

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



**DETERMINACION DE OXIDO DE CALCIO EN CEMENTO PORTLAND
COMERCIALIZADO EN FERRETERIAS UBICADAS EN EL CENTRO
HISTORICO DE SAN SALVADOR POR METODOS TITRIMETRICOS Y
ESPECTROFOTOMETRICO**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR

JOSE FERNANDO DE PAZ MOLINA

PATRICIA BELLINY NUÑEZ CORDERO

PARA OPTAR AL GRADO DE

LICENCIADO(A) EN QUIMICA Y FARMACIA

FEBRERO 2017

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR INTERINO

LIC. JOSE LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIA GENERAL INTERINA

DRA. ANA LETICIA ZA VALETA DE AMAYA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO

LIC. SALVADOR CASTILLO AREVALO

SECRETARIO

MAE. ROBERTO EDUARDO GARCIA ERAZO

DIRECCION DE PROCESOS DE GRADUACION

DIRECTORA GENERAL:

MSc. Cecilia Haydeé Gallardo de Velásquez

TRIBUNAL EVALUADOR

COORDINADORA DE AREA DE:

GESTION AMBIENTAL: CALIDAD AMBIENTAL

MSc. Cecilia Haydeé Gallardo de Velásquez

COORDINADORA DE AREA DE:

**CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y
COSMETICOS**

MSc. Rocío Ruano de Sandoval

DOCENTE ASESOR

Lic. Guillermo Antonio Castillo

AGRADECIMIENTOS

- A Dios: por habernos permitido culminar este trabajo de graduación ya que él nos guió y nos dio la sabiduría necesaria para poder realizarlo.

- A nuestros padres: ya que ellos han sido nuestro apoyo y nunca nos han dado la espalda, a pesar de todas las dificultades.

- A nuestro docente director: Lic. Guillermo Castillo, porque siempre nos dedico su tiempo durante la realización de nuestro trabajo de graduación y estuvo siempre que necesitábamos su ayuda, brindándonos su apoyo y motivación.

- A nuestras coordinadoras de área: por dedicarnos parte de su tiempo con su presencia en cada una de las defensas y brindar sus conocimientos para mejorar este trabajo de graduación.

- Al área de laboratorio de la Facultad de Química y Farmacia: por permitirnos trabajar en la parte experimental.

Y a todas las personas que de una u otra manera colaboraron en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios, por guiarme, cuidarme y bendecirme para poder culminar esta etapa de mi vida por darme conocimiento ya que sin Él nada es posible.

A mi mamá Patricia Cordero y mi papá Osmin Núñez, por todo su apoyo y amor, por siempre animarme a seguir adelante y nunca dejarme sola, por todo su esfuerzo dedicación y sacrificio que me permitieron alcanzar esta meta.

A mi hermana Yessica Cordero y mi tía Flor de María Cordero por estar conmigo cuando las necesite y al resto de mi familia que siempre me mostro su apoyo.

A mis hijas Emely y Vanessa que han sido un rayo de luz en mi vida mi motivación y mi energía. Mi mayor bendición este es un paso más para y por ustedes Mis Angelitos.

A mi compañero de tesis, Fernando por su paciencia y esfuerzo para poder realizar este trabajo,

A mi amiga Alejandra, que estuvo conmigo apoyándome durante nuestro tiempo de estudio por sus consejos y cariño que siempre me mostró.

A José Flores quien en las últimas etapas del trabajo estuvo apoyándome incondicionalmente con mucha paciencia, animándome a seguir adelante.

Patricia Belliny Núñez Cordero

DEDICATORIA

Dios primeramente ya que si en el no podríamos a ver culminado esta etapa tan importante, a mi madre Elba Lidia Molina y mi padre José Alonso De Paz, ya que ellos fueron mi inspiración y motivación y sin su esfuerzo no hubiera podido adelante.

A mis dos abuelitas Hilda romero y Mercedes Orantes por estar con vida y darme inspiración para salir adelante.

A mi hermana Hilda Mercedes De Paz por estar ahí cuando la necesitaba.

A mi compañera de tesis Patricia Belliny Núñez Cordero por estar siempre conmigo y tener la paciencia, perseverancia y fe que podíamos terminar este trabajo.

A mi familia en general por el apoyo y motivación.

José Fernando De Paz Molina

INDICE GENERAL

	Pág. N°
Resumen	
Capítulo I	
1.0 Introducción	xvi
Capítulo II	
2.0 Objetivos	19
Capítulo III	
3.0 Marco Teórico	21
3.1 Generalidades Del Cemento	21
3.2 Definición	21
3.3 Tipos	21
3.4 Composición Química	26
3.5 Aditivos	28
3.6 El Calcio	29
3.7 Análisis Volumétrico	33
3.8 Permanganometría	38
3.9 Complejometría	40
3.10 Técnicas De Valoración Con EDTA	42
3.11 Indicadores Metalocromicos	43

3.12	Espectroscopia De Absorción Atómica	44
3.13	Atomización Electrotermica	46
3.14	Instrumentación Para Absorción Atómica	47

Capítulo IV

4.0	Diseño Metodológico	52
4.1	Tipo De Estudio	52
4.2	Investigación Bibliográfica	52
4.3	Investigación De Campo	52
4.4	Parte Experimental	54
4.4.1	Métodos titrimetricos	
4.4.2	Análisis de muestra de Cemento Portland con KMnO_4 0.1N VS	
4.4.3	Análisis de muestra de Cemento Portland con EDTA 0.05M VS	
4.4.4	Procedimiento de Digestión de la muestra de Cemento Portland para el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica	
4.4.5	Análisis de muestras de Cemento Portland mediante absorción atómica	

Capítulo V

5.0	Resultados y Discusión de Resultados	60
-----	--------------------------------------	----

Capítulo VI

6.0	Conclusiones	86
-----	--------------	----

Capítulo VII

7.0 Recomendaciones

87

Bibliografía

Glosario

Anexos

INDICE DE ANEXOS

ANEXO N°:

- 1 Marcas de Cemento con Mayor Demanda Comercial Según lista de Chequeo
- 2 Norma Técnica Ecuatoriana Cemento Hidráulico. Métodos De Ensayo Para Análisis Químico.
- 3 Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 91.13.01:03 Materiales De Construcción Especificaciones Para Cemento Portland
- 4 Normas Españolas UNE 2002 Para Cementos.
- 5 Preparación de Reactivos
- 6 Estandarización de soluciones valorantes y cálculos
- 7 Esquema de procedimiento de digestión de la muestra de Cemento Portland para métodos titrimétricos.
- 8 Esquema de procedimiento de precipitación de la muestra de Cemento Portland para métodos titrimétricos.
- 9 Esquema de procedimiento de valoración de la muestra con KMnO_4 0.1N VS
- 10 Esquema de procedimiento de valoración de la muestra con EDTA 0.05M VS
- 11 Material, equipo y reactivos
- 12 Resultados análisis de Cemento Portland por el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica.
- 13 Calculo de precipitado de oxalato de calcio teóricamente
- 14 Fotografías parte experimental.

INDICE DE CUADROS

CUADRO N°:		PAG. N°
1	Resumen de análisis para Cemento Cemex por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M	62
2	Resumen de análisis para Cemento Cessa Cuscatlán azul por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M	66
3	Resumen de análisis para Cemento Cessa Portland verde por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M VS	67
4	Resumen de análisis para Cemento Portland Especial por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M VS	68
5	Resumen de resultados por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M VS	69
6	Resumen de análisis para Cemento Cemex por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N VS	70
7	Resumen de análisis para Cemento Portland Cessa Cuscatlán Azul por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N VS	74
8	Resumen de análisis para Cemento Portland Cessa Portland verde por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N VS	74
9	Resumen de análisis para Cemento Portland Especial por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N VS	76
10	Resumen de resultados por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N VS	77
11	Resumen de lecturas de absorbancias y concentración de muestras analizadas por el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica	79

12	Resumen de resultados promedios para los Métodos Complejométrico, Permanganométrico y Espectrofotométrico	81
----	---	----

INDICE DE TABLAS

TABLA N°:		PAG. N°
1	Propiedades de las llamas	45
2	Resultados obtenidos de lista de chequeo para selección de marcas de Cemento	60

INDICE DE FIGURAS

FIGURA N°:		PAG. N°
1	Estructura del acido etilendiamino tetraacetico	41
2	Complejo EDTA-Calcio	42
3	Estructura del indicador metalocromico: Negro de eriocromo T	43
4	Estructura de indicador murexida.	44
5	Espectrofotómetro de llama, Diseño de un solo haz.	45
6	Espectrofotómetro de llama, diseño de doble haz.	48
7	Procedimiento de digestión de la muestra de Cemento Portland	
8	Procedimiento de precipitación de la muestra de Cemento Portland	
9	Procedimiento de valoración de la muestra con KMnO_4 0.1N VS	
10	Procedimiento de valoración de la muestra con EDTA 0.05M VS	
11	Hoja de resultados de análisis espectrofotométrico	
12	Curva de calibración de estándar de calcio utilizada en análisis espectrofotométrico de absorción atómica.	
13	Muestras de Cemento tratadas con HCl (1:1)	
14	Espectrofotómetro de absorción atómica por llama	
15	Viraje de color al realizar una valoración complejométrica con	

EDTA 0.05M VS

16 Viraje de color al realizar una valoración permanganométrica.

RESUMEN

El presente trabajo de graduación, tuvo como objetivo principal la determinación de óxido de calcio en Cemento Portland comercializado en ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador por Métodos Titrimétricos y Espectrofotométrico, realizando la parte experimental en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Química y Farmacia; y en los laboratorios de Química Agrícola de la Facultad de Agronomía, ambos pertenecientes a la Universidad de El Salvador; la investigación se realizó en el año 2014.

Primero se registró las ferreterías que se encontraban ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador, posteriormente haciendo uso de una lista de chequeo se identificaron en las diferentes ferreterías las marcas de Cemento Portland.

A las muestras obtenidas se le realizaron las diferentes determinaciones mediante Métodos Titrimétricos: Complejométrico y Permanganométrico, aplicando la metodología de Norma Técnica Ecuatoriana para Cemento Hidráulico, la cual fue adaptada para el estudio. Además las muestras se analizaron mediante el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica.

Al ser comparados los resultados con la Norma Española UNE 2002 se observó que para los Métodos Titrimétricos las muestras no cumplen con la especificación. Mientras que para el método espectrofotométrico de absorción atómica se obtienen resultados conformes con los parámetros establecidos por la Norma UNE 2002.

Por lo cual se debe evaluar por el método de difracción de rayos X para la determinación de calcio en muestras de Cemento Portland, y compararlo con el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica así poder determinar cuál método es el adecuado para el análisis de calcio.

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.0 INTRODUCCION

El cemento es un aglutinante o aglomerante hidráulico que, mezclado con agregados pétreos (árido grueso o grava más árido fino o arena) y agua, forma una mezcla uniforme manejable y plástica capaz de fraguar y endurecer por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. Su uso está muy generalizado, siendo su principal función la de aglutinante

El óxido de calcio es uno de los compuestos principales en la composición química del cemento, su importancia radica en que la presencia de este, proporciona al cemento su capacidad aglutinante, debido a las reacciones químicas en las cuales se ve involucrado durante el proceso de hidratación. De ahí la importancia de conocer la cantidad de óxido de calcio en Cemento Portland para determinar la calidad del mismo.

La presente investigación constó de la determinación de óxido de calcio, presente en muestras de Cemento Portland , mediante métodos titrimétricos: permanganometría que consiste en una valoración de óxido-reducción con permanganato de potasio 0.1N; y complejometría que consiste en la formación de complejos utilizando edetato de sodio 0.05M; y además el método espectrofotométrico de absorción atómica.

Para el desarrollo de los métodos analíticos se realizó una digestión ácida de las muestras donde se utilizó para ello ácido clorhídrico concentrado. En cada una de las determinaciones se realizaron muestras por duplicado las cuales fueron recolectadas de 15 ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador de las cuales se identificaron cuatro marcas de Cemento Portland; recolectándose una libra por cada marca.

Los resultados de los análisis fueron comparados con el parámetro establecido por la Norma Española UNE 2002 debido a que la normativa nacional NSO 91.12.01:03 Materiales de Construcción, no cuenta con un límite de óxido de calcio.

Esta investigación se realizó en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Química y Farmacia; y en los laboratorios de Química Agrícola de la Facultad de Agronomía, ambos pertenecientes a la Universidad de El Salvador; la investigación se realizó durante en el año 2014.

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar óxido de calcio en Cemento Portland comercializado en ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador por Métodos Titrimétricos y Espectrofotométrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 2.2.1 Realizar una lista de chequeo para conocer que marcas de Cemento Portland se comercializan en el Centro Histórico de San Salvador.
- 2.2.2 Determinar la presencia del ion calcio presente en las muestras de Cemento Portland por Métodos Titrimétricos: Complejometría y Permanganometría.
- 2.2.3 Cuantificar el calcio presente en las muestras de Cemento Portland por el Método Espectrofotométrico: Absorción Atómica.
- 2.2.4 Comparar los resultados de porcentaje de óxido de calcio obtenido mediante Métodos Titrimétricos y Espectrofotométrico con los valores establecidos por la Norma Española UNE 2002.

CAPITULO III
MARCO TEORICO

3.0 MARCO TEÓRICO

3.1 GENERALIDADES DEL CEMENTO

3.1.1 Definición (10)

En ingeniería civil y construcción se denomina cemento a un aglutinante o aglomerante hidráulico que, mezclado con agregados pétreos (árido grueso o grava más árido fino o arena) y agua, crea una mezcla uniforme, manejable y plástica capaz de fraguar y endurecer al reaccionar con el agua y adquiriendo por ello consistencia pétreo, el hormigón o concreto. Su uso está muy generalizado, siendo su principal función la de aglutinante.

El cemento por definición es cualquier adhesivo, es un material que una vez hidratado da lugar a una mezcla uniforme y muy rígida.

3.1.2 Tipos (10)

Se pueden establecer dos tipos básicos de cementos:

a) Base de arcilla.

Obtenidos a partir de arcilla y piedra caliza en proporción 1 a 4 aproximadamente.

b) El Cemento Portland

El cemento Portland es el tipo de cemento más utilizado como ligante para la preparación del hormigón o concreto. Fue inventado en 1824 en Inglaterra por el albañil Joseph Aspdin. La fabricación del cemento Portland se da en tres fases: (i) Preparación de la mezcla de las materias primas; (ii) Producción del Clinker; y, (iii) Preparación del cemento. Las materias primas para la producción del Portland son minerales que contienen:

Oxido de calcio (44%),

Oxido de silicio (14,5%),

Oxido de aluminio (3,5%),

Óxido de hierro (3%)

Oxido de magnesio (1,6%).

1% otros materiales, entre los cuales principalmente agua.

Cuando el cemento portland es mezclado con el agua, el producto solidifica en algunas horas y endurece progresivamente durante un período de varias semanas. El endurecimiento inicial es producido por la reacción del agua, yeso y aluminato tricálcico, formando una estructura cristalina de calcio-aluminio-hidrato, estringita y monosulfato. El sucesivo endurecimiento y el desarrollo de fuerzas internas de tensión derivan de la reacción más lenta del agua con el silicato de tricálcico formando una estructura amorfa llamada calcio-silicato-hidrato. En ambos casos, las estructuras que se forman envuelven y fijan los granos de los materiales presentes en la mezcla. Una última reacción produce el gel de silicio (SiO_2). Las tres reacciones generan calor.

Con el agregado de materiales particulares al cemento (calcáreo o cal) se obtiene el cemento plástico, que fragua más rápidamente y es más fácilmente trabajable

c) Cementos Portland especiales

Los cementos portland especiales son cementos que se obtienen de la misma forma que el portland, pero que tienen características diferentes a causa de variaciones en el porcentaje de los componentes que lo forman.

d) Portland férrico

El portland férrico está caracterizado por que este cemento es muy rico en hierro, en efecto se obtiene introduciendo cenizas de pirita o minerales de hierro en polvo. Este tipo de composición aporta por lo tanto, una mayor presencia de

Fe_2O_3 y una menor presencia de $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ cuya hidratación es la que desarrolla más calor. Por este motivo estos cementos son particularmente apropiados para ser utilizados en climas cálidos. Los mejores cementos férricos son los que tienen un módulo calcáreo bajo, en efecto estos contienen una menor cantidad de 3CaOSiO_2 , cuya hidratación produce la mayor cantidad de cal libre ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Puesto que la cal libre es el componente mayormente atacable por las aguas agresivas, estos cementos, conteniendo una menor cantidad, son más resistentes a las aguas agresivas.

e) Cementos blancos

Contrariamente a los cementos férricos, los cementos blancos tienen un módulo de fundentes muy alto, aproximadamente 10. Estos contienen por lo tanto un porcentaje bajísimo de Fe_2O_3 . El color blanco es debido a la falta del hierro que le da una tonalidad grisácea al portland normal y un gris más oscuro al cemento férrico. La reducción del Fe_2O_3 es compensada con el agregado de fluorita (CaF_2) y de criolita (Na_3AlF_6), necesarios en la fase de fabricación en el horno.

f) Cementos de mezclas

Los cementos de mezclas se obtienen agregando al cemento portland normal otros componentes como la puzolana. El agregado de estos componentes le da a estos cementos nuevas características que lo diferencian del portland norma.

g) Cemento puzolánico

La puzolana del cemento puede ser de origen orgánico o de origen volcánico, existen diversos tipos, diferentes por su composición, por sus propiedades de resistencia y durabilidad. Desde el punto de vista químico se trata en general de una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio, obtenidos a través del cocido de calcáreo, arcilla y arena. El material obtenido, molido muy finamente, una vez que se mezcla con agua se hidrata y solidifica progresivamente.

Se denomina puzolana a una fina ceniza volcánica. Mezclado con cal (en la relación de 2 a 1) permite la preparación de una buena mezcla en grado de fraguar, incluso bajo agua. Esta propiedad permite el empleo innovador del hormigón. La puzolana es una piedra de naturaleza ácida, muy reactiva, al ser muy porosa y puede obtenerse a bajo precio. Un cemento puzolánico contiene aproximadamente:

55-70% de Clinker Portland

30-45% de puzolana

2-4% de yeso

Puesto que la puzolana se combina con la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), se tendrá una menor cantidad de esta última. Pero justamente porque la cal es el componente que es atacado por las aguas agresivas, el cemento puzolánico será más resistente al ataque de éstas. Este cemento es por lo tanto adecuado para ser usado en climas particularmente calurosos.

h) Cemento siderúrgico

La puzolana ha sido sustituida en muchos casos por la ceniza de carbón proveniente de las centrales termoeléctricas, escoria de fundiciones o residuos obtenidos calentando el cuarzo. Estos componentes son introducidos entre el 35 y hasta el 80%. El porcentaje de estos materiales puede ser particularmente elevado, siendo que se origina a partir de silicatos, es un material potencialmente hidráulico. Esta debe sin embargo ser activada en un ambiente alcalino, es decir en presencia de iones OH^- . Es por este motivo que debe estar presente por lo menos un 20 % de cemento portland normal. Por los mismos motivos que el cemento puzolánico, el cemento siderúrgico también tiene buena resistencia a las aguas agresivas y desarrolla menos calor durante el fraguado. Otra característica de estos cementos es su elevada alcalinidad natural, que lo

rinde particularmente resistente a la corrosión atmosférica causada por los sulfatos.

i) Cemento de fraguado rápido

El cemento de fraguado rápido, también conocido como «cemento romano», se caracteriza por iniciar el fraguado a los pocos minutos de su preparación con agua. Se produce en forma similar al cemento portland, pero con el horno a una temperatura menor. Es apropiado para trabajos menores, de fijaciones y reparaciones, no es apropiado para grandes obras porque no se dispondría del tiempo para efectuar una buena colada.

j) Cemento aluminoso

El cemento aluminoso se produce a partir principalmente de la bauxita con impurezas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de titanio (TiO_2) y óxido de silicio (SiO_2). Adicionalmente se agrega calcáreo o bien carbonato de calcio. El cemento aluminoso, también llamado «cemento fundido», por lo que la temperatura del horno alcanza hasta los 1.600°C y se alcanza la fusión de los componentes. El cemento aluminoso tiene la siguiente composición de óxidos:

35-40% óxido de calcio

40-50% óxido de aluminio

5% óxido de silicio

5-10% óxido de hierro

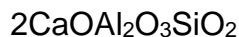
1% óxido de titanio

Por lo que se refiere a sus reales componentes se tiene:

60-70% CaOAl_2O_3

10-15% 2CaOSiO_2

$4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$



Por lo que se refiere al óxido de silicio, su presencia como impureza tiene que ser menor al 6 %, porque el componente al que da origen, es decir el ($2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) tiene pocas propiedades hidrófilas.

3.1.3 Composición química (10)

El cemento está compuesto por una serie de componentes entre ellos están: silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico y aluminato tetra cálcico, óxido de magnesio, óxido de calcio libre, trióxido de azufre, óxido de potasio y óxido de sodio.

a) Silicato tricálcico

Es uno de los componentes mayoritarios del cemento es el componente más importante, el cual le confiere al cemento las propiedades de mucha resistencia y endurecimiento rápido. Al hidratarse desprende mucho calor, por lo que no interesa u cemento muy rico en silicato tricálcico cuando se trabaja en grandes volúmenes de cemento.

b) Silicato dicálcico

Es otro de los componentes mayoritarios del cemento, el cual presenta un calor de hidratación inferior al del silicato tricálcico; por lo que el silicato dicálcico puede emplearse en altas concentraciones en cementos que se utilizan para trabajar con grandes volúmenes de cemento. El silicato dicálcico confiere mucha resistencia y un endurecimiento progresivo, de manera que a largo plazo puede llegar a tener la misma resistencia que el silicato tricálcico.

c) Aluminato tricálcico y aluminato tetra cálcico

El trióxido de dialuminio (Al_2O_3) (también conocido como alúmina), favorece el proceso de cocción de las materias primas, funciona como fundente favoreciendo las reacciones químicas que se dan entre el dióxido de silicio

(SiO₂) (también conocido como sílice) y el carbonato cálcico (CaCO₃) (también conocido como roca caliza)

El aluminato tricálcico le proporciona al cemento muy poca resistencia, los cementos con altos porcentajes de aluminato tricálcico desprenden mucho calor durante el proceso de hidratación y se alteran fácilmente en presencia de sulfatos.

El aluminato tetracálcico suele llevar incorporados óxidos de hierro.

Los cementos que contengan altos porcentajes de estos componentes necesitan mucha agua de hidratación, más que otros tipos de cementos

d) Óxido de magnesio

Es un componente minoritario sobre todo en el cemento Portland. El óxido de magnesio procede del carbonato de magnesio mezclado con las materias primas, sobre todo con la caliza. Al enfriarse el clinker se puede transformar en periclas, y esta al hidratarse aumenta considerablemente su volumen, este proceso ocurre una vez que el cemento está solidificado, por lo que un aumento de volumen de uno de sus componentes, le supone al cemento la aparición de una serie de tensiones internas no deseadas, de manera que si la concentración del óxido de magnesio fuera más alta, estas tensiones podrían terminar agrietando la estructura. Por todo esto es importante que la proporción de óxido de magnesio sea pequeña.

e) Óxido de calcio libre

El óxido de calcio se puede hidratar como el óxido de magnesio ocurriendo un proceso idéntico al que ocurre en el óxido de magnesio, presentando de esta manera los mismos efectos no deseados, ya que por el efecto de hidratación se produce un aumento de volumen en el sólido, ocasionando tensiones internas que pueden dañar determinada estructura.

f) Trióxido de azufre

El trióxido de azufre procede de los combustibles que se adicionan al horno giratorio para la realización del proceso de cocción. Estos combustibles pueden tener determinada riqueza en azufre, y al producirse la combustión este se transforma en trióxido de azufre, el cual puede escapar en forma de gas, en las zonas que se encuentran a alta temperatura, mientras que en las zonas del horno que están a una temperatura no tan alta, da lugar a sulfato de calcio mediante la siguiente reacción:

**g) Oxido de potasio y oxido de sodio**

Estos componentes son minoritarios en el cemento. Algunas arcillas pueden tener cierta cantidad de potasio y sodio. Es conveniente eliminarlos por volatilización. Si no se eliminan totalmente, mediante el proceso de cocción, se pueden combinar con el CO₂ atmosférico, y transformarse en carbonatos, con el consiguiente riesgo de producir un falso fraguado, efecto no deseado.

3.1.4 Aditivos (10)

Al clinker se les añaden una serie de aditivos, para conseguir que el producto final tenga las propiedades deseadas, entre estos aditivos están:

Sulfato cálcico hidratado (yeso)

Es un agente que retrasa el fraguado del cemento y contribuye con eso a que el producto final quede mejor fraguado. El sulfato cálcico hidratado es conveniente también para la eliminación de la cal libre, esta se elimina con el agua de cristalización del sulfato cálcico hidratado.

La proporción del sulfato cálcico hidratado debe ser inferior al 3% para el cemento portland. Para cementos ricos en sodio y potasio, necesitan una cantidad mayor de sulfato cálcico hidratado.

Escoria de alto horno

Las escorias de alto horno de la siderurgia, son ricas en óxido de calcio, sílice y óxido de aluminio. Este aditivo le confiere al cemento una gran resistencia a las aguas marinas y a las aguas residuales.

Cenizas volantes de central térmica

Son residuos sólidos finísimos que tiene su origen en la combustión del carbón en las centrales térmicas. Estas cenizas pueden mejorar las características del cemento. Los cementos hechos con estas cenizas, necesitan mucha agua de hidratación. Estos cementos presentan un calor de hidratación bajo, y son resistentes a aguas agresivas.

3.2 EL CALCIO

Generalidades (14,15)

Elemento químico, Ca, de número atómico 20; es el quinto elemento y el tercer metal más abundante en la corteza terrestre. Los compuestos de calcio constituyen 3.64% de la corteza terrestre. El metal es trimorfo, más duro que el sodio, pero más blando que el aluminio. Al igual que el berilio y el aluminio, pero a diferencia de los metales alcalinos, no causa quemaduras sobre la piel. Es menos reactivo químicamente que los metales alcalinos y que los otros metales alcalinotérreos. La distribución del calcio es muy amplia; se encuentra en casi todas las áreas terrestres del mundo. Este elemento es esencial para la vida de las plantas y animales, ya que está presente en el esqueleto de los animales,

en los dientes, en la cáscara de los huevos, en el coral y en muchos suelos. El cloruro de calcio se halla en el agua del mar en un 0.15%.

Propiedades (14,15)

Los metales alcalinotérreos, entre los que se encuentra el calcio, tienen propiedades entre las que está el ser blandos, coloreados y tener una baja densidad. Los elementos como el calcio tienen una baja energía de ionización. Todos los metales alcalinotérreos forman compuestos iónicos a excepción del berilio.

El estado del calcio en su forma natural es sólido (paramagnético). El calcio es un elemento químico de aspecto blanco plateado y pertenece al grupo de los metales alcalinotérreos. El punto de fusión del calcio es de 11,5 grados Kelvin o de 841,85 grados Celsius o grados centígrados. El punto de ebullición del calcio es de 18,0 grados kelvin o de 1526,85 grados celsius o grados centígrados.

El calcio es un mineral que nuestro organismo necesita para su correcto funcionamiento y se puede encontrar en los alimentos. A través del siguiente enlace, podrás encontrar una lista de alimentos con calcio.

Usos (14,15)

A continuación se muestra un listado de los usos más frecuentes del calcio

El calcio se utiliza como un agente reductor con el fin de extraer metales como el uranio, zirconio y torio.

El queso se hace mediante el uso de iones de calcio que realizan la coagulación de la leche.

El cemento y el mortero, mezclas importantes en la construcción de edificios y otras cosas, se hacen con calcio.

El hidróxido de calcio se utiliza para determinar si el dióxido de carbono está presente. Se utiliza comúnmente en los laboratorios de ciencias.

Los insecticidas (productos químicos que matan a las plagas) se realizan con arseniato de calcio.

Las aleaciones de aluminio, berilio, cobre, plomo y magnesio se hacen usando calcio.

El tungstato de calcio se utiliza en pinturas brillantes, estudios de rayos X y luces fluorescentes.

Los fuegos artificiales y las bengalas se pueden hacer de fosforo de calcio.

El hielo se retira de las carreteras utilizando cloruro de calcio. También se añade al tomate enlatado y es un acondicionador del hormigón.

El carbonato de calcio se utiliza para hacer cal y piedra caliza, que son dos compuestos importantes en la industria del vidrio.

El gas acetileno (usado para soldar) y algunos plásticos están hechos de carburo de calcio.

El gluconato de calcio se utiliza como un aditivo alimentario. También se añade a las píldoras de vitaminas.

El hipoclorito de calcio se utiliza para la desinfección de piscinas (eliminar las bacterias) y también es un blanqueador. También se agrega a desodorantes y fungicidas.

Otros compuestos de calcio se utilizan en combustibles líquidos, la producción textil, productos dentales (incluyendo el dentífrico), los fertilizantes y la fabricación de productos basados en levadura.

Propiedades atómicas (14,15)

La masa atómica de un elemento está determinada por la masa total de neutrones y protones que se puede encontrar en un solo átomo perteneciente a este elemento. En cuanto a la posición donde encontrar el calcio dentro de la tabla periódica de los elementos, el calcio se encuentra en el grupo 2 y periodo 4. El calcio tiene una masa atómica de 40,078 u.

La configuración electrónica del calcio es [Ar] 4s². La configuración electrónica de los elementos, determina la forma en la cual los electrones están estructurados en los átomos de un elemento. El radio medio del calcio es de 1,0 pm, su radio atómico o radio de Bohr es de 1,4 pm y su radio covalente es de 1,4 pm. El calcio tiene un total de 20 electrones cuya distribución es la siguiente: En la primera capa tiene 2 electrones, en la segunda tiene 8 electrones, en su tercera capa tiene 8 electrones y en la cuarta, 2 electrones.

Importancia del calcio en el cemento (9)

La importancia de que este elemento se encuentre presente en el cemento, radica en el proceso de fraguado y endurecimiento que sufre el cemento posterior a la hidratación para formar un aglutinante adecuado para su utilización en construcción.

En la hidrólisis del cemento que siempre ocurre en presencia de iones SO₄ procedentes del yeso, se producen en primer lugar, el trisulfoaluminato cálcico 3SO₄Ca.3CaOAl₂O₃.31H₂O o bien etringita hexagonal y posteriormente, cuando la concentración de iones SO₄ decrece, se forma el monosulfo aluminato SO₄Ca.3CaOAl₂O₃.12H₂O, también hexagonal, y se reduce el contenido de etringita, pero todavía no está claro este mecanismo de reacción.

Después de eliminados los iones SO₄ en las pastas de cemento en hidrólisis, parece confirmarse la presencia de aluminato hidratado o de sus hidratados inferiores por deshidratación.

Fraguado y endurecimiento (13)

Desde un punto de vista experimental, cuando se mezcla un aglomerante hidráulico con una cantidad conveniente de agua para obtener una consistencia normal, se forma inmediatamente una masa más o menos plástica según sea la naturaleza del aglomerante y el grado de finura. Esta mezcla, moldeable, guarda su plasticidad durante un cierto tiempo; su temperatura aumenta sensiblemente e inmediatamente también su viscosidad.

La tendencia de la masa a mantenerse rígida da lugar a un principio de fraguado, observable por la resistencia que la masa opone a la penetración.

3.3 ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

3.3.1 Generalidades (1)

El análisis volumétrico o valoración es un método clásico de análisis químico, el cual bien ejecutado alcanza excelentes resultados. En este tipo de análisis, la cantidad del analito que se investiga se cuantifica indirectamente midiendo el volumen de una especie valorante que tiene como soporte una ecuación estequiometría. Su aplicación se fundamenta en el uso de material volumétrico para llevar la dilución de las muestras a un volumen de referencia, utilizando volúmenes exactos, mientras que para la cuantificación se mide el volumen desalojado de una solución patrón de una especie química de concentración exactamente; el aparato de medida es la bureta, un tubo largo, graduado, terminado en llave que permite dispensar la cantidad de reactivo valorante con bastante precisión. La bureta puede estar graduada usualmente con divisiones de decimas de mililitro.

Una condición importante para el análisis volumétrico es que el analito se encuentre en forma líquida o en solución y que sea miscible con el valorante, cuando se tiene una muestra sólida, esta debe ser pesada y disuelta y llevada a un volumen determinado previamente.

En el análisis volumétrico se utiliza una solución patrón o estándar de concentración conocida. La solución patrón se puede preparar en forma directa y por normalización con un patrón primario. El punto final se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad de la solución, detectando el momento final de la reacción, usualmente mediante una sustancia indicadora, que cambia de color en dicho momento. En la titulación el punto de equivalencia se alcanza cuando la cantidad del titulante o valorante agregado es químicamente equivalente a la cantidad de analito presente en la muestra. Cuando se prevé que el analito se halla en baja concentración es conveniente añadir un exceso de solución patrón y después valorar el exceso de este para determinar la cantidad del analito; a esta técnica se le conoce como titulación por retroceso.

Requisitos fundamentales de un metodo volumetrico

La reaccion debe de ser: sencilla, estequiometrica, rapida, completa.

Debe disponerse de una solucion patron como reactivo valorante

Debe disponerse de un indicador que señale el punto final de la valoracion

Disolucion patron

Una solucion patron es aquella cuya concentracion se conoce exactamente la cual se puede preparar por dos metodos:

Metodo directo: cuando se disuelve una cantidad exactamente pesada de una sustancia patron de pureza conocida y se lleva a un determinado volumen en un matraz volumetrico. La concentracion se calcula a partir del volumen y el peso conocidos

Metodo indirecto : muchos compuestos no se consideran patrones primarios, por lo cual el patron se pesa, se disuelve, se lleva a volumen determinado y se normaliza o valora frente a un patron primario.

Cualidades de un patrón primario (2)

Es un compuesto de pureza elevada que sirve como material de referencia en todos los métodos volumétricos y gravimétricos. Debe tener una pureza casi absoluta las impurezas deben ser inertes e identificables por ensayos sencillos. Debe ser estable a la temperatura de secado de la estufa y preferiblemente de bajo contenido de humedad. No debe ser higroscópico, ni reaccionar con los componentes del aire. Debe reaccionar cuantitativamente con la sustancia a determinar, es decir la reacción debe ser estequiométrica.

Detección del Punto Final

El punto de equivalencia de una titulación es un punto teórico que no puede determinarse experimentalmente. Lo que se puede hacer es un estimativo de su valor, observando un cambio físico asociado a la condición de equivalencia. Al volumen del valorante asociado a este cambio se le conoce como punto final. Se debe tener mucho cuidado para asegurar que sea mínima la diferencia de masa o volumen entre el punto de equivalencia y el punto final; sin embargo siempre hay diferencias como consecuencias de cambios físicos no adecuados o de incapacidad para apreciarlos.

Con frecuencia se añaden indicadores a la solución que contienen el analito para hacer observable, mediante un cambio físico apreciable, un punto cercano al punto de equivalencia. Un indicador es un compuesto con una propiedad física (generalmente color) que cambia bruscamente frente a las proximidades del punto de equivalencia. Alrededor de este punto ocurren grandes cambios en la concentración relativa del analito o del valorante. También se utilizan aparatos para la detección del punto final, al registrar un cambio de alguna propiedad eléctrica u óptica de la solución.

El punto de equivalencia es el resultado ideal (teórico) que se busca en una reacción sin embargo lo que se mide es el punto final que se indica por un cambio brusco de una propiedad física de la disolución.

Métodos visuales de detección del punto final

Reactivo autoindicador. Cuando uno de los reactivos de la valoración, titulante o analito, cambia de color en el punto de equivalencia.

Indicadores ácido-base. Ácidos o bases débiles cuyas formas iónicas presentan un color diferente a las formas asociadas. Se escogen de tal forma que cambian de color, por predominio de alguna de sus formas, a un pH cercano al de neutralización.

Indicadores redox. Sustancias intensamente coloreadas capaces de sufrir oxidación o reducción a potenciales característicos. Este tipo de indicadores deben elegirse de tal forma que sus potenciales característicos de redox se hallen alrededor del punto estequiométrico de forma tal que un leve exceso de reactivo reaccione con el indicador y lo cambie de color.

3.3.2 Tipos de análisis volumétricos (3)

Volumetrías de precipitación. A este grupo pertenecen las reacciones en las que se produce un material insoluble (precipitado) y, a diferencia de los métodos gravimétricos aquí se mide el volumen del valorante necesario para precipitar exactamente la especie de interés analítico. Aunque en teoría todas las reacciones de precipitación podrían ser aplicables a este grupo, esto no es posible por la dificultad de adquirir indicadores del punto final.

Volumetrías ácido-base. A este grupo pertenecen todas las reacciones que involucren la transferencia de protones y se denominan reacciones de neutralización. Según el tipo de valorante se subdividen en acidimetría y

alcalimetría, en el primer caso se determinan especies de carácter básico, utilizan para ello una solución patrón de un ácido y en el segundo caso, determinan especies con carácter ácido con una solución patrón de una especie alcalina.

Volumetrías de formación de complejos. Los métodos correspondientes a este grupo son aquellos en los que se forman especies complejas solubles por la adición de un valorante que tiene en su estructura química par de electrones libres y un ion metálico, por lo general de transición.

Volumetrías de oxidación- reducción o redox. Estas titulaciones implican cambios en los números de oxidación de los elementos implicados en el análisis. Esto es, el agente reductor transfiere electrones (sufre oxidación) al agente oxidante (la especie que se reduce). La factibilidad de aplicar un método redox está determinada por el potencial redox de donde deriva el valor de la constante termodinámica de equilibrio.

Requisitos que debe cumplir el oxidante en volumetría redox:

Debe ser lo bastante fuerte para que la reacción con la sustancia que se valora sea prácticamente completa, esto significa que el potencial, E^0 , de la semi-reacción correspondiente al oxidante (valorante) ha de ser por lo menos 0,2 V más que el E^0 de la semi-reacción correspondiente a la sustancia que se valora.

El oxidante no ha de ser tan energético que pueda reaccionar con cualquiera de los componentes de la solución que se valora, salva la especie deseada.

El oxidante ha de reaccionar rápidamente con la sustancia que debe determinarse (o sea, aunque resulte conveniente termodinámicamente, el mecanismo del proceso redox quizá fuera tan complicado que la reacción no ocurriría a velocidad conveniente. Esto ocurre cuando hay transferencia múltiple de electrones por formación o rotura de enlaces químicos).

El Manganese existe en varios estados de oxidación estables, los más importantes son: Mn^{+7} , Mn^{+4} , Mn^{+2} .

Existen métodos de la determinación de gran variedad de especies susceptibles a sufrir oxidaciones o reducciones. Para estudiar estas reacciones se agrupan de acuerdo al valorante y dentro de estos grupos se encuentran: permanganometría, dicromatometría, bromatometría, yodometría entre otros.

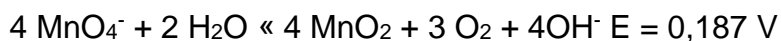
3.4 PERMANGANOMETRIA (6)

En esta valoración el agente oxidante es la sustancia valorante, dando lugar a una reacción en medio ácido, siendo una de las valoraciones más usadas. Tiene un característico color violáceo debido al ion permanganato que pasa a ser ion manganese (II), hecho que hace inútil el uso de indicador de color.

Las soluciones de $KMnO_4$ son de color tan intenso que una sola gota de solución da color perceptible a 100 mL de agua.

El $KMnO_4$ es su propio indicador.

El $KMnO_4$ es inestable, es capaz de oxidar espontáneamente al agua, además del hecho de que la materia orgánica lo reduce.



La velocidad de esta reacción es muy lenta, está catalizada por luz, calor, ácidos, bases, sales de Mn^{++} y por el propio MnO_2 . Por lo tanto, todo el MnO_2 deberá ser eliminado.

Las soluciones de $KMnO_4$ deben permanecer en frascos oscuros, mantenerse lejos de la luz o contaminación de polvo.

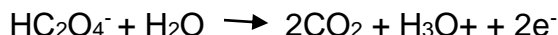
3.4.1 Normalización de una disolución de KMnO_4 (16)

El permanganato potásico, KMnO_4 , tiene un enorme campo de aplicación como reactivo valorante debido a que es un oxidante fuerte y autoindicador. Normalmente se utiliza en medio ácido, por lo que su semi-reacción es:



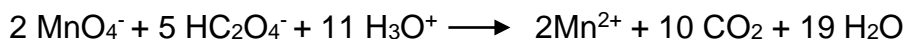
Ya que el anión MnO_4^- es violeta, cuando la reacción volumétrica en la que participa es tal que el resto de los reactivos son incoloros, el primer exceso de MnO_4^- que añadamos originará un color rosa en la disolución.

Debido a que el KMnO_4 no reúne todos los requisitos de un patrón primario, sus disoluciones se preparan en concentración aproximada y se normalizan frente a una sustancia tipo primario reductora, como el oxalato sódico $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. En medio ácido, la semi-reacción es:



(Ya que el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pertenece a un sistema ácido-base: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ esta semi-reacción puede ponerse de varias formas, pero siempre se intercambian 2 electrones y se liberan 2 moléculas de CO_2)

Por tanto, la reacción volumétrica a utilizar será:



El Punto Final viene marcado, por el primer exceso de KMnO_4 que teñirá de rosa la disolución

Entre las aplicaciones más relevantes de la permanganometría se encuentran:

- Valoración de disoluciones de Fe^{+3}
- Determinación del peróxido de hidrogeno
- Determinación del contenido de manganeso.

- Determinación de oxalato de calcio
- Determinación de arsénico

3.5 COMPLEJOMETRIA (6)

Las sustancias capaces de formar varios enlaces coordinados con cationes metálicos se conocen como agentes secuestrantes, complejantes o quelantes y constituyen una parte extensa de la química.

Un ligando debe tener por lo menos un par electrónico libre para formar el enlace coordinado. Un quelato se produce cuando un ion metálico se coordina con uno o más grupos de donadores de un solo ligando, formando un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros. Un ligando donador con un solo grupo disponible se denomina unidentado, los que tienen disponible dos grupos se denominan bidentados. También existen agentes quelantes tri, tetra, penta y hexadentados.

Las aminas terciarias que también contienen grupos carboxílicos forman quelatos muy estables con numerosos iones metálicos. Entre ellas se halla el ácido etilendiamino tetraacético, conocido como AEDT o EDTA, agente complejante usado en las determinaciones cuantitativas de algunos iones metálicos pesados, monovalentes, trivalentes y especialmente trivalentes.

Puesto que en la mayoría de los casos, la formación de los complejos metálicos del EDTA es bastante rápida, esto permite determinar iones metálicos mediante un procedimiento simple.

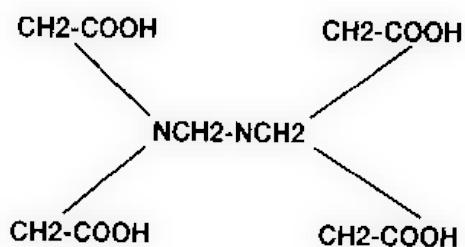


Figura N°1 Estructura del acido etilendiamino tetraacetico

El EDTA puede ser obtenido con alta pureza en la forma de acido propiamente dicho o en forma de sal disodica hidratada, esta sal presenta la ventaja de ser bastante soluble.

El EDTA es un acido de carácter tetraprotico y dos de sus hidrogenos disociables son de carácter acido bastante fuerte.

La especial estructura del EDTA le capacita para la formacion de complejos estables solubles en agua, con casi todos los iones metalicos polivalentes; en ellos el metal esta unido tan fuertemente al EDTA no solo por enlaces ionicos, sino tambien por enlaces coordinados, que practicamente deja de existir como tal ion metalico.

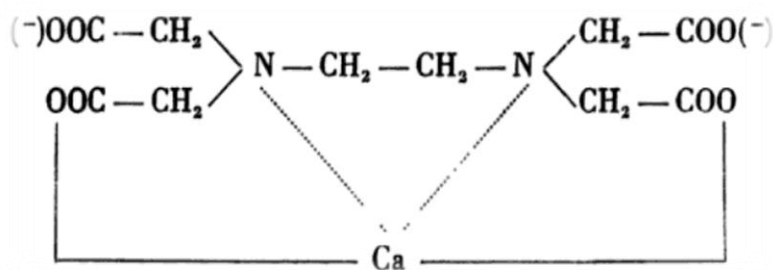


Figura N° 2. complejo EDTA-Calcio

3.5.1 Técnicas de valoración con EDTA (3)

Existen diversos tipos de valoraciones con EDTA, como lo son la valoración directa, en retroceso, por desplazamiento e indirecta.

Valoración directa.

En una valoración directa se valora el ion metálico con una disolución estándar de EDTA. La disolución se tampona a un pH adecuado para que la constante de formación condicional metal-EDTA sea grande, y el color del indicador libre sea suficientemente distinto del complejo metal-indicador.

Se puede utilizar un agente complejante auxiliar, por ejemplo amoníaco, tartrato cítrico o trietanolamina para impedir que el ion metálico precipite en ausencia de EDTA.

Valoración por retroceso

Una valoración en retroceso consiste en añadir una cantidad en exceso de EDTA y valorar a continuación el exceso de EDTA con una solución estándar de un ion metálico. Se tiene que recurrir a una valoración por retroceso cuando un analito precipita en ausencia de EDTA en las condiciones de la valoración, o bloquea al indicador. El ion metálico usado en esta valoración por retroceso no debe desplazar el ion metálico de su complejo con EDTA.

Valoración por desplazamiento

Los iones metálicos que no tienen un indicador adecuado se pueden determinar mediante una valoración por desplazamiento este procedimiento consiste en añadir al analito un exceso de complejo EDTA -magnesio, desplazar el ion magnesio y valorar con una solución estándar de EDTA.

Valoración indirecta

Los aniones que precipitan con ciertos iones metálicos se pueden determinar con EDTA mediante una valoración indirecta.

Por ejemplo se puede determinar sulfato con un exceso de bario a pH de 1, así el precipitado de sulfato de bario se disuelve se lleva a un pH de 10 y es valorado con una solución de EDTA.

3.5.2 Indicadores metalocromicos

Debido a la tendencia de EDTA de formar complejos estables a determinado pH, se debe de disponer de un método adecuado de detección del punto final cuando se habla de una valoración directa. cuando se desea determinar el magnesio de una solución el indicador de elección es un compuesto orgánico llamado negro de eriocromo T, que en soluciones neutras o débilmente ácidas existe el ion cargado de color azul. este ion forma compuestos quelatos de color rojo.

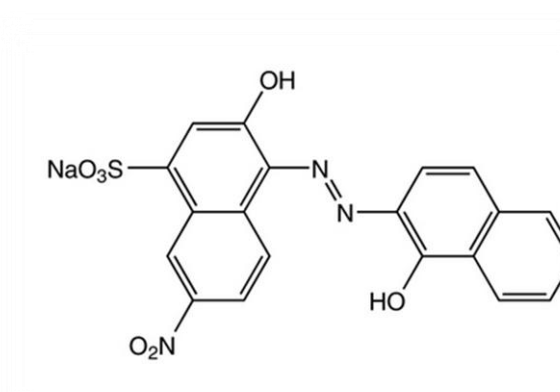


Figura N° 3 Estructura del indicador metalocromico: Negro de eriocromo T

En el caso de la determinación de ion calcio utilizando EDTA como solución valorante, se utiliza murexida como indicador. La murexida, conocida también como purpurato de amonio.

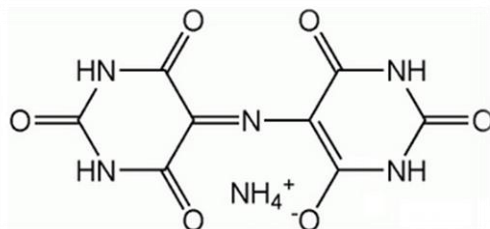


Figura N° 4 Estructura de indicador murexida

La determinación se efectúa a un pH de 12, la murexida reacciona formando tres especies complejas, sin embargo a este pH el viraje de color se produce de rojo a azul.

Este indicador es el indicado en la determinación del calcio debido a que el magnesio no forma un complejo con el y si en la solución se encuentra presente, este no interfiere.

3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (9)

En la espectroscopia de absorción de atómica, una muestra es aspirada en una llama y es atomizada. Un haz de luz dirigido a través de la llama, en un monocromador, y en un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Los dos métodos más habituales de atomizar la muestra en espectroscopia de absorción atómica son: la atomización con la llama y la atomización electrotermica.

Atomización con llama.

En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización.

Una serie de procesos encadenados tienen lugar en la llama; el primero es la desolvatación donde se elimina el solvente en el aerosol, luego la volatilización en la cual se convierten las moléculas gaseosas; posteriormente ocurre la disociación y por último una ionización.

Debido a la naturaleza crítica de la etapa de atomización, es importante comprender las características de las llamas y las variantes que afectan a dichas características.

Las velocidades de combustión son de considerable importancia, porque las llamas solo son estables en ciertos intervalos de caudal. Si el caudal no sobrepasa la velocidad de combustión, la llama se propaga al interior del quemador.

Cuando el caudal aumenta, la llama sube hasta alcanzar un punto por encima del quemador donde el caudal y la velocidad de combustión son iguales.

Estas consideraciones ponen de relieve la importancia de controlar el caudal de la mezcla combustible/oxidante.

Este caudal depende mucho del tipo de combustible y de oxidantes utilizados.

Tabla N° 1 Propiedades de las llamas

Combustible	Oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidad de combustión máxima (cm s ⁻¹)
Gas natural	Aire	1.700-1.900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2.700-2.800	370-390
Hidrógeno	Aire	2.000-2.100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2.550-2.700	900-1.400
Acetileno	Aire	2.100-2.400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3.050-3.150	1.100-2.480
Acetileno	Óxido nitroso	2.600-2.800	285

Estructura de la llama.

Las regiones más importantes de la llama son: la zona de combustión primaria, la región interconal y la zona de combustión secundaria. El aspecto y el tamaño relativo de estas regiones varía considerablemente con la relación combustible-oxidante, así como el tipo de combustible y oxidante. La zona de combustión primaria en una llama de hidrocarburos se reconoce por su coloración azul, en general esta zona no alcanza el equilibrio térmico y, por ello, esta zona raramente se usa en espectroscopia de llama.

La región interconal es frecuentemente rica en átomos libres y es la parte de la llama más ampliamente utilizada en espectroscopia. En la zona de combustión secundaria, los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables que se dispersan por los alrededores.

Atomización electrotérmica

Los atomizadores electrotérmicos, que aparecieron por primera vez en el comercio aproximadamente en 1970, proporcionan generalmente una mayor

sensibilidad debido a que toda la muestra se atomiza en un período muy corto y en un tiempo promedio de permanencia de los átomos en el camino óptico es de un segundo o más. Los atomizadores electrotérmicos se utilizan para las medidas de absorción atómica y de fluorescencia atómica, pero, por lo general, no se han aplicado para la obtención directa de espectros de emisión. Sin embargo, se están empleando a utilizar para vaporizar las muestras para introducción de las mismas en espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo.

Instrumentación para absorción atómica.

Los instrumentos para espectrometría de absorción atómica consisten en una fuente de radiación, una zona de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y de la lectura de salida. La zona de muestra en los instrumentos de absorción atómica es el atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada.

Instrumentos de haz sencillo

Un instrumento característico de haz sencillo, consiste en varias fuentes de cátodo hueco un cortador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador y un espectrofotómetro sencillo de red de difracción con un fotomultiplicador como detector. Así, la corriente oscura se anula con un obturador enfrente del detector. A continuación se hace el ajuste del 100 % T con un blanco que se aspira en la llama o que se quema en un atomizador sin llama. Finalmente, se obtiene la transmitancia reemplazando el blanco por la muestra

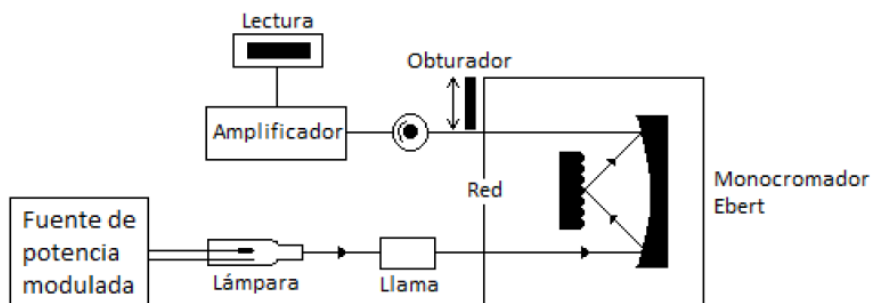


Figura N° 5 Espectrofotómetro de llama, Diseño de un solo haz

Instrumentos de doble haz

El haz que proviene de la fuente de cátodo hueco se divide mediante un cortador reflectante, una mitad pasa a través de la llama y la otra mitad fuera de ella. Los dos haces se juntan mediante un espejo semiplatedado y llegan a un monocromador de red Czerny-Turner; un tubo fotomultiplicador actúa como detector.

La salida de éste se utiliza para alimentar un amplificador de cierre sincronizado con el movimiento del cortador.

Se amplifica entonces la relación entre las señales de la referencia y de la muestra, y pasan al sistema de tratamiento de datos, que puede ser un medidor digital o un registrador de señal.

Hay que resaltar que en los instrumentos de absorción atómica de doble haz, el haz de referencia no pasa a través de la llama, y, por consiguiente, no existe una corrección de la pérdida de potencia radiante debida a la absorción o dispersión de la radiación por la propia llama.

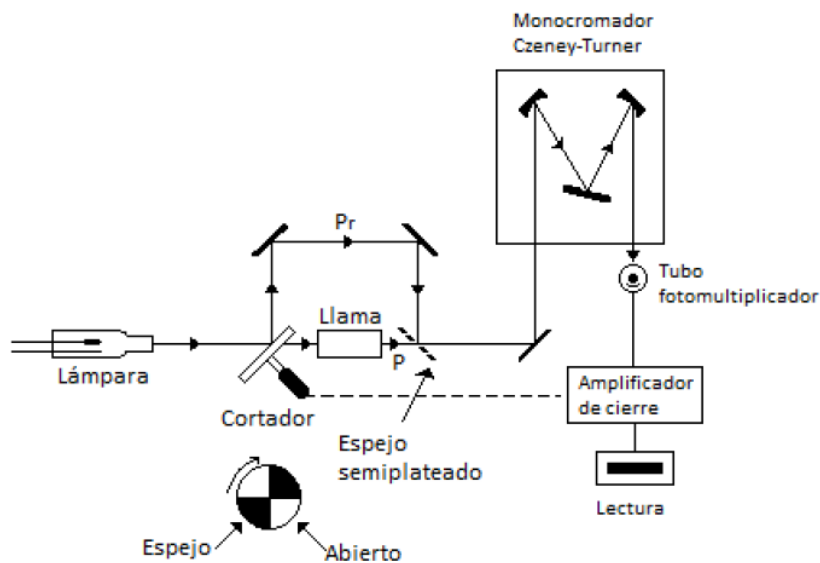


Figura N° 6 Espectrofotómetro de llama, diseño de doble haz

Fuentes de radiación (20)

La fuente de radiación característica debe poseer tres propiedades fundamentales:

Monocromaticidad: la línea de resonancia se debe poder seleccionar con toda precisión exactamente a la longitud de onda del elemento a determinar.

Intensidad: deber ser lo suficientemente intensa a la longitud de onda de interés.

Estabilidad: suficiente como para poder realizar las medidas sin fluctuaciones considerables. Actualmente hay varias fuentes de radiación utilizables: las de emisión continua, que abarcan el espectro desde el ultravioleta lejano hasta el visible y las fuentes de emisión discontinua, que emiten únicamente a

longitudes de onda muy concretas. En la figura se muestra una tipo de fuente de radiación discontinua es decir, una lámpara de descarga sin electrodos. Las fuentes de emisión continua son muy buenas, pero necesitan un monocromador de un elevado poder de resolución cuyo precio es muy alto. Por esta razón son más utilizadas las fuentes de emisión discontinua, entre las que se pueden distinguir las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga sin electrodos.

Tanto unas como otras requieren un período de calentamiento antes de comenzar las mediciones. Sin embargo, se debe destacar que las lámparas de descarga sin electrodos tienen un elevado precio y requieren un elevado tiempo de calentamiento, pero presentan la ventaja de alta intensidad de emisión frente a las lámparas de cátodo hueco.

3.6.1 Aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica (20)

La espectroscopia de absorción atómica se ha usado para analizar trazas de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, vítreas, cementos, aceites para maquinaria, sedimentos marinos, farmacéuticos y atmosféricos. Las muestras líquidas generalmente presentan pocos problemas de pretratamiento; entonces todas las muestras sólidas son primero disueltas. Las muestras gaseosas son casi siempre pretratadas extrayendo el analito por burbujeo del gas en una solución y analizando entonces esa solución, o absorbiendo los analitos en una superficie sólida y poniéndolo entonces en solución por lixiviación con los reactivos apropiados.

El muestreo directo de sólidos puede efectuarse con un horno electrotérmico. Existen varios tipos de muestras acuosas que se estudiarán brevemente:

Aguas naturales:

Son las aguas que se encuentran en la naturaleza (aguas potables, de ríos y lagos, de mar, las aguas subterráneas y las mineromedicinales). En este grupo se analizan con facilidad los elementos mayoritarios.

En el caso de la Espectroscopia de emisión y absorción atómica, agua de mar, para la determinación de los elementos minoritarios será necesaria la extracción y utilización de la cámara de grafito.

Aguas residuales:

Se trata de los residuos acuosos vertidos por las distintas fábricas, ciudades y poblaciones. La preparación de la muestra suele reducirse a una simple filtración o centrifugación.

Aguas ultrapuras:

Son aquellas cuyo grado de pureza es muy elevado. Los niveles de concentración son tan bajos que prácticamente se necesita la utilización de la cámara de grafito. En el análisis de las trazas el analista debe estar muy alerta a posibles fuentes de contaminación de la muestra tales como los recipientes de almacenamiento, impurezas en los reactivos y solventes utilizados en el pretratamiento. Una atención especial debe darse a minimizar la contaminación por el polvo del lugar de trabajo, por el roce involuntario con la piel o la ropa del analista y por el material de vidrio del laboratorio.

3.7 NORMATIVAS APLICADAS AL CEMENTO PORTLAND

3.7.1 Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 91.13.01:03.(23) (ver anexo N°3)

Esta normativa cuenta con especificaciones que cubren ocho tipos de Cementos Portland, en ella se contemplan requerimientos químicos estándar, pruebas físicas, requisitos químicos opcionales, así como métodos de prueba, entre otros. Sin embargo en esta normativa no se cuenta con un límite de óxido de calcio, el cual es el objeto de estudio de esta investigación.

3.7.2 Norma Técnica Ecuatoriana para cemento hidráulico, métodos de ensayo para análisis químico.(7) (ver anexo N°2)

Esta normativa describe metodología analítica para la determinación de diferentes compuestos en el cemento utilizando diferentes técnicas de análisis.

De esta normativa se adaptó el método de análisis para óxido de calcio por métodos titrimétricos utilizados en este trabajo los cuales serán descritos en la parte experimental del mismo.

3.7.3 Normas Españolas UNE 2002 para cementos.(8) (ver anexo N°4)

Esta normativa es una recopilación de las diferentes normativas para el cemento, con el objetivo de unificarlas y crear una sola; con carácter general, en todas las normativas que se reúnen se describen los distintos tipos, subtipos y clases o categorías de resistencia de los cementos, incluyen además definición, denominación, designación, especificaciones mecánicas, físicas y químicas.

CAPITULO IV
DISEÑO METODOLOGICO

4.0 DISEÑO METODOLOGICO

4.1 TIPO DE ESTUDIO

Prospectivo: porque los resultados de esta investigación servirán para investigaciones futuras.

Experimental: Porque esta investigación se realizó en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Química y Farmacia desarrollándose el método titrimétricos para la determinación de óxido de calcio, y en los laboratorios de Química Agrícola de la Facultad de Agronomía desarrollándose el método espectrofotométrico para la determinación de óxido de calcio.

4.2 INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se revisaron libros y trabajos de investigación con temas relacionados, para esto se visitaron las siguientes bibliotecas

- Dr. Benjamín Orozco de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador
- Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de El Salvador
- Central de la Universidad de El Salvador
- Universidad Alberto Masferrer, (USAM)
- Universidad Centro Americana José Simeón Cañas
- Universidad Albert Einstein
- Universidad Don Bosco
- Internet

4.3 INVESTIGACIÓN DE CAMPO

Universo: Todas las marcas de Cemento Portland comercializadas en ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador

Tipo de muestreo: Puntual y dirigido a las marcas de cemento identificadas con la lista de chequeo. Estadísticamente se estableció el número de ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador que se utilizaron en esta investigación, haciendo uso de la siguiente fórmula (22):

$$n = \frac{k^2 * p * q * N}{(e^2 * (N - 1)) + k^2 * p * q}$$

Donde:

n = número de muestra

k = 1.96, debido a que para un nivel de confianza de 95% = 0.95; k= 1.96

e = 0.1 error admisible

p = 0.5 probabilidad a favor

q = 0.5 probabilidad en contra.

N = población total (número de ferreterías ubicadas en Centro Histórico = 16)

Sustituyendo.

$$n = \frac{1.96^2 * 0.5 * 0.5 * 16}{(0.1^2 * (16 - 1)) + 1.96^2 * 0.5 * 0.5} = 13.83 = 14 \text{ ferreterías}$$

Se seleccionaron al azar 15 ferreterías para tener una muestra más representativa.

Muestra: luego de realizar una observación en las diferentes ferreterías con la lista de chequeo se identificaron (Ver Anexo N°1) las marcas que se comercializan en las 15 ferreterías seleccionadas del centro histórico de san salvador, obteniéndose un total de cuatro marcas; Cemento Portland Cessa Verde, Cemento Cemex, Cemento Portland Cessa Cuscatlán Azul y Cemento Portland Especial. (No todas las ferreterías distribuían las cuatro marcas)

4.4 PARTE EXPERIMENTAL

De las cuatro marcas de cemento portland comercializadas en las ferreterías según la lista de chequeo se procedió a recolectar una libra de cemento por cada marca dando como resultado un total de nueve libras de Cemento Portland Cessa verde, cinco libras de Cemento Cemex, seis libras de Cemento Portland Cessa Cuscatlán azul y dos libras Cemento Portland Especial.(ver tabla N°2)

Posteriormente, por cada marca de cemento se realizó un proceso de mezclado para obtener muestras representativas y homogéneas, a lo que se llamó muestra compuesta; a cada una de estas se le realizó la determinación de calcio por métodos titrimétricos y espectrofotométricos.

4.4.1 Metodos titrimétricos Procedimiento de digestión de la muestra (7), adaptado de la norma ecuatoriana (ver anexo N°7)

1. Pesar en un beaker de 50 mL, 0.5000g de muestra
2. Agregar por las paredes, 20 mL de HCl (1:1)
3. Utilizando un hotplate evaporar hasta sequedad.*
4. Enfriar el residuo e incorporar 7.5 mL de HCl concentrado y 150 mL de agua destilada
5. Dejar en reposo 10 min.

6. Filtrar con papel filtro poro grueso.

***NOTA:** llevar lentamente a sequedad para evitar salpicaduras de la solución, colocando un vidrio de reloj encima del vaso de precipitado, debido que si lo anterior sucede se debe iniciar nuevamente el análisis.

b) Procedimiento de precipitación de la muestra (7)

1. Tomar todo el filtrado obtenido del proceso anterior (paso número 6 apartado a) 4.4.1)
2. Agregar 10 mL de cloruro de amonio TS y calentar a ebullición
3. Añadir amoniaco gota a gota hasta que la solución se torne amarilla
4. Llevar a ebullición por 3 minutos
5. Filtrar en caliente con papel filtro poro grueso
6. Tomar todo el filtrado obtenido en el paso anterior
7. Colocar el filtrado en un balón volumétrico de 250.0 mL y llevar a volumen con agua destilada
8. Tomar una alícuota de 100.0 mL y agregar 2 mL de HCl concentrado
9. Agregar 3 gotas de rojo de metilo TS
10. Calentar la solución entre 70 y 80°C
11. Agregar 30 mL de oxalato de amonio TS, lentamente y con agitación constante
12. Llevar a temperatura de 40°C y agregar hidróxido de amonio (1:1) hasta que la solución se torne amarilla

13. Agitar durante 30 minutos.
14. Dejar reposar durante una hora.
15. Filtrar el precipitado obtenido, al vacío, utilizando papel filtro poro grueso
16. Disolver el precipitado obtenido agregándole 10.0 mL de ácido sulfúrico (1:1) colocarlo en un balón volumétrico de 100.0 mL y llevar a volumen con agua destilada.

4.4.2 Método permanganométrico (7)

Este método se basa en las transferencias de electrones que participan en la reacción haciéndolo mucho más sensible a cualquier error de tipo humano e instrumental.

4.4.2.1. Análisis de la muestra de Cemento Portland con permanganato de Potasio 0.1N VS (7) este método fue adaptado de la Norma Ecuatoriana (Ver Anexo N°9)

1. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución obtenida en el procedimiento de precipitación
2. Colocar la alícuota de 10.0 mL de la solución muestra en un balón volumétrico de 100.0 mL y llevar a volumen con agua destilada. Rotular como dilución 1
3. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución preparada en el paso anterior y colocarla en un Erlenmeyer de 250 mL
4. Calentar la solución entre 80°C y 90°C
5. Valorar con permanganato de potasio 0.1N hasta que un color rosado persista 10 segundos. Realizar tres valoraciones

4.4.3 Método complejométrico (7)

Este método se basa en la formación de complejos metálicos, mediante el uso de un agente secuestrante o quelante como lo es el EDTA el cual a pH=12 forma complejos con el calcio.

4.4.3.1 Análisis de la muestra de cemento portland con EDTA 0.05M VS (7)

(Ver Anexo N°10)

1. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución muestra obtenida del procedimiento de precipitación de muestra de cemento portland para métodos titrimétricos
2. Colocar la alícuota de 10.0 mL de la solución muestra en un balón volumétrico de 100.0 mL y llevar a volumen con agua destilada. Rotular como dilución 1
3. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución muestra rotulada como dilución 1 y colocarla en un Erlenmeyer de 150 mL
4. Agregar de hidróxido de sodio TS hasta pH de 12.
5. agregar aproximadamente 300 mg de Murexida.
6. Valorar con EDTA 0.05M hasta cambio de color morado.
7. Realizar tres valoraciones.

4.4.1 Método espectrofotométrico de absorción atómica (5)

Este método se basa en la atomización de una muestra en solución mediante una llama, en un monocromador y por medio de un detector se mide la absorbancia de calcio como elemento.

4.4.4.1 Procedimiento de digestión de la muestra de Cemento Portland para el método espectrofotométrico de absorción atómica.

1. Pesar en un beaker de 50 mL, 0.2500 g de la muestra de Cemento Portland
2. Disolver los 0.2500 g de la muestra en 5.0 mL de ácido clorhídrico ACS concentrado
3. Calentar la solución, durante cinco minutos, enfriar.
4. Incorporar 20.0 mL de agua caliente.
5. Filtrar la solución y colocar el filtrado en un balón volumétrico de 250.0 mL
6. Llevar a volumen con agua destilada

4.4.4.2 Análisis de muestras de Cemento Portland mediante Absorción Atómica. (Procedimiento según químico analista responsable del ensayo)

Condiciones de trabajo: Longitud de onda: 422.68 nm, intensidad de lámpara 10 mA, llama: aire/acetileno. Lámpara de cátodo hueco de Ca rendija 0.7 nm. Flujo de gases: aire 7.0 min⁻¹ acetileno 2.5 min⁻¹

1. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución de la muestra y transferir a un balón volumétrico de 50.0 mL
2. Añadir 3.0 mL de solución de cloruro de lantano 5% al balón volumétrico de 50.0 mL, llevar a volumen con agua bidestilada.
3. Tomar una alícuota de 3.0 mL de la solución muestra, preparada en el paso N° 1, colocarla en un balón volumétrico de 25.0 mL y llevar a volumen con agua bidestilada.

4. Tomar una alícuota de 3.0 mL de la dilución anterior y colocarla en un balón volumétrico de 10.0 mL, llevar a volumen con agua bidestilada.
5. Realizar la lectura de la absorbancia por triplicado para cada muestra

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.0 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

La identificación y selección de las marcas se realizó mediante una lista de chequeo (ver Anexo N° 1) en las quince ferreterías ubicadas en el Centro Historico de San Salvador, las cuales poseen las cuatro marcas de Cemento Portland que se muestran en la Tabla N°1.

Tabla N° 2 Resultados de la lista de chequeo para selección de marcas de Cemento.

MARCAS	FERRETERIAS															Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Cemento Cemex																5
Cemento Cessa Cuscatlán Azul																6
Cemento Cessa Portland Verde																9
Cemento Portland Especial																2
	TOTAL DE MUESTRAS															22

La tabla N°2 muestra los resultados de la lista de chequeo realizada en las quince ferreterías ubicadas en el Centro Histórico de San Salvador, observándose que en las ferreterías se distribuían cuatro marcas de Cemento Portland Cessa Verde, Cemento Cemex, Cemento Portland Cessa Cuscatlán Azul y Cemento Portland Especial. Lo sombreado indica las marcas que comercializan en cada ferretería por ejemplo: la ferretería número uno comercializaba las marcas Cemex y Cessa portland verde; es importante notar

que no todas las ferreterías distribuían las marcas anteriormente mencionadas a excepción de la ferretería número seis la cual distribuía las cuatro marcas.

Se recolectó la cantidad de una libra de cada marca haciendo un total de nueve libras de cemento cessa portland verde; cinco libras de cemento cemex; seis libras de cemento cessa cuscatlán azul y dos libras de cemento portland especial; las cuales fueron mezcladas para obtener una muestra compuesta por cada marca de cemento portland.

Posteriormente para el análisis complejométrico y permanganométrico se pesaron por duplicado la cantidad de 0.5000 gramos por cada muestra compuesta realizándoles una digestión y precipitación para determinar indirectamente el óxido de calcio.

Para el análisis espectrofotométrico por absorción atómica se tomaron dos muestras de 0.2500 gramos de cada una, a las cuales se les realizó una digestión acida para después realizar las diluciones respectivas finalizando con las lecturas por duplicado de cada muestra.

A continuación se presentan los cuadros que contienen los resultados obtenidos de la determinación del óxido de calcio por los diferentes métodos.

Cuadro N°1 Resumen de análisis para Cemento Cemex por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M

Cemento Cemex	Peso muestra	Volumen de EDTA 0.05M corregido por el FC	mg de CaC ₂ O ₄ en alícuota	mg de CaC ₂ O ₄	Gramos de Calcio	Gramos de CaO	% de CaO
Muestra 1	0.5260g	0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.27
		0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.27
		0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.27
Promedio	No aplica	No aplica	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.27
Muestra 2	0.5010g	0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	29.10
		0.7294 mL	4.668	466.81	0.1458	0.2042	40.76
		0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	29.10
Promedio	No aplica	No aplica	3.779	377.87	0.1181	0.1653	29.10
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO ≥ 45.0%							

El cuadro N°1 muestra los resultados de los análisis realizados a la marca de cemento Cemex; en donde los resultados expresados en porcentaje de óxido de calcio fueron obtenidos por medio de relaciones estequiometrias. Los valores de óxido de calcio de ambas muestras difieren entre sí, teniendo un promedio de 33.27 % y 29.10 % de óxido de calcio para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente. Es importante mencionar que, para el cálculo del promedio de la muestra 2 se excluye la segunda replica con el valor de 40.76% debido a que no es un dato reproducible comparándolo con las otras réplicas de la misma muestra; esto es debido a diferentes errores que se pudieron a ver

cometido como lo es; paralaje del analista o una técnica inapropiada de valoración así como un inapropiado pH de la muestra, ya que para asegurar que se titula únicamente el ion calcio presente en el analito es importante ajustar a un pH de 12.

EJEMPLO DE LOS CALCULOS REALIZADOS (ver cuadro N°1)

Calculo de factor de corrección de EDTA 0.05M VS

$$FC = \frac{M_{real}}{M_{teorica}}$$

Donde:

FC: factor de corrección

M real: Molaridad real de la solución de EDTA

M teórica: Molaridad teórica de la solución de EDTA

Sustituyendo:

$$FC = \frac{0.0521M}{0.05M}$$

$$FC = 1.042$$

Para la determinación de la molaridad real de la solución de EDTA 0.05M se realizó la estandarización de dicha solución utilizando un estándar de trabajo de oxalato de sodio debido a que esta sal es la de elección para la estandarización de las soluciones de edetato di sódico. (Ver Anexo N°6)

Calculo de volumen corregido de EDTA 0.05M VS

Volumen corregido de EDTA 0.05M = FC x volumen gastado de EDTA 0.05M

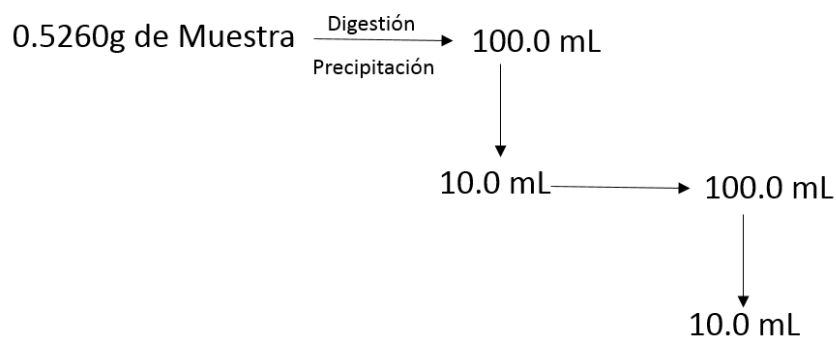
Volumen corregido de EDTA 0.05M = 1.042 x 0.6 mL

Volumen corregido de EDTA 0.05M = 0.6252 mL

Calculo de factor de dilución de muestra.

$$FD = \frac{\text{Volúmenes hechos}}{\text{Alicuotas tomadas}}$$

Teniendo en cuenta la siguiente cascada de dilución



$$FD = \frac{100.0\text{mL} * 100.0\text{mL}}{10.0\text{mL} * 10.0\text{mL}}$$

$$FD = 100.0$$

Teniendo en cuenta la cascada de dilución de la muestra de cemento cemex, en donde no se toman en cuenta los volúmenes hechos durante el proceso de digestión debido a que la alícuota tomada de este proceso fue tratada químicamente con oxalato de amonio para obtener un precipitado de oxalato de calcio el cual fue disuelto con ácido clorhídrico y llevado a volumen con agua destilada, de esta solución se parte para el desarrollo del esquema de dilución respectivo para cada muestra

Para la realización de los siguientes cálculos se determinó lo que equivale a un mililitro de EDTA 0.05M a miligramos de oxalato de calcio (Ver anexo N°6 apartado f), debido a que este último es el analito obtenido del procedimiento de precipitación de muestra, por lo tanto es necesario conocer dicha equivalencia para relacionarlo de la siguiente manera:

Cálculo de la cantidad del Oxalato de calcio (CaC_2O_4) por cada mL gastado:

Cada mL de EDTA 0.05M equivale a 6.4 mg de Oxalato de calcio.

1.0 mL EDTA 0.05M	-----	6.4 mg de CaC_2O_4
0.6252 mL gastados de EDTA 0.05M	-----	X

X = 4.001 mg de CaC_2O_4 encontrados en alícuota de muestra

Cálculo de la cantidad del Oxalato de calcio (CaC_2O_4) por volumen total de muestra.

4.001 mg de CaC_2O_4 encontrados en alícuota muestra (X) * 100.0 = Y

Y = 400.12 mg de CaC_2O_4 encontrados en muestra.

Conversión de Oxalato de calcio (CaC_2O_4) a Calcio (Ca):

128 g de CaC_2O_4 ----- 40g de Ca

0.4001g CaC_2O_4 en muestra ----- Z

Z = 0.1250g de Calcio en muestra

Conversión de Calcio (Ca) a Oxido de calcio (CaO):

40g de Ca ----- 56g de CaO

0.1250g de Calcio en muestra -----T

T= 0.1750 gramos de CaO en muestra

Cálculo de porcentaje peso/peso de Oxido de calcio

0.5260 gramos de muestra ----- 0.1750 gramos de óxido de calcio

100g de muestra ----- **U**

U = 33.27% CaO

Cuadro N°2 Resumen de análisis para Cemento Portland Cessa Cuscatlán Azul por el Método Complejométrico con EDTA

Cemento Portland Cessa Cuscatlán Azul	Peso muestra	Volumen de EDTA 0.05M corregido por el FC	mg de CaC ₂ O ₄ en alícuota	mg de CaC ₂ O ₄ en muestra	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de CaO en muestra	% de CaO
Muestra 1	0.5026g	0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	29.01
		0.4168 mL	2.667	266.70	0.0830	0.1167	23.22
		0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	29.01
Promedio	No aplica	No aplica	3.112	311.17	0.0971	0.1361	27.08
Muestra 2	0.5153g	0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.96
		0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.96
		0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	31.67
Promedio	No aplica	No aplica	3.779	377.88	0.1181	0.1653	33.20
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO ≥ 45.0%							

En el cuadro N° 2 los resultados de los análisis realizados a dos muestras de la marca Cemento Cessa Cuscatlán Azul, se observan los diferentes volúmenes de valorante, el calcio presente en las muestras, se obtienen valores poco variantes, los cuales fueron utilizados para calcular la cantidad de oxalato de calcio en la muestra, el cual fue convertido mediante relaciones estequiometrias en oxido de calcio presente en la muestra, cada muestra fue analizada por triplicado. Así bien, se observa que el promedio del porcentaje de óxido de calcio para la muestra 1 es de 27.08% y para la muestra 2 es de 33.20% indica que los valores están por debajo de lo establecido en la Norma Española UNE 2002.

Cuadro N°3 Resumen de análisis para Cemento Portland Cessa Verde por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M

Cemento Portland Cessa Verde	Peso muestra	Volumen de EDTA 0.05M corregido por el FC	mg de CaC_2O_4 en alícuota	mg de CaC_2O_4	Gramos de Calcio	Gramos de CaO	% de CaO
Muestra 1	0.5414g	0.5210 mL	3.334	333.4	0.1042	0.1458	26.93
		0.7294 mL	4.668	466.81	0.1458	0.2042	37.72
		0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	26.93
Promedio	No aplica	No aplica	3.779	377.87	0.1181	0.1653	26.93
Muestra 2	0.5232g	0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.45
		0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.45
		0.6252 mL	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.45
Promedio	No aplica	No aplica	4.001	400.12	0.1250	0.1750	33.45
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO \geq 45.0%							

En el cuadro N°3 se observan los valores obtenidos de los volúmenes de valorante gastados el cual nos sirve para darnos la cantidad de oxalato de calcio que tenemos presente en la alícuota y así poder calcular la cantidad de oxalato de calcio en la muestra por medio de la relación estequiometria y de esta forma determinar la cantidad de óxido de calcio presentes en las muestras y así poderlo expresar en porcentaje, ya que la norma UNE 2002 así lo requiere, los resultados obtenidos en ambas muestras difieren entre sí, obteniéndose un promedio de 26.93 % y 33.45 % de óxido de calcio para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente, sin embargo para la obtención de la muestra 1 se excluye el valor de 37.72 debido a que se encuentra muy alejado de los valores obtenidos en las otras valoraciones.

Cuadro N° 4 Resumen de análisis para Cemento Portland Especial por el Método Complejométrico con EDTA 0.05M

Cemento Portland Especial	Peso muestra	Volumen de EDTA 0.05M corregido por el FC	mg de CaC₂O₄ en alícuota	mg de CaC₂O₄	Gramos de Calcio	Gramos de CaO	% de CaO
Muestra 1	0.5056g	0.3126 mL	2.000	200.00	0.0625	0.0875	17.31
		0.3126 mL	2.000	200.00	0.0625	0.0875	17.31
		0.3126 mL	2.000	200.00	0.0625	0.0875	17.31
Promedio	No aplica	No aplica	2.000	200.00	0.0625	0.0875	17.31
Muestra 2	0.5034g	0.4168 mL	2.667	266.70	0.0830	0.1167	23.18
		0.5210 mL	3.334	333.40	0.1042	0.1458	28.96
		0.4168 mL	2.667	266.70	0.0830	0.1167	23.18
Promedio	No aplica	No aplica	2.889	288.93	0.0901	0.1264	25.11
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO: No Aplica							

En el cuadro N° 4 se observan los resultados del análisis, a dos muestras de cemento Portland Especial, se muestra la cantidad determinada estequiométricamente de oxalato de calcio, para así obtener los gramos de calcio presente en la muestra; además los valores obtenidos de porcentaje de óxido de calcio, son 17.31% y 25.11% para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente, sin embargo estos valores no pueden ser comparados con la Norma Española UNE 2002, ya que en ella no se contempla un parámetro específico para este tipo de cemento debido a que el valor especificado en dicha norma únicamente es para cementos de albañilería.

Cuadro N° 5 Resumen de resultados promedios por el Método Complejométrico con EDTA 0.05 M VS

CEMENTO CEMEX	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.1250g	0.1750g	33.27	≥ 45%
MUESTRA 2	0.1181g	0.1653g	29.10	
CEMENTO CESSA CUSCATLAN AZUL	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0971g	0.1361g	27.08	≥ 45%
MUESTRA 2	0.1181g	0.1653g	33.2	
CEMENTO CESSA PORTLAND VERDE	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.1181g	0.1653g	26.91	≥ 45%
MUESTRA 2	0.1250g	0.1750g	33.45	
CEMENTO PORTLAND ESPECIAL	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0625g	0.0875g	17.31	No especifica
MUESTRA 2	0.0901g	0.1264g	25.11	

Según el cuadro N°5 los resultados de las cuatro marcas de Cemento Portland analizadas por el método complejométrico con EDTA 0.05 M, no cumplen con establecido en la Norma Española UNE 2002, además se observa que los datos no varían mucho entre las marcas de cemento Cemex, Cessa Cuscatlán Azul, Cessa Portland Verde, sin embargo para la muestra de cemento portland especial, el porcentaje de óxido de calcio obtenido es menor con respecto a las otras tres marcas, debido al tipo de cemento.

Cuadro N° 6 Resumen de análisis para Cemento Cemex por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N

Cemento Cemex	Peso muestra	Volumen de KMnO_4 0.1N Corregido por el FC	mg de CaC_2O_4 en alícuota	mg de CaC_2O_4	Gramos de Ca	Gramos de CaO	% de CaO
Muestra 1	0.5260g	0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	10.66
		0.4008 mL	2.565	256.51	0.0801	0.1122	21.33
		0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.08
Promedio	No aplica	No aplica	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.02
Muestra 2	0.5010g	0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.78
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.19
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.19
Promedio	No aplica	No aplica	1.496	149.63	0.0467	0.0654	13.05
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO \geq 45.0%							

El cuadro N° 6 muestra los resultados de dos muestras de Cemento Cemex, analizadas mediante el método de óxido-reducción con permanganato de potasio, los valores de valorante gastado en cada una de las muestras obtenidos fueron utilizados para calcular la cantidad de oxalato de calcio presente en la muestra, como se muestran en los cálculos posteriores; los cuales fueron utilizados por medio de relaciones estequiometrias para obtener el porcentaje de óxido de calcio, el cual al ser comparado con la Norma Española UNE 2002 se aprecia que la muestra no cumple con el parámetro establecido el cual es $\geq 45\%$, los valores son bajos pueden deberse a que en este método se debe conocer la cantidades estequiometricamente exactas de reactivos para lograr precipitar todo el calcio presente en la muestra.

EJEMPLO DE LOS CALCULOS REALIZADOS (ver Cuadro N°6)

MUESTRA 1

Calculo de factor de corrección de KMnO_4 0.1N VS

$$FC = \frac{N_{real}}{N_{teorica}}$$

Donde:

FC: factor de corrección

N real: Normalidad real de la solución valorante

N teórica: Normalidad teórica de la solución valorante

Sustituyendo:

$$FC = \frac{0.1002N}{0.1N}$$

$$FC = 1.002$$

Para la determinación de la normalidad real de la solución de permanganato de potasio se realizó la estandarización de dicha solución utilizando un estándar de trabajo de carbonato de calcio debido a que esta sal es la de elección para la estandarización de las soluciones de permanganato de potasio. (Ver Anexo N°6)

Calculo de volumen corregido de KMnO_4 0.1N VS

Volumen corregido de KMnO_4 0.1N = FC x volumen gastado de KMnO_4 0.1N

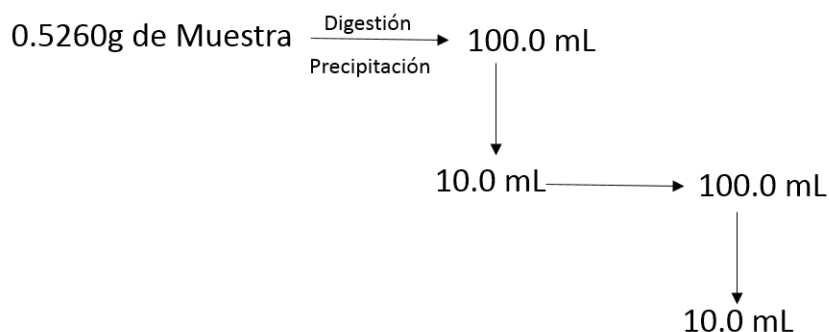
Volumen corregido de KMnO_4 0.1N = 1.002 x 0.2 mL

Volumen corregido de KMnO_4 0.1N = 0.2004 mL

Calculo de factor de dilución de muestra.

$$FD = \frac{\text{Volúmenes hechos}}{\text{Alicuotas tomadas}}$$

Teniendo en cuenta el siguiente esquema:



$$FD = \frac{100.0\text{mL} * 100.0\text{mL}}{10.0\text{mL} * 10.0\text{mL}}$$

$$FD = 100.0$$

Según el esquema de dilución de la muestra no se toman en cuenta los volúmenes hechos durante el proceso de digestión debido a que la alícuota tomada de este proceso fue tratada químicamente con oxalato de amonio para obtener un precipitado de oxalato de calcio el cual fue disuelto con ácido clorhídrico y llevado a volumen con agua destilada, de esta solución se parte para el desarrollo del esquema de dilución respectivo para cada muestra.

Para la realización de los siguientes cálculos se determinó cuanto equivale un mililitro de permanganato de potasio a miligramos de oxalato de calcio (Ver anexo N°6 apartado e), debido a que este último es el analito obtenido del procedimiento de precipitación de muestra, por lo tanto es necesario conocer dicha equivalencia para relacionarlo de la siguiente manera:

Cálculo de la cantidad del Oxalato de calcio (CaC_2O_4) por cada mL gastado:

Cada mL de KMnO_4 0.1N equivale a 6.4 mg de Oxalato de calcio.

1.0 mL KMnO_4 0.1N ----- 6.4 mg de CaC_2O_4

0.2004mL gastados KMnO_4 0.1N ----- X'

X' = 1.282 mg de CaC_2O_4 encontrados en alícuota de muestra

Cálculo de la cantidad del Oxalato de calcio (CaC_2O_4) por volumen total de muestra.

1.282 mg de CaC_2O_4 encontrados en alícuota muestra (X') * FD = Y'

Y' = 128.25 mg de CaC_2O_4 encontrados en muestra.

Conversión de Oxalato de calcio (CaC_2O_4) a Calcio (Ca):

128 g de CaC_2O_4 ----- 40g de Ca

0.1282g CaC_2O_4 encontrados en muestra ----- Z'

$$Z' = 0.0400\text{g de Calcio en muestra}$$

Conversión de Calcio (Ca) a Oxido de calcio (CaO):

40g de Ca ----- 56g de CaO

0.0400g de Calcio en muestra ----- T'

$$T' = 0.0561 \text{ gramos de CaO en muestra.}$$

Cálculo de porcentaje peso/peso de Oxido de calcio

0.5260 gramos de muestra ----- 0.0561g óxido de calcio

100g de muestra ----- U'

$$U' = 10.66\% \text{ CaO}$$

Los cálculos anteriores son un ejemplo de las relaciones estequiometrias utilizadas para la conversión de oxalato de calcio en calcio y posteriormente oxido de calcio.

**Cuadro N° 7 Resumen de análisis para Cemento Portland Cessa Cuscatlán
Azul por Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N**

Cemento Portland Cessa Cuscatlan Azul	Peso muestra	Volumen de KMnO_4 0.1N Corregido por el FC	mg de CaC_2O_4 en alícuota	mg de CaC_2O_4	Gramos de Calcio	Gramos de CaO	% de CaO
Muestra 1	0.5026g	0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.73
		0.2004mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.16
		0.3004 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.73
Promedio	No aplica	No aplica	1.709	171.00	0.0534	0.0748	16.73
Muestra 2	0.5153g	0.3004 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.32
		0.3004 mL	1.923	192.3 8	0.0601	0.0841	16.32
		0.3004 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.32
Promedio	No aplica	No aplica	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.32
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO \geq 45.0%							

El cuadro N° 7 los resultados de las muestras de cemento Cuscatlan Cessa por permanganometria se observan resultados poco variables, obteniendose un porcentaje de oxido de calcio de 16.73% y 16.32% para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente, para el calculo del promedio de la muestra 1 se excluye el segundo valor de 11.16% por estar alejado de los otros valores. Sin embargo la marca de Cemento Cuscatlan Cessa no cumple con lo establecido en la Norma.

Cuadro N°8 Resumen de análisis de muestra de Cemento Portland Cessa Verde por Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1N NS

Cemento Cessa Portland Verde	Peso muestra	Volumen de KMnO_4 0.1N corregido por el FC	mg de CaC_2O_4 en alícuota	mg de CaC_2O_4 en muestra	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de CaO en muestra	% de CaO
Muestra 1	0.5414g	0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	15.53
		0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	15.53
		0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	15.53
Promedio	No aplica	No aplica	1.923	192.38	0.0601	0.0841	15.53
Muestra 2	0.5232g	0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	10.72
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	10.72
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	10.72
Promedio	No aplica	No aplica	1.282	128.25	0.0400	0.0561	10.72
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO \geq 45.0%							

El cuadro N°8 se observan los resultados de el volumen de valorante gastado en las diferentes valoraciones, en donde tanto para la muestra 1 como la muestra 2 se obtienen valores repetitivos, además se aprecia la cantidad de oxalato de calcio el cual por medio de relaciones estequiométricas es convertido a porcentaje de óxido de calcio ya que así lo requiere la Normativa Española, la cual se toma como parametro de referencia un \geq 45% CaO, por lo cual la marca de cemento Portland Cessa no cumple con la especificación, lo que puede deberse a pérdidas en el analito durante el proceso de precipitación.

Cuadro N°9 Resumen de análisis para Cemento Portland Especial por el Método Permanganométrico con KMnO₄ 0.1N VS

Cemento Portland Especial	Peso muestra	Volumen de KMnO₄ 0.1N corregido por el FC	mg de CaC₂O₄ en alícuota	mg de CaC₂O₄ en muestra	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de CaO en muestra	% de CaO
Muestra 1	0.5056	0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.63
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.10
		0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.63
Promedio	No aplica	No aplica	1.709	171.00	0.0534	0.0748	14.79
Muestra 2	0.5034	0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.14
		0.2004 mL	1.282	128.25	0.0400	0.0561	11.14
		0.3006 mL	1.923	192.38	0.0601	0.0841	16.71
Promedio	No aplica	No aplica	1.496	149.63	0.0467	0.0654	13.00
ESPECIFICACION NORMA ESPAÑOLA UNE 2002 % CaO ≥ 45.0%							

Observando el cuadro N°9, se aprecia los resultados poco variables de la muestra de cemento Portland Especial, en los porcentajes de óxido de calcio son de 14.79% y 13,00% para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente, sin embargo estos valores no son comparables con lo establecido en la Norma UNE 2002, ya que no cuenta con un parámetro de referencia para este tipo de cemento.

Cuadro N°10 Resumen de resultados promedio por el Método Permanganométrico con KMnO_4 0.1 N VS

CEMENTO CEMEX	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	Promedio % CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0601g	0.0841g	16.02	≥ 45%
MUESTRA 2	0.0467g	0.0654g	13.05	
CEMENTO CESSA CUSCATLAN AZUL	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0534g	0.0748g	16.73	≥ 45%
MUESTRA 2	0.0601g	0.0841g	16.32	
CEMENTO CESSA PORTLAND VERDE	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0601g	0.0841g	15.53	≥ 45%
MUESTRA 2	0.0400g	0.0561g	10.72	
CEMENTO PORTLAND ESPECIAL	Gramos de Calcio en muestra	Gramos de Óxido Calcio en muestra	% CaO	Norma Española UNE 2002 %CaO
MUESTRA 1	0.0534g	0.0748g	14.79	No aplica
MUESTRA 2	0.0467g	0.0654g	13.00	

El cuadro N° 10 muestra que los resultados obtenidos por el método de permanganometría en el cual se observa que el porcentaje de óxido de calcio encontrado en las marcas de cementos portland se encuentran muy por debajo a lo establecido por la Norma Española UNE 2002 y también comparándolos con los resultados del método de complejometría estos varían grandemente obteniéndose un valor bajo; no hay similitud entre ellos esto puede ser debido a que el método con permanganato de potasio se basa en la oxidación-reducción y es un método con mayor sensibilidad de error dando que el permanganato de potasio es fácilmente oxidable, por lo cual los cuidados al trabajar con esta metodología son que la temperatura al momento de la valoración sea la indicada para de esta manera evitar la oxidación de valorante, además otras sustancias presentes en la muestra pueden causar interferencias lo cual pudo ocasionar los resultados variables con respecto a los otros dos métodos analíticos utilizados en la investigación.

METODO ESPECTOFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA

Este método se basa en la atomización de la muestra mediante una llama, en un monocromador, y por medio de un detector se mide la absorbancia del calcio como elemento. A la vez el equipo utilizado nos permite obtener la concentración de calcio en la muestra expresada en partes por millón. Para la calibración del equipo se utilizan soluciones estándar de calcio de las siguientes concentraciones: 0.300 ppm, 3.00 ppm y 6.00 ppm, las cuales sirvieron para construir la curva de calibración y en base a esta se trabajaron las muestras de manera tal se realizaron las diluciones de estas como se establece en el procedimiento de análisis apartado 2.4.5 de la parte experimental, para que en las muestras se obtuvieran concentraciones del analito que se encontraran dentro de la curva de calibración utilizada. Además a cada muestra se le adiciono una solución de cloruro de lantano al 5% para evitar la interferencia de los otros compuestos químicos presentes en la muestra de cemento.

Cuadro N°11 Resultados de muestras analizadas por el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica.

MUESTRA	Absorbancia	Concentración ppm de calcio
Cemento Cessa Portland Verde		
Lectura 1	0.5376	5.9274
Lectura 2	0.5534	6.1025
Promedio	0.5455	6.0149
Cemento Portland Especial		
Lectura 1	0.0877	0.9403
Lectura 2	0.0897	0.9625
Promedio	0.0887	0.9514
Cemento Cessa Cuscatlán Azul		
Lectura 1	0.3283	3.6073
Lectura 2	0.3425	3.7647
Promedio	0.3354	3.6860
Cemento Cemex		
Lectura 1	0.4452	4.9031
Lectura 2	0.4623	5.0927
Promedio	0.4538	4.9985

En el cuadro N° 11, se observan los valores de absorbancia y partes por millón de calcio de las diferentes marcas de cemento analizadas, el equipo inyecta dos veces de la misma muestra, cada inyección se analiza individualmente y posteriormente calcula el promedio de ambas lecturas. Se toma el valor promedio de la lectura de la muestra el cual es posteriormente convertido a porcentaje de óxido de calcio, haciendo uso de relaciones estequiométricas como se muestra a continuación:

EJEMPLO DE CALCULOS REALIZADOS. (Ver cuadro N°11)

Calculo porcentaje de calcio para muestra de Cemento Cemex

Teniendo el factor de dilución de la muestra = 34,722.222 (Ver Anexo N°12 Figura N°15).

Haciendo uso de la concentración de la muestra obtenida directamente del equipo de absorción atómica tenemos que:

Cantidad de calcio en la muestra = Concentración de la muestra x FD de la

Entonces:

Cantidad de calcio en la muestra= 4.9985 ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$) x 34,722.222

Cantidad de calcio en muestra= 173559.027 μg de calcio.

173559.027 μg de calcio= 0.17355 gramos de calcio en muestra

Entonces:

0.2765g de muestra de cemento Cemex ----- 0.17355 gramos de calcio

100g de muestra de cemento Cemex ----- X

X= 66.94% de Calcio.

Calculo del porcentaje de Oxido de Calcio

Teniendo el valor del porcentaje de calcio en la muestra y relacionando con los pesos moleculares se tiene que:

66.94% de Calcio ----- 40.0g de Ca

Z ----- 56.0g de CaO

Z = 93.71% De Oxido de calcio

Cuadro N° 12 Resumen de resultados para los Métodos Titrimétricos y Espectrofotométrico

	RESULTADOS PARA MÉTODO COMPLEJOMÉTRICO		RESULTADOS PARA MÉTODO PERMANGANOMÉTRICO		RESULTADOS DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO				NORMA ESPAÑOLA UNE 2002
	Gramos de CaO en muestra	% de CaO	Gramos de CaO en muestra	% de CaO	ppm de Calcio	% de Calcio	Gramos de CaO en muestra	% de CaO	% de CaO
CEMENTO CEMEX									
Muestra 1	0.1361	33.27	0.0841	16.02	4.9985	66.94	0.2591	93.71	≥45.0%
Muestra 2	0.1653	32.99	0.0654	13.05					
CEMENTO CESSA CUSCATLAN AZUL									
Muestra1	0.1361	27.08	0.0748	14.88	3.686	50.5	0.1793	70.7	≥45.0%
Muestra 2	0.1653	33.20	0.0841	16.32					
CEMENTO CESSA PORTLAND VERDE									
Muestra 1	0.1653	26.91	0.0748	13.81	6.0149	24.62	0.0877	34.5	≥45.0%
Muestra 2	0.1750	33.45	0.0561	10.72					
CEMENTO PORTLAND ESPECIAL									
Muestra 1	0.0875	17.31	0.0748	14.79	0.9514	12.97	0.0463	18.15	NO APLICA
Muestra 2	0.1264	25.11	0.0654	13.00					

En el cuadro N° 12 se muestran los resultados de los análisis de Cemento Portland de cuatro marcas diferentes, por Métodos Titrimétricos y Espectrofotométrico; en el cual se puede notar que los porcentajes de óxido de calcio varían en cada uno de los métodos analíticos.

Al comparar los Métodos Complejométrico y Permanganométrico se establece una diferencia dos veces mayor en los porcentajes de óxido de calcio del primero con respecto al segundo respectivamente, esto se debe a que este último; el valorante, se oxida fácilmente con el oxígeno del ambiente así como también hay pérdida de precipitado de oxalato de calcio formando, (Ver anexo N° 13) dado que no llega a reaccionar el calcio libre total de la muestra.

Comparando los Métodos Titrimétricos con el Método Espectrofotométrico los resultados varían entre cada una de las diferentes marcas, sin embargo, para la muestra de Cemento Cessa Portland Verde, se obtienen resultados comparables entre el Método Espectrofotométrico y el Método Complejométrico; tomando en cuenta el parámetro que establece la Norma Española UNE 2002; (Ver Anexo N°3, cuadro N°17) la cual es una recopilación de especificaciones químicas y físicas que debe cumplir los diferentes tipos de cementos por lo tanto esta normativa no contiene metodología de análisis por lo cual se adaptó la Norma Técnica Ecuatoria. ambos valores se encuentra por debajo del límite de óxido de calcio permitido el cual es $\geq 45\%$, por lo cual las muestras no cumplen con especificación. Mientras que para la marca de Cemento Portland Especial la Norma no cuenta con una especificación para el óxido de calcio, en este tipo de cemento, debido a que no es considerado un cemento de albañilería; ahora bien considerando solamente los resultados del Método Espectrofotométrico las marcas que cumple con la especificación son Cemento Cemex y Cemento Cessa Cuscatlán Azul con porcentajes de óxido de calcio mayores a 45%.

Con lo cual se establece que el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica, presenta mayor sensibilidad para la cuantificación de calcio en las muestras de Cemento Portland.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. En el Análisis Permanganométrico los porcentajes de óxido de calcio obtenidos no cumplen lo especificado en la Norma Española la UNE 2002.
2. De los tres métodos utilizados para el análisis del calcio el Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica es el de elección para la determinación de óxido de calcio debido a que es un método mas selectivo de cuantificación del ión calcio.
3. Las marcas de Cemento Portland: Cemex y Cessa Cuscatlán Azul analizadas por el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica cumplen con la Norma Española UNE 2002.
4. Al comparar con la Norma Española UNE 2002 las muestras analizadas por el Método Complejométrico ninguna de estas tiene la concentración mínima requerida de óxido de calcio que es de $\geq 45\%$ para Cementos de albañilería.
5. Para la determinación de óxido de calcio por el Método Complejométrico es necesario llevar las muestras a un pH de 12, dado que a este pH específico solo reaccionara con el EDTA los iones calcio presente en la muestra en análisis.
6. Los Métodos Titrimétricos son una adaptación de la Norma Técnica Ecuatoriana para Cemento Hidráulico la cual únicamente presenta métodos de ensayo para análisis químico no cuenta con especificaciones de límites máximos o mínimos permitidos.

7. Si no se encuentra el óxido de calcio libre en el cemento, no aportaría las propiedades aglutinantes y el grado de dureza, lo que conlleva a generar estructuras deficientes y poco estables.

CAPITULO VIII

RECOMENDACIONES

7.0 RECOMENDACIONES

1. Realizar el Método de Difracción de Rayos X para la determinación de calcio en muestras de Cemento Portland, y comparar con el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica para determinar cuál método es el más idóneo en el análisis de óxido de calcio.
2. Validar el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica para la determinación de calcio u óxido de calcio en Cemento Portland.
3. Al Organismo Salvadoreño de Acreditación que tome en consideración incluir un límite de óxido de calcio para Cemento en la Normativa Salvadoreña vigente, basándose en las normativas internacionales
4. En futuras investigaciones donde se realicen análisis de cemento no realizar muestra compuesta, debido a que se reduce la cantidad de análisis que se realizan y entre más ensayos realizados se obtienen resultados con mayor confiabilidad.
5. Para los Métodos de Análisis Titrimétricos realizar la digestión ácida por 24 horas a las muestras para la eliminación de cualquier materia orgánica presente.
6. Para el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica, realizar pruebas de dilución de la muestra para verificar a que concentración estas se encuentran dentro del rango de la curva de calibración utilizada; para que de esta manera sea agregado a la última dilución el cloruro de lantano, para evitar la interferencia de otros elementos presentes.

BIBLIOGRAFIA

1. Clavijo Díaz, A. Fundamentos de Química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico. Universidad Nacional de Colombia Bogotá. Primera edición 2002. [on line] Disponible en: <http://books.google.com.sv> [Consultado el: 23.01.2014]
2. Gómez, G, De Ossa J, Yepes P. Gravimetría y Volumetría / Fundamentación Experimental en Química Analítica. [on line] Disponible en: <http://books.google.com.sv/>. [Consultado el: 23.03.2014]
3. Harris, D. Análisis químico cuantitativo. Tercera edición 2003 Barcelona, España. [on line] Disponible en: <http://books.google.com.sv/> [Consultado el: 23.01.2014]
4. Riano Cabrera, N. Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo. Universidad de Caldas. Segunda edición 2007. [on line] Disponible en: <http://books.google.com.sv/> [Consultado el :23.01.2014]
5. T. Maruta, G. Sudoh Determination of calcium in Cements by atomic Absorption Spectrometry based on Germanium-Calcium spectral overlap. [on line] Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science>.
6. The United States Pharmacopeial Convention, Trigésima Revisión y Formulario Nacional Vigésimoquinta edición Rockeville MD, 2007, Estados Unidos de América, volumen 1 pág.: 834,835,894,894
7. Norma técnica ecuatoriana nte inen 160:2009 Segunda revisión standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement. [on line] Disponible en: <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte>. [Consultado el: 16.03.2014]
8. Norma Española UNE 2002 [on line] Disponible en: <https://http://pmb.apatgn.org/documents/02587.pdf> [Consultado el: 16.03.2014]

9. Posso, D. Validación del método de determinación de calcio y magnesio por espectroscopia de absorción atómica. Trabajo de Graduación. Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología, Escuela de Química. 2013
10. Ruiz, J. Componentes y procesos químicos del cemento, IESAmerico, Hueter-tajar, Revistas de Granada. Recogidas N° 45-6°. [on line] Disponible en: [www.analytica 0.com/](http://www.analytica0.com/) [Consultado el: 23.01.2014]
11. https://www.ieca.es/gloCementos.asp?id_rep=179https://www.ieca.es/gloCementos.asp?id_rep=179 [Consultado el 18.01.2014]
12. http://www.asocem.org.pe/bivi/re/IC/QC/quimica_cemento.pdf [Consultado el:21.01.2014]
13. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema7.CEMENTOS.R.pdf> [Consultado el: 11.02.2014]
14. <http://www.iccyc.com/pagecreator/paginas/TIPOS%20DE%20CEMENTO%20Y%20SUS%20USOS.pdf> [Consultado el:11.02.2014]
15. http://www.ingenieriarural.com/Hormigon/Temas/Cementos_RC08.pdf
16. <http://elementos.org.es/calcio> [Consultado el:08.02.2014]
17. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ca.htm> [Consultado el 08.02.2014]
18. <http://www.slideshare.net/analiticauls/manual-permanganometria-presentation> [Consultado el: 08.02.2014]
19. <http://es.scribd.com/doc/97860817/ANALISIS-DE-MAGNESIO-POR-ABSORCION-ATOMICA> [Consultado el: 29.06.2014]
20. http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/jpn/file/Quimica_Inorganica/4_Analisis_por_Absorcion_Atomicade_Calcio_y_Magnesio.pdf [Consultado el: 29.06.2014]
21. <http://www.sciencedirect.com/scienceh.pdf> [Consultado el : 29.06.2014]
22. <https://investigacionpediahr.files.wordpress.com/2011/01/formula-para-cc3a1culo-de-la-muestra-poblaciones-finitas-var-categorica.pdf> [Consultado el: 01.07.2014]

23. <https://www.defensoria.gob.sv/images/stories/varios/NORMAS/MATERIALES%20DE%20CONSTRUCCION/nso%20cemento%20hidraulico.pdf>
[Consultado el: 02.07.2014]

GLOSARIO

Análisis químico (2): Técnicas que se emplean para determinar la composición química de un material, es decir, el objetivo del análisis química es conocer que sustancias y en qué cantidad componen un determinado material.

Analito(1): Hace referencia a una sustancia, la cual puede ser un ion, un elemento, o incluso un compuesto determinado, que posee un interés en nuestra muestra, es la parte que se desea analizar.

Calibración (3): Procedimiento de comparación entre lo que indica un instrumento y lo que debería indicar de acuerdo a un patrón de referencia con valor conocido.

Curva de calibración (3): Representación gráfica de la señal de medición como una función de la cantidad de analito

Clinker (10): Se forma tras calcinar caliza y arcilla a una temperatura que está entre 1350 y 1450 °C. El clínker es el producto del horno que se muele para fabricar el cemento Portland. El promedio del diámetro de las partículas de un cemento típico es aproximadamente 15 micrómetros.

Digestión (4): Método por el cual se adicionan ácidos inorgánicos seguidos de un calentamiento, con el objetivo de eliminar la materia orgánica presente en una muestra.

Estandarización (2): Es un método analítico riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz el analito, la cantidad de parámetros de estandarización, y de la logística empleada para su desarrollo, puede requerir de un tiempo más o menos considerable.

Medición (1): Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar un valor de una magnitud.

Método de medición (1): Secuencia lógica de operaciones, descritas genéricamente, utilizada en el desarrollo de las mediciones.

Muestra (2): Se refiere a cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un blanco, un estándar, una muestra adicionada, o una muestra real propiamente dicha.

Fraguado (10): Proceso de solidificación y pérdida de la plasticidad inicial que tiene lugar en el hormigón, mortero, cemento, etc., por la desecación y cristalización.

ANEXOS

ANEXO N °1

MARCAS DE CEMENTO

SEGÚN LISTA DE CHEQUEO



FERRETERIA	MARCAS DE CEMENTO COMERCIALIZADAS
1	Cessa Portland, Cemex
2	Cessa Cuscatlán, Cessa Portland
3	Cemex, Portland Especial
4	Cessa Cuscatlán
5	Cemex
6	Cemex, Cessa Portland, Cessa Cuscatlán Portland Especial
7	Cessa Cuscatlán
8	Cessa Cuscatlán
9	Cessa Portland
10	Cessa Portland
11	Cessa Portland
12	Cemex, Cessa Portland
13	Cessa Portland
14	Cessa Cuscatlán
15	Cessa Portland

ANEXO N°2

**NORMA TECNICA ECUATORIANA CEMENTO HIDRAULICO. METODOS DE
ENSAYO PARA ANALISIS QUIMICO(7)**

INSTITUTO ECUATORIANO DE NORMALIZACION

Quito-Ecuador

NORMA TECNICA ECUATORIANA

NTE INEN 160:2009

Segunda Revisión

**CEMENTO HIDRAULICO. METODOS DE ENSAYO PARA ANALISIS
QUIMICO**

Primera Edición

**STANDARS TEST METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF HIDRAULIC
CEMENT.**

First Edition

DESCRIPTORES: Materiales de construcción y edificación, cemento, ensayos,
análisis químico.

CO 02.02-303

CDU: 666.94:543

CIIU: 3692

ICS: 91.100.10

4.2 Dióxido de silicio

4.2.1 Selección del método de ensayo. Para cementos distintos al portland o para cualquier otro cemento en el cual el residuo insoluble es desconocido, determinar el residuo insoluble de acuerdo con el numeral 4.1 de estos métodos de ensayo. Para cementos portland y otros cementos que tengan residuo insoluble menor a 1% aplicar el numeral 4.2.2. Para cementos que tengan un residuo insoluble mayor a 1% proceder de acuerdo al numeral 4.2.3

4.2.2 Dióxido de silicio en cementos portland y cementos con bajo residuo insoluble:

4.2.2.1 Resumen del método de ensayo. El dióxido de silicio (SiO_2) en este método de ensayo es determinado gravimétricamente. A la muestra se añade cloruro de amonio y la solución no es evaporada hasta sequedad. Este método de ensayo fue desarrollado originalmente para cementos hidráulicos que son casi completamente descompuestos con el ácido clorhídrico y no debe ser usado para cementos hidráulicos que contienen altas cantidades de material insoluble en ácido y que requiere una fusión preliminar con carbonato de sodio. Para estos cementos o si así está prescrito en la norma especificada para el cemento que se está analizado, se debe usar el procedimiento más extenso descrito en el numeral 4.2.3.

NOTA 12. Si el trióxido de azufre va a ser determinado por turbidimetría es permitido determinar el residuo insoluble en 0,5 g de muestra. En este caso, el porcentaje del residuo insoluble debe ser calculado con una aproximación de 0,01, multiplicando la masa del residuo obtenido por 200. Sin embargo, el cemento no debe ser rechazado en caso de no cumplir el requisito de residuo insoluble sin haber usado un gramo de muestra.

NOTA 13. Si una muestra de cemento portland contiene una apreciable cantidad de óxido mangánico, pueden presentarse componentes de color café del manganeso los cuales se disuelven ligeramente en HCl frío y diluido pero rápidamente en HCl caliente y en la concentración especificada. En todos los casos, diluir la solución tan pronto como la descomposición se complete.

NOTA 14. A fin de mantener las soluciones lo más cerca de la temperatura de ebullición, es recomendable que las digestiones sean llevadas a cabo sobre un plato de calentamiento eléctrico en lugar de un baño maría.

NOTA 15. Continuar con la determinación de trióxido de azufre, (ver los numerales 4.11.1.2 y 4.11.1.3), diluyendo a un volumen requerido entre 200 cm³ a 250 cm³ como se indica en la respectiva sección.

4.2.2.2 Reactivo. Cloruro de amonio (NH₄Cl).

4.2.2.3 Procedimiento:

a) Mezclar completamente 0,5 g de muestra y aproximadamente 0,5 g de NH₄Cl en un vaso de precipitación de 50 cm³, cubrir el vaso con una luna de reloj y añadir cuidadosamente 5 cm³ de HCl, permitiendo que el ácido baje por la pared del vaso tapado. Después de que la acción química ha disminuido, levantar la tapa, añadir 1 o 2 gotas de HNO₃, agitar la mezcla con una varilla de vidrio, tapar nuevamente el vaso y ubicarlo en un baño maría por 30 minutos (ver nota 16). Durante este tiempo de digestión, agitar ocasionalmente el contenido y disgregar cualquier grumo sobrante para facilitar la completa descomposición del cemento. Colocar un papel filtro de textura media en un embudo y filtrar toda la masa gelatinosa de ácido silícico en lo posible sin diluirla, permitiendo que la solución se drene completamente. Limpiar el vaso con una varilla con caucho policia y enjuagar el vaso y la varilla con el caucho policia con HCl caliente (1+ 99). Lavar el papel filtro 2 o tres veces con el HCl caliente (1+99) y luego con 10 o 12 porciones pequeñas de agua caliente,

permitiendo que cada porción se drene completamente. Separar el filtrado y las aguas de lavado para la determinación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio (ver nota 17).

b) Transferir el papel filtro y el residuo a un crisol pesado, secar y calcinar, primero lentamente hasta que el carbón del papel está consumido completamente sin que se inflame y finalmente por una hora entre 1 100 °C a 1 200 °C. Enfriar en un desecador y pesar. Calcinar nuevamente hasta obtener masa constante. Tratar el SiO₂ así obtenido, el cual contendrá pequeñas cantidades de impurezas, en el crisol con uno o dos cm³ de agua, dos gotas de H₂SO₄ (1+1), y aproximadamente 10 cm³ de HF, y evaporar cuidadosamente hasta desecar. Finalmente, calentar este poco de residuo por cinco minutos entre 1 050 °C y 1 100 °C, enfriar en un desecador y pesar. La diferencia entre esta masa y la masa previamente obtenida representa la masa de SiO₂. Considerar el residuo remanente pesado después de la volatilización del SiO₂ como óxidos combinados de hierro y aluminio y añadir este valor al resultado obtenido en la determinación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio.

c) Si el residuo del HF excede de 0,0020 g, la determinación de sílice se debe repetir; deben tomarse medidas para asegurar la completa descomposición de la muestra antes de continuar con la separación de la sílice, y que el balance del análisis (compuestos del grupo del hidróxido de amonio, CaO y MgO) determinado en el nuevo filtrado de la sílice resultante de esta repetición, tenga un residuo de HF que no supere los 0,0020 g, excepto lo indicado en el numeral 4.2.2.3, literales d y e.

d) Si en dos o tres determinaciones repetidas de una muestra de cemento portland se presentan consistentemente residuos de HF más altos que 0,0020 g, esto es un indicio que ha ocurrido una contaminación en el muestreo o que el cemento no ha sido adecuadamente quemado durante la fabricación. En tal

caso, no se debe fundir el residuo elevado del HF con piro sulfato, para la posterior adición al filtrado resultante de la separación de sílice, al contrario, reportar el valor obtenido del residuo de HF. Tampoco se calcina el filtrado para determinar los compuestos del grupo de hidróxido de amonio cuando existe este anormal residuo HF elevado.

e) En el análisis de otros cementos distintos a los portland, es posible que no siempre se obtenga residuos de HF inferiores a 0,0020 g. En tales casos, añadir al crisol 0,5 g de piro sulfato de sodio o potasio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) y calentar bajo una llama suave del mechero hasta que los pequeños restos de impurezas se disuelvan en la mezcla fundida (ver nota 18). Enfriar, disolver la masa fundida en agua y añadirla al filtrado y agua de lavado separadas para la determinación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio.

f) *Blanco*. Realizar una determinación de blanco siguiendo el mismo procedimiento y añadiendo las mismas cantidades de reactivo; corregir adecuadamente los resultados obtenidos en el análisis.

NOTA 16. En lugar del baño maría puede ser usado un plato de calentamiento siempre y cuando la regulación de temperatura sea tan buena como el baño maría. En condiciones donde el agua hierve a menor temperatura que al nivel del mar, tal como sucede en regiones elevadas, los 30 minutos pueden ser insuficientes para recuperar toda la sílice. En tales casos, incrementar el tiempo de digestión hasta que se logre la recuperación completa de la sílice. En ningún caso el tiempo debe exceder de 60 minutos.

NOTA 17. Determinar los compuestos del grupo del hidróxido de amonio de acuerdo al procedimiento descrito en los puntos 4.3.1 a 4.3.3.

NOTA 18. Piro sulfato sin impurezas puede ser preparado calentando una pequeña cantidad de piro sulfato en un recipiente de platino hasta fundirlo y

lograr que cese la formación de espuma y salpicaduras, enfriar y triturar la masa fundida.

4.2.2.4 Cálculos. Calcular el porcentaje de SiO₂ multiplicando la masa en gramos del SiO₂ por 200

(100 dividido para la masa (ver numeral 4.2.2.3, literal a) o masa equivalente de muestra usada (0,5 g)(ver numeral 4.2.3.2, literal a)). Redondear el resultado de acuerdo con la tabla 3.

4.2.3 Dióxido de silicio en cementos con residuo insoluble mayor a 1%:

4.2.3.1 Resumen del método de ensayo. Este método de ensayo está basado en la fusión con carbonato de sodio seguido por una doble evaporación hasta desecar la solución de ácido clorhídrico utilizada para convertir el dióxido de silicio (SiO₂) a su forma insoluble. La solución es filtrada y el residuo insoluble de silicio es calcinado y pesado. El dióxido de silicio es luego volatilizado con ácido fluorhídrico y la pérdida de masa se reporta como SiO₂ puro.

4.2.3.2 Procedimiento:

a) Pesar una cantidad de la muestra calcinada equivalente a 0,5 g de la muestra original, calculada mediante la siguiente fórmula:

$$W = [0,5 (100,00 - P)] / 100 (1)$$

Donde:

W = masa de muestra calcinada, g

P = pérdida por calcinación, %

El material obtenido en la determinación de la pérdida por calcinación puede ser usado para pesar la muestra. Mezclar completamente la muestra con 4 a 6 g de Na₂CO₃ y molerlos en un mortero de ágata. Colocar una fina capa de Na₂CO₃ en

el fondo de un crisol de platino de 20 cm³ a 30 cm³ de capacidad, añadir la mezcla de muestra de cemento-Na₂CO₃ y cubrirla con otra fina capa de Na₂CO₃. Colocar el crisol cubierto sobre un mechero con llama moderada, incrementar la llama gradualmente al máximo (aproximadamente 1 100 °C) y mantener esta temperatura hasta que la masa fundida no muestre actividad (aproximadamente 45 min). Retirar el mechero, destapar el crisol, tomarlo con las pinzas y rotarlo ligeramente de modo que el contenido fundido se mueva sobre los lados y se solidifique como una fina costra en el interior. Colocar el crisol junto a su tapa para enfriar. Enjuagar la parte externa del crisol y colocarlo de lado en una cacerola de 300 cm³ con aproximadamente 1/3 de su capacidad con agua. Calentar moderadamente la cacerola y agitar hasta que la costra en el crisol se desintegre y pueda ser removida fácilmente. Por medio de una varilla de vidrio retirar el crisol del líquido enjuagándolo completamente con agua. Enjuagar la tapa y el crisol con HCl (1+3) y añadir este producto de lavado a la cacerola. Añadir 20 cm³ de HCl (m.esp.1,19) muy lenta y cuidadosamente a la cacerola cubierta. Retirar la tapa y enjuagar. Si existiera la presencia de cualquier partícula granulada, la fusión es incompleta y el ensayo debe ser repetido usando una nueva muestra.

ADVERTENCIA. Los pasos consecutivos de este método de ensayo deben ser seguidos exactamente para asegurar que se obtengan resultados precisos.

b) Evaporar la solución hasta sequedad en un baño maría (No hay una apariencia gelatinosa sostenida). Sin seguir calentando el residuo, añadir de 5 cm³ a 10 cm³ de HCl, esperar al menos 2 min y añadir una cantidad similar de agua. Cubrir el plato y digerir por 10 min. en el baño maría o en un plato de calentamiento. Diluir la solución con un volumen igual de agua caliente, filtrar inmediatamente a través de papel filtro de textura media y lavar el SiO₂ separado completamente con HCl caliente (1+99) y luego con agua caliente. Reservar el residuo.

c) Evaporar otra vez el filtrado hasta sequedad y calentar el residuo en una estufa entre 105 °C a 110 °C durante una hora. Enfriar, añadir de 10 cm³ a 15 cm³ de HCl (1+1) y digerir sobre el baño maría o la plancha de calentamiento por 10 min. Diluir con un volumen igual de agua, filtrar inmediatamente en un papel filtro nuevo y lavar la pequeña cantidad del residuo de SiO₂ como se indicó en el numeral 4.2.3.2, literal b. Agitar el filtrado y los resultantes del lavado, y reservar esta mezcla para la determinación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio de acuerdo con los numerales 4.3.1 a 4.3.3

d) Continuar con la determinación del dióxido de silicio según se indica en el numeral 4.2.3.2, literal b.

4.3 Compuestos del grupo del hidróxido de amonio

4.3.1 *Resumen del método de ensayo.* En este método de ensayo, por medio del hidróxido de amonio son precipitados el aluminio, hierro, titanio y fósforo presentes en el filtrado, resultante después de la separación del SiO₂. Cualquier pequeña presencia de manganeso debe ser precipitada con cuidado. El precipitado es calcinado y pesado como el total de óxido.

4.3.2 *Procedimiento:*

4.3.2.1 Añadir de 10 cm³ a 15 cm³ de HCl al filtrado reservado según el procedimiento indicado en el numeral 4.2.2.3, literal a, (ver nota 19), el cual debe tener un volumen cercano a 200 cm³. Añadir unas pocas gotas de indicador rojo de metilo y calentar hasta ebullición. A continuación añadir lentamente NH₄OH (1+1) (ver nota 20) hasta que el color de la solución se torne notoriamente amarilla y aumente una gota en exceso (ver nota 21). Calentar la solución que contiene el precipitado hasta ebullición y hervirla por unos 50 a 60 segundos. En caso de que mientras hierve la solución amoniacal, se presenten salpicaduras severas, se puede reemplazar el período de ebullición por una

digestión durante 10 minutos en baño maría o sobre una plancha de calentamiento que mantenga la misma temperatura del baño. Dejar que el precipitado se sedimente (no más de 5 minutos) y filtrar usando papel filtro de textura media (ver nota 22). Lavar con solución de nitrato de amonio caliente (20 g/l) (ver nota 23), dos veces cuando hay poco precipitado y unas cuatro veces si hay mucho precipitado.

4.3.2.2 Colocar a un lado el filtrado y transferir el precipitado y el papel filtro al mismo vaso de precipitación en el cual se llevó a cabo la primera precipitación. Disolver el precipitado con HCl (1+2) caliente. Agitar para macerar completamente el papel y luego diluir la solución aproximadamente 100 cm³. Reprecipitar los hidróxidos tal como se describe en el numeral 4.3.2.1. Si se presentan problemas de salpicaduras mientras hierve la solución ácida que contiene el papel filtro, se puede evitar, diluyendo con 100 cm³ de agua hirviendo la solución caliente (1+2) que contiene la mezcla de óxidos, lo que elimina la necesidad de hervir la solución. Filtrar la solución y lavar el precipitado con cuatro porciones de aproximadamente 10 cm³ de la solución caliente de NH₄NO₃ (20 g/l) (ver nota 23).

Combinar el filtrado y los productos de lavado con el filtrado separado inicialmente. Esta solución debe ser reservada para la determinación de CaO de acuerdo con el numeral 4.9.3.1.

4.3.2.3 Colocar el precipitado en un crisol de platino pesado previamente, calentar lentamente hasta que los papeles son quemados y finalmente calcinar a masa constante entre 1 050 °C a 1 100 °C evitando la reducción. Pesar los compuestos como del grupo del hidróxido de amonio.

NOTA 19. Si para la deshidratación del SiO₂ se ha usado un plato de evaporación de platino, el hierro puede haber sido reducido parcialmente. En

este paso, añadir al filtrado aproximadamente 3 cm³ de agua de bromo saturada y hervirlo para eliminar el exceso de bromo antes de colocar el indicador rojo de metilo. Si durante la ebullición se presentan problemas severos de salpicaduras, pueden ser útiles emplear las siguientes técnicas: (1) ubicar un pedazo de papel filtro de aproximadamente 1 cm², en la unión del fondo y la pared lateral del vaso sostenido por la punta de una varilla de agitación, y

(2) también es efectivo utilizar vasos de precipitación de 400 cm³ soportados dentro de una copa de aluminio.

NOTA 20. El NH₄OH usado para precipitar los hidróxidos debe estar libre de contaminación con CO₂.

NOTA 21. Normalmente se necesita 1 gota de NH₄OH para cambiar el color de la solución de rojo a naranja y otra gota para el cambio de naranja a amarillo. Si se desea, la adición de indicador puede ser demorada hasta que el hidróxido férrico (Fe(OH)₃) es precipitado sin que el hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) sea precipitado completamente, en este caso el cambio de color puede ser apreciado mejor; sin embargo, si la concentración de Fe₂O₃ es anormalmente alta, puede ser necesario dejar sedimentar ligeramente el precipitado de forma que se pueda observar el color del líquido sobre nadante. Si el color se debilita durante la precipitación, añadir más indicador. La observación del color en el punto donde la gota del indicador entra en contacto con la solución puede ser de ayuda en el control de la acidez. La ebullición no debe ser prolongada ya que el cambio de color puede ser reversible y el precipitado puede tener dificultades para ser retenido en el filtro. La solución debe ser notoriamente amarilla cuando está lista para ser filtrada. Si esto no es así, recuperar el color amarillo añadiendo más NH₄OH (1+1) o repetir la precipitación

NOTA 22. El papel filtro debe ser mantenido casi lleno durante la filtración y debe ser lavado sin demora, para evitar el secado del precipitado que da como resultado: filtración lenta, acanalamiento en el papel o lavado deficiente.

NOTA 23. Dos gotas de la solución de indicador rojo de metilo deben ser añadidas en el frasco lavador con la solución de NH_4NO_3 , junto con la adición gota a gota del NH_4OH (1+1) hasta el exacto cambio de color a amarillo. Si debido al calentamiento el color cambia en cualquier instante nuevamente a rojo, se debe regresar al color amarillo añadiendo una gota de NH_4OH (1+1).

4.3.2.4 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos. Corregir adecuadamente los resultados obtenidos en el análisis.

4.3.3 Cálculos. Calcular el porcentaje de compuestos del grupo del hidróxido de amonio multiplicando la masa en gramos, de compuestos de hidróxido de amonio por 200 (100 dividido para la masa de muestra utilizada (0,5 g)).

4.9 Óxido de calcio

4.9.1 Resumen del método de ensayo:

4.9.1.1 En este método de ensayo, el manganeso es separado del filtrado obtenido en la determinación de SiO_2 y de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio. Luego el calcio es precipitado como oxalato. Después de filtrado, el oxalato es redissuelto y titulado con permanganato de potasio (KMnO_4) (ver nota 39)

4.9.1.2 El estroncio, presente normalmente en cemento portland como un componente menor, es precipitado con el calcio como oxalato y posteriormente es titulado y calculado como CaO . Si el contenido de SrO es conocido y se desea hacer una corrección del CaO con el SrO , por ejemplo para propósitos de investigación o para la comparación de resultados con valores certificados de muestras MRC, el CaO obtenido con este método puede ser corregido por el SrO . En la determinación de conformidad de un cemento con las especificaciones, la corrección de CaO por SrO no debe ser hecha.

4.9.2 Reactivos:

4.9.2.1 Solución de oxalato de amonio (50 g/l)

4.9.2.2 Solución patrón de permanganato de potasio (0,18 N). Preparar una solución de permanganato de potasio (KMnO_4) que contenga 5,69 g/l. Dejar reposar esta solución a temperatura ambiente por lo menos una semana o hervir y enfriar a temperatura ambiente. Separar la solución clara por decantación sin remover el sedimento en el fondo de la botella; luego filtrar la solución decantada a través de un filtro con lana de vidrio o de un filtro de vidrio sinterizado adecuado. No se debe filtrar a través de filtros que contengan materia orgánica. Almacenar en una botella oscura, preferiblemente una que ha sido pintada de negro exteriormente. Normalizar la solución usando entre 0,7000 g a 0,8000 g de patrón primario de oxalato de sodio, de acuerdo a las instrucciones del certificado del oxalato de sodio y registrar la temperatura a la cual se realizó la normalización (ver nota 40).

a) Calcular el CaO equivalente de la solución de la siguiente manera:

1 cm^3 de la solución de KMnO_4 es equivalente a 0.06701 g de oxalato de sodio puro.

$$\text{Normalidad de } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{masa de oxalato de sodio} \times \text{fracción de su pureza}}{\text{cm}^3 \text{ de la solución de } \text{KMnO}_4 \times 0.06701}$$

1 cm^3 de la solución de KMnO_4 1 N es equivalente a 0.02804 g de CaO

$$F = \frac{\text{normalidad de las solución } \text{KMnO}_4 \times 0.02804 \times 100}{0.5}$$

Donde F = CaO equivalente de la solución de KMnO_4 en %Ca/ cm^3 , basado en 0.5 g de muestra de cemento.

NOTA 39. Para análisis de arbitraje o para determinaciones con mayor exactitud, se debe realizar la separación del manganeso según se indica en el numeral 4.9.3.2. Para determinaciones con menor exactitud y cuando se supone solo la presencia de cantidades insignificantes de óxidos de manganeso, el numeral 4.9.3.2 puede ser omitido

NOTA 40. Debido a la inestabilidad de la solución de KMnO_4 se recomienda revisar su normalización al menos bimensualmente.

4.9.3 Procedimiento:

4.9.3.1 Acidificar la combinación de filtrados obtenidos en la precipitación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio (numeral 4.3.2.2). Neutralizar con HCl usando indicador rojo de metilo para determinar el punto final justo cuando se hace ácido y añadir 6 gotas de HCl en exceso.

4.9.3.2 Separación del manganeso. Concentrar por evaporación hasta un volumen de aproximadamente 100 cm^3 . Añadir 40 cm^3 de agua de bromo saturada a la solución caliente e inmediatamente aumentar NH_4OH hasta que la solución sea claramente alcalina. Generalmente es suficiente con la adición de 10 cm^3 de NH_4OH . Colocar un pedazo de papel filtro de 1 cm^2 de área, en el borde inferior del vaso de precipitación y sostenido por la punta de una varilla de agitación, ayuda a evitar el borboteo cuando hierve y a iniciar la precipitación de óxidos de manganeso hidratados (MnO).

Hervir la solución por 5 minutos o más, cuidando de que la solución mantenga su alcalinidad todo el tiempo. Dejar que sedimente el precipitado, filtrar usando papel de textura media y lavar con agua caliente. Si el precipitado no aparece inmediatamente, mantener el período de sedimentación hasta por una hora, antes de la filtración. Descartar cualquier indicio de óxido de manganeso que pueda haber sido precipitado. Acidificar el filtrado con HCl usando como

indicador papel de tornasol y hervir hasta que se desprenda todo el bromo (ver nota 41).

4.9.3.3 Añadir 5 cm³ de HCl, diluir a 200 cm³, colocar unas pocas gotas de indicador rojo de metilo y 30 cm³ de solución tibia de oxalato de amonio (50g/l) (ver nota 42). Calentar la solución de 70 °C a 80 °C y añadir gota a gota NH₄OH (1+1) mientras se agita hasta obtener el cambio de color de rojo a amarillo (ver nota 43). Dejar la solución en reposo, sin calentamiento adicional, por 60 min ± 5 min (no más tiempo) con agitación ocasional durante los primeros 30 minutos.

4.9.3.4 Filtrar usando papel filtro retentivo y lavar el precipitado entre 8 a 10 veces con agua caliente, la cantidad total de agua usada en el enjuague del vaso y el lavado del precipitado no deben exceder los 75 cm³. Durante este lavado el agua de lavado debe estar dirigida hacia la parte interna del papel filtro para mover el precipitado abajo del papel, luego otro chorro de agua debe ser dirigido exactamente hacia el centro del papel para agitar y lavar completamente el precipitado. Acidificar el filtrado con HCl y guardarlo para la determinación de MgO.

4.9.3.5 Colocar el vaso de precipitación bajo el embudo, perforar el vértice del cono de papel filtro con una varilla de agitación, colocar la varilla en el vaso y lavar el precipitado dentro del vaso usando un chorro de agua caliente. Añadir unas 10 gotas de H₂SO₄ (1+1) alrededor del borde superior del papel filtro. Lavar el papel 5 veces más con agua caliente. Diluir a 200 cm³ y añadir 10 cm³ de H₂SO₄ (1+1).

Calentar la solución a una temperatura ligeramente inferior a la de ebullición y titularla inmediatamente con la solución de KMnO₄ 0,18 N (ver nota 44). Continuar lentamente la titulación hasta que persista un color rosado por lo menos 10 segundos. Añadir el papel filtro que contenía el precipitado original y macerarlo. Si el color rosado desaparece continuar la titulación hasta que este persista otra vez por lo menos 10 segundos.

NOTA 41. Se puede usar papel de yoduro de potasio con almidón para verificar la volatilización completa del exceso de bromo. Exponer una tira del papel humedecido a los vapores de la solución hirviendo. El papel se debe mantener sin cambio de color. Si este se torna azul, significa que el bromo aún está presente.

NOTA 42. Si la solución de oxalato de amonio no está perfectamente clara, debe ser filtrada antes de usarla.

NOTA 43. Esta neutralización debe ser hecha lentamente, de otra forma el precipitado de oxalato de calcio puede tener la tendencia a pasar a través del papel filtro. Cuando se realizan simultáneamente varias de estas determinaciones, la siguiente técnica ayudará a asegurar una neutralización lenta. Añadir 2 o 3 gotas de NH_4OH al primer vaso de precipitación mientras se lo agita, luego 2 o 3 gotas al segundo y así sucesivamente hasta retornar la primer vaso para añadir 2 o 3 gotas más, etc., hasta que el color del indicador ha cambiado en cada vaso de precipitación.

NOTA 44. La temperatura de la solución de KMnO_4 0,18 N en el momento de ser usada, no debe variar respecto de su temperatura de normalización por más de 5,5 °C. Mayores desviaciones pueden causar serios errores en la determinación de CaO.

4.9.3.6 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos (ver nota 45) y registrar el consumo de la solución de KMnO_4 requeridos para obtener el punto final.

4.9.4 Cálculos:

4.9.4.1 Calcular el porcentaje de CaO de la siguiente manera:

$$\% \text{CaO} = E (V - B) \quad (4)$$

Donde:

E = CaO equivalente de la solución de KMnO_4 en $\% \text{CaO}/\text{cm}^3$, con respecto a 0,5 g de muestra.

V = cm^3 de solución de KMnO_4 consumidos por la muestra.

B = cm^3 de solución de KMnO_4 consumidos por el blanco

Reportar el resultado con los decimales redondeados de acuerdo a lo indicado en la tabla 3

4.9.4.2 Si se requiere calcular el porcentaje de CaO corregido por la cantidad de SrO, utilizar la siguiente fórmula:

$$\% \text{CaO}_c = \% \text{CaO}_i - 0,54 \times \% \text{SrO} \quad (5)$$

Donde:

CaO_c = CaO corregido por SrO, y

CaO_i = CaO inicial, determinado según 4.9.4.1

0,54 = relación de masa molecular $\text{CaO}/\text{SrO} = 56,08 / 103,62$

ANEXO N ° 3
NORMA SALVADOREÑA OBLIGATORIA NSO 91.13.01:03
MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN ESPECIFICACIONES PARA CEMENTO
PORTLAND⁽²³⁾

**NORMA
SALVADOREÑA**

NSO 91.13.01:03



**MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN
ESPECIFICACIÓN PARA CEMENTO PORTLAND**

CORRESPONDENCIA: Esta Norma es una adopción traducida de la Norma ASTM C150-00. ESPECIFICACIÓN PARA CEMENTO PORTLAND.

I.C.S 91.100.10

Editada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, Colonia Medica, Avenida Dr. Emilio Álvarez, Pasaje Dr. Guillermo Pacas, # 51, San Salvador, El Salvador, Centro América. Tel: 226-2800; Fax: 225-6255; e-mail: info@conacyt.gob.sv

Informe

Los comités Técnicos de Normalización del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, son los organismos encargados de realizar el estudio de las normas. Están integrados por representantes de la Empresa Privada, Gobierno, Organismos de Protección al Consumidor y Académico Universitario. Con el fin de garantizar el consenso nacional e internacional, los proyectos elaborados por los Comités se someten a un periodo de consulta pública en el cual se puede formular observaciones cualquier persona.

El estudio elaborado fue aprobado como NSO 91.13.01:03 NORMA SALVADOREÑA OBLIGATORIA ESPECIFICACIONES PARA CEMENTO PORTLAND por el Comité Técnico de Normalización 13. La oficialización de la norma fue llevada a ratificación de la Junta Directiva CONACYT y el Ministerio de Economía

Esta norma está sujeta a permanente revisión con el objeto de que responda en todo momento a las necesidades y exigencias de la técnica moderna. Las solicitudes fundadas para su revisión merecerán la mayor atención del organismo técnico de Consejo: Departamento de Normalización, Metrología y Certificación de la Calidad.

MIEMBROS PARTICIPANTES DEL COMITÉ 13

Ing. Edwin Ricardo Alvarenga	Ministerio de Obras Públicas
Sr. Eduardo Antonio Hidalgo	DPC MINEC
Ing. Manuel Antonio Cañas	ASIA
Ing. Enrique Melara	ICIA S.A de C.V
Ing. Andrés Guzmán Molina	Universidad Albert Einstein
Ing. Carlos Quintanilla	Instituto Salvadoreño del Cemento y del Concreto

Ing. Jose Miguel Landaverde

Universidad de El Salvador

Ing. Luis Mariano Herrera

Cemento de El Salvador S.A de
C.V

Ing. Jose Guillermo Osorio

Cemento de El Salvador S.A de
C.V

Lic. Ricardo Harrison

CONACYT

1. CAMPO APLICACIÓN

1.1 esta especificación cubre ocho tipos de Cemento Portland, tal como sigue (ver Nota 1)

1.1.1 Tipo I Para uso cuando las propiedades especiales especificadas para cualquier otro tipo no son requeridas.

1.1.2 Tipo IA Cemento con inclusión de aire para los mismos usos del Tipo I, cuando la inclusión de aire es deseada

1.1.3 Tipo II Para uso general, especialmente cuando una resistencia a sulfato moderado o a un calor moderado de hidratación es deseada.

1.1.4 Tipo IIA Cemento con inclusión de aire para los mismos usos del Tipo II, cuando la inclusión de aire es deseada.

1.1.5 Tipo III Para uso cuando una resistencia a edades tempranas es deseada.

1.1.6 Tipo IIIA Cemento con inclusión de aire para el mismo uso del Tipo III, cuando la inclusión de aire es deseada.

1.1.5 Tipo IV Para uso cuando un calor bajo de hidratación es deseado

1.1.8 Tipo V Para uso cuando una elevada resistencia a sulfato es deseada.

1.2 Cuando ambos, Sistema Internacional de Unidades y unidades pulgadas-libras están presentes, las unidades del Sistema Internacional de Unidades son las estándares. Las unidades pulgada-libre son aproximaciones dadas solamente para efectos de información.

1.3 El texto de esta norma refiere a notas y pie de notas las cuales proveen material explicatorio. Estas notas y pie de notas (excluyendo aquellos de tablas y figuras) no deberán ser consideradas como requerimientos de esta norma

2. DEFINICIONES

2.1 Cemento Portland: un cemento hidráulico producido por la pulverización de Clinker consistiendo esencialmente en silicatos de calcio hidráulicos, usualmente conteniendo una o más de las formas de sulfato cálcico como una adición intermolienda.

2.2 Cemento Portland con inclusión de aire: un cemento hidráulico producido por la pulverización del Clinker consistiendo esencialmente en silicatos de calcio hidráulicos, usualmente conteniendo una o más de las formas de sulfato cálcico como una adición intermolienda y con el cual se ha agregado un aditivo para inclusión de aire.

3. INFORMACION PARA ÓRDENES

3.1 Para ordenar material que se encuentre bajo esta especificación, se deberá incluir lo siguiente:

3.1.1 El número y fecha de esta especificación

3.1.2 Tipo o tipos permisibles. Si el tipo no está especificado, será Tipo I el que se enviara.

3.1.3 Cualquier requisito químico opcional de la Tabla 2, si se desea.

3.1.4 Tipo de la prueba del tiempo de fraguado que se requiere, Vicat o Gillmore. Si esto no es especificado, el Vicat será usado.

3.1.5 Cualquiera de los requisitos físicos opcionales de la Tabla 4, si se desea

Nota 1. El cemento conforme a los requerimientos para todos los tipos puede no estar en existencia en algunas áreas. Antes de especificar el uso de otro Tipo I, debe determinarse si el tipo de cemento propuesto esta o puede ser puesto a disposición.

Tabla N°3. Requerimientos químicos estándares

Tipo de cemento ¹⁾	I y IA	II y IIA	III y IIIA	IV	V
Dióxido de silicio (SiO ₂), min %	...	20,0 ^{2) 3)}
Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃), máx. %	...	6,0
Oxido férrico (Fe ₂ O ₃), máx. %	...	6,0 ^{2) 3)}	...	6,5	...
Oxido de magnesio (MgO), máx. %	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de sulfuro (SO ₃) ⁴⁾ máx. %					
Cuando (C ₃ A) ⁵⁾ es 8% o menos	3,0	3.5 ⁶⁾	3,5	2,3	2,3
Cuando (C ₃ A) ⁵⁾ es más de 8%				4,5 ⁶⁾	
Perdida en ignición, máx. %	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0
Residuo insoluble, máx. %	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato tricalcico (C ₃ S) ⁵⁾ máx. %	35 ²⁾
Silicato dicalico (C ₂ S) ⁵⁾ máx. %	40 ²⁾	...
Aluminato tricalcico (C ₃ A) ⁵⁾ máx. %	...	8	15	7 ²⁾	5 ³⁾
Aluminato férrico tetracalcico mas el doble de Aluminato tricalcico ⁵⁾ (C ₄ AF+2(C ₃ A)) o solución solida (C ₄ AF+C ₂ F), como se aplica, máx. %	25 ³⁾

- 1) Ver nota 1.
- 2) No aplica cuando el límite de calor de hidratación en la Tabla 4 es especificado
- 3) No aplica cuando el límite de resistencia a sulfato en la Tabla es especificado
- 4) Hay casos cuando el SO₃ óptimo (usando el Método de Prueba ASTM C 563) para un cemento en particular está cercano a o está en exceso del límite en esta especificación. En tales casos donde las propiedades de un cemento pueden ser mejoradas excediendo los límites de SO₃ establecidos en la tabla, es permisible sin exceder los valores en la tabla, además ha sido demostrado por medio del Método de Prueba C 1038 que el cemento con el SO₃ incrementado no desarrollara expansión en agua que exceda 0,020% a los 14 días. Cuando el fabricante envíe los suministros del cemento bajo esta provisión, el deberá, cuando le sea requerido, proveer de información de soporte al comprador.
- 5) Todos los valores calculados como se describe en esta nota deberán ser redondeados de acuerdo a la Practica ASTM E 29. Cuando evalúa el cumplimiento de una especificación, redondee los valores al mismo número de cifras al de la tabla correspondiente antes de hacer la comparación. El hecho de expresar limitaciones químicas por medio de compuestos asumidos y calculados no significa necesariamente que los óxidos están de hecho o enteramente presentes como tales compuestos.

Cuando se expresan compuestos, C= CaO₃, S= SiO₂, A= Al₂O₃, F=Fe₂O₃, por ejemplo C₃A = 3CaO.Al₂O₃.

Dióxido de titanio y pentóxido de fósforo (TiO₂ y P₂O₅) no deberán ser incluidos con el contenido de Al₂O₃,

Cuando el cociente de porcentaje de óxidos de aluminio y oxido férrico es 0,64 o más, los porcentajes de silicato tricalcico, silicato dicalcico, aluminato tricalcico y aluminato ferrito tetracalcico deberán se calculados a partir del análisis químico que se detalla a continuación:

$$\text{Silicato tricalcico} = (4,071x\%CaO) - (7,600x\%SiO_2) - (6,718x\%Al_2O_3) - (1,430x\%Fe_2O_3) - (2,852x\%SO_3)$$

$$\text{Silicato dicalcico} = (2,867x\%SiO_2) - (0,7544x\%C_3S)$$

$$\text{Aluminato tricalcico} = (2,650x\%Al_2O_3) - (1,692x\%Fe_2O_3)$$

$$\text{Aluminato ferrito tricalcico} = 3,043x\%Fe_2O_3$$

Cuando el cociente de los óxidos de aluminio y oxido férrico es menor que 0,64, la solución de aluminato ferrito cálcico (expresado como $ss(C_4AF+C_2F)$) es formada. Contenidos de esta solución sólida y del silicato tricalcico deberán ser calculadas a través de las siguientes formulas:

$$ss(C_4AF+C_2F) = (2,100x\%Al_2O_3) + (1,702x\%Fe_2O_3)$$

$$\text{Silicato tricalcico} = (4,701x\%CaO) - (7,600x\%SiO_2) - (4,479x\%Al_2O_3) - (2,859x\%Fe_2O_3) - (2,852x\%SO_3)$$

Nada de aluminato tricalcico estará presente en cementos de esta composición. El silicato tricalcico deberá calcularse tal y como se ha demostrado previamente.

6) No aplicable

4. ADICIONES

4.1 El cemento cubierto por esta especificación no debe contener ningún otro agregado, excepto los siguientes:

4.1.1 Agua o sulfato de calcio, o ambos, pueden ser añadidos en cantidades tales que los límites mostrados en la Tabla 1 para el trióxido de azufre y la pérdida a la ignición no sea excedidos.

4.1.2 Los aditivos de procesos usados en la manufactura del cemento, deberán haber mostrado cumplimiento a los requerimientos de la especificación ASTM C 465 en las cantidades usadas o mayores.

4.1.3 El cemento Portland con inclusión de aire debe contener una adición intermolienda conforme a los requerimientos de la Especificación ASTM C 226.

5. COMPOSICION QUIMICA

5.1 El cemento Portland de cada uno de los ocho tipos mostrados en la Sección 1 debe estar conforme a los respectivos requerimientos químicos estándares prescritos en la Tabla 1. En adición, requerimientos químicos opcionales en la Tabla 2.

Nota 2. Cuando compare los óxidos analizados y compuestos calculados de diferentes fuentes o de diferentes momentos históricos, tenga cuidado que ellos no pueden haber sido reportados sobre la misma base. Los datos químicos obtenidos por Métodos de Prueba alternativos al método de prueba ASTM C114 (análisis químico húmedo) pueden incluir titanio y fosforo como aluminio a menos que una corrección adecuada haya sido hecha (ver método de prueba ASTM C114), mientras que los datos obtenidos por métodos instrumentales rápidos usualmente no los incluye. Esto puede resultar en pequeñas diferencias en los

compuestos calculados. Tales diferencias están usualmente dentro de la presión del método analítico, incluso cuando los métodos están calificados bajo los requerimientos del método de prueba ASTM C114

6. PROPIEDADES FISICAS

6.1 El cemento portland de cada uno de los ocho tipos mostrados en la sección 1 debe estar de acuerdo a los respectivos requerimientos físicos estándares prescritos de la tabla 3. Además, requerimientos físicos opcionales se muestra en la tabla 4.

7. MUESTREO

7.1 Cuando el comprador desea que el cemento sea muestreado y probado para efectos de verificar el cumplimiento de esta especificación, el muestreo y las pruebas deben ser realizados en concordancia con la práctica ASTM C 183

7.2 La práctica ASTM C 183 no está diseñada para el control de la calidad de la manufactura y no se requiere para la certificación del fabricante.

Tabla N° 4. Requisitos químicos opcionales

Tipo de cemento	I y I ¹⁾	II y II ¹⁾	III y III ¹⁾	IV	V	Observaciones
Aluminato tricalcico (C ₃ A) ²⁾ max, %	8	Para una moderada resistencia al sulfato
Aluminato tricalcico (C ₃ A) ²⁾ max, %	5	Para una elevada resistencia al sulfato
Suma del silicato tricalcico y aluminato tricalcico, mas %	58 ³⁾	Para un moderado calor de hidratación
Álcalis equivalentes (Na ₂ O + 0.658K ₂ O), max, %	0,620 ⁴⁾	0,60 ⁴⁾	0,60 ⁴⁾	0,60 ⁴⁾	0,60 ⁴⁾	Cemento bajo en alcali

1) Estos requisitos opcionales aplican únicamente si son solicitados. Verificar su disponibilidad antes de la orden de compra. Ver nota sección 4.

2) Todos los valores calculados como describe esta nota deberán de ser redondeados de acuerdo a la práctica ASTM E29. Cuando evalué el cumplimiento para una especificación, redondee los valores al mismo número de cifras como la tabla correspondiente antes de hacer comparaciones. El expresar limitaciones químicas por medio de compuestos asumidos y calculados no significa necesariamente que los óxidos están de hecho o enteramente presentes como tales compuestos.

Cuando se expresan compuestos, C= CaO₃, S= SiO₂, A= Al₂O₃, F=Fe₂O₃, por ejemplo C₃A = 3CaO.Al₂O₃.

Dióxido de titanio y pentóxido de fósforo (TiO₂ y P₂O₅) no deberán ser incluidos con el contenido de Al₂O₃,

Ver nota 2

Cuando el cociente de porcentaje de óxidos de aluminio y óxido férrico es 0,64 o más, los porcentajes de silicato tricalcico, silicato dicalcico, aluminato tricalcico y aluminato ferrito tetracalcico deberán ser calculados a partir del análisis químico que se detalla a continuación:

Silicato tricalcico= $(4,071x\%CaO)-(7,600x\%SiO_2)-(6,718x\%Al_2O_3)-(1,430x\%Fe_2O_3)-(2,852x\%SO_3)$

Silicato dicalcico= $(2,867x\%SiO_2) - (0,7544x\%C_3S)$

Aluminato tricalcico= $(2,650x\%Al_2O_3)-(1,692x\%Fe_2O_3)$

Aluminato ferrito tricalcico= $3,043x\%Fe_2O_3$

Cuando el cociente de los óxidos de aluminio y óxido férrico es menor que 0,64, la solución de aluminato ferrítico cálcico (expresado como $ss(C_4AF+C_2F)$) es formada. Contenidos de esta solución sólida y del silicato tricálcico deberán ser calculadas a través de las siguientes fórmulas:

$$ss(C_4AF+C_2F) = (2,100 \times \%Al_2O_3) + (1,702 \times \%Fe_2O_3)$$

$$\text{Silicato tricálcico} = (4,701 \times \%CaO) - (7,600 \times \%SiO_2) - (4,479 \times \%Al_2O_3) - (2,859 \times \%Fe_2O_3) - (2,852 \times \%SO_3)$$

Nada de aluminato tricálcico estará presente en cementos de esta composición. El silicato tricálcico deberá calcularse tal y como se ha demostrado previamente.

3) El límite opcional para el calor de hidratación de la Tabla 4 no debe ser requerido cuando este límite opcional es requerido.

4) este límite puede ser especificado cuando el cemento será utilizado en concreto con agregados que pueden ser perjudicialmente reactivos. Remítase a la Especificación ASTM C33 para información sobre agregados de reactividad potencial.

8. METODOS DE PRUEBA

Determinará las propiedades aplicables enumeradas en esta especificación de acuerdo con los métodos de prueba siguientes:

Contenido de aire del mortero – Método de prueba ASTM C185

Análisis químico – Método de Prueba ASTM C114

Resistencia – Método de Prueba ASTM C109

Falso Fraguado- Método de Prueba ASTM C451

Fineza por Permeabilidad del aire – Método de Prueba ASTM C 204

Fineza por el Turbidimétrico – Método de Prueba ASTM C 115

Calor de Hidratación – Método de Prueba ASTM C 186

Expansión de Autoclave – Método de Prueba ASTM C 151

Tiempo de fraguado por las agujas de Gillmore – Método de Prueba ASTM C 266

Tiempo de Fraguado por las Agujas de Vicat – Método de Prueba ASTM C 191

Resistencia a Sulfato – Método de Prueba ASTM C 452 (expansión de sulfato).

Expansión del Mortero Calcio – Sulfato – Método de Prueba ASTM C 1038.

SO₃ Óptimo – Método de Prueba ASTM C 563

9. APENDICE

9.1 NORMAS QUE DEBEN CONSULTARSE

Las siguientes normas contienen disposiciones que, mediante la referencia dentro de este texto, constituyen disposiciones de esta norma. En el momento de la publicación eran válidos las ediciones indicadas. Todas las normas están sujetas a normalización; los participantes, mediante acuerdos basados en esta norma, deben investigar la posibilidad de aplicar la última versión de las normas mencionadas a continuación.

C 33 Especificación para los agregados del concreto

C 109 Método de Prueba para resistencia a la compresión de los morteros de cemento hidráulico (usando especímenes cúbicos de 2-pulg o 50-mm.)

C 114 Método de Prueba para análisis químicos del cemento hidráulico.

C 115 Método de Prueba para la fineza del cemento portland por el turbidimétrico.

C 151 Método de Prueba para la expansión en autoclave del cemento portland.

C 183 Práctica de Muestreo y la Cantidad de Prueba del Cemento Hidráulico.

C 185 Método de Prueba para el contenido de aire del mortero de cemento hidráulico.

C 186 Método de Prueba para el calor de hidratación del cemento hidráulico.

C 191 Método de Prueba para el tiempo de fraguado del cemento hidráulico por aguja Vicat.

C 204 Método de Prueba para fineza del cemento hidráulico por medio del aparato de permeabilidad de aire.

C 226 Especificación para adiciones de inclusión de aire para uso de manufactura del cemento portland con inclusión de aire.

C 266 Método de Prueba para el tiempo de fraguado de la pasta del cemento hidráulico por agujas Gillmore.

C 451 Método de Prueba para el endurecimiento temprano del cemento portland (método de la pasta)

C 452 Método de Prueba para el potencial de expansión de los morteros de cemento portland expuestos a sulfatos.

C 465 Especificación para adiciones de procesos para usos en la manufactura de cementos hidráulicos.

C 563 Método de Prueba para óxido de azufre en el cemento portland usando la resistencia a compresión a 24 horas.

C 1038 método de Prueba para la expansión de las barras de acero de cemento portland almacenadas en agua.

E 29 practica para el uso de cifras significativas para datos de pruebas para determinar cumplimiento con las especificaciones.

10. INSPECCION

La inspección del material debe ser llevada a cabo por medio de un acuerdo entre el comprador y el vendedor como parte del contrato de compra.

11. RECHAZO

11.1 El cemento puede ser rechazado si falla con cualquiera de los requisitos de esta especificación.

11.2 A opción del comprador el cemento almacenado a granel por más de 6 meses o almacenado en bolsas, bajo custodia de un vendedor, por más de 3 meses luego de completar las pruebas, puede ser analizado nuevamente y rechazado si falla en cumplir alguno de los requerimientos de esta especificación. El cemento así rechazado será responsabilidad del propietario del registro al momento del muestreo para análisis.

11.3 En las bolsas se debe identificar la masa contenida como peso neto. A opción del comprador, aquellos paquetes con más del 2 % abajo del peso marcado debe ser rechazados, y el peso promedio de las bolsas de cualquier cargamento, determinado mediante el peso de 50 bolsas tomadas al azar, es

menor que el marcado en las bolsas, el cargamento completo puede ser rechazado.

12. DECLARACION DEL FABRICANTE

A solicitud del comprador, el fabricante deberá declarar por escrito, la naturaleza, cantidad, e identidad del agente inclusor de aire usado, y cualquier aditivo de proceso usado, y también, si es requerido, deberá mostrar los datos de prueba mostrando concordancia de las adiciones de inclusión de aire con las provisiones de la especificación ASTM C226, y de cualquier procesamiento adicional con la Especificación ASTM C465.

13. EMPACADO Y MARCADO DEL EMPAQUE

Cuando el cemento es distribuido en bolsas, las palabras “Cemento Portland”, el tipo de cemento, el nombre y marca del fabricante, la masa de cemento contenida adentro deberá estar plenamente marcada en cada bolsa. Cuando el cemento es del tipo inclusor de aire, las palabras “inclusor de aire” deben estar plenamente marcada en cada paquete. Similar información debe proveerse en los documentos de embarque del cemento en la bolsa o a granel. Todos los empaques deben estar en buenas condiciones al momento de la inspección.

14. ALMACENAJE

El cemento debe almacenarse de tal manera que permita un fácil acceso para la adecuada inspección e identificación de cada embarque, y en un adecuado

edificio protegido contra el clima que protegerá el cemento de la humedad y minimice el fraguado en el almacén.

15. CERTIFICACION DEL FABRICANTE

A solicitud del comprador, en el contrato u orden, un reporte del fabricante debe ser facilitado al momento del embarque estableciendo los resultados de las pruebas hechas en las muestras del material tomado durante la producción o transferencia y certificando que el cemento cumple con los requerimientos aplicables por esta especificación.

16. PALABRAS CLAVE

Cemento hidráulico, cemento Portland, especificación

17. VIGILANCIA Y VERIFICACION

La vigilancia de esta norma corresponde al Ministerio de Obras Publicas y al Ministerio de Economía por medio de la Dirección General de Protección al Consumidor.

ANEXO (Informativo)

Certificado del fabricante. (Reporte de prueba de molienda)

1 Para proveer uniformidad al reportar las pruebas realizadas a los cementos bajo esta especificación, según requerimiento de la Sección 15 de la

especificación C150 titulada Certificado del Fabricante, como ejemplo de Reporte de prueba tenemos la Figura X1.1

2 La identificación de la información dada ambiguamente identificar la producción de cemento representada por el Reporte de Prueba de Molienda y puede variar dependiendo de los requerimientos establecidos por el fabricante o el comprador.

3 El reporte del Certificado del Fabricante pueden variar dependiendo de los requerimientos de la orden, o requerimientos legales, pero deberá certificar que el cemento embarcado está representado por el certificado y que el cemento está de acuerdo a los requerimientos aplicables de la especificación, a la fecha en que él fue analizado (o reanalizado) o embarcado.

4 La muestra del Reporte de Prueba de Molienda ha sido elaborada para reflejar los requerimientos químicos y físicos de esta especificación y recomienda reportar todos los análisis y pruebas normalmente realizadas en cementos que cumplen con la especificación C150. Los requerimientos de reporte del comprador gobiernan si estos son diferentes al reporte normal del fabricante o de aquellos recomendados aquí.

Los cementos pueden ser embarcados previo a la obtención de los resultados de prueba de la edad mayor. En tal caso, los valores de prueba pueden ser dejados en blanco. Alternativamente, el fabricante puede generalmente proveer estimaciones basadas en datos de producción histórica. El reporte deberá indicar si tales estimaciones son proveídas.

6 Al reportar los límites de las Tablas de Especificación de la C150 para el Reporte de Prueba de Molienda, deberán listarse solo aquellos límites específicamente aplicables.

Compañía de Cemento Portland ABC

Qualitytown N,J

Planta: Ejemplo

Tipo de cemento II

Fecha: 9 marzo 98

Periodo de produccion: 2-8 marzo 98

REQUERIMIENTOS ESTANDAR

ASTM C150

QUÍMICO

item	lim Spec.	R.P.
SiO ₂ (%)	20,0 mín	21,3
Al ₂ O ₃ (%)	6,0 máx	4,6
Fe ₂ O ₃ (%)	6,0 máx	3,4
CaO (%)	A	63,2
MgO (%)	6,0 máx	2,2
SO ₃ (%)	3,0 máx	2,7
Pérd. Fuego(%)	3,0 máx	1,2
Na ₂ O (%)	A	0,19
K ₂ O (%)	A	0,50
Res. Insol (%)	0,75 máx	0,27
Compuestos Potenciales		
C ₃ S	A	52
C ₂ S	A	22
C ₃ A	8 máx	6
C ₄ AF	A	10
C ₄ AF + 2(C ₃ A)	A	22

FÍSICO

item	lim. Spec.	R. P.
Cont. Aire Mortero (%Volumen)	12 máx	8
Fineza (m ² /kg) (perm. Aire)	280 mín	377
Expansión Autoclave	0,80 máx	0,04
Resistencia comp. (MPa)		
1 día	A	
3 días	7,0	23,4
7 días	12,0	29,8
28 días	A	
Fraguado (minutos) (Vicat)		
Inicial	>45 <375	124

A: no aplicable

ANEXO N° 4
NORMAS ESPAÑOLAS UNE 2002 PARA
CEMENTOS⁽⁸⁾

NORMAS ESPAÑOLAS

UNE 2002

PARA CEMENTOS



IECA

Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones

CONTENIDO DE LAS NORMAS ESPAÑOLAS PARA CEMENTOS EN 2002

Con carácter general, en todas ellas figuran los distintos tipos, subtipos y clases o categorías de resistencia de los cementos, a los que en cada caso afectan, incluyendo la definición –denominación y designación de los mismos–, su composición, especificaciones mecánicas, físicas, químicas y de durabilidad, así como los correspondientes criterios de conformidad y, en su caso, las características especiales o adicionales y los anexos a la norma, si los hubiere.

Las Normas Españolas UNE en el presente año 2002 incluyen los siguientes contenidos:

4.1 De la Norma UNE-EN 197-1:2000

Comprende los cementos comunes utilizados con carácter general en morteros y hormigones de todas clases, agrupados en los siguientes tipos, con sus respectivas denominaciones y designaciones

Cuadro N°1. Diferentes Tipos de Cemento

Tipos de cemento	Denominaciones	Designaciones
I	Cemento Portland	CEM I
II	Cemento Portland con adiciones	CEM II
III	Cemento Portland con escoria de alto horno	CEM III
IV	Cemento pulzolánico	CEM IV
V	Cemento compuesto	CEM V

Algunos de estos tipos se subdividen en subtipos, según el contenido de la adición o mezcla de adiciones presentes en el cemento. Estos subtipos, según dicho contenido creciente, pueden ser A, B o C. Y las adiciones acompañantes en todo caso del clínker portland, designado por "K", pueden ser, con sus denominaciones y designaciones las siguientes. Todas estas adiciones, junto con el clínker K, aislada o conjuntamente según los casos, pueden ser "componentes principales" de los cementos, si forman parte de los mismos en proporciones altas, superiores a 5 %. Y también, y asimismo aislada o conjuntamente, pueden ser "componentes minoritarios", si su proporción total es igual o inferior a 5 %, siempre que no formen ya parte como componentes principales del cemento.

De este modo, los tipos y subtipos de los cementos, en función de las adiciones que contengan, quedan constituidos, con sus respectivas denominaciones y designaciones.

Resultan así los 27 cementos de la Norma, cuyos márgenes de contenidos, cualitativa y cuantitativamente en cuanto a componentes principales y secundarios se refiere.

Cuadro N° 2. Tipos de Adiciones

Adiciones	
Denominaciones	Designaciones
Escoria de alto horno	S
Humo de sílice	D
Pulzolana natural	P
Pulzolana natural calcinada	Q
Ceniza volante silíceo	V
Ceniza volante calcárea	W
Esquisto calcinado	T
Caliza L	L
Caliza LL	LL

4.2 De la Norma UNE 80303-1:2001

Dentro de los cementos con características especiales o adicionales, los cementos resistentes a los sulfatos (SR) –que son los "titulares" de esta norma– pueden ser, de entre los 27 incluidos, los insertos, siempre que sus respectivos clínkeres cumplan, en cuanto a sus contenidos porcentuales en masa de aluminato tricálcico C_3A y de suma de éste y de ferrito aluminato tetracálcico C_4AF , los límites señalados en dicho cuadro.

Es de advertir que no se especifica ningún límite en el caso de los cementos de los tipos III/B y III/C, los cuales, en razón de sus contenidos altos de escoria de alto horno –son homólogos de los CEM III/B y CEM III/C del Cuadro N° 15–, son siempre resistentes a los sulfatos. También son resistentes al agua de mar –

Norma UNE 80303-2:2001–, aunque no se da la reciprocidad, en razón de las respectivas exigencias.

La norma señala también condiciones que han de cumplir –además de las de la Norma UNE-EN 197-1:2000– las adiciones, en particular las de naturaleza puzolánica, en el caso de los cementos que las contengan.

5.2 Especificaciones físicas

Se refieren, de la misma manera que las mecánicas, a los tiempos de fraguado: principios –mínimos comunes a todos los cementos– y finales –máximos, en su caso–; a la expansión máxima admisible, en milímetros, determinada por el método de las agujas Le Chatelier; y a las características especiales o adicionales, tales como calor de hidratación máximo, blancura mínima y finura expresada como residuos máximos sobre los tamices indicados en cada caso, determinadas por los métodos de ensayo de las normas correspondientes, asimismo señaladas.

8Cuadro N° 3. Tipos y Subtipos de Cemento

Tipo de cemento	Sub tipo	Denominación	Designación
CEM I	Sin subtipo	Cemento Portland	CEM I
CEM II	A B	Cemento Portland con escoria de alto horno	CEM II/ A-S CEM II/ B-S
	Solo A	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D
	A B	Cemento Portland con puzolana natural	CEM II/A-P CEM II/ B-P
	A B	Cemento Portland con puzolana natural calcinada	CEM II/A-Q CEM II/B-Q
	A B	Cemento Portland con ceniza volante sílicea	CEM II/A-V CEM II/B-V
	A B	Cemento Portland con ceniza volante calcárea	CEM II/A-W CEM II/B-W
	A B	Cemento Portland con esquisto calcinado	CEM II/A-T CEM II/B-T
	A B	Cemento Portland con caliza L	CEM II/A-L CEM II/B-L
	A B	Cemento Portland con caliza LL	CEM II/A-LL CEM II/B-LL
	A B	Cemento Portland mixto con todas las adiciones	CEM II/A-M CEM II/B-M
CEM III	A B C	Cemento con escoria de alto horno	CEM III/A CEM III/B CEM III/C
CEM IV	A B	Cemento puzolánico con D, P, Q, V, W	CEM IV/A CEM IV/B
CEM V	A B	Cemento compuesto con S, P, Q, V	CEM V/A CEM V/B

5.3 Especificaciones químicas

De análoga forma afectan a los valores máximos porcentuales en masa admisibles para la pérdida por calcinación PC, el residuo insoluble RI, el contenido de sulfatos expresados como SO₃, el de cloruros expresados como Cl⁻, y a la puzolanicidad, en su caso.

Todo ello queda indicado, con señalamiento de las normas de ensayo operantes en cada caso, así como de las aclaraciones pertinentes, referidas a algunos de los cementos de las normas mencionadas en dicho cuadro.

Asimismo, por lo que se refiere a los cementos naturales, de aluminato de calcio, y de albañilería de las respectivas normas, los valores máximos y mínimos correspondientes en cada caso a los distintos parámetros de su composición, con señalamiento de las normas de ensayo aplicables para determinación de los mismos.

5.4 Especificaciones de durabilidad

En lo que respecta a las exigencias que en cuanto a durabilidad les deban ser aplicables a los cementos, tan sólo la Norma UNE-EN 197-1:2000, como envolvente de las UNE 80303-1, 2 y 3; UNE 80305 y UNE 80307, todas ellas de fecha 2001, señala que, para aplicaciones del cemento en condiciones ambientales severas, la elección del mismo influye en la durabilidad de los conglomerados, por ejemplo en lo que depende de la resistencia de los mismos al hielo-deshielo, a los ataques químicos, y a la protección que puedan conferir a las armaduras contra la corrosión, en función de las clases de exposición a las que dichos conglomerados puedan estar sometidos.

Y que, en tal sentido, la elección del cemento, en cada caso, será la que las reglamentaciones para los conglomerados –morteros y hormigones– v el lugar de uso del cemento, impongan para dichos conglomerados.

Cuadro N° 4. Especificaciones Químicas de los cementos

Ref	Normas	Cementos	Clases de resistencia	Especificaciones químicas					Normas de ensayo
				PC*	1) RI*	2) 3) SO ₃ *	1) Cl ⁻	PUZ*	
**	UNE-EN 197-1:2000	** CEM I CEM II	TODAS	≤ 5.0%	≤ 5.0%		≤ 0.1%		UNE-EN 196-2 UNE-EN 196-21
***	UNE 80303-1:2001	** CEM I	32.5 N			≤ 3.5%			
***	UNE 80303-2:2001	CEM II ²⁾	32.5 R						
***	UNE 80303-3:2001	CEM IV	42.5 N						
***	UNE 80305:2001	*** CEM III ³⁾	TODAS			≤ 4.0%			
***	UNE 80307:2001	** CEM IV	TODAS				Cumplir el ensayo	UNE-EN 196-5	

* PC = Pérdida por calcinación. RI = Residuo insoluble. SO₃ = Trióxido de azufre. Cl⁻ = Cloruros. PUZ = Puzolanicidad

Porcentajes en masa del cemento final. (Completo: nucleo del cemento + regulador de fraguado).

1) Determinación del residuo insoluble en ácido clorhidrico y carbonato de sadio.

2) El cemento tipo CEM II/B-T puede contener hasta 4.5 % de SO₃ en todas sus clases de resistencia

3) El cemento CEM III/C puede contener hasta 4.5 % de SO₃

4) El cemento tipo CEM III puede contener más de 0.10 % de cloruros, consignándolo en envases y albaranes. Para hormigón pretensado el límite puede ser más bajo, consignándolo en los albaranes de entrega.

Cuadro N° 5 Especificaciones químicas de los cementos naturales, de aluminato de calcio y de albañilería.

Normas	Cementos	Clase de resistencia	PC ¹⁾	RI ²⁾	CaO		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	A/F ³⁾	Cl	Alc ⁴⁾	S- ⁵⁾	Normas de ensayos
					C	S	A	F	S						
UNE 80309:1994	CNR 4	4	≤ 16%	≤ 10%	≥45%	≥18%	≥5%	≥2%	≥4%	≥2	UNE 80215
	CNR 8	8													
	CNL 8	8													
UNE 80310:19	CAC/R	≥30%	≤0.5%	≤0.10%	≤0.4%	≤0.10%	UNE-EN 196-2 UNE-EN 80217
ENV 413-1:1994	MC 5	5	≤2.0%	UNE-EN 196-2 UNE-EN 196-21
	MC 12.5		
UNE-ENV 413-1:1995	MC 12.5 X	12.5	UNE-EN 196-2 UNE-EN 196-21
	MC 22.5 X	22.5	≤3.0%		

1) PC = Pérdida por calcinación

2) RI = Residuo insoluble

3) A/F = Relación Al₂O₃/Fe₂O₃ (A/F)

4) Alc. = Álcalis expresados como óxido de sodio equivalente: Na₂O eq. = Na₂O % + 0.659 K₂O %

5) S= = Azufre en forma de sulfuros

ANEXO N°5
PREPARACION DE REACTIVOS^(6,7)

Preparación de solución de Permanganato de Potasio 0.1N VS(7)

1. Pesar en un beaker limpio y seco 3.3 g de permanganato de potasio al 100%.
2. Disolver el permanganato de potasio con agua destilada y llevar a ebullición durante 15 minutos.
3. Transferir la solución resultante a un balón volumétrico de 1000.0 mL
4. Llevar a volumen con agua destilada y envasar en un frasco de vidrio ámbar.
5. Almacenar durante al menos dos días.
6. Filtrar la solución utilizando papel filtro poro fino
7. Almacenar nuevamente en un frasco de vidrio ámbar limpio y seco.

Preparación de solución de Edetato disódico (EDTA) 0.05M VS(6)

1. Pesar en un beaker limpio y seco 18.6g de EDTA al 100%
2. Disolver el EDTA con agua destilada
3. Transferir la solución a un balón volumétrico de 1000.0 mL
4. Realizar lavados al beaker con agua destilada y agregarlos al balón volumétrico de 1000.0 mL
5. Llevar a volumen con agua destilada y envasar en un frasco de vidrio con capacidad para 1L.

Preparación solución de Cloruro de Amonio 10%(7)

1. Pesar 10.5 gramos de cloruro de amonio
2. Disolver los 10.5 gramos de cloruro de amonio en 100.0 mL de agua destilada.
3. Agitar hasta completa disolución del cloruro de amonio.
4. Envasar y almacenar.

Preparación de Ácido Clorhídrico (1:1)(7)

1. Medir 50 mL de agua destilada y 50 mL de ácido clorhídrico concentrado
2. Verter el ácido clorhídrico. Sobre el agua por las paredes.
3. Agitar, envasar y almacenar

Preparación de Ácido Sulfúrico (1:1)(7)

1. Medir 50 mL de agua destilada y 50 mL de ácido sulfúrico concentrado
2. Verter el ácido sobre el agua destilada por las paredes
3. Agitar, envasar y almacenar.

Preparación de solución de Hidróxido de Sodio TS(6)

1. Pesar 4.0 g de hidróxido de sodio
2. Disolver el hidróxido de sodio con 100.0 mL de agua libre de CO₂
3. Envasar y almacenar.

Preparación de solución Oxalato de Amonio TS(6)

1. Pesar 3.50 g de oxalato de amonio
2. Disolver el oxalato de amonio con 100.0 mL de agua destilada.
3. Envasar y almacenar.

Preparación de Solución de Rojo de Metilo(7)

1. Pesar 100 mg de rojo de metilo
2. Disolver en 100.0 mL de etanol
3. Filtrar la solución
4. Envasar y almacenar

ANEXO N°6
ESTANDARIZACION DE LAS SOLUCIONES
VALORANTES Y CALCULOS⁽⁷⁾

Estandarización de la solución de KMnO_4 0.1N VS

1. Secar en estufa el oxalato de sodio a 110°C durante una hora
2. Enfriar el oxalato de sodio en desecador durante media hora
3. Pesar 0.3350 g de oxalato de sodio en balanza analítica.
4. Disolver los 0.3350 g de oxalato de sodio en 15 mL de agua
5. Transferir la solución a un balón volumétrico de 50.0 mL y llevar a aforo con agua destilada.
6. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución anterior y colocar en un erlenmeyer de 250 mL.
7. Agregar 7 mL de ácido sulfúrico concentrado
8. Calentar hasta aproximadamente 70°C manteniendo la temperatura constante
9. Titular la solución con permanganato de potasio lentamente hasta obtener un color rosa pálido que persista durante 15 segundos
10. Realizar las valoraciones por triplicado.

RESULTADOS

Volúmenes gastados de solución valorante:

$V_1 = 10.0$ mL

$V_2 = 10.0$ mL

$V_3 = 10.0$ mL

Peso real del oxalato de sodio: 0.3359 g

0.3359 g oxalato de sodio ----- 50.0 mL de solución

X ----- 10.0 mL de solución

X = 0.06718 g de oxalato de sodio por 10.0 mL de solución

Cálculo normalidad real de solución de permanganato de potasio 0.1N

Cada 6.7mg de oxalato de sodio equivale a 1mL de permanganato de potasio 0.1N ⁽⁴⁾

Calcular la normalidad real de permanganato de potasio mediante la siguiente formula:

$$N = \frac{g(\text{gramos primario}/\text{aliquota})}{V(\text{valorante}) \times \text{Meq}(\text{patron primario})}$$

Para la primera valoración:

$$N_1 = \frac{0.06178g}{10.0mL \times 0.067} = 0.1002N$$

$$N_2 = 0.1002 N$$

$$N_3 = 0.1002 N$$

$$\text{Normalidad promedio} = 0.1002 N$$

Calculo de factor de corrección de KMnO₄ 0.1N VS

$$FC = \frac{N_{real}}{N_{teorica}}$$

Donde:

FC: factor de corrección

N real: Normalidad real de la solución valorante (Ver Anexo N°6 apartado a)

N teórica: Normalidad teorica de la solución valorante

Sustituyendo:

$$FC = \frac{0.1002N}{0.1N} = 1.002$$

Cálculo de la equivalencia del volumen de Permanganato de potasio para obtener gramos de Oxalato de calcio.

FORMULA DE LA NORMALIDAD:

$$N = \frac{g \text{ (Oxalato de Calcio)}}{V \text{ valorante} \times \text{Meq(Oxalato de Calcio)}}$$

DONDE:

g Mx = Oxalato de calcio (CaC_2O_4)

Valorante = Permanganato de Potasio 0.1N VS

Peso molecular de (CaC_2O_4) = 128 g/mol

$$\text{Meq} = \frac{PM \text{ (Mx)}}{2000} = \frac{128\text{g/mol}}{2000} = 0.064$$

SUSTITUYENDO LOS DATOS EN FORMULA:

$$g(\text{Mx}) = [N(\text{titulante})] \times [V(\text{titulante})] \times [\text{Meq}(\text{Mx})]$$

$$g = (0.1N) (1.0\text{mL}) (0.064)$$

$$g = 6.4 \times 10^{-3} \text{g de Oxalato de calcio (6.4 mg)}$$

Equivalencia:

Cada mL de Permanganato de potasio 0.1 N equivale a 6.4 mg de Oxalato de calcio

Estandarización de solución de EDTA 0.05M VS

1. Secar en estufa carbonato de calcio a 110°C durante 2 horas
2. Enfriar el carbonato de calcio en desecador por media hora
3. Pesar en un beaker de 50 mL, 0.2500 mg de carbonato de calcio
4. Transferir los 0.2500mg de carbonato de calcio a un balón volumétrico de 50.0 mL agregar 10mL de agua destilada y agitar
5. Agregar 2mL de ácido clorhídrico diluido y llevar a volumen con agua destilada.
6. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la solución y colocar en un erlenmeyer de 250 mL.
7. Incorporar 10 gotas de hidróxido de sodio TS hasta pH básico y aproximadamente 300mg de murexida
8. Valorar con EDTA 0.05M hasta punto final morado.
9. Realizar las valoraciones por triplicado.

RESULTADOS

Volúmenes gastados de la solución valorante:

V₁= 9.7 mL

V₂= 9.8 mL

V₃= 9.7 mL

Peso real de carbonato de calcio= 0.2542 g

0.2542 g carbonato de calcio ----- 50.0 mL de solución

X ----- 10.0 mL de solución

X= 0.0508 g de carbonato de calcio por 10.0 mL de solución

Calculo de la molaridad real de la solución de EDTA 0.05M

Calcular la molaridad real de la solución de edetato disódico mediante la siguiente formula:

$$M = \frac{g(\text{gramos primario/alicuota})}{V(\text{valorante}) \times M_{\text{mol}}(\text{patron primario})}$$

Para la primera valoración:

$$M_1 = \frac{0.0508g \text{ carbonato Ca}}{9.7mL \times (100/1000)} = 0.0523M$$

$$M_2 = 0.0518 \text{ M}$$

$$M_3 = 0.0523 \text{ M}$$

$$\text{Molaridad promedio} = 0.0521 \text{ M}$$

Calculo de factor de corrección de EDTA 0.05M

$$FC = \frac{M_{\text{real}}}{M_{\text{teorica}}}$$

Donde:

FC: factor de corrección

M real: Molaridad real de la solución de EDTA (Ver Anexo N°6 apartado b)

M teórica: Molaridad teórica de la solución de EDTA

Sustituyendo:

$$FC = \frac{0.0521M}{0.05M} = 1.042$$

Cálculo de la equivalencia del volumen de EDTA para obtener gramos de Oxalato de calcio.

FORMULA DE LA MOLARIDAD:

$$M = \frac{g \text{ Mx}}{V \text{ valorante} \times Mmol}$$

DONDE:

g Mx = Oxalato de calcio (CaC_2O_4)

Valorante = Edetato sódico 0.05M (EDTA)

Peso molecular de (CaC_2O_4) = 128 g/mol

$$Mmol = \frac{PM (Mx)}{1000} = \frac{128g/mol}{1000} = 0.128$$

SUSTITUYENDO LOS DATOS EN FORMULA:

$$g(Mx) = [N(\text{titulante})] \times [V(\text{titulante})] \times [Mmol (Mx)]$$

$$g = (0.05M) (1.0mL) (0.128)$$

$$g = 6.4 \times 10^{-3}g \text{ de Oxalato de calcio (6.4 mg)}$$

Equivalencia:

Cada mL de EDTA 0.05M equivale a 6.4 mg de Oxalato de calcio

ANEXO N° 7

**ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO DE DIGESTIÓN DE LA MUESTRA
DE CEMENTO PORTLAND PARA METODOS TITRIMETRICOS⁽⁷⁾**

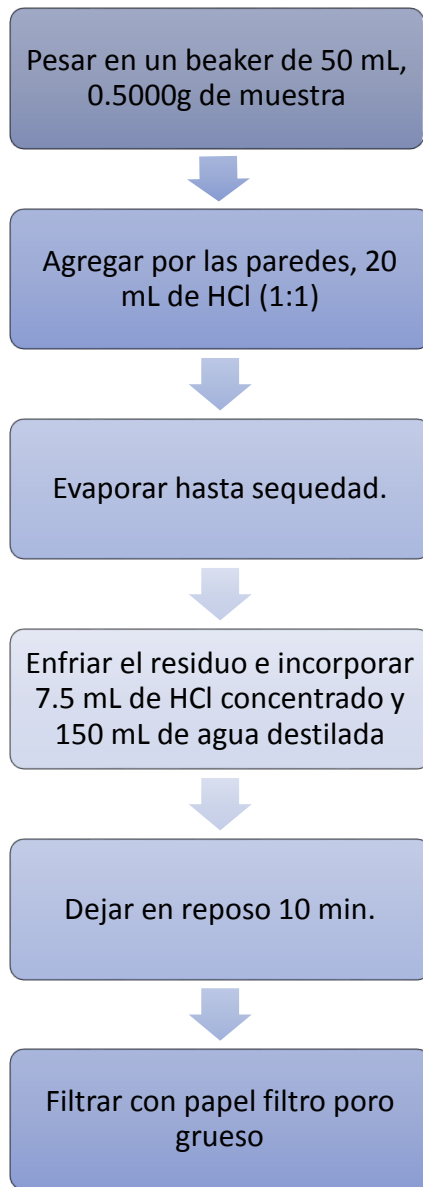


Figura N° 3 Esquema de procedimiento de digestión de la muestra de Cemento Portland(7)

ANEXO N° 8

**ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE LA
MUESTRA DE CEMENTO PORTLAND PARA METODOS
TITRIMETRICOS⁽⁷⁾**

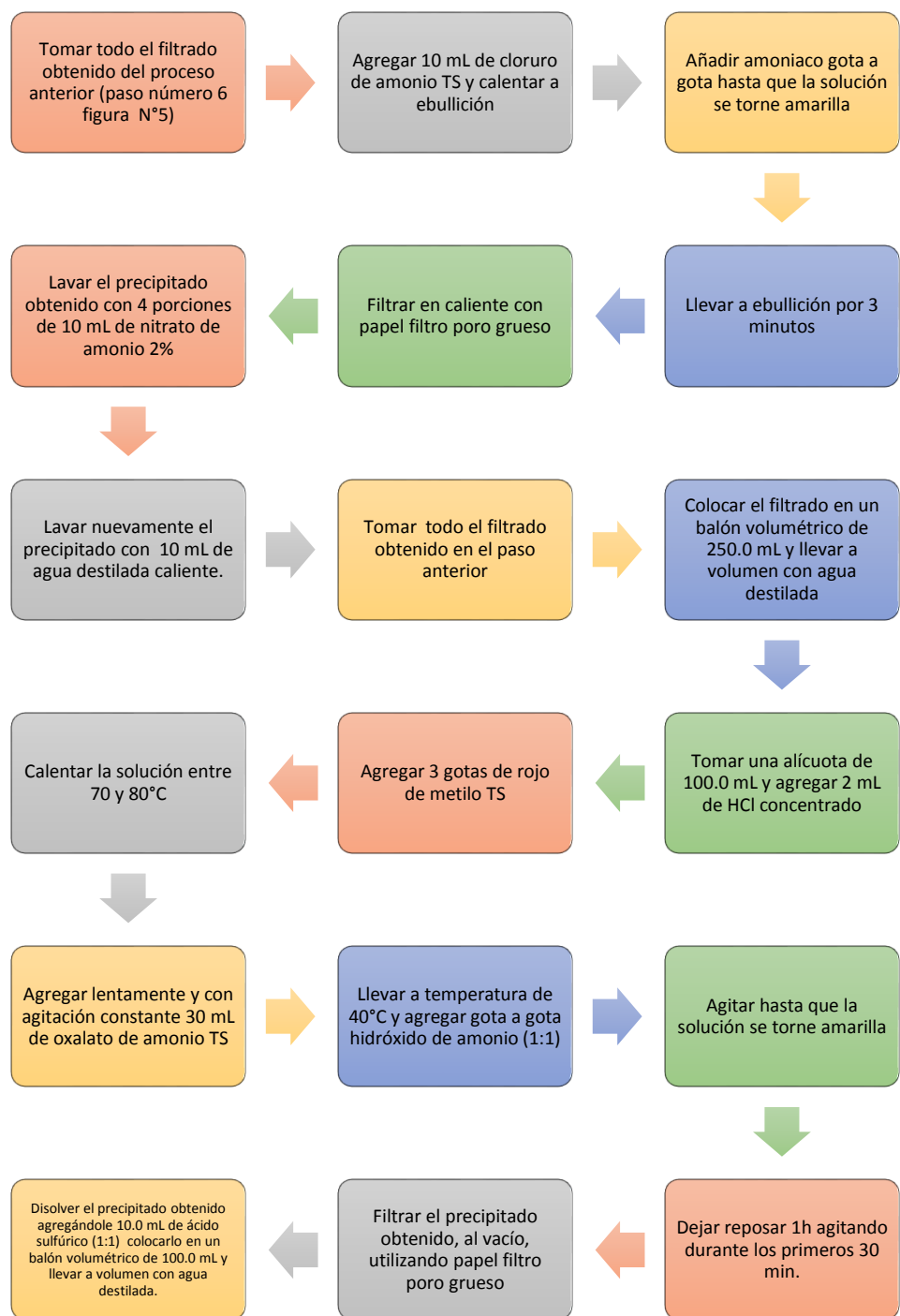


Figura N° 4 Procedimiento de Precipitación de la Muestra de Cemento Portland Para Métodos Titrimétricos(7)

ANEXO N° 9

ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO DE VALORACIÓN DE

LA MUESTRA CON KMnO_4 0.1N VS₍₇₎

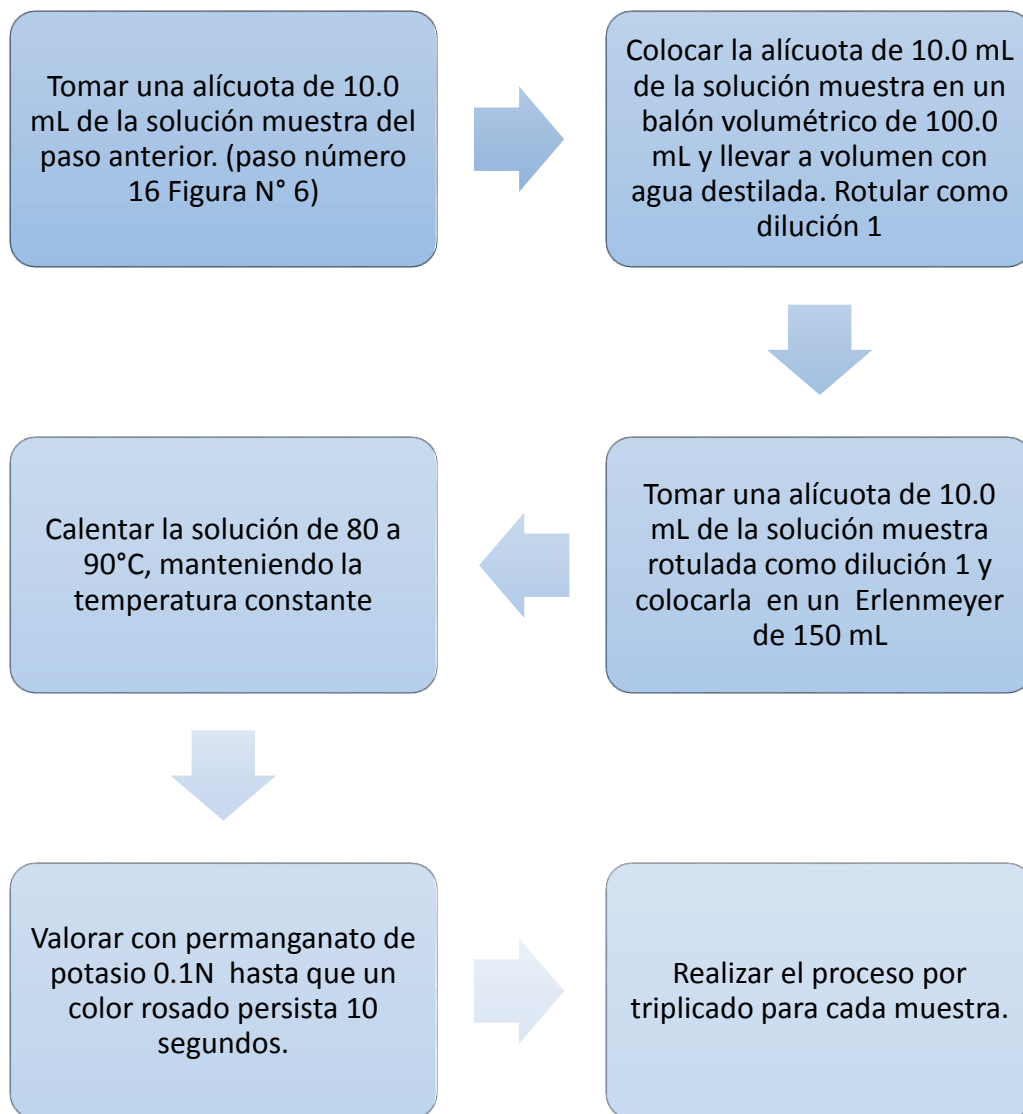


Figura N° 5 Procedimiento de Valoración de la Muestra con KMnO_4 0.1N VS(7)

ANEXO N° 10
ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO DE VALORACIÓN DE LA MUESTRA
CON EDTA 0.05M VS(7)

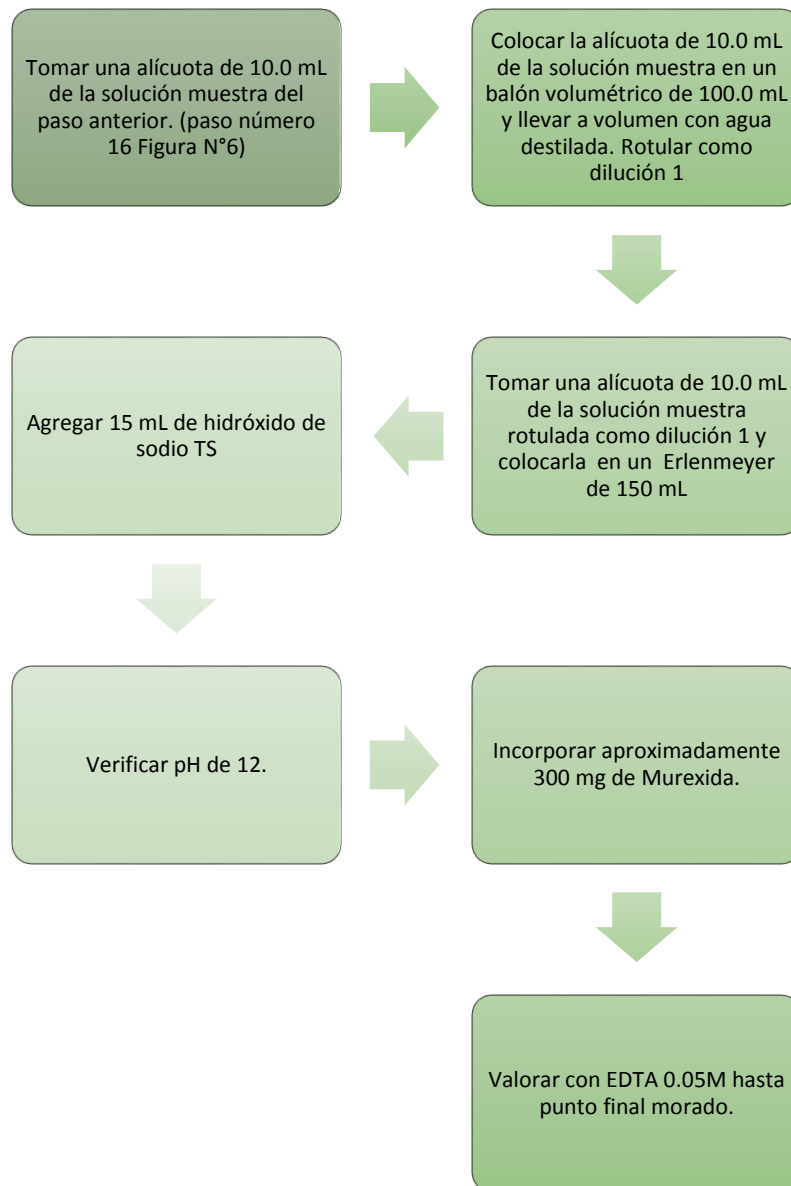


Figura N° 6 Procedimiento de Valoración de la Muestra con EDTA 0.05M VS(7)

ANEXO N° 11

MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

Listado de material y equipo

- Balanza semi analítica de cuatro dígitos
- Estufa
- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Equipo para filtración al vacío
- Papel filtro poro grueso
- Hot plate
- Soporte para bureta
- Termómetro

Listado de reactivos.

- Ácido clorhídrico Grado ACS
- Ácido sulfúrico Grado ACS
- Amoníaco Grado ACS
- Cloruro de amonio Grado ACS
- Hidróxido de sodio TS
- Nitrato de amonio sólido
- Solución de nitrato de plata TS
- Solución de rojo de metilo
- Solución acuosa de Oxalato de Amonio TS
- Solución de Permanganato de Potasio al 0.1N VS
- Solución de Hidróxido de Amonio
- Solución de EDTA 0.05M VS
- Trietanolamina

Listado de cristalería

- Agitadores de vidrio
- Balón volumétrico de 1000.0 mL, 25.0 mL, 10.0 mL, 50.0 mL
- 2 Bureta de 50 mL
- Beaker de 10 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL
- Embudo de vidrio
- Erlenmeyer de 250 mL
- Kitazato
- Probeta de 10 mL, 50 mL y 100 mL
- Pipeta volumétrica de 10.0 mL
- Pipeta Morh de 5 mL
- Válvula

ANEXO N°12
RESULTADOS ANALISIS DE CEMENTO PORTLAND POR EL
METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCION ATOMICA



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONOMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA AGRICOLA

Ciudad Universitaria, 13 de octubre de 2014

Resultado de Análisis

Usuario: Br. José Fernando de Paz Molina
Br. Patricia Belliny Núñez Cordero

Fecha de ingreso: 10/10/2014

Tipo de Muestra: Cemento de diferentes tipos

Procedencia : Ferreterías ubicadas en el Centro Historico de San Salvador

Análisis solicitado: (%) de Calcio.

No. de Mx	Identificación	% de Ca
101	Cemento Portland (Especial)	12.97
102	Cemento Cessa Portland (verde)	24.62
103	Cemento Cuscatlán (Azul)	50.50
104	Cemento CEMEX	66.94

Las muestras fueron digeridas por los usuarios.

Analista: Lic Freddy Alexander Carranza

Atentamente,

"HACIA LA LIBERTAD POR LA CULTURA"



Ing. Agr. Oscar Mauricio Carrillo Turcios
Jefe del Departamento de Química Agrícola

Figura N° 7 Hoja de Resultados de análisis Espectrofotométrico.

Todos los esquemas que se muestran para el Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica fueron propuestos por el analista encargado.

ESQUEMA DE DILUCION CEMENTO PORTLAND ESPECIAL

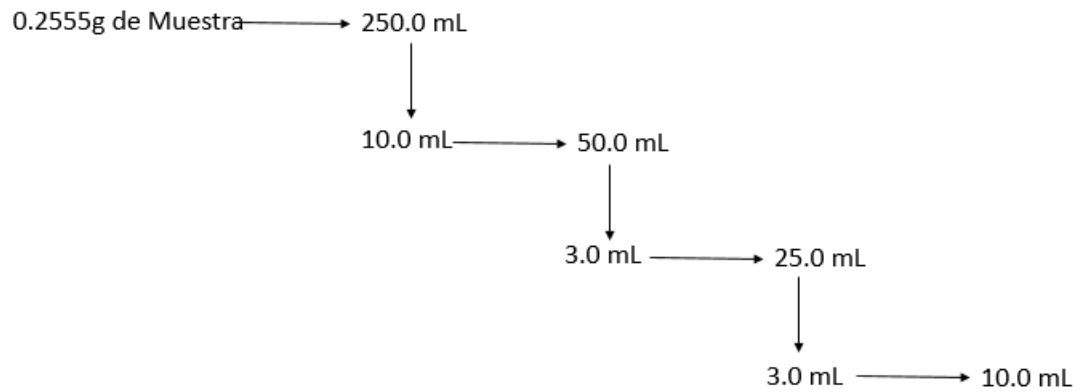


Figura N° 8 Esquema de dilución de Cemento Portland Especial

Factor de dilución de la Muestra de Cemento Portland Especial

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{\text{volúmenes hechos}}{\text{alícuotas tomadas}}$$

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{(250.0)(50.0)(25.0)(10.0)}{(10.0)(3.0)(3.0)} = 34,722.222$$

ESQUEMA DE DILUCION DE MUESTRA DE CEMENTO CESSA CUSCATLAN AZUL

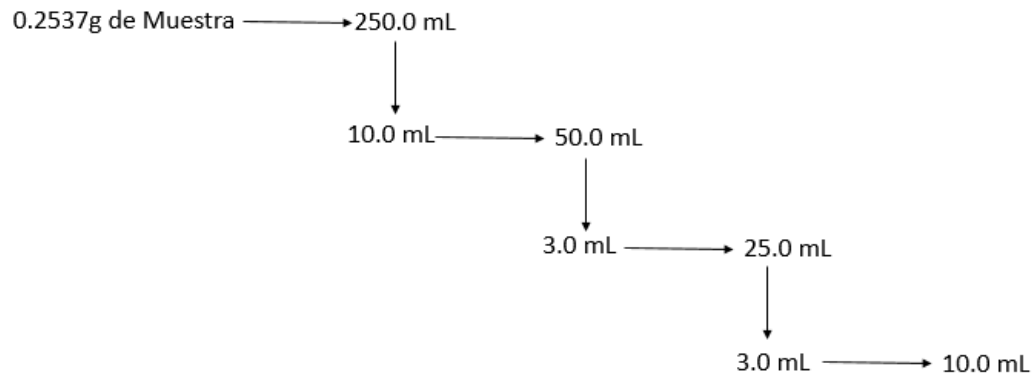


Figura N° 9 Esquema de dilución de Cemento Cessa Cuscatlán Azul

Calculo factor de dilución de la muestra de Cemento Cessa Cuscatlán Azul

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{\text{volúmenes hechos}}{\text{alícuotas tomadas}}$$

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{(250.0)(50.0)(25.0)(10.0)}{(10.0)(3.0)(3.0)} = 34,722.222$$

ESQUEMA DE DILUCION DE MUESTRA DE CEMENTO CEMEX

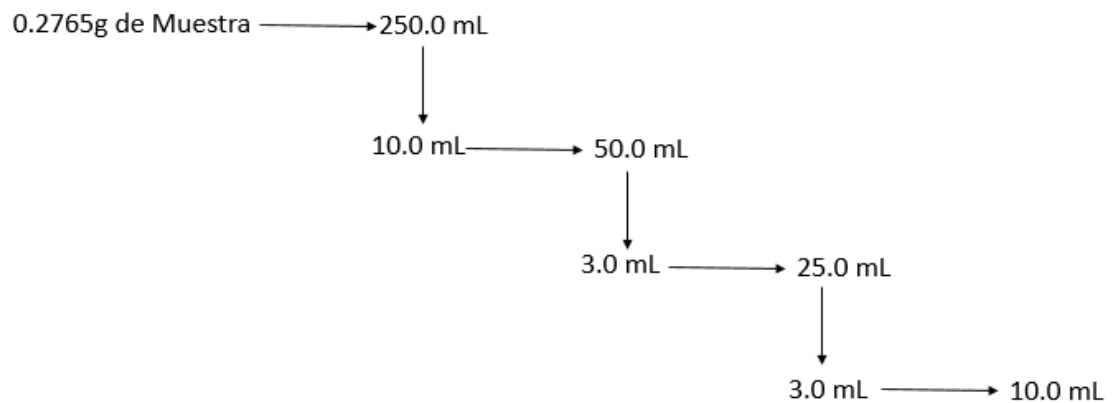


Figura N° 10 Esquema de dilución de Cemento Cemex

Calculo Factor de dilución de muestra de Cemento Cemex

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{\text{volúmenes hechos}}{\text{alícuotas tomadas}}$$

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{(250.0)(50.0)(25.0)(10.0)}{(10.0)(3.0)(3.0)} = 34,722.222$$

**ESQUEMA DE DILUCION DE MUESTRA DE CEMENTO CESSA
PORTLAND VERDE**

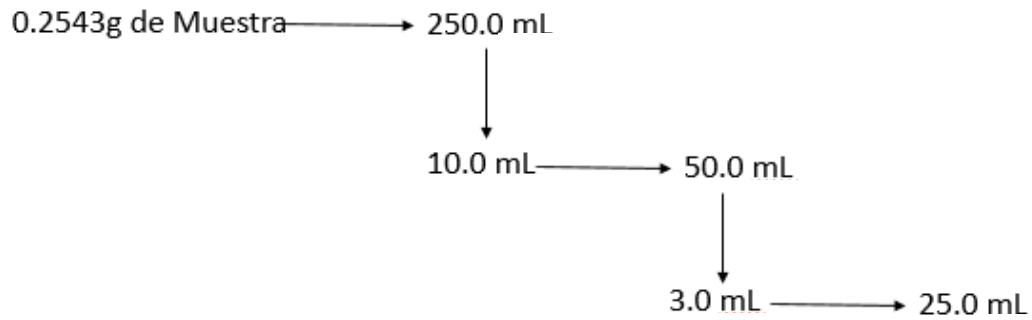


Figura N° 11 Esquema de dilución de Cemento Cessa Portland Verde

Calculo de factor de dilución de la muestra de Cemento Cessa Portland Verde

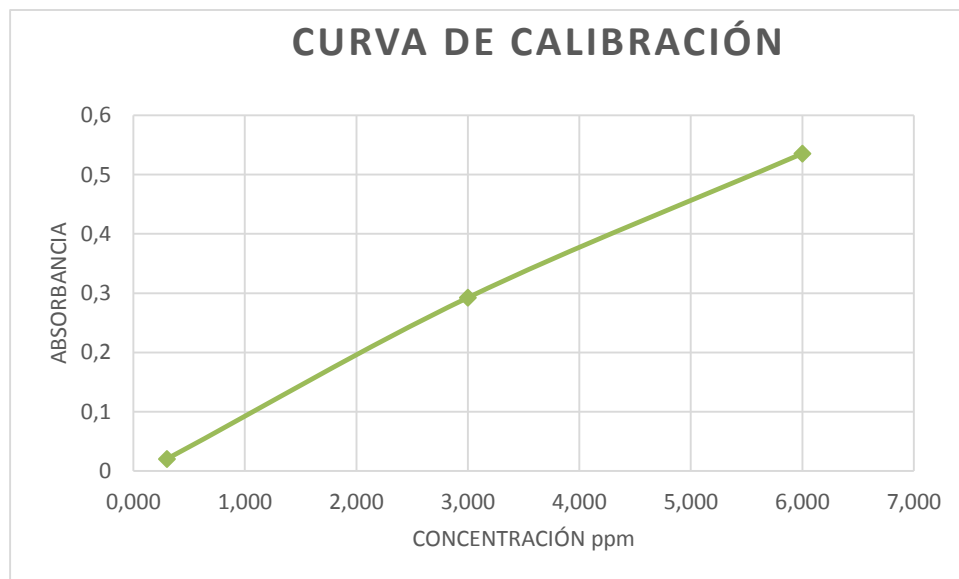
$$\text{Factor de Dilución} = \frac{\text{volúmenes hechos}}{\text{alícuotas tomadas}}$$

$$\text{Factor de Dilución} = \frac{(250.0)(50.0)(25.0)}{(10.0)(3.0)} = 10416.6666$$

Tabla N°3 CURVA DE CALIBRACION UTILIZADA EN EL METODO ESPECTROFOTOMETRICO

Concentración estándar (ppm)	Absorbancia
0.300	0.0201
3.000	0.2922
6.000	0.5353

Figura N° 12 Grafica de Curva de calibración de estándar de calcio utilizada en Análisis Espectrofotométrico de Absorción Atómica



ANEXO N°13
CALCULO DE PRECIPITADO DE OXALATO DE CALCIO
TEORICO(8)

CALCULO DE PRECIPITADO DE OXALATO DE CALCIO TEORICO.

Según la Norma Española UNE 2002 para Cementos, estos deben poseer un valor igual o mayor de 45% de óxido de calcio (8)

Cantidad de muestra a analizar: 0.5000g de Cemento Portland

Calculo de la cantidad de óxido de calcio en la muestra a analizar.

45.0 g de óxido de calcio -----100.0 g de muestra de Cemento Portland

X ----- 0.5000 g de muestra de Cemento Portland

X= 0.225 g de óxido de calcio en muestra.

Conversión de óxido de calcio (CaO) a Calcio (Ca):

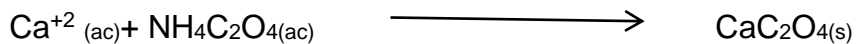
56.0 g de CaO ----- 40.0g de Ca

0.225g de óxido de calcio ----- **Z**

Z = 0.1607 g de Calcio en muestra a analizar.

Calculo estequiometrico de la cantidad de oxalato de calcio teórico en muestra de Cemento Portland

Partiendo de la siguiente reacción:



La reacción anterior se observa que al reaccionar el calcio con la solución de oxalato de amonio dará como resultado el precipitado de oxalato de calcio.

Relación para obtener el precipitado de Oxalato de calcio teórico:

Precipitado oxalato de calcio =

$$\frac{0.1607 \text{ g de Ca encontrado/muestra} \times 128.0 \text{ g de oxalato de Ca}}{40 \text{ g de Ca}}$$

Precipitado de CaC_2O_4 teórico = 0.5142 g de CaC_2O_4 a obtener en muestra de cemento.

ANEXO N°14
FOTOGRAFIAS PARTE EXPERIMENTAL



Figura N°13 Muestras de cemento tratadas con HCl (1:1)



Figura N°14 Espectrofotómetro de absorción atómica por llama

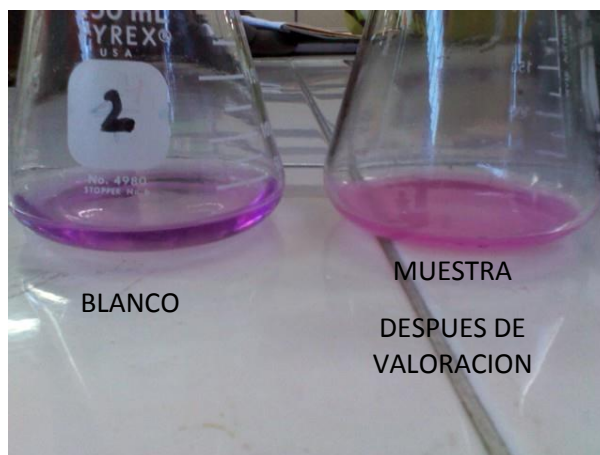


Figura N° 15 Valoración Complejométrica con EDTA 0.05 M



Figura N° 16 Demostración de viraje de color al realizar una valoración
Permanganométrica