

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

617-44 DETERMINACION RAPIDA DE LOS ALCALIS EN EL CEMENTO

(Dosaggio rapido degli alcali nei cementi)

Nella Fongi

De: "ANNALI DI CHIMICA", nº 3, Marzo 1951, pág. 163

- - -

El trabajo de que damos cuenta a continuación constituye parte de una serie de investigaciones que se están realizando en el laboratorio central de la compañía "Italcementi", en torno a la importancia que, sobre la fabricación y el estudio de las propiedades del cemento, tiene el conocimiento de su contenido en álcalis. Para comprender la importancia de este estudio basta recordar que las investigaciones más recientes y rigurosas han puesto de manifiesto que los álcalis influyen sobre el proceso de fraguado y actúan sobre algunos áridos del hormigón.

Las muestras utilizadas en esta investigación han sido sometidas previamente a un riguroso y repetido control analítico con el método clásico de Lawrence-Schmidt, ulteriormente perfeccionado y modificado por medio de un severo examen crítico de todos los detalles. Esto ha confirmado que el mencionado método exige una técnica operativa larga y minuciosa, que lo hace inadecuado para los análisis en serie, los cuales, especialmente en lo que se refiere al control de fabricación, exigen no sólo exactitud, sino también rapidez.

El método espectrográfico, particularmente interesante porque permite la determinación simultánea de todo el grupo de componentes menores, está afectado de notables limitaciones, entre las cuales figura en primer lugar el elevado coste que supone un espectrógrafo de elevado poder dispersivo, un sistema especial de excitación, y personal especializado. Igualmente, la construcción de la curva de calibrado requiere una técnica experimental extraordinariamente fina.

Recientemente, se ha recomendado la espectrofotometría de emisión con los fotómetros Perkin-Elmer y Beckman para la determinación de los álcalis en el cemento. Este sistema es quizá de una ejecución mucho más fácil que el espectrográfico y se presta al análisis en serie con buena garantía de obtener resultados satisfactorios. No obstante, la técnica experimental es también muy delicada. Exige, por ejemplo, un cuidado particular la depuración del aire de combustión, que podría alterar los resultados con su contenido de álcalis, y la limpieza del pulverizador y del dispositivo de combustión después de cada medición, a fin de excluir la presencia de trazas de la solución examinada anteriormente. Por otra parte, la medición resulta algo laboriosa, ya que requiere confrontar repetidamente la solución examinada y la solución tipo, a fin de obtener un resultado que se encuentre comprendido entre las dos soluciones tipo más próximas.

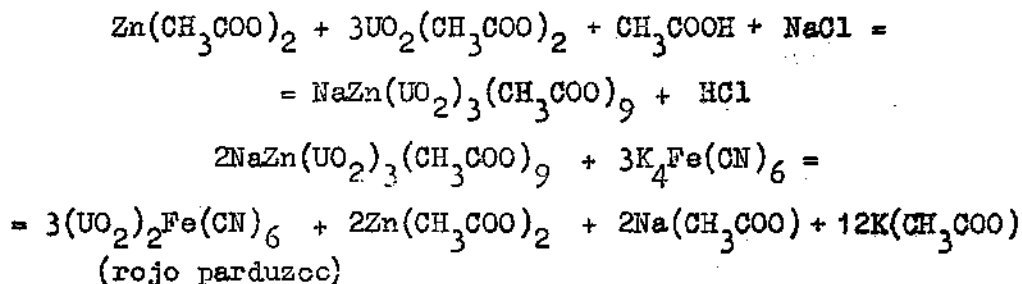
Sin pretender restar mérito alguno a estos modernos métodos analíticos, debe reconocerse que solamente puede recurrirse a su aplicación en laboratorios perfectamente equipados, como los de los grandes centros de investigación. Por esta causa, se ha puesto a punto un procedimiento rápido de determinación de los álcalis, para el que bastan los medios corrientes en un laborato

rio de importancia media, y que presenta la ventaja de una aplicación más amplia, y de responder mejor a las necesidades prácticas en cuanto que puede utilizarse también para el control de fabricación. De momento, este procedimiento se ha aplicado exclusivamente a los cementos, pero los principios sobre los cuales está fundado permiten prever la posibilidad de una más amplia utilización en el campo de los silicatos naturales, y, en particular, de las arcillas caoliniticas y determinados productos manufacturados, como son: refractarios, vidrios, pastas cerámicas, etc.

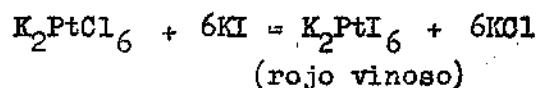
El procedimiento se basa en un ataque rápido de la muestra, seguido de la separación inmediata de los álcalis y de su valoración colorimétrica, utilizando reacciones que no experimentan interferencias por la presencia simultánea del sodio y del potasio. El autor ha utilizado algunas reacciones propuestas ya anteriormente por otros investigadores para la dosificación del sodio y del potasio en materiales de diversa naturaleza, coordinándolas en un complejo de operaciones rápidas y suficientemente exactas. La muestra se ataca con una mezcla de ácidos fluorhídrico y perclórico, y, a continuación, se separan cuantitativamente del resto los percloratos alcalinos por medio de una solución de ácido clorhídrico anhidro en butanol normal. La mezcla de percloratos y cloruros se disuelve en agua, y en una porción alicuota de esta solución se practica la determinación colorimétrica del sodio en forma de acetato triple de uranilo, zinc y sodio, y del potasio como iodoplatinato potásico.

Las dos reacciones correspondientes pueden esquematizarse del siguiente modo:

a) Para el sodio:



b) Para el potasio:



El complejo de operaciones precisas para la determinación del  $\text{Na}_2\text{O}$  y del  $\text{K}_2\text{O}$  requiere unas tres horas, lo que permite la ejecución en serie del análisis de un número bastante elevado de muestras en el curso de una jornada de trabajo.

Otra ventaja de este método consiste en no requerir cementos tipo para construir la curva de calibrado, en cuanto que bastan soluciones de cloruro de sodio y de potasio, valoradas esmeradamente. Para la medida colorimétrica se usa el aparato de mayor difusión en los laboratorios de análisis, el fotómetro Pufrich.

#### Reactivos necesarios

- 1) Acido perclórico al 70-72%. D = 1,67
- 2) Acido fluorhídrico al 38-40%. D = 1,13.
- 3) Solución de ácido cloroplatínico al 1,33%.
- 4) Solución de ferrocianuro potásico al 2%.
- 5) Solución de ioduro potásico al 10%

6) Solución de acetato de uranilo y zinc. Esta se prepara del siguiente modo: se disuelven 20 g de acetato de uranilo dihidratado en 98 cm<sup>3</sup> de agua (solución a), y 60 g de acetato de zinc dihidratado en 64 cm<sup>3</sup> de agua (solución b). Ambas soluciones se calientan al baño maría durante 30 minutos, agitando repetidamente. Después se añaden a la solución a) 12 cm<sup>3</sup> de ácido acético (30%) y 6 cm<sup>3</sup> a la solución b). Esta se calienta a ebullición y se añade a la a), agitando enérgicamente. La solución límpida así obtenida se conserva en un frasco de vidrio color topacio de tapón esmerilado, y, una vez enfriada, se añaden 5 mg de NaCl. El reactivo puede emplearse a las 24 horas de esta última operación, y deberá tomarse con una pipeta, evitando que el depósito formado enturbie la solución.

7) Etanol de 95° saturado de acetato triple de uranilo, zinc y sodio. Con el reactivo descrito en 6) se precipita el acetato triple de uranilo, zinc y sodio de una solución de cloruro sódico puro. Se filtra en un crisol filtrante y se lava con etanol de 95°. El precipitado se pasa a un matraz aforado de litro que se enrasa después con alcohol etílico de 95°. Se deja en reposo durante dos días, agitando de vez en cuando. Finalmente, se filtra en un frasco de litro de tapón esmerilado.

8) Solución de ácido clorhídrico en butanol normal (reactivo de Williard y Smith). De una bala, o de un Kipp, se hace llegar ácido clorhídrico a un frasco con butanol normal anhidro, refrigerado con hielo, a través de un par de frascos Drechsel, o mejor Friedrichs, con ácido sulfúrico concentrado, y otras tantas tores de Fresenius con cloruro cálcico. Si el reactivo se enturbia, puede corregirse por centrifugación. El reactivo puede usarse cuando la solución tiene una densidad a 20° de 0,91-0,93 (21 -

-23% de HCl). Se conserva en un frasco tapado de tapón esmerilado y es utilizable durante un mes.

9) Solución de 40 cm<sup>3</sup> de reactivo de Williard y Smith en 100 cm<sup>3</sup> de butanol normal.

10) Butanol normal anhidro.

11) Etanol de 95°.

12) Acido acético glacial.

#### Procedimiento operativo

a) Ataque de la muestra y preparación de la solución que contiene los álcalis.

En una cápsula de platino (60 mm) se pesan con aproximación de  $\pm 0,0001$  alrededor de 0,5 g de la muestra. Se humedece con agua y se añaden 15 cm<sup>3</sup> de HF y 10 cm<sup>3</sup> de HClO<sub>4</sub>, se calienta moderadamente en baño de arena con el fin de que se desprendan abundantes humos blancos de HClO<sub>4</sub>, pero teniendo cuidado de que el residuo salino permanezca húmedo. Una vez enfriado, se añaden 15 cm<sup>3</sup> de butanol normal y se lleva a ebullición calentando moderadamente a llama directa y agitando con una varilla de vidrio. Con una pipeta, se hacen caer gota a gota 3 cm<sup>3</sup> de reactivo de Williard y Smith. Al cabo de algunos minutos se añaden de una sola vez otros 3 cm<sup>3</sup> del mismo reactivo; se hace hervir durante otros 3 minutos y después se deja enfriar a temperatura ambiente. Los cloruros y percloratos alcalinos se separan cuantitativamente en forma de precipitado cristalino. Para recoger los cristales más finos que tardan en sedimentar, se decanta la solución en un crisol filtrante, aspirando ligeramente por medio de una trompa de agua. Se lavan entonces 5 veces los cristales en la cápsula.

sula con 5 cm<sup>3</sup> de la solución de reactivo de Williard y Smith en butanol normal descrita en 9).

El filtrado con los líquidos de lavado puede servir para valorar los restantes componentes del cemento.

La porción retenida en el filtro se disuelve haciendo pasar a su través 50 cm<sup>3</sup> de agua caliente, que se recoge en la cápsula que contiene la mayor parte de los cristales. Se evapora a sequedad al baño maría, y se toma con agua hasta llenar un matraz aforado de 10 cm<sup>3</sup>. Se obtiene así la solución de álcalis que llamaremos solución A.

b) Determinación del potasio.

Con una micropipeta se toma 1 cm<sup>3</sup> de la solución A y se pasa a una capsulita de porcelana de 40 mm de diámetro, se añaden 2 cm<sup>3</sup> de ácido cloroplátinico y se evapora a sequedad bajo una lámpara de rayos infrarrojos (\*). Se recoge el residuo con 5 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico de 95° y se deja en reposo durante una hora. Se filtra en un embudo pequeño de vástago largo (30 mm de diámetro), usando un filtro sin pliegues de 50 mm de diámetro de filtración rápida. Se lava 5 veces con 2 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y se evapora totalmente el alcohol que está bañando el filtro y la cápsula haciendo permanecer ambos brevemente bajo la lámpara de rayos infrarrojos. Se trata el precipitado en la cápsula con 5 cm<sup>3</sup> de agua bien caliente y se filtra la solución con el mismo filtro usado anteriormente, pasándola a un matraz aforado de 50 cm<sup>3</sup>

---

(\*) Lámpara Leuci de 250 w; distancia al plano sobre el que se coloca la cápsula, 10 cm.

y después se lavan de nuevo tres veces con 5 cm<sup>3</sup> de agua la cápsula y el filtro (la cantidad de agua de lavado debe ser siempre igual y medida). Una vez enfriada la solución se añade una gota de HCl concentrado y 0,5 cm<sup>3</sup> de solución de ioduro potásico al 10%, se agita bien, se mantiene durante 15 minutos bajo la misma lámpara de rayos infrarrojos (distancia de la base del matraz a la lámpara, 35 cm) y una vez enfriada a la temperatura ordinaria se enrasa, pasándose a la determinación colorimétrica, para la cual el autor ha empleado el aparato citado anteriormente, filtro Hg 546 y lámpara de mercurio.

c) Determinación del sodio.

Con una micropipeta se toma 1 cm<sup>3</sup> de la solución A y se traslada a un tubo de centrifuga provisto de tapón esmerilado. Se añaden 2 cm<sup>3</sup> de la solución de acetato de uranilo y zinc. Al cabo de 30 minutos, durante los cuales se agita el tubo de vez en cuando, se centrifuga durante 5 minutos (a 2000 revoluciones/minuto). Se decanta el líquido y se lava 5 veces el sedimento cristalino, centrifugando durante 5 minutos cada vez, con 2 cm<sup>3</sup> de etanol saturado de acetato triple.

El precipitado de acetato triple se trata en el tubo con 5 cm<sup>3</sup> de acético glacial y se pasa a un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup> lavando con agua caliente. Una vez enfriado, se añaden 10 cm<sup>3</sup> de solución de ferrocianuro potásico al 2% y se enrasa; se deja durante 15 minutos bajo la lámpara de rayos infrarrojos y se pasa a la determinación colorimétrica. El autor ha empleado recipientes de 0,5 y de 0,25 cm, filtro Hg 436 y lámpara de mercurio.



Curva de calibrado

Para la construcción de la curva de calibrado el autor ha utilizado soluciones de concentración exactamente conocida de NaCl y KCl, conteniendo, respectivamente, 534 gammas de Na<sub>2</sub>O y - 629 gammas de K<sub>2</sub>O. Llevando en ordenadas los valores del coeficiente de extinción,  $k$ , y concentraciones en gammas en abscisas, resultan rectas cuyo coeficiente angular permite calcular la concentración de Na<sub>2</sub>O ó K<sub>2</sub>O. El autor ha encontrado las siguientes relaciones:

$$Y \text{ K}_2\text{O} = 1550 k - 130$$

$$Y \text{ Na}_2\text{O} = 632 k - 53,35$$

Naturalmente, la construcción de la mencionada curva de calibrado debe repetirse para cada tipo de colorímetro empleado.

L.S.C.