

# Algunas consideraciones sobre la presencia de sulfuros metálicos en los áridos

Prof. Dr. DEMETRIO CASPAR-TEBAR

IETcc

## 1. INTRODUCCION

Los áridos minerales, materiales inertes que aglomerados por los productos resultantes de la hidratación de los cementos forman el hormigón, desempeñan un papel importante en las propiedades del mismo y, fundamentalmente, en su durabilidad.

Por regla general se pueden emplear como áridos todos aquellos materiales, naturales o artificiales, que poseyendo unas características físicas y mecánicas apropiadas no perturben ni afecten a los procesos de hidratación y endurecimiento de los cementos (1), siempre que sean compatibles con éstos bajo cualquier otra causa.

Los áridos naturales, gravas y arenas, proceden de la desintegración, natural o artificial, de rocas que no deben ser activas frente al cemento, ni frente a los agentes exteriores, tales como el aire, el agua, el hielo, etc. (2).

Las rocas que se utilizan para obtener áridos por machaqueo pertenecen corrientemente a granitos, basaltos, doleritas, calizas, dolomías —no siempre apropiadas (3)— y ocasionalmente cuarcita y diorita (4); además se pueden utilizar como áridos productos artificiales, subproductos industriales o productos fabricados especialmente para este fin.

Los áridos se consideran, en general, como inertes (2) (5), no debiendo experimentar alteraciones químicas o reacciones no favorables con los componentes del cemento en sus condiciones de uso (6); dentro de éstos cabe destacar los fenómenos de disolución de materiales solubles, de oxidación por los agentes atmosféricos (7), la reacción que a veces tiene lugar entre la sílice hidratada amorfa de ciertos áridos opalinos con los álcalis del cemento, etc.

Las características químicas de los áridos y su acción posterior en el hormigón no son objeto, generalmente, de la atención adecuada por parte de los usuarios; de aquí que consideremos conveniente resaltar su gran importancia por cuanto los áridos, aun siendo idóneos, pueden tener componentes que sufren cambios químicos o que reaccionan desfavorablemente con los compuestos hidratados del cemento produciendo expansiones, fisuras, roturas del hormigón, manchas, etc. o impidiendo el fraguado y endurecimiento del cemento (5) (8). Por otra parte, existen determinadas reacciones que favorecen las características mecánico-resistentes del hormigón y su durabilidad, que actúan sobre las armaduras, etc., reacciones, todas ellas, que no se consideran en el presente trabajo.

Las rocas que se utilizan como áridos presentan en numerosas ocasiones impurezas a base de compuestos de azufre, especialmente sulfuros y sulfatos metálicos, que afectan a la durabilidad de los hormigones fabricados con dichos áridos.

## 2. SULFUROS METÁLICOS

Los sulfuros, junto con los arseniuros y antimoniuros, constituyen una de las clases (segunda de la clasificación de Groth) más importantes en minería; la mayor parte son de brillo metálico y pesados, presentándose en filones y empapando rocas, o en pequeña cantidad formando parte de los componentes de las rocas eruptivas y metamórficas (9).

Los sulfuros metálicos se reconocen fácilmente sobre el carbón porque al dirigirles el dardo del soplete desprenden dióxido de azufre, lo mismo que al calentarlos en tubo abierto o cerrado; los que son atacables por ácidos minerales, como es el ácido clorhídrico, desprenden sulfuro de hidrógeno de olor desagradable; los que son atacables por el ácido nítrico se disuelven en parte o totalmente dejando esponja de azufre (9).

Los sulfuros metálicos más distribuidos en la corteza terrestre (10) son: piritas de cobre ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), piritas de hierro ( $\text{FeS}_2$ ), marcasita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), blenda ( $\text{ZnS}$ ), sulfuros que se pueden encontrar en las rocas carbonatadas (11).

### **Acción de los sulfuros metálicos presentes en los áridos sobre el hormigón**

A continuación se incluye, a título informativo, un conjunto de hechos recogidos de la bibliografía en donde se pone de manifiesto la acción nociva de determinados sulfuros sobre los productos hidratados del cemento; así como las especificaciones relacionadas con el empleo de áridos que contengan sulfuros, especificaciones que se han encontrado en las normas consultadas.

Es conocido que determinados sulfuros de hierro, como son la piritita (no todas) y la marcasita, se oxidan fácilmente por los agentes atmosféricos produciendo pigmentos de herrumbre y pérdida de la resistencia y coherencia de los minerales afectados; además se pueden producir compuestos ácidos que dan lugar a fenómenos que llevan consigo un aumento de volumen con proyección del material (12).

Midgley (13) da cuenta de la existencia de piritas reactivas y no reactivas, dando lugar las primeras, por una parte, a la aparición de manchas marrones de goetita y de hidróxido férrico en el hormigón y, por otra, a la formación de ettringita; fenómenos que atribuye a la oxidación de dichas piritas por el oxígeno del aire en presencia de humedad, produciendo iones sulfato e hidróxido férrico. Las reacciones mencionadas se facilitan por la presencia de agua de cal.

Rhoades y Mielenz (14) ponen de manifiesto que ciertos minerales inestables, como la piritita y la marcasita, son susceptibles de oxidarse, hidratarse y carbonatarse por la acción de los agentes atmosféricos, dando productos en forma de sulfatos y óxidos de hierro que producen un incremento de volumen; compuestos que, a su vez, pueden producir efectos perjudiciales en el hormigón: manchas, alteraciones de los aluminatos y silicatos hidratados del cemento, formación de sulfoaluminato cálcico, yeso y otros compuestos.

Hummel (15) indica que debe excluirse la utilización de la anhidrita, piedra de yeso, piritas, etc. como áridos para hormigones, pues todos ellos dan lugar a fenómenos de aumento de volumen y agrietamiento del hormigón. Por otra parte señala que las escorias

de caldera pueden contener yeso, sulfato magnésico, sulfatos alcalinos (menos frecuentes) y azufre de sulfuros (generalmente combinados con hierro, formando piritas) que se oxida lentamente en contacto con el aire y actúa entonces como sulfato nocivo.

Para Lea y Desch (16) la oxidación de las piritas o marcasitas también es causa de roturas bruscas o desconchamientos con algunos áridos. Las piritas pueden presentarse como reactivas o inertes, se pueden distinguir sumergiendo el mineral en agua de cal; la forma reactiva produce en plazos cortos de tiempo un precipitado de hidróxido ferroso que se oxida pasando a hidróxido férrico. Estas piritas reactivas se encuentran algunas veces en las graveras del Támesis, originan manchas oscuras en el hormigón y a veces abombamiento de la superficie; en las manchas oscuras se ha encontrado hidróxido férrico y sulfoaluminato cálcico.

Otra forma de inestabilidad presentada en las escorias de horno alto enfriadas al aire (16), fue atribuida por Guttman a un contenido alto de sulfuro ferroso. Dicha inestabilidad se traduce en una rotura rápida de la escoria que salta en el agua; inestabilidad que se puede determinar fácilmente sumergiendo trozos de escoria en agua durante 14 días. La presencia de sulfuro cálcico no es peligrosa a no ser que su contenido llegue a ser excesivo, en la escoria meteorizada puede tener lugar la oxidación de los sulfuros a sulfatos. La especificación inglesa BS 1047-1952 limita el contenido de azufre total.

Moum y Rosenquist (17) estudian el ataque del hormigón por sulfatos en la región de Oslo; ataque debido a la presencia en las pizarras de piritas y pirrotita que proceden de la descomposición de la piritas. La pirrotita, de naturaleza reactiva, por la acción del agua y del oxígeno atmosférico produce un depósito de jarosita  $[KFe_3(OH)_6(SO_4)_2]$  y de hidróxido de hierro, por una parte, y de sulfatos e hidróxido férrico con un pH ácido, por otra, dando lugar, posteriormente, a la formación de ettringita y a lesiones en el hormigón. Los cementos de bajo contenido en  $C_3A$  resisten el ataque de los sulfatos pero quedan sujetos a la acción del medio ácido producido.

Papadakis y Venuat (18) insisten en la necesidad de investigar la presencia de sulfuros y sulfatos en los áridos.

Valenta (19) señala la prohibición de usar áridos que contengan piritas; prohibición que también señala Cassinello (20).

Kleinlogel (21) considera a la piritas como una sustancia muy peligrosa para el hormigón; el empleo de arenas y gravillas procedentes de explotaciones mineras debe hacerse con precaución, pues muchas veces contienen sulfuros que pueden transformarse en sulfatos con los consiguientes peligros.

Junneman (22) en el Cahiers n.º 52 del CSTB, en donde se estudia el comportamiento del cemento en contacto con diferentes compuestos químicos, señala la tendencia que tienen los sulfuros a transformarse en sulfatos por la acción de la humedad y el oxígeno del aire, como sucede con las piritas.

La publicación del Centre de Formation de Technologie du Béton titulada "Cours Élémentaire de Technologie du Béton" (23), cuando trata de las características de tipo general que deben cumplir los áridos, señala que ciertas sustancias como los ácidos, sulfuros y sulfatos pueden dar lugar, en medio húmedo, a la descomposición del hormigón.

Zafra (24) considera que debido a la posibilidad de que los áridos produzcan fenómenos de aumento de volumen y agrietamiento en los hormigones se debe pensar en excluir de la utilización como áridos los minerales de anhidrita, yeso, piritas, carbón, lignito y cal viva.

Keil (25) asimismo menciona que también pueden ser sustancias agresivas los sulfuros contenidos en las escorias de horno alto o la piritas ( $FeS_2$ ) presente en los áridos, al convertirse por oxidación en sulfatos.

Biczok (26) incluye entre las materias que no deben existir o cuyo contenido debe ser muy escaso en los áridos, combinaciones de azufre y hierro. Los sulfuros son perjudiciales para el hormigón; cuando son solubles se oxidan en presencia del aire y del agua transformándose en sulfatos, como le sucede al sulfuro de hierro el cual se transforma en sulfato de hierro fácilmente soluble.

La publicación *Guide for The Protection of Concrete Against Chemical Attack by Means of Containings and Other Corrosion Resistant Materials* suministra una amplia información sobre la acción agresiva de las sales, entre las que incluye a los sulfuros, y otras sustancias agresivas (27).

Mach y Roca (28) dan cuenta del estado en que se encuentran los hormigones fabricados con áridos calizos que tenían impurezas de sulfuros de hierro así como de las lesiones y estudios realizados; en su trabajo, los autores, proporcionan la información general relacionada con 16 edificios o casos en los que han aparecido dichas lesiones.

Majo (29) en la comunicación presentada a las Primeras Jornadas de Durabilidad (IETcc, Madrid) estudia el efecto destructor que ha producido sobre un determinado número de hormigones la utilización de unos áridos calizos que tienen impurezas de sulfuros de hierro (pirita, marcasita y pirrotita).

Triviño (30) hace un estudio para determinar las causas que han producido las lesiones en hormigones hechos con árido calizo de color oscuro y con pequeñas inclusiones de pirita. En el árido extraído del hormigón ha encontrado una fracción negra que estaba compuesta por carbono grafitico, ortoclasa, anortita, cuarzo, calcita, mica, marcasita y pirrotita. Por otra parte, ha puesto de manifiesto la presencia de ettringita en la aureola blanquecina que tenía a veces el árido negro del hormigón y en la pasta hidratada de cemento que rodeaba a dicha fracción de árido. Según Triviño las grietas observadas en los hormigones se presentaban preferentemente en los exteriores y en zonas bien aireadas de las estructuras hechas con dichos hormigones, situación que ha favorecido la reacción de oxidación de la pirrotita.

La formación de ettringita la ha puesto de manifiesto el Dr. Triviño en probetas de hormigón fabricadas con el mencionado árido y con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y aluminato tricálcico.

Gomá (31) señala los efectos nocivos que producen en el hormigón los sulfuros, así como las causas a que son debidos, de tipo mecánico por el incremento de volumen que lleva consigo los productos oxidados de los sulfuros y de tipo químico dando lugar a la formación de sulfatos de calcio y sulfoaluminatos que reducen la durabilidad del hormigón. Los efectos de tipo mecánico los ha detectado en el hormigón al que hace referencia Mach y Roca (28).

La norma alemana DIN 4 226 (apartado 3) especifica que si se supone la existencia de compuestos de azufre en los áridos se realizará un análisis meticuloso, puesto que la forma de dichos compuestos son de importancia por su "perjudicibilidad". En general son perjudiciales los sulfuros, cuando se pueden oxidar dando acceso suficiente de aire y humedad al hormigón, así como los sulfatos solubles en agua. El contenido de compuestos de azufre en el árido se determina separadamente para los sulfuros y para los sulfatos; dicha norma admite de ambos compuestos como máximo el 1 %, expresados como  $SO_3$ .

La norma alemana DIN 4 030 incluye en el apartado 2 "Agresivos del hormigón; su acción" a los sulfuros insolubles (p. e. pirita, marcasita) que pueden, en contacto con el aire húmedo, oxidarse a sulfatos o ácido sulfúrico libre. Asimismo, en el apartado 4.2 "Suelos" incluye como un ensayo químico a los sulfuros, señalando que cuando el contenido de azufre de sulfuros es mayor de 0,01 % es necesario el dictamen de un experto.

La norma francesa NF-P 18-301 tolera que los áridos utilizados para hormigones de construcción puedan tener pequeñas cantidades de sulfato (yeso) y de sulfuros (piritas), siempre que el contenido total de azufre expresado como  $\text{SO}_3$  no sea mayor de 1 %, en peso; señalando que estas impurezas deben de estar distribuidas, en el árido, uniformemente y que los granos que las constituyen deben tener un volumen inferior a  $0,5 \text{ cm}^3$ .

La norma británica BS 882-1021 en el apartado "Quality of Aggregates" señala que los áridos no deben contener materiales perjudiciales como son las piritas de hierro. Del mismo modo la norma BS 1 047-1952 considera, en las escorias utilizadas como áridos, a los compuestos de azufre como perjudiciales; señalando que el contenido de los mismos, expresados como sulfuros, debe ser menor del 2 % en la escoria seca.

Las normas francesas NF P18-306 y NF P18-302 fijan el contenido de azufre en las escorias que se utilizan en la fabricación de hormigones; este contenido es igual o menor del 2 % en peso, expresado como sulfuros, y del 0,5 % expresado como sulfatos.

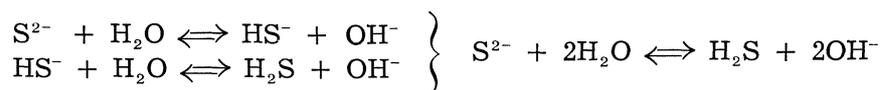
La Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado del MOP (EH-73) prohíbe el empleo de áridos que contengan nódulos de pirita.

### Solubilidad de los sulfuros metálicos en agua y en ácidos minerales

Los sulfuros de los metales alcalinos y alcalino-térreos son fácilmente solubles en agua; sin embargo, la mayor parte de los sulfuros de los restantes metales son poco o ligeramente solubles en agua.

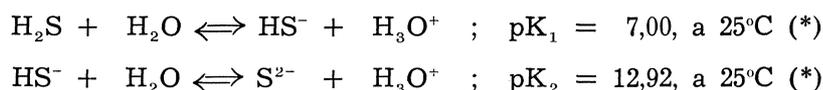
Dado que el ion sulfuro es una base fuerte (base conjugada del ácido sulfhídrico con una  $\text{pK} \approx 20$ ), tiene una gran avidez por los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , los sulfuros solubles en agua experimentarán, por consiguiente, cuando se encuentren en disolución acuosa la reacción de hidrólisis dando soluciones alcalinas y formando, en primer lugar, el ion sulfhídrico ( $\text{HS}^-$ ).

La reacción puede continuar dando lugar a la formación del ácido sulfhídrico, según los siguientes equilibrios:

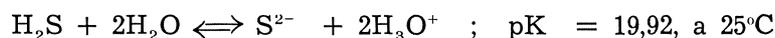


De aquí que la adición de ácidos minerales a las soluciones de sulfuros solubles lleve consigo el desprendimiento del sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), gas de olor desagradable y venenoso.

El sulfuro de hidrógeno, disuelto en agua, es un ácido muy débil que experimenta la ionización en dos etapas según:



obteniéndose el equilibrio final:



(\*) Constantes Termodinámicas según «Treat. on Analyt. Chem.» (Kolthoff, Elving y Sandell, edit. New York, 1959) parte I, vol. 1, pág. 432.

El ácido sulfhídrico es apreciablemente soluble en agua fría (2,6 l de gas en 1 l de agua a 20°C); cuando la disolución está saturada la concentración molar de H<sub>2</sub>S es, a la temperatura ambiente, constante e igual a 0,10 M. En estas condiciones se verifica:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = K [\text{H}_2\text{S}] \simeq 10^{-21}$$

dando lugar a una disolución ligeramente ácida,  $[\text{H}^+] \simeq 10^{-4}$ , que se oxida lentamente por el oxígeno del aire, transformándose el ion sulfuro en azufre elemental; como se puede observar la  $[\text{S}^{2-}]$  es función del pH del medio.

En la gráfica de la figura 1 en donde se ha representado la estabilidad de los sulfuros en función del pH (32), puede apreciarse que el ion sulfuro solamente existe en medio fuertemente básico, el ion sulfhidrato predomina en el intervalo de pH comprendido entre 7 ( $\text{pK}_1$ ) y 13 ( $\simeq \text{pK}_2$ ) y el ácido sulfhídrico subsiste, prácticamente, en medio ácido a pH inferior a 5.

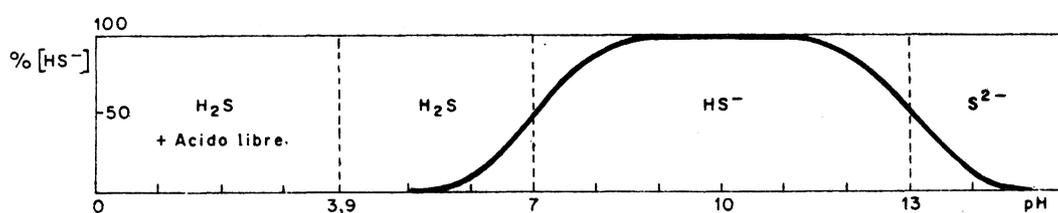
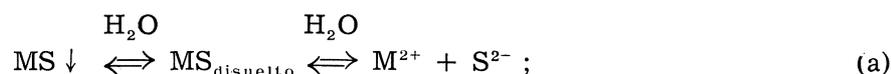


Fig. 1.—Estabilidad de los sulfuros en función del pH.

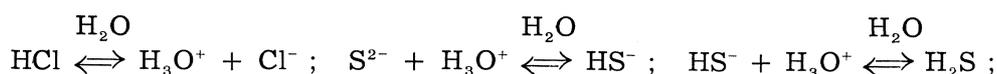
Los sulfuros metálicos poco o ligeramente solubles en agua se pueden disolver por ácidos minerales, como es el HCl, siempre que su producto de solubilidad ( $P_s$ ) sea  $\geq 10^{-24}$ . En efecto:

El equilibrio que tiene lugar en la disolución acuosa de un sulfuro metálico (MS) poco soluble en agua es:



equilibrio que viene regido por:  $P_s = [\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$

Si a la mencionada disolución se adiciona ácido clorhídrico, disminuyendo el valor del pH, puede suceder que los iones sulfuro reaccionen con los protones procedentes del ácido según:



disminuyendo, en este caso, la  $[\text{S}^{2-}]$  y solubilizando, por consiguiente, el sulfuro metálico; solubilización que se facilita hirviendo la disolución al desprenderse el sulfuro de hidrógeno formado.

La solubilidad del sulfuro metálico se puede medir determinando  $[M^{2+}]$  en la disolución (33); concentración que es igual a  $[S^{2-}]$  [equilibrio (a)]; debiendo cumplirse:

$$[M^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}] \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right]$$

de donde:

$$\text{Solubilidad} = [M^{2+}] = \sqrt{Ps} \cdot \sqrt{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}}$$

expresión que se ha representado gráficamente en la figura 2. Dicha expresión pone de manifiesto que:

- Para  $pH > pK_2$ , medio básico fuerte, los términos exponenciales son despreciables frente a la unidad y la solubilidad es mínima ( $[M^{2+}] \simeq \sqrt{Ps}$ ).
- Para  $pH = pK_2$ , se tiene  $[M^{2+}] \simeq \sqrt{2Ps}$ .
- para  $pH < pK_2$ , la solubilidad sigue una ley exponencial conforme disminuye el pH.
- para  $pH < pK_1$ , es decir para pH ácidos se pueden despreciar los términos  $1 + \frac{[H^+]}{K_2}$

siendo la solubilidad función de  $\sqrt{Ps} \cdot \frac{[H^+]}{\sqrt{K_1 K_2}} = \sqrt{Ps} \cdot \frac{[H^+]}{10^{-10}}$ , de tal modo

que si  $\sqrt{Ps}$  es muy pequeña la solubilidad varía rápidamente a pH ácidos; así para  $pH = 0$ , en los sulfuros solubles, con una solubilidad =  $10^{-2}$  M, se debe cumplir que  $\sqrt{Ps} \geq 10^{-12}$  o, lo que es lo mismo, que  $Ps \geq 10^{-24}$ .

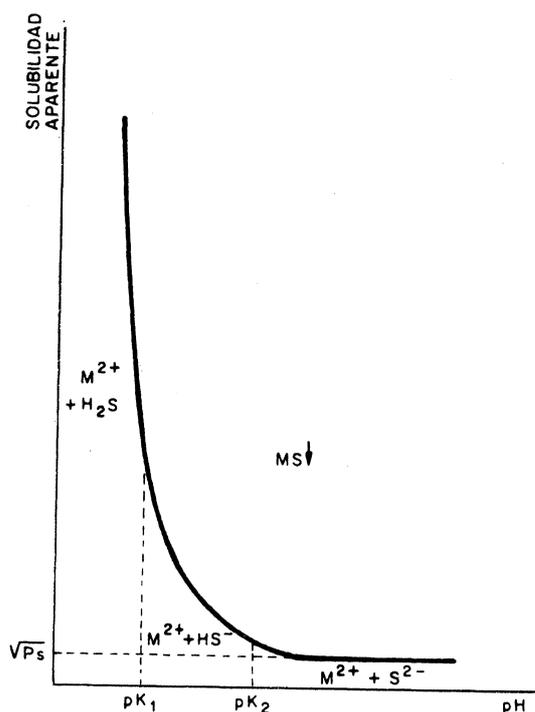


Fig. 2.—Solubilidad aparente de un sulfuro de un catión ( $M^{2+}$ ) en función del pH.

Los hechos descritos hacen que sulfuros metálicos como son el de mercurio ( $HgS$ ), el de cobre ( $CuS$ ), el de plomo ( $PbS$ ) y el de cadmio ( $CdS$ ), etc. con unas  $pK$  de 52-35,2-27,9 y 27,8 sean, prácticamente, insolubles en ácidos minerales.

En definitiva, para que un sulfuro metálico sea soluble en ácidos minerales fuertes debe proporcionar en disoluciones acuosas saturadas una  $[S^{2-}]$  igual o mayor que la que se precisa para que con los  $H_3O^+$ , procedentes del ácido mineral adicionado al medio, forme el  $H_2S$ .

Conviene señalar que en el caso de los sulfuros metálicos pueden estar presentes complejos o hidrosulfuros aniónicos que influyen en la solubilidad del compuesto considerado.

## Solubilidad de los sulfuros metálicos en ácidos oxidantes (ácido nítrico)

El anión sulfuro, además de sus propiedades precipitantes, es decir, de formar compuestos poco o ligeramente solubles en agua, es reductor de tal modo que se puede transformar en azufre o en anión sulfato. Para que esta reacción tenga lugar se precisa la acción de un agente oxidante con un potencial superior al correspondiente al sistema  $S/S^{2-}$  o  $SO_4^{2-}/S^{2-}$ .

La oxidación de los sulfuros, en presencia de agua, para dar azufre.



viene regulada por la expresión:

$$E = E_0 - 0,03 \log [S^{2-}] \quad E_0 = - 0,51 \text{ v } (*)$$

La concentración de ion sulfuro (moles/litro) es función de la solubilidad, o lo que es lo mismo del Ps, en agua del sulfuro metálico.

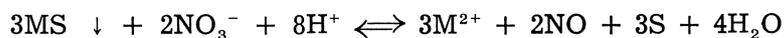
Cuanto menor sea  $[S^{2-}]$  el valor del potencial (E) es mayor y, por consiguiente, es más difícil que el ion sulfuro se oxide.

Los sulfuros de manganeso (II) p. e. y de hierro (II) húmedos con unos Ps del orden de  $10^{-10}$  y  $10^{-17}$ , respectivamente, se oxidan por el aire; sin embargo, el CuS con Ps  $\simeq 10^{-46}$  se oxida por la acción del  $HNO_3$  diluido hirviendo y el HgS con Ps  $\simeq 10^{-52}$  no se oxida por dicho ácido, una prolongada ebullición con ácido nítrico concentrado puede disolverlo pasando antes por una fase de nitrosulfuro (34) (35) y (otros).

El ácido nítrico, muy utilizado para solubilizar sulfuros metálicos, es oxidante tanto si se utiliza concentrado como diluido, de aquí que sólo consideremos, en el presente trabajo, a este ácido.

Para que el ácido nítrico pueda disolver a un sulfuro metálico se tiene que verificar que la  $[S^{2-}]$  en una disolución acuosa saturada del sulfuro metálico sea igual a la constante de estabilidad (Kc) del equilibrio (a); constante que tiene un valor pequeño, lo que hace que gran número de sulfuros metálicos sean solubles en dicho ácido. Por el contrario, cuando se trata de sulfuros metálicos que en una disolución acuosa saturada proporcionan una  $[S^{2-}]$  menor que Kc, no se disolverán.

Si se utiliza como oxidante  $HNO_3$  diluido [ $E_0 = + 0,96 \text{ v } (*)$ ] hirviendo, los productos resultantes de la reacción serán:



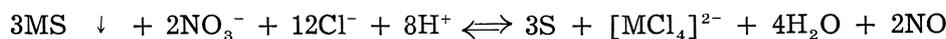
si se utiliza  $HNO_3$  concentrado se puede producir, en determinados casos, ion  $SO_4^{2-}$ ; reacción que se favorece por la acción del calor.

La desaparición de iones sulfuro desplaza el equilibrio del MS hacia la forma iónica hasta llegar a su completa disolución.

(\*) The Oxidat. Stat. of the Elem. and Their Potent. in Aqueous Solut. Latimer, W. M. Prent. Hall (1952), 2.ª Edit. tablas 84-85. Según Ayres «Anal. Quim. Cuant.» Edic. del Castillo (1970), págs. 708-709.

## Solubilidad de los sulfuros en otros medios oxidantes

Cuando  $[S^{2-}]$  es menor que  $K_c$  se precisan oxidantes más enérgicos como es el caso de fusiones alcalinas oxidantes ( $Na_2CO_3 + Na_2O_2$ ;  $NaOH + Na_2O_2$ ;  $Na_2CO_3 + KNO_3$ ;  $Na_2CO_3 + KClO_3$ , etc.), de disgregaciones oxidantes ( $H_2O_2 +$  medio amoniacal;  $HClO_4$ ;  $Br_2$  disuelto en  $Cl_4C + HNO_3$ ;  $Br_2 + HNO_3$ ;  $HCl + KClO_3$ , etc.), o la acción del agua regia, en determinadas condiciones, de tal modo que se cumpla:



en donde puede apreciarse que se une a la eliminación del ion sulfuro del medio la del catión formando un complejo estable.

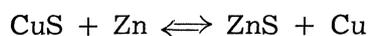
El ion sulfuro, en ciertos casos, se puede transformar en ion  $SO_4^{2-}$ ; transformación que se favorece por el calor y por la acción prolongada del agua regia.

## Solubilidad de sulfuros metálicos por otros procedimientos

Finalmente indicaremos que existen otros procedimientos para disolver sulfuros, entre los que cabe destacar los siguientes:

Combustión del sulfuro en una corriente de oxígeno, fenómeno que lleva consigo la formación de óxidos de azufre.

Transformación de los sulfuros metálicos poco o ligeramente solubles en ácidos minerales en otros solubles, como puede ser la reacción del sulfuro con un elemento metálico, p. e.:



siempre que el potencial normal del sistema  $Zn^{2+}/Zn$  sea mayor que el correspondiente al sistema  $Cu^{2+}/Cu$ .

## 3. DETERMINACION CUANTITATIVA DEL AZUFRE EN LOS SULFUROS METALICOS

El contenido de azufre en los sulfuros metálicos se puede determinar, dadas sus características químicas reseñadas en el apartado anterior, por distintas técnicas volumétricas, gravimétricas e instrumentales (36), (37), (38), (40).

### Determinación volumétrica

Las valoraciones volumétricas más usuales tienen como fundamento determinar el ion sulfuro (reductor) mediante una reacción redox, utilizando como agentes oxidantes disoluciones tipo de yodo, permanganato potásico, ferricianuro potásico, etc.

Las técnicas volumétricas se aplican, por regla general, a aquellos sulfuros solubles en ácidos minerales; sulfuros que por la acción de dichos ácidos generan  $H_2S$ , el cual se recoge en una disolución acuosa que contenga cationes (generalmente  $Cd^{2+}$  ó  $Zn^{2+}$ ) con los que precipita cuantitativamente el sulfuro correspondiente (método de evolución) (41) (42).

Cuando se trata de sulfuros metálicos poco o ligeramente solubles en ácidos minerales, éstos se pueden transformar en sulfuros metálicos solubles tratando dichos sulfuros con un elemento metálico que tenga un potencial normal (catión/metal) mayor que el correspondiente al del ion metálico del sulfuro, como se ha expuesto en el apartado anterior.

La piritita ( $FeS_2$ ) se puede transformar en  $FeS$ , soluble en ácidos minerales, calentándola en una atmósfera inerte en presencia de hierro, tratándola con cloruro estano y ácido clorhídrico, con mercurio y bromhídrico, etc.

Casi todos los sulfuros poco o ligeramente solubles en ácidos minerales se transforman en  $H_2S$  cuando se les trata con estaño metálico y  $HCl$  concentrado; Harding (55) utilizó estaño y  $HBr$ . Estos métodos permiten determinar con seguridad el azufre de sulfuros metálicos, poco o ligeramente solubles en ácidos, en presencia de sulfatos.

Otros procedimientos volumétricos se basan en determinar la acidez correspondiente al ácido sulfúrico formado, bien cuando se recogen los óxidos de azufre obtenidos en la tostación del sulfuro metálico en una solución de  $H_2O_2$  o bien cuando el sulfuro se trata con agentes oxidantes en medio ácido como sucede al atacar las piritas con  $HNO_3$  y bromo, o en determinar el exceso del catión  $Ba^{2+}$ , que no ha precipitado como  $BaSO_4$ , por medio de una volumetría de precipitación hidrolítica utilizando una disolución acuosa de  $K_2CrO_4$  (38).

Schwarzenbach y Flaska mencionan que Kivalo, Maurice y Bartels (39) determinan los sulfuros complexométricamente valorando por retroceso el  $Cu^{2+}$ , que no ha precipitado como  $CuS$ , con EDTA usando murexido como indicador; la disolución de la sai de cobre se prepara a partir de perclorato cúprico. Budensky (39) describe otro método complexométrico que consiste en precipitar  $CdS$  a partir de  $CdY^{2-}$ , posteriormente se valora el ion  $Y^{4-}$  con una disolución de  $Co^{2+}$  utilizando como indicador azul de metiltimol.

Del mismo modo se puede determinar complexométricamente el ion  $SO_4^{2-}$  obtenido por oxidación del ion sulfuro.

### **Determinación gravimétrica**

Las técnicas gravimétricas se basan en transformar cuantitativamente el ion sulfuro en sulfato, por la acción de agentes oxidantes, ion que se determina como sulfato bórico. El límite de sensibilidad de la reacción de precipitación es 100 p.p.m.

Los agentes oxidantes que normalmente se utilizan son los siguientes:

*Vía húmeda.*— $HNO_3$  concentrado y caliente;  $HNO_3$  fumante;  $HClO_4$ ;  $Br_2$  y  $HNO_3$ ; agua regia;  $H_2O_2$  en medio amoniacal (para  $H_2S$ ), etc.

*Vía seca.*—Fusión alcalina oxidante:  $Na_2O_2$ ;  $Na_2O_2$  y  $NaOH$ ;  $Na_2CO_3$  y  $NaNO_3$  ó  $KNO_3$ ;  $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$  y  $KNO_3$ ;  $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$  como fundente y  $KMnO_4$  posteriormente como oxidante.

*Combustión oxidante*, en corriente de oxígeno, recogiendo los óxidos de azufre formados en disoluciones acuosas oxidantes.

Cada método presenta ventajas e inconvenientes; así, las fusiones alcalinas oxidantes son métodos efectivos, pero introducen gran cantidad de cationes (sodio, potasio, etc.); la oxidación por vía húmeda que, generalmente, no introduce cationes es más lenta y la

presencia del catión del sulfuro, como puede ser el  $\text{Fe}^{2+}$  que se transforma en  $\text{Fe}^{3+}$ , produce fenómenos que impurifican el precipitado por coprecipitación. De aquí, que se deban tomar tanto en uno como en otro caso determinadas precauciones.

La combustión, en atmósfera de oxígeno, de los sulfuros da lugar a la formación de óxidos que se recogen en disoluciones acuosas oxidantes, agua oxigenada en medio amoniacal (48), agua oxigenada (43), etc. La combustión de los sulfuros corre el peligro de la contaminación cuando se usan llamas de gas para la calefacción, ya que los productos de la combustión suelen contener óxidos de azufre que pueden ser fijados por las soluciones y por los fundentes alcalinos; en este caso se recomienda hacer un ensayo en blanco o mejor utilizar calefacción eléctrica.

La determinación del ion sulfuro por gravimetría, como  $\text{BaSO}_4$ , se puede aplicar prácticamente a todos los sulfuros metálicos.

A continuación se incluye una relación de trabajos y técnicas, recopiladas de la bibliografía consultada, en donde se reseñan los agentes oxidantes más usuales aplicados, especialmente, al caso de piritas:

Kolthoff y otros (43) describen un procedimiento, para el caso de piritas, que utiliza como agente oxidante una solución de bromo y tetracloruro de carbono, completando el ataque posteriormente con  $\text{HNO}_3$  concentrado calentando en baño de vapor. La influencia del catión  $\text{Fe}^{3+}$  se elimina, previamente a la precipitación del  $\text{BaSO}_4$ , por intercambio iónico o reduciéndolo a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Birk, Wilke-Dörfurt y Wolff (44) recomiendan realizar la oxidación con una solución de tricloruro de yodo en ácido clorhídrico concentrado.

Treadwell (40) y Berl-Lunge-D'Ans (38) describen el método de Lunge, aplicado a piritas, el cual utiliza agua regia, calentando de un modo suave si la reacción no se inicia fácilmente. Si se produce un precipitado de azufre, hecho que generalmente sucede cuando el polvo es grueso, se disuelve añadiendo  $\text{KClO}_3$ . El catión  $\text{Fe}^{3+}$  se elimina como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  antes de realizar la precipitación del  $\text{BaSO}_4$ .

Clowes y Coleman (45) utilizan agua regia como oxidante,  $\text{HNO}_3$  concentrado y bromo; Charlot y Bézier emplean, asimismo,  $\text{HNO}_3$  o agua regia.

García de Paredes (46) para determinar el contenido de azufre total en las escorias siderúrgicas, describe un método que utiliza como oxidante bromo y  $\text{HNO}_3$  concentrado, precipitando posteriormente el ion sulfato como  $\text{BaSO}_4$ .

Otros autores, como Jeffery, mencionan el empleo de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HClO}_4$  para descomponer los sulfuros metálicos (47) (48).

La norma española UNE 22104, que tiene por objeto establecer un método para determinar el azufre tostable en piritas, minerales afines y residuos de su tostación, utiliza  $\text{KClO}_3$  y agua regia como oxidante, eliminando el  $\text{Fe}^{3+}$  como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  antes de precipitar el  $\text{BaSO}_4$ .

Berl-Lunge-D'Ans y Treadwell (38) (40) reseñan los métodos de Fresenius que utiliza la mezcla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{KNO}_3$  para disolver piritas, tomando la precaución de eliminar el exceso de fundentes, a veces se utiliza  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en vez de  $\text{KNO}_3$ , y de Boeckman que emplea, también para el caso de piritas, una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{KClO}_3$ ; mezcla que, asimismo, utiliza Jakob (49) para determinar el contenido de azufre en rocas que se encuentra, en su mayor parte, como pirita.

Kolthoff y otros (43) mencionan el método de Theobald (50), el cual emplea una mezcla de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  para descomponer sulfuros metálicos, como la pirita.

Parr, según Berl-Lunge-D'Ans (38) efectúa el ataque de la pirita con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  y una pequeña cantidad de ácido benzoico; Hempel, Höchnel y Glacer (38) así como otros autores recomiendan el empleo de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Gomá (51) describe un método para determinar los sulfuros y azufre total contenidos en áridos y hormigones, método que emplea  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en una primera etapa y posteriormente agua de bromo.

Para determinar el contenido de compuestos de azufre en rocas, Jeffery (47) utiliza  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  junto con una pequeña cantidad de  $\text{KNO}_3$ ; compuestos que también utilizan Berl-Lunge-D'Ans (38), Stand. Methods of Chem. Analys. (52), entre otros.

Voinovitch, Debras-Guedon y Louvrier (53) para determinar los sulfuros presentes en los silicatos señalan el empleo del fundente  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  y del oxidante  $\text{KNO}_3$ ; fundente que también menciona Charlot y Bézier (48) utilizando como oxidante, una vez hecha la fusión,  $\text{KMnO}_4$  en vez de  $\text{KNO}_3$ .

La norma española UNE 22 103, que tiene por objeto establecer un método para determinar el azufre total en las piritas, minerales afines y residuos de su tostación, utiliza la mezcla  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , separando el hidróxido férrico y el dióxido de silicio previamente a la precipitación del  $\text{BaSO}_4$ .

Gröger (54) encontró que al calentar la pirita con hierro fuera del contacto del aire, ésta se transforma en  $\text{FeS}$ , sulfuro soluble en ácidos minerales, dando lugar a la formación de  $\text{H}_2\text{S}$  que recoge en una disolución amoniacal de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Aplicación de técnicas instrumentales

Por último cabe citar que el contenido de ion sulfuro se puede determinar, bien al estado de sulfuro o de sulfato, aplicando diversas técnicas instrumentales, entre las que cabe citar las siguientes:

Potenciometría, precipitando los sulfuros con  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ ),  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\text{HgCl}_2$ ) ó  $\text{Pb}^{2+}$  [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] (56), tratando el ion sulfuro con una disolución de ferricianuro potásico en medio amoniacal tamponado (57); Polarografía (58); Colorimetría, determinando la intensidad del  $\text{PbS}$  del papel reactivo, del  $\text{CdS}$ , del nitroprusiato, de la dimetilglioxima férrica, etc. (59) (60); Conductimetría (61) (62); Nefelometría y turbidimetría (63) (64); fluorescencia de rayos X (65) (66); Cromatografía (67), etc.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- (1) HUMMEL, A.: Prontuario del hormigón. Palestra, pág. 69.
- (2) ARREDONDO, F.: Hormigones. Madrid (1972), pág. 15.
- (3) BICZOK, I.: La corrosión del hormigón y su protección. Ed. Hurmo. Bilbao (1972), pág. 129.
- (4) LEA, F. M. y DESCH, C. H.: La Química del Cemento y el Hormigón. Edit. Tip. Artística. Madrid (1960), pág. 565.
- (5) CALLEJA, J.: 1.<sup>as</sup> Jornadas de Durabilidad; Mat. de Const. Ultimos Avances (1973), 150-151, 158.
- (6) ANONIMO: Sixième Congrès de la FIP. Praga (1970), pág. 186.
- (7) Manual de Hormigón: Bureau of Reclamation, Edit. Dossat. Madrid (1962), pág. 87.
- (8) LEA, F. M. y DESCH, C. H.: loc. cit., pág. 577.
- (9) SAN MIGUEL, M.: Geología. Madrid, pág. 206.
- (10) FURMAN, N. H.: Stand. Method. of Chem. Anal. Edit. Furman; Princeton (1962); vol. I, pág. 1.003.

- (11) JEFFERY, P. G.: Chem. Meth. of Rock. Anal. Edit. Pergamon Press, Oxford (1970), pág. 414.
- (12) Manual del Hormigón; loc. cit. pág. 87.
- (13) MIDGLEY, H. G.: Magaz. of Conc. Res. (1958), 29, 75-78.
- (14) RHOADES, R. and MIELENZ, R. C.: Symposium on Mineral Aggreg. ASTM; Special Tech. Public. n.º 83 (1948), pág. 39.
- (15) HUMMEL, A.: loc. cit. págs. 71 y 73.
- (16) LEA, F. M. y DESCH, C. H.: loc. cit. pág. 572 y 577.
- (17) MOUM, J. and ROSENQUIST, Th.: Journal of the Amer. Conc. Inst. (1959), vol. 31, 3, 257-264.
- (18) PAPADAKIS, M. et VENUAT, M.: Fabrication et utilisation des Liants Hydrauliques, París (1966), página 240.
- (19) VALENTA, O.: V. Internat. Symp. on the Chem. of Cement; Tokyo (1968), part. III, pág. 202.
- (20) CASSINELLO, F.: Construcción. Edit. Rueda. Madrid (1974), pág. 117.
- (21) KLEINOGEL, A.: Influencias fisicoquímicas sobre los hormigones en masa y armados. Barcelona (1955), págs. 48, 247 y 258.
- (22) JUNNEMAN, J. de: Cahiers du C.S.T.B. (1961), 52, 20.
- (23) Varios autores: Cours Elementaire de Technologie du Béton. Cent. de Format. de Technol. du Béton. París (1971), pág. 27.
- (24) ZAFRA, I.: Cemento-Hormigón, (1975), 492, pág. 273.
- (25) KEIL, F.: Cemento. Edit. Técnicos Asociados. Barcelona (1973), pág. 302.
- (26) BICZOK, I.: loc. cit. pág. 127 y 448.
- (27) BICZOK, I.: loc. cit. pág. 441.
- (28) MACH, E. y ROCA, L.: 1.ªs Jornadas de Durabilidad; Mat. de Const. Ultimos Avances (1973), 150-151, 107-120.
- (29) MAJO, N.: 1.ªs Jornadas de Durabilidad, Mat. de Const. Ultimos Avances (1973), 150-151, 123-143.
- (30) TRIVIÑO, F.: Materiales de Construcción (1974), 153, 19-26.
- (31) GOMA, F.: Materiales de Construcción (1974), 156, 51-55.
- (32) BILLY, M.: Intr. à la Chimie analytique. París, Dunod (1968), pág. 29.
- (33) CHARLOT, G.: L'Analyse qualitative et les réactions en solution. París, Masson et Cie (1963), pág. 97.
- (34) CURTMAN, L. J.: Análisis Químico Cualitativo. Barcelona. Editorial Marín (1944).
- (35) BURRIEL, F., LUCENA, F. y ARRIBAS, S.: Química Análítica Cualitativa. Madrid. Editorial Paraninfo (1957).
- (36) AYRES, G. H.: Análisis químico cuantitativo. Ediciones del Castillo. Madrid (1970), págs. 166 y sig.
- (37) CHARLOT, G. et BÉZIER, D.: Méthodes modernes d'analyse quantitative Minérale. Masson et Cie. París (1948), pág. 590 y sig.
- (38) BERL-LUNGE-D'ANS, J.: Métodos de análisis químico industrial. Edit. Labor (1945), tomo II-1.ª parte, págs. 479 a 526.
- (39) SCHWARZENBACH, G. and FLASCHKA, H.: Complexometric Titrations. Edit. Methuen and Co Ltd. London (1969), pág. 314.
- (40) TREADWELL, F. P.: Tratado de Química Analítica. Análisis Cuantitativo. Edit. Marín; Barcelona (1942), págs. 303 a 323.
- (41) GARCIA DE PAREDES, P.: Los conglomerantes siderúrgicos. Manuales y normas del IETcc. Madrid, página 13.
- (42) Pliego de condiciones para la recepción de conglomerantes hidráulicos. PCCH-64. Normas y Manuales del IETcc. Madrid, 3.ª edición (1972).
- (43) KOLTHOFF, J. M., SANDELL, E. B., MECHAN, E. J. y BRUCKENSTEIN, S.: Análisis Químico cuantitativo. Buenos Aires (1972), págs. 637-639.
- (44) BIRK, WILKE-DÖRFUT y WOLFF: Según Ber-Lunge-D'Ans. Loc. cit. pág. 481.
- (45) CLOWES, F. and COLEMAN, J. B.: Quant. Chem. Analysis. Edit. J. and A. Churchill, London (1905), página 298.
- (46) GARCIA DE PAREDES, P.: loc. cit. pág. 13.
- (47) JEFFERY, P. G.: loc. cit. pág. 418.
- (48) CHARLOT, G. et BÉZIER, D.: loc. cit. págs. 592-594.

- (49) JAKOB, J.: Guía para el análisis químico de las rocas. Edit. Instituto Alonso Barba (CSIC). Madrid (1944), pág 77-79.
- (50) THEOBALD, L. S.: *Analyst* (1942), 67, 288 ,según KOLTHOFF y otros. Loc. cit. pág. 637.
- (51) GOMÁ, F.: loc. cit. pág 54.
- (52) FURTMAN, N. H.: *Standard Methods of Chemical Analysis*; loc. cit. pág. 1.006.
- (53) VOINOVITCH, J. A., DEBRAS-GUEDON, J. et LOUVRIER, J.: *L'Analyse des silicates*. Edit. Hermann (1962), páginas 483-486.
- (54) GRÖGER, según TREADWELL, F. P.: loc. cit. pág. 320.
- (55) HARDING, según TREADWELL, F. P.: loc. cit. pág. 322.
- (56) BERL-LUNGE-D'ANS, J.: *Métodos de análisis químico industrial*. Edit. Labor (1946); Tomo I, pág. 508-509.
- (57) CHARLOT, G.: *Bull. Soc. Chim.* (1939), 6, 1.447 Ref. Charlot et Bézler, loc. cit. pág. 590.
- (58) CANTERFORD, D. R.: *Analyt. Chem.* (1975), 1, 88-92.
- (59) CHARLOT, G. et BÉZIER, D.: loc. cit. pág. 592.
- (60) CHARLOT, G.: *Dosages colorimétriques des éléments minéraux*, Edit. Masson et Cie (1961), págs. 328-329.
- (61) MONTOYA, A.: Tesina, Facultad Ciencias, Universidad Complutense. Madrid (1964).
- (62) MATYUSCHECK, F.: *Rev. des Mat. de Const.* (1954) 464-465, págs. 137-146 y 181-184.
- (63) BLONDIAU, L.: *Rev. des Mat.* (1947), marzo-abril-mayo-junio-julio, págs. 162-165, 195-198, 227-230, 259-261, 284-286.
- (64) SKOOG, D. A. and WEST, D. M.: *Principes of Instrumental Analysis*. Edit. Holt, Rinehart and Winston, inc. (1972), págs. 245-247.
- (65) HURLEY, R. G. and WHITE, E. W.: *Analyt. Chem.* (1947), 14, 2.234-2.237.
- (66) PUIG MONTRAVETA, J.: *Mat. de Const.* (1947), 155, 91-103.
- (67) BRUNER, F., CICCIOLO, P. and DI NARDO, F.: *Analyt. Chem.* (1975), 1, 141-143.