Materiales de Construcción Vol. 24, nº 155
Julio, agosto,septiembre de 1974

617-136

Método rápido de análisis de anhídrido sulfúrico

JUAN PUIG MONTRAVETA, Licenciado en Ciencias Químicas
Jefe de Laboratorio de CEMENTOS MOLINS, S. A. (Barcelona)

INTRODUCCION

El clínker de cemento portland molido sin adición alguna da un cemento que fragua inmediatamente, y la escoria de alto horno, molida asimismo sin adición, nos proporciona un producto que fragua muy lentamente. Ambos requieren la adición de un retardador o de un acelerante que les regule su fraguado. El sulfato cálcico, ya sea en forma de sulfato cálcico dihidratado o yeso ($CaSO_4.2H_2O$) o como sulfato cálcico anhidro o anhidrita ($CaSO_4$), actúa como regulador de fraguado en los dos casos, y por ello se añade en la molienda de los cementos portland, siderúrgicos, sobresulfatados, puzolánicos, etc.; todo lo cual obliga a que el sulfato cálcico deba considerarse como materia prima para la producción de todos los cementos, a excepción del cemento aluminoso fundido.

La acción del sulfato cálcico sobre el tiempo de fraguado de los cementos ha sido ampliamente comentada en todos los libros que tratan de la química del cemento, (1), (2), (3) y (4).

Existen muchas opiniones acerca de la cantidad idónea de yeso que debe añadirse al clínker, expresado en forma del contenido ideal de SO_3 en el cemento, la cual varía en función de distintas variables del clínker o del cemento: contenido en aluminato tricálcico, finura del cemento, tiempo de fraguado deseado, resistencias mecánicas iniciales, etc. Pero ha sido comprobado unánimemente que una adición excesiva de yeso en el cemento puede producir entumecimientos intensos que conducirían finalmente al fenómeno de la expansión, indeseable en todo cemento.

Por este motivo, en la normativa que cada país posee sobre la calidad de los cementos, al referirse a sus características químicas, está definido un límite superior a la adición de yeso, expresado en forma del contenido en anhídrido sulfúrico o SO_3 máximo que cada tipo de cemento puede poseer.

Ello obliga a los fabricantes de cemento a establecer un riguroso control de calidad con respecto a la adición de yeso en la molienda de cemento, analizando con la máxima frecuencia posible el contenido en SO_3 del mismo.

Por otra parte, el contenido en azufre de las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento y el inevitable alto contenido que en dicho elemento presentan todos los combustibles, y de un modo especial el fuel-oil pesado que es el más empleado actualmente en las fábricas de cemento, y que se caracteriza por un elevado contenido en azufre, conducen a una inevitable presencia del mismo en el clínker, que expresado en forma de SO_3 puede llegar a alcanzar y a veces superar porcentajes del 1 %, y cuyo contenido condicionará la cantidad de yeso a añadir al clínker durante su molienda a cemento para no sobrepasar el valor máximo permitido en la normativa oficial cementera.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

De lo citado hasta el presente se deduce que el control del contenido en SO_3 del clínker, y especialmente del cemento, es imprescindible en toda fábrica de cemento. Y que si dicha determinacion no se realiza con más frecuencia es por la lentitud de los métodos químicos tradicionales o porque los métodos basados en análisis físicos (tipo Rayos X y otros) requieren de un instrumental muy costoso. Y a veces ello obliga a ir a la obtención de cementos con pobres contenidos en anhídrido sulfúrico, muy por debajo del porcentaje considerado como ideal, a fin de no sobrepasar los máximos permitidos por las normas.

El objeto del presente trabajo es la enumeración de los distintos métodos de análisis de sulfatos, ya sean de fundamento químico, físico o físico-químico, y a continuación describir un nuevo método de análisis, basado en un intercambio iónico al pasar la solución con sulfatos a través de una resina, y que se caracteriza por ser de gran rapidez y exactitud y no precisar apenas de instrumentación. Como complemento, se detallarán los resultados obtenidos en los análisis de determinación de anhídrido sulfúrico de distintas muestras de clínker portland y cemento portland, aplicando como métodos de análisis el gravimétrico tradicional, la fluorescencia de rayos X y el método descrito en este artículo.

DISTINTOS METODOS DE ANALISIS DE SULFATOS

La mayoría de los métodos analíticos existentes se basan en la precipitación específica del ion sulfato, normalmente en forma de sulfato bárico ($BaSO_4$), y posterior determinación cuantitativa del mismo por gravimetría, volumetría, colorimetría, nefelometría, o turbidimetría.

Por lo general son métodos lentos, pues requieren una puesta en solución de los sulfatos presentes en un cemento, operación que suele ser lenta y a veces además compleja, y la valoración final tampoco es, en la mayoría de los métodos, excesivamente rápida.

Gravimetría

Dicho método suele ser el normalizado para la determinación del anhídrido sulfúrico en el análisis químico de los cementos portland, (5), (6) y (7).

Una vez puestos los sulfatos en solución se precipitan como $BaSO_4$, que posteriormente sufre un proceso de digestión del precipitado que requiere de 12 a 24 horas, manteniéndolo a una temperatura ligeramente inferior a la de ebullición, para después proceder a su filtración, incineración y calcinación. Según dicho sistema, el resultado del análisis se conocerá, como mínimo, el día siguiente. Por lo tanto, es un método totalmente inoperante para el control de calidad de un proceso continuo.

Sólo algunas normas, (6), permiten que el período de reposo sea menor, de unas 3 horas como mínimo, pero admiten ya de antemano que los resultados que se obtendrán serán posiblemente menores que la realidad, por lo cual en casos de duda o disparidad de resultados con otro laboratorio será imprescindible dejar el precipitado en reposo durante las 12 a 24 horas que prescribe la norma. Las 5 ó 6 horas que, como mínimo, requiere dicho método, lo hacen desaconsejable para el control de la molienda de cemento.

Se ha recomendado utilizar ayudantes de precipitación o de coagulación del precipitado, (8), del tipo de agar-agar o del ácido pícrico, a fin de acelerar el tiempo del análisis. No se dispone de referencias del empleo de dichas técnicas en los análisis de cementos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Volumetría

Una vez puestos en solución los sulfatos a analizar, en el presente método la determinación cuantitativa de los mismos se hace por titulación volumétrica, según alguna de las siguientes técnicas, (8):

Adicionando $BaCl_2$ y aplicando el método de la alta frecuencia, con un aparato apropiado.

Precipitando el SO_3 presente en forma de $BaSO_4$ o de $PbSO_4$, disolviendo el precipitado formado con exceso de complexona (EDTA), y valorando dicho exceso frente a $MgCl_2$ utilizando Negro de Ericromo T como indicador.

Mediante valoración potenciométrica con $Pb(NO_3)_2$ en presencia del sistema redox formado por ferrocianuro-ferricianuro, empleando electrodos de platino y de plata, y añadiendo alcohol etílico para disminuir la solubilidad de $PbSO_4$ formado.

Ninguno de dichos métodos ha sido empleado en el análisis de cementos, al menos en forma normalizada.

Colorimetría

Una vez puesto el sulfato en solución, ésta se hace pasar a través de una resina de intercambio ácido fuerte, y después se le añade cloranilato bárico, con lo que se forma ácido cloranílico, en forma más o menos ácida según el pH del medio:

$$SO_4^{=} + BaC_6Cl_2O_4 + H^+ \rightarrow BaSO_4 + HC_6Cl_2O_4^-$$

Dicho ácido posee una coloración específica, amarilla o púrpura, en función del pH del medio.

La medida de la intensidad de absorción puede efectuarse con un fotocolorímetro a 332 nm (nanometros o milimicras) o a 530 nm. El límite de detección para la primera longitud de onda es de 0,06 ppm y permite determinar entre 0,06 y 2 ppm; con la segunda el campo de trabajo abarca de 2 a 400 ppm, (8).

Nefelometría y Turbidimetría

Siendo ambos métodos poco conocidos, se da en lo que sigue una breve descripción de los fundamentos de los mismos.

Pequeñas cantidades de algunos compuestos insolubles pueden prepararse en un estado de agregación tal que den suspensiones moderadamente estables, cuyas propiedades ópticas varían con la concentración de la fase dispersa. Cuando la luz pasa a través de la suspensión, parte de la energía radiante incidente se disipa por absorción, reflexión y refracción, y el resto es transmitida.

La medida de la intensidad de la luz transmitida como función de la concentración de la fase dispersa, es el fundamento del análisis turbidimétrico.

Cuando la suspensión es observada en ángulo recto respecto a la luz incidente aparece una opalescencia debida a la reflexión de la luz por las partículas de la suspensión (efecto Tyndall), en forma difuminada e irregular, motivo por el cual se utiliza el término luz difusa para referirse a esta opalescencia.

La medida de la intensidad de la luz difusa (en ángulo recto respecto a la luz incidente) como función de la concentración de la fase dispersa es el fundamento del análisis nefelométrico, usado por su alta sensibilidad para suspensiones muy diluidas.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Ambas determinaciones suelen realizarse por medios visuales directos, si bien normalmente se precisa de la ayuda de colorímetros fotoeléctricos.

Refiriendo dichos métodos a los análisis específicos de sulfatos, la nefelometría se basa en la variación de la altura de la suspensión de $BaSO_4$, atravesada por un flujo luminoso de intensidad constante, mientras que la turbidimetría se fundamenta en la variación de intensidad de un flujo luminoso que atraviesa un espesor constante de $BaSO_4$.

Ambos métodos requieren de una gran exactitud en la reproducibilidad de las condiciones ambientales: temperatura, velocidad de precipitación, estado de las superficies de los recipientes, intensidad luminosa de las lámparas, tiempo transcurrido al realizar la determinación, etc.

La turbidimetría ha sido aceptada como método alternativo en la determinación de sulfatos en cementos por una normativa americana, (7).

Recientemente ha aparecido una publicación sobre un método automatizado para la medición turbidimétrica, permitiendo según el autor, una gran rapidez, exactitud y reproducibilidad del método, (9).

Fluorescencia de rayos X

La preparación de la muestra de clínker o cemento para ser sometida a la determinación de sulfatos por fluorescencia de rayos X puede realizarse en forma de pastilla prensada, con o sin molienda fina, o bien en forma de perla de bórax. El primero de dichos métodos proporciona resultados más reproducibles, ya que en la forma de perla fundida puede haber pérdida de azufre en cantidades aleatorias, dependientes de la temperatura alcanzada y del tiempo de duración de la fusión, y que terminan falseando los resultados, y dando, por tanto, una falta de reproducibilidad del método.

Tanto en clínker como en cemento no se cree necesario recurrir a la molienda fina, con ayuda de un molino vibratorio, ya que los resultados obtenidos sin la misma son suficientemente exactos y reproducibles, y además, la limpieza del contenedor del molino vibratorio, cuando se utiliza para la molienda de cemento, es harto difícil.

En nuestro caso, éste es el método de análisis del control del proceso de la molienda de cemento, y el tiempo que requiere la preparación de muestra y análisis no sobrepasa los 5 minutos, realizando una doble determinación analítica del SO_3.

El equipo de análisis utilizado es un espectrómetro multicanal automático de fluorescencia de rayos X, marca Philips, modelo PW-1270. Las condiciones de trabajo son:

— Tubo de rayos X		con anticátodo de cromo.
— Potencia del tubo		50 kV y 50 mA.
— Tensión del detector de *S*		1.650 V.
— Tipo de detector de *S*		proporcional de flujo.
— Colimador primario		450 micras.
— Cristal		de P.E. (penta erititrol).
— Ventana del detector		6 micras, mylar.
— Condiciones de discriminación	atenuación	32.
	ventana	40.
	nivel mínimo	30.
— Método de análisis		absoluto.
— Tiempo de análisis		40 segundos.
— Análisis		realizado por duplicado.
— Angulo del detector		$2\theta = 75{,}5°$.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

La preparación de muestra, en forma de pastilla, se hace en una prensa semiautomática Herzog, trabajando con una presión de 35 Mp y una duración de prensado de 30 s. No se requiere ningún tipo de cápsula o contenedor de muestra. Se emplea un aglomerante, al 10 % de la muestra, y mezclado íntimamente con ella: la cera C micropolvo de Hoechst.

Por tratarse de un método físico debe procederse a la calibración del mismo con muestras de análisis conocido. Además, se viene realizando una contrastación del calibrado mediante comparación de resultados de muestras medias diarias de molienda y expedición de cemento, que son analizadas por fluorescencia de rayos X y por vía química (utilizando el método de la resina).

METODO RAPIDO DE ANALISIS DE ANHIDRIDO SULFURICO

Fundamento

El principio de este nuevo método consiste en pasar el ion sulfato a solución y luego ésta atraviesa una columna de intercambio iónico, bajo forma catiónica de hidrógeno, dando una cantidad equivalente de ácido sulfúrico, el cual es valorado con una solución normalizada de hidróxido alcalino.

El método, inicialmente concebido para la determinación de SO_3 en el cemento portland, ha sido modificado para poderlo también aplicar a otros materiales, en los cuales el ion sulfato está presente en forma soluble o extraíble. El ion sulfato, en combinación con estroncio o bario, por ejemplo, no puede determinarse por este procedimiento.

El ion sulfato pasa a solución, junto con otros de los más solubles constituyentes de la muestra, por medio de agitación en frío con una solución saturada de ácido bórico. En el caso de análisis de un clínker o cemento portland, alrededor de un 20 a 30 % de la muestra, incluyendo todo el sulfato presente, se disuelve en el proceso de extracción.

El ácido bórico pasa a través de la columna intercambiadora de iones junto con el ácido sulfúrico que se forma, pero, siendo el ácido bórico muy débil como ácido, debe elegirse un indicador ácido-base apropiado para que no interfiera en la valoración del ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos para clínkeres y cementos portland muestran una muy buena reproducibilidad, y la máxima divergencia con los resultados obtenidos por el método tradicional de gravimetría es de 0,10-0,15 % en SO_3.

Reactivos

Se utilizan los siguientes:

Solución saturada de ácido bórico

La solubilidad del ácido bórico en agua destilada es del 4 % a 15°C, y aumenta rápidamente al hacerlo la temperatura (su solubilidad a 30°C es del 6,35 %).

Se prepara la solución pesando 60 g de ácido bórico que se vierten en un matraz de 1 litro, al que se añade agua hasta el enrase. Queda parte del ácido bórico sin disolver. Se emplea la solución que sobrenada.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Indicador ácido-base

A fin de realizar la determinación del ácido sulfúrico presente, sin que interfiera el ácido bórico, el indicador debe virar a un pH 4,5 aproximadamente. Por ello, los indicadores que pueden utilizarse en esta valoración son:

a) Verde de bromocresol, en solución acuosa o alcohólica al 0,2 %. Posee una zona de viraje algo más extensa, entre pH 3,8 a 5,4, pero es suficientemente precisa para esta valoración. El punto de neutralización se reconoce por pasar la solución del color amarillo al azul.

b) Indicador mixto, que posee un punto de viraje a pH 4,3. Se puede preparar con 1 parte de verde de bromocresol al 0,1 %, en solución acuosa o alcohólica, y con 1 parte de rojo de metilo al 0,1 %, en solución acuosa o alcohólica. El viraje, muy nítido, es de color rojizo a verde azulado.

c) Indicador mixto, listo para el empleo, en forma de solución, de la British Drug House, el B.D.H. 4,5. El cambio de color se produce desde el color anaranjado, pasando por un gris, y gris-azulado, hasta alcanzar un nítido color azul a pH 5,0.

Resina de intercambio iónico

La más adecuada, granulométricamente hablando, es la que posea un diámetro de 0,2 a 0,5 mm, ya que así permite un rápido paso de la solución a través de la columna intercambiadora.

La resina de intercambio iónico que se utiliza es una resina sulfonada, en su forma hidrogenada. Normalmente se trata de poliestirenos sulfonados.

Es suministrada en forma sódica y debe convertirse en forma hidrogenada al preparar la columna para su uso. La resina de la columna es activada pasando a través de ella unos 100 ml de ácido clorhídrico (HCl, 3 N), y lavándola, a continuación con agua destilada hasta liberarla de ácido, obteniendo un pH mayor de 4,5, lo que se comprueba con el indicador ácido-base que se utilice o bien comparando su pH con papel indicador.

Para explicar el funcionamiento de la resina, ésta se designará con el nombre de RESINA, y el grupo sulfónico como $-SO_3H$. La representación abreviada de la resina en su forma hidrogenada, o de ion hidrógeno, es la siguiente: RESINA-SO_3H.

La forma como la resina reacciona con los sulfatos, concretamente con el sulfato cálcico, es:

$$2\text{RESINA-}SO_3H + CaSO_4 \rightarrow (\text{RESINA-}SO_3)_2Ca + H_2SO_4$$

Es decir, libera una cantidad de ácido sulfúrico equivalente a la cantidad de sulfato presente, y éste es valorado después con solución de hidróxido alcalino.

Las resinas comerciales que pueden utilizarse son:

Permutit 225 ó Zeo — Karb	de Permutit Co.
Duolite C- 20	de Chemical Process Co.
Dowex 50 X-8	de Dow Chemical Co.
Amberlite I.R. 120	de Rohm an Haas Co.
Lewatit S. 100	de Bayer.
Wolfatit K.P.S. 200	de V.E.B. Farben Fabriken.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

En el momento de su elección, además de tener presente su forma y granulometría, deben preferirse aquéllas cuyo color o tonalidad varíe a medida que vaya agotándose, pues así indicará cuándo debe regenerarse a la forma hidrogenada, pasándole ácido clorhídrico.

Como el proceso operatorio de la resina consiste en atrapar iones calcio, y otros cationes presentes por la extracción con ácido bórico, reemplazándolos por iones hidrógeno y convirtiendo dichos aniones en ácidos libres, la capacidad de la columna está limitada en función de la cantidad de resina presente en la misma y el grado de extracción del ácido bórico en las distintas muestras.

En nuestro caso, utilizando unos 65-70 m*l* de resina, en el tipo de columna que posteriormente se describirá, y teniendo en cuenta que el ácido bórico extrae de un 20 a un 30 % de la muestra de cemento o clínker utilizada, la columna sólo sirve para unas 10 a 12 determinaciones como máximo (agotándola tan sólo en sus 2/3 partes). El agotamiento de la resina puede seguirse fácilmente por el cambio de color o de tonalidad de la misma, si este punto se tuvo en cuenta en el momento de su elección. Entonces es necesario proceder a una regeneración de la misma, operación que se efectúa exactamente de la misma forma a como se realiza su activación inicial.

Con dichas precauciones la columna puede funcionar al menos unos 6 meses, sin que sea necesario reemplazar la resina, realizando hasta unas 3 a 5 regeneraciones semanales.

En muchas ocasiones es obligado reemplazar la resina utilizada por otra nueva, por la fragmentación de los granos de la misma, que alarga excesivamente el tiempo de paso de la solución a través de la resina.

Solución valorada de hidróxido sódico

Se prepara una solución de NaOH 0,1 N de acuerdo con las normas habituales, y se valora frente a un ácido sulfúrico de la misma normalidad, y de factor conocido. Para dicha titulación se utilizará el indicador ácido-base que se emplee en este método, alcazando en el punto final el cambio de color característico del tipo de indicador utilizado.

La solución debe guardarse, preferentemente, en una botella de plástico.

La concentración de la solución debe ser contrastada al menos una vez a la semana, y corregir su factor si varía.

Aparatos

Aparte de los típicos recipientes de laboratorio, se precisan:

Agitador

Ya que la muestra debe ser sacudida o agitada con la solución de ácido bórico, durante 10 ó 20 minutos, un aparato mecánico se hace imprescindible. Un agitador magnético es el aparato más aconsejable.

Columna de intercambio iónico

Se trata de un tubo de vidrio vertical, de unos 35 mm de longitud y unos 12 mm de diámetro, teniendo una salida en la parte inferior de unos 5 mm de diámetro. La parte baja de la misma, de unos 12 a 15 cm, se llena con una resina del tipo antes citado, y en el fondo se

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

colocan unos tubos semicapilares para su retención. El orificio de salida puede estar al final de un cuello de cisne, de tal manera que la salida corresponda con el nivel del lecho de la resina, para así evitar que se drene dicho lecho. El volumen de líquido necesario para llenar la columna a este nivel es de alrededor de 5 m*l*, de forma tal que la columna sea fácilmente enjuagada. La sección vacía de la columna permite la acumulación del líquido procedente de la filtración, tras la extracción con ácido bórico.

Dicha columna puede ser sustituida por una simple bureta de unos 100 m*l* de capacidad, no necesariamente calibrada. En la parte inmediatamente superior al grifo se coloca un poco de lana de vidrio que retiene a la resina, colocada inmediatamente encima. El volumen de resina es de unos 65 a 70 m*l*.

Procedimiento operatorio

Descripción del procedimiento

Se pesa una determinada cantidad de muestra, variable en función de su contenido en SO_3, y que se precisará más tarde. Se introduce en un vaso erlenmeyer bajo, de 100 m*l*, de boca estrecha. Se añade un determinado volumen de solución saturada de ácido bórico, se tapa el erlenmeyer con un tapón de goma, y se agita la suspensión en un magnetoagitador el tiempo preciso.

Después del período de agitación, en frío, de la suspensión de muestra y ácido bórico, el contenido del erlenmeyer es filtrado a través de un papel de filtro de 9 cm de diámetro, tipo Watman n.º 41, Albet 240, o equivalente.

La filtración se realiza directamente sobre la columna con la resina intercambiadora de iones. Se lava el erlenmeyer con agua destilada y fría hasta que quede bien limpio y después se procede a lavar la bureta o columna, vertiendo agua destilada sobre el embudo con el filtro hasta que el líquido que sale de la columna posea un pH superior a 4,5, lo que se consigue normalmente después de haber obtenido unos 250 m*l* de líquido, que al pasar por la columna es recogido sobre un matraz erlenmeyer de unos 300 ó 400 m*l*. Seguidamente se valora con solución normalizada de hidróxido sódico, usando como indicador ácido-base uno de los ya citados.

Si se empleó el verde de bromocresol como indicador, el punto de viraje será aquél en que cambie el color de amarillo a azul nítido, al alcanzar un pH de 5,4.

Si se empleó el indicador mixto verde de bromocresol y rojo de metilo, se observará el cambio de anaranjado a verde azulado, al alcanzar un pH de 4,6.

Si fue empleado el indicador B.D.H. 4,5 se observará un cambio de color del anaranjado al gris, después a gris azulado y, finalmente, un nítido color azul se obtendrá al alcanzar un pH de 5,0.

Detalles del procedimiento

Las cantidades de muestra, el volumen de ácido bórico y el tiempo de agitación, para las distintas materias a analizar, son los siguientes:

Yesos

Pesar 0,1000 g de muestra.

Transferirla cuantitativamente a un erlenmeyer bajo, de 100 m*l*, y boca estrecha.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

Añadir 50 ml de solución saturada de ácido bórico.

Tapar el erlenmeyer con un tapón de goma, después de haberle introducido un imán para la agitación.

Agitar la suspensión durante al menos 20 minutos.

Filtrar sobre un embudo con papel de filtro, de 9 cm de diámetro, colocado sobre la columna intercambiadora.

Lavar el vaso y columna hasta que el agua dé, a la salida de la columna, un pH superior a 4,5 (tira de papel o indicador).

Añadir el indicador y valorar frente a NaOH 0,1 N.

Efectuar los cálculos oportunos.

Cementos

Pesar 0,5000 g de muestra.

Transferirla cuantitativamente a un erlenmeyer bajo, de 100 ml, y boca estrecha.

Añadir 25 ml de solución saturada de ácido bórico.

Introducir en el erlenmeyer un imán para el funcionamiento del magnetoagitador, y tapar el erlenmeyer con un tapón de goma.

Agitar la suspensión, en frío, con el magnetoagitador, durante al menos 10 minutos.

Filtrar sobre un embudo con papel de filtro Albet n.º 240 o Watman n.º 41, de 9 cm de diámetro, colocado sobre la columna.

Lavar el vaso y la columna hasta que el agua que sale de la columna y se recoge sobre un erlenmeyer de 300/400 ml, dé pH superior a 4,5 (contrastado con indicador o tira de papel pH).

Añadir al erlenmeyer con el agua de filtrado el indicador elegido, y valorar frente a NaOH 0,1 N.

Efectuar los cálculos necesarios.

Clínkeres

Pesar 2,0000 g de muestra.

Transferirla cuantitativamente a un erlenmeyer bajo, de 100 ml de capacidad y boca estrecha.

Añadir 25 ml de solución saturada de ácido bórico.

Introducir en el erlenmeyer un imán para que funcione el magnetoagitador, y tapar el erlenmeyer con un tapón de goma.

Agitar la suspensión, en frío, con ayuda del magnetoagitador, durante al menos 10 minutos.

Filtrar sobre un embudo con filtro de 9 cm de diámetro, tipo Watman n.º 41 o Albet n.º 240, colocado sobre la columna.

Lavar el vaso y la columna hasta que el agua que sale de ésta dé un pH superior a 4,5 (medido con papel indicador o un indicador mencionado en 3.2.2.).

Añadir el indicador elegido, y valorar frente a NaOH 0,1 N. Efectuar los oportunos cálculos.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Expresión de resultados

El cemento portland suele contener entre 2 y 4 % de SO_3.

El clínker de cemento portland suele contener entre 0,5 y 1,0 % de SO_3.

El yeso suele contener hasta un 80 % de $CaSO_4.2H_2O$, esto es, hasta un 37 % de SO_3, y a veces aún más (40-42 % SO_3).

Lo más adecuado sería ajustar los pesos de las distintas muestras a analizar para que en ellas la cantidad de SO_3 presente fuera prácticamente el mismo. La solución más aconsejable sería pesar 0,5 g de cemento, 0,05 g de yeso y 6 g de clínker.

Sin embargo, la cantidad de yeso sería tan pequeña, que el error de pesada resultaría muy significativo, así como la cantidad de clínker demasiado elevada para permitir una completa y fácil extracción con ácido bórico.

Como compromiso, se ha creido oportuno utilizar como cantidades a pesar las siguientes: 0,5 g de cemento, 0,1 g de yeso y 2 g de clínker. De esta forma, la mayor cantidad de SO_3 presente en la muestra analizada será la correspondiente al análisis de un yeso.

Por ello se elegirá la concentración de hidróxido sódico que sea la más apropiada para la valoración de muestras de yeso.

Si se considera un yeso con un contenido en SO_3 del 35 %, y se toma una muestra de 0,1000 gramos, o sea 100,0 mg, será:

$$100 \text{ mg muestra} \times \frac{35 \text{ mg } SO_3}{100 \text{ mg muestra}} = 35 \text{ mg } SO_3$$

y expresado como equivalentes de SO_3 :

$$35 \text{ mg } SO_3 \times \frac{1 \text{ m mol } SO_3}{80{,}06 \text{ mg } SO_3} \times \frac{2 \text{ m eq } SO_3}{1 \text{ m mol } SO_3} = 8{,}73 \text{ m eq } SO_3$$

Si se usa una bureta con hidróxido sódico, de 10 m*l* de capacidad, si fuera de 0,1 N su concentración, se requerirían 8,73 m*l* de NaOH 0,1 N, ya que reaccionan, equivalente a equivalente, de ácido y sosa.

Si se utilizara una solución de hidróxido sódico de concentración mitad a la anterior, esto es 0,05 N, se precisaría el doble de sosa, o sea 17,56 m*l*, y necesitaríamos una bureta de 25 m*l* de capacidad.

Debe tenerse en cuenta que cuando la concentración o normalidad de la sosa a utilizar aumenta, más fácil es la determinación del punto final de la valoración. Por ello, se considera que la sosa de normalidad 0,1 N es la más adecuada para esta valoración.

Los cálculos para obtener la concentración de SO_3, expresada en tanto por ciento, y referida a una determinada cantidad de muestra analizada y a la normalidad de la sosa empleada, se basan en lo siguiente:

Número de equivalentes de sulfato presentes en la muestra = número de equivalentes de hidróxido sódico consumidos.

Se utiliza la siguiente nomenclatura:

p = peso de la muestra analizada, en gramos.

N = normalidad teórica del hidróxido sódico utilizado.

f = factor de concentración de la sosa citada.

V = volumen gastado de sosa, expresado en m*l*.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

$N \times f$ será la normalidad real de la sosa o hidróxido.

$V \times N \times f$ son los miliequivalentes de NaOH o de SO_3.

$V \times N \times f \times 40{,}03$ son los mg de SO_3 presentes en los p gramos de muestra analizada.

$$\frac{V \times N \times f \times 40{,}03 \times 100}{p \times 1.000} = \text{mg de } SO_3 \text{ en 100 mg de muestra} = \%\ SO_3 .$$

Si se emplea hidróxido sódico de normalidad 0,1 N y factor f, los resultados vendrán expresados como:

Para yesos, o materiales en cuyo análisis se haya partido de 0,1000 g de muestra:

$$SO_3\ (\%) = 4{,}003 \times V \times f$$

Para cementos, o materiales de los que se hayan tomado 0,5000 g de muestra para su análisis:

$$SO_3\ (\%) = 0{,}8006 \times V \times f$$

Para los materiales que se hayan analizado partiendo de 1,0000 g de muestra:

$$SO_3\ (\%) = 0{,}4003 \times V \times f$$

Para clínkeres, o materiales en cuyo análisis se hayan tomado 2,0000 g de muestra:

$$SO_3\ (\%) = 0{,}20015 \times V \times f$$

Si los resultados se quieren expresar en forma de porcentaje en yeso o sulfato cálcico dihidratado ($CaSO_4.2H_2O$), el resultado obtenido como SO_3 debe multiplicarse por 2,0252:

$$(\%\ CaSO_4.2H_2O) = 2{,}0252 \times (\%\ SO_3)$$

ya que dicho factor representa:

$$2{,}0252 = \frac{81{,}07\ \text{(peso equivalente del } CaSO_4.2H_2O)}{40{,}030\ \text{(peso equivalente del } SO_3)}$$

COMPARACION DE RESULTADOS CON DISTINTOS METODOS DE ANALISIS

Se han utilizado como métodos de análisis los siguentes:

a) Gravimetría

Se han seguido las directrices de las normas españolas del control de cementos, (5), pero dejando un tiempo de digestión del precipitado de $BaSO_4$ de sólo 3 horas (según permiten las normas ISO, (6).

b) Método de la resina

Se han seguido las normas de análisis descritas en el presente artículo, utilizando como indicador ácido-base el verde de bromocresol, y como columna de intercambio iónico una bureta de 100 ml de capacidad.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

c) Fluorescencia de rayos X

Se han analizado las muestras preparadas en forma de pastilla prensada, con adición del 10 % de cera micropolvo C de Hoechst, con ayuda de una prensa semiautomática Herzog y con un espectrómetro multicanal de fluorescencia de rayos X, marca Philips, modelo PW-1270, con las condiciones de trabajo citadas en el apartado 2.5.

Se citarán dos series de ensayos: en la primera se pondrán de manifiesto unos veinte análisis de muestras de clínker y cementos, cada uno de los cuales es el valor medio de tres determinaciones, según los tres métodos antes citados. Y después se citarán una serie de 10 análisis de una misma muestra, determinando además el valor medio y la desviación estándar de cada uno de los métodos de análisis, así como el tiempo requerido para la realización de dichos análisis.

TABLA 1

Análisis de distintas muestras de clínker y cemento

Muestra número	Material	Gravimetría	Resina	Rayos X
1	Clínker	0,74	0,79	0,76
2	Clínker	0,82	0,84	0,88
3	Clínker	0,86	0,87	0,91
4	Clínker	1,10	0,98	0,99
5	Cemento	1,30	1,28	1,25
6	Cemento	1,76	1,89	1,82
7	Cemento	2,31	2,34	2,25
8	Cemento	2,42	2,39	2,50
9	Cemento	2,71	2,68	2,74
10	Cemento	2,81	2,75	2,85
11	Cemento	3,00	3,02	3,10
12	Cemento	3,20	3,12	3,15
13	Cemento	3,35	3,29	3,38
14	Cemento	3,44	3,51	3,55
15	Cemento	3,67	3,55	3,70
16	Cemento	3,90	3,78	3,85

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

TABLA 2

Resultados del análisis de SO_3 de un cemento con distintos métodos

Muestra número	Gravimetría	Resina	Rayos X
1	2,96	2,95	3,04
2	2,94	3,03	3,03
3	2,98	3,03	3,03
4	3,04	2,95	3,03
5	3,00	2,95	3,01
6	3,05	3,04	3,03
7	3,00	3,02	3,02
8	3,06	3,02	3,05
9	3,04	3,06	3,01
10	3,01	3,02	3,04
Valor medio	3,008	3,007	3,029
Desviación estándar	0,038	0,042	0,012
Tiempo de análisis de la serie	2 días	3 horas	1 hora

BIBLIOGRAFIA

(1) FREDERICK M. LEA: The Chemistry of Cement and Concrete. Editorial Arnol, Londres, 3.ª Edición, 1970.

(2) ROBERT H. BOGUE: La Química del Cemento Portland. Editorial Dossat, Madrid, 1952.

(3) H. F. W. TAYLOR: La Química de los Cementos. Ediciones Urmo, Bilbao, 1967.

(4) FRITZ KEIL: Cemento: Fabricación, Propiedades, Aplicaciones. Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1973.

(5) P.C.C.H.-64: Pliego de condiciones para la recepción de Conglomerantes Hidráulicos.

(6) Project de recommandations ISO 771-775. Essais des Ciments Définitions et terminologie. Essais de résistance. Analyse chimique.

(7) Normas A.S.T.M.-C-114-67. Chemical Analysis of Hydraulic Cement.

(8) ARTUR I. VOGEL: Quantitative Inorganic Analysis. Editorial Longmans, Londres, 3.ª edición, 1961.

(9) M. DEGRE: Société des Ciments d'Obourg. Dosage des sulfates dans les ciments avec l'autoanalyseur Technicon. Revue des Matériaux de Construction, n.º 686, enero-frebrero 1974.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es