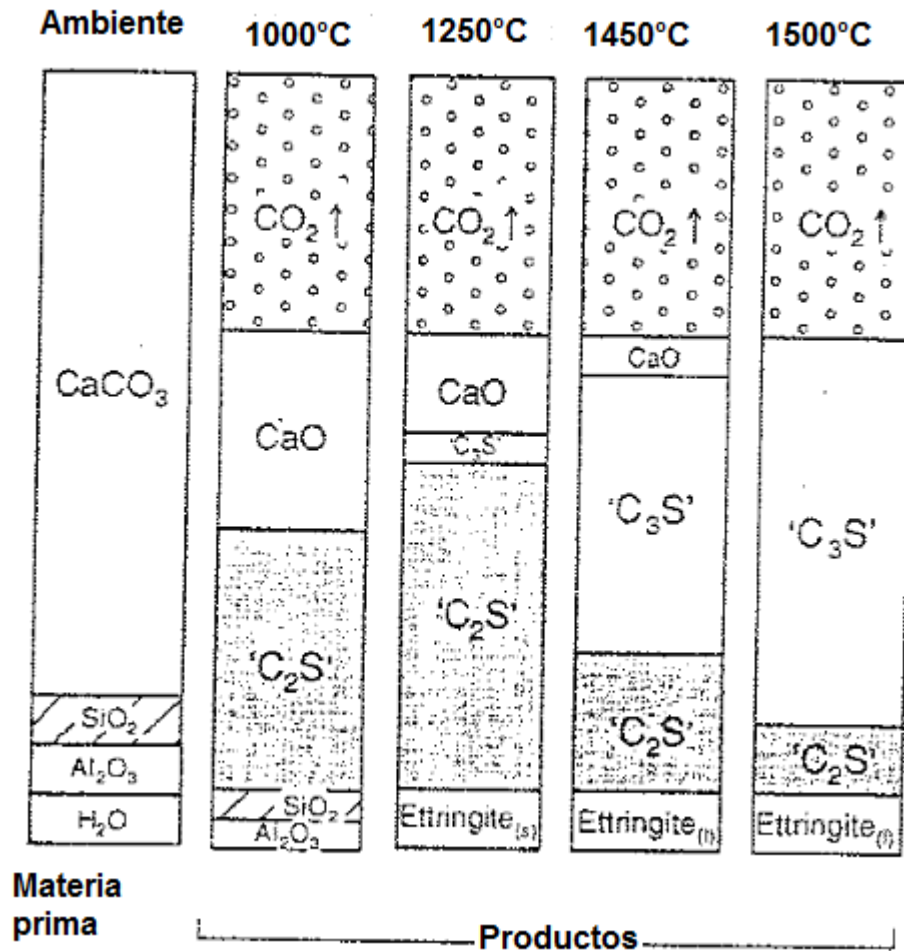


Figura No.1: Se muestran las reacciones de formación de clinker y sus productos formados a medida que la temperatura de la mezcla va aumentando.

Fuente: MacLaren,2003

### 1.1.3. Molienda de cemento

La molienda del clinker con las adiciones minerales (caliza, puzolana y yeso) para la fabricación del cemento, es uno de los procesos principales ya que la forma de su realización es decisiva para la calidad del cemento (Duda, 2003, p.71-76).

En este proceso de molienda se debe de cumplir con ciertos parámetros de calidad relativos a la granulometría del cemento, para crear con ello las mejores condiciones para el proceso de fraguado y resistencias. La fracción granulométrica de 3-30 $\mu\text{m}$  es decisiva para el desarrollo de las resistencias mecánicas del cemento. La fracción menor a 3  $\mu\text{m}$  solo contribuye a las resistencias iniciales ya que se hidrata rápidamente; por el contrario

la fracción mayor a  $60\mu\text{m}$  se hidrata muy lentamente y sólo representa un papel secundario en la resistencia del cemento (Duda, 2003, p.71-76).

Se utilizan aditivos en la molienda para facilitar el proceso de molienda en los molinos de bolas o de rodos, al eliminar las películas formadas sobre estos o dispersando el material que se ha de moler, elevando el rendimiento del molino y reduciendo así costos en energía. Estos pueden ser sólidos o líquidos y se dosifican en cantidades de aproximadamente 0.006% a 0.08% del peso del clinker. Algunos aditivos de molienda utilizados en la industria cementera son aminoacetatos, etilenglicol, propilenglicol, trietanolamina, entre otros (Duda, 2003, p.71-76).

En todas las maquinas de molienda, la mayor parte de la energía suministrada se transforma en calor, esto es muy notorio en los molinos de bolas y rodos el calentamiento que se produce llega a sobrepasar los  $100^{\circ}\text{C}$ . Estas temperaturas no afectan las propiedades químicas del clinker, sin embargo el yeso natural que se agrega al clinker durante la molienda, es sensible a esta temperatura. La deshidratación del yeso natural (sulfato de calcio dihidratado) se inicia a los  $105^{\circ}\text{C}$ , empezándose a formar sulfato de calcio hemihidratado. Para altas temperaturas de molienda se llega a una eliminación parcial del agua de cristalización que el yeso contiene, llegándose a formar en ciertas cantidades sulfato de calcio anhidro y este pierde la propiedad de retardar el tiempo de fraguado (Duda, 2003, p.71-76).

## **1.2. Propiedades físicas del cemento**

### **1.2.1. Resistencia a la compresión hidráulica**

La resistencia del cemento a la compresión hidráulica es la característica principal que evalúa y aprecia el usuario. El cemento al hidratarse con el agua constituye la matriz que asegura la resistencia del esqueleto de agregados que conforman morteros y concretos. Esta propiedad, es función creciente del contenido de silicatos cálcicos en el clinker y de la finura de molienda, como parámetros básicos. (González, 1998, p.20)

El incremento de resistencia en el tiempo depende de la relación entre el  $\text{C}_3\text{S}$  que genera las resistencias iniciales y el  $\text{C}_2\text{S}$  que contribuye posteriormente. En las pastas endurecidas, independientemente de la resistencia propia del cemento, la resistencia se debe al volumen de producto de hidratación que se forma y el agua de mezcla. Factor que

en cierta medida se expresa en la clásica relación agua / cemento. La resistencia de compresión hidráulica constituye un índice general de calidad, pues guarda correlación con el módulo de elasticidad y es un eficiente indicador de durabilidad (González, 1998, p.22).

Las resistencias a la compresión en morteros, hechas para un mismo clinker con diferentes cantidades de yeso, se incrementan al aumentar el contenido en yeso hasta un máximo, prueba denominada como  $SO_3$  óptimo. Esto se debe a que un contenido de yeso demasiado alto da lugar a la formación de etringita en cantidades excesivas, y esto después de que la pasta se ha endurecido, causa expansión y una interrupción de la microestructura de la pasta (Gabalec, 2008, p.4).

Por otro lado, un contenido de yeso insuficiente permite que las fases de monosulfoaluminato de calcio se formen antes de que termine la etapa o periodo de inactividad en la hidratación del  $C_3S$ .

Debido al efecto acelerador que el yeso tiene con respecto a la hidratación del  $C_3S$ , y al mismo tiempo este disminuye la resistencia intrínseca de los silicatos de calcio hidratados por la presencia de iones de sulfato en su estructura, la cantidad de yeso a añadir a un determinado clinker para producir la máxima resistencia dependerá de la composición del clinker (Gabalec, 2008, p.8-10).

### 1.2.2. **Fraguado**

Se denomina fraguado del cemento al cambio de la pasta del estado plástico al estado rígido. Este fenómeno es importante en la utilización del cemento, pues el concreto es un material moldeable que al perder plasticidad se fisura en estado fresco, rotura que afecta seriamente la resistencia final (González, 1998, p.25).

La determinación de las condiciones del fraguado del cemento tradicionalmente se realiza en dos etapas, que corresponde a lo que se denomina el inicio y el fin del fraguado. Físicamente, el inicio de fraguado es el momento en que la pasta, que es una suspensión visco elástica -plástica con una pequeña resistencia al corte, pasa a ser un sólido visco elástico - plástico con una mayor resistencia al corte; es decir, es el momento en que la mezcla deja de ser trabajable (Gabalec, 2008, p.10).



El fin de fraguado corresponde al momento en que comienza el endurecimiento. En el momento del fraguado, se tiene una porosidad inicial formada especialmente por capilares. Ésta se verá modificada durante el post fraguado por la formación de hidratos. La porosidad final de la pasta endurecida será, entonces, función de los hidratos formados durante el post fraguado (Gabalec, 2008, p.11).

El comportamiento del fraguado está determinado por el contenido de aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), tipo y cantidad de yeso agregado y contenido de álcalis. Sin la presencia del yeso, el  $C_3A$ , al hidratarse causaría un fraguado rápido, ya que su reacción con el agua es casi inmediata. La adición de yeso retardará la hidratación y la aparición del fraguado.

#### **1.2.2.1. Falso fraguado**

Eventualmente, el cemento puede experimentar un endurecimiento prematuro al ser mezclado con agua para constituir la pasta de cemento. Este endurecimiento se conoce con el nombre de falso fraguado y produce rigidez del concreto aún en estado fresco, en los primeros minutos posteriores a la adición de agua, lo cual dificulta grandemente su manipulación en los procesos de transporte, colocación y compactación.

Este fenómeno proviene de un comportamiento anómalo del yeso adicionado al cemento en la etapa de molienda del clinker como regulador de su fraguado, el cual, debido a las altas temperaturas originadas durante la molienda, puede perder parte del agua de cristalización (Association, 2013).

Cuando se deshidrata demasiado el yeso en el molino de cemento dando a la formación de sulfato de calcio hemihidratado (un poco de este compuesto en el cemento es deseable). Esto conduce a la rigidez debido a la rápida reacción del hemihidrato con los cristales de  $C_3A$ . El sulfato de calcio hemihidratado se forma al calentar el sulfato de calcio dihidratado (yeso) arriba de los  $150^{\circ}C$  (Association, 2013).

Para evitar estos efectos desfavorables, un procedimiento efectivo es aumentar el tiempo de mezclado, lo que permite romper la cristalización producida y devolver al concreto la plasticidad perdida sin necesidad de adición de agua (Association, 2013).

### 2.4.2.2 Fraguado instantáneo

El fraguado instantáneo se evidencia por una pérdida rápida y temprana de la plasticidad de la pasta de cemento. Por lo general está acompañado por el desprendimiento de calor principalmente como resultado de la rápida reacción de los aluminatos. Si la cantidad adecuada o forma de sulfato de calcio no están disponibles para controlar la hidratación de aluminato de calcio ( $C_3A$ ), el rápido endurecimiento se lleva a cabo, esto debido a la formación del sulfato de calcio anhidro por la excesiva deshidratación del yeso en el molino (Association, 2013).

El fraguado instantáneo no puede ser disipado, no puede recuperarse la plasticidad por remezclado sin la adición de agua adicional. Para evitar este fenómeno se debe ser cuidadoso en el equilibrio de los compuestos sulfato y aluminato, así como la temperatura y la finura de los materiales (que controlan las tasas de reacción química). Un equilibrio entre estos iones en el concreto es necesario para evitar el fraguado instantáneo.

Esto puede ser atribuido no sólo a los materiales cementantes individualmente, sino también a las interacciones entre los diversos materiales del cemento y aditivos químicos. Por ejemplo, algunas cenizas volantes contienen cantidades significativas de fases aluminato y pueden perturbar el equilibrio, debido a que los sulfatos del cemento pueden no ser suficientes para reaccionar completamente con los aluminatos, lo que lleva al endurecimiento temprano. Algunos aditivos químicos, en particular los reductores de agua, también pueden perturbar el equilibrio iónico, con el mismo resultado (Association, 2013).

### 1.3. Análisis Termo gravimétrico (TGA)

La Termogravimetría es una técnica que se basa en el cambio de la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Es utilizada ampliamente en la caracterización de la composición y pureza de los materiales. Tiene aplicaciones en el campo de los plásticos, elastómeros, materiales de construcción, compuestos minerales y cerámicos así como en un amplio rango de análisis en la industria química y farmacéutica. (Mettler-Toledo, 2007, p.2)

Con el uso de muestras pequeñas y corto tiempo de análisis, se puede obtener información concerniente a la composición de la muestra, estabilidad, comportamiento

oxidativo o la cinética de una reacción química. Por lo que comportamientos como volatilización, degradación térmica en una atmosfera inerte (Pirólisis), reacciones con oxígeno e incluso se pueden acoplar a otras técnicas como espectroscopia de masas (TG-MS), infrarrojo (TG-FTIR), cromatografía de gases (TG-GC) para caracterizar los gases volátiles, obteniendo mayor información sobre el comportamiento térmico y químico que resulta ser de un amplio uso para la interpretación de procesos termoquímicos complejos (Mettler-Toledo, 2005, p.9).

### 1.3.1. Condiciones de análisis

En Termogravimetría, el intercambio de componentes entre la muestra y el entorno es posible, por lo que el uso de crisoles abiertos o cerrados utilizando una tapadera perforada completamente sellada o no, llevara a efectos distintos en el análisis.

Los análisis normalmente son realizados con temperaturas dinámicas programadas en rangos entre 0.5 a 50°C/min, generalmente a 20°C/min. Una temperatura de inicio entre 25°C y 30°C es usada para detectar posible humedad en la muestra. La temperatura final es alta, 600°C para sustancias orgánicas o mayores a 1000°C para sustancias inorgánicas, debido a que la mayoría de veces la descomposición de la muestra es también de interés. Pueden utilizarse gases como nitrógeno para crear una atmosfera inerte en aire o utilizando oxígeno como gas reactivo (Widmann, 2001, p.2).

### 1.3.2. Interpretación

El termograma muestra las pérdidas de peso que sufrió la muestra al ser sometida a calentamiento, estas pueden ser debido a:

- Reacciones químicas: descomposición, pérdidas de agua cristalizada, combustión, reducción de óxidos metálicos.
- Transiciones físicas: vaporización, evaporación, sublimación, desorción, deshidratación.

Ocasionalmente es observada una ganancia en peso que puede ser resultado de:

- Reacciones químicas: reacción con sustancias gaseosas presentes en el gas de purga como oxígeno o dióxido de carbono que resulta en la formación de compuestos no volátiles o parcialmente volátiles.

- Transiciones físicas: adsorción de sustancias gaseosas en muestras como carbón activado (Widmann, 2001, p.2).

Se pueden obtener otras termogramas a partir de la curva TGA que son utilizadas también en la interpretación: (Ver Figura No.2)

- El termograma DTG (curva del diferencial termo gravimétrico), se obtiene con la primera derivada, y muestra la tasa de variación de la masa.
- La curva SDTA (curva de análisis individual térmico diferencial), muestra los efectos endotérmicos o exotérmicos que sufrió la muestra durante el calentamiento

Si dos pasos de pérdidas de peso se solapan, un diferente ritmo de calentamiento (más alto o bajo) o un peso de muestra menor generalmente permiten alcanzar una mejor separación. Altos ritmos de calentamiento cambian los pasos de reacciones químicas a altas temperaturas (Widmann,

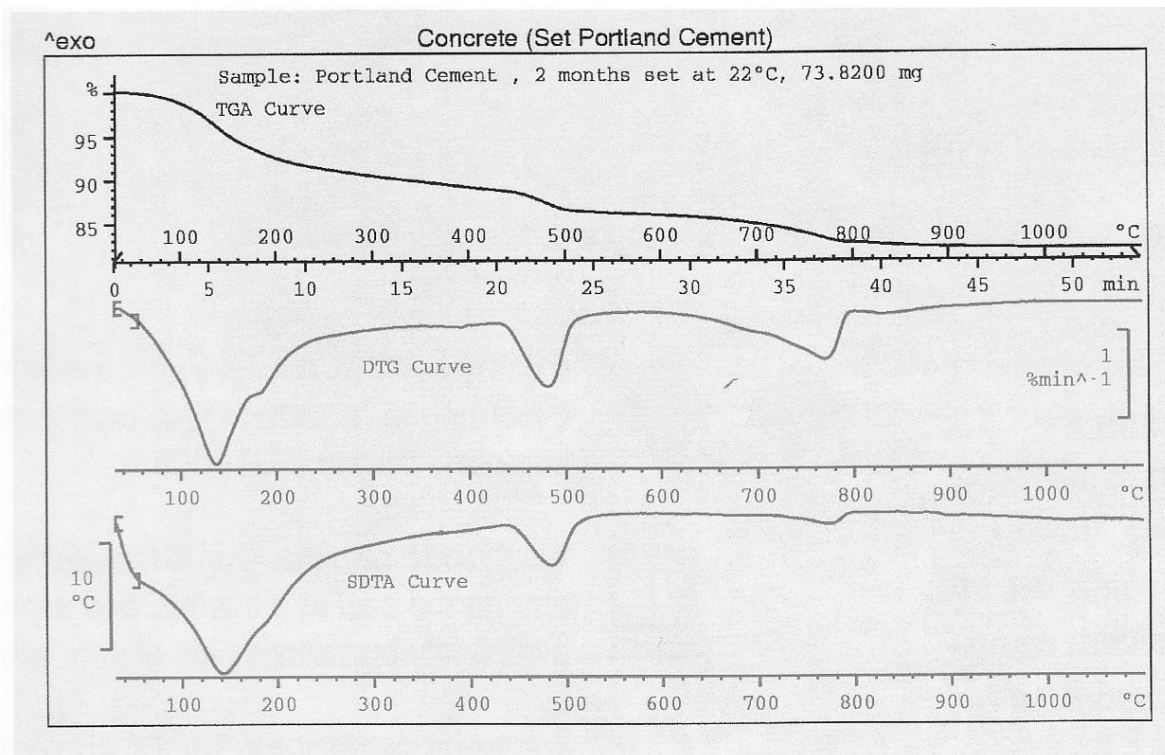


Figura No. 2: Termogramas

Fuente: Mettler-Toledo GmbH, 2005

### 1.3.3. Reacciones químicas

La Termogravimetría es usada frecuentemente para investigar reacciones químicas en donde ocurren cambios de peso. Como se observa en la Figura No.3 se encuentran las descomposiciones térmicas con la formación de productos gaseosos (a), corrosión, oxidación de metales con la formación de óxidos no volátiles (b), combustión del carbón mineral con cambio de gas inerte a gas reactivo (c), descomposiciones con múltiples etapas (d) y descomposiciones explosivas con efecto de retroceso (e). (Widmann, 2001, p.2)

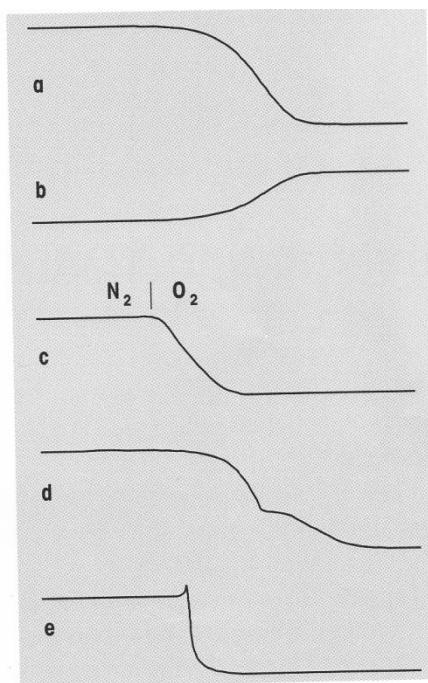


Figura No.3: Reacciones químicas en Termogravimetría

Fuente: Widmann, 2011

### 1.3.4. Efectos gravimétricos en el proceso de fusión

En teoría, no se espera observar efectos gravimétricos cuando una sustancia se funde. La diferencia mínima en el cambio de la densidad de la muestra durante el proceso de fusión es usualmente menos de  $1\mu\text{g}$ , lo que ocasiona un cambio notable en la curva TGA. Como se observa en la Figura No.4 este cambio se da por efectos como incrementación de la presión de vapor o una rápida descomposición del líquido fundido. (Widmann, 2001, p.3)

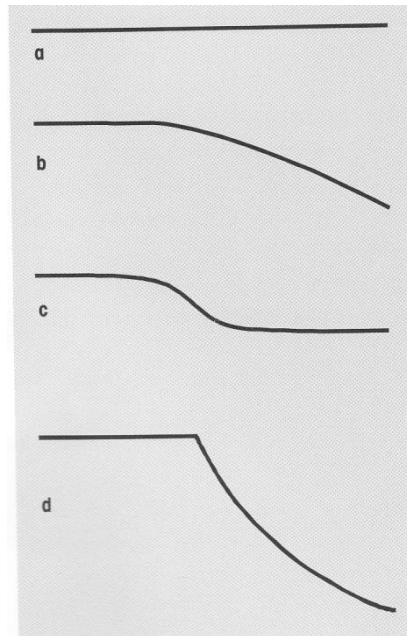


Figura No.4: Efectos gravimétricos en el proceso de fusión

- a) Muestras con baja presión de vapor (no hay efecto gravimétrico)
- b) Proceso de fusión de muestras volátiles (el líquido se evapora)
- c) Humedad escapa durante el proceso de fusión
- d) Muestras funden con descomposición

(Fuente: Widmann, 2011)

### 1.3.5. Otros efectos gravimétricos

Como se observa en la figura No.5 varios efectos gravimétricos que no se deben a reacciones químicas ni a procesos de fusión. Los más frecuentemente observados son las etapas de deshidratación; compuestos orgánicos de bajo peso molecular tienden a sublimar así como también la desorción de otras sustancias como residuos de solventes o monómeros se observan de igual manera (a). Los líquidos con punto de ebullición en rangos amplios de temperatura, en crisoles sellados con una tapadera perforada, crean una atmosfera en donde las moléculas de vapor permanecen en equilibrio con la fase líquida hasta que el punto de ebullición es alcanzado, creando una curva TGA en donde el inicio de la etapa corresponde al punto de ebullición (b). Compuestos ferromagnéticos durante la transición de Curie sin un imán no genera ningún efecto termogravimétrico. (c) el mismo compuesto ferromagnético con un imán permanente debajo del horno genera un efecto termogravimétrico (d). (Widmann, 2001, p.3-4).

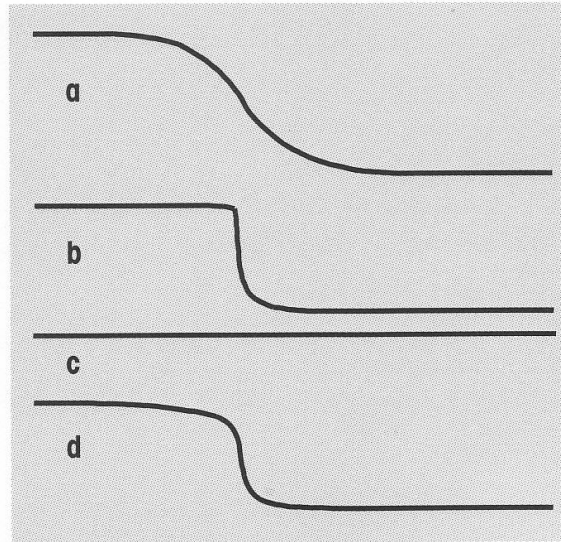


Figura No.5: Efectos gravimétricos

Fuente: Widmann, 2011

#### **1.4. Determinación analítica de sulfato de calcio en cemento**

##### **1.4.1. Método de Fluorescencia de Rayos X**

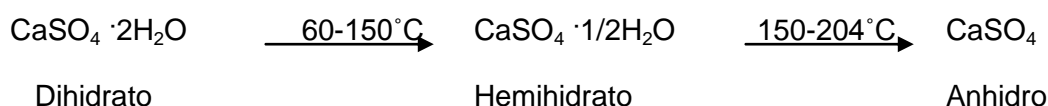
Este método se basa en la facilidad de excitar una muestra mediante la irradiación con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X, en un medio de alto vacío. Estando la muestra bajo estas condiciones, sus elementos se excitan a raíz de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos para cada elemento. La ventaja de este método es que no es destructivo, y es rápido siendo comparable a otros métodos instrumentales y complejométricos.

La muestra es sólida, se prepara utilizando un fundente el cual baja el punto de fusión de los componentes de la muestra o prensando el material bien homogenizado; esto provee un medio de dispersión para los rayos X, estas muestras se analizan en el equipo de Fluorescencia de Rayos X con curvas de calibración respectivas para cada elemento. Para el análisis de compuestos sólidos en polvo, la preparación de la muestra se realiza moliendo y prensando las sustancias en un anillo de acero inoxidable. En general, la muestra debe ser molida a un tamaño de partícula menor de 50 micrones, ya que el análisis por fluorescencia de rayos X se ve afectado por la granulometría del material a analizar debido a la dispersión de los rayos X. (Thermo, 2001, p. 83-87).

El contenido de yeso en el cemento se cuantifica por medio de Fluorescencia y Difracción de rayos X como % de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), aunque el yeso natural ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no es directamente  $\text{SO}_3$ , se ha tomado tal convención en la industria del cemento para expresar el nivel de azufre.

#### 1.4.2. Análisis Termo gravimétrico (TGA)

La Termogravimetría provee un método analítico conveniente para determinar el contenido de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado presente en el cemento, basado en las pérdidas de peso que ocurren durante la deshidratación de ambos componentes, el comportamiento térmico se muestra a continuación:



El hemihidrato y el dihidrato pierden el agua de cristalización durante el calentamiento. En el caso del dihidrato, la eliminación se lleva a cabo en dos etapas (vía el hemihidrato), y el hemihidrato en solo una etapa. El análisis se dificulta ya que ambas reacciones ocurren en el mismo rango de temperatura y se sobreponen en el termograma. (Schubnell, 2007, p.16-17)

Para lograr la separación de los dos tipos de sulfato de calcio, la muestra debe ser calentada en un crisol sellado con una tapadera perforada, esto ocasiona que la deshidratación del hemihidrato ocurra a una temperatura más alta y con ello se logra la separación de los dos componentes, esto se debe a que se incrementa la presión de vapor alrededor de la muestra (Schubnell, 2007, p.16-17).

Para consideraciones estequiométricas, la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado puro se espera un total de porcentaje de pérdida de masa de 20.9%, esto en dos etapas de 15.7% (dihidrato a hemihidrato) y 5.2% (hemihidrato a anhidro, basado en la masa de dihidrato). Al contrario la deshidratación del sulfato de calcio hemihidratado puro se espera una pérdida de masa de 6.2% (Schubnell, 2007, p-16-17).

En el termograma como se observa en la figura No.7, el dihidrato se obtiene entre  $120-145^\circ\text{C}$  y el hemihidrato entre  $165-185^\circ\text{C}$ .



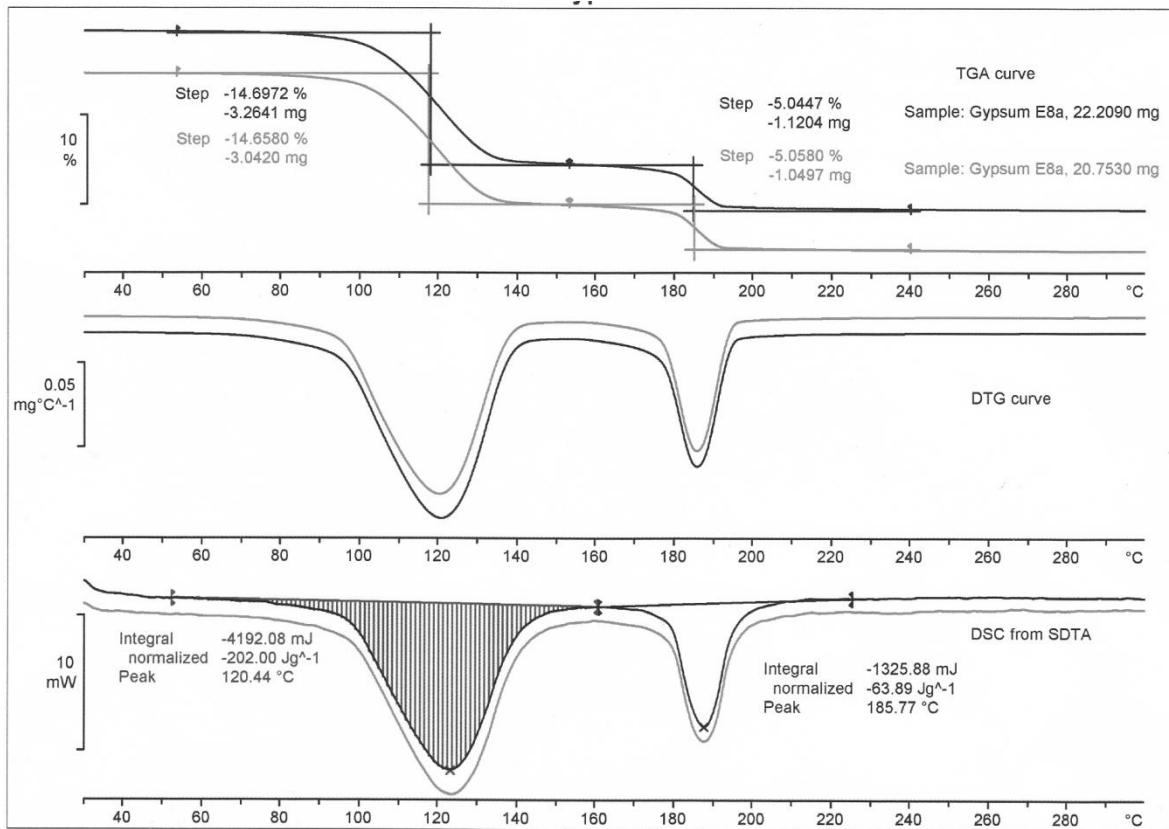


Figura No.7: Curva TGA, DTG y SDTA del Sulfato de calcio di y hemihidratado  
Se observa en la curva TGA el % de pérdida de peso de cada componente, dihidrato (120°C) y hemihidrato (180°C), en la curva DTG los picos de los dos componentes el dihidrato obtenido a 120°C y el hemihidrato a 180°C.

## 4. ANTECEDENTES

### **4.1 Estudios a nivel nacional**

Marroquín (2008). Realizó un estudio sobre el efecto de un aditivo alcalino hidratado  $MO_x(OH)_n$  en la actividad hidráulica del cemento endurecido, por medio de la activación química del material puzolánico. Utilizó diferentes porcentajes de aditivo (0.0, 0.5, 1.0 y 1.5%) en morteros endurecidos de cemento Portland conteniendo un 35% de material puzolánico, determinando la reactividad hidráulica del cemento a 28 días de curado. Como resultado del estudio se concluyó que la actividad hidráulica del cemento aumenta como consecuencia del aditivo agregado, lo que implica que este aditivo activa químicamente la actividad hidráulica de las puzolanas naturales.

Barrios (1995). Realizó un estudio para evaluar la influencia de la sustitución de clinker por caliza con alto contenido de magnesio (dolomítica) en las propiedades generales del cemento Portland Tipo I. Preparó muestras con diferentes cantidades de caliza dolomítica y tres distintos niveles de finura, evaluando la demanda de yeso, expresada como porcentaje de trióxido de azufre óptimo, propiedades físicas y químicas. Con esto determinó las ecuaciones matemáticas que describen la dependencia del  $\%SO_3$  óptimo con la cantidad de caliza adicionada y el grado de finura. Concluyendo que la adición de caliza dolomítica disminuye exponencialmente la demanda de yeso ( $\%SO_3$  óptimo), al contrario, el aumento de finura en el cemento aumenta logarítmicamente la demanda de yeso, como también existe una reacción química entre la caliza dolomítica y el aluminato tricálcico (C3A) dando como resultado un producto que retarda el fraguado y resiste a fuerzas de compresión.

Chavarría (2004). Realizó un estudio sobre el efecto del clinker producido en condiciones reductoras en la calidad del cemento, en las variables de resistencias a la compresión hidráulica, tiempos de fraguado y expansión. Utilizó cemento producido en el laboratorio con proporciones distintas de clinker reducido (0, 20, 40, 60 y 100%) manteniendo constante la adición de yeso. Como resultado del estudio se concluyó que el uso de clinker reducido en cemento Portland tiene un efecto negativo en la resistencia a la compresión hidráulica, altera los tiempos de fraguado y causa expansión en el cemento cuando es elaborado con este en un 100%.

## **4.2 Estudios a nivel internacional**

K. Theisen, V. Johansen (1975). Realizaron una investigación sobre la prehidratación del cemento y su efecto en la resistencia a la compresión hidráulica en morteros endurecidos de cemento Portland. Determinaron el grado de prehidratación del cemento por medio del análisis termogravimétrico (TGA), en un rango de calentamiento de 40°C a 500°C, obteniendo las curvas termogravimétricas (TG) y del diferencial termogravimétrico (DTG), calculando las pérdidas de peso: debajo de 100°C, deshidratación del yeso (110°C-150°C), pérdida de peso entre 150°C y 450°C y descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$  (450°C-500°C). Como medida de la prehidratación, se calcula el llamado "corrección por pérdida al fuego"  $W_k$  que es el peso que pierde la muestra hasta 500°C, que no se debe por deshidratación del yeso ni descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$ , los cuales representan la cantidad de humedad combinada con minerales del clinker. Normalmente en cementos comerciales  $W_k$  es entre 0.15 a 0.30%. Se concluyó que el efecto de la prehidratación en la resistencia a la compresión hidráulica del cemento es bastante significativo, esta se deteriora en cementos con valores de  $W_k$  mayores a 0.35%, siendo el cemento expuesto a la humedad, este reacciona formando en su mayoría aluminatos de calcio y sulfoaluminatos de calcio hidratados.

Schubnell (2007). Se realizó un estudio sobre determinación del contenido de sulfato de calcio en cemento por Termogravimetría. Utilizando crisoles de aluminio de 100 $\mu\text{L}$  con tapaderas perforadas de 50 $\mu\text{m}$ , en un rango de calentamiento de 40°C-220°C, a un ritmo de calentamiento de 5 K/min, se calcularon los porcentajes de pérdidas de peso utilizando el programa de evaluación tangencial, basándose en la estequiometría de la reacción se encontraron ecuaciones para la cuantificación de sulfato de calcio di y hemihidratado basándose en la pérdida de peso del cemento debido a la deshidratación del sulfato de calcio.

Blaine (2007). Se realizó un estudio sobre la caracterización de sulfato de calcio hemihidratado (estuco) en materiales comerciales por Termogravimetría. Utilizando el equipo termogravimétrico determinaron la deshidratación del yeso puro (sulfato de calcio dihidratado) al ser calentado a 10°C/min en un crisol abierto se obtiene solamente una pérdida de peso entre 100-170°C. Al ser calentado en un crisol con tapadera perforada a 75 $\mu\text{m}$  se logra una separación del sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado (estuco)

determinando sus pérdidas de peso entre 120°C-150°C (dihidrato) y 150°C-190°C (hemihidrato). Para cuantificación de yeso (sulfato de calcio dihidratado) en estuco (sulfato de calcio hemihidratado) se puede construir una curva de calibración relacionando el porcentaje de pérdida de peso en la curva TGA con el porcentaje de yeso (0, 1, 2, 3 y 4%) en estuco con un coeficiente de correlación de 0.995.

.

.

## 5. JUSTIFICACIÓN

En la producción de cemento se utiliza yeso como aditivo en forma de sulfato de calcio dihidratado para regular el proceso de hidratación del cemento. El yeso es mezclado con clinker en los molinos, en donde sufre el proceso de deshidratación formando sulfato de calcio hemihidratado e incluso sulfato de calcio anhidro, dependiendo de la molienda y temperatura. Este hemihidrato cumple la función de regular el proceso de fraguado del cemento durante horas, dependiendo del contenido de yeso agregado. En el control de calidad del cemento, es importante conocer el contenido de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado ya que el exceso de ambos en el cemento conlleva a problemas de falsos fraguados, durante el proceso de almacenamiento del cemento se pierde agua por deshidratación del yeso que reacciona con los materiales del Clinker, formando hidróxido de calcio, ocasionando problemas de formación de grumos en el producto terminado, diferencias significativas en los tiempos de fraguado y pérdidas en resistencias a la compresión hidráulica.

En la industria cementera nacional, se cuantifica el porcentaje de yeso adicionado al cemento como un porcentaje de azufre total expresado como  $\%SO_3$  por medio de Fluorescencia de Rayos X, pero esta técnica de análisis no diferencia el sulfato de calcio dihidratado del hemihidratado, esta separación se puede lograr por medio de un análisis termogravimétrico, siendo una técnica analítica con alta sensibilidad al detectar cambios muy pequeños en el peso de la muestra conforme aumenta la temperatura de calentamiento, siendo además un análisis de alto costo por su alta sensibilidad y condiciones de análisis específicos.

Así mismo en la industria guatemalteca, no se ha realizado investigación sobre Termogravimetría aplicada en la molienda de yeso, para la producción de cemento. Por lo que gracias a este estudio se logro obtener modelos matemáticos para cuantificar el sulfato de calcio di y hemihidratado, límites de detección y cuantificación, información sobre las diferencias en la molienda de yeso para producción de cemento y con ello llevar un control para evitar los problemas antes mencionados, así como también indirectamente podrá contribuir a optimizar el proceso de producción.

## 6. OBJETIVOS

### 6.1. Objetivo General

Determinar por Termogravimetría el grado de deshidratación del yeso en la producción de cemento.

### 6.2. Objetivos Específicos

- 6.2.1 Evaluar una metodología modificada de análisis para la cuantificación de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado mediante análisis termogravimétrico.
- 6.2.2 Determinar las variaciones entre los termogramas para cementos con distinto contenido de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado mediante relaciones de pérdida en peso, calor necesario para la deshidratación y temperatura de calentamiento.
- 6.2.3 Determinar el límite de detección y límite de cuantificación para el análisis cuantitativo de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado mediante TGA/SDTA.

## 7. HIPÓTESIS

El análisis termogravimétrico permite determinar el grado de deshidratación del yeso contenido en cemento mediante variaciones en el calor necesario para lograr la deshidratación y la concentración de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado.

## 8. MATERIALES Y MÉTODOS

### 8.1. UNIVERSO Y MUESTRA

8.1.1 Universo de trabajo:  
Cemento Portland

8.1.2 Muestra

Se utilizará cemento Portland preparado en el laboratorio, con diferentes adiciones de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado (2.2, 2.8, 3.2, 3.5 y 4.0%) con respecto de la masa de cemento.

### 8.2. RECURSOS HUMANOS

Autora: Br. María Fernanda Cifuentes Girard

Asesor: Lic. Edgar Saúl Loaiza

Co-Asesor: Lic. Eduardo Robles

### 8.3. RECURSOS MATERIALES

8.3.1. Materiales

- Tamiz de ¼" según Norma ASTM
- Tamices No.20 y No.325 según Norma ASTM
- Vidrios de reloj
- Crisoles de aluminio estándar de 40 µL
- Tapaderas de aluminio para crisoles de aluminio estándar de 40 µL con perforación de 50 µm
- Prensa Mettler-Toledo
- Pinzas pequeñas
- Recipiente metálico de 25 litros
- Pala de metal
- Cera en polvo como aglomerante para pastillas prensadas.
- Ayuda de molienda C20 Merck
- Moldes de acero inoxidable de 40 mm de diámetro externo, para pastillas prensadas



### 8.3.2. Equipo

- Balanza analítica Mettler Toledo, sensibilidad 0.0001, tolerancia de aceptación  $\pm 0.1$  g
- Analizador Termogravimétrico TGA/SDTA851<sup>e</sup>, marca METTLER TOLEDO
- Molino de bolas BICO
- Molino de discos Herzog
- Espectrofotómetro de Fluorescencia y Difracción de Rayos X, marca ARL Serie 9800 equipado con 1 goniómetro, 6 monocromadores de cristales de LiF 220 y tubo de rayos X con ánodo de rodio.
- Prensa de pastillas Herzog modelo HTP 40.
- Fundidora automática Claisse
- Prensa de pastillas Herzog modelo HTP 40.

### 8.3.3. Reactivos

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza 90.83%
- $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , pureza 94.42%
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo, Merck 102161, pureza 99.83%
- Cemento Portland Estándar NIST 1886 2.04  $\pm 0.02$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1885 2.22  $\pm 0.02$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1885a 2.83  $\pm 0.02$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1884a 2.921  $\pm 0.03$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1888 3.16  $\pm 0.13$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1880a 3.25  $\pm 0.06$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1881a 3.37  $\pm 0.07$  % $\text{SO}_3$
- Cemento Portland Estándar NIST 1887 4.61  $\pm 0.05$  % $\text{SO}_3$
- Clinker
- Trietanolamina p.a.
- Cilindro de nitrógeno comprimido 99.9%

## 8.4. MÉTODOS

### 8.4.1. Diseño experimental y Diseño estadístico

El desarrollo de la investigación se llevara a cabo de la siguiente forma:

- a) Caracterización química de los componentes a utilizar para la preparación del cemento en el laboratorio:

Determinación de la proporción de óxidos y %SO<sub>3</sub> en clinker y yeso natural a utilizar para construir la curva de calibración utilizando un analizador de Fluorescencia y Difracción de Rayos X.
- b) Preparación del sulfato de calcio hemihidratado: secar 500.00 g de CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, pureza 90.83% en un horno a 110°C por 10 horas.
- c) Molienda del clinker con distintas proporciones de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado en proporción 1:1 (2.2, 2.8, 3.2, 3.5 y 4.0%) utilizando un Molino BICO para la preparación de los patrones en la curva de calibración, por triplicado.
- d) Determinación de %SO<sub>3</sub> (% sulfato de calcio presente en la muestra) de los patrones a utilizar para construir la curva de calibración utilizando un espectrofotómetro de Fluorescencia y Difracción de Rayos X.
- e) Variables independientes:
  - Velocidad de calentamiento: 10°C/ min
  - Crisoles: aluminio de 40 μL sellados herméticamente con tapadera perforada de 50 μm
  - Atmosfera: Nitrógeno, 50 ml/ min
  - Rango de temperatura: 40°C a 500°C
  - Porcentajes de adición de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado: 2.2, 2.8, 3.2, 3.5 y 4.0%
- f) Variables dependientes:
  - Señal analítica, área bajo la curva SDTA (análisis individual térmico diferencial por sus siglas en inglés Single Differential Thermal Analysis) en °C/g a 150°C
  - Señal analítica, área bajo la curva SDTA a 180°C.

- g) Se realizó por triplicado la determinación del área bajo la curva SDTA de cada patrón de cemento con distintas adiciones de sulfato de calcio di y hemihidratado preparando 3 veces cada patrón.
- h) Análisis de resultados: Para determinar el modelo de regresión que mejor se ajuste a los resultados se realizó diagramas de dispersión para la determinación de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado, en donde:

X= Concentraciones de los patrones

$Y_1$ = Respuesta analítica, área bajo la curva (SDTA) en °C/g del sulfato de calcio dihidratado a 150°C.

$Y_2$ = Respuesta analítica, área bajo la curva (SDTA) en °C/g del sulfato de calcio hemihidratado a 180°C.

Con ello visualmente se pudo determinar el comportamiento y se definió el modelo de regresión lineal. Se evaluó la regresión lineal, por medio del coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y la significancia del modelo matemático por medio de un análisis de varianza para regresión a un nivel  $\alpha=0.05$ .

- i) Determinación del límite de detección y límite de cuantificación del método de análisis para la cuantificación de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado obtenido a partir de la curva de calibración.
- j) Análisis de resultados: Se realizó una prueba F para aceptar o rechazar la hipótesis nula. Utilizando la herramienta de Análisis de datos del programa de Excel 2007®.

### **Hipótesis nula**

$H_0$  = No existe variación significativa en la respuesta calculada debido al efecto de la deshidratación del yeso ( $\alpha$ ) con respecto a la concentración de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado durante el análisis termogravimétrico en los cinco distintos cementos.

$$H_0: \mu\alpha_1 = \mu\alpha_2 = \mu\alpha_3 = \mu\alpha_4 = \mu\alpha_5 = 0$$

### **Hipótesis alterna**

$H_a$  = Existe variación significativa en la respuesta calculada debido al efecto de la deshidratación del yeso con respecto a la concentración de sulfato de calcio dihidratado y

sulfato de calcio hemihidratado durante el análisis termogravimétrico en los cinco distintos cementos.

Ha:  $\mu\alpha_1 \neq \mu\alpha_2 \neq \mu\alpha_3 \neq \mu\alpha_4 \neq \mu\alpha_5 \neq 0$

Donde:

$\mu$ = Promedio de cada determinación de la señal analítica, área bajo la curva SDTA.

$\alpha$ = Concentración de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado.

#### 8.4.2. Procedimiento

##### **8.4.2.1. Preparación de los cementos a utilizar**

- a) El Clinker se muestreó en la descarga del horno con ayuda de una pala, agregando el material dentro de un recipiente de metal. El yeso se muestreo en la pesadora que alimenta el molino de cemento.
- b) Se tamizó la muestra de Clinker muestreada en el horno, utilizando el tamiz de ¼" para obtener 1000 g de Clinker tamizado con tamaño de partícula uniforme.
- c) Se pesó en una balanza semi-analítica 1000 g de Clinker y se agregó en el molino de bolas BICO moliendo el material durante 50 min.
- d) Se destapó el molino y se agregó el yeso para realizar la curva de calibración.
- e) Se molió durante 1 min.
- f) Se destapó el molino y luego se tamizó el material en el tamiz No.20.
- g) Se realizó la fineza del material utilizando el tamiz No.325 en el equipo ALPINE, pesando 5.0000 g  $\pm 0.1$  de material y el residuo final. La fineza se calcula con la siguiente fórmula: Este debe ser entre 95-98%.

$$fineza\ 325 = 100 - (\text{factor mesh } 325 \times \text{residuo retenido})$$

#### **8.4.2.2. Método de Fluorescencia de Rayos X (XRF) para la determinación de óxidos y %SO<sub>3</sub> del sulfato de calcio, clinker y cementos sintéticos, vía pastilla prensada**

La preparación de las muestras en el molino de discos Herzog se realizó de la siguiente manera:

Se secó 15.0 g de la muestra de sulfato de calcio en una balanza de humedad a 50°C por 5 min, seguidamente se trituro en el molino Herzog utilizando 1 gota de trietanolamina como aditivo para ayudar en el proceso de molienda por 15 seg.

Se pesó 25.0 g de muestra de clinker y se adicionaron 4 gotas de trietanolamina, se trituro en el molino Herzog durante 120 seg.

Al tener molidas las muestras se procedió a realizar la pastilla prensada de la siguiente forma:

- a) Se pesó 9.000 g de muestra y 1.0 g de cera homogenizando bien el material.
- b) Se colocó un anillo de metal de 40 mm., de diámetro dentro de la cavidad del émbolo en la prensa Herzog.
- c) Se colocó el material pesado y homogenizado dentro del anillo. La cera se utilizó para lograr una mejor adherencia del material y evitar que el polvo entre en la parte interna del equipo de Rayos X.
- d) Se prensó el material en la prensa Herzog, siendo las condiciones de tiempo y fuerza de: 10 seg a 300 kN.
- e) Se sacó el anillo con la muestra ya prensada y luego se limpió el émbolo de la prensa utilizando una aspiradora y una brocha.
- f) Se quitaron todos los residuos de polvo en la pastilla y en los bordes del anillo, utilizando una brocha.
- g) La pastilla quedó lista para el análisis por Rayos X en la curva de calibración correspondiente a la muestra a analizar.

#### **8.4.2.3. Análisis de muestras en el equipo Termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>e</sup>**

##### **8.4.2.3.1. Preparación de la muestra**

El material se coloca dentro de los crisoles de aluminio de 40 µL aproximadamente entre 35 a 40 mg, se coloca la tapadera con perforación de 1 µm y se sella utilizando la prensa METTLER TOLEDO.

#### 8.4.2.3.2. Condiciones para el análisis

Velocidad de calentamiento: 10°C/ min

Crisoles: aluminio de 40  $\mu$ L sellados herméticamente con tapadera perforada de 50  $\mu$ m

Atmosfera: Nitrógeno, 50 ml/ min

Rangos de temperatura: 40°C a 500°C

#### 8.4.2.3.3. Procedimiento para análisis

Se tara colocando un crisol sellado en la balanza del equipo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, se retira y se coloca el crisol sellado con la muestra para analizar, se abre la llave de paso del gas inerte y se presiona el botón OK para iniciar el análisis.

#### **8.4.2.4. Evaluación del método para cuantificación**

En el equipo Termo gravimétrico (TGA) se analizan los patrones de la curva de calibración con las siguientes concentraciones de %SO<sub>3</sub>: 2.2, 2.8, 3.1, 3.5, 4.0

Con ello se obtiene la curva TGA, a partir de esta se calcula la primera derivada para obtener la curva DTG (curva del diferencial termo gravimétrico), así como también a partir de la curva TGA se obtiene la curva SDTA (curva de análisis individual diferencial termogravimétrico).

A partir de la curva SDTA calcular en el equipo la integral del área entre los picos endotérmicos del sulfato de calcio dihidratado y el sulfato de calcio hemihidratado, normalizados al peso de la muestra.

Se obtienen los resultados en °C/g, y a partir de ello se construye la curva de calibración, se gráfica en el eje X la integral normalizada SDTA (°C/g) y en el eje Y el contenido de yeso como %SO<sub>3</sub>. Con ello se obtiene la ecuación de calibración  $Y=mX +b$  y el coeficiente de correlación de determinación ( $r^2$ ), tanto para el dihidrato como para el hemihidrato.

#### 8.4.2.4.1 Determinación del límite de detección

El límite de detección (LOD) se define como la cantidad de analito presente que se deriva de la menor señal analítica que puede detectarse con certeza razonable ( $Y_{LOD}$ ). El cálculo del valor de  $Y_{LOD}$  en el límite de detección viene dado por  $\bar{Y}_0 + 3 S_{\bar{Y}_0}$ , donde  $\bar{Y}_0$  es la señal media del blanco y  $S_{\bar{Y}_0}$  su desviación estándar. Al tener una recta de calibrado de ecuación  $y = bx + a$ , el LOD se calcula como:

$$X_{LOD} = \frac{Y_{LOD} - a}{b}$$

Como la señal del blanco debe coincidir con la ordenada del blanco analítico (puesto que es la señal que se obtendría a una concentración de analito igual a cero), el LOD se calculará como:

$$X_{LOD} = \frac{3s_a}{b}$$

Siendo  $S_a$  la desviación estándar de la ordenada y  $b$  la pendiente de la recta de calibrado (Jurado, 2008)

#### 8.4.2.4.2 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación se calcula de forma similar al límite de detección, la IUPAC propone como LOQ al valor  $Y_{LOQ} = \bar{Y}_0 \pm 10s_{\bar{Y}_0}$ , que lleva a una concentración, a partir de la recta de calibrado:

$$X_{LOQ} = \frac{10s_a}{b}$$

## 9. RESULTADOS

En la Tabla No.3 se presenta la composición química del clinker y el sulfato de calcio, materia prima utilizada para la preparación de los cementos sintéticos.

**Tabla No. 3:** Composición química de la materia prima

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LCaO	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A
Clinker	20.06	4.32	2.94	63.82	2.82	0.58	0.0	-----	1.87	66.49	6.49
CaSO <sub>4</sub>	1.94	0.75	0.11	32.04	1.70	0.15	0.02	42.23	-----	-----	-----

*Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso*

En la Figura No.8 y No.9 se presentan los termogramas obtenidos del sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado, materia prima utilizada para la preparación de los cementos sintéticos.

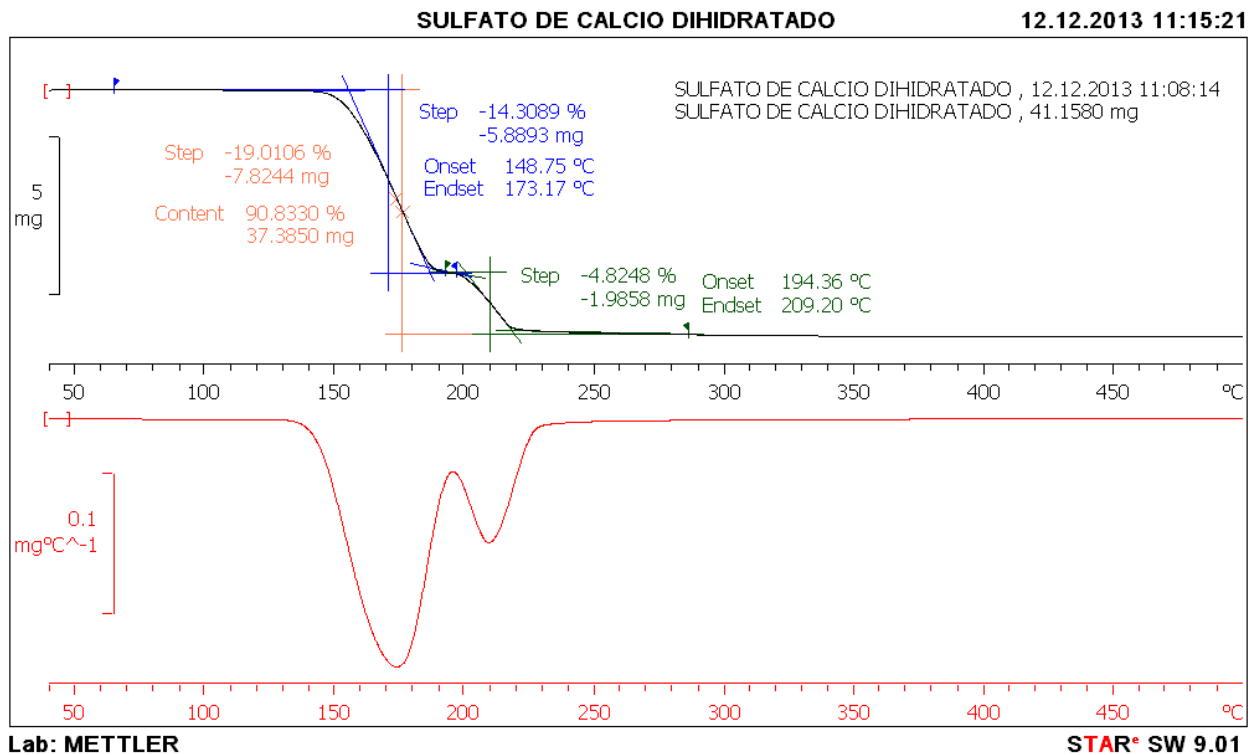


Figura No.8: Termograma del Sulfato de Calcio Dihidratado, materia prima.

*Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso*



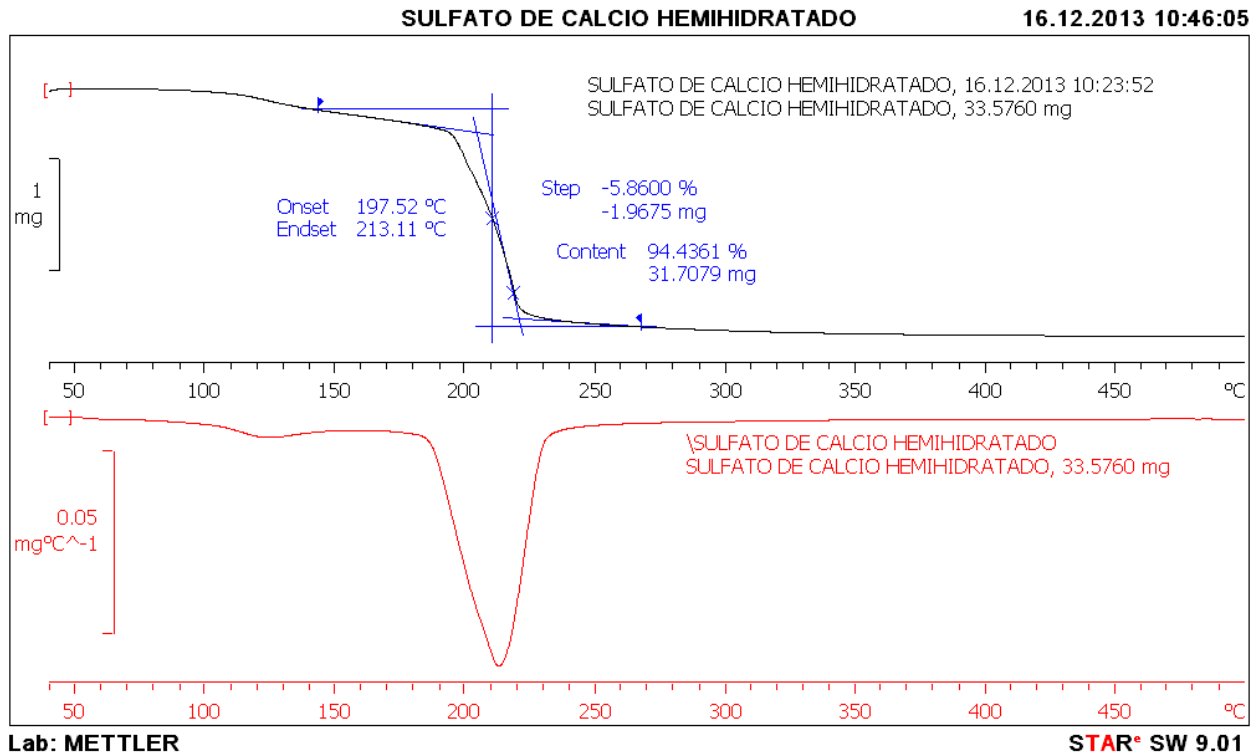


Figura No.9: Termograma del Sulfato de Calcio Hemihidratado, materia prima.

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

**Tabla No.4: Preparación de Sulfato de calcio hemihidratado a partir de Sulfato de calcio dihidratado por deshidratación**

Gramos iniciales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza 99.8%	10.0000
Gramos obtenidos de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.4103
Gramos teóricos a obtener de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.4137
Porcentaje de rendimiento	99.96%

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No.10 y No.11 se presentan los termogramas del análisis termogravimétrico del sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado utilizados como referencia.

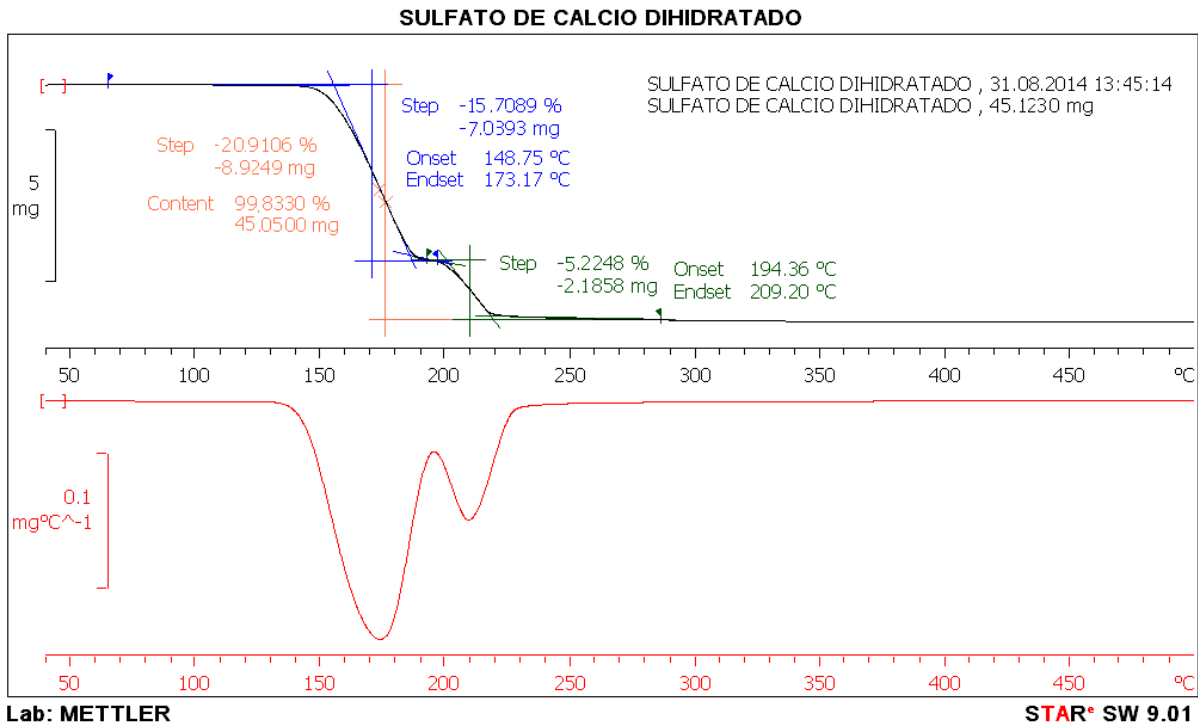


Figura No.10: Sulfato de calcio dihidratado, Merck, Pureza 99.83%  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

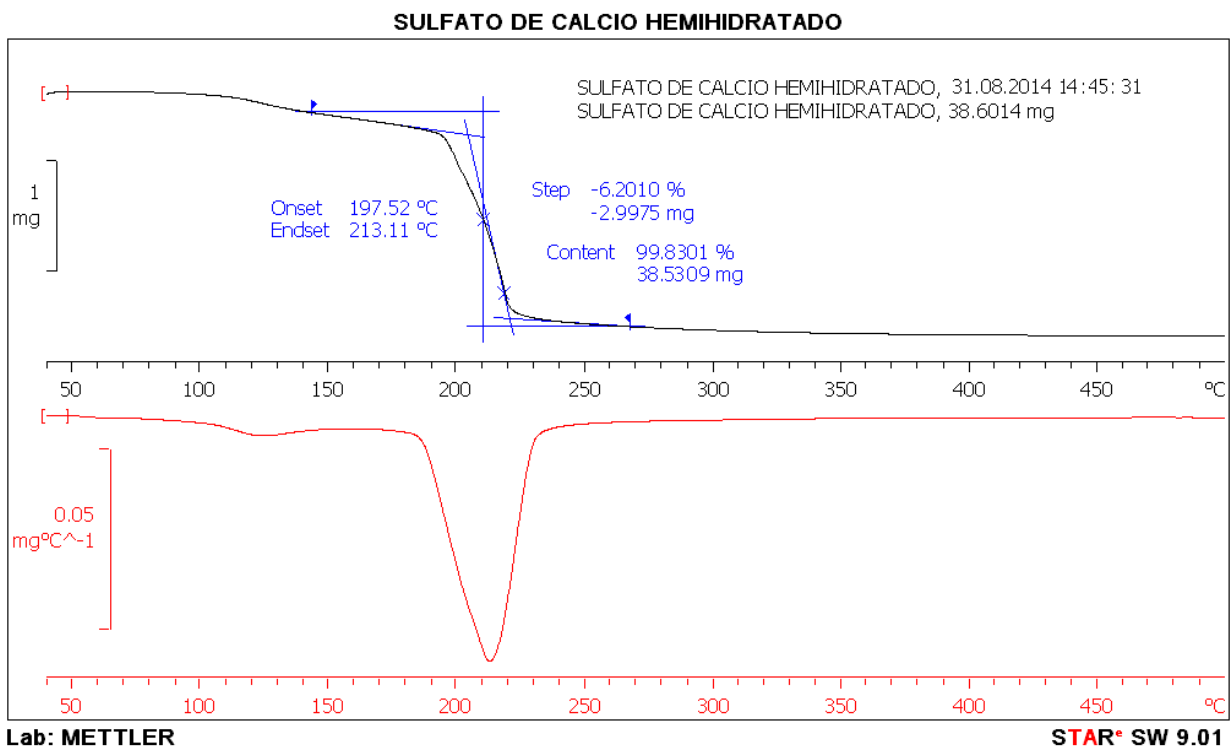


Figura No.11: Sulfato de calcio hemihidratado  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No. 12 y No.13 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico obtenidos del patrón 1 con una concentración de 2.20%  $\text{SO}_3$  (1.1% de sulfato de calcio dihidratado y 1.1% de sulfato de calcio hemihidratado).

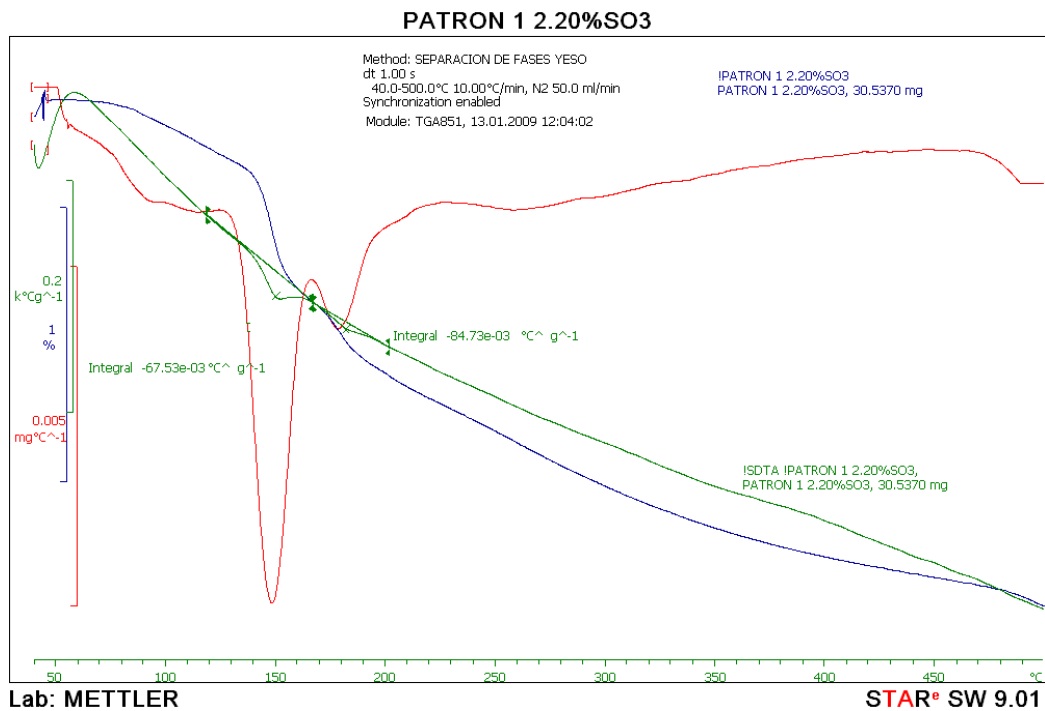


Figura No.12: Termograma patrón 1, 2.20%  $\text{SO}_3$   
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

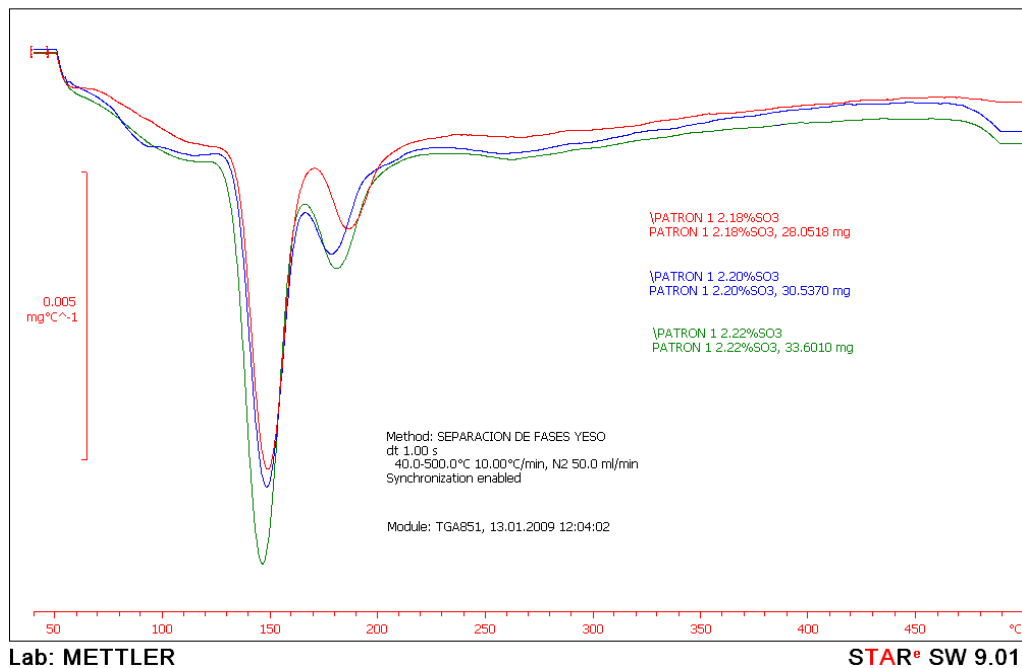


Figura No.13: Termograma Repeticiones patrón 1, 2.2%  $\text{SO}_3$  (Curva DTG)  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No. 14 y No.15 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico obtenidos del patrón 2 con una concentración de 2.8%SO<sub>3</sub> (1.4% de sulfato de calcio dihidratado y 1.4% de sulfato de calcio hemihidratado).

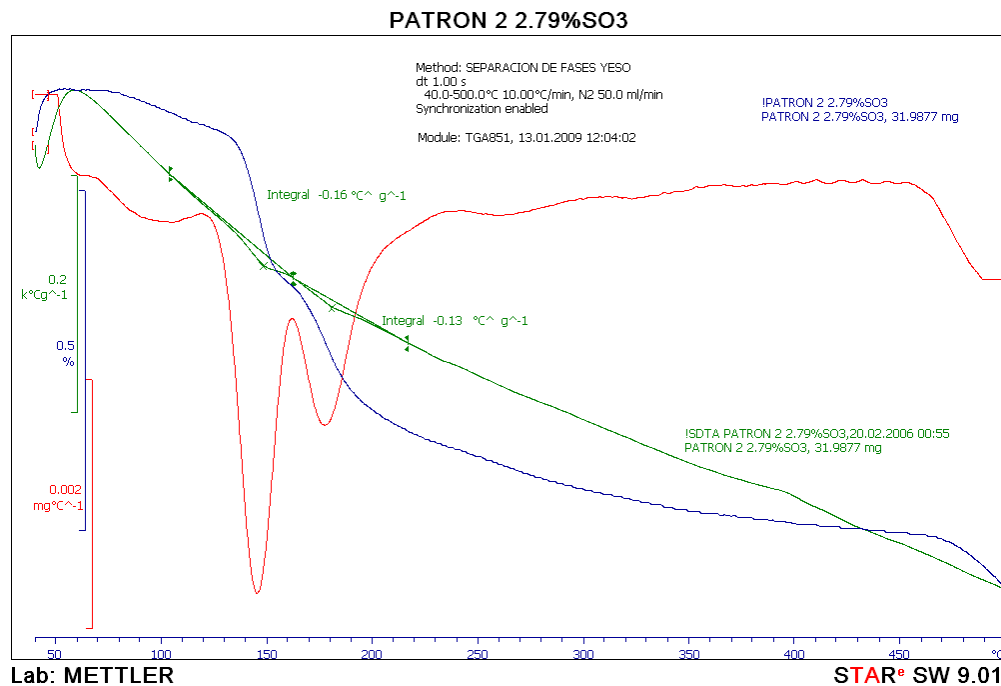


Figura No.14: Termograma patrón 2, 2.79% SO<sub>3</sub>  
 Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso  
 PATRON 2 2.8%SO<sub>3</sub> DERIVADA

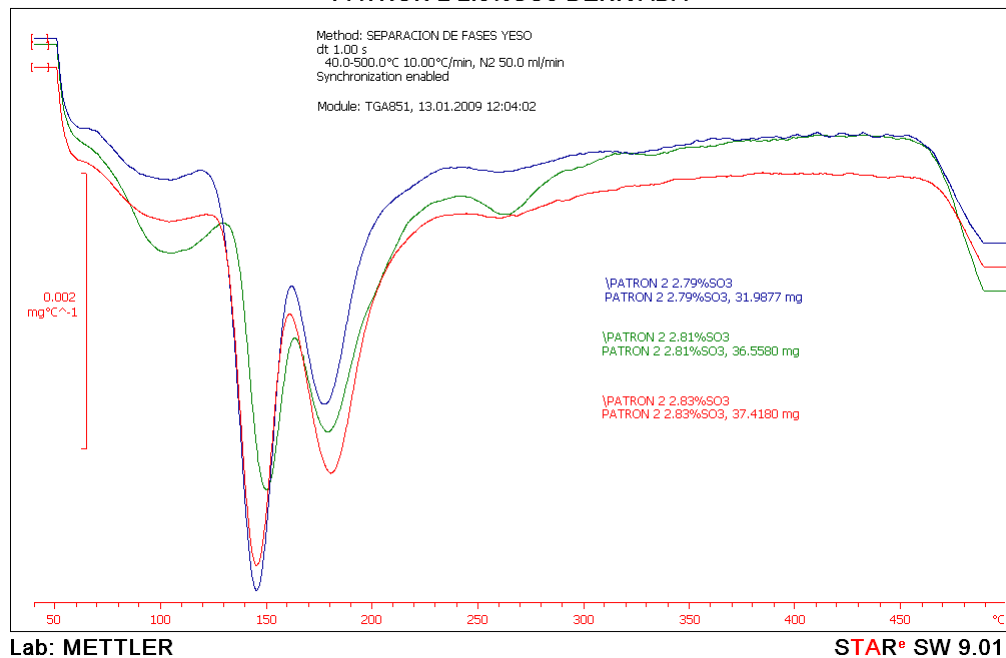


Figura No.15: Termograma Repeticiones patrón 2, 2.8% SO<sub>3</sub> (Curva DTG)  
 Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No. 16 y No.17 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico termogramas obtenidos del patrón 3 con una concentración de 3.2%SO<sub>3</sub> (1.6% de sulfato de calcio dihidratado y 1.6% de sulfato de calcio hemihidratado).

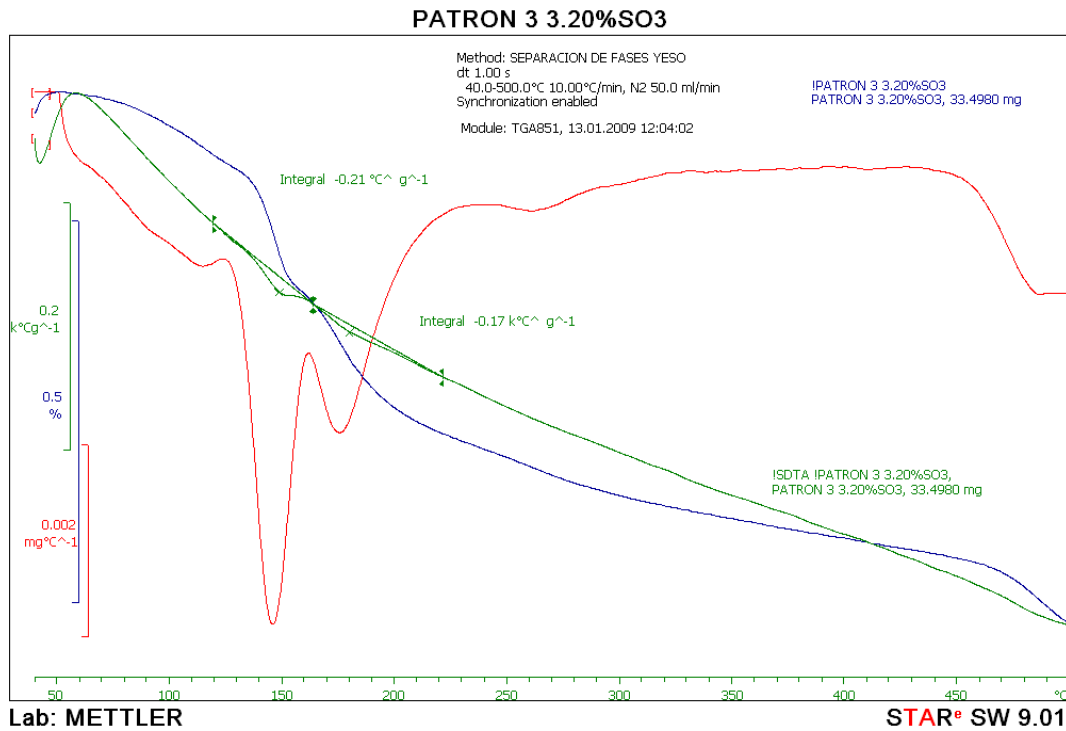


Figura No.16: Termograma patrón 3, 3.20% SO<sub>3</sub>  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

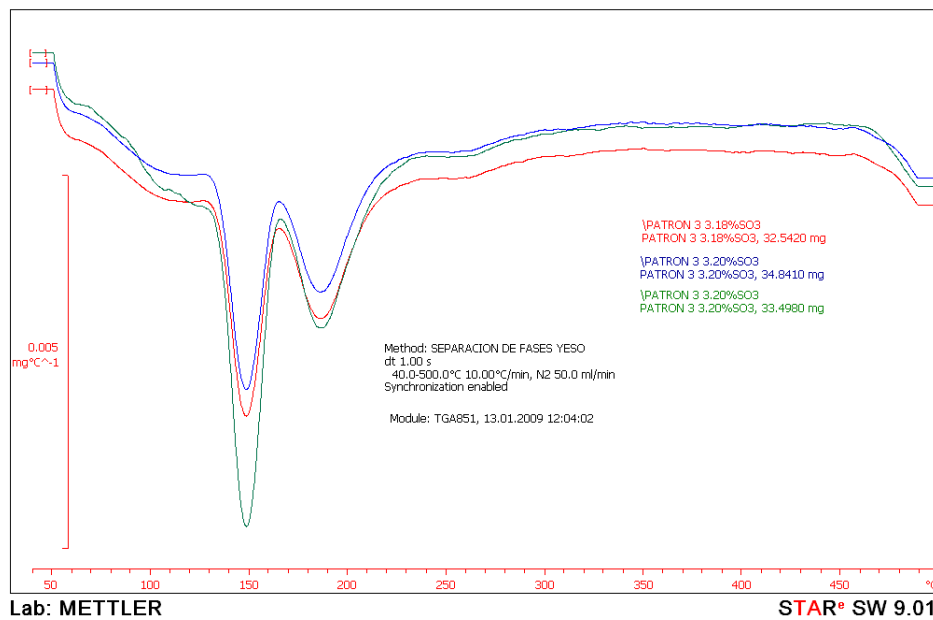


Figura No.17: Termograma Repeticiones patrón 3, 3.2% SO<sub>3</sub> (Curva DTG)  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No. 18 y No.19 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico obtenidos del patrón 4 con una concentración de 3.5%SO<sub>3</sub> (1.75% de sulfato de calcio dihidratado y 1.75% de sulfato de calcio hemihidratado).

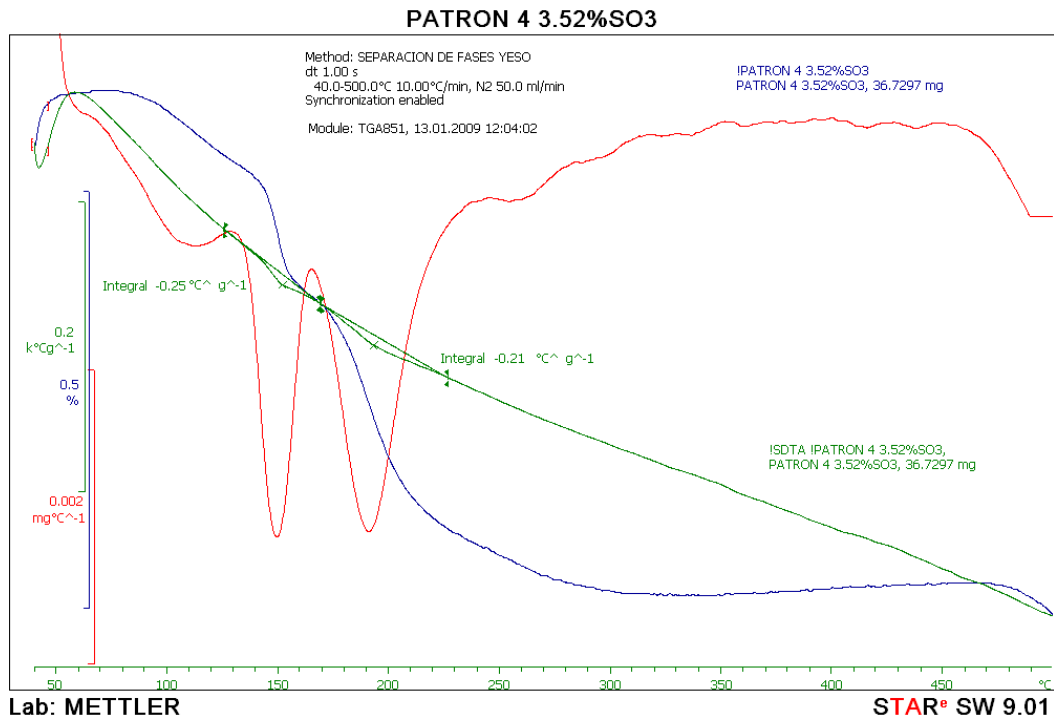


Figura No.18: Termograma patrón 4, 3.52% SO<sub>3</sub>

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

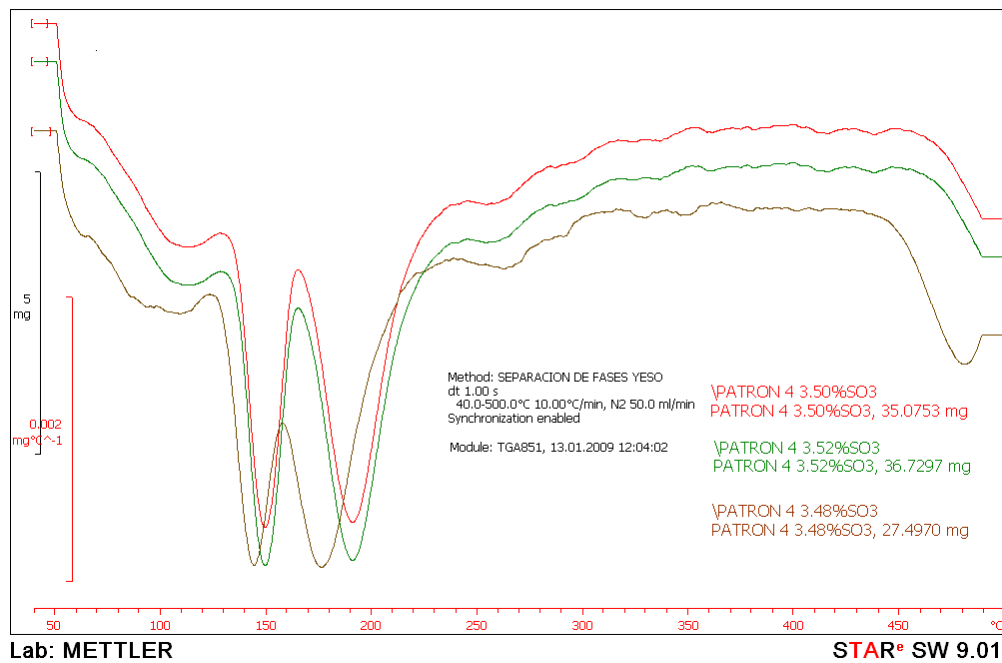


Figura No.19: Termograma Repeticiones patrón 4, 3.5% SO<sub>3</sub> (Curva DTG)

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Figura No. 20 y No.21 se presentan los respectivos termogramas obtenidos del patrón 5 con una concentración de 4.0%SO<sub>3</sub> (2.0% de sulfato de calcio dihidratado y 2.0% de sulfato de calcio hemihidratado).

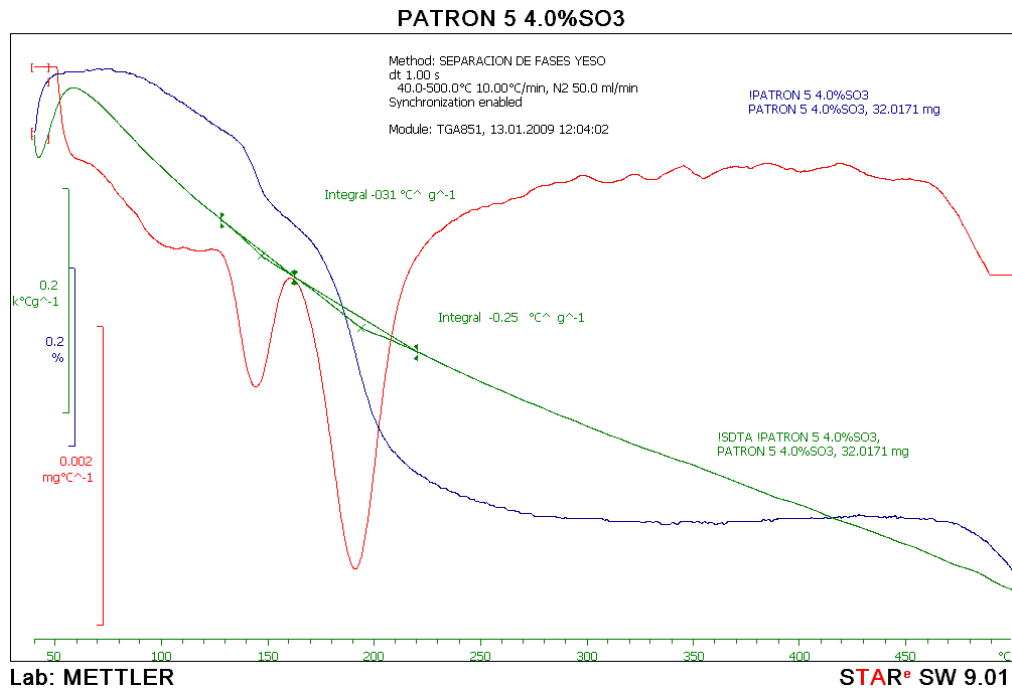


Figura No.20: Termograma patrón 5, 4.0% SO<sub>3</sub>  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

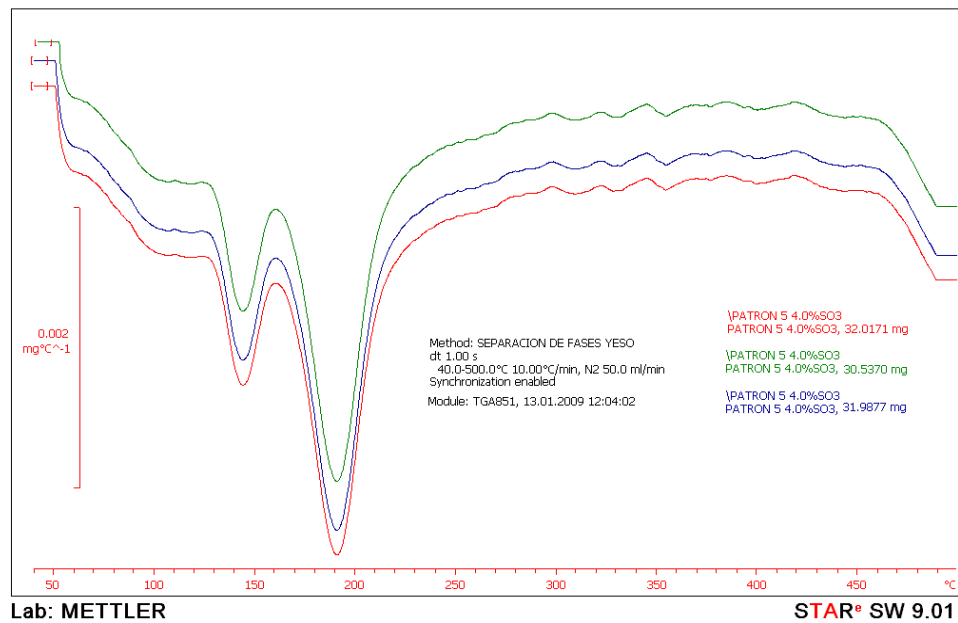


Figura No.21: Termograma Repeticiones patrón 5, 4.0% SO<sub>3</sub> (Curva DTG)  
Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

En la Tabla No.5, No.6 y Figura No.22 se presentan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico del sulfato de calcio dihidratado y la curva de calibración obtenida con su respectivo análisis estadístico de varianza.

**Tabla No.5: Resultados del análisis termogravimétrico de los cementos con diferentes adiciones de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

PATRONES	% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Valor térmico diferencial SDTA ( $^{\circ}\text{C/g}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
PATRON 1	1.09	0.0843	149.82
	1.10	0.0847	149.64
	1.11	0.0861	150.15
<b>Promedio</b>	<b>1.10</b>	<b>0.0851</b>	<b>149.87</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.2586</b>
PATRON 2	1.40	0.16	148.32
	1.41	0.17	149.58
	1.42	0.16	149.98
<b>Promedio</b>	<b>1.41</b>	<b>0.16</b>	<b>149.29</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.8663</b>
PATRON 3	1.59	0.21	148.93
	1.60	0.22	149.38
	1.60	0.22	149.75
<b>Promedio</b>	<b>1.60</b>	<b>0.22</b>	<b>149.35</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0577</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.4106</b>
PATRON 4	1.75	0.25	150.21
	1.76	0.24	150.93
	1.74	0.25	149.97
<b>Promedio</b>	<b>1.75</b>	<b>0.25</b>	<b>150.37</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.4995</b>
PATRON 5	2.00	0.31	148.12
	2.00	0.30	148.36
	2.00	0.30	148.26
<b>Promedio</b>	<b>2.00</b>	<b>0.30</b>	<b>148.25</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.1205</b>
<b>Ecuación de calibración</b>	$Y = 0.2430X - 0.1786$		
<b>Coefficiente de determinación (<math>r^2</math>)</b>	0.9932		

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso



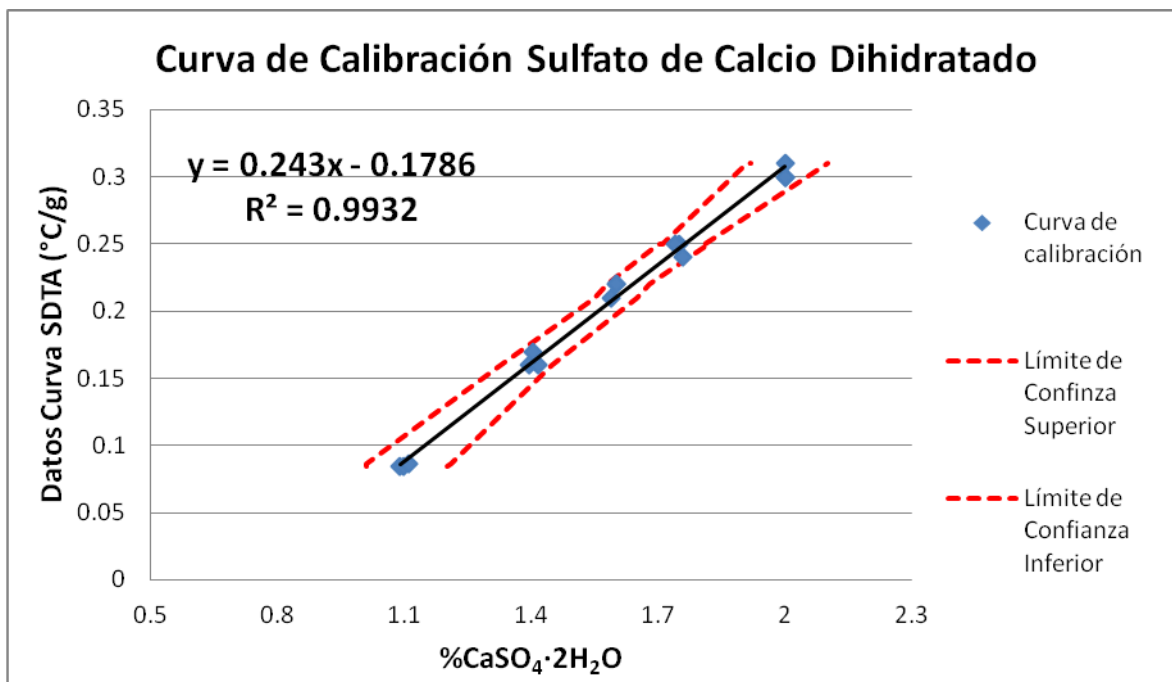


Figura No.22

Fuente: Tabla No.5

**Tabla No.6: Análisis de varianza datos curva de calibración para el Sulfato de calcio Dihidratado**

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.091558297	0.091558297	1361.4329	1.51789E-14
Residuos	13	0.000874268	6.72514E-05		
Total	14	0.092432565			

Fuente: Tabla No.5

En la Tabla No.7 se presentan los límites de detección y cuantificación obtenidos para el sulfato de calcio dihidratado.

**Tabla No.7: Límite de detección y Límite de cuantificación Sulfato de Calcio Dihidratado**

<b>Estadístico</b>	<b>Valor</b>
Desviación estándar del intercepto ( $S_a$ )	0.01109
Intercepto (a)	-0.1786
Pendiente (b)	0.2430
<b>Límite de detección</b>	<b>0.14%</b>
<b>Límite de cuantificación</b>	<b>0.47%</b>

*Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso*

En la Tabla No.8, No.9 y Figura No.23 se presentan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico del sulfato de calcio hemihidratado y la curva de calibración obtenida con su respectivo análisis estadístico de varianza.

**Tabla No.8: Resultados del análisis termogravimétrico de los cementos con diferentes adiciones de  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$**

PATRONES	% $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Valor térmico diferencial SDTA ( $^{\circ}\text{C/g}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
PATRON 1	1.09	0.0675	190.13
	1.10	0.0683	187.75
	1.11	0.0667	188.87
<b>Promedio</b>	<b>1.10</b>	<b>0.0675</b>	<b>188.92</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0008</b>	<b>1.19</b>
PATRON 2	1.40	0.13	176.43
	1.41	0.14	183.58
	1.42	0.13	183.96
<b>Promedio</b>	<b>1.41</b>	<b>0.13</b>	<b>181.32</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0058</b>	<b>4.2420</b>
PATRON 3	1.59	0.16	188.15
	1.60	0.17	188.87
	1.60	0.16	188.64
<b>Promedio</b>	<b>1.60</b>	<b>0.16</b>	<b>188.55</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0577</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.3677</b>
PATRON 4	1.75	0.20	190.15
	1.76	0.21	188.22
	1.74	0.20	178.66
<b>Promedio</b>	<b>1.75</b>	<b>0.20</b>	<b>185.68</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0100</b>	<b>0.0100</b>	<b>6.1527</b>
PATRON 5	2.00	0.25	191.18
	2.00	0.26	190.89
	2.00	0.26	191.25
<b>Promedio</b>	<b>2.00</b>	<b>0.26</b>	<b>191.11</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.0000</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.1908</b>
<b>Ecuación de calibración</b>	Y= 0.1918X - 0.1301		
<b>Coefficiente de determinación (<math>r^2</math>)</b>	0.9910		

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

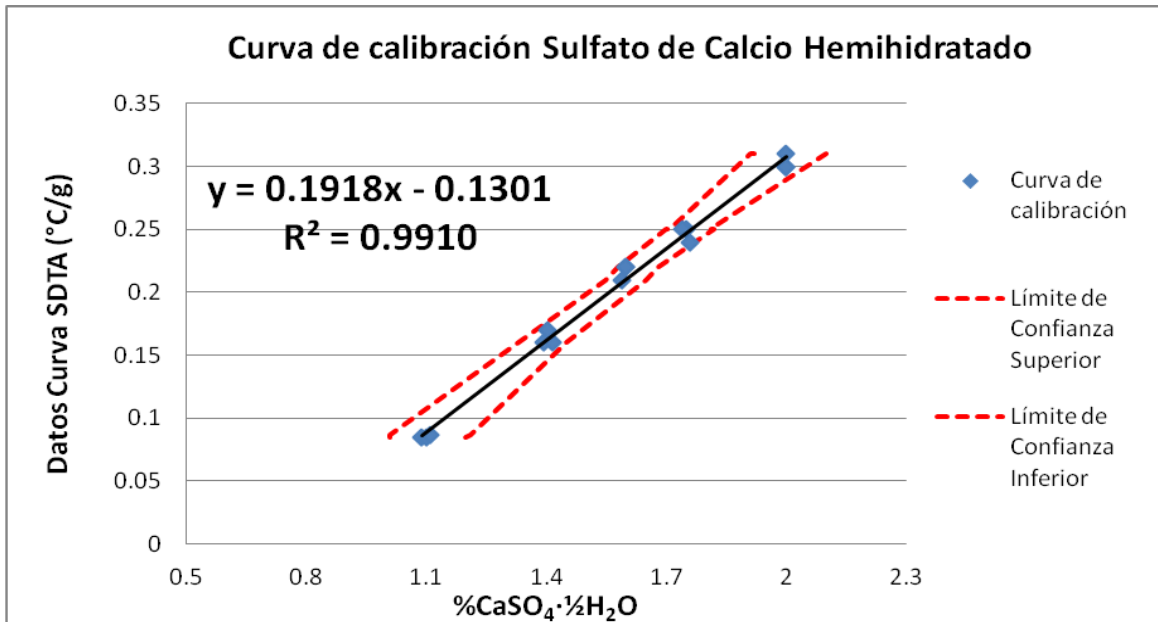


Figura No.23

Fuente: Tabla No.8

**Tabla No.9: Análisis de varianza Sulfato de calcio Hemihidratado**

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0.051453608	0.051453608	1427.404734	1.11895E-14
Residuos	13	0.000468611	3.6047E-05		
Total	14	0.051922219			

Fuente: Tabla No.8

En la Tabla No.10 se presentan los límites de detección y cuantificación obtenidos para el sulfato de calcio hemihidratado.

**Tabla No.10: Límite de detección y Límite de Cuantificación Sulfato de Calcio Hemihidratado**

Estadístico	Valor
Desviación estándar del intercepto (Sa)	0.00812
Intercepto (a)	-0.1301
Pendiente (b)	0.1918
<b>Límite de detección</b>	<b>0.12%</b>
<b>Límite de cuantificación</b>	<b>0.43%</b>

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio Control de Calidad Cementos Progreso

## 10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la determinación del grado de deshidratación del yeso en la producción de cemento, se prepararon cinco cementos con distintas adiciones de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado para diseñar una metodología de análisis para la cuantificación de ambos componentes en el cemento mediante análisis termogravimétrico.

Se procedió a caracterizar la composición química de las materias primas, clinker y sulfato de calcio, para la preparación de los cementos. Esto se realizó por medio de un espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X determinando el porcentaje de azufre total expresado como trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) el cual debe de ser mayor de 40.0% para poder utilizar el yeso como aditivo en el cemento y la calidad del clinker que debe contener una cantidad menor de 2.0% de óxido de calcio libre, obteniendo valores de 42.27% de  $\text{SO}_3$  en el sulfato de calcio y 1.87% de óxido de calcio libre en el clinker. (Ver Tabla No.3)

Se preparó el sulfato de calcio hemihidratado secando 500.00 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza 90.83% en un horno a  $110^\circ\text{C}$  por 10 horas. Se analizaron ambas sustancias en el equipo termogravimétrico. Según la estequiometría de la reacción de deshidratación del sulfato de calcio dihidratado se espera una pérdida de masa de 20.9%, obteniéndose experimentalmente de 19.01% (Ver figura No.8), se observó dos etapas de deshidratación, del sulfato de calcio dihidratado al sulfato de calcio hemihidratado con pérdida de masa del 14.31%, equivalentes a la pérdida de  $1 \frac{1}{2}$  de moles del agua de cristalización, en el rango de temperatura de  $148.75^\circ\text{C}$  -  $173.17^\circ\text{C}$ , siendo teóricamente de 15.7%, y 5.2% del hemihidrato a anhidro, esta etapa se observó en el rango de temperatura de  $194.36^\circ\text{C}$  -  $209.20^\circ\text{C}$  con una pérdida de masa del 4.82%. Por lo que se obtienen las pérdidas de masa esperadas y estas difieren en muy poco debido a la pureza del sulfato de calcio dihidratado de 90.83%, siendo las pérdidas de masa teóricas para un compuesto con una pureza del 100.00%.

De igual forma la deshidratación del sulfato de calcio hemihidratado bajo las mismas condiciones de análisis se obtiene experimentalmente una pérdida de masa de 5.86% muy cercano a lo esperado de 6.2% para un compuesto con pureza del 100.00% por lo que esta diferencia se debe a la pureza del sulfato de calcio hemihidratado del 94.44%, en

el rango de temperatura de 197.52°C- 213.11°C, siendo equivalentes a la pérdida de  $\frac{1}{2}$  de moles del agua de cristalización hacia la forma anhidra. (Ver figura No.9)

Se utilizó como material de referencia sulfato de calcio dihidratado para análisis marca Merck, con una pureza de 99.83%, el sulfato de calcio hemihidratado se preparó a partir del sulfato de calcio dihidratado secándolo a 110°C por 10 horas, obteniendo un porcentaje de rendimiento del 99.96% obtenido por gravimetría, lo que significa que el 99.96% del sulfato de calcio dihidratado durante el tiempo de calentamiento se deshidrató a sulfato de calcio hemihidratado pero no llegó a formarse el sulfato de calcio anhidro (Ver Tabla No.4). Como se observa en la figura No. 10 al tener una alta pureza, 99.83%, se obtuvo lo reportado según la estequiometría de la reacción de deshidratación del sulfato de calcio dihidratado para lo cual se espera una pérdida de masa total del 20.9%, obteniéndose experimentalmente del 20.91%; la deshidratación ocurre en dos etapas, del sulfato de calcio dihidratado al sulfato de calcio hemihidratado con una pérdida de masa del 15.7%, obteniendo experimentalmente 15.71% y de hemihidratado a la forma anhidra del 5.2%, obteniendo experimentalmente 5.22%, por lo que la recuperación fue del 99.8330% equivalente al grado de pureza del material de referencia.

Para el sulfato de calcio hemihidratado se reporta según la estequiometría de la reacción una pérdida de masa total de 6.2%, obteniendo experimentalmente 6.20% y un porcentaje de recuperación del 99.83%, equivalente al grado de pureza del material de referencia. Por lo que se comprueba que hay certeza en los resultados obtenidos por este método en el equipo termogravimétrico.

Al obtener las purezas del sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado se procedió a preparar los cementos, en donde se adicionó al clinker, sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado en proporción 1:1 la cantidad necesaria para completar 1000 g de cemento, para obtener porcentajes de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) de 2.2, 2.8, 3.2, 3.5 y 4.0% en masa, la molienda se realizó en un molino experimental de bolas por 25 minutos, semejando la molienda a nivel industrial del cemento. Al obtener el cemento se analizó por fluorescencia de rayos X el porcentaje de trióxido de azufre para asegurar la concentración adecuada de cada patrón, esto se realizó por triplicado.

En el proceso de fabricación del cemento es importante obtener el dato de sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado, por medio de fluorescencia de rayos X se obtiene información del porcentaje de trióxido de azufre y calcio que contiene la muestra de

cemento. Pero el espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X no aporta información sobre las formas en que se puede encontrar el sulfato de calcio en el cemento, dihidrato, hemihidrato y anhidro, esto se logró a través del análisis termogravimétrico de las muestras de cemento (Ver Figura No.12) al obtener la curva termogravimétrica (Curva TGA) en donde se observó la pérdida de peso en función de la temperatura (en azul), de esta se obtiene la curva del diferencial termogravimétrico (Curva DTG) al derivar la curva TGA (en rojo) en la cual se muestra la tasa de variación de la masa en  $\text{mg}/^\circ\text{C}$ , así como también se obtiene la curva de análisis individual térmico diferencial (Curva SDTA) que muestra los efectos endotérmicos o exotérmicos que sufre la muestra durante el calentamiento expresado en  $^\circ\text{C}/\text{g}$ . Al observar las figuras No.12, 14, 16, 18 y 20 el valor que presenta la curva SDTA es negativo esto indica que es una reacción endotérmica en donde el sulfato de calcio absorbe calor para lograr la deshidratación.

Se observa que para el sulfato de calcio dihidratado, los valores en  $^\circ\text{C}/\text{g}$  son mayores que para la deshidratación del sulfato de calcio hemihidratado, esto correlaciona en que el sulfato de calcio libera durante el proceso de deshidratación el equivalente a  $1\frac{1}{2}$  de moles de agua de cristalización, en contraste con  $\frac{1}{2}$  mol de agua de cristalización que libera el sulfato de calcio hemihidratado.

Existen variaciones entre los termogramas de los cementos con distinto contenido de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado, mediante el análisis termogravimétrico al ir calentando de  $40\text{-}500^\circ\text{C}$  se observó un cambio de masa en función de la temperatura, las curvas SDTA demuestran que ambos procesos de deshidratación del sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado corresponden siempre a procesos endotérmicos, mostrando que conforme aumenta la concentración de ambos componentes, aumenta con ello el calor necesario para lograr la deshidratación del sulfato de calcio.

A partir de los datos mostrados en la tabla No.5 y No.8 se construye una curva de calibración representando el contenido de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado en función del área del pico de la curva SDTA, para determinar el contenido de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado en cemento a partir de los datos SDTA.

Como se observa en la figura No. 22, para el sulfato de calcio dihidratado conforme aumenta la concentración ciertamente aumenta el calor necesario para lograr la liberación de  $1 \frac{1}{2}$  moléculas de agua en el proceso de deshidratación, presentando un coeficiente de determinación de 0.9932, descrito en la Tabla No.5. Para la curva de calibración del sulfato de calcio hemihidratado (ver Tabla No. 8 y Figura No.23), se obtiene un coeficiente de determinación de 0.9910, el cual nos indica que existe una buena correlación entre la concentración de los analitos y la señal analítica ( $^{\circ}\text{C/g}$ ).

Se realizó un análisis de varianza para regresión lineal en ambas curvas de calibración, (Ver tablas No.6 y 9) el valor F obtenido es muy grande debido a la relación que hay entre los valores de X y Y en la curva de regresión lineal, como de igual manera la suma de cuadrados medios de la regresión es más grande que los cuadrados medios residuales. Debido a que se obtuvo un valor crítico  $F < 0.00001$ , esto indica que la ecuación de regresión lineal obtenida tanto para el sulfato de calcio dihidratado como para el sulfato de calcio hemihidratado es significativa estadísticamente, lo que significa que hay correlación entre las variables de concentración y el valor térmico diferencial del sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado, por lo que el método desarrollado posee una linealidad adecuada para cuantificar muestras de cemento que contengan sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado.

El límite de detección indica la mínima concentración que puede detectarse en el método desarrollado sin confundirlo con la señal del blanco. Este se determinó a partir de los datos de la curva de calibración y está definido por  $3 S_a / b$ , donde  $S_a$  corresponde a la desviación estándar de la ordenada. El valor  $S_a$  para el dihidrato es 0.01109134 y para el hemidrato 0.00812022, los cuales corresponden a los límites de detección para el sulfato de calcio dihidratado de 0.14% y para el sulfato de calcio hemihidratado de 0.12%. (Ver Tablas No. 7 y 10)

El límite de cuantificación (Ver Tablas No.7 y 10) establece la concentración mínima que puede cuantificarse según el método desarrollado, determinándose de igual manera que el límite de detección, cambiando únicamente el multiplicador de la desviación estándar de la ordenada por 10. Para el sulfato de calcio dihidratado se obtuvo un límite de cuantificación de 0.47%, y de 0.43% para el sulfato de calcio hemihidratado. Estos dos parámetros determinan el alcance que el método desarrollado puede tener para la cuantificación de muestras de cemento con concentraciones más bajas de analito.



La significancia de las curvas de calibración obtenidas, límites de detección y cuantificación descritos anteriormente indican que el método desarrollado por medio de análisis termogravimétrico es adecuado para la cuantificación de sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado en muestras de cemento, aportando de esta manera, una herramienta útil para realizar nuevas investigaciones e implementar nuevos controles de calidad en la producción de cemento.

## 11. CONCLUSIONES

- 11.1 Por medio de la técnica analítica de Termogravimetría se determinó el grado de deshidratación del yeso como sulfato de calcio dihidratado y sulfato de calcio hemihidratado en el cemento el cual ocurre en dos etapas, de dihidrato a hemihidrato en un rango de temperatura entre 148°C -175°C, y de hemihidrato a anhidro en el rango de temperatura de 194°C – 210°C.
- 11.2 La metodología diseñada bajo las condiciones de análisis propuestas posee una linealidad adecuada para cuantificar muestras de cemento que contengan sulfato de calcio dihidratado y hemihidratado entre 0.5 y 2.0%, ya que se obtuvo por medio de un análisis de varianza para regresión lineal que la ecuación de regresión lineal obtenida tanto para el sulfato de calcio dihidratado como para el sulfato de calcio hemihidratado es significativa, lo que indica que hay correlación estadísticamente significativa entre las variables concentración de cada sustancia y el calor necesario para la deshidratación expresado en °C/g.
- 11.3 Se determinó que en la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado presenta valores mayores del análisis individual térmico diferencial (SDTA) expresado en °C/g, que el sulfato de calcio hemihidratado debido a que hay mayor absorción de calor para lograr la liberación del agua de cristalización.
- 11.4 Para la determinación de sulfato de calcio dihidratado en cemento por medio de Termogravimetría se obtiene un límite de detección de 0.14% y un límite de cuantificación de 0.47%.
- 11.5 Para la determinación del sulfato de calcio hemihidratado formado durante la producción de cemento por medio del análisis termogravimétrico el límite de detección es de 0.12% y el límite de cuantificación de 0.43%.

## 12. RECOMENDACIONES

- 11.1 Realizar una evaluación experimental sobre las diferencias en la molienda de yeso durante la producción de cemento en molinos de bolas y verticales empleando la metodología propuesta por análisis termogravimétrico para evitar problemas de falsos fraguados, formación de grumos durante su almacenamiento y diferencias significativas en los tiempos de fraguado del cemento.
  
- 11.3 Evaluar la metodología utilizando crisoles de aluminio de 100  $\mu\text{L}$  sellados con tapaderas de aluminio con perforación de 50  $\mu\text{m}$ , en lugar de los utilizados en este método de 40  $\mu\text{L}$ , para mejor resolución del sulfato de calcio hemihidratado contenido en el cemento.
  
- 11.4 Verificar la repetibilidad y robustez de la metodología propuesta.
  
- 11.5 Realizar una evaluación experimental por medio de termogravimetría sobre la relación en el tiempo de fraguado del cemento y el contenido de sulfato de calcio dihidratado / sulfato de calcio hemihidratado presente en el cemento.

## 13. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Society for Testing and Materials (2005). Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. 4.01 (4).
- Association Concrete Producer. (2013). False set and Flash set in concrete. Concrete Technology.
- Barrios, H. (1995) Efecto de la adición de caliza dolomítica en el contenido de  $SO_3$  óptimo del cemento Portland tipo I (Tesis de Ingeniería Química). Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Guatemala.
- Blaine, R (2007) TGA Characterization of Gypsum in Stucco. Estados Unidos: TA Instruments Applications Lab.
- Chavarría, J. (2004) Efecto del clinker reducido en el cemento Portland tipo I. (Tesis de Ingeniería Química). Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Guatemala.
- Duda, W. (2003). *Manual Tecnológico del Cemento*. Barcelona, España: Editores Técnicos Asociados, S.A.
- Gabalec, M. (2008). Tiempo de fraguado del hormigón. Argentina : Universidad Tecnológica Nacional, Centro de Investigaciones Viales .
- González, M. (1998). Características Físicas y Mecánicas del Cemento. Asociación de Productores de Cemento. 1 (33).
- Jurado, J. (2008) Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: Validación de métodos analíticos.
- Hewlett, P. (1998) Chemical of Cement and Concrete. (4ta Ed.). Reino Unido: Arnold publishers.

- MacLaren, D. White, M. (2003) Cement: Its Chemistry and Properties. *Journal of Chemical Education*. 80 (6).
- Malhotra, V., & Kumar, M. (1998). *Pozzolanic and Cementitious Materials*. Estados Unidos: Portland Cement Association.
- Marroquín, J. (2008) Efecto de la activación química, con aditivo alcalino hidratado, de las puzolanas en morteros endurecidos de cemento. (Tesis de Licenciatura en Química). Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Escuela de Química. Guatemala.
- Miller, N y Miller, J (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta. Edición Madrid: Pearson Education.
- Mettler Toledo. (2005). *Termogravimetric Analysis for exacting requirements*. Suiza: Mettler Toledo.
- Porta, J. (1997) *Methodologies for the analysis and characterization of gypsum in soils: A review*. Calaluña, España: Elsevier Science B.V.
- Portland Cement Association (2013). False set and Flash set in concrete. *Concrete Technology*. <http://www.cement.org/for-concrete-books-learning/materials-applications>.
- Putnis, A. y Winkler, B. (1990) In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum. *Mineralogical Magazine*. 54 (1).
- Schubnell, M. (2007). Determination of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate in cement. *UserCom* 26, 2.
- Sener, M. y Erdomoglu, M. (2011) *Milling of Gypsum for Mechanical Activation*. Malatya, Turquía: İnönü University.

Taylor, F. (1997). *Cement Chemistry*. Estados Unidos: Portland Cement Association.

Theisen, K. y Johansen, V. (1975) *Prehydration and Strength Development of Portland Cement*. Copenague, Dinamarca: F.L. Smidth & Co.

Thermo Electron Corporation, (2001). *ARL 9800 Series User Manual*. Estados Unidos.

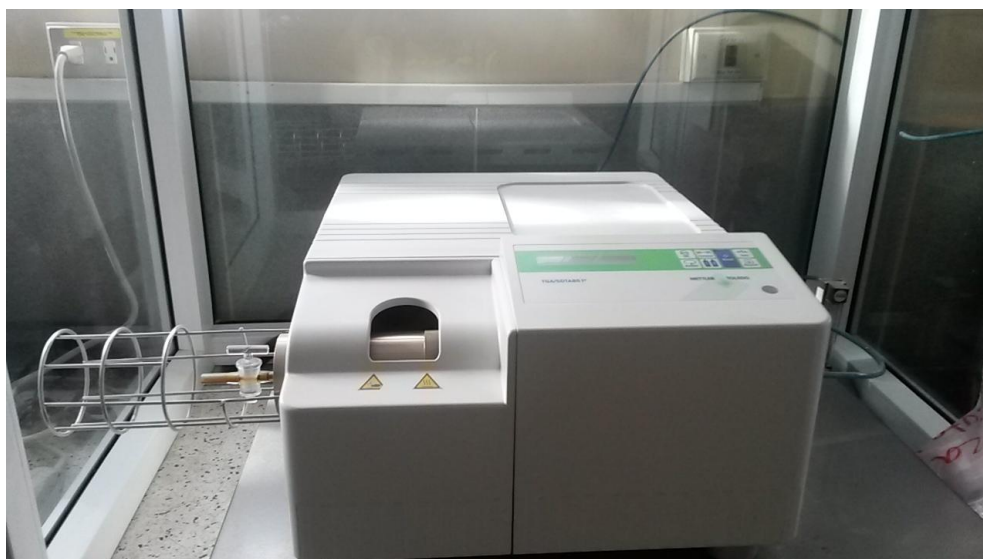
Ushiyama, H., & Shigetomi, Y. (1997). *Effect of Gypsum on the Hydration of cement*. Reino Unido: Geoderma.

Widmann, G. (2001). *Interpreting TGA curves*. *UserCom*, 1(13).

Zurbriggen, R. (2001). *Investigation of the segregation behavior of different mortar constituents with TGA/SDTA*. *UserCom*, 13(1).

# 14. ANEXOS

**ANEXO No. 1**  
**EQUIPO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**



Equipo Termogravimétrico



Horno del equipo Termogravimétrico





Balanza dentro del horno del equipo Termogravimétrico



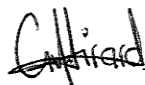
Prensa para crisoles de aluminio



Crisoles de aluminio de 40  $\mu$ L con tapadera

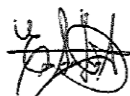
**ANEXO NO. 2**  
**MOLINO DE BOLAS EXPERIMENTAL**





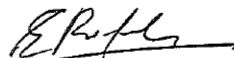
María Fernanda Cifuentes Girard

Autora



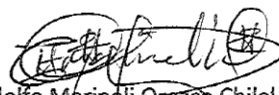
Licenciado Edgar Saúl Loaiza Salguero

Asesor



Licenciado Eduardo Robles Aguirre

Co-Asesor



M.A. Rodolfo Marineli-Orozco, Chilel

Director de Escuela



Dr. Oscar Mandel Lobar Pinto

Decano