



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**ANÁLISIS DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (640 mm Hg) PARA  
EL ESTUDIO DE LA CALCINACIÓN DE TRES CALIZAS CON DIFERENTE  
CONTENIDO DE MAGNESIO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD UTILIZANDO  
EL MÉTODO ASTM C 188 - 95**

Karen Elisa Ochaeta Paz

Asesorada por Ing. Qco. César Alfonso García Guerra

Guatemala, agosto de 2004

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (640 mm Hg) PARA  
EL ESTUDIO DE LA CALCINACIÓN DE TRES CALIZAS CON DIFERENTE  
CONTENIDO DE MAGNESIO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD UTILIZANDO  
EL MÉTODO ASTM C 188 - 95**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

**KAREN ELISA OCHAETA PAZ**

ASESORADA POR ING. QCO. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA**

**GUATEMALA, AGOSTO DE 2004**

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
VOCAL I	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
EXAMINADORA	Ing. Rosa María Girón Ruiz
EXAMINADOR	Ing. Jaime Domingo Carranza González
EXAMINADOR	Ing. Carlos Salvador Wong Davi
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

**HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**ANÁLISIS DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (640 mm Hg) PARA  
EL ESTUDIO DE LA CALCINACIÓN DE TRES CALIZAS CON DIFERENTE  
CONTENIDO DE MAGNESIO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD UTILIZANDO  
EL MÉTODO ASTM C 188 - 95**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 4 de abril de 2004.

Karen Elisa Ochaeta Paz

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</b> .....	III
<b>GLOSARIO</b> .....	IX
<b>RESUMEN</b> .....	XIII
<b>OBJETIVOS</b> .....	XV
<b>HIPÓTESIS</b> .....	XVI
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	XVII
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	1
1.1 Marco conceptual .....	1
1.1.1 Importancia de los carbonatos cálcicos y la cal en la industria .....	1
1.1.2 Propiedades físicas de la caliza y la cal .....	2
1.1.2.1 Propiedades físicas de la caliza .....	2
1.1.2.1.1 Estructura cristalina de la caliza .....	4
1.1.2.2 Propiedades físicas de la cal .....	7
1.1.2.2.1 Estructura cristalina de la cal .....	7
1.1.3 Propiedades químicas de la caliza y la cal .....	9
1.1.3.1 Composición y propiedades químicas de la caliza .....	9
1.1.3.2 Propiedades químicas de la cal .....	10
1.1.4 Comportamiento de la caliza en la calcinación .....	11
1.1.4.1 Temperatura de disociación .....	12
1.1.4.2 Pérdida de peso .....	13
1.1.5 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la caliza y la cal .....	14
1.1.5.1 Método de análisis térmico .....	15

1.1.5.1.1 Análisis termogravimétrico .....	18
--	----

1.1.5.1.1.1	Control del instrumento y manipulación de resultados.	19
1.1.5.1.1.2	Aplicaciones de los métodos termogravimétricos .....	20
1.2	Antecedentes .....	21
1.2.1	Termogramas en función de una propiedad física del material .....	24
<b>2.</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>25</b>
2.1	Metodología de investigación .....	25
2.1.1	Revisión de antecedentes .....	25
2.1.2	Localización del experimento .....	25
2.2	Metodología experimental .....	25
2.2.1	Materiales, equipo y reactivos .....	25
2.2.2	Factores evaluados .....	28
2.2.3	Variables de respuesta .....	28
2.2.4	Tratamientos .....	28
2.2.5	Unidad experimental .....	31
2.2.6	Diseño experimental .....	31
2.2.7	Manejo del experimento .....	32
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
<b>4.</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>47</b>
4.1	Análisis de varianza .....	45
4.2	Análisis de comparaciones de parejas medias .....	50
<b>5.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>53</b>
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>61</b>
	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>63</b>
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>65</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>67</b>
	<b>APÉNDICES</b> .....	<b>69</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>85</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1	Estructura de celda unitaria de calcita .....	4
2	Estructura de celda unitaria de dolomita .....	5
3	Sistema romboédrico .....	5
4	Sistema fundamental : romboedro .....	6
5	Estructura cristalina de la celda unitaria del óxido de calcio .....	8
6	Poliedro fundamental : cubo .....	8
7	Pérdida de peso con incremento de temperatura arriba del punto de disociación .....	14
8	Termograma correspondiente a la descomposición del oxalato de calcio ....	23
9	Termograma –comportamiento de peso residual en función de la temperatura de calentamiento- de la caliza alta en calcio (< 5% MgCO <sub>3</sub> ) ....	39
10	Termograma –comportamiento de peso residual en función de la temperatura de calentamiento- de la caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> ) ....	39
11	Termograma –comportamiento de peso residual en función de la temperatura de calentamiento- de la caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> ) ....	40
12	Gráfica comparativa de los termogramas de las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	40
13	Comportamiento de la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento para la caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> ) ....	41
14	Comportamiento de la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento para la caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> ) ...	41



15	Comportamiento de la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento para la caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> ) ...	42
16	Gráfica comparativa de la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	42
17	Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> ) ....	43
18	Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> ) ...	43
19	Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> ) ...	44
20	Gráfica comparativa de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	44
21	Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> ) .....	45
22	Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> ) .....	45
23	Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> ) .....	46
24	Gráfica comparativa de la proporción calcio/magnesio respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	46
25	Curva de calibración de la mufla utilizada para la realización de las mediciones de la termogravimetría de calcinación de los tres tipos de caliza con diferente contenido de magnesio .....	82

26	Matraz de Le Chatelier .....	86
----	------------------------------	----

## TABLAS

I	Resumen de técnicas de análisis térmicos .....	16
II	Contenido de carbonato de calcio y de carbonato de magnesio de las muestras evaluadas .....	29
III	Tratamientos evaluados para la realización del termograma de la reacción de calcinación de tres tipos de piedra caliza .....	30
IV	Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	35
V	Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de densidad (ASTM C188-95) en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio ..	35
VI	Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de porcentaje de calcio (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	36
VII	Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	36
VIII	Datos de relación calcio/magnesio respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	37

IX	Resultados del análisis de varianza de los datos de peso residual para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	37
X	Resultados del análisis de varianza de los datos de densidad para las tres calizas con diferente contenido de magnesio .....	38
XI	Ecuaciones para realizar el análisis de varianza .....	48
XII	Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de peso residual determinados para los tres tipos de caliza y diferentes temperaturas de calentamiento .....	49
XIII	Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de densidad (ASTM C 188-95) determinados para los tres tipos de caliza y diferentes temperaturas de calentamiento .....	50
XIV	Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de peso residual .....	51
XV	Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de densidad (ASTM C 188-95) .....	52
XVI	Datos obtenidos para la determinación del peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la caliza alta en calcio .....	71
XVII	Datos obtenidos para la determinación del peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la caliza alta magnesiana .....	72
XVIII	Datos obtenidos para la determinación del peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la caliza dolomítica .....	72
XIX	Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la caliza alta en calcio .....	73
XX	Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la caliza magnesiana .....	73

XXI	Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la caliza dolomítica .....	74
XXII	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza alta en calcio .....	74
XXIII	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza magnesiana .....	75
XXIV	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza dolomítica .....	75
XXV	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza alta en calcio .....	76
XXVI	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza magnesiana .....	76
XXVII	Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la caliza dolomítica .....	77
XXVIII	Estimación del tiempo para los tratamientos del termograma de calcinación de tres tipos de piedra caliza .....	83



## GLOSARIO

<b>Cal viva</b>	Mineral que se obtiene al calcinar la caliza. Reacciona con agua desprendiendo calor y forma el hidróxido de calcio o cal hidratada.
<b>Cal hidratada</b>	Producto que se obtiene al tratar la cal viva con suficiente agua para satisfacer su afinidad química por ésta en las condiciones de hidratación. Se conoce también como cal apagada.
<b>Calcita</b>	Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de estructura cristalina romboédrica, puede ser incolora, pero a menudo posee diferentes tonos debido a las impurezas.
<b>Caliza alta en calcio</b>	Término general para la piedra que contiene gran cantidad de carbonato de calcio $\text{CaCO}_3$ y poco $\text{MgCO}_3$ (solamente 2 a 5 %). Posee varios grados de pureza.

**Caliza dolomítica** Contiene considerable cantidad de carbonato de magnesio  $MgCO_3$ . La piedra dolomítica pura contiene de 40 a 44 % de  $MgCO_3$  y 54 a 58 % de carbonato de calcio  $CaCO_3$ . Aunque el término es ampliamente usado para cualquier roca carbonatada que contenga 30% o más de  $MgCO_3$ . Existen variaciones en pureza, dureza y color.

**Caliza magnesiana** Contiene más carbonato de magnesio  $MgCO_3$  que la caliza alta en calcio, pero menos que la dolomita. No existe un acuerdo en cuanto al rango de  $MgCO_3$ , pero hay un consenso a favor de 5 a 30 %.

**Dolomita** Se puede catalogar como doble carbonato de calcio y magnesio ( $CaMg(CO_3)_2$ ); o una mezcla mecánica de calcita ( $CaCO_3$ ) y magnesita ( $MgCO_3$ ), posee estructura cristalina romboédrica, usualmente incolora pero a menudo con tonos café y rosado.

**Isomorfismo** Es la propiedad de los cristales que con diferente composición tienen igual estructura cristalina, y pueden cristalizar asociados.

**Magnesita** Carbonato de magnesio ( $MgCO_3$ ), de estructura cristalina romboédrica, de color blanco, amarillento o café.

**Termograma** Gráfica que muestra el comportamiento de la masa de cierto material, en función de la temperatura.

**Termogravimétrico,**

**Análisis (TGA)** Estudio en el que se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1,200°C.





## RESUMEN

El análisis químico utilizado en el presente estudio de la calcinación de tres piedras caliza con diferente contenido de magnesio (1.13%  $\text{MgCO}_3$  (caliza alta en calcio), 16.67%  $\text{MgCO}_3$  (caliza magnesiana) y 44.60%  $\text{MgCO}_3$  (caliza dolomítica) es la termogravimetría o análisis TGA, en el cual se evaluó el cambio de peso que sufre el material a medida que se aumenta gradualmente la temperatura de calentamiento con el fin de observar el efecto del contenido de magnesio en las propiedades fisicoquímicas del material durante la reacción de calcinación.

Los termogramas obtenidos se relacionaron con la densidad absoluta (según norma ASTM C 188-95) y el porcentaje de calcio y de magnesio (según norma ASTM C 25-96a). El experimento se realizó a nivel laboratorio con un rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 900°C. Los análisis se realizaron cada 50°C iniciando a los 500°C para los tres tipos de caliza, resultando 27 tratamientos con tres repeticiones cada uno. El período de residencia en cada temperatura fue de una hora más el tiempo de transición de un valor de temperatura a otro, que en promedio fue de 33 minutos.

Según el análisis de varianza que se realizó para las curvas termogravimétricas, la diferencia de contenido de magnesio en las muestras analizadas produce variaciones significativas en el peso residual de la piedra durante la reacción de calcinación a temperaturas de 750, 800 y 900°C; referente a la densidad absoluta, existen diferencias significativas a los 750 y 800°C, con un límite de confianza del 95%. La proporción calcio/magnesio varió de 71.72 a 90.40 para la caliza alta en calcio, de 27.35 a 31.50 para la magnesiana y de 1.60 a 1.62 para la dolomítica, siendo menor el rango de variación para la última en la cual la formación de óxido de magnesio redujo considerablemente la formación de cal viva (óxido de calcio).



## **OBJETIVOS**

### **General**

Determinar las variaciones entre las curvas termogravimétricas para calizas con diferente contenido de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) mediante relaciones de pérdida en peso y densidad según método ASTM C 188 - 95.

### **Específicos**

1. Determinar la variación de pérdida en peso en función del aumento de la temperatura durante la calcinación de tres calizas con diferente contenido de magnesio (caliza alta en calcio, caliza magnesiana y caliza dolomítica).
2. Determinar la variación de densidad según norma ASTM C 188-95 en función del aumento en la temperatura durante la calcinación de tres calizas con diferente contenido de magnesio.
3. Evaluar la variación en la proporción de contenido de calcio y de magnesio en función del aumento de temperatura durante la calcinación de tres calizas con diferente contenido de magnesio.

## HIPÓTESIS

Es posible realizar un estudio de termogravimetría de la piedra caliza con el propósito de establecer si existen variaciones durante la calcinación de calizas en función del contenido de magnesio de las mismas.

### Hipótesis nula

Ho = No existe variación significativa en la respuesta calculada debido al efecto del contenido de magnesio ( $\alpha$ ) o de la temperatura de calcinación ( $\beta$ ) en los tratamientos de la termogravimetría de tres tipos de caliza.

$$Ho: \mu_{\alpha 1} = \mu_{\alpha 2} = \mu_{\alpha 3} = 0$$

$$Ho: \mu_{\beta 1} = \mu_{\beta 2} = \mu_{\beta 3} = \dots = \mu_{\beta 9} = 0$$

### Hipótesis alterna

Ha = Existe variación significativa en al menos dos de las respuestas encontradas en la termogravimetría de tres tipos de caliza, debido a su contenido de magnesio ( $\alpha$ ) o a la temperatura de calcinación ( $\beta$ ).

$$Ha: \text{al menos una } \mu_{\alpha i} \neq 0$$

$$Ha: \text{al menos una } \mu_{\beta j} \neq 0$$

## INTRODUCCIÓN

La reacción de calcinación, a pesar de su aparente simpleza, ha sido ampliamente estudiada por varios investigadores ya que su comportamiento está regido por una infinidad de variables que influyen directamente en el producto obtenido. El control de estas variables debe realizarse mediante métodos analíticos con el fin de establecer parámetros tanto para los materiales a calcinar como para los instrumentos y condiciones del proceso.

Existen diversos métodos para determinar las propiedades tanto de los reactivos, que en este caso es la piedra caliza, como del producto – la cal –; uno de ellos es el análisis térmico y en éste se incluye el análisis termogravimétrico o termogravimetría, en la cual se analiza el comportamiento de una propiedad física del reactivo –generalmente la masa o peso- durante un período de calentamiento controlado. La información que se puede obtener a partir de los resultados de este estudio es aplicable tanto al control de la calidad de la cal obtenida como a la investigación del efecto en el avance de la reacción de cierto compuesto o impureza contenida en la caliza.

En este caso se analizó el efecto del contenido de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) de tres tipos de caliza catalogadas como caliza alta en calcio –contenido de  $\text{MgCO}_3$  menor a 5% –, caliza magnesiana –con un porcentaje de  $\text{MgCO}_3$  entre 5 y 30 – y caliza dolomítica –con un contenido de  $\text{MgCO}_3$  mayor al 30% – en la reacción de calcinación mediante un aumento gradual de temperatura hasta alcanzar los  $900^\circ\text{C}$ . La respuesta del experimento fue la variación de peso de las muestras, el cambio en la densidad absoluta y el porcentaje de calcio y de magnesio presente en el producto obtenido a diferentes temperaturas.

Con estos resultados se pretende determinar si la diferencia en el contenido de magnesio en los diferentes tipos de caliza que se encuentran a menudo en la naturaleza y que se utilizan para procesos industriales influye significativamente en su conversión a cal viva, así como estudiar el comportamiento de las propiedades físicoquímicas de dichos materiales a lo largo de la calcinación para así establecer parámetros de variación de acuerdo al avance de la reacción.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Marco conceptual

### 1.1.1 Importancia de los carbonatos cálcicos y la cal en la industria

Tal vez ningún otro mineral de consumo tiene tantos usos como los carbonatos cálcicos. Estas rocas de carbonato son básicas en la industria de la construcción ya que se utilizan en cementos. Las piedras de carbonato cálcico son ampliamente utilizadas en materiales de vidrio, refractarios, abrasivos y en un sin número de procesos en la industria química. Aunque el uso de las piedras de carbonato se remonta en la historia, en la actualidad nuevos usos y productos están siendo encontrados. Las principales rocas de carbonato usadas en la industria son la calizas y dolomitas. Las calizas son rocas sedimentarias compuestas en su mayoría del mineral conocido como calcita  $\text{CaCO}_3$  y la dolomita está compuesta por  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ . (1)

El término cal tiene un significado muy amplio e incluye cal viva, la cal hidratada y la cal hidráulica. Calentando la caliza en condiciones controladas, se desprende dióxido de carbono y quedan los óxidos de calcio y magnesio, conocidos con el nombre de *cal viva*. Este material reacciona con el agua; el proceso se llama apagado de la cal y es exotérmico; produce cantidad considerable de calor. La caliza dolomítica calcinada a temperatura más elevada y por largo tiempo, se convierte en un material que tiene poca actividad química y que se conoce comercialmente con el nombre de dolomita quemada o inerte. Tratando la cal viva con suficiente agua para satisfacer su afinidad química por el agua en las condiciones de hidratación, se obtiene un polvo seco llamado cal hidratada. Puesto que el óxido de magnesio no tiene mucha afinidad por el agua a la presión atmosférica, la cal hidratada, según el tipo de apagado en los hidratadores



ordinarios de período de retención corto, es esencialmente hidróxido de calcio o una mezcla de hidróxido de calcio, óxido de magnesio y algo de hidróxido de magnesio (6-428).

Tanto la cal como la piedra caliza se usan mucho en la agricultura, en la construcción y en las industrias químicas. En el campo químico, la cal se emplea bastante en la fabricación de acero y alambres, en el tratamiento de minerales de oro y plata y en la refinación del cobre, el plomo y otros metales. Se usa mucho para la purificación del agua y para el tratamiento de las aguas residuales de poblaciones y de industrias. Otros usos son la refinación del azúcar y el petróleo y en la fabricación de papel, hidróxido de sodio, vidrio, insecticidas, carburo de calcio, polvos de blanqueo, artículos de piel, barnices, magnesio y otros productos. La dolomita quemada e inerte se usa mucho como material refractario para revestimientos de hornos y hogares. (6 – 429)

## **1.1.2 Propiedades físicas de la caliza y la cal**

### **1.1.2.1 Propiedades físicas de la caliza**

Por sus propiedades físicas los minerales de carbonato no son fácilmente distinguibles entre sí, específicamente : gravedad, color, forma del cristal, y otras propiedades físicas que son de gran ayuda para la identificación del mineral. Los rangos de solubilidad de los diferentes minerales en ácido clorhídrico es la técnica más utilizada en los laboratorios de campo, pero tiene aplicaciones limitadas; la caliza es mucho más soluble que la dolomita al diluirla en ácido clorhídrico. Algunas de las técnicas están basadas en la diferencia de solubilidad, que en orden decreciente de las antes mencionadas son: caliza y dolomita. (1)

La dureza, la densidad, la porosidad y la textura, así como también las impurezas que consisten generalmente en óxido férrico, sílice y alúmina, varían bastante, incluso en un

mismo yacimiento. (5) En cuanto a las impurezas, las dos consideraciones importantes son: cuánto está presente y cómo está distribuida. (1)

La densidad bruta de la caliza, el peso de un decímetro cúbico, varía según el contenido de humedad, la textura y la porosidad de la piedra. La caliza comercial secada al aire en las condiciones ordinarias tiene una densidad bruta  $1.922 - 2.242 \text{ Kg/dm}^3$ . En condiciones de humedad, la densidad bruta puede ser de  $2.242 - 2.883 \text{ Kg/dm}^3$ . La densidad real de la caliza, prescindiendo de los poros llenos de aire, oscila entre 2.2 y 2.9. (6 -430).

Se considera que la calcita pura tiene una gravedad específica de 2.7102 a  $20^\circ\text{C}$  y 2.7112 a  $0^\circ\text{C}$ . La gravedad específica de las calizas comerciales se encuentra en un rango de 2.65 a 2.75 para las altas en calcio y 2.75 a 2.90 para las dolomíticas. Los valores para las magnesianas son intermedios, pero cercanos a los de las calizas altas en calcio. (3-23)

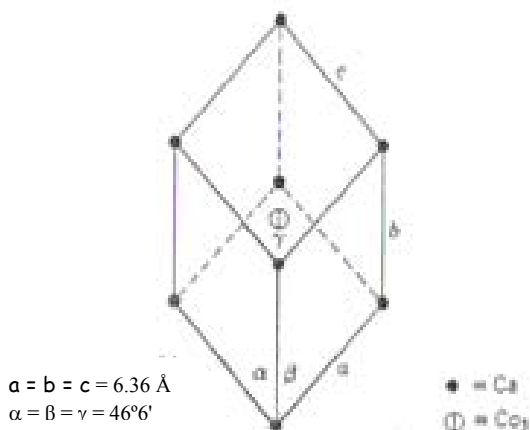
La calcita  $\text{CO}_3\text{Ca}$  se presenta en magníficos cristales implantados, muy ricos en facetas, llegando a formar más de mil combinaciones; generalmente de hábito claramente romboédrico, algunas veces escalenoédrico, aunque también se halla en forma de prismas y de cristales de aspecto lenticular.

Incoloro, comúnmente blanco, tiene brillo vítreo característico; opaco en las variedades de espato calizo, es perfectamente transparente en los cristales de espato de Islandia. Relativamente blando, se raya con la navaja, pero no con la uña. Se descompone hacia los  $900^\circ\text{C}$ , liberándose  $\text{CO}_2$  y quedando  $\text{CaO}$ . (4 - D2)

### 1.1.2.1.1 Estructura cristalina de la caliza

La difracción por rayos X revela que tanto la calcita como la dolomita poseen una estructura cristalina romboédrica. Existen leves diferencias en las dimensiones de los ángulos de sus celdas unitarias. La inclusión del pequeño átomo de magnesio en la estructura de la dolomita reduce la longitud de la arista de la celda de 6.36 Å para la calcita a 6.02 Å, y el ángulo de la celda de 47°6' a 46°6'. El carbonato de magnesio MgCO<sub>3</sub> puro (magnesita) tienen aún una longitud de arista menor : 5.61 Å, pero un ángulo mayor : 48°12'. (3 – 22)

Figura1. Estructura de celda unitaria de calcita



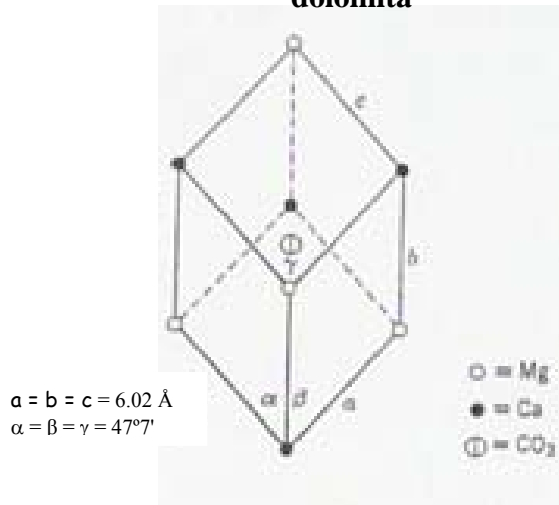
Fuente : Robert Boynton **Chemistry and technology of lime and limestone.** Pág. 23

La espinela, Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Mg, es un cristal pequeño y bien conformado, casi siempre con forma de octaedro, algunas veces de rombododecaedro y raramente de cubo. Se presenta en calizas granudas y dolomitas, también en granitos. (4 - C3)

Los minerales de la serie de la calcita, a la cual pertenecen la calcita CaCO<sub>3</sub>, la magnesita MgCO<sub>3</sub> y la dolomita (Ca.Mg)CO<sub>3</sub> son minerales miscibles en todas proporciones, presentan un ejemplo típico de isomorfismo.

Cristalizan en la holoedria romboédrica, y su estructura tiene como celda fundamental un romboedro agudo de ángulo igual a 46°07'.

Figura 2. **Estructura de celda unitaria de dolomita**

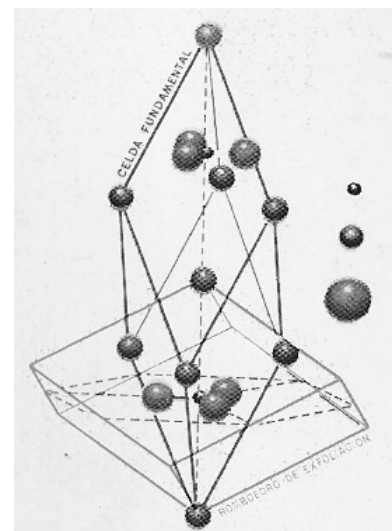


Fuente : Robert Boynton. **Chemistry and technology of lime and limestone.** Pág. 23

La celda múltiple de caras paralelas a los planos de exfoliación es igual a una red tipo cloruro sódico en la que se hubiese situado un eje ternario vertical y se hubiese deformado homogéneamente hasta que el ángulo de  $90^{\circ}$  hubiese pasado a  $101^{\circ}55'$ . Los iones de calcio sustituirían a los de sodio y los grupos  $\text{CO}_3=$  a los  $\text{Cl}^-$ , dando dos redes de caras centradas con el origen desplazado a la mitad de la arista.

Poseen exfoliación perfecta según las caras de un romboedro obtuso de ángulo  $101^{\circ}55'$ ; las aristas de este poliedro de exfoliación se han tomado durante largo tiempo como ejes cristalográficos, refiriendo la orientación de los cristales de calcita a ellos.

Figura 3. **Sistema romboédrico**



Fuente : M Font. **Atlas de Mineralogía.** Pág. D-2

La celda fundamental es un romboedro agudo con iones calcio en los vértices y dos grupos  $\text{CO}_3=$  situados en el interior de manera que el plano que contiene a los oxígenos corte perpendicularmente al eje ternario. El grupo  $\text{CO}_3=$  consiste en un átomo de carbono que tiene tres oxígenos tangentes a él, situados en los vértices de un triángulo equilátero, yaciendo todos ellos sobre un mismo plano.

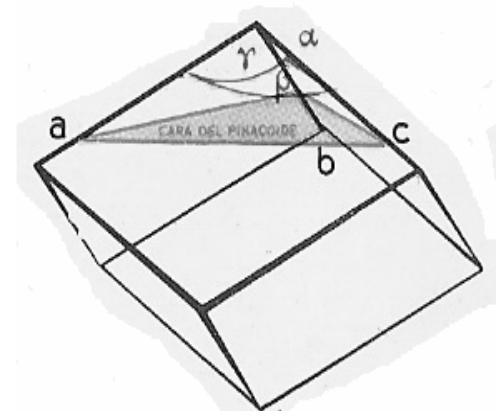
## SISTEMA ROMBOÉDRICO

Incluido por una serie de autores dentro del sistema hexagonal, se independiza de éste por aparecer en todas sus clases el romboedro, forma fundamental del sistema, que puede considerarse derivado del cubo con sólo deformar a este último homogéneamente; está integrado por seis caras, rombos, y doce aristas, seis de ellas culminantes tres a tres en los vértices superior e inferior. (4 – A5)

Los ejes cristalográficos racionales de este sistema son las tres aristas culminantes del romboedro, que forman ángulos iguales entre sí y distintos de  $90^\circ$  :  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

La cara fundamental es el pinacoide básico que trunca este vértice y corta a los tres ejes según parámetros iguales entre sí :  $a=b=c$ . No obstante, debido a que aparecen en este sistema formas hexagonales, y con el fin de no orientar la misma forma cristalina de manera distinta, se adoptan, para el estudio morfológico, los ejes del sistema hexagonal. (4-A5)

Figura 4. **Sistema fundamental:**  
**romboedro**



Fuente : M Font. **Atlas de Mineralogía**. Pág. A-5

### **1.1.2.2 Propiedades físicas de la cal**

Generalmente la cal es de color blanco en diferentes grados de intensidad, dependiendo de su pureza química. Los tipos más puros de cal son de color blanco; los menos puros o mal calcinados pueden tener leves trazas de color gris o un matiz amarillento.

La densidad de las cales, además de estar estrechamente relacionada con el origen, la estructura y la porosidad del material, depende de la temperatura de calcinación. *Cuanto más alta es la temperatura de calcinación, tanto mayor es la densidad de la cal viva producida.* En consecuencia, la densidad de la dolomita quemada es mayor que la de la cal viva dolomítica y varía entre 3.4 y 3.8. (6 – 430)

La verdadera gravedad específica del óxido de calcio puro es 3.34, pero esto supone cero porosidad, una condición que es imposible alcanzar en la fabricación comercial. Se han reportado valores de 3.40 y más bajos, pero 3.34 parece ser un valor promedio generalmente reconocido. Cales comerciales pueden tener valores de hasta 3.0, los óxidos de la dolomita pueden tener una gravedad específica tan alta como 3.5 a 3.6.

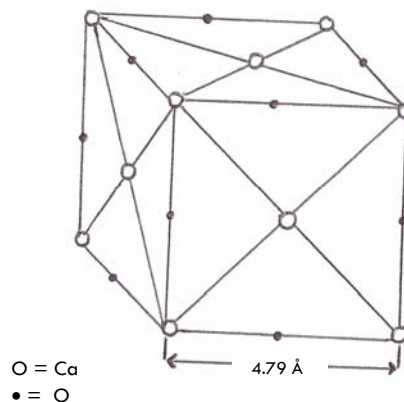
La gravedad específica aparente varía de forma similar, de 1.6 a 2.8. Para óxidos comerciales los valores promedio son de 2.0 a 2.2. Los valores para la cal dolomítica son 3 a 4 % mayores que los mencionados. La dolomita quemada tiene el mayor valor de todos, un promedio de 3.2. (3 – 195)

#### **1.1.2.2.1 Estructura cristalina de la cal**

La difracción por rayos X revela que el óxido de calcio puro cristaliza en el sistema cúbico, como se muestra en la figura 5.

Figura 5. **Estructura cristalina de la celda unitaria del óxido de calcio**

La longitud de las aristas es de 4.794 Å, con los átomos de calcio localizados en medio de cada una de ellas. El óxido de magnesio MgO posee el mismo sistema cúbico que el óxido de calcio CaO, con la diferencia de que el cristal de MgO es levemente más pequeño y denso, con longitudes de arista de 4.203 Å. Esto explica la densidad levemente mayor de la cal dolomítica. (3 - 194)

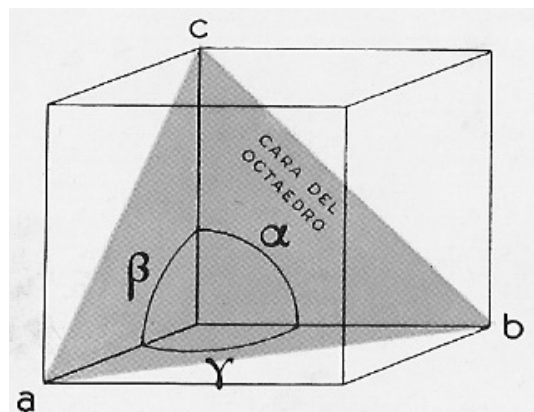


Fuente : Robert Boynton. **Chemistry and technology of lime and limestone.** Pág.194

### SISTEMA CÚBICO

El poliedro fundamental es el cubo, forma sencilla y cerrada, como todas las de este sistema, integrada por seis caras equivalentes y normales a los ejes cuaternarios; sus aristas son los ejes cristalográficos del sistema, formando tres ángulos rectos, o sea  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . (4 - A3)

Figura 6. **Poliedro fundamental : cubo**



Fuente : M Font. **Atlas de Mineralogía.** Pág.A-3

### 1.1.3 Propiedades químicas de la caliza y la cal

#### 1.1.3.1 Composición y propiedades químicas de la caliza

La caliza es una roca compuesta por lo menos de 50% de carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$ , con porcentajes variables de impurezas. Sin embargo, generalmente se considera que la caliza es una roca calcárea estratificada compuesta principalmente del mineral calcita, que por calcinación da la cal viva del comercio. En esta forma, se encuentran en todo el mundo calizas de diversos grados de pureza. Las rocas clasificadas como calizas comerciales contienen cantidades variables de carbonato de magnesio; cuando éste se halla en cantidad inferior a 5%, se dice que la caliza es *rica en calcio*; si está en proporción mayor de 5%, se dice que la piedra es *magnesiana*. Una caliza que contenga entre 30 y 45% de magnesio se clasifica como *dolomítica*. La verdadera caliza dolomítica se compone del mineral dolomita, carbonato doble de magnesio y calcio ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), que contiene aproximadamente 46% de carbonato de magnesio. (6-428). La dolomita pura es 54.3%  $\text{CaCO}_3$  y 45.7%  $\text{MgCO}_3$ , o, descrito de otra manera, está compuesta de 30.4% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), 21.8% de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y 47.8% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Para fines prácticos, las calizas ricas en calcio de alta calidad contienen 97 – 99 %  $\text{CaCO}_3$  y las dolomíticas 40 – 43%  $\text{MgCO}_3$  con un contenido de  $\text{CaCO}_3$  levemente mayor al teórico y con 1 – 3% de impurezas. (3- 9)

Se ha discutido mucho si  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  es un compuesto químico, una solución sólida o una mezcla mecánica. Las investigaciones realizadas han reunido pruebas contradictorias y no ha sido posible explicar satisfactoriamente la naturaleza de esta sustancia cristalina. (6-432)

Los carbonatos no son ni cercanamente tan reactivos como las óxidos e hidróxidos de calcio, por lo tanto, excepto por su papel como materia prima para la obtención de cal, sus propiedades físicas son mucho más significativas que sus características químicas.



Su propiedad química predominante es que se pueden descomponer térmicamente en cal.

Las calizas altas en calcio y dolomíticas se encuentran entre las sustancias más estables químicamente. La descomposición nunca ocurre a temperaturas ordinarias (de hecho, en un amplio rango de temperatura desde el cero absoluto hasta aproximadamente 600°C). (3-29)

### **1.1.3.2 Propiedades químicas de la cal**

Tanto la cal viva como la cal hidratada son bastante estables, aunque no tanto como la caliza. La cal viva es completamente estable a cualquier temperatura, es vulnerable únicamente al agua, incluso la humedad del aire produce un efecto desestabilizante. Reacciona químicamente con ácidos, otros compuestos y elementos químicos para formar diferentes compuestos de calcio y magnesio.

Las cales dolomíticas son levemente más estables que las altas en calcio, por lo que no absorben humedad tan rápidamente. La dolomita quemada es completamente estable bajo la mayoría de las condiciones, excepto por reactividad lenta con ácidos fuertes y concentrados.

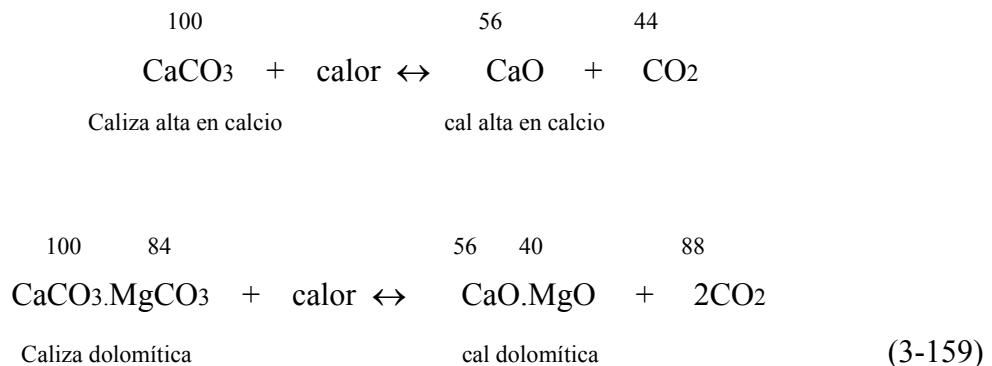
La cal viva tiene una capacidad de absorción de humedad de al menos 24.3% de su peso. Este porcentaje de absorción varía grandemente dependiendo de su reactividad química y de la concentración de agua o vapor de agua. El porcentaje de la capacidad de absorción de agua para la cal dolomítica es mucho menor que el de la cal alta en calcio. (3 – 210)

Para todos los fines prácticos, el CO<sub>2</sub> seco no reacciona con la cal viva a temperaturas atmosféricas ordinarias, pero si se incrementa la temperatura, la recarbonatación empieza lentamente a aproximadamente 290°C. No ocurre adsorción significativa de CO<sub>2</sub> hasta aproximadamente 400°C; empezando a aproximadamente 600°C la afinidad de la cal por el CO<sub>2</sub> es bastante pronunciada y la reacción es rápida. En todo caso, la recarbonatación completa, incluso a temperaturas elevadas, no ocurre, porque la adsorción es un fenómeno superficial en el cual una costra de CaCO<sub>3</sub> se forma gradualmente alrededor de la partícula de CaO. Los porcentajes de recarbonatación dependen del tamaño de partícula, con mayor adsorción de CO<sub>2</sub> para las partículas pequeñas. En las cales dolomíticas, únicamente se recarbonata el CaO. (3 – 218)

#### 1.1.4 Comportamiento de la caliza en la calcinación

La reacción de calcinación es probablemente la más básica y aparentemente la más simple de todas las reacciones químicas. Pero, aún así, hay muchas complejidades concernientes a esta reacción. Existen numerosas variables que requieren métodos de prueba y error para lograr un comportamiento eficiente.

Planteada químicamente con pesos moleculares, esta reacción reversible tanto para la cal alta en calcio como para la dolomítica, se representa como sigue :



Existen tres factores esenciales en la cinética de la descomposición de la caliza :

- a) La piedra debe ser calentada hasta la temperatura de disociación de los carbonatos.
- b) Esta temperatura mínima debe tener cierto período de duración.
- c) El gas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que se desprende debe ser removido.

#### **1.1.4.1 Temperatura de disociación**

Según varios investigadores, para la calcita la temperatura de disociación es de  $898^\circ\text{C}$  ( $1648^\circ\text{F}$ ) a 760 mm Hg de presión para una atmósfera con 100% de  $\text{CO}_2$ . La temperatura de la dolomita no es tan clara. El  $\text{MgCO}_3$  se disocia a una temperatura mucho más baja, de  $402$  a  $480^\circ\text{C}$  ( $756 - 896^\circ\text{F}$ ).

Ya que la proporción de  $\text{MgCO}_3$  a  $\text{CaCO}_3$  difiere en las diferentes especies de calizas magnesianas y dolomíticas, la temperatura de disociación naturalmente varía también y es mucho más difícil de calcular. Diferencias en la estructura cristalina de la piedra también se suman a la disparidad de datos. El  $\text{MgCO}_3$  de la dolomita se descompone a temperatura mayor que la magnesita natural. Se ha detectado disociación de la dolomita a aproximadamente  $510^\circ\text{C}$ , pero no se observa descomposición considerable hasta  $590^\circ\text{C}$ . También se ha encontrado que el principio de la disociación se encuentra de  $500$  a  $750^\circ\text{C}$  para tres dolomitas. Un buen valor promedio para la disociación completa a 760 mm Hg de presión es una atmósfera con 100% de  $\text{CO}_2$  es  $725^\circ\text{C}$ , el  $\text{CaCO}_3$  de la dolomita se podría adherir al mayor valor, representando una descomposición de dos etapas.

Como resultado de estos diferentes puntos de disociación, el  $\text{MgO}$  es usualmente y necesariamente quemado en gran proporción antes de que se forme el  $\text{CaO}$ . Aunque el  $\text{CaO}$  es quemado levemente, el  $\text{MgO}$  fuertemente quemado produce una cal viva más

densa y con menor reactividad que una caliza alta en calcio calcinada a la misma temperatura. (3 – 161)

Se ha descubierto que un incremento en la temperatura de tan solo 20°C ejerce mayor influencia en la calcinación que extendiendo el tiempo de quemado de 2 – 10 horas. La temperatura óptima para obtener la mayor eficiencia en la calcinación varía con los diferentes tipos de piedra y puede ser determinado con exactitud solamente por experimentación. (3 – 169)

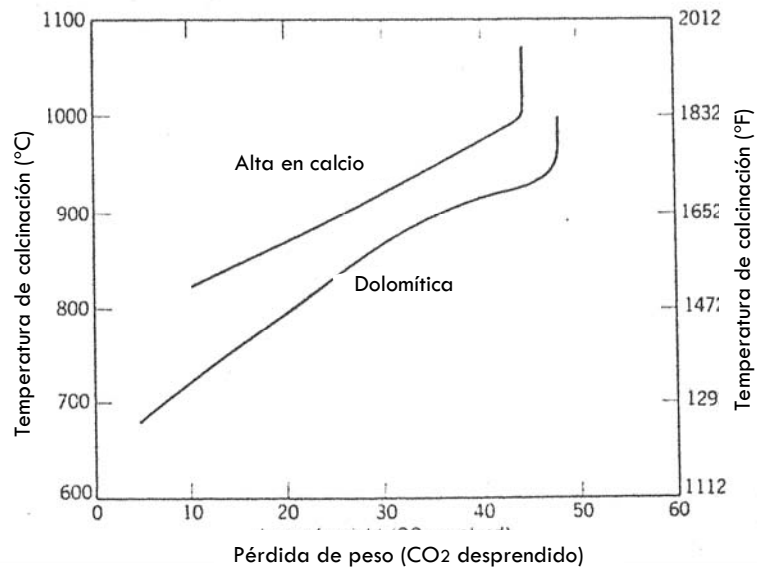
#### **1.1.4.2 Pérdida de peso**

En la descomposición completa (100%) de la calcita pura, hay una pérdida de peso teórica del 44%, a medida que se desprende el CO<sub>2</sub>. Esto se llama pérdida por ignición, y el comportamiento se presenta en la figura 7.

Con la dolomita se observa una pérdida mayor de peso, ya que el carbonato de magnesio puro libera 52.2 % de su peso como CO<sub>2</sub> gaseoso. De esta manera, entre mayor es la cantidad de MgCO<sub>3</sub> en calizas dolomíticas y magnesianas, mayor es la pérdida de peso.

La calcinación completa no implica cero CO<sub>2</sub> en la cal. Investigadores han confirmado que cero CO<sub>2</sub> es virtualmente imposible de obtener, incluso en el laboratorio. Incluso si la caliza se ha quemado completamente, de manera que no es posible que en el centro existan áreas carbonatadas, existirá al menos una ligera adsorción superficial de CO<sub>2</sub>, debido a la recarbonatación por los gases de combustión cubriendo a la cal en el horno. (3 - 167)

Figura 7. **Pérdida de peso con incremento de temperatura arriba del punto de disociación (piedra de ¼ de pulgada calcinada bajo presión parcial de CO<sub>2</sub> correspondiente a una concentración del 25% de CO<sub>2</sub>)**



Fuente : Robert Boynton. **Chemistry and technology of lime and limestone.** Pág.167

### 1.1.5 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la caliza y la cal

Los procedimientos para la examinación física se pueden obtener de dos fuentes principales : la Sociedad Americana para la Examinación de Materiales (ASTM) y la Asociación Americana de Oficiales de Autopistas del Estado. Estas dos organizaciones describen los procedimientos explícitos para el análisis de caliza y dolomita.

Para la determinación del tipo de impurezas y de calcita en las calizas y dolomitas, se utilizan técnicas de difracción de rayos X, análisis térmicos diferenciales y por el uso de un microscopio electrónico.

Las pruebas físicas están diseñadas de acuerdo al uso que se le dará a la roca. Para la selección de la roca de carbono se deben tomar en cuenta las siguientes propiedades físicas : tipo de roca, gravedad específica aparente, porosidad aparente, módulo de ruptura, fuerza de impacto, constante dieléctrica, resistividad eléctrica, conductividad térmica. (1)

El análisis de una cal rica en calcio, viva o hidratada, no es completo sin una determinación del índice de cal activa; esto es: la fracción de óxido de calcio disponible para la actividad química inmediata que se necesita en un proceso químico de neutralización. El ensayo A.S.T.M. C25-47 se vale de la formación de sacarato de calcio. A las temperaturas elevadas de la calcinación, las impurezas de sílice y alúmina están químicamente combinadas con parte del óxido de calcio formando silicatos y calcio y aluminio, sustancias no disponibles para la actividad química necesitada. De manera análoga, la cal que ha estado expuesta al aire se ha carbonatado en parte y su contenido de cal disponible o cal activa ha disminuido. (6 - 434)

#### **1.1.5.1 Método de análisis térmico**

El análisis térmico abarca a los grupos de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.

Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en la investigación de productos industriales tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales.

Estos métodos incluyen la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). (1)

Tabla I. **Resumen de técnicas de análisis térmicos**

<b>Técnica</b>	<b>Variable de respuesta</b>	<b>Aplicaciones típicas</b>
Calorimetría de barrido diferencial ( <i>Differential scanning calorimetry</i> ) DSC	Calor y temperatura de transición y reacción.	Cinética de reacción, análisis de pureza.
Análisis térmico diferencial ( <i>Differential thermal analysis</i> ) DTA	Temperaturas de transición y de reacción.	Diagramas de fase, estabilidad térmica.
Análisis termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric analysis</i> ) TGA	<i>Cambio de peso.</i>	<i>Estabilidad térmica, análisis de composición.</i>
Análisis termomecánico ( <i>Thermomechanical analysis</i> ) TMA	Cambios de dimensión y de viscosidad.	Temperaturas de ablandamiento, coeficientes de expansión.

Tabla I. **Resumen de técnicas de análisis térmicos** (continuación)

<b>Técnica</b>	<b>Variable de respuesta</b>	<b>Aplicaciones típicas</b>
Análisis mecánico – dinámico ( <i>Dynamic mechanical analysis</i> ) DMA	Módulos, hidratación y comportamiento viscoelástico.	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica.
Análisis de producción de gases ( <i>Evolved gas analysis</i> ) EGA	Cantidad de gases producidos de una reacción con calor inducido.	Análisis de componentes orgánicos volátiles.

Fuente : Hobart Willard, **Instrumental Methods of Analysis** . Pág. 761

Poco a poco, las técnicas de análisis térmico y de calorimetría se están haciendo imprescindibles en amplios sectores industriales. Su uso permite conocer el comportamiento térmico de la materia sea cual sea su composición. La gran diversidad de técnicas que se ubican dentro de este campo le confiere el atractivo de la diversidad y la posibilidad de abordar los temas más diversos como puede ser desde la identificación del propio material hasta determinar sus propiedades térmicas, y desde conocer su estabilidad térmica de un determinado compuesto hasta definir el riesgo de un proceso reactivo. Asimismo, ofrece la posibilidad de trabajar con muestras de unos pocos miligramos y un tiempo de análisis de unas pocas horas, hasta simular el proceso industrial. (8)



### **1.1.5.1.1 Análisis termogravimétrico**

En un análisis termogravimétrico, se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1 200 °C. Una gráfica de la masa en función de la temperatura (un termograma o curva de descomposición térmica) proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa.

El aparato necesario para realizar un análisis termogravimétrico incluye : una balanza analítica sensible, un horno, un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno y un registrador que proporcione una gráfica de la masa de la muestra en función de la temperatura. A menudo, se necesita equipo auxiliar para proporcionar una atmósfera inerte alrededor de la muestra.

El horno de un aparato termogravimétrico está programado por lo general para aumentar la temperatura en forma lineal a una velocidad preestablecida (típicamente de 0.5 a 25°C/min). El intervalo de temperatura para la mayoría de los instrumentos va desde la temperatura ambiente hasta 1 200°C. Las temperaturas se establecen por medio de una termocopla localizada tan cerca de la muestra como sea posible. El aislamiento y enfriamiento del exterior del horno es necesario para evitar la transferencia de calor a la balanza. (13)

Una explicación simple de la evaluación de una muestra por medio del TGA se describe a continuación : se coloca una muestra en un recipiente tarado, el cual está conectado por medio de un dispositivo, a una microbalanza; el contenedor de la muestra se coloca en un horno capaz de alcanzar temperaturas altas. El dispositivo mide el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente y luego continúa monitoreando cambios en el peso de la muestra (ya sean pérdidas o ganancias), mientras se le aplica calor. Las pruebas de TGA se pueden correr en un rango determinado de temperaturas o

isotérmicamente. El perfil típico de pérdida de temperatura es analizado tanto para la cantidad como para el porcentaje de pérdida de peso a cualquier temperatura dada. Asimismo se puede determinar el porcentaje de material residual que no reaccionó a una temperatura final y las temperaturas de degradación de una muestra. (13)

Los instrumentos comerciales constan de :

- a) Una balanza analítica sensible : debe ser capaz de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van de 1 gramo hasta 100 gramos.
- b) Un horno : el intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se utilizan en la termogravimetría va desde temperatura ambiente hasta 1 500°C . A menudo se puede variar la velocidad de calentamiento o enfriamiento.
- c) Un sistema de purga para proporcionar un sistema inerte: normalmente su utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis.
- d) Un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos (1)

#### **1.1.5.1.1.1 Control del instrumento y manipulación de resultados**

Las temperaturas registradas dan la temperatura real de la muestra. Las termobalanzas modernas utilizan normalmente un ordenador para el control de la temperatura. El microprocesador utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada en la memoria ROM para ajustar el potencial del calentador.

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y oxidación, y por procesos tales como la vaporización, sublimación y descomposición. (1)

#### **1.1.5.1.1.2 Aplicaciones de los métodos termogravimétricos**

Los métodos térmicos diferenciales encuentran gran utilización para establecer la composición de productos naturales y manufacturados. El número de aplicaciones es considerable; a continuación se ilustran algunas de ellas.

*Substancias inorgánicas.* Las medidas térmicas diferenciales han sido muy utilizadas para los estudios relacionados con el comportamiento térmico de compuestos inorgánicos tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicas y vidrios. Se obtiene información acerca de procesos tales como fusión, desolvatación, deshidratación, oxidación, reducción, adsorción, degradación y reacciones en estado sólido. Una de las más importantes aplicaciones, es la generación del diagrama de fases y el estudio de las transiciones de fase.

*Compuestos orgánicos.* El método térmico diferencial proporciona una alternativa simple y precisa para establecer el punto de fusión, ebullición y descomposición de los compuestos orgánicos. Por lo general, los datos resultan más consistentes y reproducibles que los obtenidos con un bloque caliente, un baño de aceite o un tubo capilar.

*Polímeros.* Los métodos térmicos diferenciales han sido muy utilizados para el estudio y caracterización de polímeros. Evidentemente, estos métodos pueden utilizarse para el análisis cualitativo en las mezclas de polímeros. (12- 689)

## 1.2 Antecedentes

Se han realizado diversos estudios concernientes al proceso de calcinación por parte de estudiantes de la facultad de Ingeniería Química que realizaron su trabajo de graduación asesorados por el Ing. Qco. César García del Centro de Investigaciones de Ingeniería/ USAC.

Entre los estudios que se relacionan directamente con este trabajo de investigación, se encuentra el realizado por el Ing. Manuel de León (1990) en el que determinó que la conversión máxima de caliza dolomítica con un tamaño de partícula de 100 – 150 mesh a una temperatura de 850°C y durante un tiempo de calcinación de tres horas es de 76.95%.

En 1996 el Ing. Byron Aguilar trabajó a una temperatura de 700°C con el fin de determinar el tamaño de partícula óptimo de la caliza y concluyó que para un tiempo de calcinación cualquiera, el porcentaje de conversión de una roca grande es menor que el de una pequeña.

La Inga. Verónica López (1996) trabajó con calizas dolomíticas con diferente contenido de carbonato de magnesio variando temperaturas y tiempos de calcinación; determinó que se obtiene la mayor conversión a una temperatura de 850°C sin importar el tiempo de calcinación y contenido de  $MgCO_3$ .

En 1997 el Ing. Hugo Montenegro determinó que el porcentaje de carbonato de magnesio en las calizas dolomíticas afecta significativamente la conversión de la caliza a cal viva.

El Ing. Jorge Quiroa (2003) investigó la relación existente entre la densidad de la cal con diferentes grados de conversión a una temperatura de 700°C, en su estudio concluyó

que el grado de calcinación denota un cambio en la densidad aparente de la cal y que el grado de conversión aumenta conforme el tiempo de calcinación. (10 – 47)

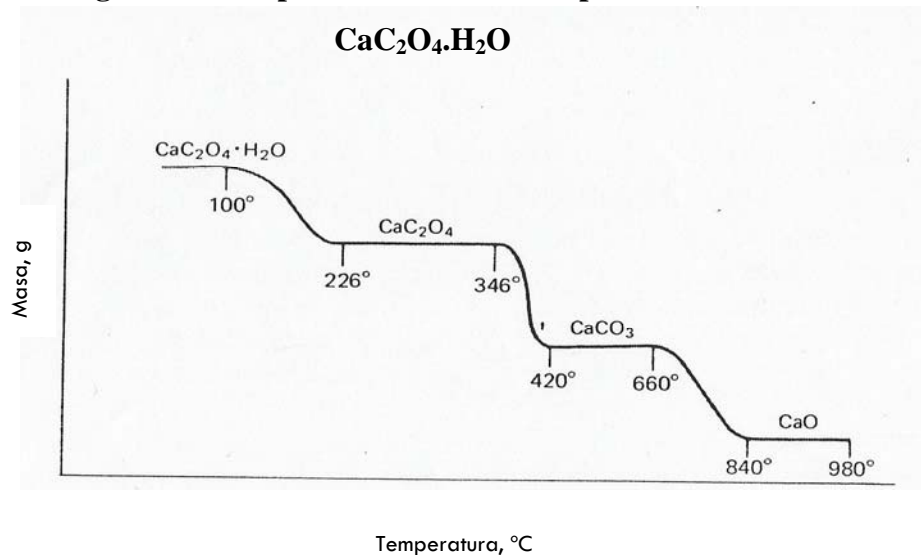
En el último estudio, realizado por el Ing. Hugo Gálvez, se estableció que se obtiene una conversión mayor al 94% en períodos menores a 5 horas a una temperatura de 850°C. Para este estudio, se utilizaron tres tipos de caliza : alta en calcio, magnésiana y dolomítica, determinando que existe alta correlatividad matemática para la relación entre el porcentaje de conversión y la densidad aparente de las calizas calcinadas durante períodos de calcinación de 2, 3, 5, 7 y 10 horas a temperatura constante. (5 – 53)

Asimismo, se han realizado trabajos de graduación para investigar el efecto de la incorporación de carbón vegetal en el proceso de calcinación; tanto la Inga. María Morales (1990) como el Ing. Edy Pérez (1991) y el Ing. José Gabriel May (1997) determinaron que el porcentaje de conversión de la piedra caliza aumenta al utilizar carbón vegetal como coadyuvante energético en un período de calcinación de 3 a 5 horas y que el incremento es directamente proporcional al poder calorífico del carbón pero independiente del porcentaje añadido del mismo y del tamaño de partícula de la piedra.

Respecto a estudios de termogravimetría, se ha encontrado que funcionan como una herramienta útil para la caracterización y comportamiento térmico de ciertos materiales, los cuales muestran variación de su peso en función de la temperatura.

En la figura 8 se muestra un termograma del oxalato de calcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a una velocidad de 5°C/min. Las regiones horizontales bien definidas corresponden a los intervalos de temperatura en los cuales los compuestos de calcio que se indican son estables. Esta figura ilustra una de las importantes aplicaciones de la termogravimetría : definir las condiciones térmicas necesarias para producir una forma pura ponderable para la determinación gravimétrica de una especie química. (12 – 685)

Figura 8. Termograma correspondiente a la descomposición del oxalato de calcio



Fuente : Douglas Skoog. **Análisis Instrumental**. Pág.685

La última sección de la gráfica de la figura 8 muestra el comportamiento termogravimétrico del carbonato de calcio a una presión de 760 mm Hg, del cual se puede concluir que la conversión inicia a los 660° C y a partir de los 840°C se observa una variación de peso casi nula, lo que indica que la muestra ha alcanzado su máxima conversión y a partir de esta temperatura, la velocidad de reacción es más lenta.

Actualmente, los métodos termogravimétricos se han utilizado principalmente para la identificación de polímeros y sus mecanismos de descomposición. (12 – 686)

### **1.2.1 Termogramas en función de una propiedad física del material**

Los estudios termogravimétricos se basan generalmente en la variación de peso del material analizado en función de la temperatura de reacción o de calentamiento, sin embargo, la simple pérdida o ganancia de peso no proporciona mucha información en cuanto a un posible cambio en las propiedades fisicoquímicas de dicho material. *Por esta razón, es necesario relacionar la temperatura de reacción con una propiedad intrínseca del material, como lo es la densidad;* con un termograma en función de la densidad absoluta se espera encontrar zonas de variación más diversas que se puedan relacionar de alguna manera con un cambio en la estructura cristalina de las calizas durante su proceso de calcinación a diferentes temperaturas.

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 Metodología de investigación**

#### **2.1.1 Revisión de antecedentes**

El estudio se realizó basado en trabajos de graduación realizados en años anteriores (ver sección 1.2) referentes al proceso de calcinación y a la metodología utilizada para realizar análisis termogravimétricos, la cual se encuentra detallada en varios libros de análisis químico consultados (ver sección de Referencias).

#### **2.1.2 Localización del experimento**

La parte experimental de la investigación se realizó en el Laboratorio Químico y el Centro Tecnológico de Cementos Progreso Planta La Pedrera (zona 6, ciudad de Guatemala) y en el Laboratorio de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería / USAC.

### **2.2 Metodología Experimental**

#### **2.2.1 Materiales, equipo y reactivos**

##### **2.2.1.1 Materiales**

- 5 lb de rocas caliza con 1.13 % de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) (identificada como caliza alta en calcio)



- 5 lb de rocas caliza con 16.67 %  $MgCO_3$  (identificada como caliza magnesiana).
- 5 lb de rocas caliza con 44.60 %  $MgCO_3$  (identificada como caliza dolomítica).
- Querosina libre de agua
- Papel filtro marca Whatman # 40

### **2.2.1.2 Equipo**

- Trituradora de quijadas marca “Braun Chipmunk” de hierro colado, 220V.
- Pulverizadora de discos (diámetro = 22.5 cm) marca “BICO” de hierro colado. 220 V
- Vibrador para serie de tamices marca Wilson. 0 – 15 rpm. 120 V
- Serie de tamices marca Gilson USA, ASTM E-11 specification. (Mesh # 8, 16, 30, 50, 80, 100)
- Balanza analítica marca Mettler modelo AE 200 con resolución de 0.0001 gramos. Rango 0 – 200 g, 120 V
- Horno marca VWR Scientific Products modelo 135 OG. Dimensiones internas : 42 cm x 45 cm . 120 V
- Mufla marca Termolyne Type 30400. Temperatura máxima : 1 500°C. Dimensiones internas : 33 cm x 34 cm
- Titulador electrónico marca Brinkman Metrohm modelo 775 Dosimat con agitador magnético

### **2.2.1.2.1 Cristalería**

- Cápsulas de porcelana marca Coors; diámetro 10 cm, profundidad 2 cm.
- Matraz de Le Chatelier marca Gilson, según especificaciones ASTM C 188-95
- Embudo de plástico
- Espátula
- Varilla de vidrio
- Vidrio de reloj
- Beaker 400 ml marca Kimax
- Erlenmeyer 250 ml marca Pyrex
- Probeta 50 ml marca Pyrex
- Pipeta 25 ml marca Blau Brand
- Balón de aforo 250 ml, 1 L, 2 L, marca Pyrex

### **2.2.1.3 Reactivos**

- Sílica gel
- EDTA (ácido etilendiaminotetracético) 0.05 M
- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado; al 60% y al 1%
- Buffer pH 10 (cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) + hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ))
- Hidróxido de potasio (KOH) 20%
- Trietanolamina 20%
- Zinc metálico puro
- Indicador negro de ericromo T (NET)
- Indicador mixto (timolftaleína + calceína)

## **2.2.2 Factores evaluados**

- 2.2.2.1 Efecto de la temperatura de calentamiento y la cantidad de magnesio de las calizas en la reacción de calcinación
- 2.2.2.2 Efecto de la temperatura de calentamiento y la cantidad de magnesio en la densidad de las calizas durante la reacción de calcinación.
- 2.2.2.3 Efecto de la temperatura de calentamiento y la cantidad de magnesio en el porcentaje de calcio y de magnesio formado durante la calcinación.

## **2.2.3 Variable de respuesta**

- 2.2.3.1 Termograma del peso residual de las muestras en función de la temperatura de calcinación.
- 2.2.3.2 Densidad real de las muestras en función de la temperatura de calcinación.
- 2.2.3.3 Porcentaje de calcio y de magnesio en función de la temperatura de calcinación.
- 2.2.3.4 Proporción de calcio/magnesio en función de la temperatura de calcinación para cada una de las calizas analizadas.

## **2.2.4 Tratamientos**

Se utilizaron tres tipos de piedra caliza con diferente contenido de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ).

**Tabla II.** Contenido de carbonato de calcio y de carbonato de magnesio de las muestras evaluadas<sup>1</sup>

<b>Muestra</b>	<b>% CaCO<sub>3</sub> inicial</b>	<b>% MgCO<sub>3</sub> inicial</b>	<b>Relación (Ca/Mg) inicial</b>	<b>Pérdida de peso (g) al fuego por ignición (950°C)</b>
Caliza alta en calcio	97.31	1.13	119.63	42.47
Caliza magnesiana	81.29	16.67	6.77	44.07
Caliza dolomítica	53.22	44.60	1.66	46.47

Las muestras fueron evaluadas durante la reacción de calcinación a nueve temperaturas distintas : 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C .

De este modo se tiene:

No. Tratamientos = 3 tipos de caliza x 9 temperaturas de evaluación  
= 27

No. Repeticiones de cada tratamiento = 3

No. Total de tratamientos = 81

---

<sup>1</sup> Determinado por medio de la técnica de difracción de rayos X para el calcio y magnesio, realizada en el laboratorio del Centro Tecnológico de Cementos Progreso.

**Tabla III.** Tratamientos evaluados para la realización del termograma de la reacción de calcinación de tres tipos de piedra caliza

<b>Codificación (Y<sub>ij</sub>)</b>	<b>Muestra de caliza (gramos)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Repeticiones (Y<sub>ijk</sub>)</b>		
Y <sub>11</sub>	alta en calcio	500	Y <sub>111</sub>	Y <sub>112</sub>	Y <sub>113</sub>
Y <sub>12</sub>	alta en calcio	550	Y <sub>121</sub>	Y <sub>122</sub>	Y <sub>123</sub>
Y <sub>13</sub>	alta en calcio	600	Y <sub>131</sub>	Y <sub>132</sub>	Y <sub>133</sub>
Y <sub>14</sub>	alta en calcio	650	Y <sub>141</sub>	Y <sub>142</sub>	Y <sub>143</sub>
Y <sub>15</sub>	alta en calcio	700	Y <sub>151</sub>	Y <sub>152</sub>	Y <sub>153</sub>
Y <sub>16</sub>	alta en calcio	750	Y <sub>161</sub>	Y <sub>162</sub>	Y <sub>163</sub>
Y <sub>17</sub>	alta en calcio	800	Y <sub>171</sub>	Y <sub>172</sub>	Y <sub>173</sub>
Y <sub>18</sub>	alta en calcio	850	Y <sub>181</sub>	Y <sub>182</sub>	Y <sub>183</sub>
Y <sub>19</sub>	alta en calcio	900	Y <sub>191</sub>	Y <sub>192</sub>	Y <sub>193</sub>
Y <sub>21</sub>	magnesiana	500	Y <sub>211</sub>	Y <sub>212</sub>	Y <sub>213</sub>
Y <sub>22</sub>	magnesiana	550	Y <sub>221</sub>	Y <sub>222</sub>	Y <sub>223</sub>
Y <sub>23</sub>	magnesiana	600	Y <sub>231</sub>	Y <sub>232</sub>	Y <sub>233</sub>
Y <sub>24</sub>	magnesiana	650	Y <sub>241</sub>	Y <sub>242</sub>	Y <sub>243</sub>
Y <sub>25</sub>	magnesiana	700	Y <sub>251</sub>	Y <sub>252</sub>	Y <sub>253</sub>
Y <sub>26</sub>	magnesiana	750	Y <sub>261</sub>	Y <sub>262</sub>	Y <sub>263</sub>
Y <sub>27</sub>	magnesiana	800	Y <sub>271</sub>	Y <sub>272</sub>	Y <sub>273</sub>
Y <sub>28</sub>	magnesiana	850	Y <sub>281</sub>	Y <sub>282</sub>	Y <sub>283</sub>
Y <sub>29</sub>	magnesiana	900	Y <sub>291</sub>	Y <sub>292</sub>	Y <sub>293</sub>

**Tabla III.** Tratamientos evaluados para la realización del termograma de la reacción de calcinación de tres tipos de piedra caliza (continuación)

<b>Codificación (Y<sub>ij</sub>)</b>	<b>Muestra de caliza (gramos)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Repeticiones (Y<sub>ijk</sub>)</b>		
Y <sub>31</sub>	dolomítica	500	Y <sub>311</sub>	Y <sub>312</sub>	Y <sub>313</sub>
Y <sub>32</sub>	dolomítica	550	Y <sub>321</sub>	Y <sub>322</sub>	Y <sub>323</sub>
Y <sub>33</sub>	dolomítica	600	Y <sub>331</sub>	Y <sub>332</sub>	Y <sub>333</sub>
Y <sub>34</sub>	dolomítica	650	Y <sub>341</sub>	Y <sub>342</sub>	Y <sub>343</sub>
Y <sub>35</sub>	dolomítica	700	Y <sub>351</sub>	Y <sub>352</sub>	Y <sub>353</sub>
Y <sub>36</sub>	dolomítica	750	Y <sub>361</sub>	Y <sub>362</sub>	Y <sub>363</sub>
Y <sub>37</sub>	dolomítica	800	Y <sub>371</sub>	Y <sub>372</sub>	Y <sub>373</sub>
Y <sub>38</sub>	dolomítica	850	Y <sub>381</sub>	Y <sub>382</sub>	Y <sub>383</sub>
Y <sub>39</sub>	dolomítica	900	Y <sub>391</sub>	Y <sub>392</sub>	Y <sub>393</sub>

### 2.2.5 Unidad experimental

La unidad experimental la constituyó una muestra de 10 gramos de piedra caliza con tamaño de partícula de 80 mesh contenida en una cápsula de porcelana.

### 2.2.6 Diseño experimental

Se utilizó el diseño experimental completamente al azar bifactorial, compuesto de 27 tratamientos con 3 repeticiones cada uno.

## 2.2.7 Manejo del experimento

### 2.2.7.1 Calibración del horno (mufla)

Se calibró el funcionamiento de la mufla con el fin de determinar la variación de temperatura del horno en función del tiempo de calentamiento (ver sección Anexos)

### 2.2.7.2 Preparación del material

Las piedras de caliza se molieron hasta obtener una partícula fina, se separó según el tamaño de grano por medio de un juego de tamices y se seleccionó el material que pasó a través del tamiz con mesh 80 y se retuvo en el tamiz con mesh 100. Su posterior almacenamiento se realizó en bolsas de polietileno herméticas para evitar la absorción de humedad en las muestras.

### 2.2.7.3 Manejo de las muestras

Se colocaron 9 cápsulas de porcelana con 10 gramos de muestra cada una ( $Y_{ijk}$ ), dentro del horno a una temperatura de 100°C durante dos horas para eliminar la humedad inicial; posteriormente se pesó cada una de las muestras junto con la cápsula respectiva previamente tarada ( $W_o$ ) y se colocaron dentro de la mufla a temperatura ambiente. Una vez colocadas las 9 cápsulas, se encendió la mufla y en el momento en que ésta alcanzó la temperatura de 500°C, se fijó ésta durante una hora; al finalizar este lapso se extrajo la primera muestra. Las sucesivas muestras se extrajeron luego de que la mufla alcanzó las siguientes temperaturas seleccionadas (600, 650, 700, 750, 800, 850 y 900°C) y de que se mantuvo cada una de éstas durante una hora; de manera que el procedimiento de muestreo se repitió cada 50°C hasta alcanzar los 900°C.

#### 2.2.7.4 Determinación de peso residual

Una vez que las muestras colectadas alcanzaron la temperatura ambiente dentro de una desecadora, se realizó la medición de peso residual ( $W_r$ ) de cada una de ellas, para determinar la pérdida de peso por calcinación que sufrieron. Inmediatamente después, se almacenó cada una de las muestras dentro de una bolsa de polietileno hermética con el fin de conservarla sin absorción de humedad para realizar la medición de densidad y porcentaje de calcio y magnesio el día siguiente.

#### 2.2.7.5 Determinación de densidad

Se midió la densidad real de cada una de las muestras obtenidas durante el experimento ( $Y_{ijk}$ ), por medio del Método Estándar para la Determinación de la Densidad de Cemento Hidráulico, según la norma ASTM C 188-95, en el cual se utilizó un matraz de Le Chatelier y querosina libre de agua. El tamaño de muestra utilizado para realizar esta medición fue de 5 gramos y el resto se utilizó para realizar la medición del porcentaje de calcio y magnesio, teniendo cuidado de homogenizar previamente cada una de las muestras.

#### 2.2.7.6 Determinación de la relación de calcio y magnesio de las muestras

El porcentaje de CaO y MgO de cada una de las muestras ( $Y_{ijk}$ ) se determinó por medio del Método Alternativo de Titulación con EDTA para Análisis de Óxido de Calcio y de Magnesio, según la norma ASTM C 25 – 96a adaptada por parte del equipo de laboratorio de Cementos Progreso (ver sección de anexos); para este análisis se utilizó 1 gramo de muestra. Posteriormente se realizó el cálculo estequiométrico del porcentaje de Ca y Mg y su relación proporcional (Ca/Mg) para cada una de las muestras, para graficar los resultados de la manera que muestra la figura.





### 3. RESULTADOS

**Tabla IV.** Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de PESO RESIDUAL en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Temperatura de calentamiento (°C)	Peso residual (g) de caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> )	Peso residual (g) de caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> )	Peso residual (g) de caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> )
500	9.9735	9.9838	9.9810
550	9.9575	9.9699	9.9493
600	9.9167	9.9111	9.8842
650	9.8186	9.8455	9.7909
700	9.2661	9.2080	9.1669
750	6.9020	6.8183	6.5727
800	6.8642	6.5686	6.2678
850	6.0129	5.9901	5.9106
900	5.7678	5.9650	5.5514

**Tabla V.** Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de DENSIDAD (ASTM C188-95) en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Temperatura de calentamiento (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) de caliza alta en calcio (< 5% MgCO <sub>3</sub> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) de caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) de caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> )
500	2.95	2.78	3.00
550	2.89	2.78	3.00
600	2.83	2.78	3.00
650	2.83	2.78	3.00
700	2.83	2.73	2.94
750	2.83	2.59	2.91
800	2.50	2.50	2.87
850	2.55	2.46	2.61
900	2.85	2.73	2.91

**Tabla VI.** Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de PORCENTAJE DE CALCIO (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Temperatura de calentamiento (°C)	Porcentaje de calcio en caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> )	Porcentaje de calcio en caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> )	Porcentaje de calcio en caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> )
500	38.79	38.04	21.17
550	39.31	38.39	21.63
600	39.48	38.41	21.87
650	39.75	39.12	22.08
700	41.83	40.84	23.12
750	51.11	48.24	31.71
800	53.37	50.93	32.22
850	53.76	52.17	32.65
900	55.51	53.15	33.55

**Tabla VII.** Promedio de las tres repeticiones realizadas para determinación de PORCENTAJE DE MAGNESIO (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Temperatura de calentamiento (°C)	Porcentaje de magnesio en caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> )	Porcentaje de magnesio en caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> )	Porcentaje de magnesio en caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> )
500	0.43	1.21	13.04
550	0.47	1.26	13.36
600	0.51	1.27	13.51
650	0.55	1.34	13.68
700	0.57	1.46	14.32
750	0.64	1.76	19.61
800	0.69	1.79	19.90
850	0.70	1.86	20.45
900	0.76	1.90	20.87

**Tabla VIII.** Datos de RELACIÓN CALCIO/MAGNESIO respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Temperatura de calentamiento (°C)	Relación calcio/magnesio en caliza alta en calcio (<5% MgCO <sub>3</sub> )	Relación calcio/magnesio en caliza magnesiana (5-30% MgCO <sub>3</sub> )	Relación calcio/magnesio en caliza dolomítica (30-45% MgCO <sub>3</sub> )
500	90.40	31.50	1.62
550	84.40	30.51	1.62
600	77.35	30.24	1.62
650	71.72	29.10	1.61
700	72.77	28.03	1.61
750	79.47	27.35	1.62
800	77.73	28.40	1.62
850	76.47	28.00	1.60
900	73.58	28.05	1.61

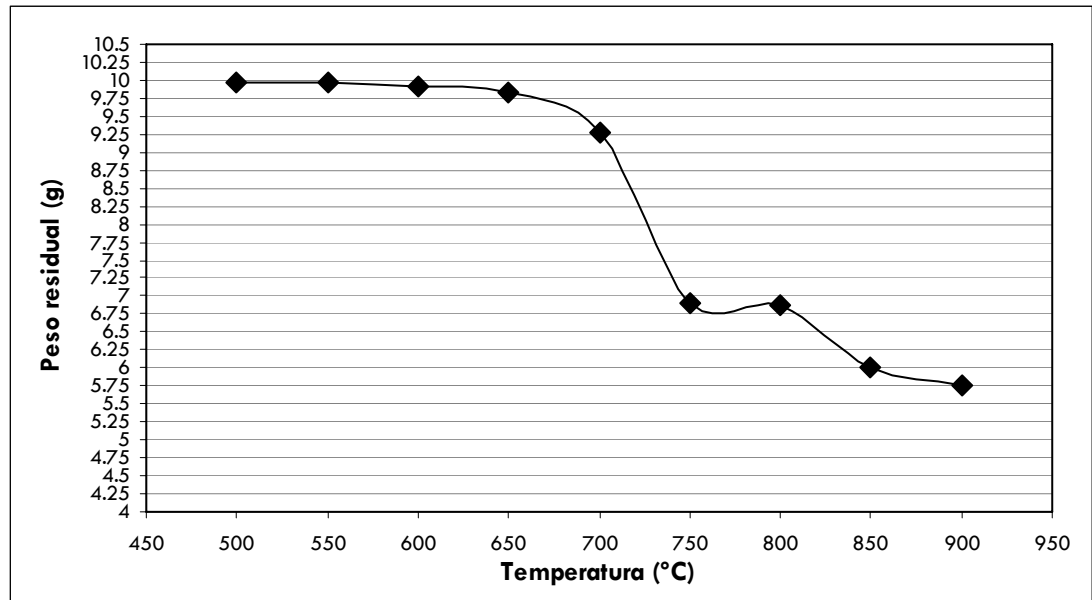
**Tabla IX.** Resultados del análisis de varianza de los datos de PESO RESIDUAL para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada
Bloques	2	0.0265098	0.0132594	3.46	---
Tipo de piedra	2	0.3806296	0.1903148	49.67	3.198
Temperatura	8	256.0587726	32.0073466	8352.88	2.148
Tipo de piedra x temperatura	16	0.6247907	0.0390494	10.19	1.8208
Error	52	0.1992585	0.0038319		
Total	80	257.2899613			

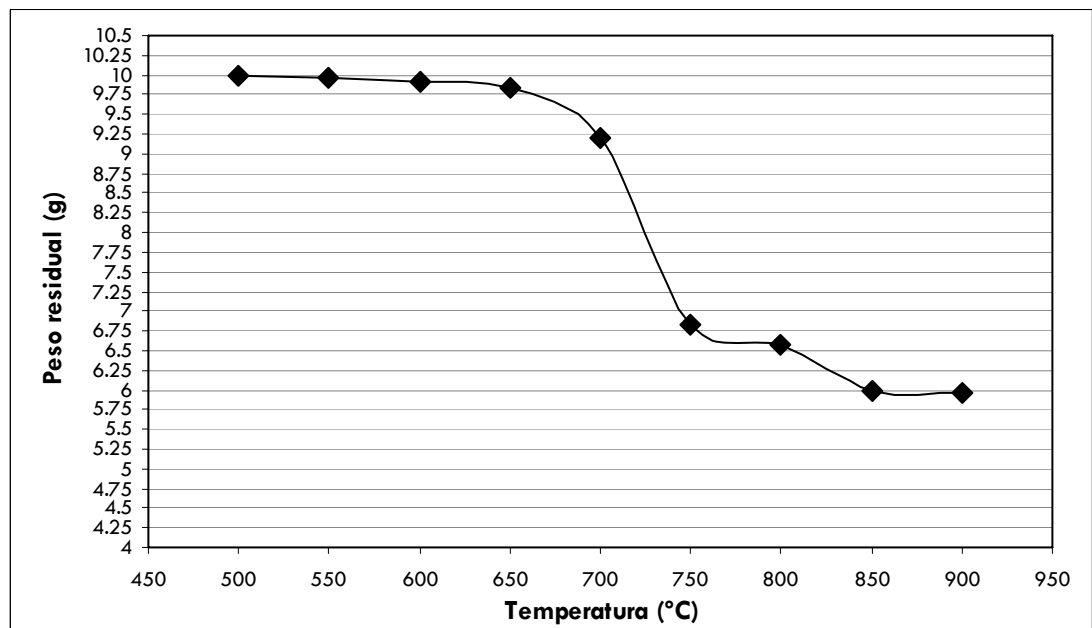
**Tabla X.** Resultados del análisis de varianza de los datos de DENSIDAD (ASTM C 188-95) para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

<b>Fuente de variación</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>F calculada</b>	<b>F tabulada</b>
Bloques	2	0.06977222	0.03488611	2.60	---
Tipo de piedra	2	0.75070185	0.37535093	27.98	3.198
Temperatura	8	1.17868889	0.14733611	10.98	2.148
Tipo de piedra x temperatura	16	0.15672593	0.00979537	0.73	1.8208
Error	52	0.69761111	0.01341560		
Total	80	2.85350000			

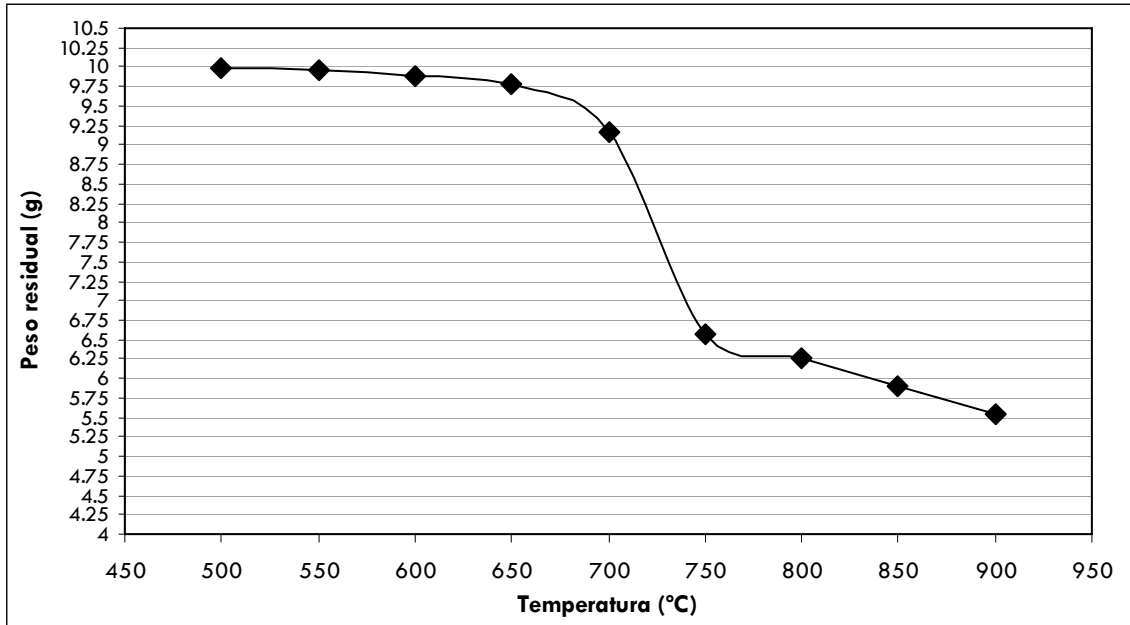
**Figura 9.** Termograma –comportamiento de *peso residual* en función de la temperatura de calentamiento- de la CALIZA ALTA EN CALCIO (< 5% MgCO<sub>3</sub>)



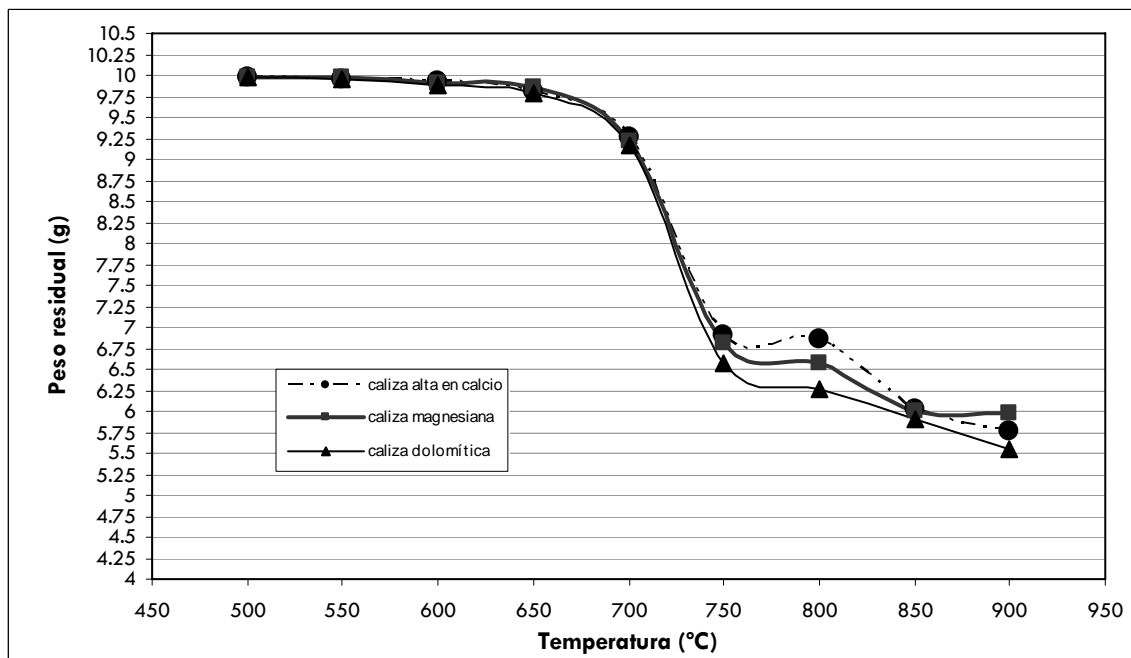
**Figura 10.** Termograma –comportamiento de *peso residual* en función de la temperatura de calentamiento- de la CALIZA MAGNESIANA (5-30% MgCO<sub>3</sub>)



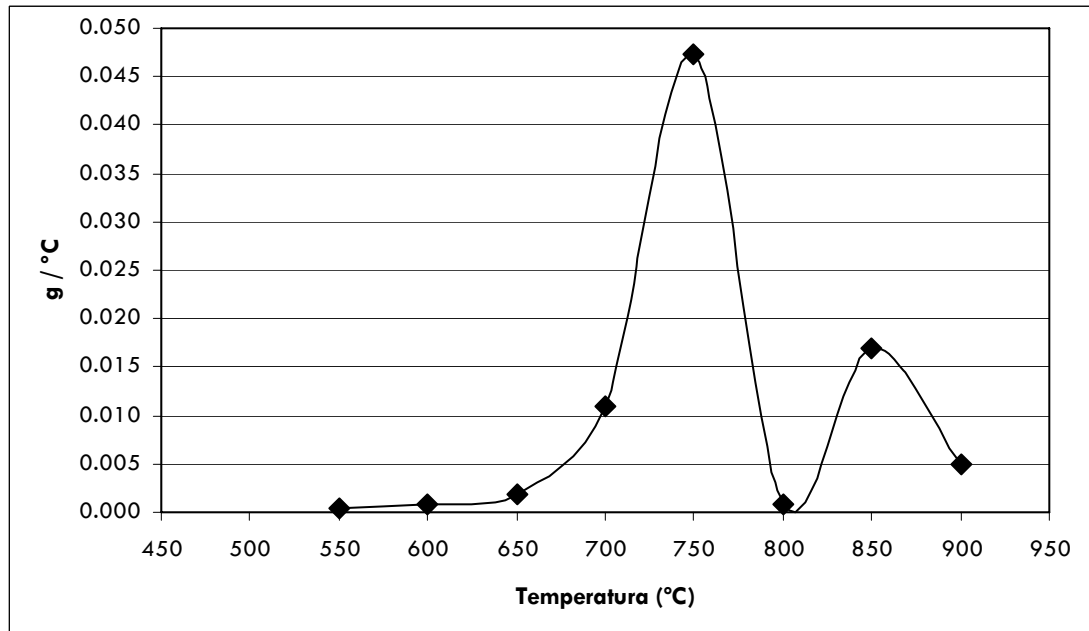
**Figura 11.** Termograma –comportamiento de *peso residual* en función de la temperatura de calentamiento- de la CALIZA DOLOMÍTICA (30-45%  $MgCO_3$ )



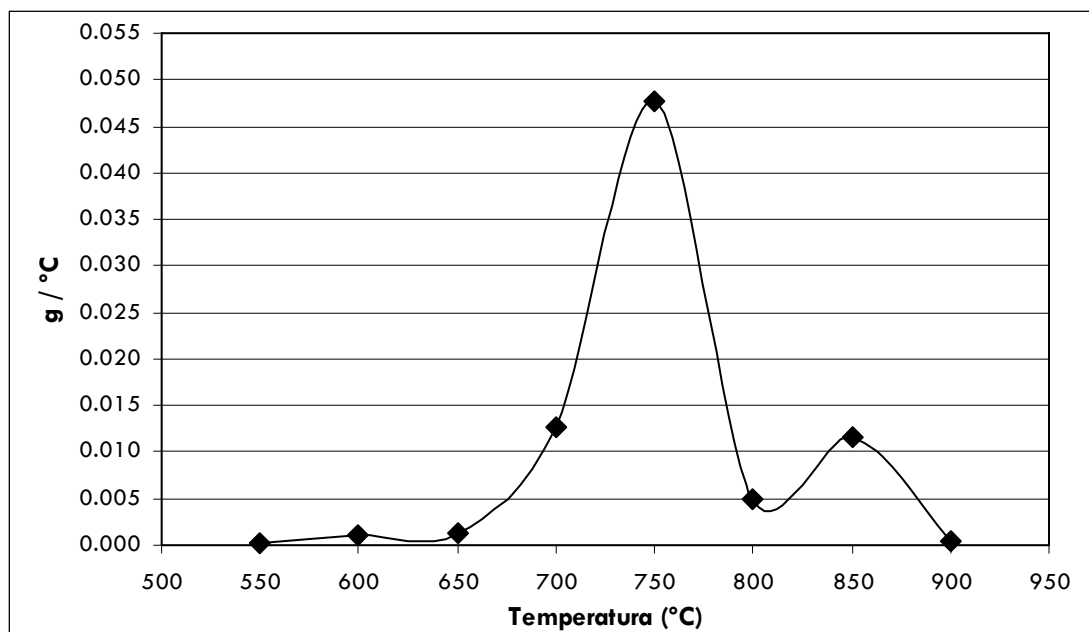
**Figura 12.** Gráfica comparativa de los termogramas de las tres calizas con diferente contenido de magnesio



**Figura 13.** Comportamiento de la *velocidad de pérdida de peso* en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA ALTA EN CALCIO (<5% MgCO<sub>3</sub>)

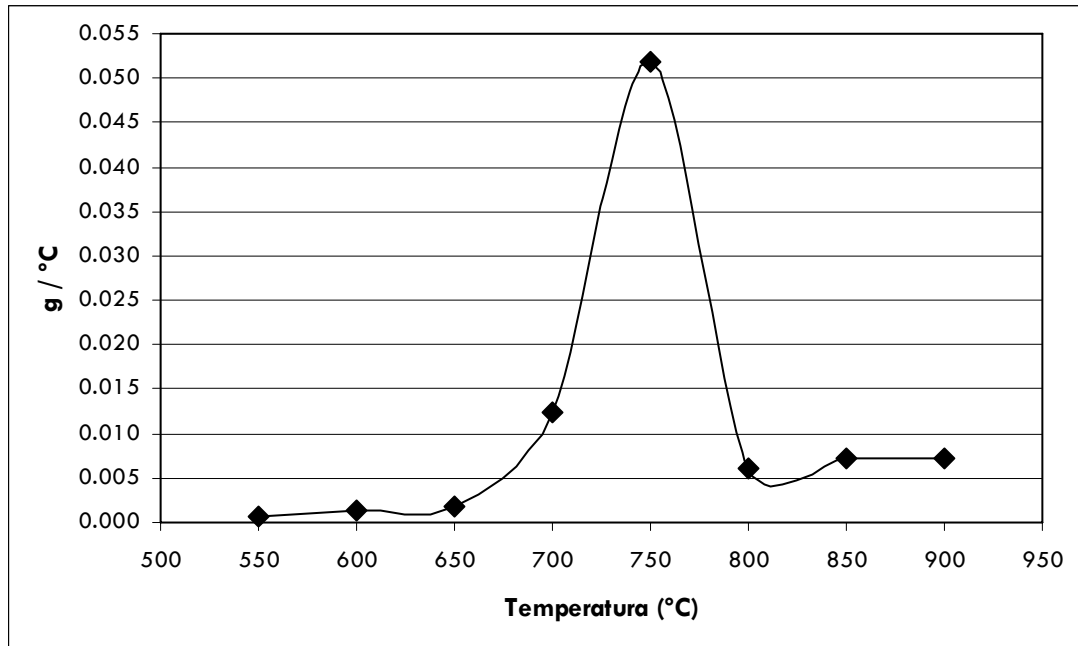


**Figura 14.** Comportamiento de la *velocidad de pérdida de peso* en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA MAGNESIANA (5-30% MgCO<sub>3</sub>)

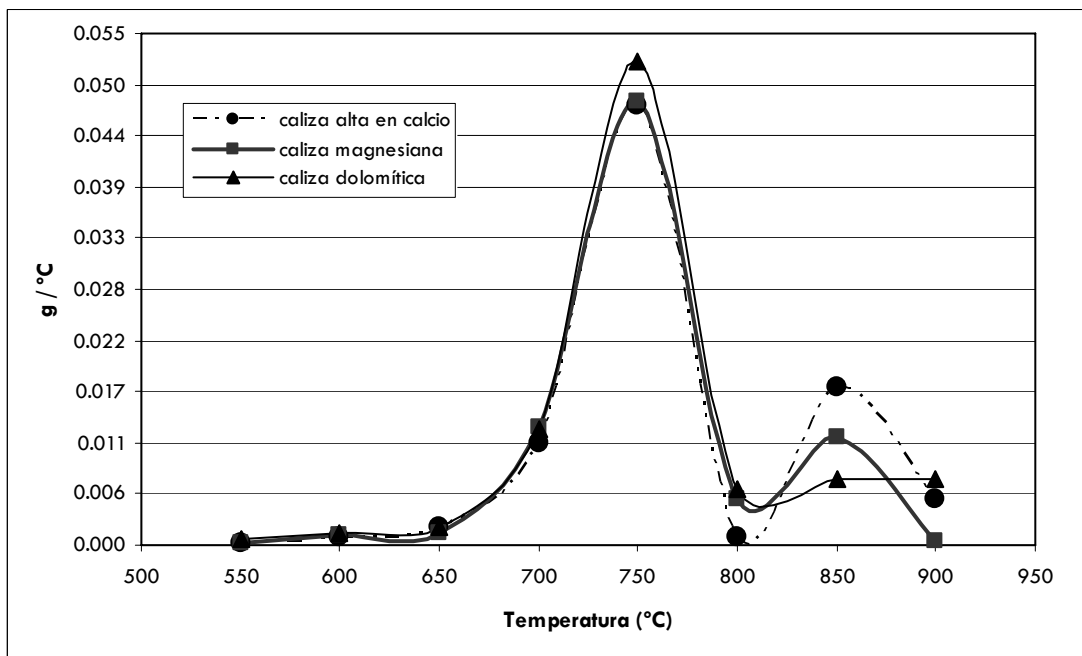




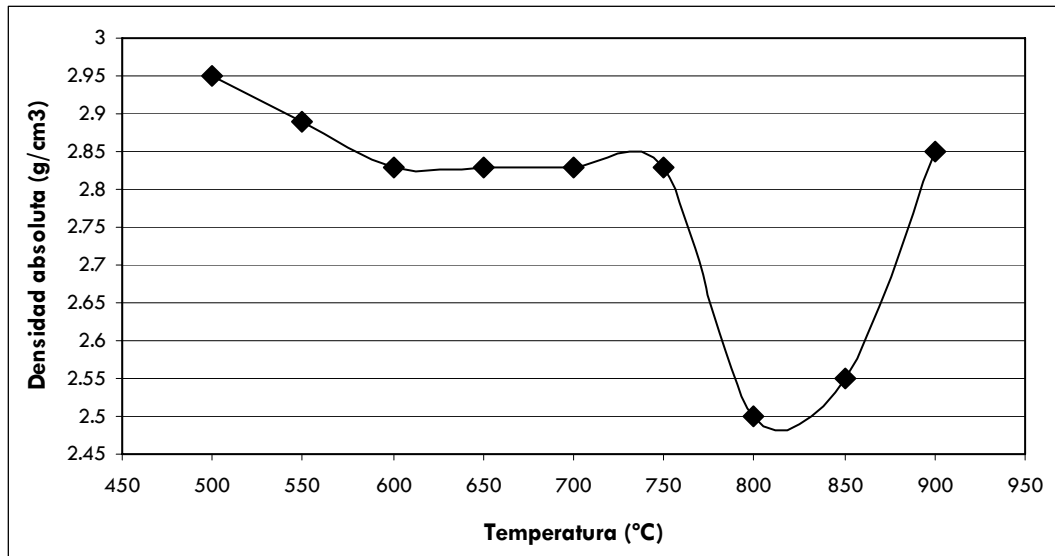
**Figura 15.** Comportamiento de la *velocidad de pérdida de peso* en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA DOLOMÍTICA (30-45%  $MgCO_3$ )



**Figura 16.** Gráfica comparativa de la *velocidad de pérdida de peso* en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio

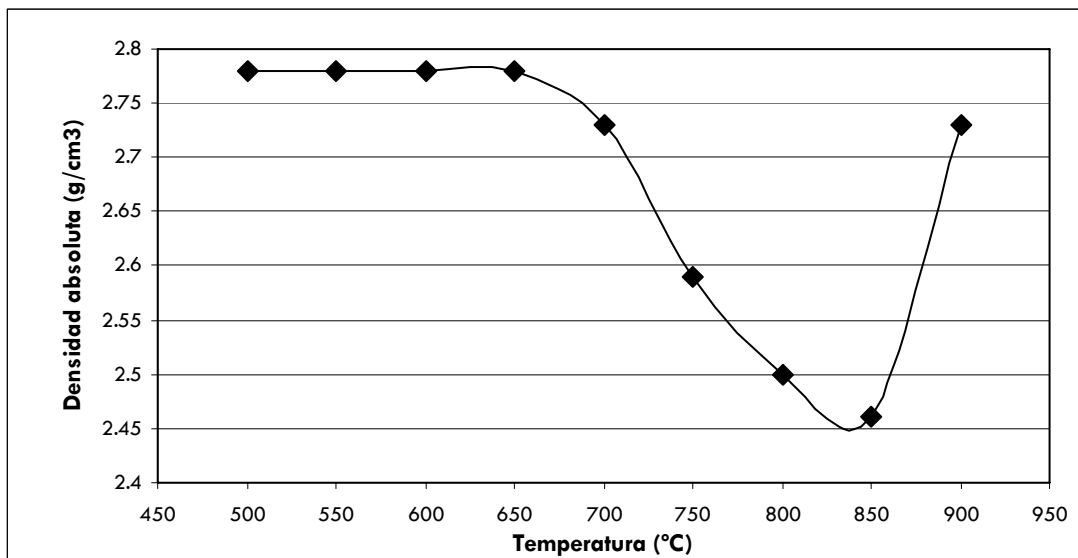


**Figura 17.** Comportamiento de la *densidad* (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA ALTA EN CALCIO (<5% MgCO<sub>3</sub>)



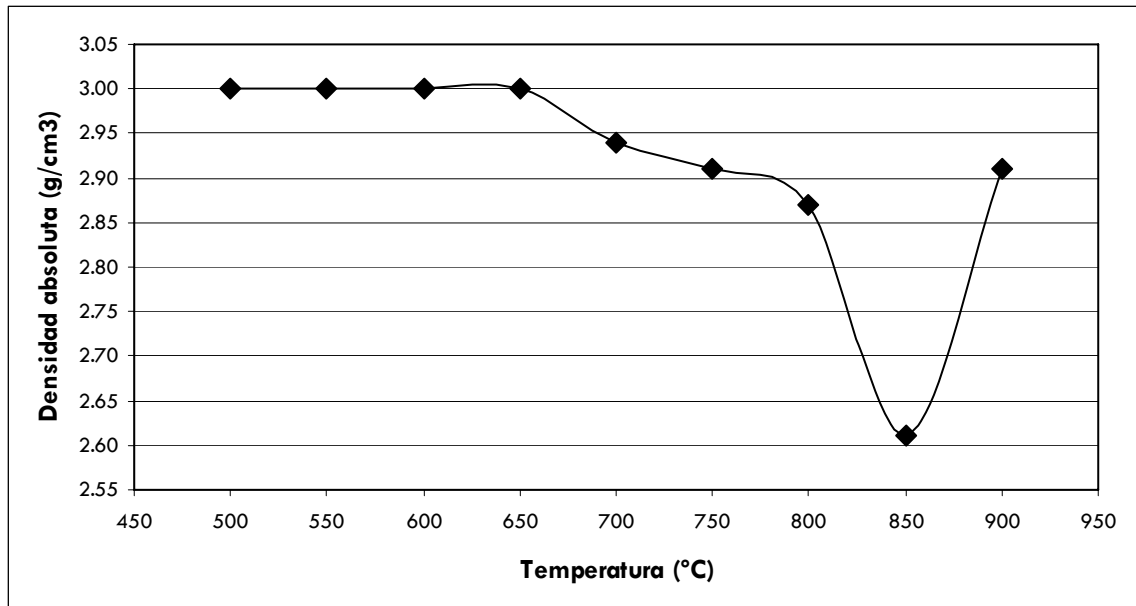
Densidad inicial (25°C) = 2.63 g/cm<sup>3</sup>

**Figura 18.** Comportamiento de la *densidad* (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA MAGNESIANA (5-30% MgCO<sub>3</sub>)



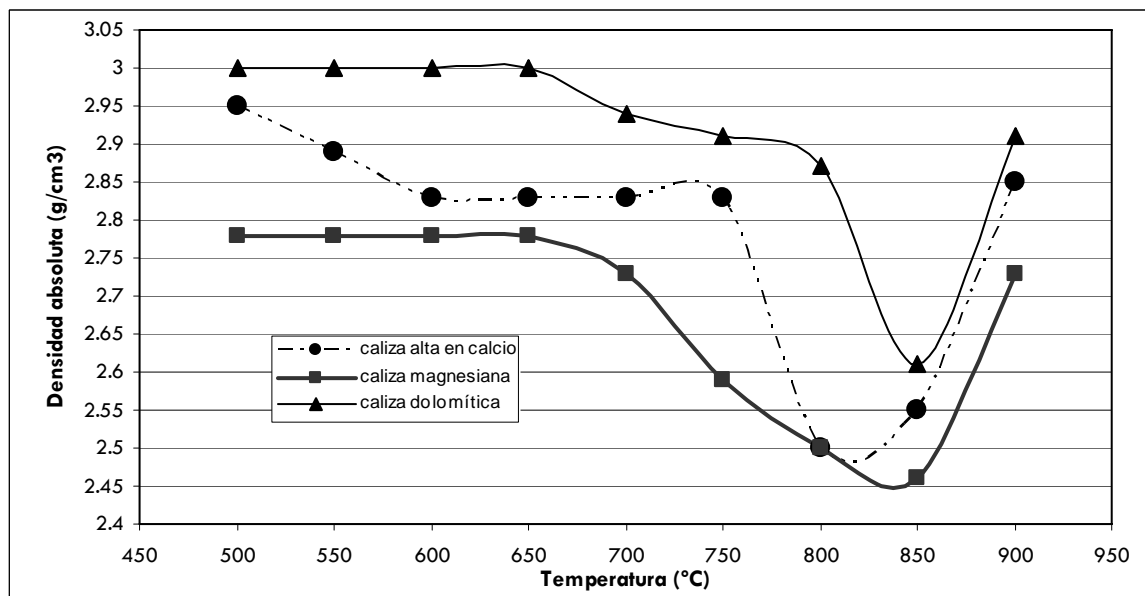
Densidad inicial (25°C) = 2.78 g/cm<sup>3</sup>

**Figura 19.** Comportamiento de la *densidad* (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA DOLOMÍTICA (30-45% MgCO<sub>3</sub>)

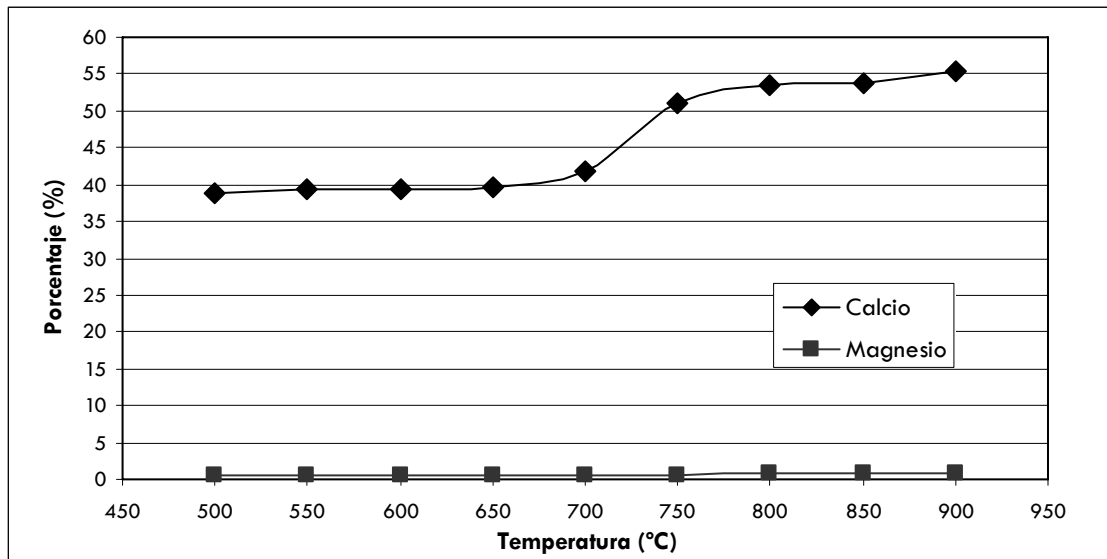


Densidad inicial (25°C) = 2.94 g/cm<sup>3</sup>

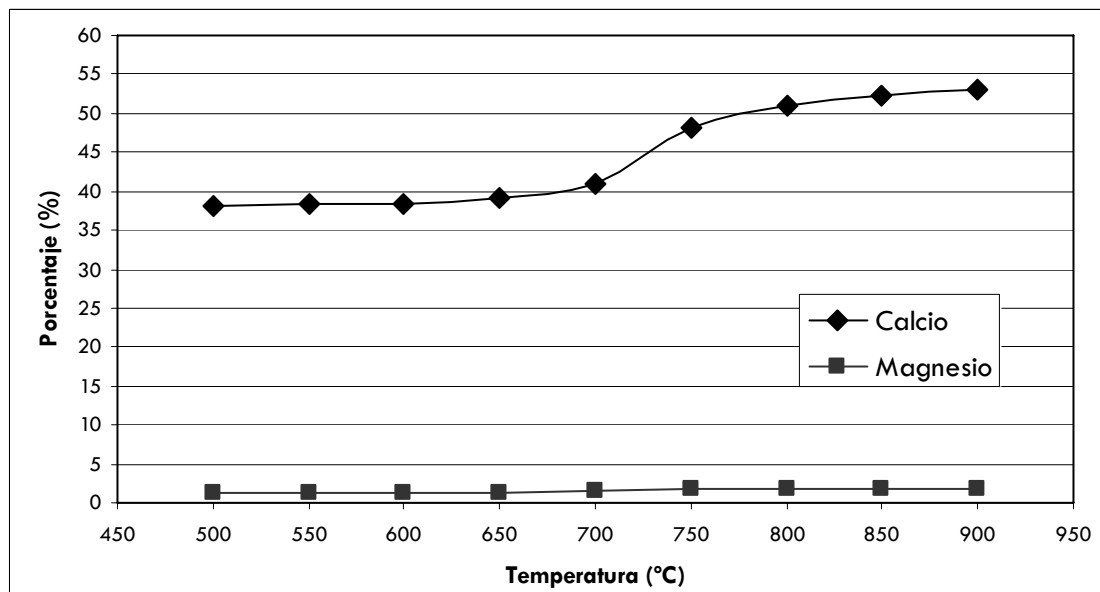
**Figura 20.** Gráfica comparativa de la *densidad* (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio



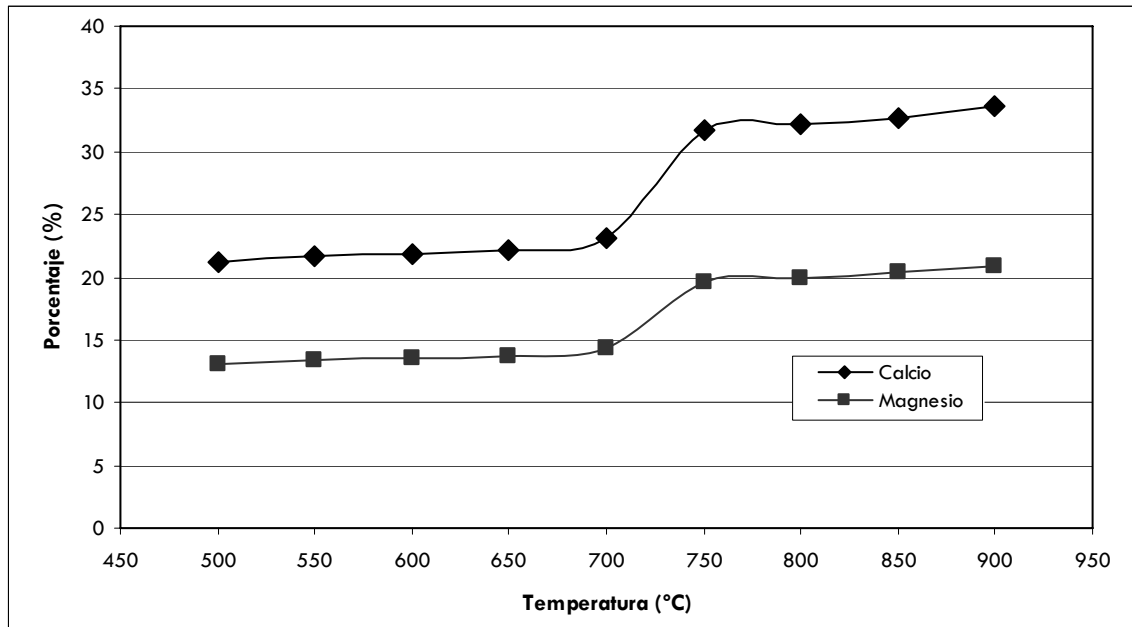
**Figura 21.** Gráfica comparativa de *porcentaje de calcio* y de *porcentaje de magnesio* (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA ALTA EN CALCIO (<5% MgCO<sub>3</sub>)



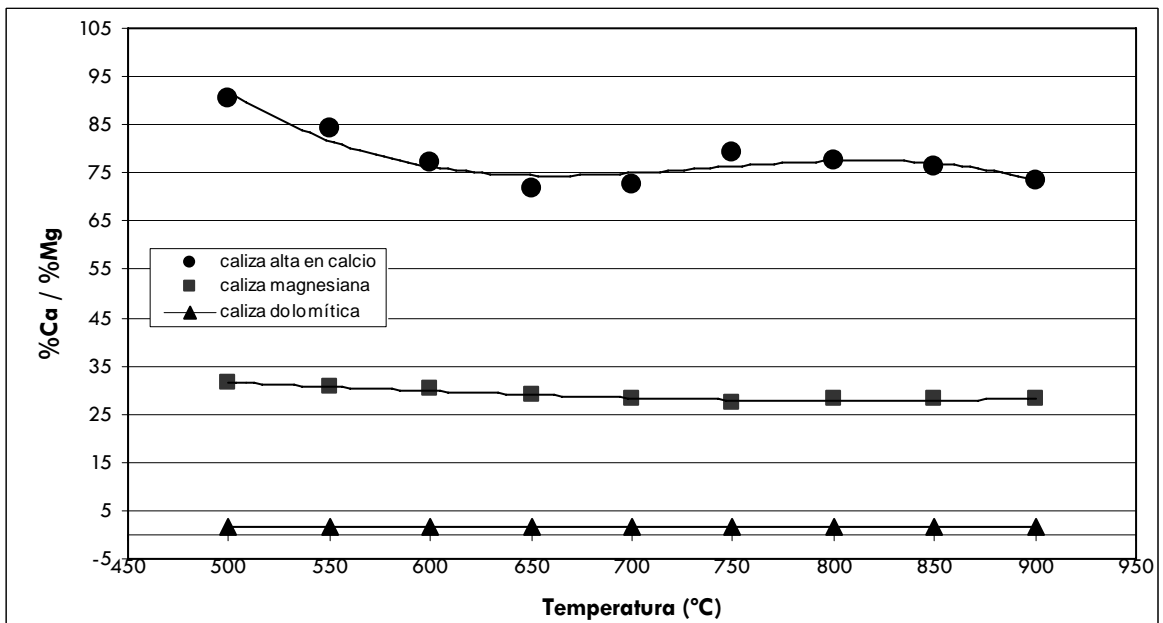
**Figura 22.** Gráfica comparativa de *porcentaje de calcio* y de *porcentaje de magnesio* (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA MAGNESIANA (5-30% MgCO<sub>3</sub>)



**Figura 23.** Gráfica comparativa de *porcentaje de calcio y de porcentaje de magnesio* (ASTM C25-96a) respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para la CALIZA DOLOMÍTICA (30-45% MgCO<sub>3</sub>)



**Figura 24.** Gráfica comparativa de la *proporción calcio/magnesio* respecto al peso residual en función de la temperatura de calentamiento para las tres calizas con diferente contenido de magnesio



## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Análisis de varianza

Se realizó para determinar si la fuente de variación (cantidad de carbonato de magnesio en las muestras y temperatura de calentamiento) influye de manera que existen diferencias significativas entre las respuestas de cada tratamiento. Para este análisis se trabajó con un nivel de confianza del 95%.

El modelo estadístico es el siguiente :

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

$Y_{ijk}$  = Variable respuesta; peso en g

$\mu$  = Efecto de la media general

$\tau_i$  = Efecto del i-ésimo tipo de caliza

$\beta_j$  = Efecto del j-ésimo nivel de temperatura en grados Celsius (°C)

$(\tau\beta)_{ij}$  = Efecto del ij-ésima interacción entre factores

$\varepsilon_{ijk}$  = Efecto error experimental asociado a la ijk-ésima unidad experimental

El análisis de varianza de los datos de peso residual y densidad absoluta, se realizó mediante el programa SAS (Statistic Analysis Sistem) versión 6.12, el cual utiliza como base las ecuaciones descritas en la tabla XI.

**Tabla XI.** Ecuaciones para realizar el análisis de varianza

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrado de medias (CM)	F Calculada	F Tabulada
Bloques	$r - 1$	$\sum_{k=1}^r \frac{Y_{..k}^2}{ab} - \frac{Y_{...}^2}{abr}$	$SC_{\text{bloq}}/gl_{\text{bloq}}$	$CM_{\text{trat}}/CM_{\text{ee}}$	
A	$a - 1$	$\sum_{i=1}^a \frac{Y_{i..}^2}{rb} - \frac{Y_{...}^2}{abr}$	$SC_A/gl_A$	$CM_A/CM_{\text{ee}}$	$F_{\text{tab}}(a - 1; glee; \alpha)$
B	$b - 1$	$\sum_{j=1}^b \frac{Y_{.j.}^2}{ra} - \frac{Y_{...}^2}{abr}$	$SC_B/gl_B$	$CM_B/CM_{\text{ee}}$	$F_{\text{tab}}(b - 1; glee; \alpha)$
AB	$(a - 1)(b - 1)$	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij.}^2}{r} - \frac{Y_{...}^2}{abr} - SC_A - SC_B$	$SC_{AB}/gl_{AB}$	$CM_{AB}/CM_{\text{ee}}$	$F_{\text{tab}}(a - 1, b - 1; glee; \alpha)$
Error (ee)	$ab - 1 (r - 1)$	$SC_{\text{TOTAL}} - SC_{\text{bloques}} - SC_A - SC_B - SC_{AB}$	$Sc_{ee}/gl_{ee}$		
Total	$abr - 1$	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{abr}$			

Para este estudio, se considera que

A = Tipo de piedra (caliza alta en calcio, magnesiana y dolomítica)

B = Temperatura de calentamiento (500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C)

Regla de decisión : Si  $F_c \geq F_t$  Se rechaza la hipótesis nula (es decir, si existen diferencias significativas)

Si  $F_c < F_t$  No se rechaza la hipótesis nula

Según los datos de la tabla IX , los datos del valor F para la variable tipo de piedra en los cálculos realizados para la determinación de peso residual son :

$$F_{\text{calculada}} = 49.67$$

$$F_{\text{tabulada}} = 3.198$$

Es decir que  $F_{\text{calculada}} > F_{\text{tabulada}}$  y por lo tanto se rechaza la hipótesis nula, lo que se interpreta de la siguiente manera: sí existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de peso en función del tipo de piedra utilizada.

La interpretación del resto de los datos del análisis estadístico, se encuentra resumido en las tablas XI y XII.

**Tabla XII.** Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de PESO RESIDUAL determinados para los tres tipos de caliza y diferentes temperaturas de calentamiento

<b>Fuente de variación</b>	<b>F calculada (F<sub>c</sub>)</b>	<b>F tabulada<sup>2</sup> (F<sub>t</sub>)</b>	<b>F<sub>c</sub> &gt; F<sub>t</sub></b>	<b>Interpretación</b>
Tipo de piedra	49.67	3.198	Sí	Ho rechazada: sí existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de peso en función del tipo de piedra utilizada.
Temperatura	8352.88	2.148	Sí	Ho rechazada: sí existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento.
Tipo de piedra x temperatura	10.19	1.8208	Sí	Si existe interacción entre ambas fuentes de variación : tipo de piedra y temperatura de calentamiento en cuanto a su efecto en el peso residual.

---

<sup>2</sup> Fuente : Douglas Montgomery, Diseño y Análisis de Experimentos. Tabla IV



**Tabla XIII.** Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de DENSIDAD (ASTM C 188-95) determinados para los tres tipos de caliza y diferentes temperaturas de calentamiento

<b>Fuente de variación</b>	<b>F calculada (F<sub>c</sub>)</b>	<b>F tabulada<sup>2</sup> (F<sub>t</sub>)</b>	<b>F<sub>c</sub> &gt; F<sub>t</sub></b>	<b>Interpretación</b>
Tipo de piedra	27.98	3.198	Sí	Ho rechazada: sí existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la densidad en función del tipo de piedra utilizada.
Temperatura	10.98	2.148	Sí	Ho rechazada: sí existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la densidad en función de la temperatura de calentamiento.
Tipo de piedra x temperatura	0.73	1.8208	No	No existe interacción entre ambas fuentes de variación: tipo de piedra y temperatura de calentamiento en cuanto a su efecto en la densidad.

#### 4.2 Análisis de comparaciones de parejas medias

Al rechazar la hipótesis nula basado en los resultados del análisis de varianza, se afirma que existen diferencias entre los valores de peso residual y densidad en función tanto del tipo de caliza como de la temperatura de calentamiento con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, aún no se ha analizado en cuál de la medias de los efectos de cada tratamiento existe la diferencia significativa. Para ello se realizó el análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey.

Para esta prueba se declara que dos medias son significativamente diferentes si el valor absoluto de sus diferencias muestrales excede :

$$T_{\alpha} = q_{\alpha(a, f)} S_{yi} \quad (7-70)$$

Donde :  $q_{\alpha(a, f)}$  = es el valor de la tabla A.22 de Walpole, con un valor de  $\alpha$  de 0.05 (95% de confianza), a (3) repeticiones y f (52) grados de libertad del error

$$S_{y_i} = \text{error estándar de cada promedio} = \sqrt{CM_{ee} / n}$$

n = número de repeticiones por tratamiento

Para analizar los datos de peso residual, se utiliza el siguiente valor como dato comparativo :

$$T_{0.05} = (3.42) (0.0038319 / 3)^{1/2} = 0.122$$

En la tabla XIV se muestran los valores absolutos de las diferencias muestrales de los valores de peso residual; para las medias que exceden el valor de 0.122 (datos resaltados con letra cursiva y negrillas) se dice que la diferencia es significativa con un 95% de confianza.

**Tabla XIV.** Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de PESO RESIDUAL

Medias de peso residual Temperatura	$Y_{1j}^*$	$Y_{2j}^*$	$Y_{3j}^*$	$ Y_{1j}^* - Y_{2j}^* $	$ Y_{1j}^* - Y_{3j}^* $	$ Y_{2j}^* - Y_{3j}^* $
	Caliza alta en calcio	Caliza magnesiana	Caliza dolomítica	Caliza alta en calcio - magnesiana	Caliza alta en calcio - dolomítica	Caliza magnesiana - dolomítica
<b><math>Y_{12}</math> (500°C)</b>	9.9735	9.9838	9.9810	0.0102	0.0075	0.0028
<b><math>Y_{12}</math> (550°C)</b>	9.9575	9.9699	9.9493	0.0125	0.0081	0.0206
<b><math>Y_{13}</math> (600°C)</b>	9.9167	9.9111	9.8842	0.0056	0.0324	0.0268
<b><math>Y_{14}</math> (650°C)</b>	9.8186	9.8455	9.7909	0.0269	0.0277	0.0546
<b><math>Y_{15}</math> (700°C)</b>	9.2661	9.2080	9.1669	0.0580	0.0991	0.0411
<b><math>Y_{16}</math> (750°C)</b>	6.9020	6.8183	6.5727	0.0837	<b>0.3293</b>	<b>0.2456</b>
<b><math>Y_{17}</math> (800°C)</b>	6.8642	6.5686	6.2678	<b>0.2956</b>	<b>0.5964</b>	<b>0.3009</b>
<b><math>Y_{18}</math> (850°C)</b>	6.0129	5.9901	5.9106	0.0228	0.1023	0.0795
<b><math>Y_{19}</math> (900°C)</b>	5.7678	5.9650	5.5514	<b>0.1972</b>	<b>0.2164</b>	<b>0.4136</b>

\* valores promedio

Para analizar los datos de peso residual, se utiliza el siguiente valor como dato comparativo :

$$T_{0.05} = (3.42) (0.01341560/ 3)^{1/2} = 0.23$$

En la tabla XIV se muestran los valores absolutos de las diferencias muestrales de los valores de densidad absoluta; para las medias que exceden el valor de 0.23 (datos resaltados con letra cursiva y negrillas) se dice que la diferencia es significativa con un 95% de confianza.

**Tabla XV.** Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de DENSIDAD (ASTM C 188-95)

Medias de densidad Temperatura	$Y_{1j}^*$	$Y_{2j}^*$	$Y_{3j}^*$	$ Y_{1j}^* - Y_{2j}^* $	$ Y_{1j}^* - Y_{3j}^* $	$ Y_{2j}^* - Y_{3j}^* $
	Caliza alta en calcio	Caliza magnesiana	Caliza dolomítica	Caliza alta en calcio - magnesiana	Caliza alta en calcio - dolomítica	Caliza magnesiana - dolomítica
$Y_{i2}$ (500°C)	2.95	2.78	3.00	0.1700	0.0533	0.2233
$Y_{i2}$ (550°C)	2.89	2.78	3.00	0.1067	0.1167	0.2233
$Y_{i3}$ (600°C)	2.83	2.78	3.00	0.0533	0.1700	0.2233
$Y_{i4}$ (650°C)	2.83	2.78	3.00	0.0533	0.1700	0.2233
$Y_{i5}$ (700°C)	2.83	2.73	2.94	0.1033	0.1067	0.2100
$Y_{i6}$ (750°C)	2.83	2.59	2.91	<b>0.2467</b>	0.0733	<b>0.3200</b>
$Y_{i7}$ (800°C)	2.50	2.50	2.87	0.0000	<b>0.3667</b>	<b>0.3667</b>
$Y_{i8}$ (850°C)	2.55	2.46	2.61	0.0933	0.0567	0.1500
$Y_{i9}$ (900°C)	2.85	2.73	2.91	0.1200	0.0583	0.1783

\* valores promedio

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio termogravimétrico de las tres calizas con diferente contenido de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) se llevó a cabo tomando en cuenta ciertas variables estudiadas en trabajos de tesis anteriores, como lo son el tamaño de partícula (mesh 80) -que fue el mismo que utilizó el Ing. Hugo Gálvez en su estudio para determinar el efecto del tiempo de calcinación y porcentaje de carbonato de magnesio en la conversión a cal viva y en la densidad (Ref. 5)-, la unidad experimental, que consta de una cápsula de porcelana con una capa de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  cm de grosor del material para obtener una calcinación uniforme de las calizas, la liberación constante de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de la mufla en la que se efectuó la calcinación con el fin de evitar recarbonatación durante el proceso y la utilización de las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) para la determinación de las propiedades físicoquímicas de las calizas evaluadas.

Las piedras analizadas se denominaron en función de su contenido inicial de carbonato de magnesio : caliza alta en calcio (1.13%  $\text{MgCO}_3$ ), caliza magnesiana (16.67%  $\text{MgCO}_3$ ) y caliza dolomítica (44.60%  $\text{MgCO}_3$ ) (Ref. 6 – 428)

El comportamiento térmico de una caliza durante cierto período de calcinación se puede estudiar en función de sus propiedades físicoquímicas, en este caso se tomó en cuenta la variación de peso, la cual se relaciona directamente con la pérdida de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de acuerdo a la reacción de calcinación ( $\text{CaCO}_3 + \text{calor} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ); al relacionar la pérdida de peso que sufre la muestra con la temperatura de calentamiento que aumenta gradualmente desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ , se construyen las curvas termogravimétricas o termogramas (ver Fig. 9 – 12). Otro cambio característico que se produce durante la reacción de calcinación es el de la

estructura cristalina del material, para su estudio es necesario relacionar la temperatura de calentamiento con una propiedad intrínseca de la materia que varíe en función de la estructura molecular: la densidad absoluta (según método ASTM C 188-95).

El efecto del contenido de magnesio de las calizas en la formación de cal viva (CaO) se estudió también utilizando como herramienta el análisis químico de titulación complejométrica tomando como base el método ASTM C 25-96a (Método estándar para el análisis químico de la caliza, cal viva y cal hidratada) en el cual se utiliza un agente acomplejante (EDTA) que atrapa a las moléculas de calcio y de magnesio para determinar el porcentaje de éstos en la muestra sometida a cada una de las temperaturas de calentamiento.

El análisis para la determinación de peso residual, densidad absoluta y porcentaje de calcio y magnesio de las muestras se realizó periódicamente cada 50°C a partir de los 500°C hasta llegar a 900°C. Este rango de temperatura se estableció debido a que un termograma consiste en un registro de la masa en forma continua desde la temperatura ambiente hasta valores altos de temperatura (Ref.12-684), sin embargo la mufla utilizada para llevar a cabo el experimento trabaja con una velocidad promedio de calentamiento baja (2.2°C/min aproximadamente) y se determinó mediante pruebas previas que antes de los 500°C no existe cambio significativo en ninguna de las propiedades de las calizas. Según estudios anteriores relacionados con el tema de la calcinación, la temperatura óptima de calcinación es de 850°C (Ref. 5), sin embargo se sabe que la reacción comienza a partir de los 600°C (Ref. 3-29). El período de calentamiento para cada temperatura fue de una hora más el tiempo de transición de un valor de temperatura a otro que en promedio fue de 33 minutos (ver sección D de la sección Apéndices).

## **Termogramas en función del peso residual**

Los resultados de comportamiento del peso residual de las calizas analizadas en función de la temperatura de calentamiento se muestran en la tabla IV de la sección de resultados. En las figuras 9, 10 y 11 se observa claramente la similitud en el comportamiento de las tres calizas en cuanto a la mayor pérdida de peso a los 750°C. Esto se interpreta como la temperatura a la cual las calizas pierden mayor cantidad de CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, se considera como la temperatura óptima para la calcinación. A los 850°C se observa una segunda declinación en los termogramas de las tres calizas.

De acuerdo al análisis estadístico de los datos de peso residual, la diferencia de contenido de magnesio influye para que existen diferencias significativas (con un nivel de confianza del 95%) en el peso residual de las calizas a las temperaturas 750, 800 y 900°C. A 750°C únicamente existe diferencia entre el comportamiento de la caliza dolomítica respecto a la magnesiana y la alta en calcio, mientras que a 800 y 900°C las tres piedras se comportan de manera diferente en cuanto a la pérdida de peso sufrida por calcinación.

Se observa en la figura 12 que a los 900°C el peso de la caliza magnesiana empieza a estabilizarse, es decir que presenta una descomposición límite a esa temperatura, mientras que las otras dos calizas continúan descomponiéndose; sin embargo, el grado de descomposición es mínimo ya que la declinación no es tan marcada como en las etapas anteriores y se asume que a temperaturas mayores de 900°C se logrará una estabilización en el peso de las calizas. Para una descomposición completa, la pérdida de peso respecto al peso total de las muestras (incluyendo impurezas) no puede ser mayor del 44% para calizas altas en calcio y del 52.2% para calizas magnesianas y dolomíticas, ya que éstos son los porcentajes teóricos de CO<sub>2</sub> en estos minerales.

Como se mencionó anteriormente, la pérdida de peso que sufren las calizas se interpreta como la descomposición de los carbonatos para dar lugar a los óxidos respectivos. En la primera declinación (750°C) empieza la descomposición y el carbonato libera la mayor parte de dióxido de carbono; la segunda declinación (850°C) se interpreta como la finalización de la calcinación en la cual existe una reacomodación de la estructura cristalina para formar el cristal cúbico del óxido y eliminar el resto de CO<sub>2</sub> que no logró escapar en la primera etapa.

Al observar el comportamiento de la velocidad de pérdida de peso (figura 16), se determina que el contenido de magnesio presente en la caliza dolomítica (44.60%) aumenta levemente la liberación de CO<sub>2</sub> de los carbonatos (0.005 g/°C más rápido que las otras dos calizas) a los 750°C. Sin embargo, el hecho de que la velocidad de la pérdida de peso de la caliza dolomítica sea mayor que la de la alta en calcio, no significa que se forme la misma cantidad de cal viva (CaO) en ambos casos. A los 750°C en que ocurre el primer aumento de velocidad (g/°C) el porcentaje de calcio (método ASTM C 25-96a) con respecto al peso residual –es decir, la concentración de calcio en la muestra calcinada– es de 51.11 % para la caliza alta en calcio, 48.24% para la magnesiana y 31.71% para la dolomítica, mientras que la concentración de magnesio es de 0.64%, 1.76% y 19.61% respectivamente.

De estos datos se deduce que la formación de óxido de magnesio compite con la formación de óxido de calcio en la caliza dolomítica, por lo que la velocidad de pérdida de peso debido a la liberación de CO<sub>2</sub> es levemente mayor que en la caliza alta en calcio y magnesiana (el carbonato de magnesio puro libera 52.2% de su peso como CO<sub>2</sub> gaseoso; Ref.3 - 167), mientras que el carbonato de magnesio presente en la caliza magnesiana (16.67%) no es suficiente como para que se forme una cantidad considerable de óxido de magnesio y su velocidad en la primera etapa de disociación es comparable a la de la caliza alta en calcio.

A los 850°C la velocidad de liberación de CO<sub>2</sub> disminuye para las calizas con mayor contenido de magnesio, esto se explica en función de la temperatura de disociación teórica del carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>) que está entre 500 y 750°C (Ref 5-161), lo que implica que a los 850°C ocurre la segunda etapa de disociación del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y, debido a que las calizas magnesiana y dolomítica contienen menor porcentaje de CaCO<sub>3</sub>, la liberación de CO<sub>2</sub> en esta segunda etapa es menor para estas dos piedras que para la caliza alta en calcio.

Al comparar el comportamiento de los termogramas de las calizas con el de la figura 8 (termograma del oxalato de calcio) en la cual se muestra el peso residual del carbonato de calcio puro en función de la temperatura, se concluye que las impurezas presentes en las calizas estudiadas (principalmente el magnesio) provocan la segunda etapa de disociación, ya que el CaCO<sub>3</sub> de la figura 8 solamente presenta una declinación que inicia a los 660°C y finaliza a los 840°C.

### **Termogramas en función de la densidad**

Para estudiar el comportamiento del cambio en la estructura cristalina de las calizas, se midió la densidad absoluta (g/cm<sup>3</sup>) de cada una de las muestras según el método ASTM C 188-95, obteniendo un comportamiento totalmente diferente del que muestran los termogramas en función del peso residual (W<sub>r</sub>). Los resultados se muestran en las figuras 17 a 20.

Se observa que de los 750 a los 850°C ocurre una disminución considerable en la densidad de las calizas; la caliza alta en calcio alcanza su punto mínimo a los 800°C (2.50 g/cm<sup>3</sup>), la magnesiana a los 850°C (2.46 g/cm<sup>3</sup>) y la dolomítica también a los 850°C (2.61 g/cm<sup>3</sup>). Este último dato concuerda con las observaciones de otros investigadores, que afirman que la densidad de las cales dolomíticas es mayor que las que tienen mayor cantidad de óxido de calcio, debido a que el cristal de óxido de



magnesio es más pequeño y más denso que el de óxido de calcio : la longitud de las aristas de la celda unitaria de este último es 0.591 Å mayor que la del óxido de magnesio (Ref. 3 - 194)

A los 750°C -temperatura a la cual inicia la descomposición química de las calizas bajo las condiciones de este experimento- la densidad de la caliza alta en calcio se mantiene relativamente estable mientras que la de las calizas magnesiana y dolomítica empieza a disminuir lentamente, esta disminución es más pronunciada en la magnesiana. A partir de este punto inicia el descenso en los valores de densidad, esto se debe a que desde el momento en que empieza a liberarse la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> y se activa la reacción de calcinación, el sistema romboédrico de los carbonatos -formado por una red de iones Ca, Mg (en el caso de la dolomita) y grupos CO<sub>3</sub><sup>=</sup> -, empieza a “derrumbarse” y se expande para liberar CO<sub>2</sub>; es en este momento en el que la densidad disminuye.

De los 850°C en adelante inicia un aumento en la densidad, tal como lo demostró el Ing. Hugo Gálvez en su trabajo de tesis (Ref. 5). Este aumento se interpreta como la formación definitiva de la nueva estructura cristalina : cúbica, la cual está formada por cristales más compactos lo que hace que el peso por unidad de volumen sea mayor. Si se sigue aumentando ya sea la temperatura a valores mayores de 900°C o el tiempo de residencia de las muestras, la densidad de la cal formada aumentará hasta obtener un valor más o menos estable superior a los 3.00 g/cm<sup>3</sup> (Ref.5-35).

Según el análisis de varianza realizado a los datos de densidad absoluta de las muestras de caliza, sí existe diferencia significativa en el comportamiento de ésta en función del contenido de magnesio presente en dichas muestras durante el calentamiento a temperaturas de 750°C y 800°C (ver tabla XV), a esta última temperatura la caliza dolomítica es la que presenta diferencia más marcada en la densidad respecto a las otras dos calizas, debido a que el cristal de MgO presente en mayor proporción en la caliza dolomítica es más pequeño y por lo tanto, más denso que el cristal de CaO. En la tabla XIII se explican los resultados del análisis de varianza : tanto el tipo de caliza como la

temperatura influyen para que existan diferencias significativas en la densidad de las muestras, pero no existe interacción entre dichas fuentes de variación, es decir que no hay una relación directa entre la temperatura y la cantidad de magnesio de cada una de las muestras como para establecer una tendencia generalizada en cuanto a su comportamiento.

### **Porcentaje de calcio y de magnesio respecto al peso residual**

El porcentaje de calcio y de magnesio determinado en este estudio se interpreta como el porcentaje total presente en las muestras sometidas a las distintas temperaturas de calentamiento, es decir que incluye el Ca y Mg de los carbonatos que aún no han reaccionado. Sin embargo, el porcentaje aumenta en función de la temperatura debido a que la concentración de los óxidos en la muestra es mayor a medida que avanza la reacción.

Como se observa en la figura 24, la proporción de concentración de calcio respecto a la concentración de magnesio (relación Ca/Mg) en las muestras sometidas a calentamiento gradual, disminuye considerablemente en función del aumento de carbonato de magnesio inicial de cada una de las calizas, es decir que a medida que reacciona el carbonato de calcio para formar óxido de calcio (CaO), también existe formación de óxido de magnesio (MgO) en función del tipo de caliza utilizada. Esto se observa claramente en las figuras 21, 22 y 23; para las calizas alta en calcio y magnesianas la concentración de calcio aumenta a medida que aumenta la temperatura, mientras que la concentración de magnesio se mantiene en valores bajos : de 0.43 a 0.76% para la caliza alta en calcio y de 1.21 a 1.90% para la magnesiana. La caliza dolomítica presenta una formación de óxido de magnesio que compite con la de óxido de calcio según se observa en la gráfica 23; la concentración de magnesio varía de 13.04 a 20.87% mientras que la de calcio de 21.17 a 33.55%.

Para los tres tipos de caliza existe concordancia entre el comportamiento de pérdida de peso a los 750°C y el porcentaje de calcio y magnesio, ya que a esta misma temperatura el aumento en la concentración de estos minerales es más pronunciado que en el resto de las temperaturas de análisis.

Cabe mencionar que las propiedades de la cal dolomítica no son las mismas que las de la cal viva (CaO), por lo que el hecho de que las calizas con alto contenido de magnesio se comporten de manera similar en cuanto a la pérdida de peso durante ciertas etapas del calentamiento, no significa que el dióxido de carbono liberado determinará la cantidad de cal viva disponible, siempre es necesario realizar los análisis químicos necesarios para conocer la composición de los materiales en función de los usos posteriores que se le pretenda dar a los mismos.

## CONCLUSIONES

1. El análisis termogravimétrico en función del cambio en la densidad de las calizas es más sensible al cambio de temperatura que el relacionado con el peso residual, y su comportamiento se interpreta como un cambio en la estructura cristalina del material.
2. El porcentaje de magnesio de las diferentes calizas analizadas influye para que existan diferencias significativas en la variación de peso en función de la temperatura a 750 y 900°C y en la densidad absoluta (ASTM C 188-95) a 750 y 800°C, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula.
3. Las tres calizas analizadas –alta en calcio, magnésiana y dolomítica- presentan dos zonas de disociación cuando se someten a un calentamiento gradual, una a 750°C y la otra a 850°C, siendo la primera la de mayor liberación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).
4. Las calizas sometidas a calentamiento gradual presentan una disminución máxima en la densidad absoluta (ASTM C 188-95) a temperaturas de 800 y 850°C, y a partir de los 900°C inicia el aumento en la densidad de las mismas.
5. La proporción de concentración de calcio respecto a la concentración de magnesio (relación Ca/Mg) en las muestras sometidas a calentamiento gradual, disminuye considerablemente en función del aumento de carbonato de magnesio inicial de cada una de las calizas.



## RECOMENDACIONES

1. Evaluar el efecto de la sílice en la piedra caliza con bajo contenido de magnesio por medio de un análisis termogravimétrico en función del peso y de la densidad absoluta, iniciando los análisis a temperaturas mayores de 600°C.
2. Utilizar un testigo de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) químicamente puro para determinar experimentalmente el efecto de las impurezas presentes en las calizas durante la reacción de calcinación.
3. Realizar un estudio termogravimétrico para determinar el grado y velocidad de hidratación de la caliza en función de la densidad o porosidad de la misma y de la temperatura de calcinación.



## REFERENCIAS

1. Altamirano, Luis. **Determinación del  $\text{CaCO}_3$  en su variedad calcita**. Consultado el 28 de septiembre del 2003. Disponible en <http://redquimica.pquim.unam.mx/portal/seinet.htm>
2. **Annual Book of ASTM Standards** Section 04 Construction, Volume 04.01 cement; lime; gypsum. Estados Unidos: American Society for testing and materials, 1997. 608 pp.
3. Boynton, Robert. **Chemistry and technology of lime and limestone**. 2ª edición. Estados Unidos : Editorial John Wiley & Sons, Inc., 1980. 578 pp.
4. Font, M. **Atlas de mineralogía**. 17ª edición. España: Ediciones Jover. 1978. 83 pp.
5. Gálvez, Hugo y García, César. Evaluación del comportamiento de la piedra caliza con diferente contenido de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) a través del proceso de calcinación a  $850^\circ\text{C}$  y 640 mm Hg en la obtención de cal viva mediante la determinación de la densidad aparente (ASTM 188-95). Tesis Ing. Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala, 2003. 74 pp.
6. Kirk, Raymond y Othmer, D. **Enciclopedia de Tecnología Química** (Volumen III). México: Editorial Hispanoamericana, 1961. 1047 pp.
7. Montgomery, Douglas. **Diseño y análisis de experimentos**. 1ª edición. México: Editorial Iberoamérica, 1991. 589 pp.



8. Nomen, Rosa. **Análisis térmico y calorimetría (D) AC.** Consultado el 28 de septiembre del 2003. Disponible en <http://www.iqs.url.es/iqs/catala/plans/formulario2.htm>
9. Normas COGUANOR. NGO 41003 h2. **Determinación de la densidad absoluta de cementos hidráulicos.** Guatemala : febrero 1982.
10. Quiroa, Jorge y García, César. Evaluación del método para la determinación de la densidad aparente de calizas por medio del matraz de Lechatelier (ASTM C 188 – 95) en base a su grado de conversión a cal viva, a una temperatura de 700°C y una presión de 640 mm Hg. Tesis Ing. Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala, 2003.
11. Santos, Sergio. **Procedimientos normalizados Cementos Progreso.** Documento H53 - PLN-12-2-1. Guatemala : septiembre 2001.
12. Skoog, Donald. y West, D. **Análisis instrumental.** 2ª edición. México: McGraw-Hill, 1989. 806 pp.
13. **Thermogravimetric analysis.** 1 p. Consultado el 28 de septiembre de 2003. Disponible en : <http://www.impactanalytical.com/index.html>
14. Willard, Hobart. **Instrumental methods of analysis.** 7ª edición. Estados Unidos: Wodsworth Publishing Company, 1990. 756 pp.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cochran, William. **Diseños experimentales**. 2ª edición. México: Editorial Trillas, 1987. 825 pp.
2. Skoog, Donald y West, D. **Química analítica**. 7ª edición. México: McGraw-Hill Interamericana, 2001. 795 pp.
3. Vogel, Arthur. **Química analítica cualitativa**. 5ª edición. Argentina : Editorial Kapelusz, 1969. 634 pp.
4. Walpole, Ronald. **Probabilidad y estadística**. 4ª edición. México : McGraw-Hill, 1992. 796 pp.



## APÉNDICES

### A. CÁLCULO DE MUESTRA

#### A.1 Determinación del peso residual

El peso residual se calculó basado en la pérdida de peso que sufrieron las muestras después de someterlas a las diferentes temperaturas de calentamiento. A la muestra de caliza colocada inicialmente en la cápsula de porcelana respectiva, se le eliminó previamente la humedad en un horno a 100°C durante media hora.

$W_o$  = cápsula de porcelana + 10 gramos de muestra

$W_f$  = peso final de cápsula de porcelana + muestra sometida a calentamiento

$W_r$  = pérdida de peso =  $W_o - W_f$

$$\text{Peso residual} = 10 - W_r$$

#### A.2 Determinación de la densidad

La medición de la densidad se realizó según el método ASTM C 188-95 (ver Anexo 1), y se calcula por medio de la fórmula :

$$\rho = m / V$$

Donde :  $\rho$  = densidad absoluta del material, en  $\text{g/cm}^3$

$m$  = masa de la muestra analizada, en g

$V$  = volumen de la muestra determinado por la diferencia entre las lecturas inicial y final en el matraz de Le Chatelier, en  $\text{cm}^3$ .

### A.3 Determinación del porcentaje de calcio y de magnesio respecto al peso residual

Para calcular el porcentaje de calcio y de magnesio en las muestras analizadas, se utilizó el método ASTM C 25-96a adaptado por Cementos Progreso (Ref. 11) para lograr un análisis con reactivos más estables.

La determinación de óxido de calcio (CaO) se realizó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ CaO} = 2.804 \times V_1 \times F_1$$

donde:  $V_1$  = volumen de EDTA utilizados para la titulación hasta obtener el viraje del primer indicador (timolftaleína + calceína) de verde claro a rosado.

$$F_1 = \text{factor EDTA} = 0.998$$

$$\% \text{ MgO} = 2.0156 \times V_2 \times F_1$$

donde: ml EDTA = volumen de EDTA utilizados para la titulación hasta obtener el viraje del segundo indicador (negro de ericromo T) de rosado a gris-azul menos  $V_1$ .

$$F_1 = \text{factor EDTA} = 0.998$$

El porcentaje de calcio y de magnesio se determina mediante cálculos estequiométricos:

$$\% \text{ Ca} = \% \text{ CaO} \times \frac{\text{g CaO}}{100 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56.079 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol CaO}} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} \times 100$$

$$\% \text{ Mg} = \% \text{ MgO} \times \frac{\text{g MgO}}{100 \text{ g MgO}} \times \frac{1 \text{ mol MgO}}{40.304 \text{ g MgO}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol MgO}} \times \frac{40.08 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \times 100$$

## B. DATOS ORIGINALES

A continuación se presentan los datos obtenidos en el experimento para obtener los termogramas en función del peso residual, la densidad y el porcentaje de calcio y de magnesio de las calizas evaluadas. De acuerdo al diseño experimental, los tratamientos se codificaron de la siguiente manera :

$Y_{ijk}$  donde  $i$  = tipo de caliza (1 = caliza alta en calcio  
2 = caliza magnesiana y  
3 = caliza dolomítica)  
 $j$  = temperatura (1, 2, 3...9 = 500, 500, 600, .... 900°C)  
 $k$  = número de repetición (1, 2 y 3)

**Tabla XVI.** Datos obtenidos para la determinación de peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza alta en calcio*

Temperatura (°C)	Diferencia de masa (g) $Y_{1j1}$	Diferencia de masa (g) $Y_{1j2}$	Diferencia de masa (g) $Y_{1j3}$	Promedio	Desviación estándar
500	0.0287	0.0228	0.0279	0.0265	0.0032
550	0.0441	0.0398	0.0437	0.0425	0.0024
600	0.0834	0.0837	0.0829	0.0833	0.0004
650	0.1992	0.1554	0.1896	0.1814	0.0230
700	0.7793	0.6527	0.7698	0.7339	0.0705
750	3.0959	3.1059	3.0923	3.0980	0.0070
800	3.0649	3.1775	3.1650	3.1358	0.0617
850	3.9787	3.9955	3.9871	3.9871	0.0084
900	4.0360	4.3809	4.2798	4.2322	0.1773

**Tabla XVII.** Datos obtenidos para la determinación de peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza magnésiana*

Temperatura (°C)	Diferencia de masa (g) $Y_{2j1}$	Diferencia de masa (g) $Y_{2j2}$	Diferencia de masa (g) $Y_{2j3}$	Promedio	Desviación estándar
500	0.0120	0.0161	0.0206	0.0162	0.0043
550	0.0252	0.0279	0.0371	0.0301	0.0062
600	0.0804	0.0870	0.0994	0.0889	0.0096
650	0.1509	0.1549	0.1577	0.1545	0.0034
700	0.7506	0.7958	0.8295	0.7920	0.0396
750	2.9741	3.2446	3.3264	3.1817	0.1844
800	3.3691	3.4004	3.5246	3.4314	0.0822
850	3.9876	4.0196	4.0226	4.0099	0.0194
900	4.0250	4.0380	4.0421	4.0350	0.0089

**Tabla XVIII.** Datos obtenidos para la determinación de peso residual en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza dolomítica*

Temperatura (°C)	Diferencia de masa (g) $Y_{3j1}$	Diferencia de masa (g) $Y_{3j2}$	Diferencia de masa (g) $Y_{3j3}$	Promedio	Desviación estándar
500	0.0202	0.0172	0.0196	0.0190	0.0016
550	0.0498	0.0553	0.0469	0.0507	0.0043
600	0.1285	0.1148	0.1040	0.1158	0.0123
650	0.2158	0.2057	0.2059	0.2091	0.0058
700	0.8799	0.8180	0.8013	0.8331	0.0414
750	3.3138	3.3754	3.5928	3.4273	0.1466
800	3.7331	3.6786	3.7850	3.7322	0.0532
850	4.0804	4.0919	4.0960	4.0894	0.0081
900	4.4488	4.5010	4.3960	4.4486	0.0525

Para realizar la medición de la densidad absoluta de las calizas, se utilizaron 4 gramos de muestra de cada una de ellas.

**Tabla XIX.** Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza alta en calcio*

Temperatura (°C)	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i1</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i1</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i2</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i2</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i3</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>1i3</sub>	Promedio Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar
500	1.6	3.13	1.7	2.94	1.8	2.78	2.95	0.175
550	1.7	2.94	1.7	2.94	1.8	2.78	2.89	0.092
600	1.7	2.94	1.8	2.78	1.8	2.78	2.83	0.092
650	1.7	2.94	1.8	2.78	1.8	2.78	2.83	0.092
700	1.7	2.94	1.8	2.78	1.8	2.78	2.83	0.092
750	1.7	2.94	1.8	2.78	1.8	2.78	2.83	0.092
800	2.0	2.50	2.1	2.38	1.9	2.63	2.50	0.125
850	1.8	2.78	2.1	2.38	2.0	2.50	2.55	0.205
900	1.7	3.00	1.8	2.78	1.8	2.78	2.85	0.127

**Tabla XX.** Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta (g/cm<sup>3</sup>) según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza magnesiana*

Temperatura (°C)	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i1</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i1</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i2</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i2</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i3</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>2i3</sub>	Promedio Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar
500	1.8	2.78	1.8	2.78	1.8	2.78	2.78	0.000
550	1.8	2.78	1.8	2.78	1.8	2.78	2.78	0.000
600	1.8	2.78	1.8	2.78	1.8	2.78	2.78	0.000
650	1.8	2.78	1.8	2.78	1.8	2.78	2.78	0.000
700	1.8	2.78	1.8	2.78	1.9	2.63	2.73	0.087
750	1.9	2.63	2.0	2.50	1.9	2.63	2.59	0.075
800	2.0	2.50	2.1	2.38	1.9	2.63	2.50	0.125
850	2.0	2.50	2.0	2.50	2.1	2.38	2.46	0.069
900	1.9	2.63	1.9	2.63	1.7	2.94	2.73	0.179



**Tabla XXI.** Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza dolomítica*

Temperatura (°C)	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i1</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i1</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i2</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i2</sub>	Volumen inicial - Volumen final (cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i3</sub>	Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> ) Y <sub>3i3</sub>	Promedio Densidad absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar
500	1.6	3.13	1.7	2.94	1.7	2.94	3.00	0.110
550	1.6	3.13	1.7	2.94	1.7	2.94	3.00	0.110
600	1.6	3.13	1.7	2.94	1.7	2.94	3.00	0.110
650	1.6	3.13	1.7	2.94	1.7	2.94	3.00	0.110
700	1.7	2.94	1.7	2.94	1.7	2.94	2.94	0.000
750	1.8	2.78	1.7	3.00	1.7	2.94	2.91	0.114
800	1.8	2.73	1.7	2.94	1.7	2.94	2.87	0.121
850	1.9	2.67	1.8	2.78	2.1	2.38	2.61	0.207
900	1.9	2.67	1.7	2.94	1.6	3.125	2.91	0.229

**Tabla XXII.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza alta en calcio*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i1</sub> )	% CaO (Y <sub>1i1</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i2</sub> )	% CaO (Y <sub>1i2</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i3</sub> )	% CaO (Y <sub>1i3</sub> )	Promedio %CaO	Desviación estándar
500	19.590	54.82	19.468	54.48	19.125	53.52	54.27	0.674
550	19.643	54.97	19.711	55.16	19.615	54.89	55.01	0.139
600	19.665	55.03	19.819	55.46	19.740	55.24	55.24	0.215
650	19.833	55.50	19.819	55.46	19.972	55.89	55.62	0.238
700	20.876	58.42	20.765	58.11	21.105	59.06	58.53	0.484
750	26.283	73.55	24.779	69.34	25.600	71.64	71.51	2.108
800	26.530	74.24	26.494	74.14	27.033	75.65	74.68	0.844
850	26.612	74.47	26.873	75.20	27.162	76.01	75.23	0.770
900	27.709	77.54	27.923	78.14	27.637	77.34	77.67	0.416

**Tabla XXIII.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza magnesiana*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>211</sub> )	% CaO (Y <sub>211</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>212</sub> )	% CaO (Y <sub>212</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>213</sub> )	% CaO (Y <sub>213</sub> )	Promedio %CaO	Desviación estándar
500	19.018	53.22	19.022	53.23	19.025	53.24	53.23	0.010
550	19.132	53.54	19.275	53.94	19.175	53.66	53.71	0.205
600	19.165	53.63	19.308	54.03	19.147	53.58	53.75	0.247
650	19.261	53.90	19.797	55.40	19.626	54.92	54.74	0.766
700	20.794	58.19	20.197	56.52	20.262	56.70	57.14	0.917
750	26.551	74.30	24.711	69.15	21.098	59.04	67.50	7.763
800	27.108	75.86	25.036	70.06	24.250	67.86	71.26	4.133
850	27.144	75.96	26.262	73.49	24.854	69.55	73.00	3.233
900	27.716	77.56	26.726	74.79	25.279	70.74	74.36	3.430

**Tabla XXIV.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza dolomítica*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>311</sub> )	% CaO (Y <sub>311</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>312</sub> )	% CaO (Y <sub>312</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>313</sub> )	% CaO (Y <sub>313</sub> )	Promedio %CaO	Desviación estándar
500	10.692	29.92	10.720	30.00	10.338	28.93	29.62	0.596
550	10.728	30.02	10.881	30.45	10.835	30.32	30.26	0.221
600	10.924	30.57	10.967	30.69	10.910	30.53	30.60	0.083
650	11.071	30.98	10.967	30.69	11.085	31.02	30.90	0.180
700	11.549	32.32	11.578	32.40	11.553	32.33	32.35	0.044
750	15.409	43.12	16.710	46.76	15.448	43.23	44.37	2.071
800	15.698	43.93	16.777	46.95	15.859	44.38	45.09	1.629
850	15.934	44.59	16.860	47.18	16.181	45.28	45.68	1.341
900	16.470	46.09	17.306	48.43	16.545	46.30	46.94	1.295

**Tabla XXV.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza alta en calcio*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i1</sub> )	% MgO (Y <sub>1i1</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i2</sub> )	% MgO (Y <sub>1i2</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>1i3</sub> )	% MgO (Y <sub>1i3</sub> )	Promedio %MgO	Desviación estándar
500	0.378	0.76	0.333	0.67	0.353	0.71	0.71	0.045
550	0.388	0.78	0.368	0.74	0.398	0.80	0.77	0.031
600	0.428	0.86	0.413	0.83	0.423	0.85	0.85	0.015
650	0.477	0.96	0.442	0.89	0.452	0.91	0.92	0.036
700	0.477	0.96	0.472	0.95	0.472	0.95	0.95	0.006
750	0.547	1.10	0.527	1.06	0.517	1.04	1.07	0.031
800	0.592	1.19	0.542	1.09	0.567	1.14	1.14	0.050
850	0.597	1.20	0.562	1.13	0.582	1.17	1.17	0.035
900	0.626	1.26	0.592	1.19	0.651	1.31	1.25	0.060

**Tabla XXVI.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza magnesiana*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>2i1</sub> )	% MgO (Y <sub>2i1</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>2i2</sub> )	% MgO (Y <sub>2i2</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>2i3</sub> )	% MgO (Y <sub>2i3</sub> )	Promedio %MgO	Desviación estándar
500	0.984	1.98	1.014	2.04	0.989	1.99	2.00	0.032
550	1.024	2.06	1.039	2.09	1.049	2.11	2.09	0.025
600	1.029	2.07	1.049	2.11	1.064	2.14	2.11	0.035
650	1.114	2.24	1.089	2.19	1.124	2.26	2.23	0.036
700	1.228	2.47	1.168	2.35	1.208	2.43	2.42	0.061
750	1.452	2.92	1.471	2.96	1.437	2.89	2.92	0.035
800	1.486	2.99	1.481	2.98	1.467	2.95	2.97	0.021
850	1.531	3.08	1.536	3.09	1.541	3.10	3.09	0.010
900	1.546	3.11	1.556	3.13	1.586	3.19	3.14	0.042

**Tabla XXVII.** Datos obtenidos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de calentamiento de la *caliza dolomítica*

Temperatura (°C)	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>3i1</sub> )	% MgO (Y <sub>3i1</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>3i2</sub> )	% MgO (Y <sub>3i2</sub> )	Volumen EDTA (ml) (Y <sub>3i3</sub> )	% MgO (Y <sub>3i3</sub> )	Promedio %MgO	Desviación estándar
500	10.981	22.09	10.793	21.71	10.464	21.05	21.62	0.526
550	11.041	22.21	10.877	21.88	11.116	22.36	22.15	0.246
600	11.106	22.34	11.106	22.34	11.190	22.51	22.40	0.098
650	11.165	22.46	11.215	22.56	11.444	23.02	22.68	0.299
700	11.677	23.49	11.921	23.98	11.822	23.78	23.75	0.246
750	15.108	30.39	16.927	34.05	16.465	33.12	32.52	1.902
800	15.306	30.79	17.161	34.52	16.738	33.67	32.99	1.955
850	16.395	32.98	17.161	34.52	17.031	34.26	33.92	0.824
900	17.022	34.24	17.191	34.58	17.404	35.01	34.61	0.386

Los datos para el desarrollo del análisis estadístico de los datos de peso residual y de densidad -obtenidos por medio del programa SAS (Statistic Analysis System) Versión 6.12- se muestran a continuación.

**Datos: Peso residual**

1

The SAS System

The GLM Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
faca	3	A1 A2 A3
facb	9	B1 B2 B3 B4 B5 B6 B7 B8 B9
bl oq	3	1 2 3

Number of observations 81

2

The SAS System

The GLM Procedure

Dependent Variable: resp

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	28	257.0907028	9.1818108	2396.15	<.0001
Error	52	0.1992585	0.0038319		
Corrected Total	80	257.2899613			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	resp Mean
0.999226	0.753496	0.061902	8.215341

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
bl oq	2	0.0265098	0.0132549	3.46	0.0389
faca	2	0.3806296	0.1903148	49.67	<.0001
facb	8	256.0587726	32.0073466	8352.88	<.0001
faca*facb	16	0.6247907	0.0390494	10.19	<.0001

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
bl oq	2	0.0265098	0.0132549	3.46	0.0389
faca	2	0.3806296	0.1903148	49.67	<.0001
facb	8	256.0587726	32.0073466	8352.88	<.0001
faca*facb	16	0.6247907	0.0390494	10.19	<.0001

**Datos: Densidad**

16

The SAS System

The GLM Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
faca	3	A1 A2 A3
facb	9	B1 B2 B3 B4 B5 B6 B7 B8 B9
bl oq	3	1 2 3

Number of observations 81

17

The SAS System

The GLM Procedure

Dependent Variable: dens

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	28	2.15588889	0.07699603	5.74	<.0001
Error	52	0.69761111	0.01341560		
Corrected Total	80	2.85350000			

R-Square      Coeff Var      Root MSE      dens Mean  
 0.755524      4.144033      0.115826      2.795000

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
bl oq	2	0.06977222	0.03488611	2.60	0.0839
fac a	2	0.75070185	0.37535093	27.98	<.0001
fac b	8	1.17868889	0.14733611	10.98	<.0001
fac a*fac b	16	0.15672593	0.00979537	0.73	0.7510

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
bl oq	2	0.06977222	0.03488611	2.60	0.0839
fac a	2	0.75070185	0.37535093	27.98	<.0001
fac b	8	1.17868889	0.14733611	10.98	<.0001
fac a*fac b	16	0.15672593	0.00979537	0.73	0.7510



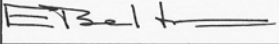
**C. COMPOSICIÓN INICIAL DE LAS CALIZAS ANALIZADAS**

A continuación se presentan los datos de composición inicial de las muestras utilizadas para la realización del estudio termogravimétrico. Los datos se obtuvieron por medio de la técnica de difracción de rayos X realizada en el laboratorio del Centro Tecnológico de Cementos Progreso.

Caliza alta en calcio

	<b>Laboratorio Central</b> <b>Centro Tecnológico</b> 15 Ave. 18-01, zona 6 La Pedrera Tel: 2864178      Fax: 2864181													
<b>LABORATORIO QUIMICO CETEC.</b>														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;"><b>Cliente:</b> KAREN OCHAETA (TESIS)</td> <td rowspan="2" style="width: 40%;"></td> </tr> <tr> <td><b>Contacto:</b> KAREN OCHAETA</td> </tr> <tr> <td><b>Muestra:</b> CALIZA</td> <td rowspan="4" style="vertical-align: middle; text-align: center;">                 Aprobado Fecha :    <i>Ing. Emilio Beltranena M.</i>                  Gerente de CETEC             </td> </tr> <tr> <td><b>Procedencia:</b> LP</td> </tr> <tr> <td><b>OT:</b> 4988</td> </tr> <tr> <td><b>Fecha:</b> 28.01.2004</td> </tr> <tr> <td><b>Laboratorio:</b> QUIMICO</td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>Analista:</b> EDGAR BENJAMIN LLAMAS</td> <td></td> </tr> </table>			<b>Cliente:</b> KAREN OCHAETA (TESIS)		<b>Contacto:</b> KAREN OCHAETA	<b>Muestra:</b> CALIZA	Aprobado Fecha :   <i>Ing. Emilio Beltranena M.</i> Gerente de CETEC	<b>Procedencia:</b> LP	<b>OT:</b> 4988	<b>Fecha:</b> 28.01.2004	<b>Laboratorio:</b> QUIMICO		<b>Analista:</b> EDGAR BENJAMIN LLAMAS	
<b>Cliente:</b> KAREN OCHAETA (TESIS)														
<b>Contacto:</b> KAREN OCHAETA														
<b>Muestra:</b> CALIZA	Aprobado Fecha :   <i>Ing. Emilio Beltranena M.</i> Gerente de CETEC													
<b>Procedencia:</b> LP														
<b>OT:</b> 4988														
<b>Fecha:</b> 28.01.2004														
<b>Laboratorio:</b> QUIMICO														
<b>Analista:</b> EDGAR BENJAMIN LLAMAS														
<b>ENSAYO DE LABORATORIO</b>														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2">Composición</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SiO<sub>2</sub></td> <td style="text-align: right;">0.83</td> </tr> <tr> <td>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td style="text-align: right;">0.34</td> </tr> <tr> <td>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td style="text-align: right;">0.12</td> </tr> </tbody> </table>	Composición		SiO <sub>2</sub>	0.83	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Módulos</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>LSF</b></td> </tr> <tr> <td><b>MS</b></td> </tr> <tr> <td><b>MA</b></td> </tr> </tbody> </table>	Módulos	<b>LSF</b>	<b>MS</b>	<b>MA</b>	
Composición														
SiO <sub>2</sub>	0.83													
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34													
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12													
Módulos														
<b>LSF</b>														
<b>MS</b>														
<b>MA</b>														

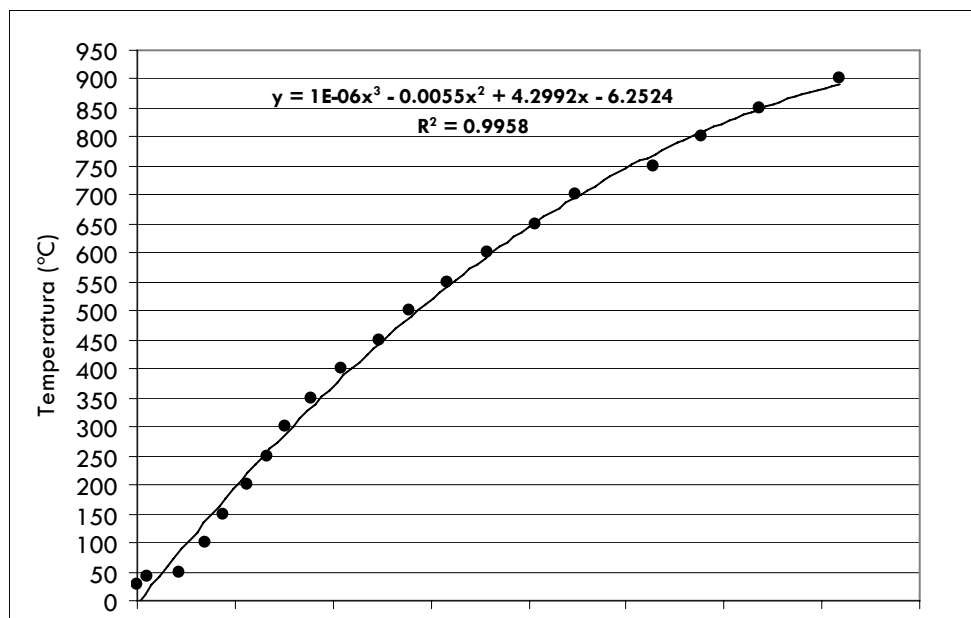
Calizas magnesiana y dolomítica

	<b>Laboratorio Central Centro Tecnológico</b> 15 Ave. 18-01, zona 6 La Pedrera Tel: 2864178 Fax: 2864181				
	<b>INFORME QUIM - 0195</b>				
OT:	4988	Laboratorio:	Cem. Y Cales	Fecha Ensayo:	30.10.03
Fecha:	30.10.03	Analista:	BLL	Aprobado:	30.10.03
CLIENTE:	KAREN OCHAETA.				
CONTACTO:	KAREN OCHAETA (TRABAJO DE TESIS).				
<b>IDENT. LAB.</b>	<b>IDENTIFICACION DE LA MUESTRA (según solicitante)</b>				 <b>Ing. Emilio Beltranena M.</b> Gerente de CETEC
1	CALIZA DOLOMITICA				
2	CALIZA MAGNESIANA				
3	-				
<b>IDENT. LAB.</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>		
<b>Composición Química</b>					
% SiO <sub>2</sub>	0.35	0.90	6.91		
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.19	0.19		
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.08	0.10		
% CaO	29.82	45.55	1.40		
% MgO	21.32	7.97	41.35		
% K <sub>2</sub> O	-	-	-		
% Na <sub>2</sub> O	-	-	-		
% SO <sub>3</sub>	-	-	-		
%PF (950°C)	46.47	44.07	47.73		
TOTAL	98.35	98.76	97.68		
<b>Módulos Químicos Calculados</b>					
% LSF	-	-	-		
% MS	-	-	-		
% MA	-	-	-		
% C <sub>3</sub> S	-	-	-		
% C <sub>2</sub> S	-	-	-		
% C <sub>3</sub> A	-	-	-		
% C <sub>4</sub> AF	-	-	-		

#### D. CALIBRACIÓN DE LA MUFLA UTILIZADA PARA LA CALCINACIÓN

Se estudió el comportamiento de la temperatura de la mufla en función del tiempo de calentamiento, con el fin de determinar la duración del estudio. A continuación se muestra la curva de calibración determinada a partir de los datos experimentales.

**Figura 25.** Curva de calibración de la mufla utilizada para la realización de las mediciones de la termogravimetría de calcinación de los tres tipos de caliza con diferente contenido de magnesio





Con base en la ecuación  $y = 1E -06 x^3 - 0.0055 x^2 + 4.2992 x - 6.2524$   
 donde  $x =$  tiempo (minutos)  
 $y =$  temperatura (°C)

se determinó la duración de una corrida, es decir, la calcinación de una muestra de caliza para estudiar su comportamiento termogravimétrico, como se muestra en la tabla XXVIII.

**Tabla XXVIII.** Estimación del tiempo para los tratamientos del termograma de calcinación de tres tipos de piedra caliza.

<b>Intervalo de Temperatura</b>	<b>Tiempo (min)</b>
25 → 500°C	136.02
500 → 500°C	60.00
500 → 550°C	18.59
550 → 550°C	60.00
550 → 600°C	20.03
600 → 600°C	60.00
600 → 650°C	21.84
650 → 650°C	60.00
650 → 700°C	24.23
700 → 700°C	60.00
700 → 750°C	27.55
750 → 750°C	60.00
750 → 800°C	32.68
800 → 800°C	60.00
800 → 850°C	42.25
850 → 850°C	60.00
850 → 900°C	76.87
900 → 900°C	60.00

Tiempo total para una corrida de calcinación = 940.06 min = 15 horas, 40 minutos

## ANEXOS

### **1. Método ASTM C 188 – 95: Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement (Método Estándar para la Densidad del Cemento Hidráulico)**

Adaptación por parte de la norma COGUANOR NGO 41 0032 h2 (Febrero 1982) utilizada en Cementos Progreso :

#### OBJETO

Esta norma tiene por objeto la determinación de la densidad absoluta de los cementos hidráulicos.

#### DEFINICIONES

Densidad absoluta de cementos hidráulicos : es la masa de la unidad de volumen de los sólidos.

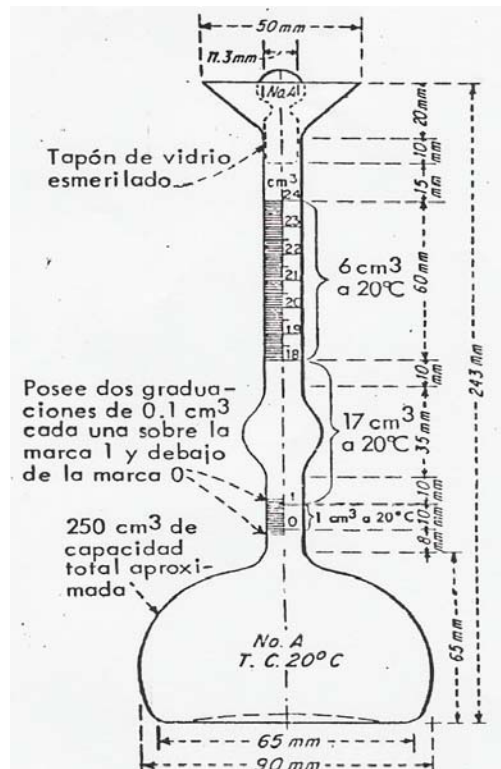
#### REACTIVOS O MATERIALES

Querosina libre de agua, o nafta : con una densidad relativa no menor de 0.731 a 15°C/15°C.

#### APARATOS

- Balanza analítica de precisión : que aprecie 0.1 mg.
- Frasco volumétrico de Le Chatelier : el frasco volumétrico de Le Chatelier debe cumplir esencialmente, en cuanto a forma y dimensiones, con los requerimientos que se detallan en la figura 26 :

**Figura 26.** Matraz de Le Chatelier



Los requisitos en cuanto a tolerancia, inscripción, longitud, espaciamiento y uniformidad de las graduaciones deben ser observados estrictamente. Debe haber un espacio de por lo menos 10 mm entre la marca de graduación más alta y el punto inferior de la parte esmerilada del tapón de vidrio. El cuello debe estar graduado de 0 a 1 cm<sup>3</sup> y de 18 a 24 cm<sup>3</sup> con subdivisiones de 0.1 cm<sup>3</sup> de manera que permita lectura de volumen con un error no mayor de 0.05 cm<sup>3</sup>.

- Cada frasco debe llevar un número de identificación permanente, lo mismo que el tapón esmerilado, pero solo en el caso de que éste último sea intercambiable con otros tapones. Las partes de vidrio esmerilados intercambiables deben marcarse ambas con el símbolo  $\mathfrak{B}$ , seguido de la designación por tamaño. La temperatura de calibración debe indicarse y las unidades de capacidad deben señalarse con la expresión “cm<sup>3</sup>” colocada arriba de la marca de graduación más alta.

Nota : el frasco está diseñado para garantizar el drenaje completo de éste cuando es vaciado, su estabilidad cuando se coloca sobre una superficie nivelada, así como también su exactitud y precisión en la lectura.

- Pueden usarse equipos y métodos alternativos para la determinación de la densidad, siempre que un mismo operario pueda obtener valores que estén dentro de  $\pm 0.03$  g/cm<sup>3</sup> de los resultados obtenidos usando el método del frasco de Le Chatelier.
- Embudos : dos embudos de vidrio, uno de tubos largo para líquidos y otro tubo corto para el cemento.
- Termómetro : un termómetro graduado en décimas de grado centígrado.

- Baño termorregulador : un baño termorregulador que debe ser mantenido a una temperatura constante. La temperatura del baño no debe variar en  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  durante el ensayo.
- Instrumental de laboratorio.

## PROCEDIMIENTO

- La densidad absoluta del cemento se determina con el material tal y como se recibe, a menos que se estipule algún tratamiento previo de la muestra.
- Se agrega al frasco de Le Chatelier uno de los líquidos mencionados en 3.1, hasta alcanzar un nivel comprendido entre las marcas 0 y 1  $\text{cm}^3$  y se seca la pared interior del frasco que queda por encima del nivel del líquido. Se sumerge el frasco en un baño termorregulador y en el momento que éste ha alcanzado la temperatura del baño, se toma la primera lectura del nivel del líquido en el frasco, después de lo cual se saca del baño.
- Se pesa exactamente una cantidad determinada de cemento (64 g para cemento Pórtland) y se añade en pequeños incrementos al frasco, cuidando que tanto el frasco como el líquido estén a temperatura ambiente. Deben evitarse las salpicaduras y debe observarse que no haya cemento adherido a las paredes interiores del frasco, sobre el nivel del líquido. Puede usarse un aparato vibrador para acelerar la introducción del cemento en el frasco y evitar que éste se pegue al cuello del mismo.
- Después de que todo el cemento ha sido añadido se tapa el frasco y se hace rodar en una posición inclinada o se gira suavemente en un círculo horizontal hasta que al colocarlo en posición vertical dejen de aparecer burbujas de aire en la

superficie del líquido. Si se ha agregado la cantidad apropiada de cemento el nivel de líquido debe quedar en un punto situado entre los valores 18 y 24 cm<sup>3</sup>.

- Se sumerge nuevamente el frasco en el baño termorregulador y una vez alcanzado el equilibrio de temperatura, se realiza la lectura final; el frasco debe sumergirse en el baño de temperatura constante por períodos de tiempo suficientemente largos a fin de evitar que haya variaciones de temperatura mayores de 0.2°C, entre las lecturas inicial y final.
- La diferencia entre las lecturas inicial y final, representa el volumen del líquido desplazado por la masa de cemento usada en la determinación.
- El ensayo debe realizarse en duplicado.

#### EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

- La densidad absoluta de los cementos hidráulicos se expresa en gramos por centímetro cúbico, y se calcula por medio de la siguiente fórmula :

$$\rho = m / V$$

en la que :  $\rho$  = densidad absoluta del cemento, en g/cm<sup>3</sup> = mg/m<sup>3</sup>

m = masa del cemento ensayado, en g

V = volumen de cemento utilizado en el ensayo, determinado por la diferencia entre las lecturas inicial y final en el frasco, en cm<sup>3</sup>.

- La densidad absoluta se calcula con tres cifras decimales y luego se redondea al más cercano 0.01 g/cm<sup>3</sup> (0.01 mg/m<sup>3</sup>)

#### CORRESPONDENCIA

Para la preparación de la presente norma se ha tenido en cuenta la norma de la “American National Standards Institute” y de la “American Society for Testing and Materials” ANSI/ASTM C 188 – 95 “Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement”, con la cual coincide.

## **2. Método ASTM C 25 – 96 a: Standard Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime (Métodos estándar para el análisis químico de la caliza, cal viva y cal hidratada)**

### ALCANCE

Este método de prueba es un método complejométrico con EDTA rápido para la determinación de calcio y magnesio en productos de cal y caliza.

### RESUMEN DEL MÉTODO

En este método de prueba, el calcio y el magnesio son determinados por medio de titulación con EDTA después de la separación del sílice y el grupo  $\text{NH}_4\text{OH}$  durante un análisis de rutina de cal y caliza. El análisis también puede realizarse después de una



descomposición directa con HCl seguido de la eliminación de sílice y minerales insolubles.

Si los elementos que pueden interferir en el análisis están presentes en gran cantidad como para causar problemas, las interferencias pueden ser suprimidas con la adición de agentes acomplejantes o enmascarantes como la trietanolamina.

Para la determinación de calcio, la solución se ajusta a un pH de 12 a 12.5 con una solución de KOH y se titula con EDTA hasta un punto final azul utilizando hidróxido de naftol azul como indicador. Ambos, CaO y MgO se titulan luego de una solución de con pH regulado a base de  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  (cloruro de amonio) utilizando calmagita como indicador. El MgO se calcula mediante la resta de EDTA equivalente al CaO presente del EDTA equivalente a  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

## REACTIVOS

- Solución de EDTA (0.05 M)
- Hidróxido de potasio 20%
- Buffer de Amonio (pH 10)
- Hidróxido de naftol azul (indicador de calcio)

**Nota :** debido a la inestabilidad de este indicador, Cementos Progreso adaptó este procedimiento para el indicador mixto de calcio - triturar una mezcla de 0.12 g de timolftaleína, 0.2 g de calceína y 20 g de nitrato de potasio o de cloruro de sodio.

- Calmagita (indicador de magnesio + calcio)

**Nota :** debido a la inestabilidad de este indicador, Cementos Progreso adaptó este procedimiento para el indicador negro de ericromo T (NET) – triturar el indicador con NaCl cristalino (una parte de NET con 99 partes de NaCl).

- Ácido clorhídrico concentrado
- Ácido clorhídrico 1% - en un beacker de 1,000 ml adicionar 800 ml de agua destilada y 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. Agitar y completar el volumen a 1,000 ml.
- Trietanolamina 20%

De acuerdo al instructivo de laboratorio de Cementos Progreso de Procedimientos Normalizados (9) el método ASTM C 25-96a se resume, sin alterar los resultados del análisis, mediante el siguiente procedimiento.

## PROCEDIMIENTO

- Pesar  $1.000 \pm 0.0002$  g de muestra.
- Con la ayuda de una pipeta se adicionan cuidadosamente por la boca del beacker, 10 ml de HCl concentrado. Todos los grumos que se formen se deberán romper con una varilla de vidrio.
- Digerir por 30 minutos. Durante este tiempo se deberá agitar el beacker varias veces para evitar la formación de grumos.
- Filtrar el residuo viscoso usando un papel filtro Whatman # 40.
- Lavar el beacker y el filtro dos veces con 10 ml de HCl al 1%. Recibir el filtrado en un balón volumétrico de 500 ml. Lavar luego con 10 a 12 porciones de agua caliente.

### Determinación de CaO :

- Tomar del filtrado contenido en el balón de 500 ml una alícuota de 50 ml y transferirla a un erlenmeyer de 250 ml.
- Adicionar 20 ml de trietanolamina 20%, 20 ml de KOH 20% y agitar vigorosamente.
- Adicionar una punta de espátula de indicador mixto; la solución coloreará con un tono fluorescente verde.
- Valorar con EDTA 0.05 M hasta viraje en el cual se pierde la fluorescencia verde y se observa un color rosado.

$$\% \text{CaO} = 2.804 \times \text{ml EDTA} \times F_1$$

### Determinación de MgO :

- Tomar del filtrado contenido en el balón de 500 ml una alícuota de 50 ml y transferirla a un erlenmeyer de 250 ml.
- Adicionar una medida de NET (negro de ericromo T), 20 ml de trietanolamina al 20%, 20 ml de buffer pH 10. Agitar vigorosamente; coloreará azul vino.
- Titular con EDTA 0.05 M hasta viraje a un tono gris-azul claro.

$$\% \text{MgO} = 2.0156 \times (\text{ml EDTA} - \text{ml CaO}) \times F_1$$

### ***Procedimiento para la determinación del factor del EDTA 0.05 N***

## REACTIVOS

- Solución 0.0500 M de EDTA - se disuelven 37.2240 g de EDTA en agua destilada, hasta 2 litros (en un matraz aforado).
- Negro de ericromo T (NET) - triturar el indicador con NaCl cristalino para análisis (una parte de NET con 99 partes de NaCl), al valorar el indicador vira de rojo vino a azul.
- Solución buffer de pH 10 (solución de amoníaco y cloruro de amonio) - en 200 ml de agua destilada se disuelven 54 g de cloruro de amonio. A esta solución se agregan 350 ml de hidróxido de amonio por lo menos al 25% y se completa a continuación hasta 1 L con agua destilada.
- Solución patrón de zinc - en un matraz aforado de 2 L disolver aproximadamente  $2.7788 \pm 0.0010$  g de zinc metálico puro patrón secundario en 300 ml de HCl al 60% y luego aforar con agua destilada.
- HCl al 60% - en un beacker de 400 ml agregar 120 ml de agua destilada y completar a un volumen de 300 ml con HCl concentrado.

## PROCEDIMIENTO

- En un erlenmeyer de 300 ml, agregar 20.0 ml de la solución de zinc; medir el pH (si la solución es muy ácida, primero neutralizar con KOH al 20% ; el pH puede encontrarse entre 6-8, se gastan aproximadamente  $7.5 \text{ ml} \pm 0.5$  de KOH al 20% en la neutralización).
- Adicionar 5 ml de buffer pH 10 y 0.01 g de NET.
- Titular con la solución de EDTA que se desea estandarizar. El punto final es indicado por el cambio de color rojo vino a azul. El análisis se efectúa por triplicado.

**Factor EDTA :** [gramos zinc x 3.058] / ml promedio de solución EDTA gastados

