

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE CALES HIDRATADAS PROVENIENTES DE
LOS PROCESOS DE MANUFACTURA DE CALIZAS DE ALTO CALCIO Y DE
LA PRODUCCIÓN DE ACETILENO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE
TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

Marvin Estuardo Samayoa Curiales

ASESORADO POR ING. QCO. CÉSAR ALFONSO GARCÍA GUERRA
AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, MAYO DE 2005



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

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE CALES HIDRATADAS
PROVENIENTES DE LOS PROCESOS DE MANUFACTURA DE
CALIZAS DE ALTO CALCIO Y DE LA PRODUCCIÓN DE
ACETILENO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE
TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)**

MARVIN ESTUARDO SAMAYOA CURIALES

Asesorado por: Ing. Qco. César Alfonso García Guerra

GUATEMALA, MAYO DE 2005

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. Carlos Humberto Pérez Rodríguez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
EXAMINADOR	Ing. Cesar Alfonso García Guerra
EXAMINADOR	Ing. Orlando Posadas Valdez
EXAMINADOR	Dr. Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
SECRETARIO	Ing. Carlos Humberto Pérez Rodríguez

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 COMPARATIVO DE CALES HIDRATADAS PROVENIENTES DE
LOS PROCESOS DE MANUFACTURA DE CALIZAS DE ALTO CALCIO Y DE
LA PRODUCCIÓN DE ACETILENO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE
TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química con fecha de 5 de agosto de 2004.

Marvin Estuardo Samayoa Curiales

AGRADECIMIENTOS

A Dios, ser omnipotente que me ha permitido llegar hasta esta etapa de mi vida, recibiendo un sinfín de bendiciones.

A mis padres, que con esfuerzo y amor me apoyaron en días difíciles y encausaron mi camino hacia la meta.

A mis amigos, regalo de Dios, quienes siempre han estado en todo momento conmigo.

A mi asesor, el Ing. César García, quien con sus conocimientos y buen sentido del humor fue la base fundamental desde el principio hasta el fin de este trabajo de graduación.

Al personal del Laboratorio Químico y del Centro Tecnológico de Cementos Progreso -Planta la Pedrera-, por el apoyo y la confianza brindada en la fase experimental de este trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	III
LISTA DE SÍMBOLOS	VIII
GLOSARIO	IX
RESUMEN	XI
OBJETIVOS	XIII
HIPÓTESIS	XIV
INTRODUCCIÓN	XV
• MARCO TEÓRICO	1
1.1. Marco conceptual.....	1
1.1.1. Naturaleza de la cal.....	1
1.1.2. Propiedades físicas de la cal.....	3
1.1.2.1. Estructura cristalina de la cal y del óxido de calcio.....	4
1.1.3. Propiedades químicas de la cal.....	7
1.1.4. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la cal	7
1.1.4.1. Método de análisis térmico.....	8
1.1.4.1.1. Análisis termogravimétrico.....	10
1.1.4.1.2. Aplicaciones de los métodos termogravimétricos.....	11
1.1.5. Importancia de la cal en la industria.....	12
1.1.5.1. Usos industriales.....	13
1.1.5.2. Usos ecológicos	13
1.2. Antecedentes.....	14
1.2.1. Termogramas en función de una propiedad física del material	16

2. METODOLOGÍA	17
2.1. Metodología de investigación.....	17
2.1.1. Revisión de antecedentes.....	17
2.1.2. Localización del experimento.....	17
2.2. Metodología experimental.....	17
2.2.1. Materiales, equipo y reactivos.....	17
2.2.2. Factores evaluados.....	19
2.2.3. Variable de respuesta.....	19
2.2.4. Tratamientos.....	20
2.2.5. Unidad experimental.....	22
2.2.6. Diseño experimental.....	22
2.2.7. Manejo del experimento.....	22
3. RESULTADOS	25
4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	37
4.1. Análisis de varianza.....	37
4.2. Análisis de comparaciones de parejas medias.....	41
5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	45
CONCLUSIONES	53
RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	55
BIBLIOGRAFÍA	57
APÉNDICES	58
ANEXOS	72

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Estructura cristalina de la celda unitaria del hidróxido de calcio.....	5
2	Estructura cristalina de la celda unitaria del óxido de calcio.....	6
3	Sistema cúbico de la celda del óxido de calcio.....	7
4	Termograma – comportamiento de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	30
5	Termograma – comportamiento de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	30
6	Gráfica comparativa de termogramas de los dos tipos de cales hidratadas.....	31
7	Comportamiento de la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	31
8	Comportamiento de la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	32
9	Gráfica comparativa de la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales con diferente contenido de calcio.....	32
10	Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	33
11	Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	33
12	Gráfica comparativa de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la	

	temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales con diferente contenido de calcio.....	34
13	Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de magnesio (ASTM C 25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de para la CHC.....	34
14	Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de magnesio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de la CHA.....	35
15	Gráfica comparativa de la proporción calcio / magnesio respecto a la la masa residual en función de la temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales con diferente contenido de calcio.....	35
16	Curva de calibración de la mufla utilizada para la realización de las mediciones de la termogravimetría de calcinación de los dos tipos de cales hidratadas con diferente contenido de calcio.....	70
17	Matraz de Le Chatelier.....	73

TABLAS

I	Resumen de técnicas de análisis térmicos.....	9
II	Tipos de cales hidratadas evaluadas provenientes de diferentes procesos de manufactura	20
III	Tratamientos evaluados para la realización del termograma de la reacción de calcinación de dos tipos de cales hidratadas.....	21
IV	Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas	25
V	Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación del	

	cambio en la pérdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas.....	25
VI	Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de DENSIDAD (ASTM C188-95) en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas.....	26
VII	Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de porcentaje de calcio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas	26
VIII	Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas.....	27
IX	Datos de relación calcio/magnesio respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas..	27
X	Resultados del análisis de varianza de los datos de masa residual en función de la temperatura de deshidratación.....	28
XI	Resultados del análisis de varianza de los datos del cambio de masa residual en función de la temperatura de deshidratación.....	28
XII	Resultados del análisis de varianza de los datos de densidad (ASTM C 188-95).....	29
XIII	Ecuaciones para realizar el análisis de varianza.....	38
XIV	Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de masa residual determinando para los dos tipos de cales hidratadas y diferentes temperaturas de deshidratación.....	39
XV	Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores del cambio en la pérdida de masa residual determinando	

	para los dos tipos de cales hidratadas y diferentes temperaturas de deshidratación.....	40
XVI	Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de densidad (ASTM C 188-95) determinando para los dos tipos de cal hidratada y diferentes temperaturas de deshidratación...	40
XVII	Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de masa residual.....	42
XVIII	Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores del cambio en la pérdida de masa residual.....	43
XIX	Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de densidad (ASTM C 188-95).....	44
XX	Datos obtenidos para la determinación de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	60
XXI	Datos obtenidos para la determinación de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	61
XXII	Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	61
XXIII	Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	62
XXIV	Datos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	62
XXV	Datos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de	

deshidratación de la CHA.....	63
XXVI Datos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHC.....	63
XXVII Datos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHA.....	64
XXVII Estimación del tiempo para los tratamientos propuestos en la realización del termograma de calcinación de tres tipos de piedra caliza.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
CHA	Cal hidratada proveniente de la producción de acetileno
CHC	Cal hidratada proveniente de calizas de alto calcio
D_A	Densidad absoluta
D_E	Desviación estándar
D_M	Diferencia de masa
M_R	Masa residual
V_{EDTA}	Volumen de EDTA
V_F	Volumen final
V_O	Volumen inicial
%CaO	Porcentaje de óxido de calcio
%MgO	Porcentaje de óxido de magnesio

GLOSARIO

Análisis termogravimétrico

(TGA)

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

Caliza alta en calcio

Termino general para la piedra que contiene gran cantidad de carbonato de calcio (CaCO_3) y poco carbonato de magnesio (MgCO_3), solamente de 2 a 5%.

Caliza dolomítica

Piedra que contiene considerable cantidad de carbonato de magnesio (MgCO_3); pura, contiene de 40 a 44% y en carbonato de calcio (CaCO_3), de 54 a 58%.

Cal hidratada

Producto obtenido del tratamiento de cal viva con suficiente agua para satisfacer su afinidad química por esta. Se le conoce también con el nombre de hidróxido de calcio.

Cal viva

Conocida también como óxido de calcio (CaO), se obtiene mediante la calcinación de calizas, es reactiva con el agua, desprendiendo calor y forma cal hidratada.

Carburo de calcio

Sal cálcica de un hidruro, considerada inorgánica.

Deshidratación	Estado que ocurre por pérdidas de líquidos, falta de ingesta, o ambas situaciones juntas. Puede ser producida mediante diferentes métodos.
Enfoscado	Capas de mortero aplicadas sobre un muro para protegerlo de las inclemencias climáticas y que sirve de soporte al estuco o bien como estuco.
Estuco	Superficie exterior de protección, aplicada sobre el enfoscado y constituida por cal en pasta, áridos de mármol, agua y, en ocasiones, pigmentos naturales.
Isomorfismo	Propiedad que poseen los cristales de contener diferente composición pero igual estructura cristalina, y pueden cristalizar asociados.
Mortero	Es la argamasa formada por aglomerante, áridos y agua que se emplea, bien para unir entre sí materiales, o bien para ejecutar un enfoscado.
Porosidad	Es la proporción de agua interior que posee rocas compactas en sus fracturas (diaclasas, fallas), los cuales son ocluidos por los minerales arcillosos resultantes de alteraciones; la disolución hace aumentar la fractura enormemente (especialmente en calizas). La compactación, cimentación y recristalización son factores que disminuyen la porosidad.

RESUMEN

En el presente estudio de la calcinación de dos tipos de cales hidratadas provenientes de diferentes procesos de manufactura, una de calizas de alto calcio y la otra de la producción de acetileno, se realizó el análisis químico utilizando la termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA) como herramienta, en el cual se evaluaron los cambios de masa residual que sufre el material cuando se aumenta gradualmente la temperatura de deshidratación, con el fin de observar si influyen o no las diferentes procedencias de las cales, las cuales se observan en las propiedades fisicoquímicas del material durante la reacción de calcinación.

Se realizaron termogramas, obtenidos de la relación entre la densidad absoluta (según norma ASTM C 188-95) y el porcentaje de calcio y de magnesio (según norma ASTM C 25- 96a). La parte experimental se realizó en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 950°C. Dichos análisis se realizaron cada 100°C, iniciados desde 100°C para los dos tipos de cales hidratadas, resultando 20 tratamientos con tres repeticiones cada uno. El periodo 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.

Mediante el análisis de varianza realizado para las curvas termogravimétricas, se determinó que la procedencia de las cales produce variaciones significativas en la masa residual de las cales hidratadas durante la reacción de calcinación a temperatura de 100, 200, 300, 400 y de 800, 900 y 950°C; con relación a la densidad absoluta, no se marcó ninguna diferencia significativa, con un límite de confianza del 95%. La proporción

calcio / magnesio varió de 12.69 a 27.71 para la cal proveniente de calizas alta en calcio, y de 41.39 a 113.35 para la cal proveniente de la producción de acetileno.

OBJETIVOS

General

Determinar las variaciones entre las curvas termogravimétricas para cales hidratadas provenientes de calizas de alto calcio y de la producción de acetileno mediante relaciones de pérdida de peso y densidad según método ASTM C 188 – 95

Específicos

- Determinar la variación de pérdida de peso en función del aumento de temperatura durante la deshidratación de dos cales hidratadas provenientes, una de calizas altas en calcio, y la otra, de la producción de acetileno
- Determinar la variación de densidad según norma ASTM C 188 – 95 en función del aumento en la temperatura durante la deshidratación de cales hidratadas provenientes de calizas y de la producción de acetileno
- Evaluar la variación en la proporción de contenido de calcio y magnesio en función del aumento de temperatura durante la deshidratación de dos cales hidratadas provenientes de calizas y de la producción de acetileno
- Evaluar la existencia de diferencias significativas en los dos tipos de cales hidratadas en relación con su deshidratación

HIPÓTESIS

Es posible realizar un análisis termogravimétrico de dos diferentes cales hidratadas con el propósito de establecer si existen variaciones en función de la temperatura de deshidratación.

Hipótesis nula

Ho = No existe variación significativa en la respuesta calculada en los tratamientos de la termogravimetría de dos tipos de cales hidratadas, debido a que provienen de diferentes procesos de manufactura (α) o debido a la temperatura de deshidratación (β).

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

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

Hipótesis alterna

Ha = Existe variación significativa en al menos dos de las respuestas encontradas en la termogravimetría de cales hidratadas, debido a que provienen de diferentes procesos de manufactura (α) o por la temperatura de deshidratación (β).

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

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

INTRODUCCIÓN

Existen diversos métodos para la determinación de propiedades tanto de reactivos como de productos; uno de ellos es el análisis térmico, en el cual se incluye el análisis termogravimétrico o termogravimetría, que analiza el comportamiento de una propiedad física del reactivo (masa o peso) durante un periodo de calentamiento controlado.

Se utiliza la reacción de calcinación debido a 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 la instrumentación y las condiciones del proceso.

En este estudio, se analizó el efecto de la procedencia de dos tipos de cales hidratadas catalogadas como: una, proveniente de calizas alta en calcio; y la otra, de la producción de acetileno en la reacción de calcinación mediante un aumento gradual de temperatura hasta alcanzar los 950°C. Las variaciones de masa de las muestras, el cambio de densidad absoluta y el porcentaje de calcio y de magnesio presente en el producto obtenido a diferentes temperaturas fueron las respuestas obtenidas del experimento.

Basándose en estos resultados se pretende determinar si la procedencia de dichas cales es significativa, ya que una viene de un proceso natural (cal proveniente de calizas de alto calcio) y la otra es producto de un proceso químico (cal proveniente de la producción de acetileno), estudiando, así, el comportamiento de sus propiedades fisicoquímicas y estableciendo su parámetro de variación lo largo de la calcinación.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Marco conceptual

1.1.1. Naturaleza de la cal

- **Cal a partir de calizas**

Se le llama cal a todo producto que proceda de la calcinación de las piedras calizas (independientemente de su composición y aspecto físico).



En una calcinación a una temperatura entre 800°C y 1000°C, se descompone el carbonato cálcico en óxido de calcio y en anhídrido carbónico, desprendiéndose este con los productos de la combustión. Después del proceso de calcinación hay que proceder a la extinción o apagado de la cal, con lo cual se obtiene cal hidratada en forma de polvo o pasta, según la cantidad de agua añadida.

Durante el apagado de la cal se presenta:



Cuando la piedra caliza de la cual se parte, tiene impurezas como sílice o alúmina y se calcina a una temperatura de 1,200°C; se disocia el carbonato (dando óxido de

calcio y anhídrido carbónico), reaccionando entonces el óxido de calcio con los componentes arcillosos de la piedra.

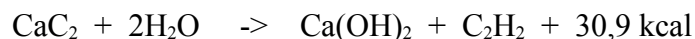
Se forma así una cal hidráulica, denominación que proviene de fraguar en ambiente húmedo e, incluso, bajo el agua. Las propiedades hidráulicas del material obtenido se le atribuyen a los silicatos, aluminatos y ferritos formados.

- **Cal a partir de la producción de acetileno**

Se entiende por carburos, en general, a las combinaciones de metal y carbono. Algunos de ellos, como los carburos de silicio y boro, son combinaciones muy estables, que incluso tienen importancia como materiales refractarios. Los carburos del magnesio, de los metales alcalinotérreos y del aluminio son, por el contrario, muy fácilmente descomponibles por el agua. El magnesio, el berilio y los metales alcalinotérreos forman carburos de fórmulas MgC_2 , BeC_2 , CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 . Estos carburos, al reaccionar con el agua, dan acetileno. El carburo de aluminio, Al_4C_3 , se transforma con el agua en el $Al(OH)_3$ t metano. Hay también un carburo de magnesio, de fórmula Mg_2C_3 , que por descomposición con el agua da metilacetileno:



El carburo de calcio reacciona con el agua según la ecuación:



Como se ve, en la igualdad la reacción libera mucho calor. El acetileno puede obtenerse del carburo, tanto en pequeñas (lámparas de carburo, pequeños gasógenos de taller) como en grandes cantidades. Es un gas no exento de peligro. Bajo una sobrepresión de 0.5 atm, sobre la presión atmosférica normal, se descompone con

violenta explosión. Únicamente se puede comprimir el acetileno hasta 20 atm cuando está muy bien purificado y se le recoge en absorbentes.

Otras denominaciones de la cal:

Tipo de cal	Contenido de óxido magnésico
<i>Cal grasa</i>	< 5%
<i>Cal magnésica</i>	5% - 20%
<i>Cal dolomítica</i>	20% - 41%

El hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , tiene muchas aplicaciones en donde el ion hidroxilo es necesario. En el proceso de apagado del hidróxido de calcio, el volumen de cal apagada $[\text{Ca(OH)}_2]$ se expande al doble que la cantidad de cal viva inicial (CaO), hecho que lo hace útil para romper roca o madera.

La cal apagada es un absorbente excelente para el dióxido de carbono, al producir el carbonato, que es muy insoluble.

1.1.2. Propiedades físicas de la cal

Finura. Debido a la elevada finura de los granos (superficie específica) alcanza una resistencia mecánica de 3 MPa por simple secamiento. La finura influye sobre la fluidez, cohesión y retención del agua. Un tamaño entre 0.005 y 5 mm es satisfactorio.

Estabilidad. Cuando el apagado de la cal viva está mal hecho, pueden resultar partículas de CaO. Los morteros que contienen estas impurezas pueden sufrir el problema de que con la presencia de la humedad, el CaO se transforma en Ca(OH)₂, con aumento significativo del volumen, provocando protuberancias o cavidades. Esto también se debe a la presencia de MgO, procedente de las calcáreas magnésicas o dolomíticas.

Plasticidad. Es una propiedad de los morteros que engloba la siguientes propiedades: *cohesión* (capacidad de la mezcla para mantenerse íntegra y adherida al sustrato); *fluidéz* (capacidad del mortero de permitir el encogimiento de las partículas entre sí y, por lo tanto, de deformarse); *retención de agua* (para evitar la pérdida de agua por absorción o por evaporación).

Retención de agua. Propiedad de la cal que permite al mortero conservar la consistencia desde la preparación hasta el momento de aplicación, es decir, permanecer húmedo o con poca retracción por secado hasta adquirir su resistencia.

Capacidad de incorporación de arena. Cuanto mejor sea la cal hidratada, desde el punto de vista de fluidez en los morteros frescos, mayor será la cantidad de arena que se podrá adicionar a la mezcla y, por tanto, habrá mayor economía.

1.1.2.1. Estructura cristalina de la cal y del óxido de calcio


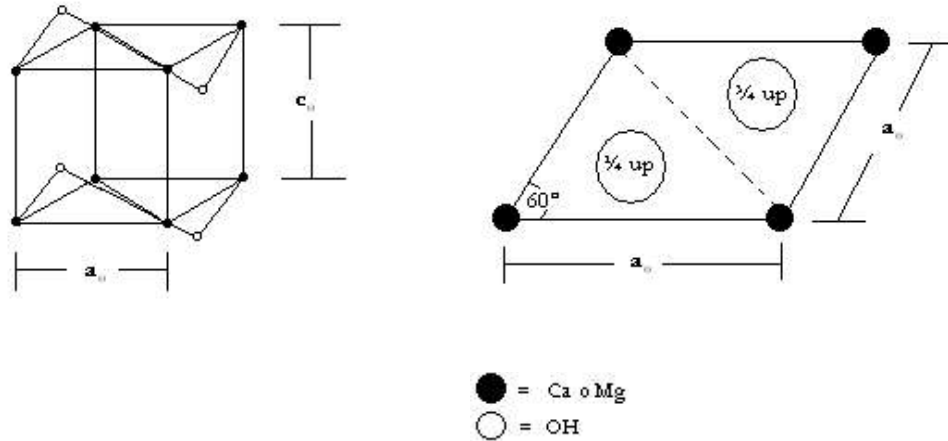
La difracción por rayos X revela que el hidróxido de calcio puro cristaliza en el sistema cúbico, como se muestra en la figura 1 

Figura 1. Estructura cristalina de la celda unitaria del hidróxido de calcio

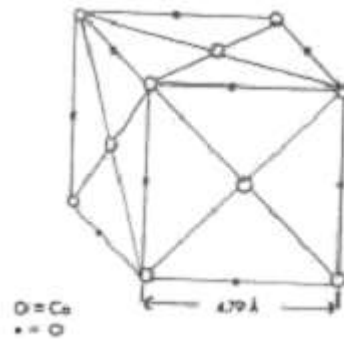


El cristal es un plato de forma hexagonal o de prisma con una división basal perfecta, pero la partícula varía físicamente su tamaño desde cristales microscópicos aglomerados en varios grados. Hedding describe los cristales en un estado sólido formando un “escalenohedro ditrigonal perteneciente para el sistema romboedro-hexagonal”.

La longitud de las aristas es de 3.5844 Å en la extensión de la base y 4.8962 Å de altura para los átomos de calcio. El número de átomos enlazados o posiciones coordinadas es de 6 de calcio y 3 de hidroxilos respecto al átomo central. El ángulo agudo de la base es de 60°.

La difracción por rayos X revela que el óxido de calcio puro cristaliza en el sistema cúbico, como se muestra en la figura 2. ┘

Figura 2. Estructura cristalina de la celda unitaria del óxido de calcio



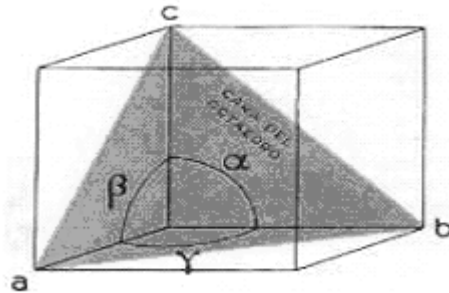
Fuente: Robert Boyton. **Chemistry and technology of lime and limestone.**
Pág. 194.

La longitud de las aristas es de 4.794Å , 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 .

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 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. ┘

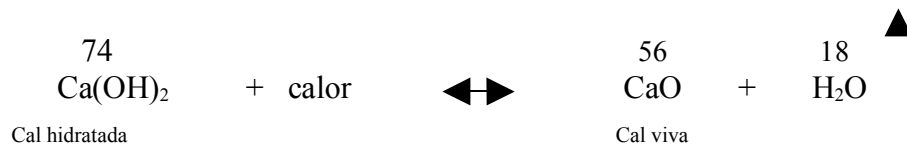
Figura 3. Sistema cúbico de la celda del óxido de calcio



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

1.1.3. Propiedades químicas de la cal

Tanto la cal viva como la cal hidratada son bastante estables, aunque 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. Planteada químicamente con pesos moleculares, esta reacción reversible tanto para la cal proveniente de calizas alta en calcio como para la proveniente de carburo de calcio, se representa como sigue:



1.1.4. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la cal

Los procedimientos para el examen físico se pueden obtener de dos fuentes principales: la Sociedad Americana para la Examinación de Materiales (ASTM) y la Asociación Americana de Oficiales de Autopista del Estado. Estas dos organizaciones describen los procedimientos explícitos para el análisis de cal proveniente de calizas y dolomíticas, así como de la cal proveniente de carburo de calcio.

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

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. 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.

1.1.4.1. Método de análisis térmico

El análisis térmico abarca 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. Incluyen también la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tabla I. Resumen de técnicas de análisis térmicos

Técnica	Variable de respuesta	Aplicaciones típicas
Calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry) DSC	Calor y temperatura de transición y reacción	Cinética de reacción, análisis de pureza.
Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis) DTA	Temperaturas de transición y de reacción	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis) TGA	Cambio de peso.	Estabilidad térmica, análisis de composición.
Análisis termomecánico (Thermomechanical Analysis) TMA	Cambios de dimensión y de viscosidad.	Temperaturas de ablandamiento, coeficientes de expansión.
Análisis mecánico – dinámico (Dynamic mechanical analysis) DMA	Módulos, hidratación y comportamientos viscoelástico.	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis de producción de gases (Evolved gas analysis) 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.

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 fuere 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, desde la identificación del propio material hasta definir el riesgo de un proceso reactivo. Asimismo, ofrece la posibilidad de trabajar con muestras de unos pocos miligramos y en un tiempo de análisis de unas pocas horas, hasta simular el proceso industrial.

1.1.4.1.1. 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.

Una explicación simple de la evaluación de una muestra por medio del TGA se describe a continuación: se coloca una muestra en un recipiente previamente 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 TGA se pueden correr en un rango determinado de temperaturas o isotérmicamente, y muestran el perfil típico 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.

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 van desde la temperatura ambiente hasta 1,500°C.
- c) *Un sistema de purga para proporcionar un sistema inerte:* normalmente se 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 de instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

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, la sublimación y la descomposición.

1.1.4.1.2. 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 en 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, por lo que, evidentemente, estos métodos pueden utilizarse para el análisis cualitativo en las mezclas de polímeros.

1.1.5. Importancia de la cal en la industria

La cal es uno de los pocos productos que ha resistido con éxito la prueba del tiempo, ya que por siglos no solo se ha seguido usando en la construcción, la agricultura, la alimentación, etc., sino que conforme han ido avanzando la ciencia y la tecnología, se han descubierto nuevas aplicaciones químicas y físicas. Los usos de la cal tienen exigencias variadas. Así, unos no toleran cal con contenidos exagerados de óxido de magnesio, en tanto que otros no toleran cal de alta pureza.

1.1.5.1. Usos industriales

Fabricación de papel. En la fabricación de papel, la cal es un elemento importante como agente caustificador; como blanqueador de la pulpa; asimismo; aumenta la calidad del papel y se usa para regular la brillantez, el color y la textura de éste.

Industria Lechera. En la industria lechera se emplea tanto la cal hidratada como la cal viva. Para producir mantequilla, la crema es separada de la leche, y se añade agua de cal para neutralizar o reducir la acidez antes de la pasteurización.

Industria azucarera. En la producción de azúcar de caña, así como de remolacha, el crudo de los jugos del azúcar es reactivado con cal, lo cual asegura una mayor pureza de este importante producto.

1.1.5.2. Usos ecológicos

Tratamiento de aguas negras. Por su poderosa acción desinfectante de bacterias y virus nocivos a la salud, la cal es el principal material en el tratamiento de agua potable, aguas industriales y aguas negras. Suaviza y clarifica el agua, eliminando sustancias negativas, neutralizando la acidez y quitando los malos olores.

Desechos industriales. La cal, viva o hidratada, es cada vez más utilizada en el tratamiento de muchos desechos industriales, para combatir la contaminación. Se usa en plantas de acero y metal, de químicos y de explosivos, de papel y de fibras, en empacadoras de alimentos y en otros importantes procesos industriales.

Insecticida y fungicida. Por sus propiedades alcalinas, la cal ha sido un importante elemento en la elaboración de insecticidas, fungicidas y desinfectantes, para el control de insectos y plagas que atacan al hombre y a los cultivos.

1.2. Antecedentes

Estudios concernientes al proceso de calcinación han sido realizados por parte de estudiantes de la facultad de Ingeniería Química como parte de su trabajo de graduación, siendo estos, asesorados por el Ing. Qco. César García del Centro de Investigaciones de Ingeniería /USAC.

Existen varios estudios, relacionados directamente con este trabajo de investigación, entre los cuales se encuentra uno realizado por el Ing. Qco. 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 del 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. Jorjue 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.

El Ing. Hugo Gálvez estableció que se obtiene una conversión mayor al 94% en periodos 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; se determinó 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 2,3,4,7 y 10 horas a temperatura constante.

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 coadyudante 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.

La Inga. Karen Ochaeta (2004) realizó un análisis del estudio de tres calizas con diferente contenido de magnesio, en función de la densidad mediante el uso de curvas termogravimétricas, concluyendo que para éste análisis es más sensible al cambio de temperatura que el relacionado con el peso residual, que su comportamiento se interpreta como un cambio en la estructura cristalina del material y que el porcentaje de magnesio en diferentes calizas influye para que existan diferencias significativas en la variación de peso en función de la temperatura a 750 y 950°C.

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.

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 lo tanto, es necesario relacionar la temperatura de reacción con una propiedad intrínseca del material, como la densidad. Con un termograma en función de la densidad absoluta o real 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 el proceso de la calcinación a diferentes temperaturas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Metodología de investigación

2.1.1. Revisión de antecedentes

Con base en trabajos de graduación realizados en años anteriores (sección 3.2), los cuales están relacionados con el proceso de calcinación y la metodología utilizada para realizar análisis termogravimétricos, se realizó este estudio comparativo de cales hidratadas provenientes de los procesos de manufactura de calizas de alto calcio y de la producción de carburo de calcio.

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

- 1 lb de cal hidratada proveniente de calizas alta en calcio y dolomítica
- 1 lb de cal hidratada proveniente de carburo de calcio
- Papel filtro marca Whatman # 40
- Querosina libre de agua

2.2.1.2. Equipo

- Balanza analítica marca Mettler modelo AE 200 con resolución de 0.0001 gramos. Rango 0 – 200 gramos, 120 V
- Mufla marca Termolyne Type 30400. Temperatura máxima: 1,500°C. Dimensiones internas: 42 cm x 45 cm. 120 V
- Serie de tamices marca Wilson USA; ASTM E -11 specification. (Mesh # 50,80,100)
- Titulador electrónico marca Brinkman Metrohm modelo 775 Dosimat con agitador magnético
- Vibrador para serie de tamices marca Wilson. = - 15 rpm. 120 V

2.2.1.3. Cristalería

- Balón de aforo de 250 ml marca Pyrex
- Beacker 400 ml marca Kimax
- Cápsulas de porcelana marca Coors; diámetro 10 cm, profundidad 2 cm
- Erlenmeyer 250 ml marca Pyrex
- Embudos de plástico
- Espátula
- Matraz de Le Chatelier marca Wilson, según especificaciones ASTM C 188-95
- Pipeta 25 ml marca Blau Brand
- Probeta de 50 ml marca Pyrex

- Varilla de vidrio
- Vidrio de reloj

2.2.1.4. Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado (Merck cod. 109056)
- Agua desmineralizada (salvavidas)
- Buffer pH 10 (cloruro de amonio (NH₄Cl) + hidróxido de amonio (NH₄OH))
- EDTA (ácido etilendiamiotetracético) 0.05 M
- Hidróxido de potasio (KOH) 20 %
- Indicador negro de ericromo (NET) (Merck cod. 103170)
- Indicador mixto (timolftaleína + calceína)
- Silica gel
- Trietanolamina 20 %(Merck cod. 108379).

2.2.2. Factores evaluados

- 2.2.2.1. Efecto de la temperatura en la reacción de deshidratación de dos tipos de cales hidratadas.
- 2.2.2.2. Efecto de la temperatura durante la reacción de deshidratación en la densidad de dos tipos de cales hidratadas.
- 2.2.2.3. Efecto del contenido de óxido de calcio y óxido de magnesio durante la reacción de deshidratación de dos tipos de cales hidratadas.

2.2.3. Variable de respuesta

- 2.2.3.1. Peso de las muestras en función de la temperatura de deshidratación
- 2.2.3.2. Densidad real de las muestras en función de la temperatura de

deshidratación

2.2.3.3. Contenido de óxidos de calcio y magnesio en función de la temperatura de deshidratación

2.2.4. Tratamientos

Se utilizaron dos tipos de cales hidratadas, una proveniente del proceso de manufacturación de calizas de alto calcio y la otra proveniente del carburo de calcio.

Tabla II. Tipos de cales hidratadas provenientes de diferentes procesos de manufactura evaluadas

Tipo de cales hidratadas	
Cal hidratada proveniente de calizas de alto calcio	Cal hidratada proveniente de la producción de acetileno

Las muestras fueron evaluadas durante la reacción de calcinación a nueve temperaturas distintas: 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 950°C.

De esta manera se obtiene:

No. Tratamientos = 2 clases de cales hidratadas x 10 temperaturas de evaluación

= 20

No. Repeticiones de cada tratamiento = 3

No. Total de tratamientos = 60

Tabla III. Tratamientos evaluados para la realización del termograma de la reacción de calcinación de dos tipos de cales hidratadas.

Codificación (Y_{ij})	Muestra de cal hidratada (gramos)	Temperatura (° C)	Repeticiones (Y_{ijk})		
Y ₁₁	Caliza	100	Y ₁₁₁	Y ₁₁₂	Y ₁₁₃
Y ₁₂	Caliza	200	Y ₁₂₁	Y ₁₂₂	Y ₁₂₃
Y ₁₃	Caliza	300	Y ₁₃₁	Y ₁₃₂	Y ₁₃₃
Y ₁₄	Caliza	400	Y ₁₄₁	Y ₁₄₂	Y ₁₄₃
Y ₁₅	Caliza	500	Y ₁₅₁	Y ₁₅₂	Y ₁₅₃
Y ₁₆	Caliza	600	Y ₁₆₁	Y ₁₆₂	Y ₁₆₃
Y ₁₇	Caliza	700	Y ₁₇₁	Y ₁₇₂	Y ₁₇₃
Y ₁₈	Caliza	800	Y ₁₈₁	Y ₁₈₂	Y ₁₈₃
Y ₁₉	Caliza	900	Y ₁₉₁	Y ₁₉₂	Y ₁₉₃
Y ₁₀	Caliza	950	Y ₁₀₁	Y ₁₀₂	Y ₁₀₃
Y ₂₁	Acetileno	100	Y ₂₁₁	Y ₂₁₂	Y ₂₁₃
Y ₂₂	Acetileno	200	Y ₂₂₁	Y ₂₂₂	Y ₂₂₃
Y ₂₃	Acetileno	300	Y ₂₃₁	Y ₂₃₂	Y ₂₃₃
Y ₂₄	Acetileno	400	Y ₂₄₁	Y ₂₄₂	Y ₂₄₃
Y ₂₅	Acetileno	500	Y ₂₅₁	Y ₂₅₂	Y ₂₅₃
Y ₂₆	Acetileno	600	Y ₂₆₁	Y ₂₆₂	Y ₂₆₃
Y ₂₇	Acetileno	700	Y ₂₇₁	Y ₂₇₂	Y ₂₇₃
Y ₂₈	Acetileno	800	Y ₂₈₁	Y ₂₈₂	Y ₂₈₃
Y ₂₉	Acetileno	900	Y ₂₉₁	Y ₂₉₂	Y ₂₉₃
Y ₂₀	Acetileno	950	Y ₂₀₁	Y ₂₀₂	Y ₂₀₃

2.2.5. Unidad experimental

La unidad experimental estuvo constituida por una muestra de 10 gramos de cal hidratada con tamaño de partícula de entre (-80 / + 100) mesh, contenida en una cápsula de porcelana.

2.2.6. Diseño experimental

Se utilizó el diseño experimental completamente al azar bifactorial, compuesto de 20 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

Se tomaron las muestras de cal hidratada, se separa según el tamaño de gramo por medio de un juego de tamices y se seleccionó el material pasado 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 10 cápsulas de porcelana con 10 gramos de muestra cada una (Y_{ijk}), a una temperatura ambiente; posteriormente se colocaron las muestras dentro de la mufla y se elevó la temperatura a 100 °C. Una vez que se llegó y se estabilizó a esta temperatura se dejó durante una hora. Finalizado este periodo, se extrajo la primera muestra. Las muestras siguientes se extrajeron luego de que cada una de ellas alcanzó las temperaturas seleccionadas y se mantuvieron durante una hora, de manera que el procedimiento de muestreo se repitió cada 100°C hasta alcanzar los 950°C.

2.2.7.4. Determinación de peso residual

Una vez colectadas las muestras se colocaron en una desecadora, dejando que estas alcanzaran una temperatura ambiente luego, se realizó la medición de peso residual (W_r) de cada una de ellas. 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

La densidad real de cada una de las muestras obtenidas durante el experimento (Y_{ijk}) se midió 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 balón de Le Chatelier y querosina libre de agua. Se empleó una cantidad de 5 gramos como muestra para la determinación de la densidad; el resto se utilizó para realizar la medición del porcentaje de calcio y magnesio, homogeneizada previamente cada una de las muestras.

2.2.7.6 Determinación de la relación calcio y magnesio presentes en 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 las normas ASTM C 25-96a adaptadas por parte del equipo de laboratorio de Cementos Progreso (ver sección de anexos). Se utilizó 1 gramo de muestra.

2.2.7.7. Determinación de la velocidad de pérdida de peso mediante el proceso de deshidratación

La velocidad de pérdida de peso mediante el proceso de deshidratación de cada una de las muestras (Y_{ijk}) se determina por medio un diferencial de masa con respecto a la temperatura de deshidratación. Se realizara el cálculo de la diferencia entre la masa inicial y la masa residual para cada una de las muestras mediante cálculos matemáticos, para así establecer su relación con la temperatura de deshidratación, a fin de graficar los resultados posteriormente.

3. RESULTADOS

Tabla IV. Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de masa residual (M_R) en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	M_R (g) de CHC	M_R (g) de CHA
Z 1	25	10	10
	100	9,9735	9,7690
	200	9,9679	9,7011
	300	9,9565	9,6712
Z 2	400	9,7584	9,6015
Z 3	500	8,3121	8,3572
Z 4	600	8,2413	8,2566
	700	7,9203	7,9115
Z 5	800	7,8166	7,2883
	900	7,7468	7,2142
	950	7,7343	7,2035

Tabla V. Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación del cambio en la pérdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	Cambio en la pérdida de M_R ($\Delta m / \Delta T$) de CHC	Cambio en la pérdida de M_R ($\Delta m / \Delta T$) de CHA
Z 1	32,5	0,0004	0,0031
	150	0,0001	0,0007
	250	0,0001	0,0003
	350	0,0020	0,0007
Z 2	450	0,0145	0,0124
Z 3	550	0,0007	0,0010
Z 4	650	0,0032	0,0035
	750	0,0010	0,0062
Z 5	850	0,0007	0,0007
	925	0,0002	0,0002

Tabla VI. Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de densidad (ASTM C188-95) en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	Densidad (g / cm ³) de CHC	Densidad (g / cm ³) de CHA
Z 1	25	2,381	2,312
	100	2,378	2,309
	200	2,345	2,301
	300	2,246	2,276
Z 2	400	2,213	2,207
Z 3	500	2,149	2,167
Z 4	600	2,119	2,052
	700	2,030	2,028
Z 5	800	2,042	2,048
	900	2,047	2,086
	950	2,090	2,145

Tabla VII. Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de porcentaje de calcio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	Porcentaje de calcio de CHC	Porcentaje de calcio de CHA
Z 1	25	69,63	65,86
	100	70,29	65,95
	200	73,12	66,89
	300	78,36	67,32
Z 2	400	72,97	67,11
Z 3	500	80,82	80,43
Z 4	600	83,82	76,73
	700	84,16	79,30
Z 5	800	85,03	90,20
	900	86,48	88,16

Tabla VIII. Promedio de las tres repeticiones realizadas para la determinación de porcentaje de magnesio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	Porcentaje de magnesio de CHC	Porcentaje de magnesio de CHA
Z 1	25	2,76	1,24
	100	4,75	1,55
	200	2,83	1,02
	300	3,00	0,76
Z 2	400	5,75	1,62
Z 3	500	3,52	1,09
Z 4	600	3,02	0,98
	700	3,84	1,13
Z 5	800	3,57	0,80
	900	3,90	1,22

Tabla IX. Datos de relación calcio/magnesio respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación para los dos tipos de cales hidratadas

Zonas	Temperatura (°C)	Relación calcio / magnesio de CHC	Relación calcio / magnesio de CHA
Z 1	25	25,22	53,17
	100	14,78	42,65
	200	25,88	65,63
	300	26,08	88,23
Z 2	400	12,69	41,39
Z 3	500	22,96	73,65
Z 4	600	27,71	78,54
	700	21,93	70,20
Z 5	800	23,79	113,35
	900	22,15	72,01

Tabla X. Resultados del análisis de varianza para los datos de masa residual en función de la temperatura de deshidratación

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada
Bloques	2	0.02205429	0.01102715	2.66	3.248
Tipo de cal	1	0.90282667	0.90282667	218.05	3.418
Temperatura	9	60.40623540	6.71180393	1621.05	2.138
Tipo de cal x temperatura	9	0.69688867	0.07743207	18.7	2.138
Error	38	0.15733540			
Total	59				

Tabla XI. Resultados del análisis de varianza de los datos del cambio en la perdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada
Bloques	2	0.07687454	0.03455665	2.71	3.248
Tipo de cal	1	0.02457827	0.00102507	0.07	3.418
Temperatura	9	35.0212627	0.11458364	5.48	2.138
Tipo de cal x temperatura	9	0.09681060	0.01075573	0.53	2.138
Error	38				
Total	59				

Tabla XII. Resultados del análisis de varianza de los datos de densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tabulada
Bloques	2	0.40774530	0.20387265	6.93	3.248
Tipo de cal	1	0.00102507	0.00102507	0.03	3.418
Temperatura	9	1.02126273	0.11347364	3.86	2.138
Tipo de cal x temperatura	9	0.09681060	0.01075673	0.37	2.138
Error	38	1.11752270			
Total	59				

Figura 4. Termograma – comportamiento de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

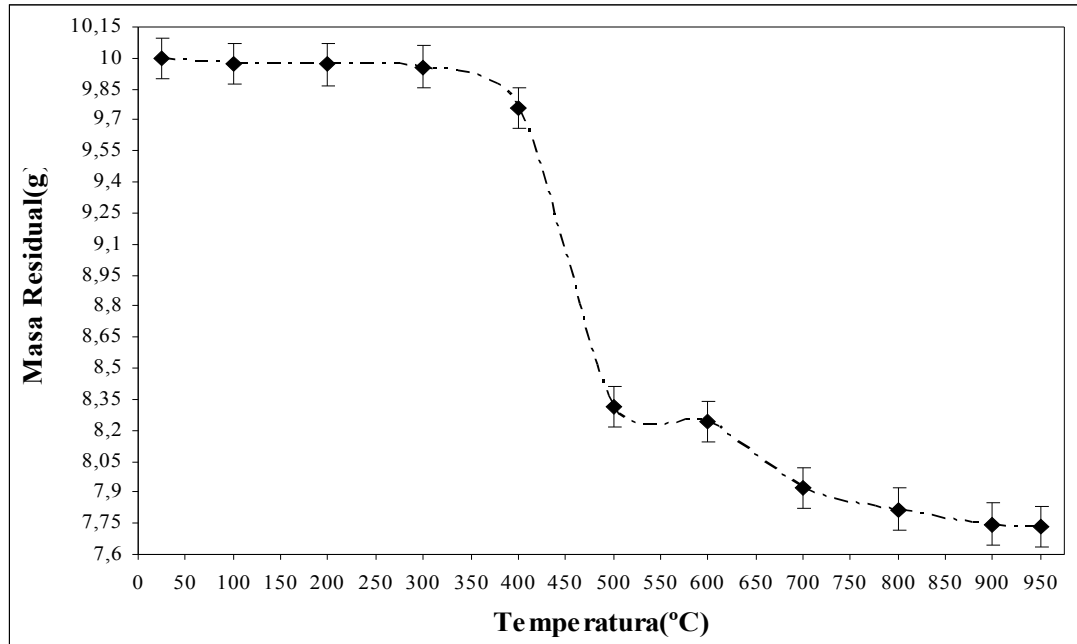


Figura 5. Termograma – comportamiento de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

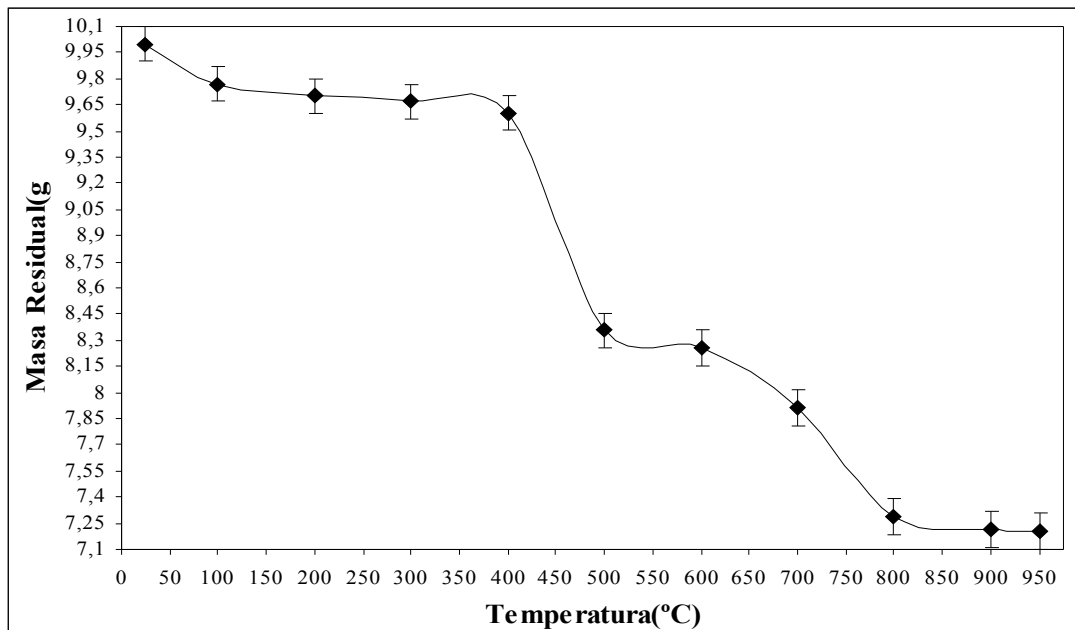


Figura 6. Gráfica comparativa de los termogramas de los dos tipos de cales hidratadas

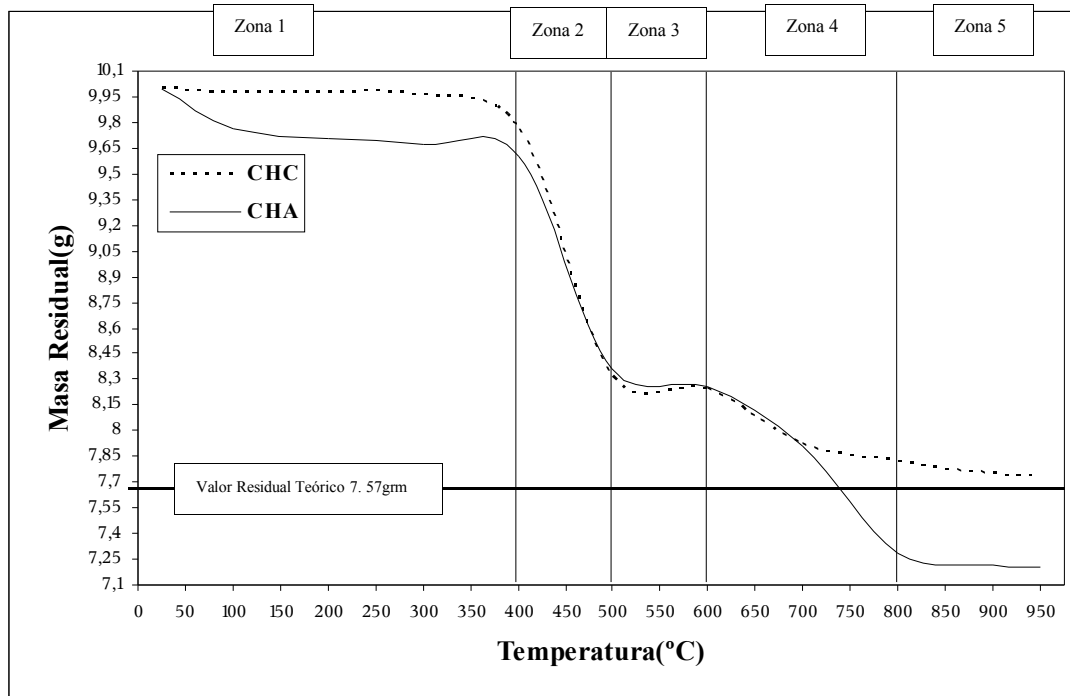


Figura 7. Comportamiento del cambio en la pérdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

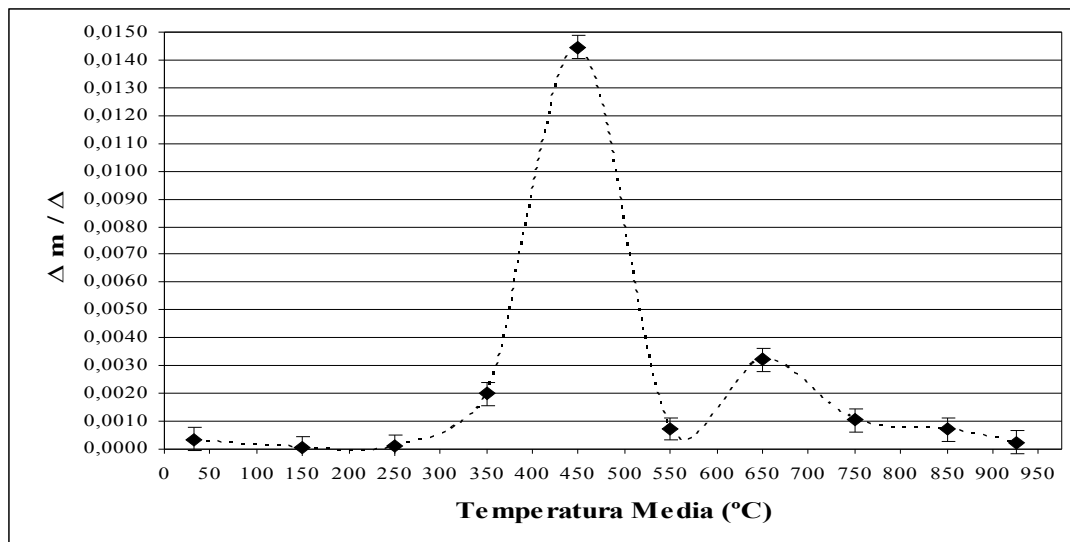


Figura 8. Comportamiento del cambio en la pérdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

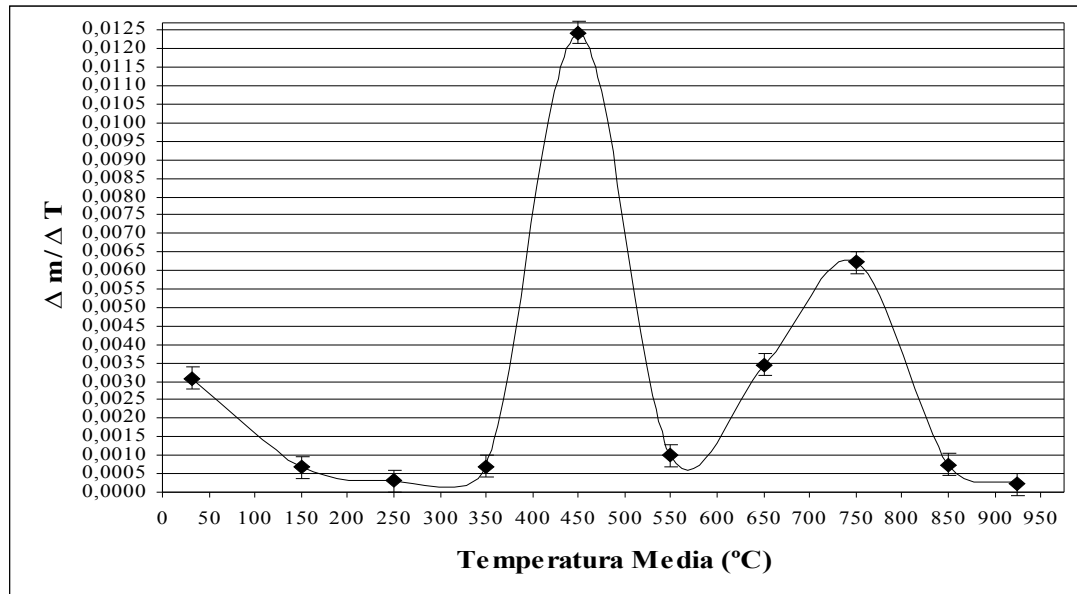


Figura 9. Gráfica comparativa del cambio en la pérdida de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales hidratadas con diferente contenido de calcio

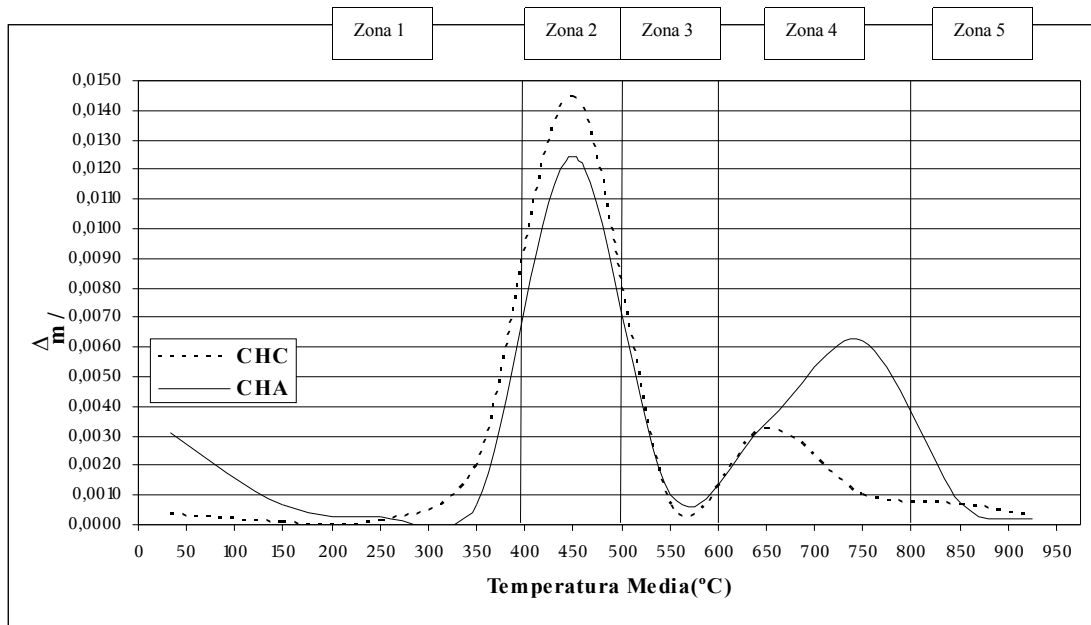


Figura 10. Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

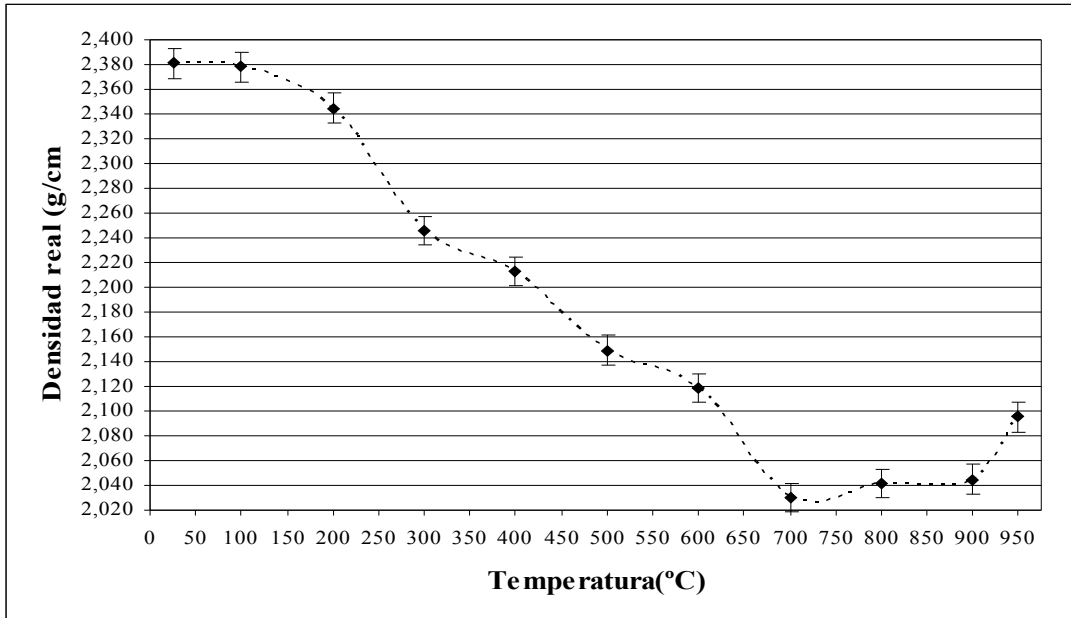


Figura 11. Comportamiento de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

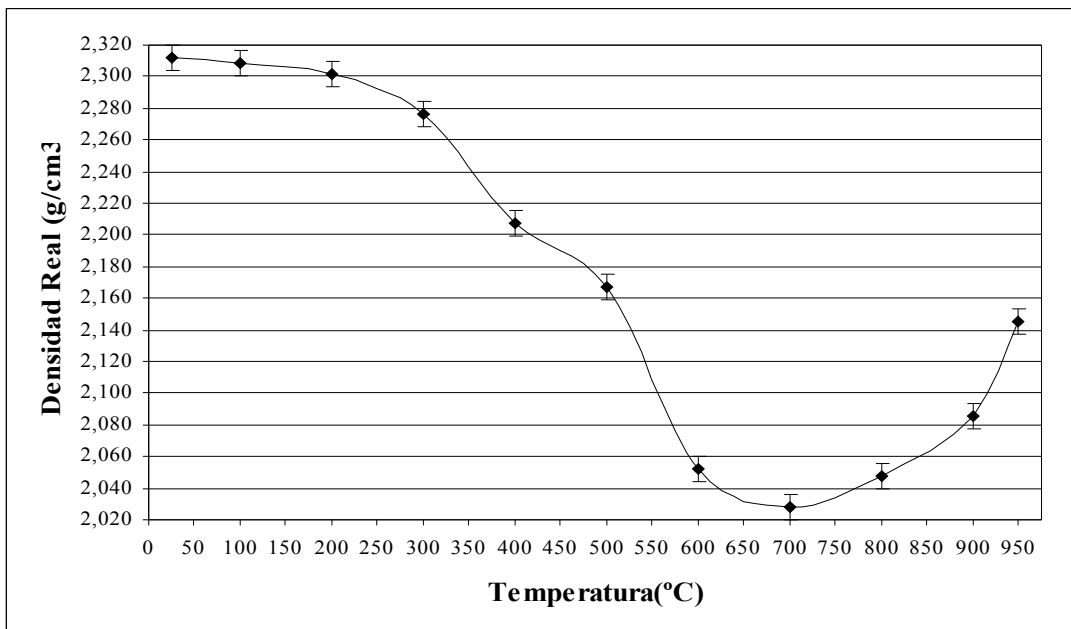


Figura 12. Gráfica comparativa de la densidad (ASTM C 188-95) en función de la temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales hidratadas con diferente contenido de calcio

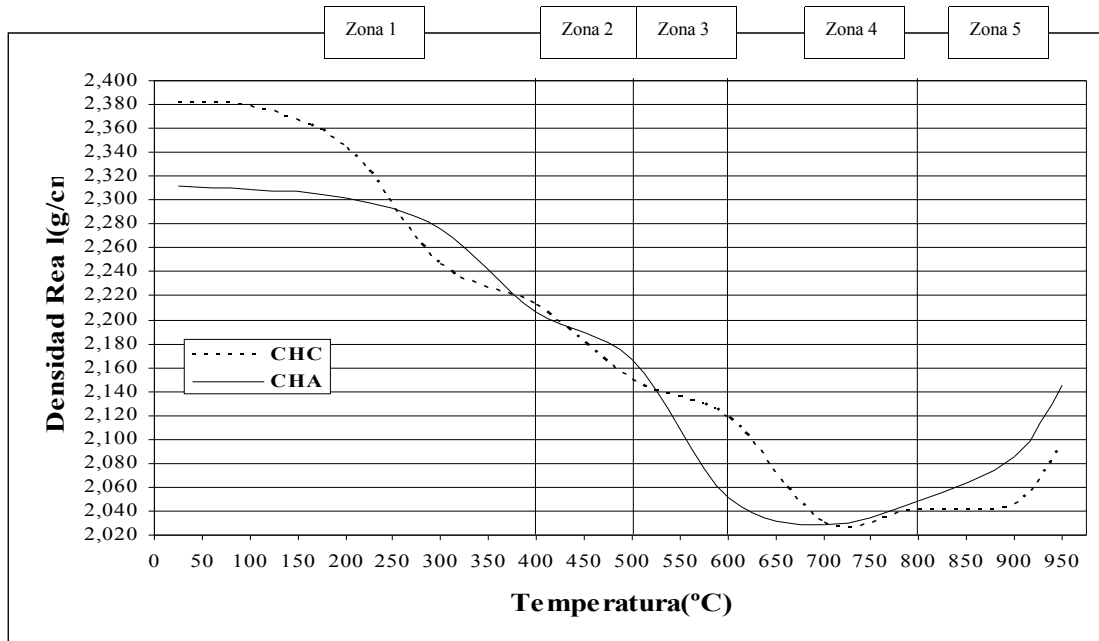


Figura 13. Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de magnesio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de la CHC

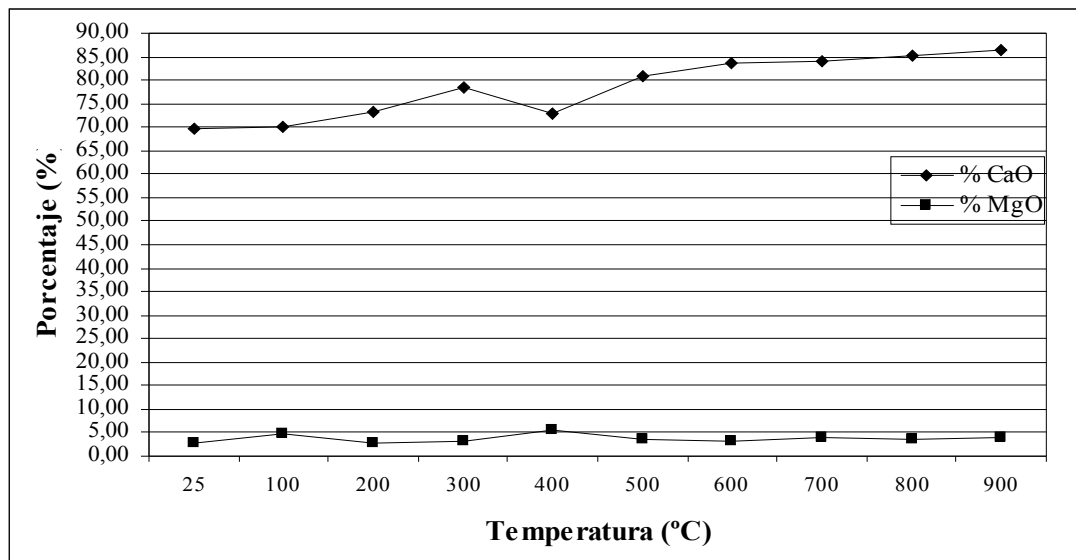


Figura 14. Gráfica comparativa de porcentaje de calcio y de magnesio (ASTM C25-96a) respecto a la masa residual en función de la temperatura de la CHA

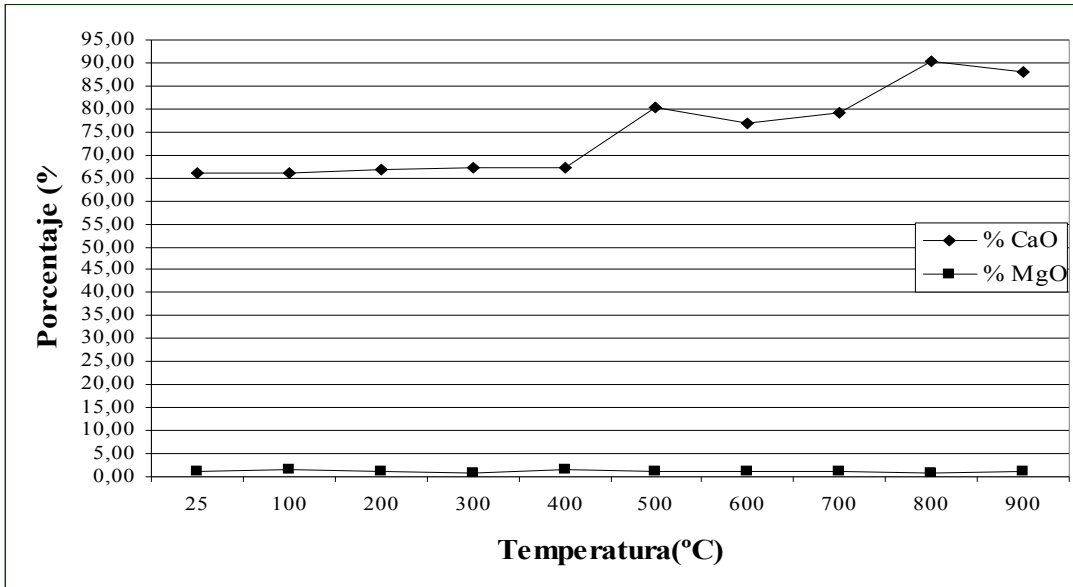
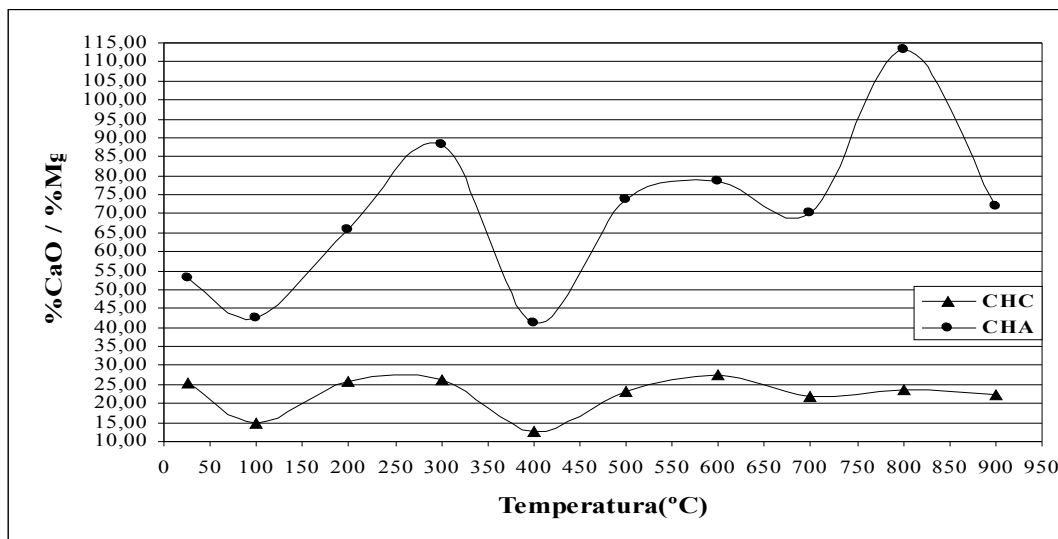


Figura 15. Gráfica comparativa de la proporción calcio / magnesio respecto a la masa residual en función de la temperatura de deshidratación de los dos tipos de cales hidratadas con diferente contenido de calcio



4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

4.1. Análisis de varianza

Se realizó para determinar si la fuente de variación (diferentes procesos de manufactura y temperatura de deshidratación) influye de manera que existan 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:

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

Donde:

Y_{ijk} = Variable respuesta; peso en gramos

μ = Efecto de la media general

τ_i = Efecto del i-ésimo nivel de temperatura en grados centígrados

β_j = Efecto del j-ésimo tipo de cal

$(\tau\beta)_{ij}$ = Efecto del ij-ésimo tipo de caliza

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

Tabla XIII. Ecuaciones para realizar el análisis de varianza

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de Cuadrados(SC)	Cuadrado de Medias	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_{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_{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_{ee}	$F_{\text{tab}}(a-1, b-1; glee; \alpha)$
Error	$ab - 1 (r - 1)$	$SC_{\text{TOTAL}} - SC_{\text{bloques}} - SC_A - SC_B - SC_{AB}$	$Sc_{\text{ee}}/gl_{\text{ee}}$		
Total	$abr - 1$	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{abr}$			

Para la realización de este estudio, se considera que

A = tipo de cal hidratada (proveniente de caliza alta en calcio y proveniente de la producción de acetileno)

B = temperatura de deshidratación (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 950°C)

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

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

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

$$F_{\text{calculada}} = 218.05 \qquad F_{\text{tabulada}} = 3.418$$

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 en las tablas siguientes:

Tabla XIV. Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de masa residual determinando para los dos tipos de cal hidratada y diferentes temperaturas de deshidratación.

Fuente de variación	F calculada (Fc)	F tabulada ² (Ft)	Fc > Ft	Interpretación
Tipo de cal	218.05	3.418	Sí	Ho rechazada: si existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de masa en función del tipo de cal utilizada
Temperatura	1621.05	2.138	Sí	Ho rechazada: si existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de masa en función de la temperatura de deshidratación
Tipo de cal x temperatura	18.70	2.138	Sí	Si existe interacción entre ambas fuentes de variación: tipo de cal y temperatura de deshidratación en cuanto a su efecto en el masa residual

Fuente: Douglas Montgomery, Diseño y análisis de experimentos. Tabla IV.

Tabla XV. Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores del cambio en la pérdida de M_R determinándolos para los dos tipos de cal hidratada y diferentes temperaturas de deshidratación.

Fuente de variación	F calculada (Fc)	F tabulada ² (Ft)	Fc > Ft	Interpretación
Tipo de cal	0.07	3.418	No	Ho rechazada: No existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para el cambio en la pérdida de masa en función del tipo de cal utilizada
Temperatura	5.48	2.138	Si	Ho rechazada: Si existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la pérdida de peso en función de la temperatura de deshidratación
Tipo de cal x temperatura	0.53	2.138	No	No existe interacción entre ambas fuentes de variación: tipo de cal y temperatura de deshidratación en cuanto a su efecto en el cambio en la pérdida de masa residual

Fuente: Douglas Montgomery, Diseño y análisis de experimentos. Tabla IV

Tabla XVI. Interpretación de los datos obtenidos en el análisis estadístico realizado para los valores de densidad (ASTM C 188-95) determinándolo para los dos tipos de cal hidratada y diferentes temperaturas de deshidratación.

Fuente de variación	F calculada (Fc)	F tabulada ² (Ft)	Fc > Ft	Interpretación
Tipo de cal	0.03	3.418	No	Ho rechazada: No existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la densidad en función del tipo de cal utilizada
Temperatura	3.86	2.138	Sí	Ho rechazada: Si existen diferencias significativas en al menos dos respuestas encontradas para la densidad en función de la temperatura de deshidratación
Tipo de cal x temperatura	0.37	2.138	No	No existe interacción entre ambas fuentes de variación: tipo de cal y temperatura de deshidratación en cuanto a su efecto en la densidad

Fuente: Douglas Montgomery, Diseño y análisis de experimentos. Tabla IV

4.2. Análisis de comparaciones de parejas medias

Al rechazar la hipótesis nula 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 había analizado en cuál media 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 maestras excede:

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

Donde: $q_{\alpha(a,f)}$ = Es el valor de la tabla A.22 de Walpole, con un valor de α de 0.05 (95% de confianza), a (3) repeticiones y f(38) grado de libertad del error

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

n = Número de repeticiones pro tratamiento

Para analizarlos datos de masa residual se utiliza el siguiente valor como dato comparativo:

$$T_{0.05} = (3.44) (0.00414 / 3)^{1/2} = 0.127$$

En la tabla XVII se muestran los valores absolutos de las diferencias muestrales de los valores de masa residual; para las medias que exceden el valor de 0.127 (datos resaltados) se dice que la diferencia es significativa con un 95% de confianza.

Tabla XVII. Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores de masa residual

Medias de peso residual Temperatura	Y_{1j}^*	Y_{2j}^*	$Y_{1j}^* - Y_{2j}^*$
	CHC	CHA	CHC - CHA
$Y_{i1}(100^\circ\text{C})$	9,9735	9,7690	0,2045
$Y_{i2}(200^\circ\text{C})$	9,9679	9,7011	0,2668
$Y_{i3}(300^\circ\text{C})$	9,9565	9,6712	0,2853
$Y_{i4}(400^\circ\text{C})$	9,7584	9,6015	0,1569
$Y_{i5}(500^\circ\text{C})$	8,3121	8,3572	0,0451
$Y_{i6}(600^\circ\text{C})$	8,2413	8,2566	0,0153
$Y_{i7}(700^\circ\text{C})$	7,9203	7,9115	0,0088
$Y_{i8}(800^\circ\text{C})$	7,8166	7,2883	0,5283
$Y_{i9}(900^\circ\text{C})$	7,7468	7,2142	0,5326
$Y_{i10}(950^\circ\text{C})$	7,7343	7,2035	0,5308

*Valores promedio.

Para analizarlos datos del cambio en la pérdida de masa residual, se utiliza el siguiente valor como dato comparativo:

$$T_{0.05} = (3.44) (0.02134156 / 3)^{1/2} = 0.29$$

En la tabla XVIII se muestran los valores absolutos de las diferencias muestrales de los valores de masa residual; para las medias que exceden el valor de 0.29 (datos resaltados) se dice que la diferencia es significativa con un 95% de confianza.

Tabla XVIII. Datos del análisis de comparaciones de parejas medias de tratamientos de Tukey para los valores del cambio en la pérdida de masa residual

Medias del cambio de M_r Temperatura	Y_{1j}^*	Y_{2j}^*	$ Y_{1j}^* - Y_{2j}^* $
	CHC	CHA	CHC - CHA
$Y_{i1}(32.5^\circ\text{C})$	0,0004	0,0031	0,0027
$Y_{i2}(150^\circ\text{C})$	0,0001	0,0007	0,0006
$Y_{i3}(250^\circ\text{C})$	0,0001	0,0003	0,0002
$Y_{i4}(350^\circ\text{C})$	0,0020	0,0007	0,0013
$Y_{i5}(450^\circ\text{C})$	0,0145	0,0124	0,0020
$Y_{i6}(550^\circ\text{C})$	0,0007	0,0010	0,0003
$Y_{i7}(650^\circ\text{C})$	0,0032	0,0035	0,0002
$Y_{i8}(750^\circ\text{C})$	0,0010	0,0062	0,0052
$Y_{i9}(850^\circ\text{C})$	0,0007	0,0007	0,0000
$Y_{i10}(925^\circ\text{C})$	0,0002	0,0002	0,0000

*Valores promedio.

Para analizarlos datos de densidad, se utiliza el siguiente valor como dato comparativo:

$$T_{0.05} = (3.44) (0.0294084 / 3)^{1/2} = 0.3405$$

En la tabla XIX se muestran los valores absolutos de las diferencias muestrales de los valores de peso residual; para las medias que exceden el valor de 0.34 (datos resaltados) se dice que la diferencia es significativa con un 95% de confianza.

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

Medias de peso residual Temperatura	Y_{1j}^*	Y_{2j}^*	$ Y_{1j}^* - Y_{2j}^* $
	CHC	CHA	CHC - CHA
$Y_{i1}(100^\circ\text{C})$	2,381	2,312	0,069
$Y_{i2}(200^\circ\text{C})$	2,378	2,309	0,069
$Y_{i3}(300^\circ\text{C})$	2,345	2,301	0,044
$Y_{i4}(400^\circ\text{C})$	2,246	2,276	0,030
$Y_{i5}(500^\circ\text{C})$	2,213	2,207	0,006
$Y_{i6}(600^\circ\text{C})$	2,149	2,167	0,018
$Y_{i7}(700^\circ\text{C})$	2,119	2,052	0,067
$Y_{i8}(800^\circ\text{C})$	2,030	2,028	0,002
$Y_{i9}(900^\circ\text{C})$	2,042	2,048	0,006
$Y_{i10}(950^\circ\text{C})$	2,047	2,086	0,039

*Valores promedio.

5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La termogravimetría de dos tipos de cales hidratadas provenientes de diferentes procesos de manufactura se llevó a cabo tomando en cuenta ciertas variables estudiadas en trabajos de tesis anteriores. Entre ellas encontramos el tamaño de partícula (mesh (-80/+100)) -utilizado por 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 4.)-, utilizando para ello como unidad experimental una cápsula de porcelana con una porción de 10 gramos de muestra con aproximadamente ½ cm de espesor para obtener una calcinación uniforme. Para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de las cales evaluadas se utilizaron las normas ASTM (American Society for Testing and Materials).

Durante la reacción de deshidratación hubo liberación constante de humedad dentro de la mufla. Se utilizó dicho instrumento con el fin de mantener una temperatura de descomposición estable (cal hidratada proveniente de caliza) durante el experimento y así alcanzar las temperaturas de deshidratación deseadas. Los tipos de cales hidratadas se denominaron con base en sus diferentes procesos de manufactura: una proveniente de caliza alta en calcio (CHC) y la otra proveniente de la producción de acetileno (CHA).

5.1. Cal hidratada de caliza alta en calcio (CHC)

Para el estudio del comportamiento térmico de una cal hidratada durante cierto periodo de calcinación en función de sus propiedades fisicoquímicas, se tomó como variable la masa residual (M_R), la cual está relacionada directamente con la pérdida de agua de composición, producida al reaccionar el agua con la cal viva para el proceso de

obtención de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)¹); para la construcción de las curvas termogravimétricas o termogramas de masa residual TGA (ver Fig. 4 – 6), se relacionó la pérdida de masa que ocurre en la muestra en función de la temperatura de deshidratación, la cual aumenta gradualmente desde una temperatura ambiente (25°C, temperatura de referencia) hasta alcanzar los 950°C(temperatura final del experimento). Partiendo de 10 gramos de muestra, el descenso gradual de la evolución de la deshidratación que se hizo para ambas cales hidratadas, se condujo en forma similar (ver Fig.6).

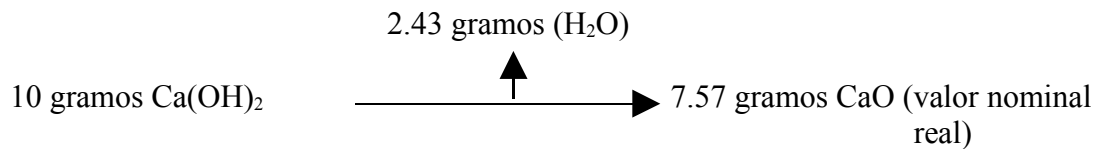
5.2. Cal hidratada de la producción de acetileno (CHA)

Por provenir de un procedimiento con exceso de agua, originalmente la CHA se presenta como un lodo, mientras que la CHC es más controlada en su grado de humedad, presentándose como polvo blanquecino seco. Como se observa en la figura 6, la CHA presenta una variación significativa en el rango de temperatura ambiente hasta 100 °C respecto a la CHC, debido que la primera pierde un exceso de agua absorbida (hidrato húmedo), además de acetileno, los cuales son desorbidos en un 2.31% para la CHA y en un 0.265% para la CHC. Durante la deshidratación, se observa (Fig. 9) en la zona 2 que es la zona de mayor capacidad de deshidratación y que a una temperatura de 450°C se termina de eliminar el agua absorbida (proveniente del proceso de fabricación de ambas cales hidratadas), culminando la primera etapa de deshidratación. Se presenta otra variación, de manera similar pero en menor proporción (zona 4), donde culmina la segunda y última etapa de deshidratación que marca la pérdida de agua de cristalización de ambas cales hidratadas, llegando a obtenerse cal viva (CaO). Así mismo, se observa en la figura 6 que de los 700°C hasta la zona 5, se produce otro descenso en la masa respecto al valor nominal real (7.57 gramos de óxido de calcio o 24.3 % de evaporado), para ambos tipos de cales hidratadas, siendo para la CHA un valor de 25.6% evaporado y para la CHC un valor de 22.4% evaporado. Uno de los posibles factores puede ser el

¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es la forma del hidrato de calcio, pero la denominación “cal hidratada” refiere al complejo $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

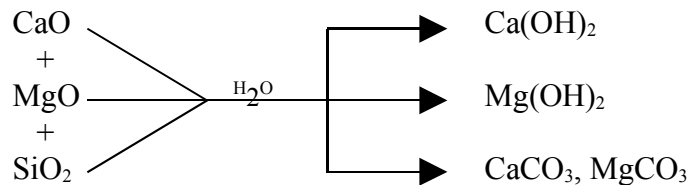
mayor contenido de impurezas presentes, como se muestra en la secuencia siguiente partiendo de 10 gramos de materia:

- *Evolución teórica de una cal hidratada pura (100%)*



- *Evolución teórica de una cal hidratada impura*

a) Proveniente de hidratar cal viva de caliza (CHC)



b) Proveniente de cal hidratada de la producción de acetileno (CHA)



Las impurezas pudieron ser constatadas mediante el Método de Fluorescencia de rayos X (FRX), presentando, para ambas muestras, óxidos de silicio (SiO_2), óxidos de aluminio (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), óxidos de magnesio (MgO).

Uno de los cambios puramente fisicoquímicos que ocurre durante esta reacción de deshidratación es el cambio de estructura cristalina del material, dando como resultado

² H_2O : es de notar que el agua que se utiliza para la CHA no es tratada, por lo que contiene muchos materiales solubles en su composición.

una relación de una propiedad intrínseca del material analizado con la temperatura de deshidratación, que varía en función de la estructura molecular, según método ASTM C 188-95 densidad absoluta.

El efecto del contenido de magnesio de las cales hidratadas en la formación de cal viva (producto final después de sometida la cal hidratada a temperatura de deshidratación) se estudió utilizando también como herramienta el análisis químico de titulación complejométrica, tomando como base el método ASTM C 25-96a (método estándar para el análisis químico de caliza, cal viva y cal hidratada), en el cual se utiliza un agente acomplejante (EDTA) que reacciona cuantitativamente con el ion calcio (Ca^{+2}) y el ion magnesio (Mg^{+2}), para determinar el porcentaje de estos en la muestra sometida a cada una de las temperaturas de deshidratación.

Un termograma (TGA) consiste en un registro de la evolución de la masa residual en forma continua desde la temperatura ambiente hasta valores altos de temperatura (Ref. 9-684). La determinación de la masa residual, la densidad absoluta y el porcentaje de calcio y magnesio de las muestras utilizadas, se realizó con incrementos de 100 °C desde la temperatura ambiente hasta llegar a los 900 y 950°C, con periodos de temperatura constante de 1 hora. Se utilizó, para la realización de esta parte del experimento, una mufla que opera con una velocidad promedio de calentamiento baja (2.2 °C / min aproximadamente), determinada mediante pruebas previas a los 500°C (Ref. 6-54).

Mediante estudios anteriores relacionados con el tema de calcinación, la temperatura óptima de calcinación (conversión de caliza o cal hidratada a cal viva) es de 850°C (Ref 4); sin embargo, teóricamente se ha determinado que comienza a partir de los 600°C (Ref. 2-39).

Otro parámetro que debemos señalar es el periodo de calentamiento para cada temperatura, el cual fue de una hora más el tiempo de transición de un valor de

temperatura otro que en promedio fue de 33 minutos (ver sección D de la sección de Apéndices).

Es de mencionar que cada termograma TGA requiere un tiempo de evaluación de aproximadamente 15 horas con 30 minutos para obtener una mayor exactitud, trabajando con un triplicado.

5.3 Termograma en función de la masa residual

En la sección de resultados, tabla IV, se muestran los valores del comportamiento de la masa residual de las cales hidratadas en función de la temperatura de deshidratación. En las figuras 4, 5 y 6 se observa la similitud en el comportamiento de los dos tipos de cales, así como la variación notable, que es la pérdida mayor de peso en la zona 2 (ver Fig. 6). En la zona 4 (misma figura) se indica que la cal hidratada comienza la pérdida del agua químicamente ligada a ella. Para la zona 5, se observa una uniformidad de dicho comportamiento que indica que se ha llegado a cal viva (CaO).

De acuerdo al análisis estadístico de los datos de masa residual, sí existen diferencias significativas (para un nivel de confianza del 95%) entre la procedencia de ambas cales hidratadas para la zona 1 y la zona 5.

Aunque ambas cales hidratadas presentan en general similar tendencia, observamos en la figura 4 que la CHA todavía presenta pequeñas pérdidas de masa entre el rango de 800 a 950°C, mientras que en el caso de la CHC existe un comportamiento más uniforme, como lo podemos observar en la figura 5.

Podemos observar dos estabilizaciones en la pérdida de masa en la figura 6, en las zonas 3 y 4, pequeñas variaciones que se interpretan, como la finalización de la deshidratación, en la cual existe una reacomodación de la estructura cristalina para

formar la red de cristal cúbico del óxido y eliminar el resto de humedad e impurezas que pudieron existir, las cuales no lograron escapar en la primera etapa, y el agua químicamente ligada a la cal para dar como resultado cal viva en la fase final de deshidratación.

El perfil de deshidratación presenta dos picos similares(ver Fig. 9) que se dan, uno en la zona 2, siendo más notable para la CHC en la primer etapa de deshidratación respecto a la de CHC, mientras que en la zona 4 es más notable para la CHA respecto a la CHC, obteniéndose óxido de calcio de mayor calidad proveniente de la CHA.

5.4. Termogramas en función de la densidad

El estudio de la densidad absoluta (g/cm^3) de cada una de las muestras según el método ASTM C 188-95, permite comprender el comportamiento del cambio en la estructura cristalina de cales hidratadas, las cuales se pueden observar en las figuras 10, 11 y 12. Existe un descenso significativo en las zonas 2, 3 y 4 (ver Fig.12) en las densidades de ambas cales hidratadas, debido a que el cristal de la cal hidratada es más pequeño y más denso que el de óxido de calcio, ya que este tiene un valor de 4.79 \AA en la longitud de las aristas de la celda unitaria del óxido de calcio, y para la cal hidratada es de 3.58 \AA (Ref. 2-194 y 2-201).

Por medio de la zona 5 (ver Fig. 12), ya culminada la deshidratación, se puede observar un ascenso de la densidad, tal como fue demostrado por el ingeniero Hugo Gálvez (Ref. 4), al obtener un valor de densidad de 3.45 g / cm^3 cuando se llega a cal viva mediante la calcinación de calizas de alto calcio, sometidas a un proceso drástico de 10 horas a una temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La Ingeniera Karen Ochaeta (Ref 6), quien obtuvo un valor de 2.85 g / cm^3 al realizar la calcinación de calizas de alto calcio y dolomíticas, inició el proceso a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ culminando en 900°C para un periodo de 12 horas, donde ambos valores se han interpretado como la formación

definitiva de la nueva estructura cristalina. Así, se pasa de ortorrómbica centrada en el cuerpo (caliza de alto calcio y dolomítica) a cúbica centrada en las caras, la cual está formada por cristales más compactos lo que hace que el peso por unidad de volumen sea mayor. Si se sigue aumentando el valor de residencia de las muestras o bien aumenta la temperatura a valores mayores de 950°C, la densidad de la cal formada (ahora, cal viva) tiende a aumentar hasta obtener un valor más o menos superior a los 3.00 g/cm³ (Ref. 4-35). Podríamos dar por sentado, con base en la observación del TGA y de la figura 9, que en la etapa de 400 a 500°C (zona 2) las dos cales hidratadas sufren una pérdida de humedad notable, inclusive la variación es la máxima (según el dato, que fue en un rango de 0.0010 – 0.0140 g por cada 100 °C), lo que estaría relacionado con la variación de densidad, la cual es un poco menor, como si se estuviera preparando para el cambio en la estructura cristalina, cambio referido a los retículos cristalinos de Bravais de la forma hexagonal P de la cal hidratada (Ca(OH)₂) a la forma cúbica centrada en las caras F de la cal viva (CaO) (Ref. 9-15)

Ambas cales hidratadas llegan a obtener un valor mínimo en la densidad de 2.029 g / cm³ ± 0.001 para una temperatura de deshidratación de 700 °C, donde existe un acomodo de las formas cristalinas de la convergencia por deshidratación (CHA) y descarboxilación (CHC), y un valor máximo de 2.14 g / cm³ para un tiempo de evaluación de 15 horas.

Hasta los 700 °C es lógico que la densidad disminuya, porque con el calor los cuerpos se dilatan, pero al alcanzar un valor mínimo de densidad (el mismo para ambas) se comienza un ascenso en los valores de densidad, debido a que en la transición de cal hidratada a óxido de calcio, este último alcanza sus ángulos, distancias mínimas y otras propiedades de su forma cristalina, llegando a un valor máximo de densidad.

Mediante el análisis de varianza, aplicado a los valores de densidad absoluta de las cales hidratadas, se comprobó que no existen diferencias significativas en el

comportamiento de estas en función del tipo de cal utilizada. En la tabla XII se explican los resultados del análisis de varianza, donde podemos observar que tampoco existe una relación directa entre el tipo de cal y la temperatura de deshidratación en cuanto a su efecto en la densidad.

5.5. Porcentaje de calcio y de magnesio respecto al peso residual

Las propiedades de la cal hidratada no son las mismas que las de la cal viva(CaO), por lo que el hecho de que las cales con alto contenido de calcio se comporten de manera similar en cuanto a la pérdida de masa durante ciertas etapas de la calcinación, no significa que la humedad e impurezas (diferentes tipos de óxidos) determinará la cantidad de cal viva disponible, así como tampoco el agua químicamente ligada, siempre es necesario realizar análisis químicos para conocer la composición de los materiales en función de los usos posteriores que se le pretenda dar.

El porcentaje de calcio y de magnesio incluye el Ca y Mg de los carbonatos que aun no han reaccionado, para el caso de la cal hidratada proveniente de CHC. Sin embargo, el porcentaje para ambos compuestos (ver Fig. 13 y 14) 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.

CONCLUSIONES

1. Al evaluar la relación de pérdida de masa de agua se observa que a 450°C es mayor la pérdida por calentamiento que durante todo el procedimiento de deshidratación.
2. No existen variaciones en la deshidratación para ambas cales hidratadas en el rango de temperatura de 400 a 700 °C, referido como zonas 2,3 y 4.
3. Según los TGA elaborados se determinó que 450°C y 700 °C son las temperaturas críticas a las cuales se logra la mayor deshidratación.
4. Al elaborar los TGA en función de la densidad se observó que, al aumentar la temperatura arriba de los 800 °C, la densidad comienza a incrementarse.
5. Según los TGA en función de la densidad de las cales hidratadas, no existe diferencia significativa entre la mínima densidad alcanzada, la cual se obtiene alrededor de los 725 °C, en ambas cales hidratadas estudiadas.
6. En general, no existen diferencias significativas evaluadas entre las dos cales hidratadas estudiadas y que tenían diferente origen.

RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio a temperaturas mayores a 950 °C para observar hasta dónde llega el valor de la densidad.
2. Realizar un TGA bajo las mismas condiciones, únicamente incrementando los tiempos a temperatura constante en más de 1 hora.
3. La fuente de contaminantes en la cal hidratada proveniente de la producción de acetileno se observa que proviene sobre todo de la calidad de agua que no es tratada, por lo que se podría evaluar una cal producida de carburo de calcio, pero utilizando agua desmineralizada.
4. Se propone que se realicen estudios termogravimétricos con yeso para la evaluación de las propiedades estudiadas en la presente investigación, estudiando las formas hidratadas de este, como los hemihidratos y la anhidrita.

REFERENCIAS

1. **Annual Book of ASTM Standards** Section 04 construction, Volume 04.01 cement; lime; gypsum. Estados Unidos: American Society for Testing and Materials, 1997.
2. Boyton, Robert. **Chemistry and technology of lime and limestone.** 2ª edición. Estados Unidos: Editorial John Wiley & sons, Inc., 1980. 578 pp.
3. Font, M. **Atlas de mineralogía.** 17ª edición, España: Ediciones Jover, 1978. 83 pp.
4. Gálvez, Hugo y García, César. Evaluación del comportamiento de la piedra caliza con diferente contenido de carbonato de magnesio ($MgCO_3$) a través del proceso de calcinación a 850°C y 640 mmHg 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.
5. Normas COGUANOR. NGO 41003 h2. **Determinación de la densidad absoluta de cementos hidráulicos.** Guatemala: febrero 1982.
6. Ochaeta, Karen y García, César. 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. Tesis Ing. Químico. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala, 2004. 94 pp.
7. 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.
8. Santos, Sergio. **Procedimientos normalizados Cementos Progreso.** Documento H53- PLN-12-2-1. Guatemala: septiembre 2001.
9. Smart, L. y Moore, E. **Química del estado sólido.** Wilmington, Delaware, E.U.A. 301 pp.

10. Skoog, Donald y West, D. **Química analítica**. 7ª edición. México: McGraw-Hill interamericana, 2001. 795pp.
11. Thermogravimetric análisis. 1 p. Consultada el 5 de octubre 2004. Disponible en: <http://www.impactanalytical.com/index.html>

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. 795pp.
3. Walpole, Ronald. **Probabilidad y estadística**. 4ª edición. México: McGraw-Hill, 1992. 796 pp.
4. Zapata M., Blanca Helena. **Generalidades sobre la cal / ICPC**. Medellín, Colombia, 1992. 14pp.

APÉNDICES

A. Cálculo de muestra

A.1 Determinación de la masa residual

La masa residual se calculó mediante la pérdida de peso que sufrieron las muestras después de someterlas a las diferentes temperaturas de deshidratación. La muestra de cal proveniente de caliza alta en calcio colocada inicialmente en la cápsula de porcelana respectiva, se dejó al ambiente para que tuviera el mismo contenido de humedad respecto a la cal proveniente de la producción de acetileno.

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 = $W_o - W_f$

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

A.2 Determinación de la densidad

La medición de la densidad se realizó según el método ASTM C 188-95 (ver Anexo), y se calculó mediante la fórmula:

$$\rho = m / V$$

donde: ρ = densidad absoluta del material, e 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 cm³.

A.3 Determinación del porcentaje de calcio y de magnesio respecto a la masa residual

Para calcular el porcentaje de calcio de magnesio en las muestras analizadas, se utilizó el método ASTM C 25-96a adaptado por Cementos Progreso (Ref.) 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 = factor EDTA = 0.998

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

donde: V_2 = 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 = factor EDTA = 0.998

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 diferentes cales evaluadas. De acuerdo al diseño experimental, los tratamientos se codificaron de la siguiente manera:

Y_{ijk} donde i = tipo de cal (1 = cal proveniente de caliza alta en calcio
2 = cal proveniente de la producción de acetileno)

j = temperatura (1,2,3.....9 = 100, 200, 300,.... 950°C)

k = número de repeticiones (1,2 y 3)

Tabla XX. Datos obtenidos para la determinación de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

Temperatura (°C)	D_M (g) Y_{1j1}	D_M (g) Y_{1j2}	D_M (g) Y_{1j3}	Promedio	D_E
100	0,016	0,040	0,024	0,026	0,012
200	0,024	0,040	0,032	0,032	0,008
300	0,037	0,047	0,046	0,044	0,006
400	0,256	0,211	0,258	0,242	0,027
500	1,704	1,821	1,539	1,688	0,142
600	1,740	1,836	1,701	1,759	0,069
700	2,158	2,193	1,888	2,080	0,167
800	2,184	2,214	2,152	2,183	0,031
900	2,224	2,237	2,298	2,253	0,040
950	2,215	2,354	2,228	2,266	0,077

Tabla XXI. Datos obtenidos para la determinación de masa residual en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

Temperatura (°C)	D _M (g) Y _{2j1}	D _M (g) Y _{2j2}	D _M (g) Y _{2j3}	Promedio	D _E
100	0,238	0,2351	0,2199	0,231	0,010
200	0,312	0,301	0,284	0,299	0,014
300	0,333	0,331	0,321	0,329	0,006
400	0,373	0,374	0,449	0,398	0,044
500	1,623	1,684	1,621	1,643	0,036
600	1,687	1,798	1,745	1,743	0,056
700	2,186	2,124	1,955	2,089	0,120
800	2,753	2,708	2,674	2,712	0,040
900	2,766	2,742	2,850	2,786	0,057
950	2,764	2,780	2,846	2,797	0,043

Para realizar la medición de la densidad absoluta de las cales, se utilizaron 5 gramos de muestra de cada una de ellas.

Tabla XXII. Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según Método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

Temperatura (°C)	V _{O-V_F} (cm ³) Y _{1j1}	D _A (g/cm ³) Y _{1j1}	V _{O-V_F} (cm ³) Y _{1j2}	D _A (g/cm ³) Y _{1j2}	V _{O-V_F} (cm ³) Y _{1j3}	D _A (g/cm ³) Y _{1j3}	Promedio D _A (g/cm ³)	D _E
25	2,1	2,381	2,1	2,381	2,1	2,381	2,381	0,000
100	1,8	2,778	2,4	2,083	2,2	2,273	2,378	0,359
200	2,2	2,273	2,1	2,381	2,1	2,381	2,345	0,062
300	2,2	2,273	2,4	2,083	2,1	2,381	2,246	0,151
400	2,4	2,083	2,1	2,381	2,3	2,174	2,213	0,153
500	2,2	2,273	2,5	2,000	2,3	2,174	2,149	0,138
600	2,4	2,083	2,5	2,000	2,2	2,273	2,119	0,140
700	2,4	2,083	2,4	2,083	2,6	1,923	2,030	0,092
800	2,2	2,273	2,5	2,000	2,7	1,852	2,042	0,214
900	2,4	2,083	2,3	2,174	2,7	1,852	2,047	0,166
950	2,2	2,273	2,2	2,273	2,9	1,724	2,090	0,317

Tabla XXIII. Datos obtenidos para la determinación de densidad absoluta según método ASTM C 188-95 en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

Temperatura (°C)	V_{O-V_F} (cm ³) Y _{2j1}	D _A (g/cm ³) Y _{2j1}	V_{O-V_F} (cm ³) Y _{2j2}	D _A (g/cm ³) Y _{2j2}	V_{O-V_F} (cm ³) Y _{2j3}	D _A (g/cm ³) Y _{2j3}	Promedio D _A (g/cm ³)	D _E
25	2,3	2,312	2,3	2,312	2,3	2,312	2,312	0,000
100	2,2	2,273	2,2	2,273	2,1	2,381	2,309	0,062
200	2,5	2,000	1,9	2,632	2,2	2,273	2,301	0,317
300	2,1	2,381	2,2	2,273	2,3	2,174	2,276	0,104
400	2,2	2,273	2,3	2,174	2,3	2,174	2,207	0,057
500	2	2,500	2,5	2,000	2,5	2,000	2,167	0,289
600	2,1	2,381	2,6	1,923	2,7	1,852	2,052	0,287
700	2,1	2,381	2,7	1,852	2,7	1,852	2,028	0,305
800	2,2	2,273	2,6	1,923	2,5	2,000	2,048	0,184
900	2,1	2,381	2,7	1,852	2,5	2,000	2,078	0,273
950	2,1	2,381	2,5	2,000	2,4	2,083	2,155	0,200

Tabla XXIV. Datos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

Temperatura (°C)	V _{EDTA} (ml) Y _{1j1}	% CaO Y _{1j1}	V _{EDTA} (ml) Y _{1j2}	% CaO Y _{1j2}	V _{EDTA} (ml) Y _{1j3}	% CaO Y _{1j3}	Promedio % CaO	D _E
25	24,49	69,63	24,49	69,63	24,49	69,63	69,63	0,000
100	24,49	69,64	25,34	72,06	24,32	69,16	70,29	1,554
200	24,23	68,88	28,91	82,18	24,02	68,30	73,12	7,852
300	25,03	71,17	32,82	93,31	24,84	70,62	78,36	12,944
400	24,11	68,54	28,81	81,91	24,08	68,47	72,97	7,739
500	28,14	80,00	29,69	84,43	27,44	78,03	80,82	3,278
600	28,83	81,97	31,13	88,52	28,48	80,96	83,82	4,104
700	29,82	84,79	30,33	86,23	28,65	81,46	84,16	2,447
800	29,94	85,12	30,51	86,74	29,28	83,24	85,03	1,752
900	30,15	85,71	31,06	88,32	30,04	85,41	86,48	1,601

Tabla XXV. Datos para la determinación del porcentaje de óxido de calcio (CaO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

Temperatura (°C)	V _{EDTA} (ml) Y _{2j1}	% CaO Y _{2j1}	V _{EDTA} (ml) Y _{2j2}	% CaO Y _{2j2}	V _{EDTA} (ml) Y _{2j3}	% CaO Y _{2j3}	Promedio % CaO	D _E
25	23,16	65,86	23,16	65,86	23,16	65,86	65,86	0,000
100	22,99	65,37	23,38	66,49	23,21	66,00	65,95	0,561
200	23,59	67,07	23,58	67,06	23,41	66,55	66,89	0,297
300	23,63	67,18	23,87	67,88	23,53	66,90	67,32	0,505
400	23,73	67,47	23,50	66,81	23,58	67,04	67,11	0,335
500	29,54	84,00	26,56	75,53	28,76	81,78	80,43	4,392
600	26,67	75,82	27,39	77,89	26,89	76,47	76,73	1,059
700	28,62	81,36	28,19	80,16	26,86	76,38	79,30	2,599
800	31,97	90,88	30,75	87,44	32,45	92,26	90,20	2,482
900	30,84	87,69	31,22	88,76	30,96	88,03	88,16	0,547

Tabla XXVI. Datos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHC

Temperatura (°C)	V _{EDTA} (ml) Y _{1j1}	% MgO Y _{1j1}	V _{EDTA} (ml) Y _{1j2}	% MgO Y _{1j2}	V _{EDTA} (ml) Y _{1j3}	% MgO Y _{1j3}	Promedio % MgO	D _E
25	25,84	2,76	25,84	2,76	25,84	2,76	2,76	0,000
100	26,04	3,16	28,33	6,10	26,77	5,00	4,75	1,485
200	25,87	3,36	29,96	2,15	25,47	2,96	2,83	0,616
300	26,79	3,59	34,18	2,78	26,13	2,64	3,00	0,513
400	25,70	3,25	33,93	10,46	25,81	3,54	5,75	4,082
500	29,70	3,19	31,47	3,63	29,27	3,74	3,52	0,291
600	30,24	2,88	32,19	2,16	30,45	4,04	3,02	0,949
700	31,23	2,87	32,27	3,98	30,93	4,66	3,84	0,904
800	31,70	3,60	31,62	2,27	31,65	4,86	3,57	1,295
900	32,00	3,78	32,73	3,41	32,25	4,52	3,90	0,565

Tabla XXVII. Datos para la determinación del porcentaje de óxido de magnesio (MgO) según método ASTM C 25-96a en función de la temperatura de deshidratación de la CHA

Temperatura (°C)	V _{EDTA} (ml) Y _{2j1}	% MgO Y _{2j1}	V _{EDTA} (ml) Y _{2j2}	% MgO Y _{2j2}	V _{EDTA} (ml) Y _{2j3}	% MgO Y _{2j3}	Promedio % MgO	D _E
25	23,77	1,24	23,77	1,24	23,77	1,24	1,24	0,000
100	23,47	0,97	23,90	1,06	24,49	2,61	1,55	0,922
200	24,04	0,93	23,69	0,22	24,34	1,91	1,02	0,849
300	23,76	0,26	24,29	0,86	24,10	1,17	0,76	0,463
400	24,39	1,34	23,87	0,76	24,93	2,76	1,62	1,029
500	30,13	1,21	27,23	1,36	29,11	0,71	1,09	0,340
600	26,93	0,54	28,37	1,99	27,09	0,39	0,98	0,884
700	29,77	2,35	28,50	0,63	27,06	0,40	1,13	1,066
800	32,55	1,20	30,82	0,13	32,97	1,05	0,80	0,579
900	31,72	1,80	31,98	1,56	31,11	0,31	1,22	0,800

Los datos para el desarrollo del análisis estadístico de los datos de masa residual y de densidad – obtenidos por medio del programa SAS (Static Análisis System) versión 6.12 – se muestran a continuación.

Datos: Masa Residual

1

The SAS System

General Linear Models Procedure Class Level Information

Class	Levels	Values
FACA	2	A1 A2
FACB	10	B1 B10 B2 B3 B4 B5 B6 B7 B8 B9
BLOQ	3	1 2 3

Number of observations in data set = 60
The SAS System

2

General Linear Models Procedure

Dependent Variable: Masa Residual

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	21	62.02800502	2.95371452	713.39	0.0001
Error	38	0.15733540	0.00414041		
Corrected Total	59	62.18534042			

R-Square	C.V.	Root MSE	DENS	Mean
0.997470	0.746464	0.06434598	8.62010000	

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
BLOQ	2	0.02205429	0.01102715	2.66	0.0827
FAC	1	0.90282667	0.90282667	218.05	0.0001
F	9	60.40623540	6.71180393	1621.05	0.0001
FACA*FACB	9	0.69688867	0.07743207	18.70	0.0001

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
BLOQ	2	0.02205429	0.01102715	2.66	0.0827
FAC	1	0.90282667	0.90282667	218.05	0.0001
F	9	60.40623540	6.71180393	1621.05	0.0001
FACA*FACB	9	0.69688867	0.07743207	18.70	0.0001

Datos: Cambio de la pérdida de masa residual

```

1
                                The SAS System

                                General Linear Models Procedure
                                Class Level Information

Class      Levels      Values
FACA       2          A1 A2
FACB       10         B1 B10 B2 B3 B4 B5 B6 B7 B8 B9
BLOQ       3          1 2 3

                                Number of observations in data set = 60

2
                                The SAS System

                                General Linear Models Procedure

Dependent Variable: CAMBIO PÉRDIDA MASA

Source      DF          Sum of Squares      Mean Square      F Value      Pr > F

Model       21          2.52684370          0.07670994      7.75      0.0004

Error       38          0.11752270          0.02134156

Corrected Total      59          2.85350000

                                R-Square          C.V.          Root MSE          DENS Mean

0.577395          7.893990          0.17148904          2.17240000

Source      DF          Type I SS          Mean Square      F Value      Pr > F

BLOQ       2          0.07687454          0.03455665      2.71      0.0027
FACA       1          0.02457827          0.00102507      0.07      0.7529
FACB       9          35.0212627          0.11458364      5.48      0.0015
FACA*FACB  9          0.09681060          0.01075573      0.53      0.9121

Source      DF          Type III SS          Mean Square      F Value      Pr > F

BLOQ       2          0.07687454          0.03455665      2.71      0.0027
FACA       1          0.02457827          0.00102507      0.07      0.7529
FACB       9          35.0212627          0.11458364      5.48      0.0015
FACA*FACB  9          0.09681060          0.01075573      0.53      0.9121

```

Datos: Densidad

1

The SAS System

General Linear Models Procedure
Class Level Information

Class	Levels	Values
FACA	2	A1 A2
FACB	10	B1 B10 B2 B3 B4 B5 B6 B7 B8 B9
BLOQ	3	1 2 3

Number of observations in data set = 60

2

The SAS System

General Linear Models Procedure

Dependent Variable: DENS

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	21	1.52684370	0.07270684	2.47	0.0074
Error	38	1.11752270	0.02940849		
Corrected Total	59	2.64436640			
	R-Square	C.V.	Root MSE	DENS Mean	
	0.577395	7.893990	0.17148904	2.17240000	


Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
BLOQ	2	0.40774530	0.20387265	6.93	0.0027
FACA	1	0.00102507	0.00102507	0.03	0.8529
FACB	9	1.02126273	0.11347364	3.86	0.0015
FACA*FACB	9	0.09681060	0.01075673	0.37	0.9443

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
BLOQ	2	0.40774530	0.20387265	6.93	0.0027
FACA	1	0.00102507	0.00102507	0.03	0.8529
FACB	9	1.02126273	0.11347364	3.86	0.0015
FACA*FACB	9	0.09681060	0.01075673	0.37	0.9443

C. Composición inicial de las cales 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.

- Cal hidratada proveniente de calizas de alto calcio



La Pedrera


Ident. original	CAL HIDRATADA.		
Ident. interna	HORCALSA.		
Solicitante	MARVIN SAMATOA.		
Fecha muestra	08-10-2004		
Fecha análisis	08-10-2004		
Analista(s)			
Método	FLOURESCENCIA DE RATOS X (PEX)		

Análisis químico			
Composición	Módulo	Módulo	Módulo
SiO ₂	1.00	LSF	2019.53
Al ₂ O ₃	0.50	MS	1.56
Fe ₂ O ₃	0.14	MA	3.57
CaO	70.30		
MgO	3.20		
SO ₃		C3S	364.57
K ₂ O		C2S	-271.23
PF	24.56	C3A	1.44
Total	99.70	C4AF	0.56

Otros	
Humedad:	0.3
Cal Líbra:	_____
RI:	_____

Comentarios

- Cal hidratada proveniente de la producción de acetileno



La Pedrera

Ident original	CAL HIDRATADA.		
Ident interna	FABRIGAS.		
Solicitante	MARVIN SAMATOA.		
Fecha muestra	08-10-2004		
Fecha análisis	08-10-2004		
Analista(s)			
Método	FLOURESCENCIA DE RATOS X (FRX)		

Análisis químico			
Composición		Módulo	
SiO ₂	4.05	LSF	575.16
Al ₂ O ₃	0.46	MS	5.70
Fe ₂ O ₃	0.25	MA	1.84
CuO	69.28		
MgO	0.54		
SO ₃		C3S	329.49
K ₂ O		C2S	-233.13
PF	24.79	C3A	1.06
Total	99.37	C4AF	1.01

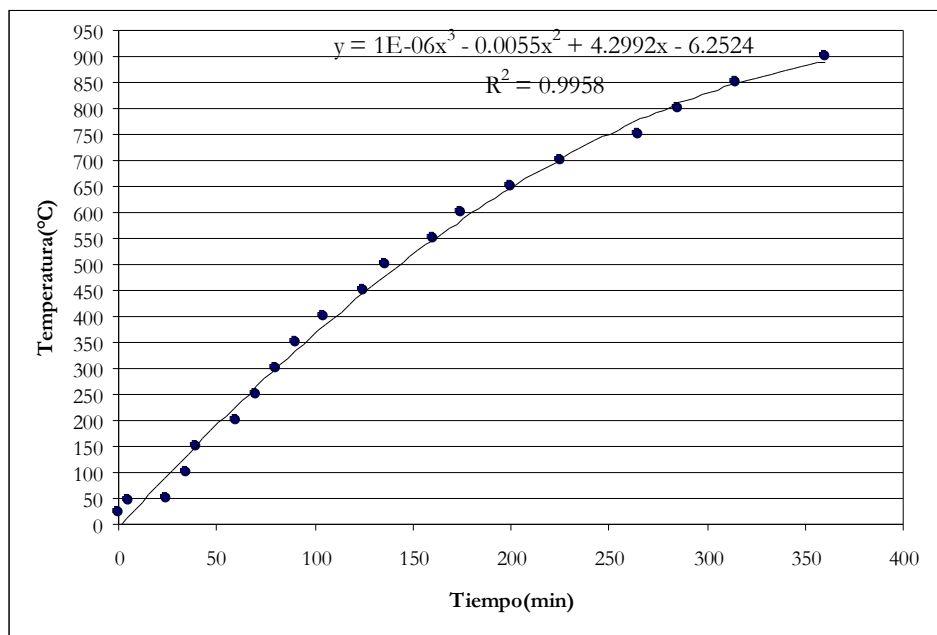
Otros	
Humedad:	0.23
Cal Libra:	_____
RI:	_____

Comentarios

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 16. Curva de calibración de la mufla utilizada para la realización de las mediciones de la termogravimetría de calcinación de los dos tipos de cales hidratadas con diferente contenido de calcio



Fuente: Karen Ochaeta. 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. Pág. 82.

Con base en la ecuación $y = 1 E-06 x^3 - 0.055x^2 + 4.2992 x - 6.2524$, donde

X = tiempo (minutos)

Y = temperatura (°C)

Se determinó el tiempo de duración de una corrida, para la deshidratación de una muestra de cal hidratada, a fin de poder estudiar su comportamiento termogravimétrico, como se muestra en la tabla siguiente

Tabla XXVIII. Estimación del tiempo para los tratamientos propuestos en la realización del termograma de calcinación de tres tipos de piedra caliza

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

Fuente: Karen Ochaeta. 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. Pág. 83

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.

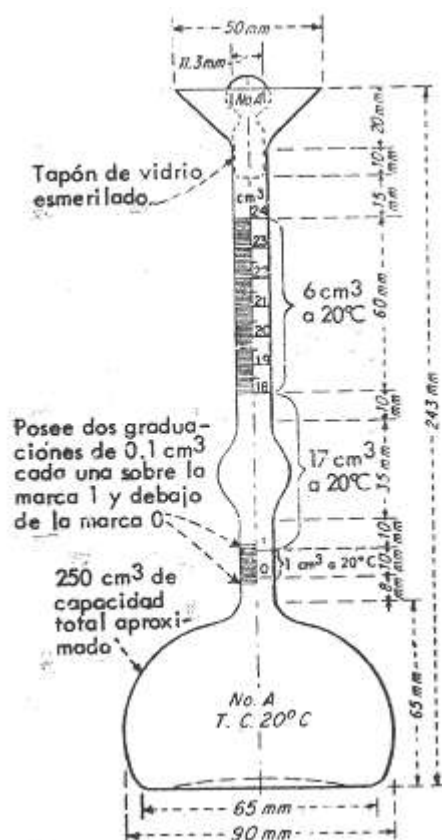
REACTIVOS O MATERIALES

- *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.* Sensibilidad 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 siguiente figura.

Figura 17. Matraz de Le Chatelier



Los requisitos en cuanto a tolerancia, inscripción, longitud, espaciado 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 esmerilado, del tapón de vidrio. El cuello debe estar graduado de 0 a 1 cm³ y de 18 a 24 cm³, con subdivisiones de 0.1 cm³, de manera que permita la lectura de volumen con un error no mayor de 0.05 cm³.

Cada frasco debe llevar un número de identificación permanente, lo mismo que el tapón esmerilado, pero solo en el caso de que este último sea intercambiable con otros tapones. Las partes de vidrio esmeriladas intercambiables deben marcarse ambas con el símbolo S, seguido de la designación por tamaño. La temperatura de calibración debe

indicarse y las unidades de capacidad deben señalarse con la expresión “cm³” colocada arriba de la marca de graduación más alta.

Nota: El frasco está diseñado para garantizar el drenaje completo de este 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 los valores que estén dentro ± 0.03 g/cm³ de los resultados obtenidos usando el método del frasco de Le Chatelier.

- Embudos. Dos embudos de vidrio, uno de tubos largos para líquidos y otro de 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 1cm³, 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 este 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 este 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 del líquido debe quedar en un punto situado entre los valores 18 y 24 cm³.
- 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:

$$\rho = m / V$$

donde:

ρ = densidad absoluta del cemento, en $\text{g} / \text{cm}^3 = \text{mg} / \text{cm}^3$

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^3

La densidad absoluta se calcula con tres cifras decimales y, luego, se redondea al más cercano $0.01 \text{ g} / \text{cm}^3$ ($0.01 \text{ mg} / \text{cm}^3$)

CORRESPONDENCIA

Para la preparación de la presente norma se han tenido en cuenta las normas 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 éste 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 NH_4OH 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 con pH regulado a base de $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ (cloruro de amonio), utilizando calmadita como indicador. El MgO se calcula mediante la resta de EDTA equivalente al CaO presente del EDTA equivalente a $\text{CaO} + \text{MgO}$.

REACTIVOS

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

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-.

- *Calmadita* (indicador de magnesio + magnesio)

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%*

Mediante el instructivo de laboratorio de Cementos Progreso de Procedimientos Normalizados, el método ASTM C 25 – 96^a se resume, sin alterar los resultados del análisis, en el siguiente procedimiento:

PROCEDIMIENTO

- Se pesan 1.000 ± 0.0002 g de muestra
- Con la ayuda de una pipeta se adicionan cuidadosamente, por la boca del beacker, 15 ml de HCl concentrado. Todos los grumos que se formen se deberán romperse con una varilla de vidrio.
- Digerir por 30 minutos. Durante este periodo 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 tomará un color fluorescente verde.
- Valorar con EDTA 0.05 M hasta viraje, en el cual se pierde la fluorescencia verde y se observa un color rosado.

$$\% \text{CaO} = 2.804 \times \text{ml EDTA} \times F1^*$$

Determinación de MgO

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

$$\% \text{ MgO} = 2.0156 \times (\text{ml EDTA} - \text{ml CaO}) \times F1^*$$

* Factor del EDTA 0.05 N.

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).* Se tritura 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 amoniaco 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 1L con agua destilada.
- *Solución patrón de zinc.* En un matraz aforado de 2L disolver aproximadamente 2.778 ± 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 \times 3.058 / ml promedio de solución EDTA gastados.